

**Influência da Adição de Zircônia Tetragonal  
Estabilizada com Céria na Resistência à Fadiga por  
Flexão em 4 pontos de Compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Ce-TZP**

**MAYCOL MOREIRA COUTINHO**

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**FACULDADE DE TECNOLOGIA UNIVERSIDADE DE  
BRASÍLIA**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

MAYCOL MOREIRA COUTINHO

ORIENTADOR: PROF. DR. COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA, ENM/UNB

COORIENTADOR: PROF. DR. CLAUDINEI DOS SANTOS, FAT/UERJ

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

PUBLICAÇÃO PCMEC.DM

BRASÍLIA-DF, 29 DE JUNHO DE 2022.

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**Influência da Adição de Zircônia Tetragonal Estabilizada com  
Céria na Resistência à Fadiga por Flexão em 4 pontos de  
Compósitos  $Al_2O_3$  – Ce-TZP**

MAYCOL MOREIRA COUTINHO

TESE DE DOUTORADO ACADÊMICO SUBMETIDA  
AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA  
MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA  
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO  
DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS MECÂNICA.

APROVADA POR:

---

Prof. Dr. COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA (Orientador)

---

Prof. Dr. CLAUDINEI DOS SANTOS (Coorientador)

---

Prof. Dra. DANIELI APARECIDA PEREIRA REIS (Externo)

---

Prof. Dr. JORGE LUIZ DE ALMEIDA FERREIRA (Interno)

---

Prof. Dr. RENATO CHAVES SOUZA (Externo)

BRASÍLIA, 29 DE JUNHO DE 2022.

## FICHA CATALOGRÁFICA

MAYCOL MOREIRA COUTINHO

Influência da Adição de Zircônia Tetragonal Estabilizada com Céria na Resistência à Fadiga por Flexão em 4 pontos de Compósitos  $Al_2O_3$ -Ce-TZP.

2022, 122p., 201x297 mm

(ENM/FT/UnB, Doutor, Engenharia Mecânica, 2022) Tese de Doutorado - Universidade de Brasília.

Faculdade de Tecnologia - Departamento de Engenharia Mecânica

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

COUTINHO, M.M. (2022), Influência da Adição de Zircônia Tetragonal Estabilizada com Céria na Resistência à Fadiga por Flexão em 4 pontos de Compósitos  $Al_2O_3$  – Ce-TZP. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Publicação Junho/2022, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF.

## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: MAYCOL MOREIRA COUTINHO

TÍTULO: Influência da Adição de Zircônia Tetragonal Estabilizada com Céria na Resistência à Fadiga por Flexão em 4 pontos de Compósitos  $Al_2O_3$ -Ce-TZP.

GRAU: Doutor ANO: 2022

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta Tese de Doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor se reserva a outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

---

MAYCOL MOREIRA COUTINHO



*“O planeta pode sustentar as necessidades de todos, mas não a ambição dos mesmos”*

**Ghandi.**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, o autor da vida, pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Aos meus pais Sidnei Coutinho e Rosangela Coutinho, por acreditar e terem interesse em minhas escolhas, apoiando-me e esforçando-se junto comigo, para que eu suprisse todas elas.

Aos meus avós Antônio Coutinho e Genesi Coutinho por todo incentivo e carinho junto a essa caminhada.

À minha amiga e esposa Isabella Damascena, por ser a pessoa que sempre esteve comigo nos momentos decisivos e alegrou-se junto comigo pelas minhas vitórias. Durante o desenvolvimento desse trabalho você me deu seu suporte sem pedir nada em troca, uma boa parte desse trabalho lhe pertence.

À toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida.

Ao professor Dr. Cosme Roberto, por me receber como aluno de doutorado, obrigado pela confiança no meu trabalho, pelo respeito, por me ensinar, pela compreensão e pelos sábios conselhos sempre que o procurei para conversar.

Ao Prof. Dr. Claudinei dos Santos, pela coorientação, fornecimento de matéria prima e diversos ensaios. Também pela confiança, pela paciência e por prontamente me ajudar sempre que o procurei.

Ao Prof. Dr. José Eduardo Vasconcellos Amarante, pelas imagens de microscopia e ao CBPF.

Aos estudantes de mestrado, doutorado, amigos e engenheiros, Ildon Saraiva, Thiago Primo, Natalia Torres, Lucas Carneiro, Gabriel Juvenal, Nélio Júnior, Gustavo Reinke, pelo companheirismo em todos os momentos, e também não menos importante

o doutorando Manuel Alves, que no decorrer dessa caminhada se mostrou um grande parceiro, disposto a compartilhar conhecimentos.

E a todos que de alguma forma contribuíram e apoiaram para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho, como os técnicos-servidores, colaboradores e os professores da Universidade de Brasília.

## RESUMO

Materiais cerâmicos têm como características a estabilidade química, elevada dureza e resistência ao desgaste. Entretanto, devido a fragilidade, podem sofrer falha sob níveis de tensões relativamente baixas. A alumina é um material cerâmico biocompatível, apresenta boa resistência ao desgaste, mas possui tenacidade e resistência à flexão relativamente baixas. A zircônia é também inerte em meio fisiológico, apresenta menor módulo de elasticidade, maior tenacidade e resistência a flexão. O aumento de tenacidade verificado para a zircônia está relacionado com a transformação de fase (t→m) induzida por tensão. Portanto, compósitos à base zircônia estabilizada são promissores para utilização como materiais biocompatíveis, quando combinados. Neste trabalho, foi investigado o efeito da adição de zircônia tetragonal estabilizada com céria (Ce-TZP), sintetizada *in situ*, sobre o comportamento à fadiga de cerâmicas à base de alumina ( $Al_2O_3$ ). Pó de  $Al_2O_3$  (grupo de controle) e misturas contendo adições de 5% em peso (composição A) e 20% em peso (composição “B”) de uma mistura de pó comercial de  $ZrO_2$ (monoclínica)/ $Al_2O_3$ /CeO<sub>2</sub> (64/25/11% em peso), denominado ZrI, foram compactados uniaxialmente, sinterizados a 1600 °C - 2h e submetidos a envelhecimento em Autoclave. As amostras foram caracterizadas quanto a densidade relativa, microestrutura, fases cristalinas e propriedades mecânicas estáticas. A resistência à fadiga cíclica das composições foi determinada usando o método de escada modificado em testes de flexão de quatro pontos. Os resultados indicam que a adição da mistura  $ZrO_2/Al_2O_3/CeO_2$  à matriz de alumina aumenta o número de grãos tetragonais- $ZrO_2$  estabilizados com Ce (Ce-TZP), com teores de Ce-TZP de 2,9% e 11,9% para as composições “A” e “B”, respectivamente. Além disso, a adição de Ce-TZP melhora a densificação (98,5% → 99,1%) com uma leve redução na dureza e módulo de elasticidade, e um aumento significativo na tenacidade à fratura do material, com valores de aproximadamente 6,7 MPa.m<sup>1/2</sup> para o compósito “B” quando comparado com a alumina monolítica ( $K_{IC}=2,4$  MPa.m<sup>1/2</sup>). O limite de resistência à fadiga do grupo controle (alumina monolítica) ficou em torno de 100MPa. Os compósitos dos grupos “A” e “B” apresentaram os valores de 279MPa e 239MPa, respectivamente. Os resultados indicaram que a incorporação de Ce-TZP melhora significativamente a tenacidade à fratura de cerâmicas à base de alumina. Por outro lado, em relação ao comportamento à fadiga, houve aumento da resistência à fadiga na composição “A”, resultante dos benefícios da transformação tetragonal-monoclínica dos grãos de Ce-TZP,

que ocorre durante o carregamento cíclico, produzindo uma zona de blindagem que envolve a ponta da trinca, retardando seu crescimento. O aumento na quantidade de Ce-TZP observado na composição “B” leva a um aumento considerável nas tensões residuais internas entre as fases presentes devido à anisotropia e diferença nos coeficientes de expansão térmica, o que acelera a transformação de fase e formação de microtrincas nos contornos de grão, reduzindo a resistência à fadiga do compósito “B”.

**Palavras-Chaves:** Fadiga Cíclica, Zircônia Tetragonal Estabilizada e Compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce-TZP}$ .

## ABSTRACT

Ceramic materials are characterized by chemical stability, high hardness and wear resistance. However, due to fragility, they may fail under relatively low stress levels. Alumina is a biocompatible ceramic material, has good wear resistance, but has relatively low toughness and flexural strength. Zirconia is also inert in a physiological medium, has a lower modulus of elasticity, greater toughness and flexural strength. The increase in toughness observed for zirconia is related to the voltage-induced phase transformation (t→m). Therefore, stabilized zirconia-based composites are promising for use as biocompatible materials when combined. In this work, the effect of the addition of ceria-stabilized tetragonal zirconia (Ce-TZP) on the fatigue behavior of alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-based ceramics were investigated. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder (control group) and mixtures containing additions of 5wt% (composition A) and 20wt% (composition “B”) of a commercial ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> powders (64/25/11 wt.%) were uniaxially compacted and sintered at 1600°C-2h. Furthermore, the samples were characterized by relative density, microstructure, crystalline phases, and static mechanical properties. The cyclic fatigue strength of the compositions was determined using the modified staircase method. The results indicate that adding the ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> mixture to alumina matrix increases the number of tetragonal zirconia grains stabilized with Ce (Ce-TZP), with Ce-TZP contents of 2.9% and 11.9% for compositions “A” and “B”, respectively. Furthermore, the addition of Ce-TZP improves densification (98.5%→99.1%) with a slight reduction in hardness and modulus of elasticity, and a significant increase in the fracture toughness of the material, with values of approximately 6.7 MPa.m<sup>1/2</sup> for composite “B” when compared to monolithic alumina (K<sub>IC</sub>=2.4 MPa.m<sup>1/2</sup>). The fatigue strength limit of the control group (monolithic alumina) was around 100MPa. The composites of groups “A” and “B” presented the values of 279MPa and 239MPa, respectively. The results indicated that the incorporation of Ce-TZP significantly improves the fracture toughness of alumina-based ceramics. On the other hand, regarding the fatigue behavior, there was an increase in fatigue resistance in composition A, resulting from the benefits of the tetragonal-monoclinic transformation of Ce-TZP grains, which occur during cyclic loading, producing a zone shielding that involves the tip of the crack, slowing its growth. However, the increase in the amount of Ce-TZP observed in composition “B” leads to a considerable increase in the internal residual stresses between the phases present due to anisotropy and

difference in the thermal expansion coefficients, which accelerates the phase transformation and formation of microcracks at grain boundaries, reducing the fatigue strength of composite “B”.

**Keywords:** Cyclic Fatigue, Stabilized Tetragonal Zirconia and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce-TZP}$  Composites.

# LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> - APLICAÇÃO DOS BIOMATERIAIS EM DIVERSAS PARTES DO CORPO HUMANO [57] ADAPTADO. .....	30
<b>FIGURA 2</b> - ESTRUTURAS CRISTALINAS DA ZIRCÔNIA[24]. .....	34
<b>FIGURA 3</b> - ESTRUTURA CRISTALINA DA ZIRCÔNIA MONOCLÍNICA [30]. .....	35
<b>FIGURA 4</b> - ESTRUTURA CRISTALINA DA ZIRCÔNIA TETRAGONAL[30]. .....	35
<b>FIGURA 5</b> - ESTRUTURA CRISTALINA DA ZIRCÔNIA CÚBICA [30]. .....	36
<b>FIGURA 6</b> - MICROESTRUTURA DA ZIRCÔNIA TOTALMENTE ESTABILIZADA POR ÍTRIA (A); ZIRCÔNIA PARCIALMENTE ESTABILIZADA POR MG (B) E ZIRCÔNIA TETRAGONAL POLICRISTALINA ESTABILIZADA POR ÍTRIA (C) [84,92]. .....	39
<b>FIGURA 7</b> - MECANISMO DE TENACIFICAÇÃO POR TRANSFORMAÇÃO INDUZIDA POR TENSÃO[88]. ....	41
<b>FIGURA 8</b> - COMPACTAÇÃO UNIAXIAL A FRIO [101]. .....	43
<b>FIGURA 9</b> - SINTERIZAÇÃO DE UM SISTEMA DE DUAS PARTÍCULAS ESFÉRICAS. (A) CRESCIMENTO DE PESCOÇO E MECANISMOS DE DIFUSÃO: (1) DO CONTORNO DE GRÃO, POR VOLUME; (2) DO CONTORNO DE GRÃO, PELO CONTORNO DE GRÃO; (3) DA SUPERFÍCIE, PELA SUPERFÍCIE E (4) DA SUPERFÍCIE, PELO VOLUME. (B) CRESCIMENTO DE PESCOÇO COM APROXIMAÇÃO DE CENTRO E PARÂMETROS REPRESENTATIVOS: A É O RAIOS DA PARTÍCULA; H O PARÂMETRO DE APROXIMAÇÃO; X E S, OS RAIOS PRINCIPAIS DE CURVATURA DO PESCOÇO [104]. .....	44
<b>FIGURA 10</b> - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS ESTÁGIOS DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO: A) AMOSTRA A VERDE B) ESTÁGIO INICIAL; C) ESTÁGIO INTERMEDIÁRIO; D) ESTÁGIO FINAL [105]. .....	45
<b>FIGURA 11</b> - CURVA WÖHLER OU CURVA $\Sigma$ -N[117]. .....	49
<b>FIGURA 12</b> - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA ESTRUTURA DO PROCESSO DE FADIGA[117]. .....	50
<b>FIGURA 13</b> - (A) ESQUEMA DA FRATURA POR FADIGA; (B, C) MACROESTRUTURA DO ASPECTO DA FRATURA DE FADIGA [120]. .....	50
<b>FIGURA 14</b> - NUCLEAÇÃO DE TRINCAS EM COMPONENTES SUJEITOS A ESFORÇOS CÍCLICOS. ....	51
<b>FIGURA 15</b> - MECANISMO DE CRESCIMENTO DA TRINCA[117]. .....	51



<b>FIGURA 16</b> - PROCESSO DE AVANÇO DE TRINCA POR FADIGA[117,121].....	52
<b>FIGURA 17</b> - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA CURVA S – N [123].....	53
<b>FIGURA 18</b> - DISTRIBUIÇÃO DE T – STUDENT [21].....	59
<b>FIGURA 19</b> - DISTRIBUIÇÃO CHI – QUADRADA [21].....	59
<b>FIGURA 20</b> - EXEMPLO DE UM CICLO DE FADIGA COM TENSÃO MÉDIA DIFERENTE DE ZERO[118]. ....	60
<b>FIGURA 21</b> - MÉTODO SEVNB: A) FLEXÃO DE 3 PONTOS; B) FLEXÃO DE 4 PONTOS.....	66
<b>FIGURA 22</b> - FLUXOGRAMA DE TRABALHO.....	67
<b>FIGURA 23</b> - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CICLO DE SINTERIZAÇÃO.....	69
<b>FIGURA 24</b> - EQUIPAMENTO PARA ENSAIO DE FLEXÃO DE 4 PONTOS. ....	75
<b>FIGURA 25</b> – DIFRATOGRAMAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO PÓ INICIAL UTILIZADO: A) PÓ DE $Al_2O_3$ ; B) MISTURA EM PÓ $ZrO_2-Al_2O_3-CeO_2$ (ZrI); C) AMOSTRAS SINTERIZADAS A 1600 °C-2H: GRUPO CONTROLE (MONOLÍTICO- $Al_2O_3$ ), GRUPO A ( $Al_2O_3$ -5% EM PESO ZrI, GRUPO B ( $Al_2O_3$ -20% EM PESO ZrI).....	78
<b>FIGURA 26</b> – MICROGRAFIA OBTIDA VIA MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA DA ALUMINA MONOLÍTICA COM GRÃOS POLIGONAIS DA FASE A-ALUMINA.....	79
<b>FIGURA 27</b> - MICROGRAFIA OBTIDA VIA MICROSCÓPIO ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA B, OBSERVANDO-SE A MATRIZ DE GRÃOS POLIGONAIS DE ALUMINA, PLAQUETAS DE HEXALUMINATO DE ALUMINA (H6A) E GRÃOS NANOMÉTRICOS MAIS CLAROS INTERGRANULARES DE CE-TZP. OBSERVANDO A ANISOTROPIA E HETEROGENEIDADE CAUSADA PELA ADIÇÃO DE CE-TZP NO COMPÓSITO. ....	80
<b>FIGURA 28</b> - MAPA COMPOSICIONAL DA AMOSTRA DO GRUPO B, MOSTRANDO A DISTRIBUIÇÃO INTERGRANULAR DOS ELEMENTOS Ce E Zr, ORIGINADOS DOS GRÃOS CE-TZP.....	81
<b>FIGURA 29</b> – MICROGRAFIA OBTIDA VIA MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA DO GRUPO A, OBSERVANDO-SE UMA MENOR FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE GRÃOS CE-TZP (GRÃOS MAIS CLAROS) NA MATRIZ DE ALUMINA.....	82
<b>FIGURA 30</b> - DUREZA, TENACIDADE À FRATURA E MÓDULO E ELASTICIDADE DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS EM FUNÇÃO DO TEOR DE CE-TZP (%). ....	83

<b>FIGURA 31</b> - SUPERFÍCIE DE FRATURA DE AMOSTRA DO GRUPO B COM MATRIZ DE ALUMINA, GRÃOS CE-TZP E PLAQUETAS DE HEXALUMINATO DE ALUMINA (MOSTRADAS PELAS SETAS AMARELAS). .....	85
<b>FIGURA 32</b> - PONTOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS COM O MÉTODO DA ESCADA MODIFICADO PARA DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE RESISTÊNCIA À FADIGA DA ALUMINA MONOLÍTICA (A) E DOS COMPÓSITOS A (B) E B (C).....	86
<b>FIGURA 33</b> - IMAGENS DE MEV DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DOS COMPÓSITOS “A” (A) E “B” (B). 89	
<b>FIGURA 34</b> - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DA COMPOSIÇÃO B, OBSERVANDO-SE GRÃOS MAIORES PERTENCENTES À MATRIZ DE ALUMINA E GRÃOS MENORES DE CE-TZP. TRINCAS INTERGRANULARES MARCADAS POR CÍRCULO. ....	90
<b>FIGURA 35</b> - EXEMPLO DE VIGA EM FLEXÃO [179].....	109
<b>FIGURA 36</b> - CINEMÁTICA DA VIGA DE EULER-BERNOULLI [179].....	110
<b>FIGURA 37</b> - DESLOCAMENTO LONGITUDINAL $U(x)$ VARIANDO LINEARMENTE NA SEÇÃO TRANSVERSAL AB DA VIGA [179].....	112
<b>FIGURA 38</b> - CONSIDERAÇÃO DE BERNOULLI, EM QUE AS SEÇÕES PLANAS NÃO SE DEFORMAM, PERMANECENDO PLANAS DURANTE TODO ENSAIO, INCLINADO - SE EM RELAÇÃO AO CENTRO DE CURVATURA [139].....	114
<b>FIGURA 39</b> - DESTAQUE DA SUPERFÍCIE NEUTRA QUE PASSA PELO EIXO LONGITUDINAL DO CORPO DE PROVA. A INTERSEÇÃO DA SUPERFÍCIE NEUTRA COM QUALQUER SEÇÃO TRANSVERSAL GERA UMA LINHA NEUTRA SOB A QUAL A SEÇÃO GIRA SEM SOFRER DEFORMAÇÃO DURANTE O ENSAIO[139]. ..	114
<b>FIGURA 40</b> - DISTRIBUIÇÃO LINEAR DE TENSÃO AO LONGO DA SEÇÃO PLANA NO INTERIOR DO CORPO DE PROVA[139]. ....	115
<b>FIGURA 41</b> - DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL DOS COMPÓSITOS $Al_2O_3$ -ZrI SUBMETIDO A ENSAIO DE FLEXÃO EM QUATRO PONTOS. (A) E (B) GRUPO A E (C) E (D) GRUPO B.....	118

# LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1</b> - APLICAÇÕES CLÍNICAS DOS BIOMATERIAIS APUD[45]. .....	28
<b>TABELA 2</b> - CLASSIFICAÇÃO DAS BIOCERÂMICAS QUANTO À RESPOSTA INTERFACIAL [48,59,60]. .....	31
<b>TABELA 3</b> - PROPRIEDADES DA ALUMINA E O PADRÃO ISO [30,66]. .....	33
<b>TABELA 4</b> - RELAÇÃO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS COM PARÂMETROS DE REDE DA ZIRCÔNIA [30]. .....	34
<b>TABELA 5</b> - PROPRIEDADES DA ZIRCÔNIA. ....	34
<b>TABELA 6</b> - RAIOS IÔNICOS DE ALGUNS ELEMENTOS ESTABILIZADORES DAS FORMAS POLIMÓRFICAS DE ALTAS TEMPERATURA E A RAZÃO (R) ENTRE O RAIÃO IÔNICO DO ELEMENTO ESTABILIZANTE E RAIÃO DO ZIRCÔNIO. ....	37
<b>TABELA 7</b> - CRONOLOGIA DAS PRINCIPAIS DESCOBERTAS E REALIZAÇÕES DO ESTUDO SOBRE FADIGA, ADAPTADO[113]: .....	47
<b>TABELA 8</b> - NÚMERO MÍNIMO DE ESPÉCIMES (ASTM E739)[123], ADAPTADO. ....	55
<b>TABELA 9</b> - REPLICAÇÕES MÍNIMAS (ASTM E739)[123], ADAPTADO. ....	55
<b>TABELA 10</b> – ESPECIFICAÇÕES DAS MATÉRIAS PRIMAS (DADOS DO FABRICANTE). .....	68
<b>TABELA 11</b> - DENSIDADE TEÓRICA DOS PÓS DE PARTIDA UTILIZADOS. ....	70
<b>TABELA 12</b> - DENSIDADE TEÓRICA DOS COMPÓSITOS. ....	70
<b>TABELA 13</b> - EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DE TENACIDADE À FRATURA. ....	73
<b>TABELA 14</b> – RESULTADOS DOS VALORES DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO DAS COMPOSIÇÕES ANALISADAS NESTE TRABALHO. ....	85
<b>TABELA 15</b> - LIMITES DE RESISTÊNCIA À FADIGA ( $\Sigma$ ) COM O MÉTODO DA ESCADA MODIFICADO PARA A ALUMINA MONOLÍTICA (GRUPO DE CONTROLE) E OS COMPÓSITOS DOS GRUPOS “A” E “B”. .....	87
<b>TABELA 16</b> - PROPRIEDADE MECÂNICA DAS AMOSTRAS DE $Al_2O_3$ -ZrI ESTUDADAS NO PRESENTE TRABALHO. ....	118

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Razão de amplitude	
b	Expoente de resistência à fadiga; largura	[m]
$b_{R=-1}$	Expoente de resistência à fadiga para a condição R = -1	
ccc	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado	
F	Força aplicada	[N]
$\sigma_a$	Tensão alternada	[MPa]
$\sigma_m$	Tensão média	[MPa]
$\sigma_{m\acute{a}x}$	Tensão máxima	[MPa]
$\sigma_{m\acute{i}n}$	Tensão mínima	[MPa]
h	Altura	[mm]
$h_c$	Estrutura cristalina hexagonal compacta	
i	Número de níveis de tensão	
$k_a$	Fator de superfície	
$k_b$	Fator de tamanho	
$k_c$	Fator de carregamento	
$k_d$	Fator de temperatura	
$k_e$	Fator de confiabilidade	
$k_f$	Fator de efeitos diversos	
L	Comprimento	[mm]
M	Fator de sensibilidade à tensão média; momento fletor	[N.m]
N	Vida	[ciclos]
$N_f$	Vida em fadiga	[ciclos]
n	Número de ensaios	
$P_r$	Percentual de replicação	
R	Razão de tensões	
$R^2$	Coefficiente de determinação	

## ABREVIATURAS

PSZ	Zircônia parcialmente estabilizada.
Y-PSZ	Zircônia parcialmente estabilizada com ítria.
TZP	Zircônia tetragonal policristalina.
Y-TZP	Zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria
YSZ	Zircônia totalmente estabilizada com ítria
ATZ	Zircônia tenacificada por alumina
ZTA	Alumina tenacificada por zircônia.
ZrI	ZrO <sub>2</sub> (monoclínica)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> (64/25/11% em peso)
T→M	Tetragonal-monoclínica
SCG	Slow Crack Growth

## Sumário

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
1.1.	JUSTIFICATIVA E CONTRIBUIÇÃO .....	16
1.2.	CONTEXTO E MOTIVAÇÃO .....	18
1.3.	OBJETIVO .....	19
1.4.	ESTADO DA ARTE .....	20
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>27</b>
2.1.	CERÂMICAS COMO BIOMATERIAIS.....	27
2.1.1.	BIOCERÂMICAS E COMPÓSITOS A BASE DE ALUMINA E ZIRCÔNIA.....	27
2.1.2.	ALUMINA COMO BIOMATERIAL .....	32
2.2.	ZIRCÔNIA .....	33
2.2.1.	ZIRCÔNIA MONOCLÍNICA .....	35
2.2.2.	ZIRCÔNIA TETRAGONAL .....	35
2.2.3.	ZIRCÔNIA CÚBICA.....	36
2.2.4.	ZIRCÔNIA PURA .....	36
2.2.5.	ZIRCÔNIA PARCIALMENTE ESTABILIZADA (PSZ) .....	38
2.2.6.	ZIRCÔNIA TETRAGONAL POLICRISTALINA (TZP) .....	38
2.2.7.	ZIRCÔNIA TOTALMENTE ESTABILIZADA .....	39
2.2.8.	TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA (T→M).....	39
2.2.9.	MECANISMO DE TENACIFICAÇÃO, AUMENTO DE TENACIFICAÇÃO INDUZIDA POR TENSÃO E TENSÕES SUPERFICIAIS COMPRESSIVAS.....	40
2.3.	METALURGIA DO PÓ .....	41
2.3.1.	PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS.....	42
2.3.2.	COMPACTAÇÃO.....	42
2.3.3.	COMPACTAÇÃO POR Prensagem UNIAXIAL .....	42
2.3.4.	SINTERIZAÇÃO .....	43
2.3.5.	SINTERIZAÇÃO VIA FASE SÓLIDA .....	44
2.3.6.	SINTERIZAÇÃO VIA FASE LÍQUIDA.....	45
2.4.	FADIGA.....	46
2.4.1.	HISTÓRICO E DEFINIÇÕES .....	46
2.4.2.	NUCLEAÇÃO, PROPAGAÇÃO E RUPTURA.....	49
2.4.3.	DETERMINAÇÃO DA CURVA $\sigma-N$ .....	52
2.4.4.	NÚMERO DE ENSAIOS.....	54
2.4.5.	MÉTODOS DE PREVISÃO DA VIDA EM FADIGA .....	56
2.4.6.	MÉTODO TENSÃO VERSUS NÚMERO DE CICLOS ( $\sigma - N$ ).....	56
2.4.7.	EFEITO DA TENSÃO MÉDIA .....	57
2.4.8.	MÉTODO DA ESCADA MODIFICADO .....	57
2.4.9.	EFEITO DA TENSÃO MÉDIA SOBRE A VIDA EM FADIGA.....	59
2.4.10.	FADIGA EM CERÂMICAS.....	61
2.5.	TENSÃO DE FLEXÃO EM VIGAS .....	62
2.5.1.	LIMITAÇÕES DA TEORIA.....	63
2.6.	TENACIDADE À FRATURA.....	63
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>67</b>
3.1.	PROCESSAMENTO .....	68
3.2.	MATÉRIAS PRIMAS .....	68
3.3.	COMPACTAÇÃO .....	69
3.4.	SINTERIZAÇÃO .....	69
3.5.	DENSIDADE RELATIVA .....	70
3.6.	DENSIDADE DO SINTERIZADO .....	71
3.7.	DUREZA.....	72
3.8.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	72
3.9.	DETERMINAÇÃO MÓDULO DE ELASTICIDADE DINÂMICO .....	72
3.9.	ENSAIO DE TENACIDADE À FRATURA.....	73
3.10.	ENSAIO DE FLEXÃO .....	74
3.11.	ENSAIO DE FADIGA.....	75
3.12.	MICROSCOPIA.....	76
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>77</b>
4.1.	CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E ESTRUTURAIS.....	77

4.2.	MICROESTRUTURAS.....	79
4.3.	PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	82
4.4.	RESISTÊNCIA À FLEXÃO.....	85
4.5.	FADIGA CÍCLICA .....	86
4.6.	ANÁLISE DE FALHA .....	88
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>91</b>
<b>6.</b>	<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>92</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>93</b>
<b>ANEXO A .....</b>		<b>109</b>
	MODELO DE EULER-BERNOULLI.....	109
	DEFINIÇÃO DA CINEMÁTICA .....	109
	PROPRIEDADES MECÂNICAS NA FLEXÃO .....	112
<b>ANEXO B.....</b>		<b>116</b>
	DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL.....	116
	RESULTADOS E DISCUSSÕES PARCIAIS (DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL) .....	118

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Justificativa e Contribuição

Há um crescente interesse em pesquisas visando estudar a vida em fadiga e resistência à flexão para produzir cerâmicos nano estruturados com boas propriedades para aplicações como componentes de próteses ortopédicas e dentárias. O desenvolvimento experimental e teórico sobre a determinação do limite de resistência a fadiga de compósitos Alumina- Zircônia ainda é insipiente. Pesquisas com foco na densificação, tenacidade à fratura e resistência a fadiga desses componentes cerâmicos são necessárias e importantes.

As biocerâmicas estruturais à base de alumina ( $Al_2O_3$ ) apresentam alta dureza e resistência ao desgaste, além de reconhecida estabilidade termomecânica e bioinércia. Por outro lado, esse material é frágil e possui baixa tenacidade à fratura e resistência mecânica [1–4]. Essas restrições limitam suas aplicações em diferentes áreas, pois carecem de confiabilidade estrutural. Para melhorar seu desempenho, a incorporação de uma segunda fase cerâmica permite o desenvolvimento de compósitos que melhoram as propriedades inferiores da matriz de alumina. Nesse contexto, os compósitos de alumina tenacificada com zircônia tetragonal, ZTA [5,6], apresentam-se como uma alternativa viável, pois ambas as fases apresentam estabilidade térmica e biocompatibilidade.

A zircônia tetragonal estabilizada com ítria (Y-TZP), e em particular, sua variante estabilizada com 3% molar de  $Y_2O_3$  (3Y-TZP) são os principais dopantes de biocompósitos à base de alumina devido às suas propriedades mecânicas. Em particular, a tenacidade à fratura, que é superior à da alumina monolítica [7]. O aumento considerável de  $K_{IC}$  em relação à alumina monolítica é atribuído à boa dispersão dos grãos de Y-TZP na matriz, que atuam como segunda fase que ativa um mecanismo de tenacificação por transformação de fase tetragonal-monoclínica ( $t \rightarrow m$ ) [8,9] aumentando a tenacidade do compósito. No entanto, este material possui reconhecida baixa resistência à degradação hidrotérmica [10], limitando seu uso como biomaterial em locais úmidos ou aquosos, como em ambientes orais ou onde predominem fluidos corporais. Pode levar ao envelhecimento a médio ou longo prazo com perdas consideráveis de resistência mecânica e confiabilidade. Cerâmicas à base de zircônia tetragonal estabilizada com

céria, Ce-TZP, são uma alternativa interessante ao tradicional Y-TZP. Possuem resistência à degradação e tenacidade à fratura superior ao Y-TZP devido à natureza da configuração química e ao arranjo cristalino das células unitárias dos grãos de zircônia tetragonal, estabilizados quando se utiliza  $Ce^{4+}$  em substituição ao  $Y^{3+}$ . Estudos anteriores mostraram [9,11] que grãos de Ce-TZP apresentam maior tensão de cisalhamento e requerem maior energia livre necessária para a transformação de fase. Como consequência, durante o crescimento e propagação de uma trinca ao redor desses grãos, a zona de blindagem característica da periferia da ponta da trinca é superior à Y-TZP, garantindo ao material uma maior exigência de energia para a propagação da trinca, o que resulta no aumento da tenacidade do material [12].

Nos últimos anos, uma nova classe de materiais à base de Ce-TZP reforçados com  $Al_2O_3$  [13–16] ou hexaluminatos (H6A) [17–20] resultou em compósitos com tenacidade à fratura mais alta. No entanto, com baixa resistência à abrasão ou valores de dureza em comparação com a alumina pura. Por outro lado, poucos relatos referem-se ao Ce-TZP como reforço de  $Al_2O_3$  em estudos que investigam as propriedades mecânicas dinâmicas (fadiga) desses compósitos. Devido à aleatoriedade do fenômeno de fadiga, um grande número de testes é realizado para segurança. No entanto, quando há amostras limitadas, o método da escada modificado é uma opção, utilizando uma quantidade menor de corpos de prova. Em relação aos demais métodos, o método da escada modificado pode reduzir o número de amostras em 30 a 40%, pois o método concentra os ensaios em tensões próximas ao limite de fadiga médio estimado. Outra vantagem da técnica é a simplicidade da análise estatística.

No método da escada modificado, o primeiro ensaio é realizado com tensões abaixo do limite de resistência à fadiga, que foi estimado anteriormente. Os testes subsequentes são definidos com base no resultado do teste anterior. Se a amostra atingir um número  $N_c$  de ciclos sem falha, o *Run-out* terá sido atingido. Um incremento de tensão é então adicionado ao anterior. Mas se a amostra falhar, dois incrementos de tensão são deduzidos da tensão na qual a falha ocorreu. Esse incremento é calculado previamente, sendo recomendado que seja igual ou inferior a 5% do limite de fadiga inicialmente estimado [21–23].



A determinação do limite de resistência à flexão e fadiga em 4 pontos pelo método da escada modificado de compósitos cerâmicos à base de alumina com aditivação de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com Ceria e Ítria e plaquetas de hexaluminato de alumínio (Ce, Y) – TZP / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi a contribuição do presente trabalho.

## **1.2. Contexto e Motivação**

Biomateriais podem ser definidos como substâncias de origens naturais ou sintéticas que são aceitos de forma transitória ou permanente pelos diversos tecidos que constituem os seres humanos. São usados como um todo ou partes de um sistema que pode restaurar ou ocupar/substituir algum tecido, órgão ou função do corpo. Segundo Silva [24] a necessidade de obtenção de novos materiais para a substituição de partes que podem ter sido destruídas ou danificadas conduziu os cientistas de diversas áreas a iniciar na década de 70 uma busca pela tecnologia de biomateriais. Com isso, materiais metálicos até então em uso, começaram a apresentar problemas de implante [24].

Portanto, a vantagem da utilização das biocerâmicas se dá pelo fato de serem os materiais que mais se assemelham, em termos funcionais, com o tecido ósseo. A perda de órgão ou de parte do corpo gera, além da perda da função, transtornos sociais e psicológicos. Os avanços alcançados na medicina e odontologia moderna, aliados ao aumento da expectativa de vida, têm possibilitado o desenvolvimento de técnicas que geram uma melhor qualidade de vida. A disponibilização de técnicas tem possibilitado novas opções aos pacientes, como a substituição total ou parcial de ossos fraturados por implantes [25]. A necessidade de melhores propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos levou a introdução da zircônia na odontologia [26].

Como exemplo, os materiais cerâmicos mais utilizados como biocerâmicas são a alumina e a zircônia. Ambas têm ótimas propriedades mecânicas, porém a zircônia pura, apresenta transformações de fases polimórficas, o que restringe o seu uso sem algum agente estabilizante. Por isso a zircônia estabilizada com ítria é utilizada [27]. As aluminas de alta densidade e elevada pureza são usadas como biomateriais devido à combinação de excelente resistência a corrosão, alta resistência ao desgaste e moderada resistência mecânica. Porém sua baixa tenacidade à fratura traz limitações [24].

A adição de partículas zircônia na matriz de alumina tem mostrado diversos resultados positivos, como por exemplo, o aumento a tenacidade à fratura [28]. O estudo

de inclusões de materiais nas matrizes de alumina foi realizado por Niihara e colaboradores no Japão[29]. Foi efetuada a adição de nano compósitos de alumina contendo 5% em volume de inclusões nanométricas de carbeto de silício, obtendo-se aumentos significativos na resistência a flexão e na tenacidade à fratura quando comparada com à alumina pura [29].

Esses materiais apresentam diversas vantagens relativas, devido ao ótimo desempenho de suas propriedades funcionais, principalmente estéticas, biocompatibilidade e resistência química. A tendência das técnicas de cerâmica dental vem sendo a substituição de materiais metálicos das restaurações, inclusive das restaurações sobre implantes, visando uma melhor estética e utilizando para isso cerâmicas de maior tenacidade à fratura, minimizando sua fragilidade [30].

### **1.3. Objetivo**

Desenvolver compósitos cerâmicos a partir da matriz de  $Al_2O_3$  e avaliar a influência da adição de 5 e 20% em peso do pó (Ce, Y) – TZP /  $Al_2O_3$ , denominado ZrI, no *módulo* de elasticidade, dureza, tenacidade a fratura e limite de resistência a fadiga em 4 pontos pelo método da escada modificado.

#### 1.4. Estado da Arte

Segundo Tsai [15], o comportamento da fratura de uma cerâmica multicamada projetada com finas camadas compressivas internas e obtida por fundição. Consistiu em nove camadas alternadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5vol% t $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -30vol% m $\text{ZrO}_2$  de 530  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}$  de espessura, respectivamente. A caracterização mecânica incluiu a avaliação da dureza Vickers, módulo de elasticidade e resistência à fratura sob flexão de quatro pontos. Além disso, a magnitude da tensão residual e a distribuição no laminado foram determinadas analiticamente, a partir de cálculos usando a deformação diferencial entre as camadas e as propriedades elásticas e, experimentalmente, usando técnicas de indentação. Os achados experimentais em termos de resistência mecânica e fractografia mostraram um crescimento subcrítico de trincas dos naturais laminados antes que ocorressem falhas catastróficas. Camadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -30vol% m $\text{ZrO}_2$  com tensões compressivas inerentes à transformação da fase de zircônia também foram responsáveis pelo aumento da tenacidade a nível pelo menos três vezes superior ao do monólito de referência  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5vol% t  $\rightarrow$   $\text{ZrO}_2$  [31].

Em outro estudo [32], a combinação de co-estabilização de ítria e sinterização de corrente elétrica pulsada permitiu a densificação total de cerâmicas com  $\text{ZrO}_2$  contendo  $\text{CeO}_2$  em um ambiente de grafite, evitando a degradação espontânea do material catastrófico devido à redução da céria. As cerâmicas de  $\text{ZrO}_2$  tetragonais foram obtidas por sinterização de corrente elétrica pulsada (PECS) de 1 mol% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ +6 mol% de  $\text{CeO}_2$  (1Y6Ce) com pó monoclinico revestido com estabilizador de  $\text{ZrO}_2$  com 2% em peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como aditivo de sinterização por 2 min a 1450 ou 1550 °C sob uma pressão máxima de 60 MPa. Além disso, uma cerâmica de  $\text{ZrO}_2$  (2Y) dopada com  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a 2% em mol foi usada como material de referência para esclarecer o efeito da redução de  $\text{CeO}_2$  na cerâmica 1Y6Ce densificada. Uma microestrutura com um gradiente nas propriedades mecânicas e de cor foram observados na cerâmica 1Y6Ce sinterizada a 1450 °C, enquanto o 1Y6Ce  $\text{ZrO}_2$  sinterizado a 1550° C e a cerâmica 2Y apresentaram propriedades mecânicas e de cor uniforme. Além disso, a formação de uma fase alongada de  $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$  ( $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ) foi observada na cerâmica 1Y6Ce sinterizada a 1550 °C. A formação da cor graduada, a presença da fase  $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$  e o perfil de tenacidade à fratura foram explicados em termos da redução gradual de  $\text{CeO}_2$  para  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  na cerâmica 1Y6Ce.

Num outro trabalho [17] foram investigadas cerâmicas policristalinas de zircônia tetragonal estabilizada com  $Y_2O_3$  (3Y-TZP). Amostras pré-sinterizadas foram sinterizadas ao ar a 1600 °C por 120 minutos e caracterizadas por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. A dureza e a resistência à fratura foram determinadas pelo método de indentação Vickers, e o módulo de ruptura foi determinado pelo teste de flexão em quatro pontos. Amostras sinterizadas totalmente densas, próximas a 100% da densidade teórica, apresentaram dureza, tenacidade à fratura e resistência à flexão de 13,5 GPa, 8,2 MPa.m<sup>1/2</sup> e 880 MPa, respectivamente. Os testes de fadiga cíclica também foram realizados usando testes de flexão de quatro pontos, dentro de uma frequência de 25 Hz e a razão de tensão de 0,1. O aumento da tensão levou à diminuição do número de ciclos e do número de amostras de *run-out*. A transformação t→m de ZrO<sub>2</sub> observada por difratometria de raios X contribui para o aumento da vida em fadiga. As amostras 3Y-TZP apresentam claramente uma gama de condições de carga nas quais a fadiga cíclica pode ser detectada [33]. O trabalho de Ma e Zhao [34], apresenta uma pesquisa sobre os efeitos de frequências ultrassônicas de 19,9 kHz, 23,6 kHz e 29,3 kHz na amplitude cíclica e na vida em fadiga das cerâmicas nano-compostas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>. De acordo com os testes de vida cíclica alta, com baixo nível de carga, alguma influência da restrição de crescimento no processo de iniciação e propagação de trinca sob vibração ultrassônica é revelada à medida que as frequências aumentam de 19,9 kHz para 29,3 kHz. Durante os testes de baixo nível de carga, o incremento da tenacidade induzido pela fratura transcrystalina foi encontrado nas micrografias eletrônicas de varredura das fraturas, o que mostra a existência do efeito de inibição na iniciação e propagação da trinca. Ao mesmo tempo, a difratometria de raio X da fratura indica que a transição de fase t→m do ZrO<sub>2</sub> abaixo de 29,3 kHz foi maior que a de 19,9 kHz, o que significa que tanto a amplitude cíclica necessária quanto a vida em fadiga podem ser melhoradas se a frequência ultrassônica for aumentada para 23,6 kHz. Todos os resultados dos testes mostraram que as altas frequências exibem melhorias de resistência do que as baixas. Este trabalho foi uma pré – pesquisa para a retificação de cerâmica por ultrassom e as conclusões obtidas são significativas para o estudo do mecanismo de propagação de trincas durante a retificação.

A vida em fadiga cíclica de cerâmicas com 3mol% de ZrO<sub>2</sub> (3Y-TZP) estabilizadas com Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas com vidro bioativo também foi investigada [19]. Amostras de 3Y-TZP contendo 3 ou 5% em peso de biovidro foram sinterizadas a 1300

°C por 120 minutos. As amostras sinterizadas foram caracterizadas por análise de densidade relativa, difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. As propriedades mecânicas de dureza e tenacidade à fratura foram determinadas pelo método de indentação Vickers e o Módulo de elasticidade foi determinado pelo teste de flexão de quatro pontos. Além disso, a confiabilidade das amostras foi estimada usando a análise estatística Weibull. A vida em fadiga cíclica foi estimada usando teste de flexão de quatro pontos sob frequência de 25Hz e razão de tensão, R de 0,1. Amostras de ZrO<sub>2</sub> tetragonal altamente densas foram obtidas após a sinterização e apresentaram dureza de 10,5 e 11GPa, K<sub>IC</sub> de 6 e 7MPa.m<sup>1/2</sup>, resistência à flexão de 320 e 450MPa e Módulo de Weibull de 6 e 7 para amostras contendo 5 ou 3% de biovidro, respectivamente. O comportamento à fadiga indica que o aumento do nível de tensão leva à diminuição do número de ciclos e do número de *run-outs*. O comportamento à fadiga foi semelhante nas duas composições testadas. Amostras contendo 3% de biovidro são mais resistentes (perto de 10%) à fadiga, apresentando limite de resistência a fadiga cíclica próxima a 250MPa, enquanto amostras com 5% apresentaram limite de fadiga próximo a 220MPa [35].

Os sistemas cerâmicos representam hoje na odontologia uma alternativa aos metais no tratamento protético. No entanto, esses materiais não atingiram os mesmos resultados a longo prazo da convencional prótese metal- cerâmica. Na maioria dos casos, principalmente em próteses anteriores, o comportamento desses materiais é satisfatório. Entretanto, à medida que a demanda por estética exige a utilização de materiais cerâmicos nas regiões posteriores, as taxas de falhas aumentam. Com isso, sabendo o que se pode esperar de cada material é possível não só indicar ou contra-indicar a utilização destas próteses, mas também desenvolver novos materiais e técnicas [36].

Uma outra pesquisa [24] simulou o efeito da degradação à baixa temperatura (LTD) e fadiga hidrotérmica na degradação de três materiais dentários à base de ZrO<sub>2</sub>. Discos de lava, IPS e NanoZr foram aleatoriamente designados para (1) Controle-Armazenamento em água destilada a 37 °C; (2) envelhecimento a 134 ° C durante 5 h (s-LTD); (3) Termociclagem na saliva por 30.000 ciclos (TF). O ensaio de difratometria de raios X revelou que a fase ZrO<sub>2</sub> m estava presente em todos os grupos, mas o TF aumentou a fase m apenas para Lava. Foi concluído que o TF acelerou a degradação da Lava através de um aumento na fase m e arrancamento dos grãos da superfície do material.

Outro trabalho [25] investigou as características da cerâmica à base de ZrO<sub>2</sub> (Y-TZP) dopada com biovidro desenvolvido para próteses dentárias. Misturas de pó

compostas por zircônia e 3 ou 5% em peso de biovidro  $3\text{CaO P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-MgO}$  foram sinterizadas a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h. As amostras foram caracterizadas por sua composição de fases usando difratometria de raios-X e análise de sua microestrutura por microscopia eletrônica de varredura. A dureza e a tenacidade à fratura foram avaliadas pelo método de indentação de Vickers, enquanto a resistência à flexão e a resistência à fadiga foram determinadas pelo teste de flexão em quatro pontos. As propriedades mecânicas indicam que as amostras atingiram alta densidade sob as condições de sinterização aplicadas. A análise de difratometria de raios X revelou o  $\text{ZrO}_2$  tetragonal como a principal fase cristalina. A dureza, a tenacidade à fratura e a resistência à flexão das amostras sinterizadas contendo 3% ou 5% de biovidro foram 1167 e 1134 HV, 6,3 e 6,1  $\text{MPa.m}^{1/2}$  e 453 e 636 MPa, respectivamente. Os resultados da fadiga apresentaram grande espalhamento, o que é atribuído a uma distribuição heterogênea da fase vítrea secundária na matriz de zircônia. A dispersão não uniforme do vidro pode resultar na formação de gradientes de tensão, possivelmente responsáveis pelo início da trinca e seu respectivo crescimento subcrítico durante o teste de fadiga. O limite de fadiga determinado foi superior às tensões desenvolvidas durante a mastigação, viabilizando seu uso em próteses dentárias. As estatísticas de Weibull foram aplicadas sobre os resultados de fadiga obtidos nos níveis médios de tensão de 255, 270 e 285 MPa, a fim de calcular o crescimento subcrítico da trinca. Foi calculada uma expectativa de vida de mais de 20 anos sob condições de pressão cíclica severa [37].

Uma revisão sobre fadiga [27] nos mostra dados clínicos sobre as taxas de sobrevida e revelaram que as próteses dentárias totalmente em cerâmica são suscetíveis à fratura por carga oclusal repetitiva. O objetivo da revisão foi examinar os mecanismos subjacentes à fadiga na cerâmica dental atual e futura. A natureza de vários modos de fadiga foi elucidada usando dados de teste de fratura em amostras de camadas cerâmicas da literatura odontológica e biomecânica. Concluiu-se que os modos de falha podem mudar ao longo da vida, dependendo da geometria da restauração, condições de carregamento e propriedades do material. Os modos que operam no carregamento de ciclo único podem ser dominados por modos alternativos no carregamento de vários ciclos. Embora o exame *post mortem* de próteses com falha possa determinar as fontes de certas fraturas, a evolução dessas fraturas no caminho para a falha permanece pouco compreendida. Embora seja comum afirmar que a perda da capacidade de carga da cerâmica dental em cargas repetitivas é atribuída ao 'crescimento lento de trincas' assistido

quimicamente na presença de água, exemplificou-se a existência de mecanismos de fadiga mais deletérios e mecânicos do que químicos por natureza. Negligenciar a fadiga mecânica pode levar a superestimações brutas nas taxas de sobrevivência previstas [38].

O dióxido de zircônio é utilizado em odontologia desde os anos 90. Foi usado no estudo o dióxido de zircônio distribuído pela 3M ESPE sob o nome comercial de 'Zircônio Lava' o que contribui com o estudo de Perdigão et.al (2012). As amostras retangulares com o tamanho de 1,5 mm x 1,5 mm x 12 mm foram expostas a flexões de três pontos, de acordo com a PN-EN 843-1: 2006. Os ensaios foram realizados sob razão de tensão de 0,1, nas tensões compressivas máximas de 700 e 710MPa; a carga foi gradualmente aumentada nos dois grupos de amostras. O estudo analisou o processo de fortalecimento da qualidade do dióxido de zircônio, realizando testes sob cargas variáveis, incluindo aumento gradual da carga, para testar a hipótese de acúmulo de danos por fadiga linear [39].

A previsão de vida em fadiga cíclica do compósito  $ZrO_2-Al_2O_3$  foi investigada [37]. Mistura de pós contendo 80% de  $ZrO_2$  e 20% de  $Al_2O_3$  foi compactada e sinterizada a 1600 °C. As amostras sinterizadas foram caracterizadas por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Dureza, tenacidade e resistência à fratura por flexão foram determinadas, e os resultados utilizados na determinação dos parâmetros de fadiga. Os testes de fadiga foram realizados em dispositivo de flexão em 4 pontos, sob frequência de 25 Hz e razão de tensão de 0,1. Um aumento do nível de tensão levou à redução do tempo de vida sob fadiga. Baseado nos parâmetros determinados pelos ensaios mecânicos e de fadiga, e utilizando-se a estatística de Weibull, associada a modelos de determinação de crescimento subcrítico de trincas, a velocidade de propagação de trincas nesse compósito é determinada e relacionada com os mecanismos de transformação martensítica e tensão residual entre as fases. Os componentes submetidos ao carregamento cíclico exibiram propagação subcrítica de trinca, em níveis de tensão significativamente menores do que o  $K_{IC}$ . Apesar desta susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trinca, cálculos com base nos parâmetros de fadiga e nas tensões aplicadas indicam que os componentes com estruturas do compósito  $ZrO_2-Al_2O_3$  podem exibir vidas maiores que 20 anos, se o diâmetro do componente estrutural é adequadamente projetado [40].

Os compósitos  $Al_2O_3 / Ba-\beta-Al_2O_3 / ZrO_2$  foram fabricados em um outro trabalho por sinterização por reação em estado sólido de pós de  $Al_2O_3$ ,  $BaZrO_3$  e zircônia

estabilizada com ítria (YSZ) [41]. Os efeitos da adição de YSZ na microestrutura e nas propriedades mecânicas foram investigados. A incorporação de YSZ promoveu a densificação dos compósitos e a formação da fase tetragonal de  $ZrO_2$ . A microestrutura dos compósitos foi caracterizada pela fase alongada de  $Ba-\beta-Al_2O_3$  e partículas de  $ZrO_2$  equiaxiais, incluindo adição de YSZ e  $ZrO_2$  formado por reação. Os compósitos  $Al_2O_3 / Ba-\beta-Al_2O_3 / ZrO_2$  com adição de YSZ exibiram uma maior tenacidade à fratura, como resultado de vários efeitos de tenacificação, incluindo deflexão de trincas, pontes de trincas, ramificações de trincas e transformação martensítica de  $ZrO_2$  formada pelas reações entre  $Al_2O_3$  e  $BaZrO_3$ . Além disso, devido ao refinamento dos grãos da matriz  $Al_2O_3$ , ao reforço da dispersão das partículas de YSZ adicionadas e ao aumento da densidade dos compósitos, a dureza Vickers e a resistência à flexão dos compósitos  $Al_2O_3 / Ba-\beta-Al_2O_3 / ZrO_2$  foram dramaticamente aprimoradas em comparação com os compósitos sem adição de YSZ [41].

As zircônias estabilizadas, sendo uma das mais fortes cerâmicas dentárias, estão cada vez mais sendo fabricadas em forma monolítica para uma variedade de aplicações clínicas. Y-TZP (zircônia tetragonal estabilizada com ítria policristalina) é a variante mais utilizada. No entanto, a cerâmica Y-TZP atual no mercado carece da estética da cerâmica vitrificada competitiva e, portanto, é um pouco restrita na região anterior. O artigo analisou o desenvolvimento progressivo das zircônias atualmente disponíveis e da próxima geração [42], representando um esforço conjunto em direção a uma maior translucidez, preservando a resistência adequada. Foram descritas as mais recentes rotas de fabricação baseadas em pós e dopantes refinados, com protocolos de sinterização inovadores e tratamentos de superfície associados. A falta dos dados rotineiros dos testes laboratoriais foi apresentada como uma etapa vital para preencher as lacunas entre o cientista do material, o fabricante da prótese dentária e o clínico [42].

Num outro trabalho [38] foi investigada a cerâmica composta com um gradiente funcional unidirecional baseado em  $Al_2O_3$  reforçado com 3, 5, 10 e 15% em peso de Y-TZP (zircônia tetragonal estabilizada com ítria policristalina). As amostras foram preparadas utilizando deposição multicamada e compactação uniaxial. Os compósitos foram caracterizados por densidade relativa, microestrutura, composição de fases, dureza e tenacidade à fratura. Os resultados mostraram a presença de  $\alpha-Al_2O_3$  e  $t-ZrO_2$  como fases cristalinas e densidade relativa próxima a 98%. A dureza variou entre 1750 e 1540 (HV) para camadas contendo 3 e 15% em peso de Y-TZP, respectivamente. A tenacidade



à fratura das camadas compósitas também é sensível ao aumento do teor de  $\text{ZrO}_2$ , apresentando valores médios de 3,2 a 4,8  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , indicando a influência de mecanismos de tenacificação, como a transformação de fase  $t \rightarrow m$   $\text{ZrO}_2$  e tensões residuais compressivas entre os  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e as partículas  $t$ - $\text{ZrO}_2$  de reforço, geradas por sua incompatibilidade térmica [43].

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Cerâmicas como Biomateriais**

O termo cerâmica é dado a qualquer produto confeccionado com material inorgânico não metálico. Materiais cerâmicos têm se mostrado como uma importante alternativa no campo de materiais avançados para aplicações em diferentes campos dentro da engenharia. As principais características são: elevada rigidez, alta resistência à abrasão e à lixiviação, excelentes propriedades em temperaturas elevadas, possibilitando aplicações que exijam um alto desempenho em condições extremas[44].

#### **2.1.1. Biocerâmicas e Compósitos a base de Alumina e Zircônia**

Em geral, as cerâmicas são materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos através da fabricação em alta temperatura, tendo a matéria prima na forma de pós. As cerâmicas estruturais são materiais que podem ser utilizados na forma de produtos monolíticos e compósitos, com adição de fibras, de whiskers ou de outros materiais sujeitos à abrasão, ataques químicos e térmicos [24].

Materiais biocerâmicos são cerâmicas especiais usadas na área da Medicina e Odontologia para a substituição ou reconstrução de partes afetadas ou destruídas. Podem ser classificadas em reabsorvíveis (fosfatos tri – cálcio), bioativas (biovidros, biovitro – cerâmicas e hidroxiapatita) e bioinertes (carbono, alumina sinterizada e zircônia com ítria)[45]. Devido às características das ligações químicas presentes nos materiais cerâmicos (iônicos e/ou covalentes), é esperado que os mesmos respondam de forma mais adequada a certos requisitos, entre eles a estabilidade dimensional, quando comparados com os materiais metálicos e poliméricos. As cerâmicas através das suas ligações químicas trazem elevada dureza e resistência mecânica elevadas. Entretanto, essas ligações tornam a cerâmica muito frágil, facilitando o aparecimento de pequenos defeitos, tais como microtrincas ou inclusões, e em vista disso esses materiais podem apresentar falhas, constituindo um fator limitante para o seu uso em aplicações estruturais que exigem alta confiabilidade[44].

Na substituição de partes ósseas, em próteses de quadril e implantes dentários, as biocerâmicas são utilizadas por serem inertes[46]. Sendo assim, as mais usadas são a base de Alumina e a Zircônia. Elas apresentam pequena ou nenhuma alteração química durante

longo tempo de exposição ao ambiente fisiológico. Mesmo em casos em que estas biocerâmicas apresentam degradação química ou mecânica com o tempo, a concentração de produtos de degradação em tecidos adjacentes é facilmente controlada por mecanismos reguladores naturais do corpo humano. A resposta dos tecidos envolve a formação de uma membrana fibrosa muito fina, micrométrica, ao redor do material do implante[30,47].

O potencial das cerâmicas como biomateriais está na compatibilidade com o ambiente. Os biocerâmicos são compatíveis porque são compostos de íons comumente encontrados no ambiente fisiológico, como: cálcio, potássio, magnésio e sódio, etc..., e de íons que apresentam uma baixa toxicidade aos tecidos do corpo, como: zircônia, titânio, etc...[48]. A diversidade das aplicações dos biomateriais é mostrada na Tabela 1, assim como o amplo espectro de sua composição química e a necessidade de formas e morfologias apropriadas para sua utilização, onde fazem pesquisa na área do conhecimento interdisciplinar, definindo sucessos de suas aplicações[45].

**Tabela 1** - Aplicações clínicas dos biomateriais *apud*[45].

<b>Biomaterial</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Aplicações</b>
Polímeros	Elasticidade, fácil fabricação, baixa densidade.	Baixa resistência mecânica, degradação dependente do tempo.	Suturas, artérias, veias; maxilofacial (nariz, orelha, maxilar, mandíbula, dente); cimento tendão artificial; Oftalmologia.
Poliétileno			
PTFE			
Poliéster			
PMMA			
Silicone			
Metais e Ligas	Alta resistência mecânica, alta resistência a desgaste, energia de deformação alta.	Baixa biocompatibilidade, corrosão em meio fisiológico, perda das propriedades mecânicas com tecidos conectivos moles, alta densidade.	Fixação ortopédica (parafuso, pinos, placas, fios, hastes); Implantes dentários.
Aço inoxidável			
Liga de titânio			
Liga de cobalto – cromo			
Cerâmicas e Vidros	Boa biocompatibilidade, resistência à corrosão, inércia, alta resistência à compressão;	Baixa resistência a tração, baixa resistência mecânica, baixa elasticidade, alta densidade.	Ossos, juntas, dentes, válvulas, tendões, vasos sanguíneos e traqueias artificiais.
Alumina			
Zircônia			
Carbono			
Fosfatos de Cálcio			
Porcelana			
Vidros bioativos			
Compósitos			

Fibra de carbono – resina termofixa	Boa biocompatibilidade, inércia, resistência à corrosão, alta resistência a tração	Material de fabricação incompatível.	Válvula cardíaca artificial (carbono, ou grafite pirolítico).
Fibra de carbono – termoplástico			Implantes de juntas de joelho (fibra de carbono reforçada com polietileno de alta densidade).
Carbono – carbono			
Fosfato de cálcio – colágeno			

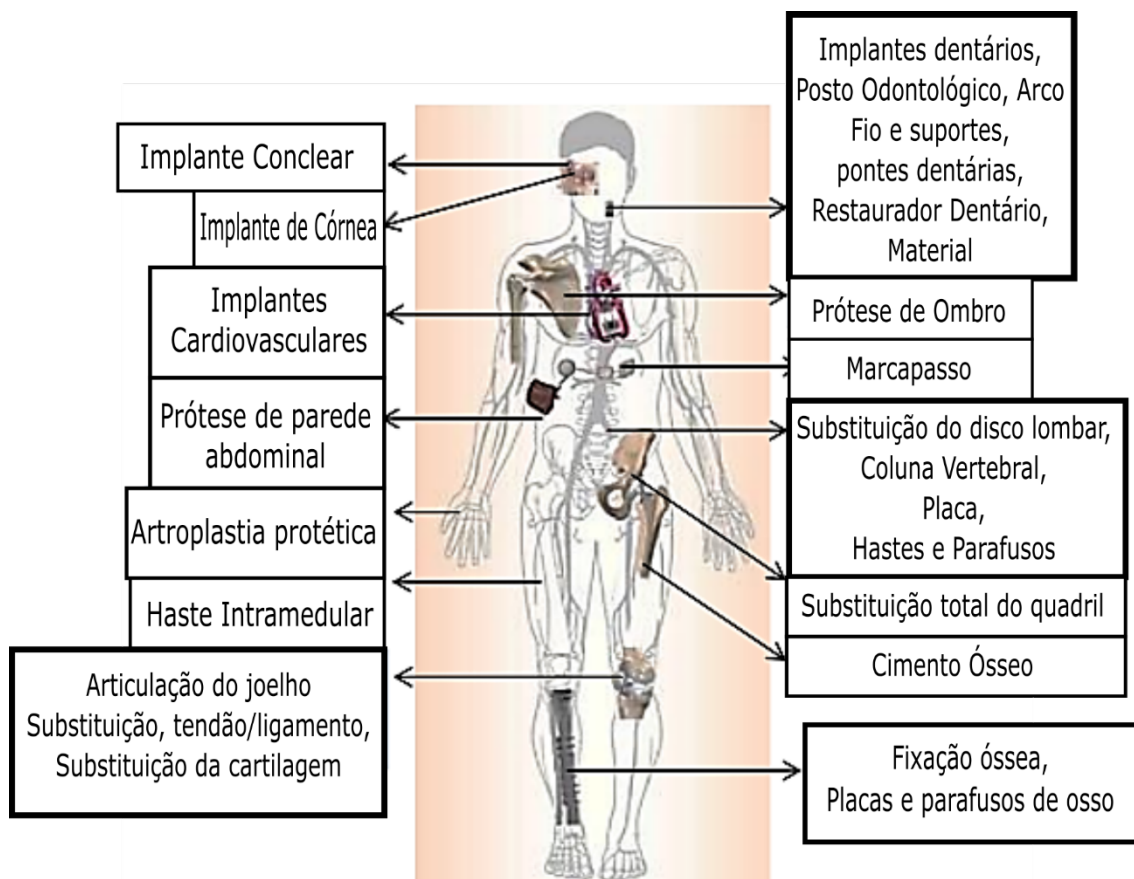
Com a evolução do conhecimento científico e tecnológico e, particularmente, com os avanços na tecnologia de processamento de pós, tem sido possível desenvolver melhorias substanciais nas propriedades intrínsecas dos materiais cerâmicos. Com isso, é esperado como resultado principal, a diminuição da fragilidade com a redução da quantidade e do tamanho dos defeitos. Em consequência tem – se o aumento da tenacidade à fratura pela melhoria efetiva do controle da microestrutura e pela presença de fases adequadas às características desejadas [49].

Sabe-se que há uma grande dificuldade em sinterizar, e, conseqüentemente, obter – se densidade relativa alta nesses materiais. A busca de tais melhorias vem conduzindo, no últimos anos, à otimização das taxas e patamares térmicos, rotas não convencionais de preparação de pós, processos especiais de compactação, aplicação de pressões externas de sinterizações e, principalmente, associação de todas estas técnicas, sempre com objetivos de minimizar a densidade de poros [50–52]. Inicialmente, os materiais biocompatíveis mais usados eram os cerâmicos à base de alumina sinterizada ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, corundum), que podem atingir resistência à flexão em torno de 380MPa ou superior. A utilização de cerâmicas como biomateriais ocorrem desde 1894, quando Dreesman relatou o uso do gesso com um possível implante para a substituição de partes ósseas[53]. Este material apresentou uma resistência mecânica muito baixa e é completamente reabsorvido pelo organismo, resultante em uma rápida fragmentação e degradação, tornando o material com poucas propriedades atrativas, praticamente excluíram a utilização do gesso com biocerâmica implantável [45].

As principais vantagens dos materiais cerâmicos como a zircônia estão seus elevados valores de resistência mecânica e tenacidade à fratura, os quais são obtidos devido a transformação de fase da Zircônia, de tetragonal para fase monoclinica (t→m). Entretanto, a resistência mecânica de um material, depende fortemente da seleção dos pós iniciais e da microestrutura formada no final, a qual é um resultado do processo. Os pós

utilizados para a fabricação de biocerâmicas devem ser caracterizados por um pequeno tamanho de partículas inicial, uma estreita distribuição de tamanho das partículas, forma de partículas isométrica e elevada pureza química, especialmente a ausência de sódio, ferro e silício [30].

A primeira aplicação das cerâmicas foi a dentária, inicialmente usadas há 225 anos atrás [54–56]. A **Figura 1** exemplifica possíveis aplicações de biocerâmicas.



**Figura 1** - Aplicação dos biomateriais em diversas partes do corpo humano [57] adaptado.

Por volta dos anos 70, surgiram novas técnicas a fim de eliminar o uso de infraestruturas metálicas, substituindo-as por cerâmicas com alta resistência e estética. Assim, verificou-se que a dispersão de cristais de cerâmica de alta resistência e maior módulo de elasticidade dentro da matriz vítrea poderia fortalecer a porcelana dental. Se a matriz vítrea apresentasse uma expansão térmica semelhante à dos cristais, tanto a resistência como o módulo elástico também poderia ser aumentado [55].

As biocerâmicas podem ser classificadas segundo as respostas interfaciais provocadas pelas interações biológicas, do implante e o tecido receptor. Sendo assim, a

classificação se dá em quatro grupos: inertes, porosas, bioativas e bioabsorvíveis ou biodegradáveis, como é apresentado na **Tabela 2** [48,58].

**Tabela 2** - Classificação das biocerâmicas quanto à resposta interfacial [48,59,60].

<b>Biocerâmica</b>	<b>Tipo de Adesão</b>	<b>Exemplos</b>
Inertes	Formação de uma camada fibrosa em volta do implante. A interação ocorre por fixação morfológica.	Óxidos de Al e Zr, Materiais a base de carbono.
Porosas	Ocorre o intracrescimento ósseo, entre os poros. A interação ocorre por fixação biológica.	Alumina porosa e metais revestidos com hidroxiapatita.
Bioativas	Ocorre uma forte ligação na interface osso – implante. A interação ocorre por fixação bioativa.	Vidros bioativos, vitrocerâmicas bioativas, hidroxiapatita.
Reabsorvíveis	As cerâmicas são degradadas e substituídas pelos tecidos. A interação ocorre por fixação biológica específica.	Fosfato tricálcico, vidros bioativos.

Os compósitos de alumina com a adição de zircônia, conhecido como ZTA (alumina tenacificada por zircônia), consiste numa matriz de alumina reforçada com partículas de zircônia, podendo estar ou não estabilizada. Essa adição visa o aumento de propriedades como resistência à flexão e tenacidade à fratura, para diversas aplicações que exijam alta resistência ao desgaste e relativo aumento na tenacidade à fratura [30].

Segundo Assis [61], as cerâmicas TZP apresentaram uma resistência mecânica comparável à de alumina – nióbia, e, embora com valores baixos de tenacidade à fratura, apresentou valores altos para o módulo de Weibull para resistência, mostrando bom potencial para aplicação como material estrutural, em especial blindagem balística.

Campos [62] avaliou as adições de óxidos de zircônia em compósito à base alumina, observando o aumento das propriedades mecânicas deste tipo de cerâmica.

Estudos da propriedade mecânicas de compósitos de alumina com adição de zircônia apresentaram densidade na faixa de 99,13 % a 99,86 % da densidade teórica. O modo de fratura dos materiais investigados foram predominantemente intergranular. Já a

fratura transgranular foi observada para alumina pura e compósitos com 5 % de zircônia. O aumento de tenacidade à fratura está relacionado principalmente com a maior densidade, homogeneidade da microestrutura e foi proporcional a quantidade de zircônia tetragonal disponível para transformação, indicando que o mecanismo de tenacificação por transformação e o microtrincamento associado a esta transformação tem importante papel nestes compósitos. A resistência à flexão aumentou com o refinamento da microestrutura, sendo mais sensível ao tamanho de grão do que a tenacidade à fratura [30].

### **2.1.2. Alumina como Biomaterial**

Há milênios, ceramistas Persas já produziam produtos que continham óxido de alumínio (alumina) na sua composição. [63–65]. A alumina, possui fórmula molecular  $Al_2O_3$ , que apresenta diversas formas cristalinas. As cerâmicas a base de alumina de alta densidade e elevada pureza são usadas em próteses de quadril e também em implantes dentários devido à combinação de excelente resistência à corrosão, boa biocompatibilidade, alta resistência ao desgaste e moderada resistência mecânica. Apesar de alguns implantes dentários serem constituídos por monocristais de safira, a maioria dos dispositivos de cerâmica de alumina são policristais de safira. São produzidos por prensagem e sinterização em temperaturas na faixa de  $1400^{\circ}C$  a  $1800^{\circ}C$  dependendo da pureza do material. O óxido de magnésio é usado como inibidor de crescimento de grão e é essencial para que se obtenha um corpo sinterizado de alta densidade. É importante que a quantidade de  $SiO_2$  e óxidos alcalinos seja menor a 0,1%, porque eles impedem a densificação e promovem o crescimento de grão. É essencial que a quantidade de  $CaO$  seja menor que 0,1% uma vez que sua presença leva a redução da resistência à fadiga estática[30].

A resistência mecânica à flexão, resistência a fadiga e tenacidade à fratura de policristais  $Al_2O_3$  são função do tamanho do grão e da porcentagem de aditivos de sinterização, isto é, da pureza do material. Estas e outras propriedades estão sendo exemplificadas na Tabela 3.

**Tabela 3** - Propriedades da Alumina e o padrão ISO [30,66].

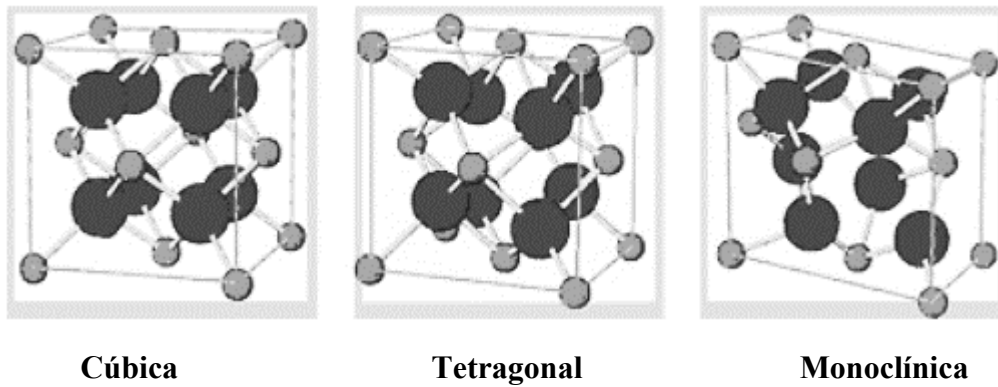
<b>Propriedades</b>	<b>Implantes cerâmicos de alumina comerciais</b>	<b>ISO – 6474</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	>99,7	>99,6%
SiO + Na <sub>2</sub> O (outros óxidos) _	<0,02%	<0,1%
Densidade	≥3,97g/cm <sup>3</sup>	≥3,94g/cm <sup>3</sup>
Porosidade	<0,1%	-
Tamanho médio de grão	3,6mm	≤4,5mm
Resistência à Flexão	>500MPa	>450MPa
Resistência à Compressão	4100MPa	-
<i>Módulo</i> de Elasticidade	380GPa	-
Tenacidade à Fratura	4-6MPa.m <sup>1/2</sup>	-
Coefficiente de expansão térmica	8.10-6/°C	-
Condutividade Térmica	30W/m°K	-
Dureza	22GPa	-

## 2.2. Zircônia

O óxido de zircônio (zircônia) possui excelentes propriedades mecânicas tais como a maior tenacidade à fratura das cerâmicas avançadas e é biocompatível. Entretanto em sua aplicação apresenta uma restrição. Em meios fisiológicos abaixo de 300° C o material se degrada devido a formação de fases com maior volume, gerando a propagação de trincas e ruptura ao longo do tempo [67].

A zircônia pura possui três fases estáveis, que dependem da temperatura: monoclinica para  $T < 1173^{\circ} \text{C}$ , tetragonal simples para  $1200^{\circ} \text{C} < T < 2370^{\circ} \text{C}$  e cúbica de face centrada para  $T > 2370^{\circ}$  (Figura 2). Acima de 2680° C a zircônia se encontra em estado líquido [83]. Portanto, pode – se obter a zircônia em condições metaestáveis, a temperatura ambiente, nas fases cúbicas e tetragonal com a adição de dopantes, como ítrio, cálcio, magnésio e cério [68–70]. Além das fases relatadas, a zircônia pode ser encontrada em outra estrutura cristalina metaestável menos comum, a ortorrômbica.





**Figura 2** - Estruturas Cristalinas da Zircônia[24].

Na engenharia esse cerâmico tem diversas aplicações tais como confecção de ferramentas de corte, refratários, abrasivos, pacificadores, sensores de oxigênio e outros materiais estruturais. Dados cristalográficos da zircônia estão apresentados na **Tabela 4** e propriedades na **Tabela 5**.

**Tabela 4** - Relação das estruturas cristalinas com parâmetros de rede da zircônia [30].

<b>Estrutura Cristalina</b>	<b>Cúbica</b>	<b>Tetragonal</b>	<b>Monoclínica</b>
<b>Parâmetro de Rede</b>	a = 5,124Å	a = 5,094Å	a = 5,124Å
	-	-	b = 5,191Å
	-	c = 5,177Å	c = 5,304Å

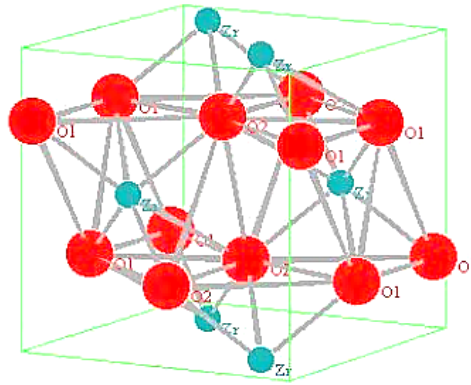
\*O parâmetro de rede varia com o ânion e sua concentração.

**Tabela 5** - Propriedades da Zircônia.

<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>
Densidade	5,56g/cm <sup>3</sup>
Módulo de Young	205GPa
Dureza Vickers	1,4GPa
Resistência a Flexão	1200MPa
Resistência a Compressão	2GPa
Calor Específico	400J/Kg.K
Expansão térmica	10,5.10 <sup>6</sup> 1/K
Condutividade Térmica	2,5W/m.K

### 2.2.1. Zircônia Monoclínica

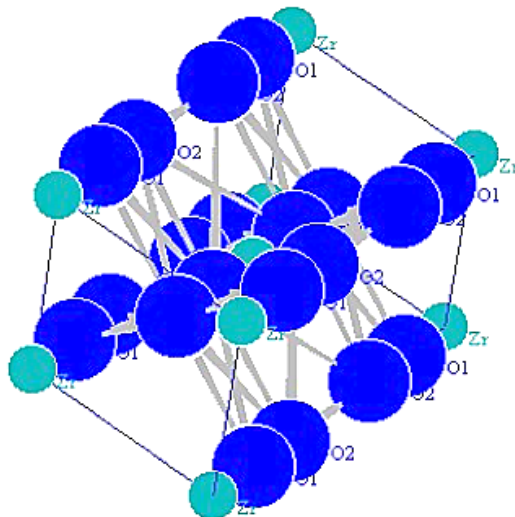
Zircônia natural conforme Figura 3, contém aproximadamente 2% de  $\text{HfO}_2$ , o qual é tão similar a zircônia em estrutura e propriedades químicas, que apresenta um pequeno efeito [30,71].



**Figura 3** - Estrutura cristalina da Zircônia monoclínica [30].

### 2.2.2. Zircônia Tetragonal

A zircônia tetragonal está apresentada na **Figura 4**, onde os íons  $\text{Zr}^{4+}$  exemplificam número de coordenação oito. Surge uma distorção devido ao fato de 4 íons de oxigênio estarem a uma distância de  $2,065\text{Å}$  na forma de um tetraedro plano e os outros a uma distância de  $2,455\text{Å}$  em um tetraedro alongado e com rotação de  $90^\circ$  [30,72].

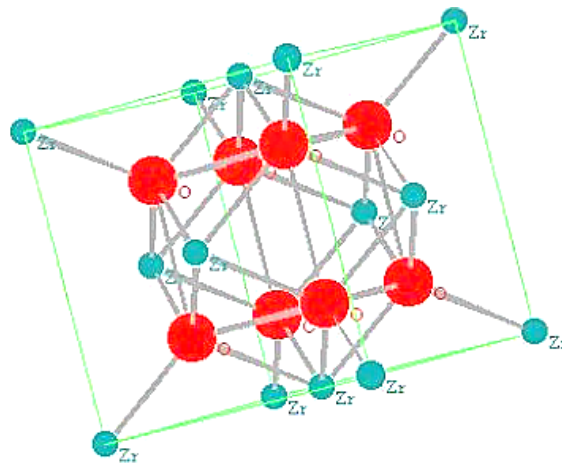


**Figura 4** - Estrutura Cristalina da Zircônia Tetragonal[30].

Os parâmetros da rede para forma tetragonal têm sido descritos em termos da simetria tetragonal cúbica de face centrada (CFC), ao contrário do de corpo centrado (CC), objetivando a relação com a estrutura de face centrada fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) [73].

### 2.2.3. Zircônia Cúbica

Uma propriedade importante em cerâmicas à base de zircônia é a sua alta condutividade elétrica, essencialmente de natureza iônica. As composições de interesse são soluções sólidas com defeitos de ânions, de estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita. Sendo assim, o cátion  $\text{Zr}^{+4}$  é muito pequeno para permitir a formação desta estrutura na temperatura ambiente, fazendo – se necessária a dopagem da zircônia com óxidos bivalentes ou trivalentes cujos cátions sejam de tamanhos adequados *apud* [74]. Na **Figura 5** pode ser observada uma estrutura de zircônia cúbica.



**Figura 5** - Estrutura cristalina da zircônia cúbica [30].

### 2.2.4. Zircônia Pura

O polimorfismo da zircônia restringe o seu uso na indústria cerâmica. No aquecimento, a zircônia passará por um processo de transformação de fase. Com isso, ocorre a mudança de volume que associada a essas transformações pode provocar tensões externas e até mesmo fratura do material, tornando muitas vezes impossível o uso da zircônia pura em diversas aplicações. Faz – se então necessárias adições de óxidos estabilizantes, sendo os mais comuns óxidos de terras raras ou compostos semelhantes tais como  $\text{CaO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Esses óxidos promovem estabilização de fases, evitando transformações de fase durante o aquecimento e resfriamento. São mais adequados para a estabilização óxidos onde os cátions possuam estrutura cristalina cúbica

e razão da diferença entre raios dos cátions em relação ao raio do zircônio inferior 40%. A **Tabela 6** apresenta alguns óxidos estabilizantes e suas respectivas razões percentuais[30].

**Tabela 6** - Raios iônicos de alguns elementos estabilizadores das formas polimórficas de altas temperatura e a razão (R) entre o raio iônico do elemento estabilizante e raio do zircônio.

Nº	Elemento	Raio iônico (Å)	R (%)
1	Zr <sup>4+</sup>	0,84	-
2	Ba <sup>2+</sup>	1,42	+69
3	Ca <sup>2+</sup>	1,12	+33
4	Ce <sup>4+</sup>	0,97	+15
5	Hf <sup>4+</sup>	0,83	-1
6	Mg <sup>2+</sup>	0,89	+6
7	Sc <sup>3+</sup>	0,87	+3,6
8	Sr <sup>2+</sup>	1,26	+50
9	Y <sup>3+</sup>	1,019	+21
10	Yb <sup>3+</sup>	1,125	+36

Os sistemas formados com a adição de óxidos estabilizantes são classificados como precipitados e de solução sólida. Os precipitados são os que o óxido estabilizante possui baixa solubilidade sólida na rede da zircônia em temperaturas onde a migração dos cátions ainda é ativa. As soluções sólidas ocorrem quando a solubilidade do estabilizante, como Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>, é tal que cessa a mobilidade do cátion e este é retido em solução sólida em temperaturas baixas.

Cerâmicas de zircônia estabilizada são geralmente produzidas com adições na faixa de 2,5% a 3,5% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e aquecimento a 1400° à 1500° C seguido de resfriamento rápido, gerando assim policristais de ZrO<sub>2</sub> tetragonal. Materiais com zircônia parcialmente estabilizada também podem ser produzidas para teores de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 3% e 6% em mol[30].

### **2.2.5. Zircônia Parcialmente Estabilizada (PSZ)**

Composta de mistura de polimorfos da zircônia cúbica e fase tetragonal metaestável ou monoclinica. Frequentemente, a PSZ consiste de quantidades maiores de aditivo, em torno de 8% mol (2,77% em peso) de MgO; 8% mol (3,81% peso) de CaO ou ainda 3% a 4% mol (5,4 a 7,1% em peso) de  $Y_2O_3$ . Usualmente a PSZ, apresenta uma microestrutura de grãos cúbicos cujo tamanho está na faixa de 40 a 60 $\mu$ m, com precipitados submicrométricos, tetragonais e monoclinicos, finamente dispersos[75,76].

### **2.2.6. Zircônia Tetragonal Policristalina (TZP)**

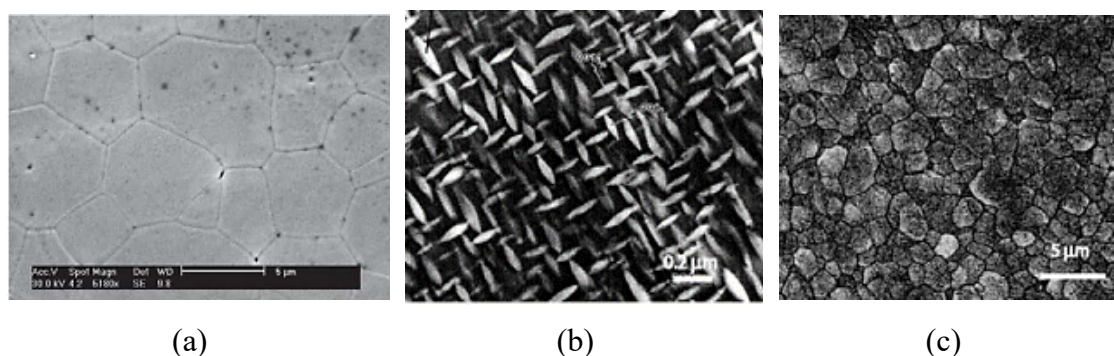
A TZP consiste em um volume menor de aditivo que a PSZ, por exemplo, 4% a 5% peso de  $Y_2O_3$ . Apresenta uma microestrutura de grãos de zircônia predominantemente tetragonais na faixa de 1 a 5 $\mu$ m[71,77]. Ainda assim, os cátions de óxidos estabilizadores na forma cúbica da zircônia, na temperatura ambiente, são de valências menores que a da zircônia. Entretanto, no caso das ligas à base de zircônia, normalmente ocorre formação de vacância de ânion. O cálculo de energia de defeitos do sistema CaO-ZrO<sub>2</sub> indica uma energia de reação de somente 0,88eV para a formação de vacância de oxigênio, comparada com 10,05eV para um cátion intersticial. Acredita – se que as vacâncias de ânions sejam largamente responsáveis para a estabilização da fase cúbica [75,77].

As cerâmicas estabilizadas com óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ), também denominadas de Y-TZP, são muito utilizadas como biomateriais, apresentando boa biocompatibilidade. Com os avanços dessas cerâmicas, a partir de 1990 tornou – se possível a execução de próteses dentárias totalmente cerâmicas, substituindo subestruturas metálicas por cerâmicas com maior resistência mecânica[78,79].

Segundo Phillips e Rosenblum [78,79], materiais tais como a alumina, e mais recentemente zircônia tetragonal estabilizada com ítria, vêm sendo utilizados na confecção de pilares, totalmente cerâmicos, para implantes ósteo-integrados. Os materiais foram avaliados quanto à biocompatibilidade e estabilidade química, utilizando testes de solubilidade química, e assim obtiveram resultado satisfatórios [80–83].

### 2.2.7. Zircônia Totalmente Estabilizada

Conforme mencionado no item “zircônia pura”, com a adição de elementos estabilizantes como Ce, Ca, Mg, Y, entre outros, é possível manter a zircônia na fase cúbica e tetragonal de forma metaestável em baixas temperaturas [84–86]. As concentrações são em torno de 3% a 4,5% mol de CaO, 8% a 10% mol de MgO, 12% a 15% mol de Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 2% a 5% mol de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Obtém-se aproximadamente 37% de fase precipitada tetragonal intragranular, coerente, de forma lenticular nanométrica, dispersa em uma matriz cúbica, que sob tensão pode sofrer transformações para fase monoclinica. Sendo assim, com uma maior quantidade de dopante, pode ser obtida uma fase cúbica totalmente estabilizada, o que neutraliza a transformação de fase monoclinica [26,84,87–92]. A **Figura 6** apresenta imagens microestruturais de zircônia totalmente estabilizada com ítria (a), parcialmente estabilizada com magnésio (b) e tetragonal policristalina estabilizada com ítria (c) [84,92].



**Figura 6** - Microestrutura da zircônia totalmente estabilizada por ítria (a); Zircônia parcialmente estabilizada por Mg (b) e Zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (c) [84,92].

### 2.2.8. Transformação Martensítica (T→M)

Transformação estrutural que ocorre da fase tetragonal para a fase monoclinica (t→m) é martensítica, ou seja, uma transformação de fase espontânea adifusional em resposta a reações químicas internas ou esforços externos, que podem ser causados pela temperatura ou aplicação de carga. Nesse processo ocorre um aumento de volume que varia de 3 a 5%, suficiente para exceder o limite elástico mesmo em pequenos grãos de zircônia monoclinica. Esta expansão de volume somente pode ocorrer pela formação de trincas, o que inviabiliza a utilização da zircônia pura. Portanto, com a adição de alguns

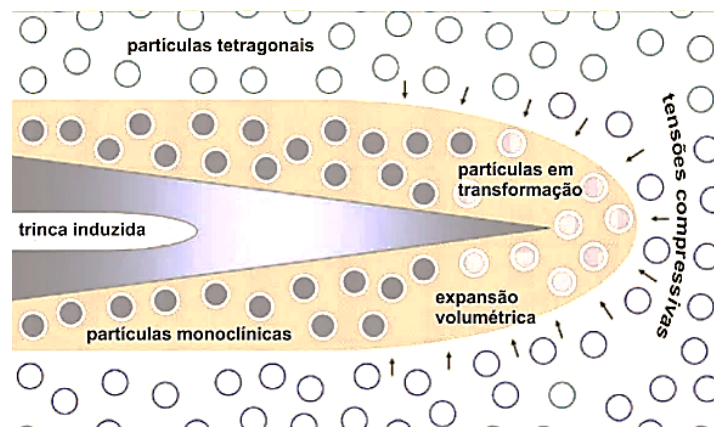
óxidos (MgO, CaO, CeO<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>O<sub>2</sub> e terras raras), as fases cúbica e tetragonal podem ser parcialmente ou totalmente estabilizadas, possibilitando a obtenção de propriedades mecânicas necessárias [9,93].

A transformação martensítica ocorre por processo sem difusão. É um caso onde a quantidade transformação não depende do tempo. Para uma dada temperatura, a fração da fase original se transforma rapidamente. É termodinamicamente reversível a uma temperatura de 1174° C. A mudança das posições atômicas ocorre bruscamente, havendo uma histerese térmica entre ciclos de resfriamento e aquecimento. A transformação ocorre no início do ciclo de resfriamento. A temperatura de transformação martensítica está entre 950° e 850° C para os monocristais de ZrO<sub>2</sub> ou corpos densos de zircônia policristalina, onde as influências são: tamanho, formato e localização (inter e intragranular), das partículas de zircônia [30,93].

Uma propriedade do sistema Y<sub>3</sub>O<sub>2</sub> em matriz de ZrO<sub>2</sub> é o decréscimo da temperatura de transformação (t→m) com o aumento de ítria (eutetóide a 4,6% mol). Portanto, as partículas maiores de zircônia estabilizada podem ficar retidas na forma tetragonal metaestável. Este fato também acontece em sistema ZrO<sub>2</sub> – CeO<sub>2</sub>, porém não ocorre nos sistemas ZrO<sub>2</sub> – MgO e ZrO<sub>2</sub> – CaO [30,93,94] . A estabilização da fase tetragonal pode ser afetada pelo tamanho da partícula e módulo de elasticidade.

### **2.2.9. Mecanismo de Tenacificação, Aumento de Tenacificação Induzida por Tensão e Tensões Superficiais Compressivas**

Quando submetido a uma tensão a zircônia tetragonal metaestável pode sofrer uma transformação martensítica induzida por tensão para a fase monoclinica, termodinamicamente estável [26,84,88,90–92]. A transformação de fase tetragonal – monoclinica é seguida por um aumento de volume de 4,5%, provocando tensões compressivas nas regiões próximas à extremidade da trinca tendendo a promover seu fechamento, dificultando o crescimento da mesma. Sendo assim, a energia associada à propagação da trinca é parcialmente dissipada pelas transformações martensíticas que geram tensões compressivas motivadas pelo aumento volumétrico, num mecanismo conhecido como tenacificação por transformação induzida por tensão, conforme mostrado na **Figura 7** [26,84,88,89,91,92].



**Figura 7** - Mecanismo de tenacificação por transformação induzida por tensão[88].

Com o aumento volumétrico causado pela transformação, se forma um campo de tensões ao redor da partícula transformada que pode ser suficiente para ultrapassar o limite de elasticidade, causando à formação de microtrincas nos contornos de grãos da fase monoclinica. Entretanto, as microtrincas também podem trabalhar como mecanismo reforçador, pois tem capacidade de defletir a propagação das trincas em sua ponta, absorvendo parte de sua energia, podendo trazer um acréscimo na tenacidade, isto dependendo do tamanho crítico do grão de zircônia. [26,84,89,91].

### 2.3. Metalurgia do Pó

A metalurgia ou tecnologia do pó pode ser definida como um processo de fabricação que se dedica à produção de peças a partir de pós metálicos e não metálicos. Pesquisas arqueológicas indicam que o ser humano já fabricava ferramentas e armas há cerca de 6000 anos a. C., e somente no século 19 começaram o desenvolvimento da metalurgia do pó [95,96]. Segundo Oliveira (2019)[95,96], são diversas técnicas para a obtenção de pós, tanto metálicos como cerâmicos. Estas técnicas levam a diversas formas, tamanhos e distribuições granulométricas e demais características, sendo imprescindível o domínio do processo de obtenção e caracterização dos pós para se chegar a peça final que atenda diversos requisitos na engenharia. Portanto, a caracterização consiste na utilização de métodos e técnicas (difratometria de raios – x, microscopia eletrônica de varredura, granulometria, etc.) para se determinar condições e características dos pós tais como tamanho e forma de partícula, superfície específica, densidade, etc.



### **2.3.1. Processamento de Materiais Cerâmicos**

Em sua maioria os materiais cerâmicos têm elevado ponto de fusão. A plasticidade necessária para sua conformação é obtida antes da queima, por meio de misturas das matérias primas em pó com um líquido. Utiliza-se na compactação a tecnologia da metalurgia do pó que baseia – se na prensagem de pós em moldes metálicos e consolidação da peça por aquecimento controlado, visando obter-se um produto com a forma desejada, bom acabamento superficial, composição química e propriedades mecânicas mais controladas. Este processo envolve quatro etapas fundamentais: a obtenção, mistura, compactação e a sinterização dos pós [97].

Possuem uma densidade relativamente baixa, quando são comparados com os metais, o que traz um interesse para aplicações de alta tecnologia. A dureza alta e a reduzida deformação são propriedades que excluem a possibilidades do uso da fundição, forjamento e usinagem. Os pós cerâmicos são, usualmente, sintetizados e posteriormente pré-compactados, onde é conferida uma densidade a verde. São em seguida, sinterizados, promovendo assim, a sua consolidação final [98,99].

### **2.3.2. Compactação**

É parte do processamento de cerâmicas com o objetivo de aproximação das partículas visando aumentar o número de contatos entre as mesmas, reduzindo a porosidade inicial do compactado. Baixas pressões de compactação podem acarretar problemas na densidade final. Da mesma forma elevadas pressões podem gerar defeitos como delaminação superficial ou trincas no compactado [44].

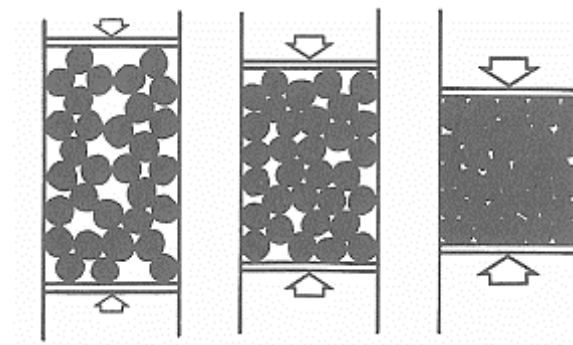
### **2.3.3. Compactação por Prensagem Uniaxial**

É comum o uso da compactação por prensagem uniaxial devido a sua economia. A conformação de um pó em um molde, normalmente metálico de alta resistência a deformação plástica, é realizada pela aplicação de uma carga compressiva através de

pistão, ou por dupla ação dos pistões. Entretanto, são necessários alguns cuidados para evitar problemas durante a sinterização, tais como[44]:

- Distribuição homogênea do pó ao preencher o molde;
- Aplicação adequada da pressão;
- Remoção do compactado sem danificar a peça;

Uma das vantagens da prensagem uniaxial é o controle dimensional mais eficiente, sendo que as paredes da matriz são fixas. Para uma melhora no resultado de massa específica à verde, pode – se adicionar lubrificantes aos pós, diminuindo os efeitos do atrito entre as partículas e as paredes da matriz. Quando é trabalhado este tipo de compactação ocorrem alguns mecanismos típicos que podem variar com o tipo de material. São eles: rearranjo e reorientação, deformação plástica e fragmentação quando associado a materiais frágeis como as cerâmicas. Devido a uma aplicação de pressão baixa, o aumento densidade é o resultado do rearranjo das partículas até um limite, no qual acontece o empacotamento máximo dos pós, que dependerá do formato das partículas. A **Figura 8** exemplifica um processo de compactação uniaxial a frio German, 1998 *apud* Grossi, 2016 [100].



**Figura 8** - Compactação Uniaxial a Frio [101].

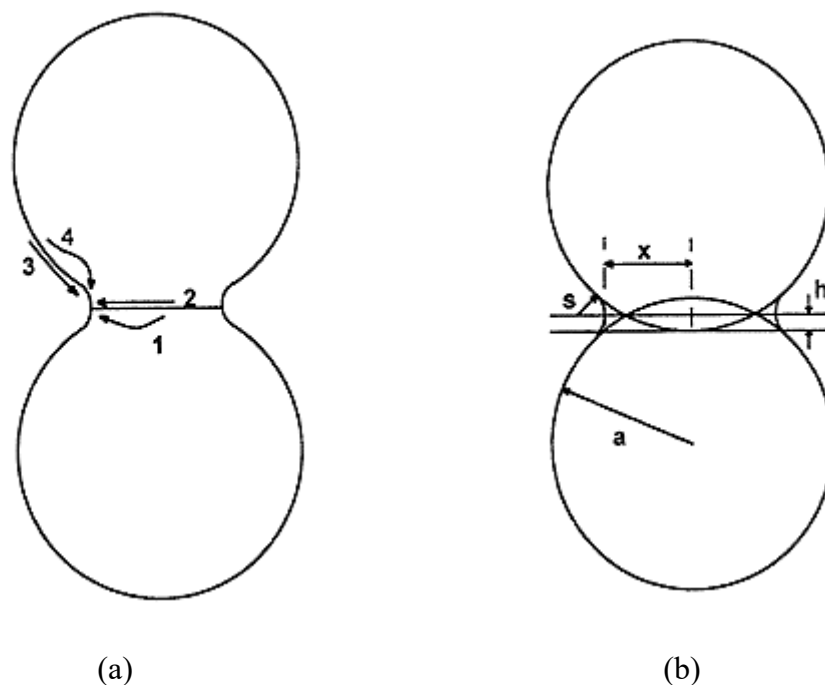
#### 2.3.4. Sinterização

É o processo térmico que irá realizar a união entre as partículas do compactado, que é transformado em corpos sólidos por mecanismo de transporte atômico difusional. A amostra adquire resistência mecânica, dureza e densidade adequadas através da ligação das partículas nas regiões de contato [100]. A sinterização acontece a temperaturas abaixo

do ponto de fusão do material cerâmico. Quando realizada em componentes no estado sólido, é chamada de sinterização via fase sólida [44]. Baixa porosidade é requerida para obtenção de certas propriedades tais como condutividade térmica, translucidez e alta resistência mecânica. Alta porosidade é necessária para melhoria da permeabilidade.

### 2.3.5. Sinterização via Fase Sólida

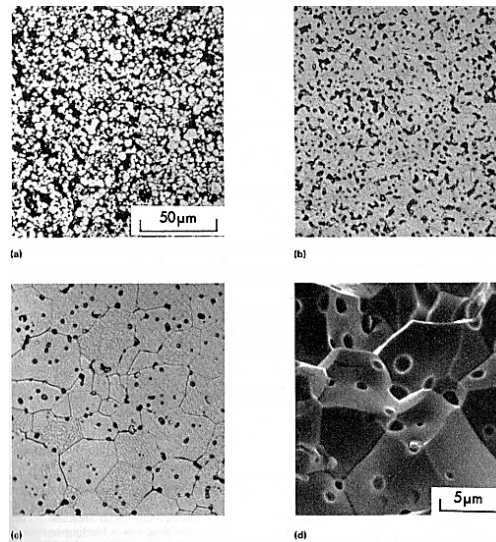
Sinterização por fase sólida é um processo complexo. No sistema de fase sólida costuma – se analisar o efeito do calor sobre duas partículas em contato, pela formação de um pescoço, gerando uma interface, com conseqüente diminuição da área superficial, como descrito pela **Figura 9**. O material é transportado sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. Existem diversas formas de transporte de material: por fluxo viscoso, que é o caso de vidros e demais materiais amorfos. Nos cristalinos, submetidos a pressão, o transporte de massa ocorre por difusão atômica ou por transporte de vapor. Em todos os casos, o material é transferido para a região de contato entre partículas vizinhas [102,103].



**Figura 9** - Sinterização de um sistema de duas partículas esféricas. (a) crescimento de pescoço e mecanismos de difusão: (1) do contorno de grão, por volume; (2) do contorno de grão, pelo contorno de grão; (3) da superfície, pela superfície e (4) da superfície, pelo volume. (b)

crescimento de pescoço com aproximação de centro e parâmetros representativos:  $a$  é o raio da partícula;  $h$  o parâmetro de aproximação;  $x$  e  $s$ , os raios principais de curvatura do pescoço [104].

Sendo assim, o processo de sinterização pode ser dividido em três estágios principais conforme a **Figura 10**:



**Figura 10** - Representação esquemática dos estágios do processo de sinterização: a) Amostra a verde b) estágio inicial; c) estágio intermediário; d) estágio final [105].

I. Estágio inicial: formação de ligação entre as partículas devido ao contato entre elas através de difusão atômica. Sendo assim, a matéria se torna contínua na região dos contatos. Não são observadas movimentações significativas das partículas.

II. Estágio intermediário: Aos poucos as partículas vão se aproximando perdendo suas identidades. Ressalta – se o crescimento dos grãos, sendo caracterizado pela densificação e conseqüente contração volumétrica e aumento das propriedades mecânicas.

III. Estágio Final: Acontece o arredondamento e isolamento dos poros pequenos e no crescimento dos poros maiores, contribuindo para a redução da energia livre do sistema.

### 2.3.6. Sinterização via Fase Líquida

Sinterização em fase líquida é uma técnica de consolidação de pós compactados contendo mais de um componente, ocorrendo a uma temperatura acima da linha sólidas

de um deles e com presença de uma fase líquida. A fase líquida pode ser originada da fusão de um elemento ou da formação de uma fase com baixo ponto de fusão [106]. Essa formação de fase líquida no processo da sinterização é eficaz para acelerar o processo. A velocidade alta na movimentação atômica promove períodos curtos de sinterização se comparados com o processo sem formação de fase líquida. Também incrementa a densidade final, uma vez que durante o processo, grãos sólidos coexistem com um líquido molhante [107].

A sinterização com fase líquida permanente pode ser separada em três partes [107–109]:

I. Rearranjo primário: rearranjo das partículas por penetração do líquido no esqueleto sólido devido a forças capilares;

II. Dissolução e reprecipitação: acontece a dissolução de átomos em pontos de raio de curvatura côncavo. Esse fenômeno é controlado pelo processo de difusão dentro da fase líquida. Também ocorre o arredondamento das partículas e o crescimento de grão;

III. Sinterização no estado sólido: ocorre coalescência de partículas e poros, crescimento de grãos e contatos com um pouco de densificação;

Quando comparado com a sinterização via fase sólida, a presença da fase líquida gera aumento da densificação através do aumento do rearranjo das partículas sólidas e aumento de transporte de massa líquido. A fase líquida contribui na diminuição do atrito entre as partículas. [110].

## **2.4. Fadiga**

### **2.4.1. Histórico e Definições**

A fadiga de um material é considerada como uma falha mecânica, apresentada em elementos e componentes que estão sob ciclos de tensão e deformação. O estudo deste fenômeno é de suma importância devido ao material, em algumas circunstâncias, sofrer a falha em um nível de tensão inferior ao limite de resistência a tração ou ao escoamento. Com isso, a necessidade de previsão e prevenção das falhas ocorridas por fadiga gerou pesquisas, trazendo modelos confiáveis na estimativa da resistência à fadiga de um componente estrutural. É fundamental que as peças dinamicamente carregadas sejam

projetadas para minimizar a concentração de tensões. A causa deste efeito é a tensão aplicada com esforços repetidos (ciclos), por um período de tempo, tendo um valor de tensão média nula ou não, o que acaba resultando na iniciação e propagação de trincas, levando a ruptura do material ou elemento[111]. A palavra fadiga, origina – se do latim “*fatigare*”, que se associa ao cansaço humano, alcançando aceitação na engenharia para o dano e falha dos materiais sob o efeito de carregamentos repetitivos (cíclicos)[112], sendo o termo utilizado pela primeira vez por Poncelet no ano de 1839.[130,132,133–140].

Conforme relatado por Hernández [116], a fadiga constitui – se num fenômeno extremamente aleatório do ponto de vista de previsibilidade, devido aos vários fatores ainda não suficientemente conhecidos, tais como as complexas condições de carregamento .

A Tabela 7 apresenta alguns trabalhos relacionados ao estudo da fadiga:

**Tabela 7** - Cronologia das principais descobertas e realizações do estudo sobre fadiga, adaptado[113]:

Ano	Pesquisadores	Contribuições
1829	Albert	Primeiro a documentar uma falha devido a cargas repetitivas.
1837	Rankine	Discutiu a teoria da cristalização da fadiga.
1839	Poncelet	Primeiro a utilizar o termo fadiga.
1849	Stephenson	Discutiu a responsabilidade do produto associada às falhas por fadiga em eixos ferroviários.
1850	Braithwaite	Primeiro a utilizar o termo fadiga em publicação de língua inglesa e também discutiu a teoria da cristalização da fadiga.
1864	Fairbairn	Relatou os primeiros experimentos com cargas repetidas.
1871	Wöhler	Publicou os resultados de 20 anos de pesquisa sobre falhas em eixos, desenvolveu os ensaios de flexão rotativa e o diagrama S – N e definiu o limite de fadiga.
1871	Baschinger	Desenvolveu um extensômetro com espelho com uma sensibilidade igual a $10^{-6}$ e estudou a tensão – deformação inelástica.
1886	Baschinger	Propôs um “limite elástico natural” cíclico abaixo onde nunca ocorreria fadiga.
1903	Ewing/Humfrey	Descobriram linhas de deslizamento, trincas de fadiga e o crescimento da trinca até a falha, mostrando os erros da teoria da cristalização na fadiga.
1910	Bairstow	Verificou a teoria do limite elástico natural de Bauschinger e o limite de fadiga de Wöhler.

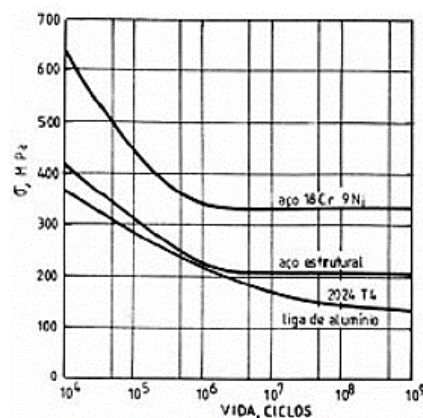
1910	Basquim	Desenvolveu a lei exponencial para testes de fadiga.
1915	Smith/Wedgewood	Separaram a componente cíclica de deformação plástica da deformação plástica total.
1921	Griffith	Desenvolveu um critério de falha e relaciona a fadiga ao crescimento da trinca.
1927	Moore/Kommers	Quantificaram os dados de fadiga de alto – ciclo para diversos materiais em “A Fadiga dos Metais”.
1930	Goodman/Sod.	Determinaram de forma independente a influência das tensões médias na fadiga.
1937	Neuber	Publicou a Equação de Neuber sobre concentração de tensão em entalhes (tradução inglesa em 1946).
1953	Peterson	Publicou “Fatores da concentração de tensão para projeto” fornecendo uma abordagem para considerar os entalhes.
1955	Coffin/Manson	Publicaram, de forma independente, a lei de fadiga de baixo ciclo baseada na deformação específica (lei de Coffin-Manson).
1961	Paris	Publicou a lei da mecânica da fratura de Paris com o crescimento de trincas na fadiga.
1973	Hashin e Rotem / Sims e Brogdon (1977)	Previram a fadiga de um compósito submetido à uma condição uniaxial de carregamento em diferentes direções.
1990	Ellyin e El Kadi	Exemplificaram que a origem da densidade energética pode ser utilizada como um critério de fadiga.
1994	Ellyin e Fawaz	Modelo capaz de prever a vida de fadiga dos materiais estabelecendo – se em diferentes direções.
1999	Philippidis e Vassilopoulos	Mostrou que o modelo de Ellyin e Fawaz é muito sensível à linha de referência e os previsíveis resultados deste modelo não são adequados para cilindros.
1999	Plumtree e Cheng	Desenvolveram um novo modelo de fadiga para compósitos que seja independentemente do nível de tensão.
2001	Plumtree e Petermann	*Ambos os modelos de Plumtree não foram capazes de prever a vida em fadiga dos carregamentos de compósitos unidirecionais na direção da fibra.
2004	Kawai	Modelo de previsão da vida em fadiga sob uma camada ortotrópica em níveis positivos e negativos de tensão e de direções arbitrárias.
2006	M.M. Shokrieh e F. Taheri-Behrooz	Este critério da falha em fadiga proporciona a capacidade de previsão de vida em fadiga para uma camada ortotrópica sob tensão-tensão e compressão-compressão de carregamento de fadiga com ângulos arbitrários das fibras.

A fadiga já foi reconhecida como uma das causas de falhas *in vivo*. Vale ressaltar que os biomateriais não são apenas metálicos, e nem são apenas aqueles usados internamente. Falhas em próteses dentárias ou próteses de joelho podem causar pequenos

incômodos. Já em válvulas cardíacas ou até mesmo em marca – passos podem levar a óbito.

#### 2.4.2. Nucleação, Propagação e Ruptura

O engenheiro Alemão August Wöhler realizou os primeiros ensaios sobre a investigação do que na época era denominada falha por fadiga, usando eixos para realização de testes em laboratório. Realizaram – se ensaios com a variação dos níveis de tensão com o tempo, traçando – se um gráfico com amplitude de tensão *versus* o número de ciclos até a falha [113]. O gráfico extraído é chamado de curva de Wöhler, ou curva S – N, conforme **Figura 11**.



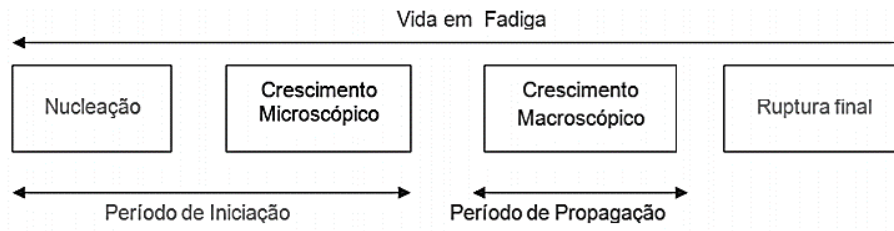
**Figura 11** - Curva Wöhler ou Curva  $\Sigma$ -N[117].

Com a revolução industrial e a construção de elementos estruturais, a análise da falha por fadiga passou a ter um maior significado [118]. Segundo Shigley [119], existem três estágios para a falha por fadiga, sendo eles:

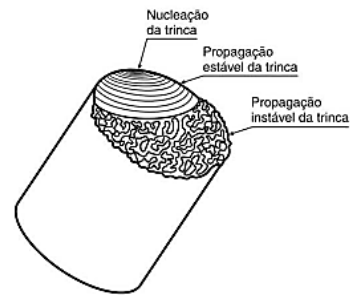
- I. Nucleação da trinca;
- II. Propagação da trinca ou crescimento macroscópico;
- III. Ruptura;

A **Figura 12** apresenta uma representação gráfica desses três estágios. Na fractografia ilustrada na Figura 13 as três etapas da fratura por fadiga podem ser observadas.





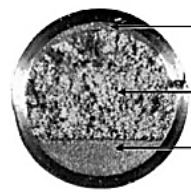
**Figura 12** - Representação Gráfica da Estrutura do Processo de Fadiga[117].



(a) Esquema das etapas do processo de fratura por fadiga



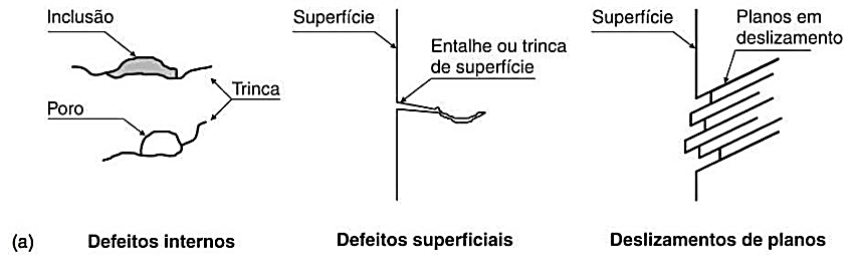
(b) Superfície de fratura por fadiga de um eixo de locomotiva (adaptado de Colpaert, 1969)



(c) Barra de aço, tamanho natural, mostrando as fases da fratura de fadiga (adaptado de Ashby, 1988)

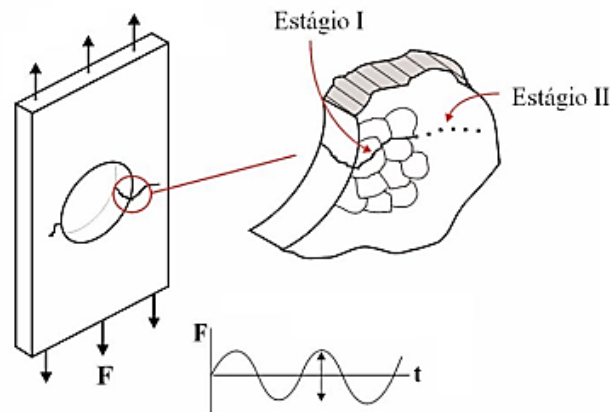
**Figura 13** - (a) Esquema da fratura por Fadiga; (b, c) macroestrutura do aspecto da fratura de fadiga [120].

Em regiões sem defeitos, as trincas podem ser nucleadas por uma concentração localizada de tensão, provocadas por deformações em bandas de deslizamentos particulares [121]. Os elementos de nucleação de trincas em componentes sujeitos a esforços cíclicos são apresentados na **Figura 14**.



**Figura 14** - Nucleação de trincas em componentes sujeitos a esforços cíclicos.

A **Figura 15** ilustra os dois mecanismos físicos atuando no processo do crescimento das trincas. Sob uma carga cíclica, planos de deslizamentos na microestrutura do grão do material se movem para frente e para trás, provocando micro extrusões e intrusões na superfície.



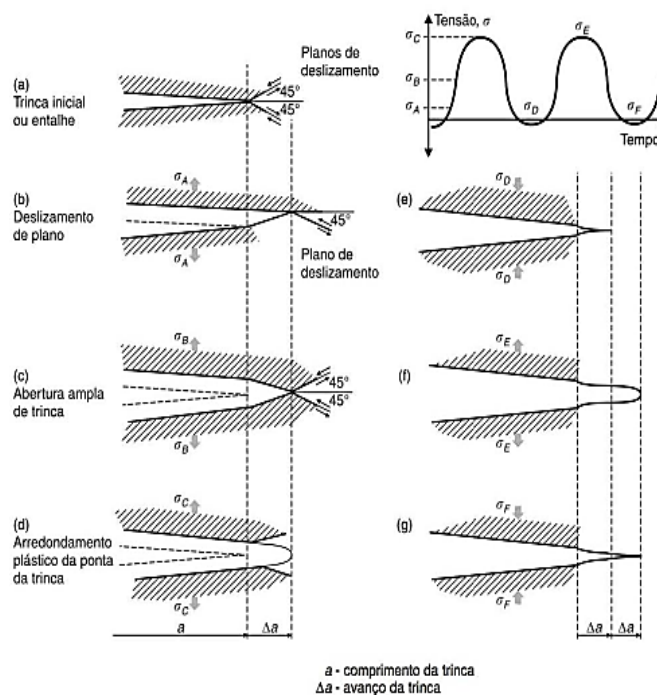
**Figura 15** - Mecanismo de Crescimento da Trinca[117].

Inicialmente a trinca é pequena, da ordem de 10 micron de altura. São consideradas trincas embrionárias, no estágio I. Quando a micro trinca no estágio I atinge as bordas do grão, o mecanismo a transfere para o grão adjacente. As micro trincas no estágio I crescem na direção do cisalhamento máximo, a 45° da direção da aplicação da carga. Ao atingir o tamanho de aproximadamente três grãos, a trinca altera seu comportamento tornando – se grande o suficiente para formar uma concentração geométrica de tensão, estágio II [117,121].

As trincas do estágio II criam, então, uma zona de tração plástica em sua extremidade e, além desse ponto, crescem na direção perpendicular ao da carga aplicada. O estágio III ocorre no ciclo de carga final, quando o material remanescente não pode

suportar as cargas, resultando em fratura rápida e repentina. Uma falha de estágio III pode ser frágil, dúctil ou uma combinação de ambas. Com bastante frequência, as marcas de praia, caso existam, e os padrões possíveis na fratura estágio III, denominados linhas de divisa, apontam para a origem das trincas iniciais [117,119,121].

Segundo Garcia [121], com a concentração local de tensão causada pelos concentradores de tensão, ocorre uma deformação plástica cíclica causada pela ação de uma tensão cíclica, mesmo com tensão nominal abaixo do limite elástico. Como consequência direta desse fenômeno, deve ocorrer uma deformação localizada, favorecendo o crescimento de uma pequena trinca. Um esboço das etapas do processo de crescimento de uma trinca é mostrado na **Figura 16**.



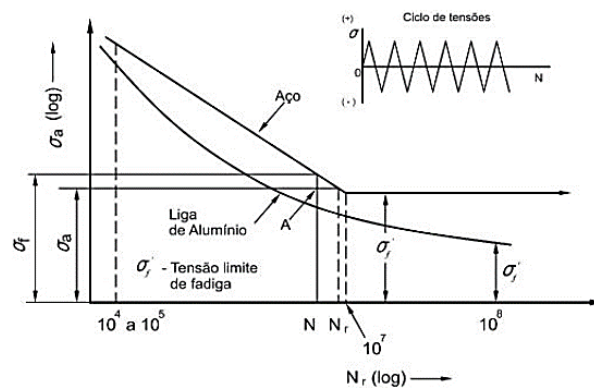
**Figura 16** - Processo de avanço de trinca por fadiga[117,121].

### 2.4.3. Determinação da Curva $\sigma$ -N

Os pontos para o levantamento da curva  $\sigma$ -N, um dos métodos mais comuns utilizados e geralmente mais simples de obtenção da curva que caracteriza a resistências à fadiga de um material, são obtidos quando realizados ensaios com corpos de prova, submetidos à determinada amplitude de tensão alternada ( $\sigma$ ) até o momento da ocorrência da falha, depois de certa quantidade de ciclos (N). Como qualquer outra propriedade mecânica, as propriedades dos materiais sujeitos a fadiga podem ser determinadas por

ensaios de laboratório. Na construção da curva  $\sigma$ - $N$  ou curva de Wöhler, o eixo das abscissas representa o número de ciclos, que usualmente é colocado em escala logarítmica, pois facilita a comparação dos dados entre curvas de diversos materiais, além de reduzir o tamanho da escala. No eixo das ordenadas são colocados os níveis de tensão que foram experimentados [122]. Os corpos de prova são inicialmente submetidos a ciclos de tensões com uma tensão máxima geralmente elevada, alcançando 2/3 do limite de resistência a tração do material[121].

A **Figura 17**, mostra a curva  $\sigma$ - $N$  com dois tipos de material: um aço de baixo teor de carbono e uma liga de alumínio, sob ciclo de carregamento com tensão média nula.



**Figura 17** - Representação esquemática de uma Curva S – N [123].

É possível através da **Figura 17**, observar as duas curvas com comportamentos distintos para o material ferroso e o não ferroso. No caso do aço, observa-se patamar horizontal, que representa o maior valor da amplitude de tensão alternada que ocasionará uma vida infinita. Para o caso do alumínio o mesmo não ocorre. O alumínio, assim como outros não ferrosos, não possui um limite de resistência à fadiga bem definido. Nestes casos as falhas ocorreram, independentemente dos valores da amplitude de tensão aplicadas durante o ensaio.

Com a **Figura 17**, o número de ciclos no eixo das abscissas será classificado em três regiões distintas:

I. A primeira na qual  $N_r < (10^4 \text{ a } 10^5)$ , chamada de zona de fadiga de baixo número de ciclos, como comentado no item anterior. Zona onde as deformações na peça são predominantemente plásticas. Muitos ensaios são feitos controlando a deformação

plástica ( $\epsilon - N$ ) em vez de carga ou tensão ( $S - N$ ). A fadiga de baixo ciclo possui leis de comportamento próprio;

II. Segunda região,  $10^7 > N_r > 10^4$  a  $10^5$ . Quanto maior a amplitude de tensão aplicada, menor será o número de ciclos até a falha;

III. Terceira região,  $N_r > 10^7$ . Para aços e o titânio a curva  $S - N$  torna-se horizontal a partir de um determinado limite, que funciona como assíntota da curva. Para tensões abaixo desta tensão limite, denominada limite de resistência à fadiga, o material poderá provavelmente suportar um número infinito de ciclos sem que ocorra a falha.

Com o número de ciclos até a falha do material em dado nível de tensão, é possível estabelecer a correlação entre os níveis de tensão experimentados por dado material e o número de ciclos ao qual este resiste em fadiga, em função da tensão limite de resistência à fadiga do material por meio da ( 1):

$$\sigma_a = \sigma'_f (2 \cdot N_f)^b \quad (1)$$

Onde,

- $b$  é o expoente de resistência à fadiga (ou expoente de Basquim), é obtido a partir de ensaios uniaxiais em corpos de prova não entalhados;
- $N_f$  é o número de ciclos até a falha do material em certo nível de amplitude de tensão  $\sigma_a$ ;
- $\sigma'_f$  é a tensão limite de resistência à fadiga;

Por meio de dados experimentais de ensaios e fadiga uniaxial, é possível gerar um gráfico  $\sigma$ - $N$  em escala log – linear, onde a relação  $\sigma$ - $N$  usualmente adotada pela Equação ( 2):

$$\sigma_a = A \cdot (N_f)^b \quad (2)$$

Onde os parâmetros  $A$  e  $B$  referem-se a constantes do material e são obtidos após geradas curvas experimentais.

#### 2.4.4. Número de Ensaios

Devido a dispersão encontrada nos ensaios de vida em fadiga, somente a curva  $\sigma - N$  não é suficiente para análise de fadiga e projeto. Sendo assim, a estatística do

fenômeno tem que ser considerada. Diversas análises foram apresentados por diferentes autores [124–128].

A norma E 739 da ASTM [123] recomenda que mais de um CP seja ensaiado para cada nível de tensão, para estimar a variabilidade de testes replicados e a distribuição da vida à fadiga. A quantidade mínima de CPs requeridos depende do objetivo do ensaio que se deseja conduzir, sendo de 6 a 12 para gerar a curva  $\sigma - N$  para testes preliminares, pesquisas exploratórias e ensaios de componentes. Para um projeto seguro e dados confiáveis, recomenda – se usar de 12 a 24, como mostrado na **Tabela 8**.

**Tabela 8** - Número Mínimo de Espécimes (ASTM E739)[123], adaptado.

<b>Tipo de Ensaio</b>	<b>Nº mínimo de Espécimes</b>
Preliminares e exploratórios (Pesquisa e ensaios para desenvolvimento).	6 a 12
Testes de pesquisa e desenvolvimento de componentes e espécimes	6 a 12
Dados Admissíveis para Projeto	12 a 24
Dados de confiabilidade	12 a 24

O percentual mínimo de replicação indica a porção do número de corpos de provas (CP's) ensaiados que devem ser usados para determinar uma estimativa da variabilidade dos testes replicados. Sendo baseado no número de níveis de tensão ( $i$ ), e no tamanho da amostra ( $n$ ), e é dado pela Equação (3):

$$P_r = 100 \cdot \left(1 - \frac{i}{n}\right) \quad (3)$$

Os percentuais recomendados pela ASTM E739 [123], são de 17 a 33% para os ensaios preliminares e pesquisa exploratórias, 33 a 50% para desenvolvimento de ensaios e espécimes, 50 e 75% para projetos e 75 a 88%, no mínimo, para dados mais confiáveis e seguros, como exemplificado pela **Tabela 9**.

**Tabela 9** - Replicações Mínimas (ASTM E739)[123], adaptado.

<b>Tipo de Ensaio</b>	<b>Percentual Mínimo de Replicações</b>
Preliminares e exploratórios (Pesquisa e ensaios para desenvolvimento).	17 a 33%
Testes de pesquisa e desenvolvimento de componentes e espécimes	33 a 50%
Dados Admissíveis para Projeto	50 a 75%
Dados de confiabilidade	75 a 88%

#### **2.4.5. Métodos de Previsão da Vida em Fadiga**

Os ensaios de resistência a fadiga não podem ser aplicados em todos projetos. Em grande parte das aplicações, o projeto de vida exige que sejam consideradas as cargas previstas em serviço e os materiais empregados nos componentes. Assim, parte – se do uso de critérios para que se evite a falhar ou opere dentro de um limite de segurança, ou seja, o componente é substituído antes da ocorrência de falha[117]. A previsão de vida do elemento/componente sob esforços cíclicos (fadiga) exemplifica três métodos de previsão da vida, que estão baseados nos dois principais critérios para o projeto em fadiga:

- i. Projetos para vida segura (método  $\sigma - N$  e  $\varepsilon - N$ );
- ii. Projeto para Falha Segura (Método da mecânica de fratura linear elástica);

#### **2.4.6. Método Tensão versus Número de Ciclos ( $\sigma - N$ )**

O método utiliza as tensões nominais na região do componente em análise. Onde a tensão nominal que resiste aos carregamentos cíclicos é determinada levando em consideração as tensões medias e usando ajustes para os efeitos de concentradores de tensão. Assim é chamada de abordagem baseada em tensões que atuam no regime elástico do material.

Perturbações ou excitações são caracterizadas por baixas cargas e altos ciclos. A definição de alto número de ciclo é dependente do material utilizado. Em geral tem como referência à ordem de milhões de ciclos. Como exemplo em metais é da ordem de  $10^5$  ciclos [129], o fenômeno usualmente chamado de “*fadiga de alto ciclo* ou *fadiga controlada por tensão*”, baseado na metodologia de Wöhler. É mais simples de ser aplicado, mas mostra – se inadequado para fadiga de baixo ciclo onde os componentes apresentam áreas de plasticidade.

#### 2.4.7. Efeito da Tensão Média

Em situações de projeto em sua grande maioria, as análises dos carregamentos apresentam um valor de tensão média que pode ser nula, em torno do qual a carga é cíclica. Havendo a presença de tensão diferente de zero, ocorrerá uma alteração na resistência em fadiga do material. Devido a isso, o entendimento do efeito da tensão média em um componente é muito importante para que se possa estimar a resistência em fadiga. [114,117].

#### 2.4.8. Método da Escada Modificado

O método da escada modificado é uma variação do método da escada original e é utilizado quando o número de CP é limitado. Ele é um método proposto pelo CIMAC (Conselho Internacional de Máquinas de Combustão) e pode ser encontrado na norma IACS UR M53.

Com algumas mudanças em relação ao método original, o valor de tensão inicial deve estar um pouco abaixo do valor de tensão estimado para o limite de fadiga. Portanto, após um CP ser conduzido a um teste, o mesmo deve ser reutilizado com uma tensão acima da anterior incrementada caso não tenha ocorrido a falha. Caso ocorra falha, um novo CP é utilizado com dois níveis abaixo da falha anterior.

Sendo assim, quando se tem um número limitado de CPs, o método da escada modificado é de suma importância devido a sua metodologia. Pode ser usado em diferentes razões de tensão e de diferentes modos de aplicação de carga, por exemplo, em tração – compressão, torção e flexão [21,130].

O método consiste em primeiro aplicar um nível de amplitude de tensão que é discretamente menor que o limite de fadiga do material. Assim, se o número  $N_e$  de ciclos passar sem haver falha, diz – se que o *run – out* foi atingido. Pode-se dessa forma aumentar a amplitude de tensão em um incremento em relação ao nível anterior. Efetua-se esse procedimento com o mesmo CP até que a primeira falha ocorra. Após essa primeira parte, quando ocorrer a falha, o próximo CP deve ser ensaiado com dois níveis de tensão abaixo em relação ao que sofreu com a falha. É recomendado que o incremento seja igual ou inferior a 5% do limite de fadiga inicialmente estimado [22,130].

Para o cálculo da média e desvio padrão amostrais da amplitude de tensão correspondente ao limite de fadiga no teste são usadas as equações (4 e (5. Para o cálculo



da média amostral pelo método da escada convencional quando o número de falhas é maior que o número de *run – outs*, é utilizada (5, Se não, em vez de subtrair o termo  $\frac{1}{2}$  deve-se soma – lo. Para o método da escada modificado o número de falhas e *run – outs* é sempre igual, usando – se a (6, uma vez que é mais conservativa.

$$\bar{\sigma}_0 = \sigma_{0min} + d \left( \frac{A}{F} + \frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

$$\bar{\sigma}_0 = \sigma_{0min} + d \left( \frac{A}{F} - \frac{1}{2} \right) \quad (5)$$

$$s = 1,62d \left( \frac{FB - A^2}{F^2} + 0,029 \right) \quad (6)$$

Onde,

- $\sigma_{0min}$  – menor valor de amplitude de tensão em que ocorreu falha;
- $d$  – Nível do incremento escolhido;

F, A e B são calculados de acordo com as seguintes (7 a (9:

$$F = \sum f_i \quad (7)$$

$$A = \sum i f_i \quad (8)$$

$$B = \sum i^2 f_i \quad (9)$$

Onde,

- $i$  – é o índice que enumera os níveis de amplitude de tensão que causaram falhas;
- $f_i$  – é o úmero de amostras que passaram por essa amplitude de tensão.

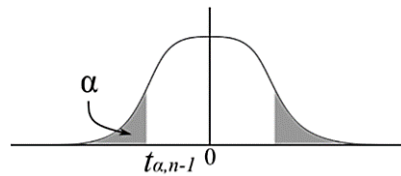
Fazendo-se o cálculo da média e desvio padrão, deve-se realizar a conferência de duas condições para a validação dos experimentos. Sendo elas não satisfeitas, é necessário realizar os testes novamente. Condições essas apresentadas pelas equações(10 e 11:

$$\frac{BF - A^2}{F^2} > 0,3 \quad (10)$$

$$0,5s < d < 1,5s \quad (11)$$

Sabe-se que o valor da média da amplitude de tensão segue uma distribuição t – Student, que é simétrica em relação à média, como o indicado pela **Figura 18**. Portanto, é possível corrigi–lô para assegurar–se com uma confiança de 90%, o que significa que

90% das médias amostrais de testes repetidos estarão acima do valor calculado com o nível de confiança escolhido.

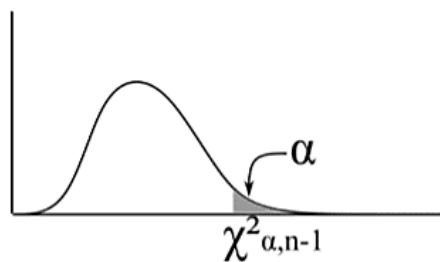


**Figura 18** - Distribuição de t – Student [21].

Este valor da média corrigido estatisticamente pode ser calculado pela (12, onde X% é a confiança desejada e n é o número de amostras.

$$\sigma_{0_{X\%}} = \bar{\sigma}_0 - t_{\alpha, n-1} \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (12)$$

O desvio padrão corrigido por uma confiança de X%, possui um distribuição chi-Quadrada, como exemplificado pela **Figura 19**. Neste caso, o nível de confiança é usado para assegurar – se que os novos testes terão desvio padrão abaixo do limite superior do desvio padrão amostral corrigido estatisticamente pela distribuição chi-Quadrada.



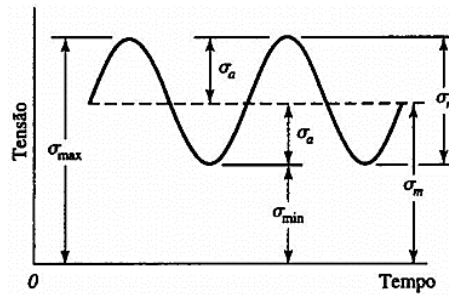
**Figura 19** - Distribuição chi – Quadrada [21].

Assim sendo, o outro valor de desvio padrão corrigido estatisticamente deve ser calculado pela Equação (12

#### 2.4.9. Efeito da Tensão Média sobre a Vida em Fadiga

Como mencionado anteriormente, diversos dados de fadiga disponíveis na literatura, em sua maioria possui o efeito da tensão média igual a zero. Portanto, existem outras aplicações onde a tensão média é diferente de zero, e a presença de um componente de tensão média tem efeito significativo no comportamento à fadiga dos materiais [118,131].

A Figura 20, exemplifica um ciclo de fadiga senoidal com tensão média diferente de zero. As variáveis são definidas de acordo com as Equações (13 a (18.



**Figura 20** - Exemplo de um ciclo de fadiga com tensão média diferente de zero[118].

Faixa de tensão	$\Delta\sigma = \sigma_{\text{máx}} - \sigma_{\text{mín}}$	(13)
-----------------	--	------

Tensão Alternada	$\sigma_{\text{alt}} = \frac{\sigma_{\text{máx}} - \sigma_{\text{mín}}}{2}$	(14)
------------------	---	------

Tensão Média	$\sigma_m = \frac{\sigma_{\text{máx}} + \sigma_{\text{mín}}}{2}$	(15)
--------------	--	------

Tensão Máxima	$\sigma_{\text{máx}} = \sigma_m + \sigma_{\text{alt}}$	(16)
---------------	--	------

Tensão Mínima	$\sigma_{\text{mín}} = \sigma_m - \sigma_{\text{alt}}$	(17)
---------------	--	------

Razão de Tensões	$R = \frac{\sigma_{\text{mín}}}{\sigma_{\text{máx}}}$	(18)
------------------	---	------

Goodman, no início do século XX, conforme descrito na Tabela 7, executou os primeiros ensaios relacionados com a tensão média nas propriedades à fadiga do material. Outras teorias surgiram para poder entender matematicamente os resultados experimentais deste fenômeno, como Gerber e Soderberg. Modelos que relacionam a amplitude de tensão e a tensão média nos experimentos, estabelecendo limites onde um componente poderia atuar sem que houvesse à falha por fadiga após um determinado número de ciclos. Conforme exemplificado pelas Equações (19 a (21:

Goodman	$\sigma_{\text{ar}} = \frac{\sigma_{\text{alt}}}{1 - \frac{\sigma_m}{\sigma_{\text{us}}}}$	(19)
---------	--	------

Gerber	$\sigma_{\text{ar}} = \frac{\sigma_{\text{alt}}}{1 - \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{\text{us}}}\right)^2}$	(20)
--------	---	------

Soderberg	$\sigma_{\text{ar}} = \frac{\sigma_{\text{alt}}}{1 - \frac{\sigma_m}{\sigma_y}}$	(21)
-----------	--	------

onde,

- $\sigma_{ar}$  - limite de resistência à fadiga para uma tensão média igual a zero;
- $\sigma_m$  - tensão média normal;
- $\sigma_y$  - limite de escoamento;
- $\sigma_{us}$  - limite de resistência à tração;
- $\sigma_{atl}$  - tensão alternada.

Surgiram posteriormente outros métodos, que relacionaram a vida constante para estimar o efeito da tensão média, como Morrow e Smith, Watson e Topper.

#### **2.4.10. Fadiga em Cerâmicas**

Materiais cerâmicos quando utilizados como componentes estruturais são quando normalmente expostos a cargas repetitivas de formas variadas [132]. Geralmente os materiais cerâmicos apresentam altos valores de dureza, módulo de elasticidade, mas baixa tenacidade à fratura e a falha por fadiga acontece em cargas muito menores que a resistência a fratura [133]. A resistência a fadiga de materiais cerâmicos é objeto de diversos estudos, existindo uma demanda por uso em implantes ortopédicos e dentários [134,135].

Devido à natureza frágil das cerâmicas, a falha por fadiga é de maneira súbita, sem o aparecimento de qualquer deformação plástica visível. Os três estágios da fadiga são a nucleação da trinca, propagação e ruptura. Entretanto, diferentemente de outros materiais, a superfície da fratura de um componente cerâmico que falhou por fadiga cíclica é similar a fratura de um componente que falhou por carregamento estático [136].

Os materiais cerâmicos possuem mecanismos diferentes de propagação de trinca quando comparados com os metais. O comportamento a fadiga de materiais cerâmicos é uma função de dois parâmetros, intrínsecos, referente aos mecanismos de degradação microestrutural. Acontece na frente da trinca e está relacionado ao seu crescimento e propagação. Mecanismos extrínsecos referem-se ao mecanismo de bloqueio das trincas. Acontecem atrás da trinca e está relacionado ao retardo do seu crescimento.

Em metais, o mecanismo de tenacificação está relacionado à atividade de discordâncias moveis e a plasticidade do material, ou seja, é basicamente intrínseco. No

entanto, os materiais cerâmicos são tenacificados por transformação e fechamento de trinças, ou seja, extrinsecamente [137].

Os materiais cerâmicos são sujeitos ao fenômeno de crescimento lento e subcrítico de trinca, chamado de *Slow Crack Growth* (SCG). O SCG ocorre devido a interação química entre o material cerâmico e o meio em que ele está inserido. Quando o material cerâmico está submetido a tensões e presença de umidade, a trinca se propaga de modo estável com uma tensão abaixo do nível crítico, provocando uma diminuição da resistência do material com o tempo [136]. Então, devido ao fenômeno de SCG em cerâmicas policristalinas, é possível acelerar os ensaios de resistência a fadiga cíclica, sem alterar significativamente os resultados. Esses resultados são válidos para cerâmicas policristalinas, não podendo ser utilizados para cerâmicas com conteúdo vítreo, pois estas são ainda mais suscetíveis ao fenômeno de SCG, sendo que quanto maiores as frequências utilizadas, maiores seriam as resistências [138].

As principais características da fadiga cíclica para materiais cerâmicos são:

- A nucleação das trinças em materiais cerâmicos está intimamente associada aos defeitos internos, oriundos do processamento.
- A morfologia da superfície de fratura é similar à do carregamento estático, onde uma quantidade de estrias esteja presente.
- A microestrutura tem efeito significativo no crescimento de trinças por fadiga, especialmente nos casos de zircônia parcialmente estabilizada.
- A taxa de crescimento das trinças é extremamente elevada com o aumento da tensão aplicada.

Fadiga em materiais cerâmicos envolve fatores importantes, como: fator microestrutural do componente, relacionado a tamanho e forma do grão, e a transformação de fase; fator do meio, para cerâmicas que oxidam na presença de outro componente; e fator mecânico referente as condições de cargas, sendo estáticas ou cíclicas [40].

## **2.5. Tensão de Flexão em Vigas**

O ensaio de flexão consiste na aplicação de uma carga crescente em determinados pontos de uma barra de geometria padronizada, a qual pode estar em condição bi – apoiada ou em engaste em suas extremidades. Mede – se o valor da carga *versus* a

deformação máxima, ou a flecha, deslocamento dos pontos de aplicação de carga, atingida na flexão. É um ensaio muito utilizado na indústria de cerâmicos devido ao fato de fornecer dados quantitativos da deformação que esses materiais podem sofrer quando estão sujeitos a carga de flexão[139].

### 2.5.1. Limitações da Teoria

Algumas limitações importantes da teoria, quando no caso de barras com carregamento axial e no problema de torção, todas as forças aplicadas a uma viga serão consideradas sem a ocorrência de choque ou impacto, admitindo com suficiente estabilidade lateral em virtude de suas proporções, ou suficientemente reforçadas na direção transversal, conforme Anexo “A”.

## 2.6. Tenacidade à Fratura

Tenacidade à fratura,  $K_{IC}$ , é uma importante propriedade dos materiais cerâmicos. Ela mede a capacidade de um material resistir à propagação de uma trinca em uma peça pré-trincada. O problema é selecionar o método adequado para produzir valores de  $K_{IC}$ , existindo vários métodos, cada um com suas particularidades [140–142].

Entretanto, a quantificação dessa propriedade é ainda motivo de discussões e debates, existindo vários métodos, alguns padronizados e outros não, além de diversas equações para seu cálculo. Os principais métodos para a determinação da tenacidade à fratura, com suas respectivas peculiaridades são encontrados na literatura [143,144]. Em materiais frágeis a sua resistência é controlada por sua microestrutura, a presença de defeitos, incluindo trincas ou defeitos na superfície da amostra a ser ensaiada. A razão para isto é a redução da ductilidade e capacidade aliviar a tensão pelo escoamento plástico nas cerâmicas [120].

Uma importante Equação é apresentada por Griffith [145], que relaciona a tensão crítica para a falha com o *módulo* de elasticidade, tamanho do defeito, e a energia da superfície da fratura, com é exemplificada pela (22 [146]).

$$\sigma_{crit} = \left( \frac{2 \cdot E \cdot \gamma_i}{\pi \cdot C} \right)^{0,5} \quad (22)$$

Onde,

- $\sigma_{crit}$  – tensão crítica;

- E – Módulo de elasticidade;
- C – Tamanho do defeito;
- $\gamma$  – energia da superfície da fratura;

Como uma medida da tensão real na ponta da trinca ou de outro defeito, usa-se o fator da intensidade de tensão (K). Para um material contendo uma trinca, carregado uniaxialmente e normal a trinca, o modo abertura da trinca (modo I),  $K_I$ , é relacionado com a tensão aplicada ao material, conforme a Equação (23).

$$K_I = \sigma \cdot Y \cdot c^{0,5} \quad (23)$$

Onde,

- Y – é um parâmetro numérico relacionado com a geometria do carregamento e formato da trinca;
- c – é o comprimento da trinca (ou metade do comprimento de uma trinca elipsoide interna);

A carga ( $\sigma_{crit}$ ) onde a falha ocorre pela rápida propagação da trinca é uma função das propriedades físicas do material, como expressado em K, e a dimensão do maior concentrador de tensão. A relação é comumente escrita como uma forma da Equação (24 de Griffith:

$$\sigma_{crit} = \frac{1}{Y} \cdot \left( \frac{2 \cdot E \cdot \gamma}{c} \right)^{0,5} \quad (24)$$

Que pode ser expresso de forma mais simples como Equação (25):

$$\sigma_{crit} = \frac{1}{Y} \cdot \frac{K_{IC}}{c^{0,5}} \quad (25)$$

em que  $K_{IC}$  para o modo tipo I, agora é o fator de intensidade de tensão crítica  $(2 \cdot E \cdot \gamma_i)^{0,5}$ . Estas equações mostram a importância da dimensão “c” do defeito que causa a fratura do material.

Na prática, os valores de tenacidade à fratura são considerados como propriedade do material, e são usados como uma medida da capacidade do material de suportar falhas, e outros danos. Quando maior o  $K_{IC}$ , uma maior tensão é necessária para causar falhas para um defeito de tamanho específico. A maioria das cerâmicas policristalinas em temperaturas ambiente possuem  $K_{IC}$  na ordem de 2 a 5 MPa.m<sup>0,5</sup>, com algumas exceções. Com a transformação t→m a zircônia pode chegar a valores de 12 MPa.m<sup>0,5</sup> ou mais.

Portanto, até mesmo esses materiais com altos valores de tenacidade ainda são muito pequenos quando comparados com os metais.

Os principais métodos existentes atualmente para a determinação da tenacidade à fratura são listados a seguir:

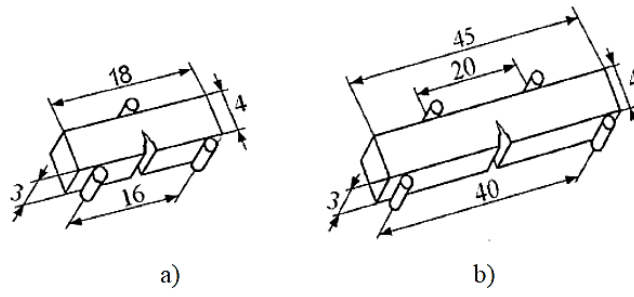
- IF – Indentation Fracture [140,147–149];
- IS – Indentation Strength [150];
- CNB – Chevron Notch Beam [151];
- SCF – Surface Crack in Flexure [152];
- SEPB – Single Edge Precracked Beam [153];
- SENB – Single Edged Notched Beam [154];
- SEVNB – Single Edge V – Notch Beam [140,153,155–157];

Os métodos IF e IS são baseados em constantes empíricas para determinar  $K_{IC}$  e são menos rigorosos sob o ponto de vista teórico da mecânica da fratura que os outros métodos. O método CN é também uma técnica com resultados confiáveis. A vantagem mais importante deste método é que não é necessário a medição do comprimento da trinca. Porém, sua desvantagem é seu difícil entalhe. Este método não é sempre bem-sucedido em obter trincas estáveis. O método CVN é um aperfeiçoamento do método CN, onde é necessário um entalhe em V com pequeno raio.

O método SEPB é uma técnica confiável para a avaliação de  $K_{IC}$ . A sua vantagem é a reprodutibilidade dos resultados em cerâmicas estruturais. O método requer uma pré – trinca decorrente de um indetador Vickers ou a partir de um entalhe. Tem como desvantagem a necessidade de visualização da frente da trinca. Uma pré – trinca pode ser difícil de ser induzida em algumas cerâmicas e  $K_{IC}$  pode ser superestimado se o material possui uma curva – R ascendente.

O método SENB **Figura 21** é largamente utilizado para determinação da tenacidade a fratura devido ao seu simples conceito, procedimento e aplicabilidade em vários materiais.

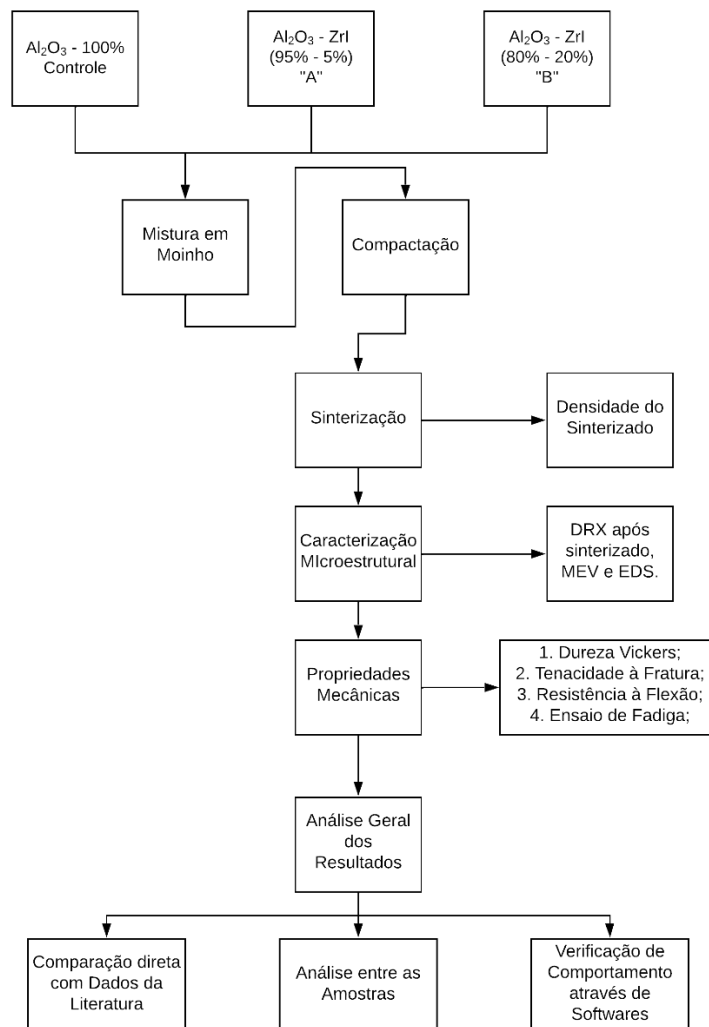




**Figura 21-** Método SEVNB: a) flexão de 3 pontos; b) flexão de 4 pontos.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas para execução do presente trabalho envolveram a mistura e homogeneização dos pós com três composições distintas (Alumina monolítica e com 5 e 20 % em peso de ZrI), prensagem uniaxial, sinterização, ensaios de microdureza, determinação da tenacidade a fratura, módulo de elasticidade dinâmico, resistência flexão e determinação do limite de resistência à fadiga em 4 pontos pelo método da escada modificado. As caracterizações envolveram análise das superfícies de fratura das amostras ensaiadas, difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. A **Figura 22** apresenta o fluxograma relativo aos procedimentos experimentais usados para execução do presente trabalho.



**Figura 22** - Fluxograma de trabalho.

### 3.1. Processamento

Neste item estão descritas as matérias primas usadas, as etapas de processamento e os métodos de caracterização utilizados neste trabalho.

### 3.2. Matérias Primas

Uma mistura de pó nanoparticulado comercial (ZirPro® Intense (Saint Gobain, França) contendo  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ - $CeO_2$ ) foi adicionada à alumina submicrométrica de alta pureza ( $Al_2O_3$  CT3000LS) em diferentes proporções. As principais características das matérias-primas são apresentadas na **Tabela 10**.

**Tabela 10** – Especificações das Matérias Primas (Dados do Fabricante).

Designação	Alumina CT3000LS (Alcoa Group, USA)	ZirPro® Intense (Saint Gobain, França)
$Al_2O_3$ (wt.%)	99,88	$25 \pm 1$
$ZrO_2$ (wt.%)	-	64,5
$CeO_2 / Y_2O_3$ (95/5) (wt.%)	-	$10,5 \pm 0,5$
$SiO_2 + Fe_2O_3 + Na_2O$ (wt.%)	<0,05	<0,06
MgO (wt.%)	0,04	-
Densidade ( $g/cm^3$ )	3,98	5,56
Tamanho médio dos Grãos ( $\mu m$ ) D50/D90	0,5 / 2,0	0,2 / 0,1

Três composições diferentes foram investigadas neste trabalho:  $Al_2O_3$  monolítico (grupo controle) e misturas de alumina contendo 5% em peso (composição A) e 20% em peso (composição B) de pó de  $ZrO_2/Al_2O_3/CeO_2$ , aqui denominado ZrI. As misturas foram homogeneizadas usando moagem de alta energia.

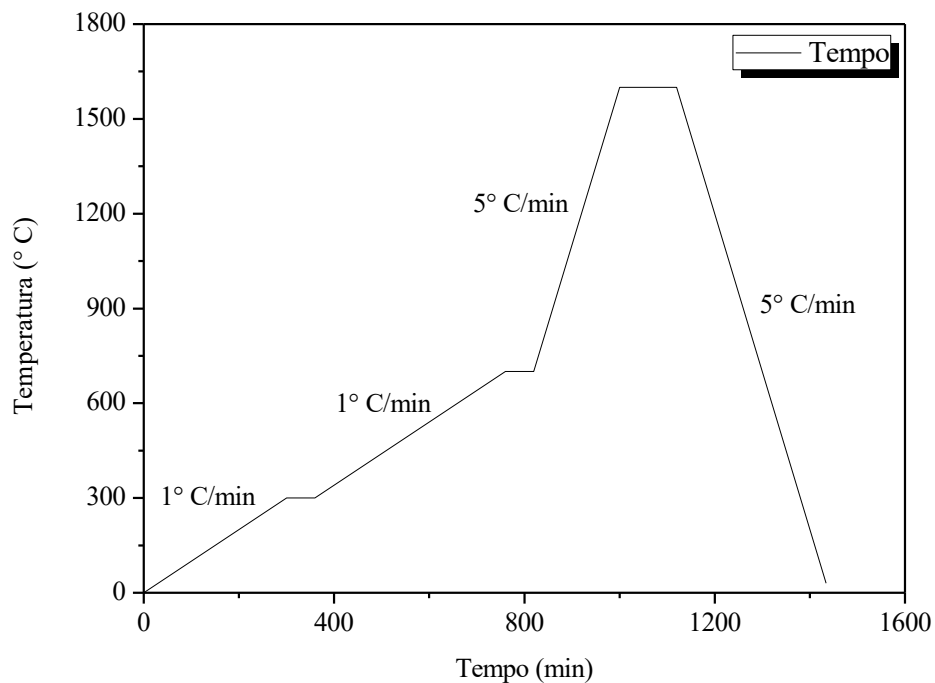
Os pós foram moídos a úmido por 60 minutos a 250 RPM, usando uma jarra de alumina de 500 mL e esferas de alumina sinterizada de  $\varnothing 10$  mm. Em todas as composições, incluindo alumina pura, foi adicionado 4% em peso de aglutinante à base de álcool polivinílico (0,04%) para auxiliar na compactação.

### 3.3. Compactação

Amostras com dimensões finais após sinterização de 45 mm x 5 mm x 5 mm (n=20/grupo) foram compactadas uniaxialmente, com ação de pistão duplo, aplicando pressão máxima de 100 MPa, por 60 s.

### 3.4. Sinterização

Os materiais foram sinterizados em um forno Naberterm P310, Alemanha, com resistores de  $\text{MoSi}_2$ . Usou-se taxa de aquecimento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $300^\circ\text{C}$  com isoterma de 1 hora, seguido de uma taxa de aquecimento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $750^\circ\text{C}$  com mais uma isoterma de 1 hora para retirada dos aditivos poliméricos e uma taxa de  $5^\circ/\text{min}$  até  $1600^\circ\text{C}$  com isoterma de 2 horas. Utilizou-se uma taxa de resfriamento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura ambiente. O ciclo térmico de sinterização está apresentado na **Figura 23**.



**Figura 23** - Representação esquemática do ciclo de sinterização.

Os corpos de prova foram colocados em um leito de sinterização de pó de alumina. Foi selecionada uma taxa de aquecimento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  no primeiro ( $300^\circ\text{C}$ ) e segundo ( $750^\circ\text{C}$ ) estágios de queima com um platô isotérmico de 60 minutos em ambos os estágios, visando eliminar o ligante orgânico de forma suave.

Entre 750°C e 1600°C, a taxa de aquecimento foi de 5°C/min, com um platô final de densificação a 1600°C de 2h (120 minutos). Após a sinterização, as amostras foram resfriadas a uma taxa de 5°C/min. As amostras sinterizadas foram polidas com lixa de Sic e com pasta de polimento diamantada na sequência de 15 µm a 3 µm. Com o objetivo de determinar a resistência à degradação hidrotérmica, amostras sinterizadas polidas de todas as composições foram submetidas ao envelhecimento em Autoclave Vitale Classe 12/21, a 132 °C, pressão 216 kPa (2,2 kgf/cm), por 4 horas acumuladas, utilizando água destilada como meio líquido.

### 3.5. Densidade Relativa

As medições das massas das amostras sinterizadas foram realizadas na Balança Eletrônica de Precisão SHIMADZU AUY220. Todas as medições foram realizadas cinco vezes, para múltiplas amostras. Os resultados da densidade dos corpos porosos (densidade aparente), foi comparado com os valores de densidades teóricas de cada composição, para analisar o sucesso do procedimento de sinterização das amostras.

A densidade relativa é calculada pela relação entre a massa específica da amostra sinterizada, obtida pelo princípio de Arquimedes e a massa específica do compósito, calculada com base na regra da mistura, tomando por base as informações fornecidas pelo fabricante. Os valores de densidades teóricas dos pós iniciais foram utilizados para o cálculo das densidades teóricas dos CP's conforme apresentado nas Tabelas **Tabela 11** e **Tabela 12**.

**Tabela 11** - Densidade teórica dos pós de partida utilizados.

Composto	Densidade teórica (g/cm <sup>3</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,90
Ce,Y – TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,56

**Tabela 12** - Densidade teórica dos compósitos.

Composição	Densidade teórica (g/cm <sup>3</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – ZrI (95%- 5%)	3,98±0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – ZrI (80%- 20%)	4,20±0,02

### 3.6. Densidade do Sinterizado

O cálculo da densidade do sinterizado foi realizado através do método de Arquimedes utilizando água destilada como líquido de imersão. Além das medições de peso, deve – se conhecer a densidade do líquido utilizado durante o procedimento, para que seja aplicada a Equação ( 26, visando a obtenção da densidade do sólido poroso.

$$\rho_p = \frac{P_s}{P_u - P_{AP}} \cdot \rho_L \quad (26)$$

Onde,

- $\rho_p$  – Densidade da amostra porosa ( $\text{g/cm}^3$ );
- $P_s$  – massa da amostra seca (g);
- $P_u$  – massa amostra úmida (g);
- $P_{AP}$  – Massa aparente da amostra porosa submersa (g);
- $\rho_L$  – Densidade do líquido ( $\text{g/cm}^3$ );

A massa seca das amostras é obtida através da pesagem destas em condições normais, sem que haja qualquer procedimento de preparo. Para a massa úmida, a amostra é previamente submergida em água, para que o líquido preencha a amostra através dos poros existentes da superfície. Para materiais altamente porosos, com porosidade aberta na superfície, o procedimento deve ocorrer de maneira que haja tempo suficiente para que o líquido penetre na amostra e preencha os vazios internos. Portanto, foram realizadas medições de amostra que ficaram submersas em água por 20 – 30 minutos e 24 horas. Foi observado que nas medições realizadas não ocorreu variação do peso das amostras com o tempo de submersão. Considerou-se 20 minutos como suficiente para preenchimento dos poros abertos a superfície das amostras. Entre cada medição de massa úmida, foi feita a secagem da umidade presente nas superfícies das amostras.

Da mesma maneira, com os resultados obtidos foram calculadas as médias com seus respectivos desvios padrões e incertezas associadas. O valor da massa específica da água foi obtido utilizando – se a Equação (27, como função da temperatura absoluta.

$$\rho_{H_2O} = 1,0017 - 0,0002315 \cdot T \quad (27)$$

### **3.7. Dureza**

O ensaio de microdureza foi realizado com microdurômetro da EmcoTest modelo DuraScan 20. Para os ensaios foram realizadas 21 indentações para cada posição, respeitando a norma ASTM C 1327 - 99 [158]. Foram usados nos ensaios carga de 2000gf com tempo de aplicação total de 15s [33,37,40,159].

### **3.8. Difratomia de Raios X**

As análises foram realizadas com intuito de determinar as fases presentes nas amostras obtidas neste trabalho. Foi usado o difratômetro Panalytical, modelo MRD – PRO disponibilizado pelo laboratório de difratometria de raios X do Instituto Militar de Engenharia (IME), utilizando-se Co-K $\alpha$ , com varredura de 20° a 80°, passo de 0,03°, potência de 40kV e corrente de 40mA. Os picos encontrados foram identificados por comparação com fichas de informação cristalográfica padrão, obtidas na base de dados de estruturas cristalográficas inorgânicas (ICSD – Instituto FIZ Karlsruhe – Leibniz). O software X'pert Highscore plus, da empresa Panalytical foi utilizado para a comparação dos padrões de difração obtidos com as fichas catalográficas de referência [33,40,159]. O refinamento da estrutura cristalina e quantificação das fases presentes foi executado com base no método de Rietveld, utilizando-se o software FullProf.

### **3.9. Determinação Módulo de Elasticidade Dinâmico**

Para a determinação do Módulo de Elasticidade (Módulo Young) e fator de amortecimento utilizou-se a técnica de excitação por impulso, com o sistema Sonelastic da empresa ATCP Engenharia Física. O modelo é o IED para módulo de vibração flexional, torsional, longitudinal e planar, com faixa de frequência entre 20 e 96 kHz e para módulos de elasticidade de 0,5 e 900 MPa. Esse equipamento capta o som emitido pelo corpo de prova submetido a um impulso mecânico e a partir dele determina as frequências naturais do material e o decaimento da vibração, obtendo-se assim o módulo de elasticidade e o amortecimento do material de acordo com a norma ASTM E1876 – 09 [160].

O ensaio Sonelastic depende da geometria e das dimensões da amostra e de acessórios, tais como o captador acústico e o sistema de pulsado, para excitação de forma automática dos CP's [161]. O aparelho foi ajustado com o modo de aquisição automático

e a análise “Single Flexural” que necessita somente dos seguintes parâmetros: frequência flexional e Razão de Poisson. Para a frequência flexional e cálculo do módulo de elasticidade são necessárias as seguintes informações: dimensões dos CP’s, massa e as frequências naturais de vibração. Para a obtenção dos dois parâmetros iniciais, utilizou-se um paquímetro eletrônico digital com faixa de medição que vai de 0 a 150mm e resolução de 0,01mm da Stainless Hardened, um micrômetro Tesa da Tesamaster que realiza medidas de até 25mm, com incerteza de 0,001mm e uma balança analítica Unibloc da Shimadzu, modelo AUY 220, com capacidade máxima de 220g e mínima de 0,1mg. Foram realizadas 10 excitações para cada corpo de prova com ambiente protegido de ruídos excessivos.

### 3.9. Ensaio de Tenacidade à Fratura

A tenacidade foi calculada a partir dos resultados do ensaio de microdureza, conforme a ASTM E1290, medindo-se o comprimento da trinca em cada vértice das indentações piramidais. Foi calculado o comprimento médio de trinca para cada umas das indentações para obtenção da tenacidade das amostras ( $K_{IC}$ ) [162].

A análise das trincas dos CP’s, foi feita através da seleção dos modelos propostos no item 2.6. Para a escolha da Equação é necessário conhecer a relação  $c/a$  obtida. A Equação proposta por Niihara é indicada para sistema de trincas Palmqvist e a Equação proposta por Anstis para sistema de trinca Half – Penny, conforme **Tabela 13**.

**Tabela 13** - Equações para o cálculo de tenacidade à fratura.

Tipo de trinca	Condição	Autor	Modelo proposto
Palmqvist	$0,25 \leq c/a \leq 2,5$	Niihara et al. (1982)	$K_{IC} = 0,084 \cdot \left(\frac{E}{HV}\right)^{0,4} \cdot [P/(a \cdot l^{1/2})]$
Half-penny	$c/a > 2,5$	Anstis, G.R. et al (1981)	$K_{IC} = 0,016 \cdot \left(\frac{E}{HV}\right)^{0,5} \cdot [P/(C^{3/2})]$

Onde,

- $K_{IC}$  – tenacidade à fratura em  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$ ;
- HV – Dureza Vickers (GPa);



- c – soma de a e l (m);
- a – semi – diagonal da impressão vickers (m);
- l – Comprimento da trinca (m);
- E – Módulo de elasticidade (GPa);
- P – Carga da indentação (MPa);

Por motivos estatísticos, foram feitas 25 indentações Vickers nas superfícies polidas com uma carga de 2000 gF (9,8N) por 30s.

### 3.10. Ensaio de Flexão

Os de testes de flexão foram realizados seguindo as orientações da norma ASTM C1161-13 [163], a qual fornece o método de teste padrão para resistência a flexão de cerâmicas avançadas a temperatura ambiente. Amostras com dimensões de 4 mm x 3 mm x 45 mm foram lixadas, polidas e testadas por flexão em 4 pontos, com espaçamento entre roletes de 40 e 20 mm e taxa de carregamento de 0,5 mm/min conforme a **Figura 24**. A fórmula padrão para encontrar a tensão em ensaio de flexão de 4 pontos está descrita na norma, sendo representada pela Equação (28).

$$\sigma = \frac{3PL}{4bd^2} \quad (28)$$

Onde:

- P – Carga de ruptura [N];
- L – Extensão externa do suporte [mm];
- b – Largura da amostra [mm];
- d – Espessura da amostra [mm];



**Figura 24** - Equipamento para ensaio de flexão de 4 pontos.

### **3.11. Ensaio de Fadiga**

Os testes de fadiga foram feitos por meio de flexão em 4 pontos, com as dimensões dos CP's e condições dos testes iguais às usadas no ensaio de flexão. O teste de flexão de quatro pontos permite resultados mais confiáveis de propriedades mecânicas estáticas ou dinâmicas do que outros testes como flexão de três pontos ou flexão biaxial (teste 3P-B), devido à configuração geométrica das amostras.

A máquina utilizada foi uma MTS Landmark da fabricante MTS System Corporation, com célula de carga de 5kN. O ensaio de fadiga foi efetuado com frequência de 15 Hz e razão  $R=0,20$ . CP's com elevada vida em fadiga tiveram os testes

interrompidos em  $2 \times 10^6$  ciclos, valor definido como *run-out*. Após ensaio de fadiga, os CP's que romperam foram preservados para obtenção de imagens da superfície de fratura no MEV. Para obter uma estimativa do limite de resistência a fadiga do material foi utilizado o método da escada modificado, apresentado no item 2.4.8. Inicialmente, foi estipulado com base na literatura [159], que o limite de resistência a fadiga de uma cerâmica é de aproximadamente 63% da tensão de resistência a tração do material. O primeiro valor de tensão a ser ensaiado foi pouco abaixo deste valor.

O objetivo do método é obter pelo menos uma falha e um *run-out* para cada um dos CP's. Se o corpo de prova sobrevivesse e chegasse ao *run-out* o nível de tensão seria aumentado em um incremento. Se ele falhar, ou seja, se o corpo de prova fraturar, o nível de tensão é reduzido em dois incrementos, de acordo com as orientações para execução do método [33,37,40,159].

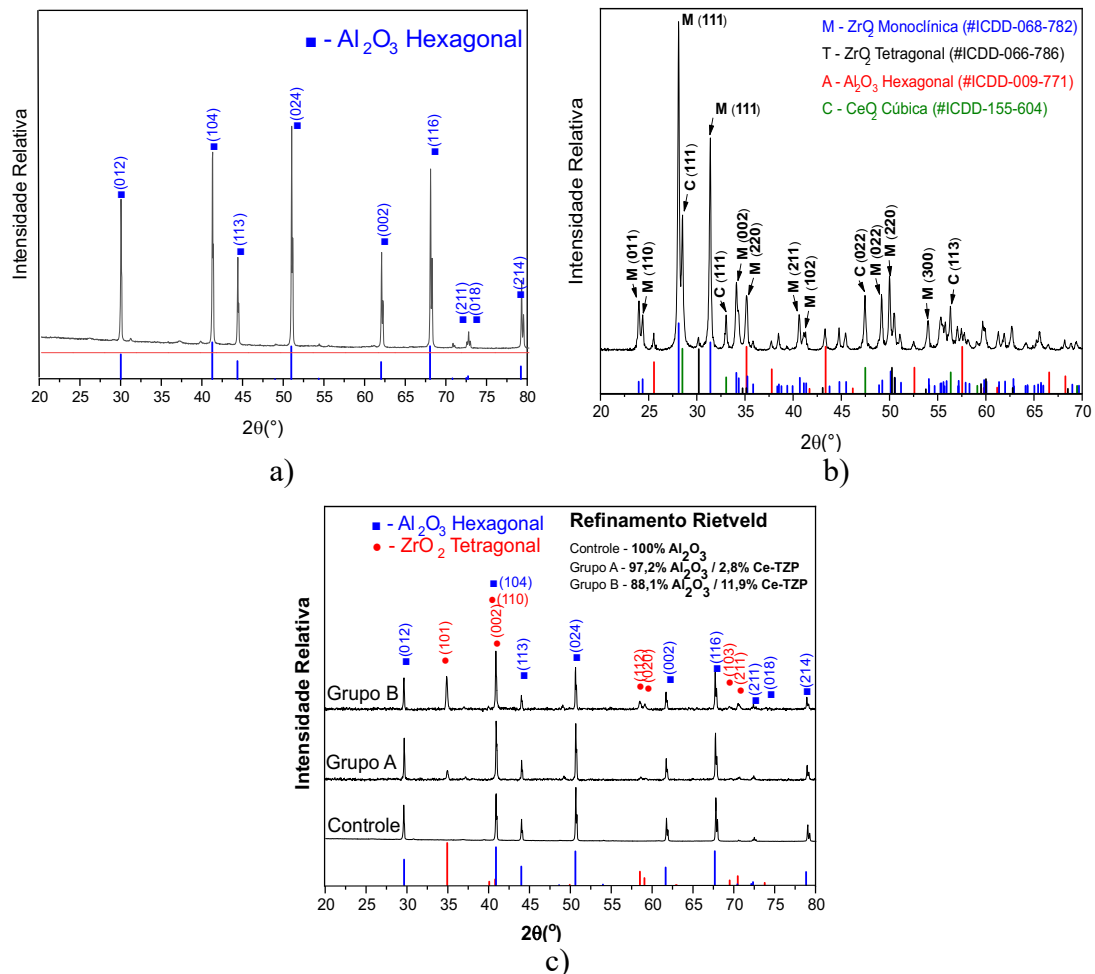
### **3.12. Microscopia**

As microestruturas das amostras sinterizadas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um microscópio JEOL JSM 7100 F. Foram realizadas deposições de filmes metálicos nas superfícies das amostras cerâmicas, por não serem condutoras no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM) do Instituto de Ciências Biológicas (IB) da Universidade de Brasília (UnB), com uso do equipamento LEICA EM SCD 500. Nesta etapa de caracterização, duas análises diferentes foram adotadas: As amostras sinterizadas foram atacadas termicamente a 1500 °C - 15 min para determinar a distribuição composicional dos grãos (software IMAGE J), e a análise fractográfica foi realizada nas superfícies de fratura das amostras submetidas a testes de fadiga.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterizações Físicas e Estruturais

Os valores de densidade obtidos para os materiais estudados indicaram densidade relativa da ordem de  $98,5\pm 0,6\%$  para o grupo de amostras compostas por alumina monolítica. A adição da mistura ZrI proporciona discretos aumentos na densificação entre os grupos de compósitos estudados, apresentando densidades relativas de  $98,6\pm 0,4\%$  e  $99,1\pm 0,7\%$  para compósitos com 5% ou 20% de adição de ZrI, respectivamente. As **Figura 25** (a) e (b) apresentam os difratogramas de raios X das matérias-primas utilizadas neste estudo, e a **Figura 25** (c) apresenta os difratogramas das diferentes composições após sinterização a  $1600^{\circ}\text{C}$ - 2h, após teste de degradação hidrotérmica, com os respectivos resultados de quantificação de fases obtidos pelo refinamento de Rietveld das amostras sinterizadas.



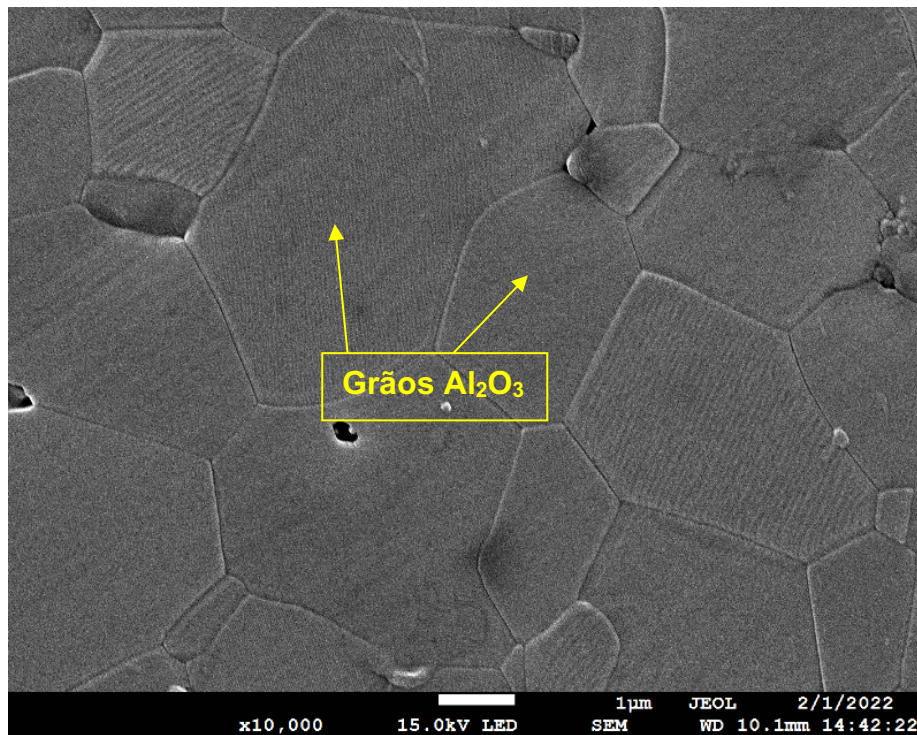
**Figura 25** – Difratomogramas de difração de raios X do pó inicial utilizado: a) pó de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b) mistura em pó ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> (ZrI); c) amostras sinterizadas a 1600 °C-2h: grupo controle (monolítico-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Grupo A (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5% em peso ZrI, Grupo B (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20% em peso ZrI).

\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hexagonal (Grupo espacial R-3c) (ICSD#9771); ZrO<sub>2</sub> Tetragonal (Grupo espacial P42/nmc) (ICSD#66786); t-ZrO<sub>2</sub>, m-ZrO<sub>2</sub> (Grupo espacial P121/c1); CeO<sub>2</sub> Cubico (Grupo espacial R-3c)

Pode-se observar no gráfico c da **Figura 25** que foi feita uma correlação obtida pelo refinamento de Rietveld entre a porcentagem de pó de ZrI adicionado em cada composição e a proporção de grãos de Ce-TZP formados na amostra sinterizada em cada caso. Assim, a composição contendo 5% em peso de pó de ZrI gerou a amostra sinterizada com 2,8% em peso de grãos de Ce-TZP. Já as amostras do grupo B (20% em peso de pó de ZrI), produziram 11,9% em peso de grãos de Ce-TZP.

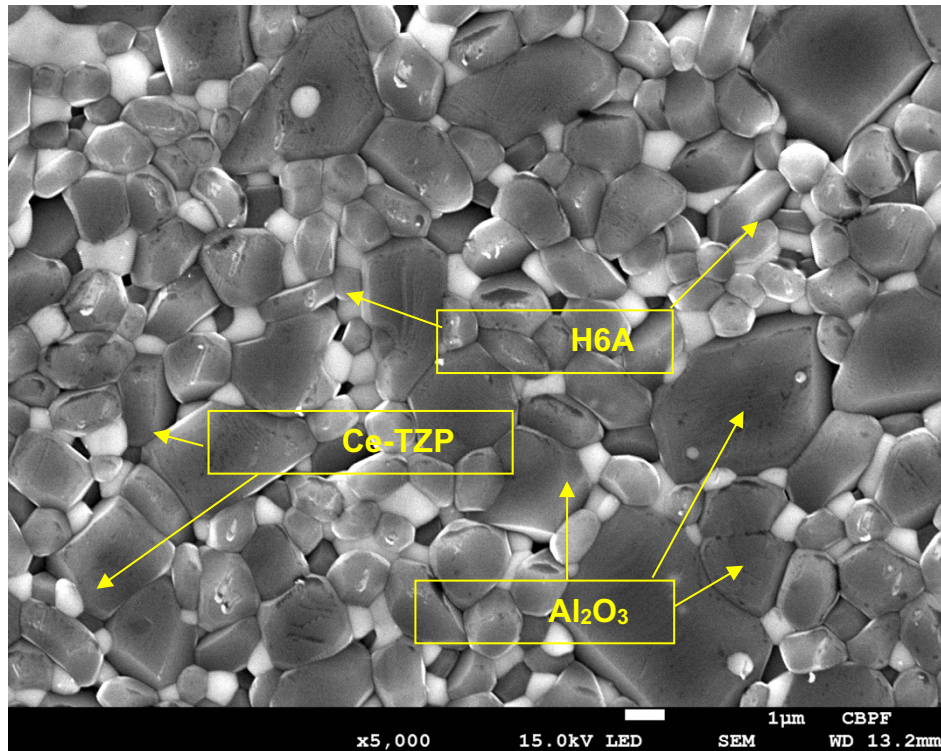
## 4.2. Microestruturas

As amostras dos compósitos sinterizados foram atacadas termicamente e analisadas por microscopia eletrônica de varredura para avaliação microestrutural. A **Figura 26** mostra micrografia MEV de amostra de alumina monolítica composta por grãos poligonais de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que variam em tamanho de  $1\mu\text{m}$  e  $3\mu\text{m}$ .



**Figura 26** – Micrografia obtida via microscópio eletrônico de varredura da alumina monolítica com grãos poligonais da fase  $\alpha$ -Alumina.

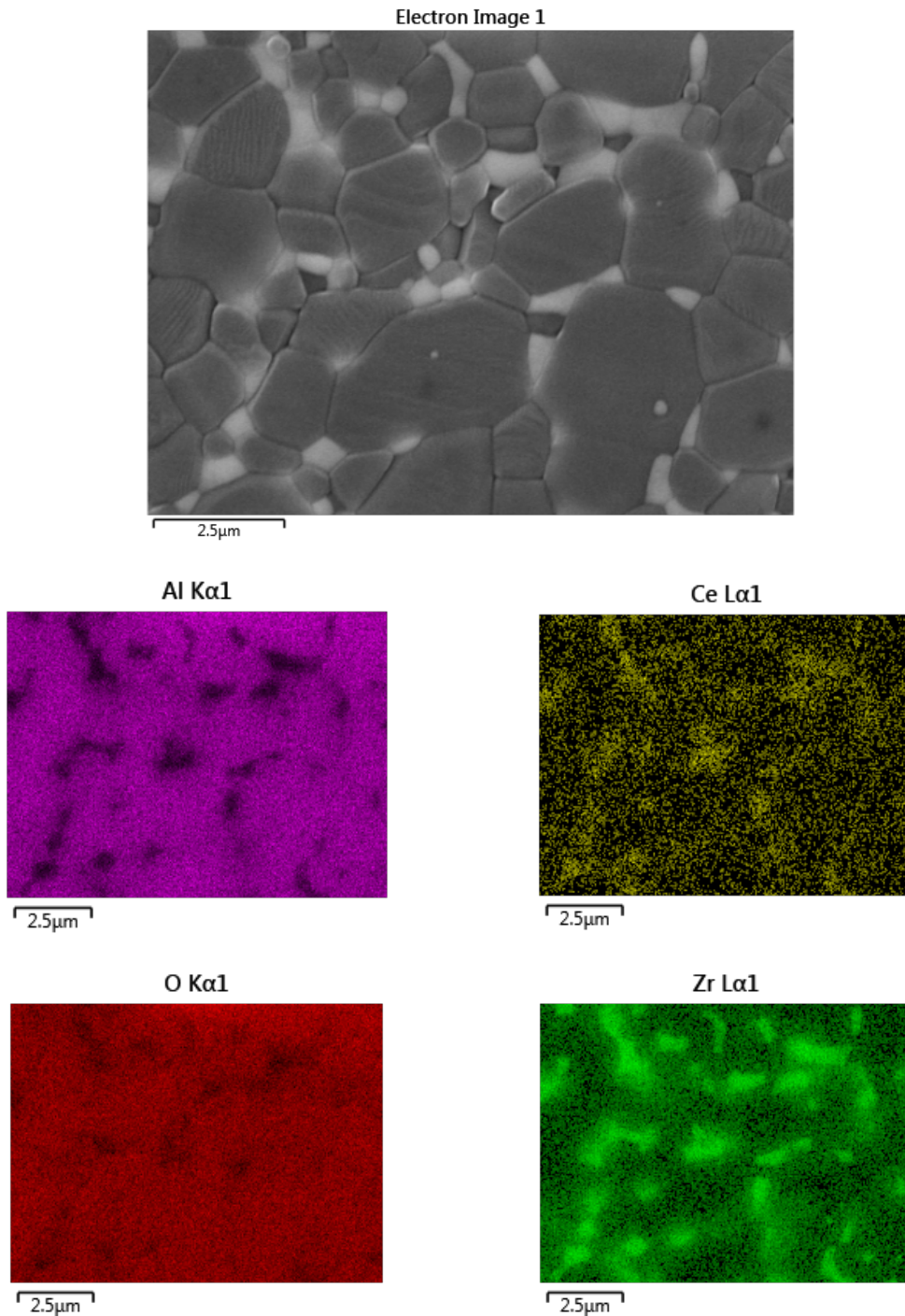
A **Figura 27** mostra a microestrutura da amostra B com grãos poligonais de  $\alpha$ -alumina e algumas plaquetas de hexaluminato de céria (H6A) com uma tonalidade mais escura. A análise por difratometria de raios X não detectou esta fase devido à baixa quantidade, inferior ao limite de detecção do difratômetro (3%). No entanto, já foi observada em trabalhos anteriores que utilizaram a mesma matéria-prima utilizada no presente trabalho [164]. Os grãos mais claros são compostos de zircônia estabilizada com céria (Ce-TZP).



**Figura 27** - Micrografia obtida via microscópio eletrônico de varredura da amostra B, observando-se a matriz de grãos poligonais de alumina, plaquetas de hexaluminato de alumina (H6A) e grãos nanométricos mais claros intergranulares de Ce-TZP. Observando a anisotropia e heterogeneidade causada pela adição de Ce-TZP no compósito.

Aglomerados não são identificados na microestrutura, mostrando a eficácia dos processos de moagem e sinterização. Os grãos sub micrométricos de Ce-TZP permanecem homoganeamente dispersos nos pontos triplôs e nos contornos de grãos de alumina. A distribuição principalmente intergranular dos grãos de Ce-TZP foi confirmada em uma imagem obtida por mapeamento composicional por EDS, mostrada na **Figura 28**.

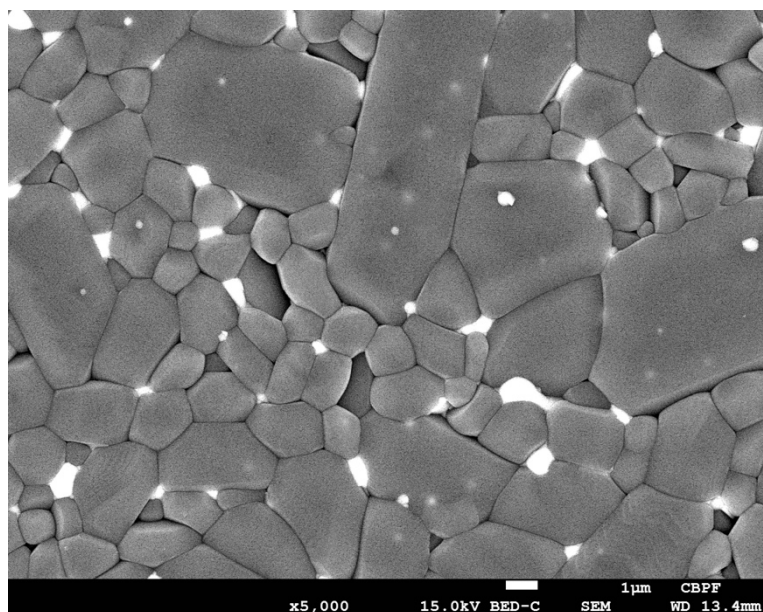




**Figura 28** - Mapa composicional da amostra do grupo B, mostrando a distribuição intergranular dos elementos Ce e Zr, originados dos grãos Ce-TZP.

Quanto à composição A, a menor porcentagem de adição de pó de ZrI na mistura com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gerou, após a sinterização, uma menor fração volumétrica de grãos de Ce-TZP bem distribuídos nos contornos de grão da matriz de alumina, conforme mostrado na **Figura 29**, obtida por elétrons retroespalhados.



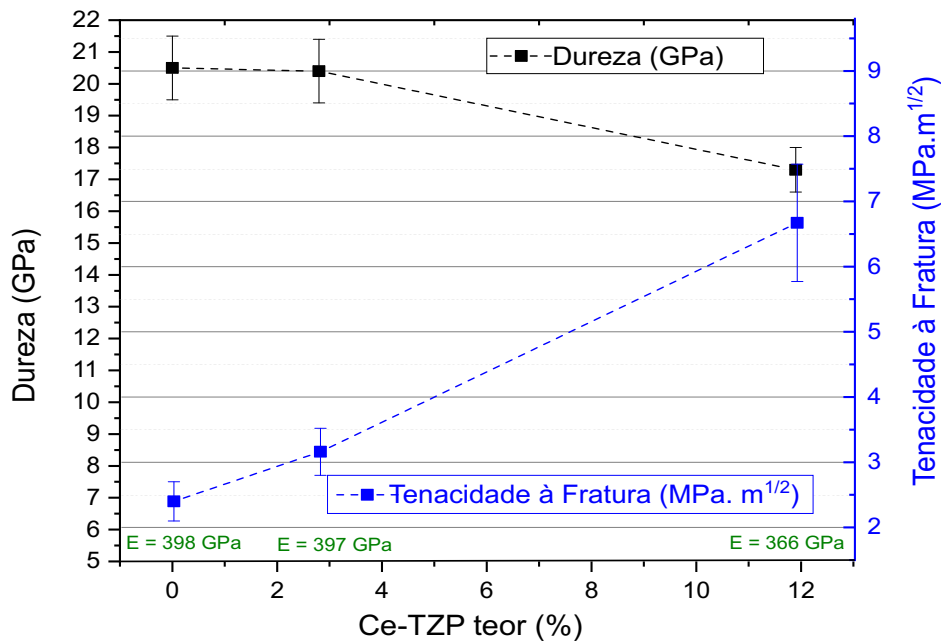


**Figura 29** – Micrografia obtida via microscópio eletrônico de varredura do grupo A, observando-se uma menor fração volumétrica de grãos Ce-TZP (grãos mais claros) na matriz de alumina.

Trabalhos anteriores [165] já identificaram tensões residuais entre a matriz e as fases intergranulares durante o resfriamento de compósitos sinterizados  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . Para o compósito com maior adição de ZrI, grupo B, a diferença na retração térmica entre a matriz e os /grãos de Ce-TZP após a sinterização pode dar origem a trincas intergranulares. Esse efeito está relacionado à anisotropia cristalográfica entre as duas fases [165].

### 4.3. Propriedades Mecânicas

A **Figura 30** apresenta um resumo das propriedades mecânicas avaliadas neste trabalho.



**Figura 30** - Dureza, tenacidade à fratura e módulo e elasticidade das amostras sinterizadas em função do teor de Ce-TZP (%).

O valor médio do módulo de elasticidade obtido para a alumina monolítica foi de  $398 \pm 15$  GPa. À medida que Ce-TZP foi incorporado à matriz de alumina, observou-se uma diminuição nos valores médios do módulo de elasticidade. Este módulo para os valores mais elevados de Ce-TZP (11,9%) foi da ordem de  $366 \pm 34$  GPa.

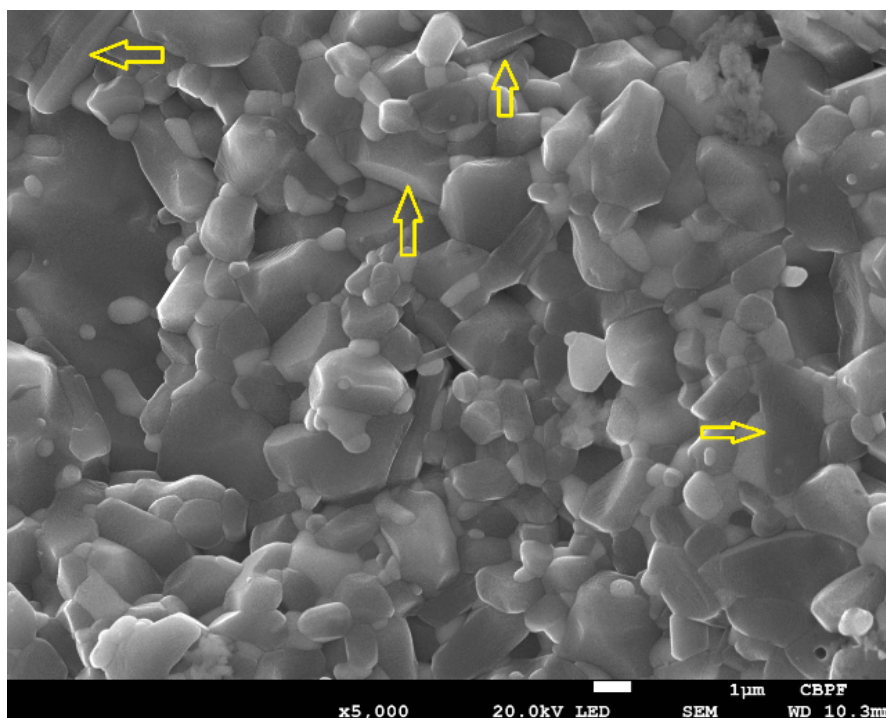
Da mesma forma, a adição de Ce-TZP contribuiu para a redução da dureza Vickers das cerâmicas à base de alumina. O monolítico  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou dureza média de  $20,5 \pm 1,0$  GPa, enquanto a composição A, contendo 2,8% Ce-TZP apresentou valores médios estatisticamente semelhantes de  $20,4 \pm 1,1$  GPa. A adição de 11,9% Ce-TZP, composição B, deu valores médios de  $17,3 \pm 0,7$  GPa. A adição de ZrI na matriz pode ter influenciado na diminuição do valor de dureza devido ao menor valor da dureza dos óxidos de zircônio e de cério, em relação à alumina.

Observando-se os resultados de tenacidade à fratura dos diferentes grupos cerâmicos investigados, verifica-se que a alumina monolítica apresenta valores médios de  $K_{IC} = 2,4 \pm 0,3$  MPa.m<sup>1/2</sup>, compatível com dados relatados na literatura [166]. Além disso, a presença de uma pequena quantidade de grãos de Ce-TZP observados na composição “A” produz um aumento estatisticamente significativo na tenacidade à

fratura deste compósito ( $K_{IC} = 3,2 \pm 0,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ), equivalente a 33% acima do obtido na alumina monolítica. Para a composição “B”, verificou-se que a tenacidade à fratura apresenta um aumento considerável, atingindo valores médios de  $6,7 \pm 0,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ . A presença de 11,9% Ce-TZP na composição “B” resultou num aumento de 2,7 vezes na tenacidade do material em comparação com a alumina monolítica.

Em compósitos ZTA (Zirconia-toughened alumina), está bem estabelecido que a presença da fase tenacificante composta por zircônia tetragonal tem mecanismos de tenacificação eficientes, principalmente o mecanismo de transformação de fase tetragonal para monoclinica ( $t \rightarrow m$ ) da zircônia [7,9]. Este trabalho demonstra que a cerâmica estabilizada com ceria composta dos grãos de zircônia tetragonal policristalina, Ce-TZP, têm uma capacidade de tenacificação efetiva comparável à zircônia estabilizada com ítria convencional, Y-TZP. No caso Ce-TZP, a céria é o estabilizador de fase tetragonal em vez de ítrio.

A configuração da estrutura tetragonal utilizando Ce e a consequente zona de blindagem na ponta da trinca dos sistemas Ce-TZP são mais intensas e requerem maiores níveis de energia do que nas cerâmicas Y-TZP para que ocorra a transformação  $t \rightarrow m$  [7,9,16]. Assim, o aumento na quantidade de grãos de Ce-TZP sub micrométricos bem dispersos na matriz de alumina é o principal responsável pelo aumento considerável da tenacidade à fratura observado na composição “B”. Um benefício adicional para o aumento da tenacidade à fratura observado é a presença de mecanismos secundários de tenacidade, como deflexão de trinca e pull-out, que ocorrem devido à presença de grãos de alumina e baixa concentração de plaquetas de hexaluminato de cério presentes no compósito conforme apresentado na **Figura 31**, que conseqüentemente dificultam o crescimento de trincas [9,167–169].



**Figura 31** - Superfície de fratura de amostra do grupo B com matriz de alumina, grãos Ce-TZP e plaquetas de hexaluminato de alumina (mostradas pelas setas amarelas).

#### 4.4. Resistência à Flexão

A Tabela 14 apresenta os valores de resistência à flexão das composições avaliadas no presente trabalho

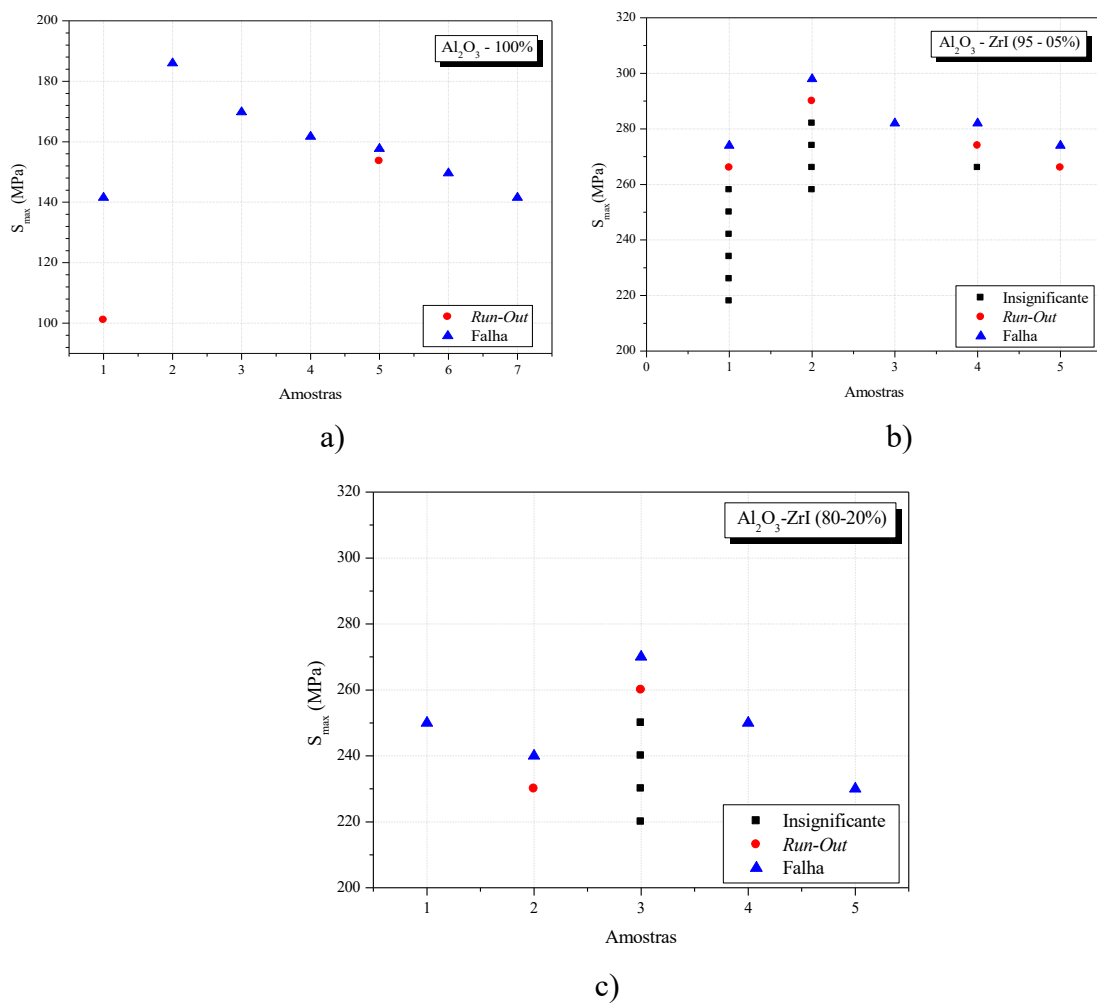
**Tabela 14** – Resultados dos valores de resistência à flexão das composições analisadas neste trabalho.

Amostras	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - (100%)	153±5,9
A – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrI (95-05%)	258±8,56
B – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrI (80-20%)	316±25,5

Observa-se que ambos os compósitos apresentaram valores de resistência à flexão superiores ao da alumina monolítica.

## 4.5. Fadiga Cíclica

O método de escada modificado, descrito nos procedimentos experimentais, foi utilizado para obter uma estimativa dos limites de resistência à fadiga. Três composições foram selecionadas para realizar os testes de fadiga: alumina monolítica e alumina com adições de 5% em peso (compósito “A”) e 20% em peso (compósito “B”) de ZrI. A **Tabela 15** apresenta os valores do limite de resistência à fadiga dos materiais, e os gráficos da **Figura 32** mostram os pontos experimentais obtidos para as diferentes composições estudadas.



**Figura 32-** Pontos experimentais obtidos com o Método da Escada Modificado para determinação do limite de resistência à fadiga da alumina monolítica (a) e dos compósitos A (b) e B (c).

**Tabela 15** - Limites de Resistência à Fadiga ( $\sigma$ ) com o Método da Escada Modificado para a alumina monolítica (grupo de controle) e os compósitos dos grupos “A” e “B”.

Amostras	Composição	$\sigma$ (MPa)	Intervalo de Confiança
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> monolítica	100%-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100 ± 14	90%
Grupo A	97,2%-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2,8% Ce-TZP	279 ± 14	90%
Grupo B	88,1%-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 11,9% Ce-TZP	239 ± 32	90%

Os valores de resistência à fadiga em materiais frágeis como a cerâmica exibem uma grande dispersão. Portanto, foi necessário um tratamento estatístico para garantir a confiabilidade dos resultados. O método utilizado para os cálculos corrige os dados obtidos para fornecer confiança de que o limite de resistência à fadiga estará acima do valor encontrado. No presente trabalho, a confiança estimada é de 90%, utilizando a Equação (12).

Nos resultados apresentados na Tabela 15, os limites de resistência à fadiga dos compósitos com adição de grãos de Ce-TZP apresentaram valores superiores aos obtidos para alumina monolítica. Nesses compósitos, a ocorrência da transformação  $t \rightarrow m$  que ocorre nos grãos de Ce-TZP presentes nos pontos triplos e contornos de grão durante o carregamento cíclico produz a blindagem da ponta da trinca, ou seja, uma zona de restrição elástica (zone shielding) que envolve a ponta da trinca. Esse fenômeno reduz o fator de intensidade de tensão na ponta da trinca e dificulta o crescimento da mesma [170], em comparação com a alumina monolítica. Em condições de carregamento cíclico, a relação entre os fatores de intensidade de tensão pode ser expressa em microescala pelas Equações (29 e (30 [170,171].

$$K_{tip} = K_I - K_S \quad (29)$$

$$\Delta K_{tip} = \Delta K - K_S \quad (30)$$

onde,

$K_{tip}$  e  $\Delta K_{tip}$  são o fator de intensidade de tensão próximo à ponta da trinca e a faixa de intensidade de tensão, respectivamente.  $K_I$  é o fator de intensidade de tensão nominal ou aplicada e  $\Delta K$  é a faixa de intensidade de tensão nominal ou aplicada, dada por  $K_{max} - K_{min}$ .  $K_S$  é o fator de intensidade devido à blindagem da trinca [171].

Assim, a adição de pó de ZrI à alumina para produzir os compósitos avaliados neste trabalho promove a tenacidade extrínseca e o conseqüente aumento de Ks. Entre os compósitos “A” e “B” testados sob fadiga, observa-se que os valores do limite de resistência à fadiga são um pouco menores para a amostra “B”. Os mecanismos de fadiga para materiais cerâmicos podem depender da microestrutura do material. Segundo Murakami [172], materiais heterogêneos contêm inclusões e precipitados que podem ter sido adicionados propositalmente ou provenientes do processo de fabricação. Por sua vez, essas inclusões e precipitados podem afetar diretamente o limite de fadiga do material. Portanto, uma vez que a trinca começa nos defeitos, o tamanho da trinca produz a condição limite do material intensificando a tensão na ponta da trinca. Assim, alguns conceitos da teoria de Murakami definem o limite de resistência à fadiga como a tensão limite para o crescimento de trincas já iniciadas [172].

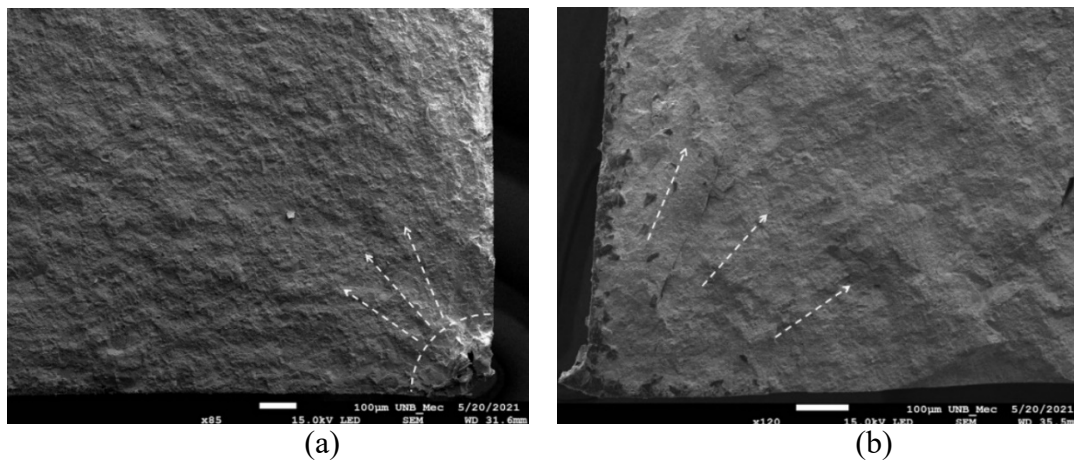
A fratura em materiais cerâmicos não possui deformações plásticas. Sendo assim, as trincas se propagam em direções que minimizem as tensões de cisalhamento [173,174]. Na sinterização dos cerâmicos, os grãos se contraem de forma heterogênea durante o resfriamento [175]. Com a maior adição (20% em peso) de ZrI na matriz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o compósito “B” (11,9% Ce-TZP) torna-se mais anisotrópico e heterogêneo que o compósito “A” (2,9% Ce-TZP). Quando uma carga externa é aplicada à amostra, as tensões são transmitidas de forma desigual, concentrando-se em falhas ou contornos de grão mais instáveis [175,176].

Observa-se na **Tabela 15** que da composição “A” para a composição “B” houve uma diminuição do limite de resistência à fadiga. A anisotropia e heterogeneidade causada pela adição de Ce-TZP no compósito do presente trabalho foi evidenciada nas imagens de MEV. Portanto, o limite de resistência à fadiga pode ter sido afetado devido a degradação das ligações intergranulares, visto que quanto maior o teor de Ce-TZP na matriz de alumina, maior é a heterogeneidade do compósito.

#### **4.6. Análise de Falha**

As superfícies de fratura das amostras testadas sob fadiga foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para determinar a origem da falha e aspectos microestruturais. A **Figura 33** apresenta imagens obtidas nas superfícies de fratura das

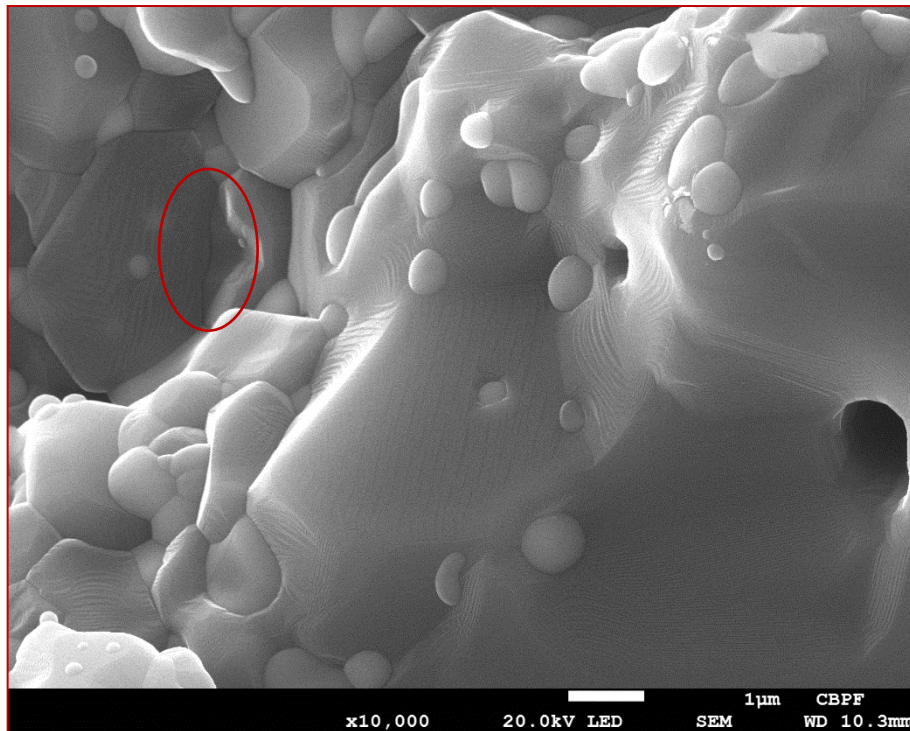
amostras “A” e “B” em ampliações menores para que a origem e a propagação da falha possam ser observadas.



**Figura 33** - Imagens de MEV das superfícies de fratura dos compósitos “A” (a) e “B” (b).

Apesar de apresentar maiores valores de tenacidade à fratura, a Composição “B” apresentou um limite de resistência à fadiga menor quando comparado à composição “A”. Pesquisas relevantes [177] examinaram novas estratégias para o desenvolvimento de materiais que solucionam com eficiência os conflitos de tenacidade e resistência. No presente trabalho, todos os compósitos apresentaram maior tenacidade à fratura e limites de resistência à fadiga em comparação com a alumina monolítica. Neste caso, infere-se que a adição de pó de ZrI à alumina permite, durante a sinterização, a precipitação intergranular dos grãos de Ce-TZP. A ocorrência, durante o ensaio de fadiga cíclica, da transformação  $t \rightarrow m$  nesses grãos, presentes nos pontos triplos e nos contornos de grão, resulta no aparecimento da blindagem da ponta da trinca, causando a redução do fator de intensidade de tensão da ponta da trinca, retardando seu crescimento e aumentando o limite de resistência à fadiga. No entanto, para maior adição de pó de Ce-ATZ (20% em peso) na composição “B”, ocorre na sinterização uma concentração de uma fração volumétrica apreciável de grãos de Ce-TZP e a formação de uma superfície irregular nos contornos de grão da matriz de alumina, conforme observado na superfície de fratura da amostra desta composição, ensaiada sob fadiga **Figura 34**.





**Figura 34** - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição B, observando-se grãos maiores pertencentes à matriz de alumina e grãos menores de Ce-TZP. Trincas intergranulares marcadas por círculo.

A **Figura 34** apresenta, para a amostra com 20% em peso de ZrI, uma superfície de fratura predominantemente intergranular, com grãos de Ce-TZP aderidos à superfície e contornos de grão da matriz de alumina. Os grãos intergranulares Ce-TZP, quando em quantidade apreciável, atuam como concentradores de tensões e formam a interface mais espessa entre os grãos. Além disso, as diferenças nas expansões térmicas entre os grãos de alumina, H6A e Ce-TZP que ocorrem na sinterização e promovem a formação de microtrincas na região intergranular, também podendo gerar tensões trativas e anular o efeito da transformação  $t \rightarrow m$ . Portanto, infere-se que na composição “B”, a adição de 20% em peso de Ce-TZP formou contornos de grão mais frágeis e levou a uma diminuição na resistência de ligação do contorno de grão em comparação com a composição “A”. Conseqüentemente, observam-se valores mais baixos de limites de resistência à fadiga com o aumento do teor de aditivos para os compósitos avaliados neste trabalho.

## 5. CONCLUSÕES

Os compósitos cerâmicos com matriz à base de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) desenvolvidos neste trabalho, contendo grãos tetragonais de  $\text{ZrO}_2$  estabilizados com Cério, Ce-TZP, apresentaram alta densidade relativa (superior a 98,5%), além de maior resistência à degradação hidrotérmica.

Os valores de tenacidade à fratura indicaram que os grãos de Ce-TZP foram eficazes para a tenacificação devido ao mecanismo de transformação  $t \rightarrow m$  consistente com as características típicas de blindagem na ponta da trinca ao redor dos grãos de Ce-TZP.

O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  monolítico (grupo controle) apresentou limite de resistência à fadiga de aproximadamente 100MPa. Já nos compósitos, a ocorrência da transformação  $t \rightarrow m$  que ocorre nos grãos de Ce-TZP presentes nos pontos triplos e contornos de grão durante o carregamento cíclico produz uma zona de restrição elástica (zona de blindagem) que circunda a ponta da trinca. Este fenômeno leva a uma redução no fator de intensidade de tensão na ponta da trinca e retarda seu crescimento, quando comparado à alumina monolítica.

No entanto, com o aumento do teor de aditivos (composição “B”), os grãos intergranulares Ce-TZP apresentam maior fração volumétrica (11,9%), formando as camadas mais espessas e heterogêneas nos contornos de grão, atuando como concentradores de tensões. Além disso, as diferenças nas expansões térmicas entre os grãos de alumina e de Ce-ATZ que ocorrem na sinterização promovem a formação de microtrincas na região intergranular.

Infere-se, portanto, que, apesar de ambos os compósitos (“A” e “B”) apresentarem limites de resistência à fadiga superiores à alumina pura, o aumento da concentração de grãos de Ce-TZP na fase intergranular na composição “B” formou contornos de grão mais heterogêneos, causando uma redução no limite de resistência à fadiga da composição “B”, quando comparada à composição “A”. Conseqüentemente, observam-se valores menores de limites de resistência à fadiga com o aumento do teor de aditivos para os compósitos avaliados neste trabalho.

## **6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

- Análise de composições intermediárias as investigadas nesse trabalho;
- Estudo do dano acumulado durante os ensaios de fadiga cíclica.
- Aplicação do método estatístico de Weibull para o grupo de controle e análise dos resultados obtidos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Huet, A. Sakona, S.M. Kurtz, Strength and reliability of alumina ceramic femoral heads: Review of design, testing, and retrieval analysis, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 4 (2011) 476–483. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2010.12.010>.
- [2] A. Ruys, *Alumina Ceramics Biomedical and Clinical Applications*, 2019.
- [3] S. Punj, J. Singh, K. Singh, Ceramic biomaterials: Properties, state of the art and future perspectives, *Ceram. Int.* 47 (2021) 28059–28074. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.238>.
- [4] H. Dorre, E; Hubner, *Alumina : Processing , Properties , and Applications ( Materials Research and Engineering ) 1ª Edição*, 1984.
- [5] F. Sommer, R. Landfried, F. Kern, R. Gadow, Mechanical properties of zirconia toughened alumina with 10-24vol.% 1Y-TZP reinforcement, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 4177–4184. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.06.019>.
- [6] O.Y. Zadorozhnaya, T.A. Khabas, K.S. Kamyshnaya, V.A. Kutugin, S.E. Malykhin, Effects of sintering curves on microstructure, physical and mechanical properties and on low temperature degradation of zirconia-toughened alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.009>.
- [7] B. Basu, Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics, *Int. Mater. Rev.* 50 (2005) 239–256. <https://doi.org/10.1179/174328005X41113>.
- [8] J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, D.R. Clarke, The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1901–1920. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>.
- [9] P.M. Kelly, L.R.F. Rose, The martensitic transformation in ceramics - Its role in transformation toughening, *Prog. Mater. Sci.* (2002). [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(00\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00005-0).
- [10] J. Chevalier, B. Cales, J. Drouin, Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2150–2154.
- [11] L.R.F. Rose, M. V. Swain, Transformation zone shape in ceriapartially-stabilized zirconia, *Acta Metall.* 36 (1988) 955–962. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(88\)90150-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90150-2).
- [12] G. Rauchs, T. Fett, D. Munz, R. Oberacker, Tetragonal-to-monoclinic phase transformation in CeO<sub>2</sub>-stabilised zirconia under uniaxial loading, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 2229–2241. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00258-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00258-2).
- [13] G.A. Gogotsi, V.P. Zavada, M. V. Swain, Mechanical property characterization of

- a 9 mol% Ce-TZP ceramic material - I. Flexural response, *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 1185–1192. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(95\)00102-6](https://doi.org/10.1016/0955-2219(95)00102-6).
- [14] R.A. Cutler, R.J. Mayhew, K.M. Prettyman, A. V. Virkar, High-Toughness Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics with Improved Hardness and Strength, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 179–186. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07315.x>.
- [15] J. -F Tsai, J.D. Belnap, D.K. Shetty, Crack Shielding in Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites: Comparison of Fatigue and Sustained Load Crack Growth Specimens, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 105–117. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb06963.x>.
- [16] M. Nawa, K. Yamada, N. Kurizoe, Effect of the t-m transformation morphology and stress distribution around the crack path on the measured toughness of zirconia ceramics: A case study on Ce-TZP/alumina nanocomposite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 521–529. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.10.007>.
- [17] I. Ferreira, V. Amarante, M. Fellipe, R. Pais, M. Moreira, C. Roberto, Mechanical properties of ceramic composites based on ZrO<sub>2</sub> co-stabilized by Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CeO<sub>2</sub> reinforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> platelets for dental implants, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 116 (2021).
- [18] F. Kern, A comparison of microstructure and mechanical properties of 12Ce-TZP reinforced with alumina and in situ formed strontium- or lanthanum hexaaluminate precipitates, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 413–423. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.037>.
- [19] F. Kern, A. Gommeringer, Reinforcement mechanisms in yttria-ceria-co-stabilized zirconia-alumina-strontium hexaaluminate composite ceramics, *J. Ceram. Sci. Technol.* 9 (2018) 93–98. <https://doi.org/10.4416/JCST2017-00046>.
- [20] F. Kern, Properties of 2 mol% yttria stabilized zirconia– Alumina–cerium hexaaluminate composites, *Ceramics.* 3 (2020) 190–198. <https://doi.org/10.3390/ceramics3020017>.
- [21] A.I. CIMAC CI des M a C. IACS UR M53, Guidance for Evaluation of Fatigue Tests, 2009.
- [22] Y.L. Lee, J. Pan, R. Hathaway, M. Barkey, Fatigue testing and analysis, 2005. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7719-6.X5000-3>.
- [23] S. Lin, Evaluation of the staircase and the accelerated test methods for fatigue limit distributions, *Int. J. Fatigue.* 23 (2001) 75–83. [https://doi.org/10.1016/S0142-1123\(00\)00039-6](https://doi.org/10.1016/S0142-1123(00)00039-6).
- [24] K.. Silva, Obtenção de Nanocompósitos de Alumina- Zircônia para Aplicação como Biomaterial, Universidade Estadual de Campinas, 2011.
- [25] A.C.F.M. Azevedo, V.V.C; Chaves, S.A; Bezerra, D.C; Costa, Materiais

- Cerâmicos Utilizados para Implantes, REMAP. 3 (2008) 31–39. <https://doi.org/10.1590/s0101-32622007000100004>.
- [26] R. Andreiuolo, S. Alencar Gonçalves, K.H. Regina Cervantes Dias, A zircônia na Odontologia Restauradora Zirconia in Restorative Dentistry, *Rev. Bras. Odontol.* 68 (2011) 49–53.
- [27] C.L. Ojami, COMPÓSITO NANOESTRUTURADO DE ALUMINA-ZIRCÔNIA PARA PRÓTESE ODONTOLÓGICA, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2014.
- [28] D. Casellas, M.M. Nagl, L. Llanes, M. Anglada, Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: Microstructural coarsening effects, *J. Mater. Process. Technol.* 143–144 (2003) 148–152. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00396-0](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00396-0).
- [29] T. Ohji, T. Hirano, A. Nakahira, K. Niihara, Particle/matrix interface and its role in creep inhibition in alumina/silicon carbide nanocomposites, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 33–45. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb07877.x>.
- [30] M.C.C.S.B. De Moraes, Microestrutura E Propriedades Mecânicas De Compósitos Alumina-Zircônia Para Próteses Dentárias, 2007. <https://doi.org/10.1007/s12230-014-9368-x>.
- [31] R. Bermejo, Y. Torres, A.J. Sánchez-Herencia, C. Baudín, M. Anglada, L. Llanes, Fracture behaviour of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> multi-layered ceramic with residual stresses due to phase transformations, *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 29 (2006) 71–78. <https://doi.org/10.1111/j.1460-2695.2006.00962.x>.
- [32] S.G. Huang, K. Vanmeensel, O. Van Der Biest, J. Vleugels, Influence of CeO<sub>2</sub> reduction on the microstructure and mechanical properties of pulsed electric current sintered Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> co-stabilized ZrO<sub>2</sub> ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1420–1426. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01570.x>.
- [33] R.C. Souza, C. dos Santos, M.J. Ribeiro Barboza, C.A. Reis Pereira Baptista, K. Strecker, C.N. Elias, Performance of 3Y-TZP bioceramics under cyclic fatigue loading, *Mater. Res.* 11 (2008) 89–92. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392008000100017>.
- [34] H. Ma, B. Zhao, Prohibition effects on the crack propagation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nano-composite ceramics under ultrasonic vibration, *Key Eng. Mater.* 426–427 (2010) 147–150. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.426-427.147>.
- [35] L.A. Bicalho, C. Santos, R.C. Souza, M.R.J. Barboza, C.A.R.P. Baptista, Mechanical behaviour of ZrO<sub>2</sub>-bioglass dental ceramics under cyclic fatigue loading, *Mater. Sci. Forum.* 636–637 (2010) 47–53. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.636-637.47>.
- [36] L.M. Martins, F.C. Lorenzoni, B.C. Farias, L.D.S. Lopes, G. Bonfante, J.H. Rubo, Comportamento biomecânico das cerâmicas odontológicas: revisão (

Biomechanical behavior of dental ceramics : review ), 56 (2010) 148–155.

- [37] L.A. Bicalho, C.A.R.P. Baptista, R.C. Souza, C. Santos, K. Strecker, M.J.R. Barboza, Fatigue and subcritical crack growth in ZrO<sub>2</sub>-bioglass ceramics, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2405–2414. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.093>.
- [38] Y. Zhang, I. Sailer, B.R. Lawn, Fatigue of dental ceramics, *J. Dent.* 41 (2013) 1135–1147. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2013.10.007>.
- [39] M. Wirwicki, T. Topoliński, Analysis of P-M damage accumulation in zirconium dioxide; testing through gradually increasing load method, *Key Eng. Mater.* 598 (2014) 255–260. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.598.255>.
- [40] R.C. Souza, L.A. Santos, C.A.R.P. Baptista, L.A. Bicalho, K. Strecker, M.J.R. Barboza, C. Santos, Crescimento subcrítico de trinca e previsão de vida em fadiga do compósito cerâmico ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Cerâmica.* 60 (2014) 41–51. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132014000100006>.
- [41] L. Liu, K. Maeda, T. Onda, Z.C. Chen, Microstructure and improved mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ba-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites with YSZ addition, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 5113–5121. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.07.036>.
- [42] Y. Zhang, B.R. Lawn, Novel Zirconia Materials in Dentistry, *J. Dent. Res.* 97 (2018) 140–147. <https://doi.org/10.1177/0022034517737483>.
- [43] K. Santos, C; Cossu, C. M. F. A; Alves, M. F. R. P.; Campos, L. Q. B.; Magnago, R. O.; Strecker, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y-TZP ceramic composite with unidirectional functional gradient, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 75 (2018) 147–152. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.03.008>.
- [44] A.A. Palmeira, Estudo comparativo da sinterização de pós nanoestruturados e microestruturados de ZrO<sub>2</sub> tetragonal estabilizado com Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2012.
- [45] O.L. Kawachi, Elizabeth Y.; Bertran, Celso A.; Rei, Ralpho R.; Alves, BIOCERÂMICAS: TENDÊNCIAS E PERSPECTIVAS DE UMA ÁREA INTERDISCIPLINAR, *Quim. Nova.* 23 (2000) 518–522.
- [46] C.A. Garrido, T.C.F.V.S. Sampaio, Uso da biocerâmica no preenchimento de falhas ósseas, *Rev. Bras. Ortop.* 45 (2010) 433–438. <https://doi.org/10.1590/s0102-36162010000400016>.
- [47] S.F. Hulbert, The use of alumina and zirconia in surgical implants, 1993. [https://doi.org/10.1142/9781908977168\\_0002](https://doi.org/10.1142/9781908977168_0002).
- [48] T.A.I.D.C. SARTORI, Biocerâmicas porosas de alumina e de alumina-zircônia recobertas com fosfato de cálcio para implantes ósseos, (2015) 89.
- [49] C. Santos, K. Strecker, F.P. Neto, C.R.M. Silva, S.J. Campos, Creep behavior

anisotropy of hot pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based ceramics, 51 (2005) 96–101.

- [50] C.R.M. da S. C.Santos, S. A. Baldacim, O M.M. Silva, AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DO Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EM FUNÇÃO DE ISOTERMAS DE SINTERIZAÇÃO, (n.d.) 84–88.
- [51] O.M.M.S. M.A.Lanna, J.V.C. de Souza, C. Santos, C.R.M.Silva, ESTUDO COMPARATIVO DA SINTERIZAÇÃO DE Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ADITIVADO COM AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN-CeO<sub>2</sub>, 48th Annu. Meet. Brazilian Ceram. Soc. (2004) 1–10.
- [52] E.M.J.A.P. R. E. P. Salem, F. R. Monteiro, A. S. A. Chinelatto, A. L. Chinelatto, SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC USANDO SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL, in: 60º Congr. Bras. Cerâmica 15 a 18 Maio 2016, Águas Lindóia, SP, 2016: pp. 39–50.
- [53] B. Ben-nissan, *Advances in Calcium Phosphate Biomaterials*, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-53980-0>.
- [54] A. Amoroso, M. Ferreira, L. Torcato, E. Pellizzer, J. Mazaro, H. Gennari Filho, Cerâmicas odontológicas: propriedades, indicações e considerações clínicas, *Rev. Odontol. (Trujillo)*. 33 (2012) 19–25.
- [55] A.K.F. Costa, *Comportamento biomecânico de estruturas multicamadas em restaurações protéticas*, Unesp, 2016.
- [56] Y. Zhang, J.R. Kelly, Dental Ceramics for Restoration and Metal Veneering, *Dent. Clin. North Am.* 61 (2017) 797–819. <https://doi.org/10.1016/j.cden.2017.06.005>.
- [57] N. Patel, P. Gohil, A review on biomaterials: scope, applications & human anatomy significance, *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.* 2 (2012) 91–101.
- [58] J.M.V.-R. Antonio, Bioactive ceramics: from bone grafts to tissue engineering, *RSC Adv.* 6 (2016) 56335–56352. <https://doi.org/10.1039/c6ra08981j>.
- [59] L.L. Hench, E.C. Ethridge, BIOMATERIALS - THE INTERFACIAL PROBLEM., *Adv Biomed Eng.* (1975). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-004905-9.50007-4>.
- [60] L.L. Hench, R.J. Splinter, W.C. Allen, T.K. Greenlee, Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials, *J. Biomed. Mater. Res.* 5 (1971) 117–141. <https://doi.org/10.1002/jbm.820050611>.
- [61] J.M.K. de Assis, ESTUDO COMPARATIVO DE COMPÓSITOS ALUMINA-ZIRCÔNIA TETRAGONAL E DE CERÂMICAS DE ALUMINA ADITIVADA COM NIÓBIA PARA APLICAÇÕES ESTRUTURAIS, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2008.
- [62] H.G. Campos, *Propriedades mecânicas de compósitos à base de alumina e zircônia com adição de céria*, Universidade federal do rio grande do sul, 2016.



<https://doi.org/10.1017/S1047951107001709>.

- [63] ABAL, Associação Brasileira do Alumínio, (2018) 2018.
- [64] M.M. Coutinho, J.I.S. Silva, T.P. Sousa, D.M. Rosa, Upward unsteady-state solidification of dilute Al–Nb alloys: Microstructure characterization, microhardness, dynamic modulus of elasticity, damping, and XRD analyses, *Metals (Basel)*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/met9060713>.
- [65] M.M. Coutinho, Correlação Entre As Propriedades Mecânicas E Microestruturais Da Liga Al0,4%Nb Em Diferentes Condições De Solidificação, 2018.
- [66] D.E. b Normas, ABNT NBR ISO 6474-1, Assoc. Bras. Normas Técnicas. (2011).
- [67] M. Santana, Estudo e Caracterização de Compósitos Cerâmicos Submicrométricos de Alumina-Zircônia para Aplicações em Pilares Cerâmicos, Universidade Estadual de Campinas, 2015.
- [68] L.M. Acun, F.F. Mun, M.D. Cabezas, D.G. Lamas, A.G. Leyva, C.A. Fantini, R.T. Baker, R.O. Fuentes, Fuentes 2010 Improvement in the Reduction Behavior of Novel ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> Solid Solutions with a Tubular Nanostructure by Incorporation of Pd.pdf, (2010) 19687–19696.
- [69] M.L.M. Santos, Caracterização estrutural e eletrônica da zircônia pura e com defeitos e impurezas, Universidade de São Paulo, 2011.
- [70] C. Piconi, G. Maccauro, Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials*. 20 (1999) 1–25.
- [71] I. Birkby, R. Stevens, Applications of zirconia ceramics, *Key Eng. Mater.* 124 (1996) 527–552. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.122-124.527>.
- [72] C.P. Da Silva, Caracterização Mecânica de Cerâmicas à Base de ZrO<sub>2</sub> (3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nano e Microparticuladas, Universidade de Brasília, 2009.
- [73] I. Nettleship, R. Stevens, Tetragonal zirconia polycrystal (TZP)-A review, *Int. J. High Technol. Ceram.* 3 (1987) 1–32. [https://doi.org/10.1016/0267-3762\(87\)90060-9](https://doi.org/10.1016/0267-3762(87)90060-9).
- [74] D. Freitas, C. Kuranaga, A.J.S. Machado, M.C.A. Nono, Synthesis of cubic polycrystalline zirconia powders, *Cerâmica*. 45 (1999) 29–33. <https://doi.org/10.1590/S0366-69131999000100005>.
- [75] B.G. Simba, Recuperação da fase tetragonal em cerâmicas dentárias à base de ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) submetidas à transformação martensíticas precoce, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2011.
- [76] M.A. Borik, V.T. Bublik, A. V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A.

- Myzina, V. V. Osiko, N.Y. Tabachkova, Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content, *J. Alloys Compd.* 586 (2014) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.126>.
- [77] V. Lanteri, R. Chaim, A.H. Heuer, On the Microstructures Resulting from the Diffusionless Cubic→Tetragonal Transformation in ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Alloys, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) C-258-C-261. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07356.x>.
- [78] K.J.A.D. PhD, Phillips' Science of Dental Materials (Anusavice Phillip's Science of Dental Materials), 2003.
- [79] M.A. Rosenblum, A. Schulman, A Review of All-Ceramic Restorations, *J. Am. Dent. Assoc.* 128 (1997) 297–307. <https://doi.org/10.14219/jada.archive.1997.0193>.
- [80] B. Li, J. Deng, Z. Wu, Effect of cutting atmosphere on dry machining performance with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrB<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> ceramic tool, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 49 (2010) 459–467. <https://doi.org/10.1007/s00170-009-2422-z>.
- [81] D. Sanjay Kumar, K. Ananthasivan, R. Venkata Krishnan, S. Amirthapandian, A. Dasgupta, Studies on the synthesis of nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ThO<sub>2</sub> through volume combustion and their sintering, *J. Nucl. Mater.* 479 (2016) 585–592. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.07.019>.
- [82] S. Balakrishnan, K. Ananthasivan, K.C. Hari Kumar, Studies on the synthesis and sintering of nanocrystalline yttria, *Ceram. Int.* 40 (2014) 6777–6785. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.001>.
- [83] I.C. Albayrak, S. Basu, A. Sakulich, O. Yeheskel, M.W. Barsoum, Elastic and mechanical properties of polycrystalline transparent yttria as determined by indentation techniques, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2028–2034. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03669.x>.
- [84] H.E.S. dos Santos, PROPRIEDADES MECÂNICAS DA ZIRCÔNIA TETRAGONAL POLICRISTALINA ESTABILIZADA POR ÍTRIA SUBMETIDA À DEGRADAÇÃO HIDROTÉRMICA, Instituto Militar de Engenharia, 2012.
- [85] Y.D. Belo, Q.N. Sonza, M. Borba, A.D. Bona, Zircônia tetragonal estabilizada por ítria: Comportamento mecânico, adesão e longevidade clínica, *Cerâmica.* 59 (2013) 633–639. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132013000400021>.
- [86] H.N. Yoshimura, A.L. Molisani, N.E. Narita, M.P. Gonçalves, M.F. De Campos, Low cost partially-stabilized zirconia ceramic produced by powder mixing with additives of MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO system, *Cerâmica.* 53 (2007) 116–132. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132007000200003>.

- [87] A.C.F.M. SILVA, F. N.; DANTAS, J.; CUNHA, R. B. J.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, Análise comparativa da estrutura e morfologia de uma zircônia sintetizada por reação de combustão com uma zircônia comercial, *Electron. Mag. Mater. Process. – REMAP*. 1 (2013) 51–54.
- [88] T. Vagkopoulou, S.O. Koutayas, P. Koidis, J.R. Strub, Zirconia in dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic., *Eur. J. Esthet. Dent.* 4 (2009) 130–151.
- [89] X. Wang, Phase transformation in TPZ-ZrO<sub>2</sub> under local stress and numerical simulation, (2010).
- [90] N. Birrer, *Materiales Cerámicos del Sistema Mullita Zirconia Zircón Propiedade Mecánicas, de fracture y Comportamiento Frente al Choque Térmico*, Universidad Nacional de La Plata Facultad de Ciencias Exactas Departamento de Química, 2009.
- [91] Zolotar Mayard Samis, *Degradação da Microestrutura e da Tenacidade à Fratura da Zircônia tetragonal Policristalina com Adições de Ítria em meio Aquoso Fisiológico*, Universidade Estadual de Campinas, 1995.
- [92] I. Denry, J.R. Kelly, State of the art of zirconia for dental applications, *Dent. Mater.* 24 (2008) 299–307. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.007>.
- [93] M.D. Barros, *DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS PARTICULADOS DE ALUMINA TENACIFICADA COM ZIRCÔNIA COM OU SEM CAMADAS INTERMEDIÁRIAS DE Y-PSZ COMO FASE DE REFORÇO*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.
- [94] A.H.A. Bressiani, J. C; Bressiani, *Cerâmicas à Base de Zircônia*, *Cerâmicas Avançadas*. 253 (1989) 4.
- [95] A.G.F. de Oliveira, *OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5%Ni e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5%Nb UTILIZANDO A MOAGEM DE ALTA ENERGIA E A SINTERIZAÇÃO À VÁCUO*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2019.
- [96] A.G.F. De Oliveira, U.U. Gomes, H.D. De Lima, M.J.S. Lima, Obtaining composites powders of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Ni and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Nb by mechanical alloying, *Mater. Res.* 22 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0299>.
- [97] J.M. Brito, F. I. G; Medeiros, K. F; Lourenço, *UM ESTUDO TEÓRICO SOBRE A SINTERIZAÇÃO NA METALURGIA*, *HOLOS*. 3 (2007) 204–211.
- [98] A.F.C. Rita, *Consolidação Dinâmica de Cerâmicas Leves à Base de B<sub>4</sub>C*, Universidade de Coimbra, 2011.
- [99] G. Venkateswerlu, K.S. Sastry, Cobalt transport in a cobalt-resistant strain of *Neurospora crassa*, *J. Biosci.* 1 (1979) 433–439. <https://doi.org/10.1007/BF02704625>.

- [100] L.J. GROSSI, ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DA MOAGEM NA OBTENÇÃO DA LIGA Cu-13Al-4Ni VIA METALURGIA DO PÓ, 2016.
- [101] D. Rodrigues, Processamento de Pós Metálicos e Cerâmicos, São Paulo, 2004.
- [102] A.G.P. da Silva, C. Alves Júnior, A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização, Cerâmica. (1998). <https://doi.org/10.1590/s0366-69131998000600004>.
- [103] C. Binder, DESENVOLVIMENTO DE NOVOS TIPOS DE AÇOS SINTERIZADOS AUTOLUBRIFICANTES A SECO COM ELEVADA RESISTÊNCIA MECÂNICA ALIADA A BAIXO COEFICIENTE DE ATRITO VIA MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO, Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.
- [104] A.G.P. da Silva, C. Alves Júnior, Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação, Cerâmica. (1998). <https://doi.org/10.1590/s0366-69131998000500004>.
- [105] Engineered materials handbook, Choice Rev. Online. (1996). <https://doi.org/10.5860/choice.33-5121>.
- [106] S.-J.L. Kang, Sintering: densification, grain growth, and microstructure, Booksgooglecom. (2005).
- [107] R.P. Becker, JUNÇÃO DE COMPACTADOS FERROSOS VIA SINTERIZAÇÃO POR FASE LÍQUIDA, Universidade federal de Santa Catarina, 2013.
- [108] A.F. Habibe, R.C. Souza, L.D. Maeda, L. de A. Bicalho, M.J.R. Barboza, C. dos Santos, BIOCERÂMICAS À BASE DE ZrO<sub>2</sub>-TETRAGONAL OBTIDAS POR SINTERIZAÇÃO VIA FASE LÍQUIDA, Technol. Em Metal. e Mater. 4 (2008) 23–29. <https://doi.org/10.4322/tmm.00403005>.
- [109] A.H.A.B. S. Ribeiro, L. A. Gênova, G. C. Ribeiro, G. F. Gutierrez, SINTERIZAÇÃO DE CARBETO DE SILÍCIO ADITIVADO COM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> OU Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> VIA DILATOMETRIA POR CONTATO, in: 59<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, Aracaju - SE, 2015: pp. 2323–2332.
- [110] M.R. Oliveira, Processamento e avaliação das propriedades mecânicas de cerâmicas de SiC sinterizadas via fase líquida com aditivos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, Universidade de São Paulo, 2018. <https://doi.org/10.1037//0033-2909.126.1.78>.
- [111] A.F. Hernández, MICROESTRUTURAL E EM FADIGA DA LIGA Ti-35Nb-7Zr-5Ta SINTERIZADA E TERMICAMENTE TRATADA, Universidade de Brasília, 2012.
- [112] S. Suresh, Fatigue of Materials, 2ed ed., 1998.

<https://doi.org/10.1017/cbo9780511806575>.

- [113] R. Rebello, R. Abrahão, C. Bittencourt, *Fadiga De Materiais - Uma Revisão Bibliográfica*, VIII Encontro Interno XII Semin. Iniciação Científica. (2008) 10.
- [114] A.A. Fadel, D. Rosa, L.B. Murça, J.L.A. Ferreira, J.A. Araújo, Effect of high mean tensile stress on the fretting fatigue life of an Ibis steel reinforced aluminium conductor, *Int. J. Fatigue*. 42 (2012) 24–34. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2011.03.007>.
- [115] J.A. Verduzco, Fatigue fracture morphologies of some Fe-based amorphous alloy wires, *Mater. Lett.* 57 (2003) 1029–1033. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00918-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00918-7).
- [116] A.F. Hernández, AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MICROESTRUTURAL E EM FADIGA DA LIGA Ti-35Nb-7Zr-5Ta SINTERIZADA E TERMICAMENTE TRATADA, Universidade de Brasília, 2012.
- [117] A.A. Fadel, Avaliação do Efeito de Tracionamento em Elevados Níveis de EDS Sobre a Resistência em Fadiga do Condutor IBIS (CAA 397,5 MCM), Universidade de Brasília, 2010.
- [118] G. Reinke, Influência Do Tratamento Térmico Nas Propriedades Mecânicas De Fios De Alumínio Liga Usados Em Cabos Condutores Submetidos a Ensaios De Fadiga, 2017. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.14726.01609>.
- [119] J.E. Shigley, C.R. Mischke, R.G. Budynas, *Projeto de Engenharia Mecânica*, 2005. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [120] T.F. da S.R. Bento, Avaliação da sinterização de SiC via fase líquida com aditivos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Implantação do método SEVNB para medida da tenacidade à fratura, Escola de Lorena da Universidade de São Paulo, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2009.12.026>.
- [121] A. Garcia, J.A. Spin, C.A. dos Santos, *Ensaios dos Mateiais*, 2012.
- [122] E468-11, Standard Practice for Presentation of Constant Amplitude Fatigue Test Results for Metallic Materials, *ASTM B. Stand.* (2011) 1–6. <https://doi.org/10.1520/E0468-11.2>.
- [123] A.- E739, Standard Practice for Statistical Analysis of Linear or Linearized Stress-Life ( S-N ) and Strain-Life ( e -N ) Fatigue, *ASTM Copyright*. 91 (2004) 1–7.
- [124] S. Chi-liu, *The Statistical analysis of fatigue data*, The University of Arizona, 1994.
- [125] L. Adam, Determination of Fatigue Limit by Locati Method Using S-N Curve Determined by Means of Thermographic Method Determination of fatigue limit by Locati method using S-N curve determined by means of thermographic method,

(2018). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.223.362>.

- [126] R.D. Pollak, Analysis of Methods for Determining High Cycle Fatigue Strength of Material With Inverigation of Ti6Al4V Gigacyle Fatigue Behavior, Air University, 2005.
- [127] J.A. Silva, B. L., Ferreira, J. L. A., Araújo, Determinação da Resistência à Fadiga do Aço ASTM A743 - CA6NM -. Brasília: Universidade de Brasilia, Vols. Tomo 2- Limite de Resistencia a Fadiga- Metodologia, Ensaios e Resultados., Univ. Brasília. 2 (2009) 2009.
- [128] P.C. Gope, Determination of Minimum Number of Specimens in S-N, J. Eng. Mater. Technol. 124 (2002) 421–427. <https://doi.org/10.1115/1.1417486>.
- [129] N.E. Dowling, Mechanical Behavior of Materials - Engineering Methods for Deformation, Fracture and Fatigue, 5°, 2013.
- [130] L.C. Araujo, ADAPTAÇÃO DE MODELOS DE PLANO CRÍTICO PARA PROJETO CONTRA FADIGA MULTIAXIAL DE MATERIAL INTERNAMENTE DEFEITUOSO E NA PRESENÇA DE MICRO-DEFEITOS ARTIFICIAIS, Universidade de Brasília - UnB, 2020.
- [131] G. Reinke, R. Kalombo Badibanga, M.S. Pestana, J.L. de Almeida Ferreira, J. Alexander Araujo, C.R.M. da Silva, Failure analysis of aluminum wires in all aluminum alloy conductors -AAAC, Eng. Fail. Anal. 107 (2020) 104197. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.104197>.
- [132] T. KAWAKUBO, K. KOMEYA, Static and Cyclic Fatigue Behavior of a Sintered Silicon Nitride at Room Temperature, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 400–405. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05659.x>.
- [133] G. Grathwohl, T. Liu, Strengthening of Zirconia–Alumina During Cyclic Fatigue Testing, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 1988–1990. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06015.x>.
- [134] L.L. Hench, Bioceramics: from concept to clinic. J Am Ceram Soc, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 1487–1510.
- [135] F. Yao, K. Ando, M.C. Chu, S. Sato, Static and cyclic fatigue behaviour of crack-healed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC composite ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 991–997. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00279-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00279-X).
- [136] S. Fraga, Comportamento À Fadiga De Materiais Cerâmicos, UFSM, 2016.
- [137] R.F. Andreiuolo, RESISTÊNCIA À FRATURA DE SUBESTRUTURAS DE PRÓTESES PARCIAIS FIXAS POSTERIORES DE IN-CERAM ZIRCÔNIA CAD/CAM SOB TESTES DE FADIGA CÍCLICA, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

- [138] S. Fraga, G.K.R. Pereira, M. Freitas, C.J. Kleverlaan, L.F. Valandro, L.G. May, Loading frequencies up to 20 Hz as an alternative to accelerate fatigue strength tests in a Y-TZP ceramic, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 61 (2016) 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.01.008>.
- [139] C.A. dos Garcia, Amauri; Spim, Jaime Alvares; Santos, *Ensaio dos Materiais*, 2nd ed., 2012.
- [140] S. Ribeiro, G.C. Ribeiro, J.A. Rodrigues, Tenacidade à fratura de cerâmicas de carbeto de silício, alumina e argila vermelha pelos métodos IF e SEVNB, *Cerâmica.* 60 (2014) 509–515. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132014000400008>.
- [141] Y. Torres, D. Casellas, M. Anglada, L. Llanes, Fracture toughness evaluation of hardmetals: Influence of testing procedure, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 19 (2001) 27–34. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(00\)00044-5](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(00)00044-5).
- [142] H. Özcoban, H. Jelitto, G.A. Schneider, Influence of finite notch root radius and optically determined crack length on the measured fracture toughness of brittle materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 1579–1583. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.022>.
- [143] A. Malinge, A. Coupé, S. Jouannigot, Y. Le Petitcorps, R. Pailler, P. Weisbecker, Pressureless sintered silicon carbide tailored with aluminium nitride sintering agent, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 4419–4426. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.07.020>.
- [144] S. Ribeiro, I. Atílio, M.R. Oliveira, G.C.R. Garcia, J.A. Rodrigues, Entalhamento de cerâmicas para medida de tenacidade à fratura pelo método SEVNB, *Cerâmica.* 59 (2013) 285–292. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000200014>.
- [145] A.A. Griffiths, The phenomena of rupture and flow in solids, *Masinovedenie. C* (1995) 9–14. <https://doi.org/10.1098/rsta.1921.0006>.
- [146] Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, Tailoring the mechanical properties of silicon carbide ceramics by modification of the intergranular phase chemistry and microstructure, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2689–2696. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00134-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00134-6).
- [147] K. Strecker, S. Ribeiro, M.J. Hoffmann, Fracture toughness measurements of LPS-SiC: A comparison of the indentation technique and the SEVNB method, *Mater. Res.* 8 (2005) 121–124. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392005000200004>.
- [148] L.G. Moraes, M. C. C. S. D; Elias, C. N; Filho, J. D; Oliveira, Mechanical Properties of Alumina-Zirconia Composites for Ceramic Abutments, *Mater. Res.* 7 (2004) 643–649. <https://doi.org/10.1007/s10894-016-0071-4>.
- [149] A.G. EVANS, D.B. MARSHALL, The Mechanical Behavior of Ceramic Matrix Composites, International Congress on Fracture (ICF), 1989.

<https://doi.org/10.1016/b978-0-08-034341-9.50251-5>.

- [150] S.S. Scherrer, I.L. Denry, H.W.A. Wiskott, Comparison of three fracture toughness testing techniques using a dental glass and a dental ceramic, *Dent. Mater.* 14 (1998) 246–255. [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(98\)00032-3](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(98)00032-3).
- [151] C. V. Rocha, C.A. Costa, Fracture toughness of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> processed by gas pressure sintering and hot pressing, *Mater. Res.* 9 (2006) 143–146. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000200006>.
- [152] J. Yan, A. Daga, R. Kumar, J.J. Mecholsky, Fracture toughness and work of fracture of hydrated, dehydrated, and ashed bovine bone, *J. Biomech.* 41 (2008) 1929–1936. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2008.03.037>.
- [153] J. Fan, T. Lin, F. Hu, Y. Yu, M. Ibrahim, R. Zheng, S. Huang, J. Ma, Effect of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of zirconia-toughened alumina machinable dental ceramics, *Ceram. Int.* 43 (2017) 3647–3653. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.204>.
- [154] Y. Bao, Y. Zhou, A new method for precracking beam for fracture toughness experiments, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1118–1121. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00824.x>.
- [155] H. Fischer, A. Waindich, R. Telle, Influence of preparation of ceramic SEVNB specimens on fracture toughness testing results, *Dent. Mater.* 24 (2008) 618–622. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.06.021>.
- [156] D. Rajnovic, S. Balos, L. Sidjanin, J. Ranogajec, FRACTURE TOUGHNESS OF CERAMIC ROOFING TILES MEASURED BY SEVNB METHOD, (2007).
- [157] W. Zhao, P. Rao, Z. Ling, A new method for the preparation of ultra-sharp V-notches to measure fracture toughness in ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 4059–4062. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.05.021>.
- [158] ASTM Int., ASTM E384: Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials, ASTM Stand. (2012) 1–43. <https://doi.org/10.1520/E0384-11E01.2>.
- [159] R.C. Souza, C. Dos Santos, M.J.R. Barboza, L. De Araujo Bicalho, C.A.R.P. Baptista, C.N. Elias, Fatigue behavior of 3%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> ceramics, *J. Mater. Res. Technol.* 3 (2014) 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2013.10.005>.
- [160] ASTM International, ASTM E1876-15, Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration, ASTM Stand. (2015). <https://doi.org/10.1520/E1876-15>.
- [161] P.P. Dantas, Caracterização de ligas hipereutéticas da Al-Ni solidificadas unidirecionalmente, Universidade de Brasília, 2014.
- [162] M.C. Castro, R. Rocha, P. Bastos, W. Luís, L. De Matos, G.R. De, A. Neto, P.



- Henrique, J. Pedro, L. Henrique, L. Louro, Determinação da tenacidade à fratura por indentação de cerâmicos sinterizados de alumina-nióbia-fluoreto de lítio, 33 (2016) 99–101.
- [163] A. International, ASTM C1161 - Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, ASTM Int. (2013). <https://doi.org/10.1520/C1161-13>.
- [164] C. dos Santos, I.F. Coutinho, J.E.V. Amarante, M.F.R.P. Alves, M.M. Coutinho, C.R. Moreira da Silva, Mechanical properties of ceramic composites based on ZrO<sub>2</sub> co-stabilized by Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> reinforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> platelets for dental implants, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 116 (2021) 104372. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104372>.
- [165] Q. Ma, W. Pompe, J.D. French, D.R. Clarke, Residual stresses in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ZrO<sub>2</sub> composites: A test of stochastic stress models, Acta Metall. Mater. 42 (1994) 1673–1681. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90377-8](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90377-8).
- [166] L. Ćurković, V. Rede, K. Grilec, M. Lalić, Determining the Fracture Toughness of Alumina Ceramics from Vickers Indentations, Mater. Test. 51 (2009) 199–202. <https://doi.org/10.3139/120.110026>.
- [167] F. Kern, R. Gadow, *In Situ* Platelet Reinforcement of Alumina and Zirconia Matrix Nanocomposites – One Concept, Different Reinforcement Mechanisms, 13th Int. Ceram. Congr. - Part A. 87 (2014) 118–125. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ast.87.118>.
- [168] G. Gregori, W. Burger, V. Sergio, Piezo-spectroscopic analysis of the residual stresses in zirconia-toughened alumina ceramics: The influence of the tetragonal-to-monoclinic transformation, Mater. Sci. Eng. A. 271 (1999) 401–406. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(99\)00383-4](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(99)00383-4).
- [169] K. Fan, J. Ruiz-Hervias, J.Y. Pastor, J. Gorauskis, C. Baudín, Residual stress and diffraction line-broadening analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y-TZP ceramic composites by neutron diffraction measurement, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 64 (2017) 122–134. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.01.011>.
- [170] R.O. Ritchie, Mechanisms of fatigue crack propagation in metals, ceramics and composites: Role of crack tip shielding, Mater. Sci. Eng. 103 (1988) 15–28. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(88\)90547-2](https://doi.org/10.1016/0025-5416(88)90547-2).
- [171] J. Chevalier, C. Olagnon, G. Fantozzi, Crack propagation and fatigue in zirconia-based composites, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 30 (1999) 525–530. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00145-6](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00145-6).
- [172] Y. Murakami, M. Endo, Effects of defects, inclusions and inhomogeneities on fatigue strength, Int. J. Fatigue. 16 (1994) 163–182. [https://doi.org/10.1016/0142-1123\(94\)90001-9](https://doi.org/10.1016/0142-1123(94)90001-9).

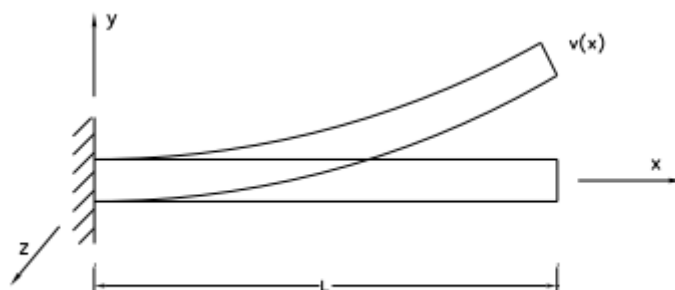
- [173] M. Deighton, Fracture of Brittle Solids, *Phys. Bull.* 27 (1976) 220–221. <https://doi.org/10.1088/0031-9112/27/5/044>.
- [174] R.P. INGEL, D.L. III, Elastic Anisotropy in Zirconia Single Crystals, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 265–271. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05858.x>.
- [175] H.P. KIRCHNER, R.M. GRUVER, Strength-Anisotropy-Grain Size Relations in Ceramic Oxides, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970) 232–236. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb12083.x>.
- [176] K. Maca, V. Pouchly, D. Drdlik, H. Hadraba, Z. Chlup, Dilatometric study of anisotropic sintering of alumina/zirconia laminates with controlled fracture behaviour, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 4287–4295. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.030>.
- [177] K. Watanabe, T. Kawasaki, H. Tanaka, Structural origin of enhanced slow dynamics near a wall in glass-forming systems, *Nat. Mater.* 10 (2011) 512–520. <https://doi.org/10.1038/nmat3034>.
- [178] G. Guimarães Cruz, C. Paiva Gomes de Souza, Análise Comparativa das Teorias de Euler-Bernoulli e Timoshenko via Método das Diferenças Finitas com Implementação Computacional em Scilab, *Rev. Technol.* 39 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.5020/23180730.2018.7916>.
- [179] E.P. Popov, *Introdução à Mecânica dos Sólidos*, São Paulo, 2012.
- [180] B. Carlos, A. Pinheiro, G.M. Estevão, Aplicação da Estatística de Weibull na Avaliação da Tensão de Ruptura a Flexão de Revestimento Cerâmico, *Rev. Da Estatística.* III (2014) 169–173.
- [181] Y. de P.R. de Campos, T.A. de Sousa, R.S. Fernandes, Estudo Do Módulo De Weibull Aplicado Em Dados De Ensaio De Microdureza Em Cerâmica De Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Study of the Weibull Module Applied To Microducture Test Data in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics, *Brazilian J. Dev.* 6 (2020) 73840–73852. <https://doi.org/10.34117/bjdv6n9-734>.
- [182] Y. Wang, Y.C. Chan, Z.L. Gui, D.P. Webb, L.T. Li, Application of Weibull distribution analysis to the dielectric failure of multilayer ceramic capacitors, *Mater. Sci. Eng. B.* 47 (1997) 197–203. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(97\)00041-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(97)00041-X).
- [183] D. Menegazzo, A. P. M.; Paschoal, J. O. A.; Andrade, A. M.; Carvalho, J. C.; Gouvêa, Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito, *Cerâmica Ind.* 7 (2002) 24–32.
- [184] R. Ottoni, J.A. Griggs, P.H. Corazza, Á. Della Bona, M. Borba, Precision of different fatigue methods for predicting glass-ceramic failure, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 88 (2018) 497–503. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.09.004>.

- [185] L.R. Berezowski, C. de M. Neto, F.C.L. de Melo, Avaliação da resistência mecânica de cerâmicas à base de carbetos de silício, Encontro Iniciação Científica e Pós-Graduação Do ITA. (2002) 31–36.
- [186] A.C.. Hirschmann, J.M.K. Assis, J.A.D. Carvalho, M.V.R. Garcia, Propriedades Mecânicas Do Compósito Alumina-Zircônia, (2004) 1–5.

## ANEXO A

### Modelo de Euler-Bernoulli

Na teoria clássica de Euler-Bernoulli ou de flexão pura, consideram-se vigas prismáticas uniformes (de seção transversal constante) com comprimento longitudinal como dimensão predominante. No caso de vigas, o interesse reside em ações de movimento chamadas ações de flexão, ou seja, deslocamentos transversais na direção do eixo  $y$  e associados a rotações das seções transversais em torno do eixo  $z$  de acordo com o sistema de coordenadas mostrado na **Figura 35**. A seguir, aplicam-se os passos da formulação variacional para este modelo de viga [178].

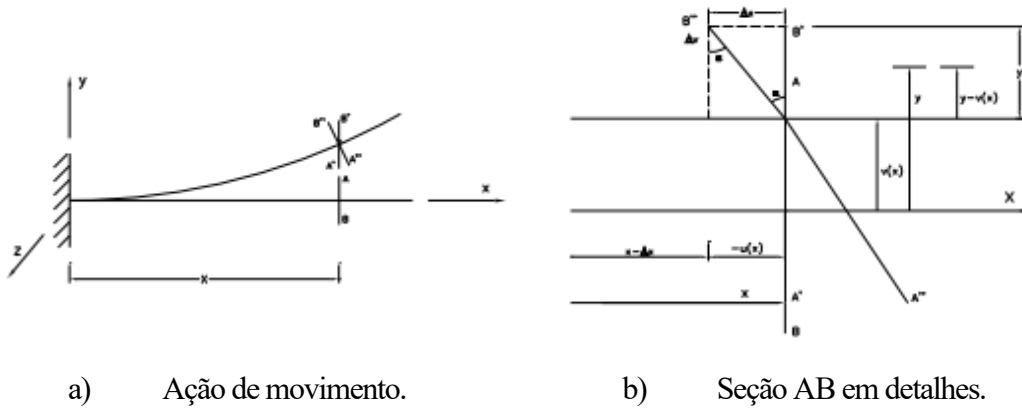


**Figura 35** - Exemplo de viga em Flexão [179].

### Definição da Cinemática

A hipótese cinemática no modelo de Euler-Bernoulli consiste em supor que as ações de movimento possíveis devem ser tais que as seções permanecem planas, indeformadas e ortogonais ao eixo longitudinal  $x$  da viga. Esta hipótese está exemplificada na Figura 35 (a) para uma seção  $AB$  distante  $x$  da origem do sistema de referência. Após a ação de flexão, a seção  $AB$  assume a posição indicada por  $A''B''$ , mas permanece plana, não-deformada e ortogonal ao eixo da viga. Em outras palavras, as ações de movimento possíveis fazem com que, em cada seção transversal  $x$ , ocorra um deslocamento vertical rígido, denotado por  $v(x)$ , constante em todos os pontos da seção, juntamente com uma rotação rígida em torno do eixo  $z$ , como ilustrado na Figura 35 (b) para a mesma seção  $AB$ . Observe-se que inicialmente a seção assume a posição  $A_0 B_0$  devido ao deslocamento transversal rígido  $v(x)$  na direção do eixo  $y$  do sistema de

referência. A partir daí, ocorre uma rotação rígida de um ângulo  $\alpha$  em torno do eixo z e a seção gira até atingir a posição final A''B''. Devido a rotação de um ângulo  $\alpha$  em torno do eixo z, o ponto A0 B0 apresenta um deslocamento  $\Delta u$  na direção longitudinal x e um deslocamento  $\Delta v$  na direção y [178].



**Figura 36** - Cinemática da viga de Euler-Bernouilli [179].

A partir da **Figura 36(b)**, observa-se que o deslocamento axial  $\Delta u$  do ponto A' é dado pela diferença entre as posições final e inicial deste ponto, ou seja, conforme Equação( 31):

$$\Delta u = x - \Delta x - x = -\Delta x \quad (31)$$

Supondo que o ponto A está a uma distância y do eixo x, o qual passa pelo centro de gravidade da seção, as seguintes relações são válidas para a tangente do ângulo  $\alpha$ , conforme as Equações (32 a (34,

$$\tan \alpha = \frac{\Delta x}{y - \Delta v} = -\frac{u(x)}{y - \Delta v'} \quad (32)$$

$$\tan = \frac{\Delta v}{\Delta x'} \quad (33)$$

Logo,

$$\frac{\Delta v}{\Delta x} = \frac{u(x)}{y - \Delta v} \rightarrow \Delta u = -y \frac{\Delta v}{\Delta x} + \frac{(\Delta v)^2}{\Delta x} \quad (34)$$

Supondo que o ângulo  $\alpha$  é pequeno, tem-se que  $\Delta x$  e  $\Delta v$  são também pequenos e termo  $\frac{(\Delta v)^2}{\Delta x}$  pode ser desprezado. Isto é análogo a tomar o limite para  $\Delta x$  tendendo a zero. Portanto, o deslocamento axial  $u(x)$  na seção  $x$  é dado pela Equação (35):

$$u(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left( -y \frac{\Delta v}{\Delta x} \right) = -y \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta v}{\Delta x} \right) \quad (35)$$

Aplicando a definição de derivada vem que, conforme (36):

$$u(x) = -y \frac{dv(x)}{dx} \quad (36)$$

Portanto, verifica-se que devido a ação de flexão o deslocamento axial  $u(x)$  varia linearmente na seção. Resumindo, as ações de movimento na flexão são dadas por um campo vetorial  $u(x)$  variando apenas com  $x$  e possuindo as seguintes componentes, conforme Equação (37):

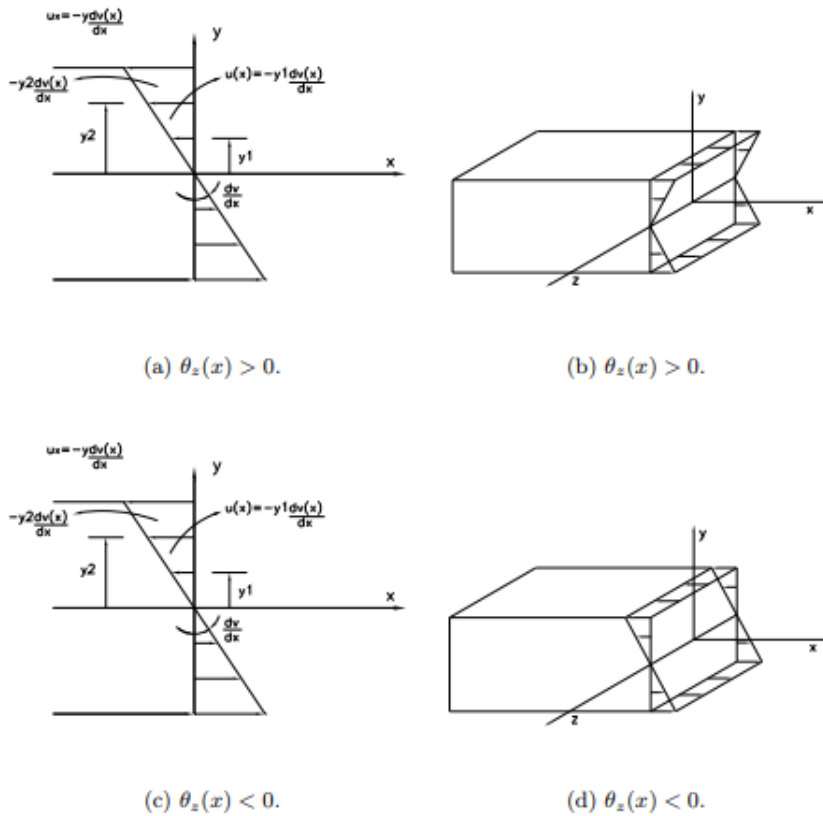
$$u = \begin{Bmatrix} u(x) \\ v(x) \\ w(x) \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} u_1(x) \\ u_2(x) \\ u_3(x) \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} -y \frac{dv(x)}{dx} \\ v(x) \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (37)$$

Observa-se que  $\theta_z(x) = dv(x)/dx$  representa a rotação da seção transversal em  $x$  em relação ao eixo  $z$  do sistema de referência. O sinal negativo em  $u(x)$  vem do fato que quando a rotação é positiva, ou seja,  $\theta_z(x) > 0$ , o deslocamento longitudinal ocorre no sentido negativo do eixo  $x$  do sistema de referência como pode ser visto na **Figura 37(b)**.

A Figura 23 ilustra o comportamento do deslocamento axial  $u(x)$  para rotações positiva ( $\theta_z(x) > 0$ ) e negativa ( $\theta_z(x) < 0$ ). O conjunto das ações cinematicamente possíveis  $V$  é definido pela Equação (38):

$$V = \left\{ u \mid u_1 = u(x) = -y \frac{dv(x)}{dx}, u_2(x) = v(x), u_3(x) = 0 \right\} \quad (38)$$

Para uma viga livre, o conjunto das ações admissíveis coincide com  $V$ .



**Figura 37** - Deslocamento longitudinal  $u(x)$  variando linearmente na seção transversal AB da viga [179].

### Propriedades Mecânicas na Flexão

Ainda durante o ensaio de flexão, ocorrem esforços normais e tangenciais na seção transversal do CP, gerando um complicado estado de tensões em seu interior. Portanto, é possível assumir algumas hipóteses, como já mencionado acima, que simplificam o problema, quais sejam [139]:

- i. Corpo de prova inicialmente retilíneo;
- ii. Material homogêneo e isotrópico;
- iii. Validade da Lei de Hooke;

Considerando o material trabalhando dentro da região elástico – linear, a Lei de Hooke, se aplica, conforme as Equações (39 a (42 [116,179].

$$\sigma_x = E \frac{\epsilon_{\text{máx}}}{c} y = \frac{\sigma_{\text{máx}}}{c} y \quad (39)$$

Impondo o equilíbrio de forças na direção  $x$ , obtemos:

$$\sum F_x = 0, \int_A \sigma_x dA = 0 \quad (40)$$

Substituindo a (39) na (40), obtém-se:

$$\int_A \frac{\sigma_{\text{máx}}}{c} y dA = 0 \quad (41)$$

Com  $\sigma_{\text{máx}}$  e  $c$  são valores constantes e não nulos:

$$\int_A y dA = 0 \quad (42)$$

De acordo com a Equação para determinar a posição do centroide  $\bar{y} = \frac{\int_A y dA}{\int_A dA} = 0$

conclui-se que o eixo neutro passa pelo centroide da seção transversal.

O momento interno atuante na seção transversal é a soma dos momentos infinitesimais atuantes nas áreas, onde temos a Equação (43):

$$M = \int_A \sigma_x dAy \quad (43)$$

Substituindo a Equação (39) na Equação (43):

$$M = \int_A \frac{\sigma_{\text{máx}}}{c} y^2 dA \quad (44)$$

O momento de inércia para seção transversal, em relação ao eixo do centroide é definido pela Equação (45):

$$I = \int_A y^2 dA \quad (45)$$

Com as Equações (44) e (45), pode-se obter a expressão da máxima tensão de flexão:

$$\sigma_{\text{máx}} = \frac{Mc}{I} \quad (46)$$

Substituindo-se, têm-se a Equação genérica de tensão de flexão em vigas em um ponto distante  $y$  da superfície neutra.

$$\sigma_x = -\frac{My}{I} \quad (47)$$

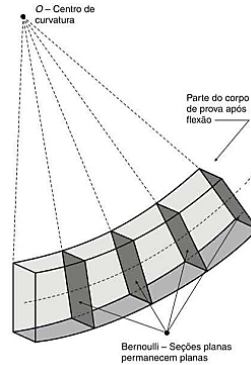
Onde,

- Para  $y$  positivo: tensão de compressão;
- Para  $y$  negativo: tensão de tração;

Sendo o momento positivo;

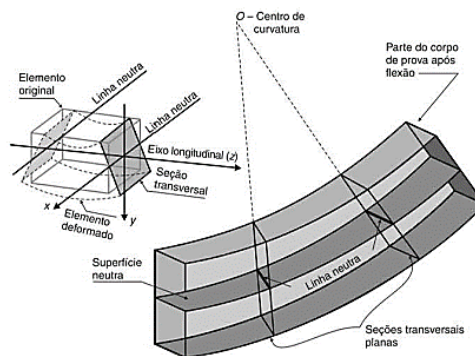


iv. Consideração de Euler – Bernoulli: seções planas permanecem planas. Para essa consideração admite – se que, durante a flexão as seções transversais do corpo de prova não sofrem deformação, mas apenas se curvam em relação ao centro de curvatura, conforme a **Figura 38**.



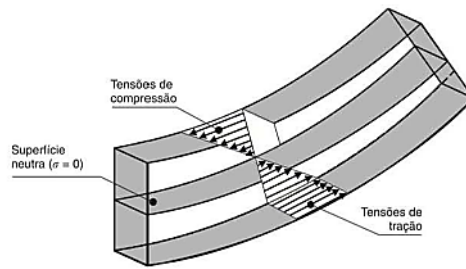
**Figura 38** - Consideração de Bernoulli, em que as seções planas não se deformam, permanecendo planas durante todo ensaio, inclinado - se em relação ao centro de curvatura [139].

v. Existe uma superfície neutra que passa pelo eixo longitudinal do corpo de prova, que não sofre tensão normal. O cruzamento da superfície neutra com qualquer seção transversal do corpo de prova gera uma linha chamada linha neutra (LN). Essa linha se encontra no centro de gravidade da seção transversal do corpo de prova e não se desloca durante a flexão; a inclinação ou giro da seção em relação ao centro de curvatura deverá ocorrer sobre essa linha conforme a **Figura 39**.



**Figura 39** - Destaque da superfície neutra que passa pelo eixo longitudinal do corpo de prova. A interseção da superfície neutra com qualquer seção transversal gera uma linha neutra sob a qual a seção gira sem sofrer deformação durante o ensaio[139].

vi. A distribuição normal da tensão normal na seção transversal é linear, com a máxima compressão na superfície interna (superior) do corpo de prova e a máxima tração na sua superfície externa (inferior) conforme Figura 40.



**Figura 40** - Distribuição linear de tensão ao longo da seção plana no interior do corpo de prova[139].

## **ANEXO B**

### **Distribuição de Weibull**

O módulo de Weibull fornece um indicativo da reprodutibilidade da resistência mecânica do material cerâmico, quando maior o módulo menor é a dispersão dos valores de resistência. Assim, com a grande dispersão dos dados estatísticos em materiais cerâmicos um tratamento estatístico, se faz necessário, para garantir certa confiabilidade dos resultados [180].

Portanto, dentre as teorias propostas para tratar resultados de ensaios, em materiais frágeis, o método estatístico de Weibull se mostrou ser o mais adequado. É uma ferramenta eficiente para tratar dados obtidos em ensaios de materiais frágeis. Partindo da teoria do elo mais fraco de uma corrente, ou seja: “o esforço máximo que resiste uma corrente corresponde à carga de rompimento do elo mais fraco” [181].

Sendo assim, Weibull permite determinar a probabilidade de existir uma falha, com uma determinada tensão sendo aplicada, e descrever a respeito da homogeneidade do material. A determinação do módulo é independente do universo da amostra, não sendo necessário a realização de um número grande de ensaios [181,182].

Os materiais cerâmicos apresentam defeitos que atuam como concentradores de tensões, onde pode-se iniciar a fratura do material. A resistência de um material depende de sua microestrutura e, principalmente, da distribuição e tamanho dos defeitos presentes. Quantitativamente esta dispersão dos valores de resistência pode ser obtida através da distribuição Weibull, a que se mostra eficiente na descrição da probabilidade de fratura de uma cerâmica [110].

Em 1939 Weibull, a analogia com o modelo de Pierce, entre uma estrutura frágil tracionada e uma corrente que se rompe quando a resistência de seu elo mais fraco é excedida. Com isso, propondo uma função empírica de distribuição de probabilidade de falhas, e a expressão para a probabilidade de fratura acumulada, conhecida como distribuição de Weibull, de acordo com a Equação 48 [110,183,184].

$$F = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (48)$$

Onde F é a probabilidade de fratura,  $\sigma$  é a tensão de ruptura,  $\sigma_0$  é a constante de normalização correspondente à tensão cuja probabilidade de falha é 63,2%, e m, o módulo ou parâmetros de Weibull.

O coeficiente m é adimensional e fornece uma avaliação da homogeneidade do material e, conseqüentemente, da dispersão de seus valores de resistência e de sua confiabilidade. Conforme mencionado anteriormente, quanto menor esta constante, mais próximo da unidade estará a probabilidade do parâmetro F, tornando o material susceptível a falhas em uma vasta faixa de tensões aplicadas [30,110,159].

Para determinar as constantes m e  $\sigma_0$ , lineariza-se a expressão de acordo com a Equação 49.

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1 - F_j} \right) \right] = m \cdot \ln \sigma_j - m \cdot \ln \sigma_0 \quad (49)$$

No qual o índice j, variando de 1 a N, representa a localização da j-ésima tensão quando estas estão em ordenadas em ordem crescente.

Após o ensaio experimental das amostras, tornam-se conhecidas as tensões de ruptura de cada um dos N corpos de prova da amostra em estudo, ou seja,  $\sigma_j$  [30,185].

Sendo assim, são utilizados estimadores para se obter a probabilidade de falha, entre os mais utilizados estão de acordo com as Equações 50 e 51.

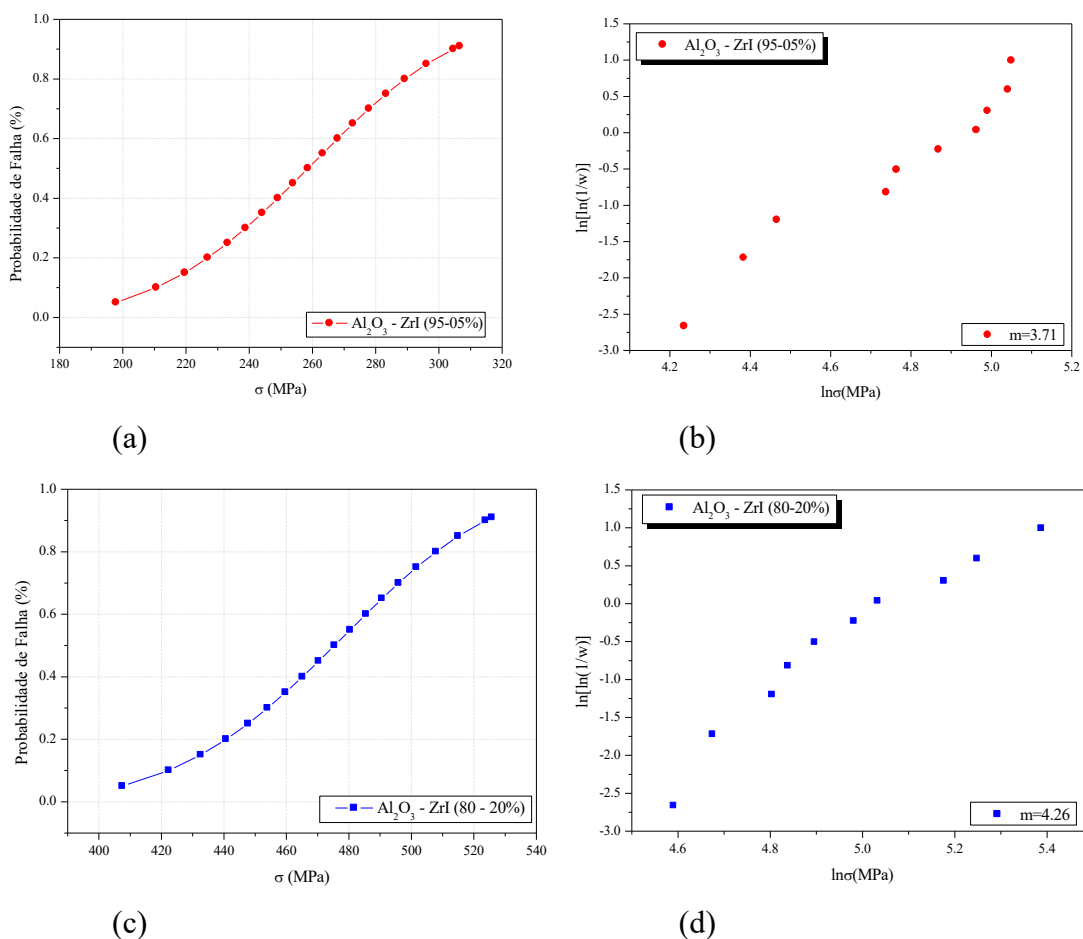
$$F = \frac{i}{N + 1} \quad (50)$$

$$F = \frac{i - 0,5}{N} \quad (51)$$

Onde i é a posição em ordem crescente da falha e N é o número total de amostras ensaiadas.

## Resultados e Discussões parciais (Distribuição de Weibull)

Os resultados da análise estatística para os ensaios de flexão em quatro pontos usando a distribuição de Weibull são apresentados na Figura 41 e Tabela 16.



**Figura 41-** Distribuição de Weibull dos compósitos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrI submetido a ensaio de flexão em quatro pontos. (a) e (b) Grupo A e (c) e (d) Grupo B.

**Tabela 16 -** Propriedade mecânica das amostras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrI estudadas no presente trabalho.

Amostras	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	m	Fonte
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - (100%)	153±5,9	2,85	Hirschmann, 2004 [186]
A - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrI (95-05%)	258±8,56	3,71	Própria
B - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrI (80-20%)	316±25,5	4,26	Própria

É observado na **Tabela 16** os valores de tensão da alumina e dos compósitos cerâmicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O aumento da resistência mecânica é provavelmente devido à adição de zircônia, devido a transformação  $t \rightarrow m$  que ocorre conforme observamos na Figura 25.

Os resultados da análise estatística usando a abordagem Weibull é apresentado na Figura 41. Observou-se para uma grande quantidade de materiais cerâmicos que o valor de  $m$  depende do processamento do material, quantidade de inclusões, microestrutura, distribuição de poros e o acabamento superficial. Esses valores geralmente estão dentro de uma faixa, normalmente, 3 a 15 para cerâmicas, o que significa que materiais com  $m=15$  têm uma dispersão menor dos valores de resistência à fratura do que cerâmicas com valores de  $m=3$  [159].

Assim, pode ser observado o aumento do módulo de Weibull (diminuição do espalhamento das tensões) quando se compara a as amostras do grupo A com o B, demonstrando serem materiais mais seguros para aplicações estruturais.

Hirschamann [186], estudou materiais de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zr estabilizada do Y, encontrando valores próximos ao do presente trabalho, para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -100%, o valor do módulo de Weibull foi de 2,85 e para as adições de 12 e 18% Zr  $m=3,92$  e  $m=4,29$ , respectivamente.

Sendo assim, a estatística de Weibull se mostrou uma importante análise dos CP's, contribuindo com a apresentação de um indicativo da reprodutibilidade. O módulo de Weibull para amostra contendo 11,9% Ce-TZP, obtiveram maior módulo, isso indica uma menor dispersão dos dados de tensão ruptura à flexão para as amostras do Grupo B.