

## 15. Ciências e Engenharia de Materiais

### Caracterizações mecânica e estrutural de cerâmicas à base de óxido de zircônia

Rêgo, Igor B. B.; Pontes, Fenelon M. L.; Ferrer, Mateus M.; Kavashima, Lieca H.; Foschini, César R.

igor.bastos@unesp.br<sup>1</sup>; fenelon@fc.unesp.br<sup>2</sup>; mateusmferrer@gmail.com<sup>2</sup>;  
lieca.hassegawa@gmail.com<sup>1</sup>; cfoschini@feb.unesp.br<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia de Bauru;

<sup>2</sup>Departamento de Química da Faculdade de Ciências

*Av. Eng. Luiz Edmundo C. Coube, 14-01, Bauru – SP, Brasil*

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP

### Resumo

A zircônia ( $ZrO_2$ ) é uma cerâmica que apresenta elevadíssimas resistência mecânica e dureza. Essas propriedades, aliadas à sua biocompatibilidade, fazem promissor seu estudo.

Em temperatura ambiente, a zircônia é estável na estrutura cristalina monoclinica. Entretanto, o material fica quebradiço quando puro nessa configuração; para contornar este fenômeno e obter as características de interesse, é necessário adicionar um dopante à matriz, como ítria ( $Y_2O_3$ ), formando o composto Y-TZP. O óxido é incorporado de modo substitucional na cerâmica, estabilizando a fase tetragonal, fazendo o material apresentar as propriedades mencionadas.

A literatura atual apresenta carência de estudos das propriedades da zircônia Y-TZP. Este trabalho visa ampliar a literatura acerca destas características, bem como relacionar a influência do processo de fabricação (conformação e sinterização) nas mesmas.

Quanto à caracterização da estrutura cristalina, empregou-se o método da difração de raios-X, possibilitando determinar a fase predominante, bem como a distribuição dos átomos na mesma. Já a caracterização mecânica foi feita através de ensaios de microdureza Vickers e de flexão por três pontos em diferentes tipos de amostras.

Foi evidenciada a estrutura tetragonal das amostras dopadas, bem como a melhoria das propriedades mecânicas de acordo com a literatura. Foi possível também relacionar a temperatura de pré-sinterização das amostras com a microdureza Vickers das mesmas.

**Palavras-chave:** zircônia, caracterização mecânica, difração, Y-TZP.

## Introdução

Nos estudos contemporâneos de materiais, a zircônia ( $ZrO_2$ ) vêm recebido bastante atenção em virtude de suas elevadas resistência mecânica e térmica, dureza e tenacidade à fratura. Por estes motivos, além de um elevado grau de biocompatibilidade (Kavashima et al., 2017), o material possui grande gama de aplicações, dentre as quais destacam-se a fabricação de próteses dentárias e de quadril (Hutchings, 2003).

Quanto à estrutura da zircônia, a geometria monoclinica é estável à temperatura ambiente. No entanto, o material fica quebradiço quando puro nessa configuração, apresentando pouquíssima aplicabilidade. A fim de se adquirir uma zircônia com as características de interesse citadas anteriormente, é preciso adicionar algum óxido de estabilização, tais como  $CaO$  ou  $Y_2O_3$ , à cerâmica. Estes óxidos possibilitam a formação de zircônia parcialmente estabilizada, que metaestabilizam as fases tetragonal e cúbica à temperatura ambiente – as quais normalmente só apareceriam entre  $1170$  a  $2370$  °C e acima de  $2370$  °C, respectivamente – e fazem a cerâmica apresentar as propriedades mencionadas (Piconi & Maccauro, 1999). Em baixas concentrações de ítria (de 2 a 3% em mol), ocorre a metaestabilização completa do

material em pequenos grãos tetragonais; nessa configuração, a cerâmica é chamada de *zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria*, abreviada por Y-TZP.

As propriedades mecânicas da zircônia podem variar muito de acordo com o processo de fabricação e com os dopantes que são colocados na cerâmica. Geralmente, uma zircônia Y-TZP apresenta resistência à tração entre 800 e 1500 MPa (Callister & Rethwisch, 2011) e módulo de elasticidade de 210 GPa. Além disso, cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizadas apresentam resistência à compressão de 2000 MPa e dureza de 1200 na escala Vickers (Piconi & Maccauro, 1999).

## Objetivos

### Objetivos gerais

O presente trabalho visa estudar algumas das propriedades mecânicas e estruturais da zircônia, associando ambas, bem como relacionar os efeitos dos processos de fabricação nas mesmas. A proposta do estudo se faz pertinente uma vez que o material possui muitas aplicações enquanto biomaterial, logo sendo fundamental o conhecimento do mesmo.

### Objetivos específicos

- (1) confeccionar blanques de zircônia a partir do pó de Y-TZP por compressão uniaxial e isostática;
- (2) pré-sinterizar e sinterizar as peças cerâmicas de maneiras distintas, buscando otimizar as temperaturas;
- (3) caracterizar a estrutura cristalina da amostra não-sinterizada por difração de raios-X;
- (4) realizar ensaios mecânicos de dureza nos blanques pré-sinterizados e de resistência mecânica nos corpos de prova sinterizados.

### **Materiais e Métodos**

Para a caracterização da zircônia Y-TZP, foram confeccionadas diversas amostras (blanques), pré-sinterizadas em patamares de temperaturas diferentes. A seguir serão apresentados o processo de fabricação das amostras, bem como o procedimento empregado na caracterização das mesmas, por meio de técnicas de difração de raios-X, ensaio de microdureza Vickers e de ensaio de flexão de três pontos.

### Matéria-prima

O pó de zircônia adquirido contém 3.0% em mol de ítria, fornecido pela empresa *MEL Chemicals*.

A matéria-prima foi separada em quatro grupos (T1, T2, T3 e T4), e cada grupo conformado de maneira distinta. Para as

amostras referentes aos grupos T1 a T3, foi feita a pré-sinterização (em patamares de temperaturas diferentes) e a sinterização completa a 1420 °C; já as amostras referentes ao grupo T4 foram submetidas apenas a uma pré-sinterização com patamar a 950 °C.

### Conformação

A conformação das amostras foi feita através de uma prensa hidráulica uniaxial *P60 Skay*, aplicando carga de 160 kN. Cada bloco foi confeccionado separadamente a partir de um molde, com 80.00 g de pó cerâmico. A operação ocorreu de maneira lenta, e o patamar da compressão foi mantido por 60 segundos; a retirada da carga também ocorreu de maneira lenta, para que não houvesse delaminações no compactado.

Em seguida, os blocos foram preparados para a prensagem hidrostática. Para isso, foram envolvidos em borracha para que ficassem livres de umidade. Foi aplicada às peças pressão de 200 MPa através de água à temperatura ambiente de 27 °C. A pressão foi mantida por 10 segundos, retirada lentamente.

### Pré-sinterização & sinterização

O programa de pré-sinterização, representado graficamente pela Figura 1, ocorreu em três rampas de aquecimento, com o estabelecimento do patamar por um

tempo prolongado e o posterior resfriamento lento. A rampa (I) consistiu no aquecimento da amostra a uma taxa de 1 °C/min com o propósito de se eliminar a umidade; a rampa (II), com taxa de aquecimento de 3 °C/min, eliminou os ligantes; a rampa (III), a 5 °C/min, acelerou a temperatura até que se estabelecesse o patamar de 950 °C, mantido por duas horas. O resfriamento lento, a uma taxa de 10 °C/min, foi feito logo em seguida.

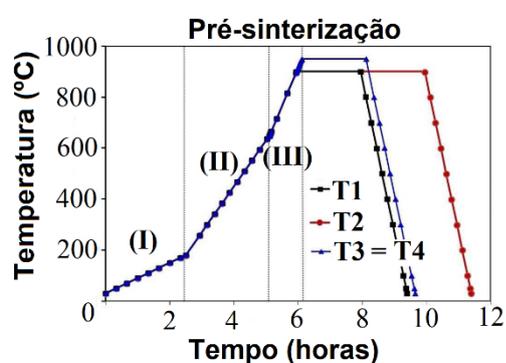


Figura 1: Programas de pré-sinterização dos blanques.

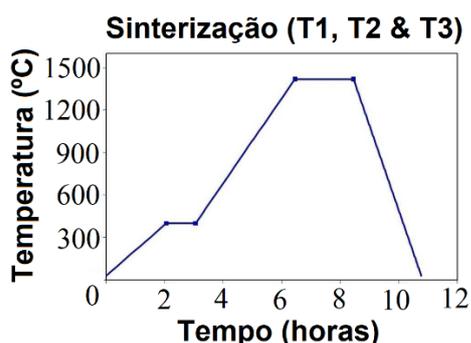


Figura 2: Programa de sinterização dos blanques T1 a T3.

O programa de sinterização dos blanques T1 a T3, representado graficamente pela Figura 2, ocorreu em duas etapas. A primeira foi responsável por aquecer a amostra a uma taxa de 3 °C/min até uma temperatura de 400 °C, mantida por uma hora.

Em seguida, houve o aquecimento a uma taxa de 5 °C/min até a temperatura de 1420 °C, patamar mantido por duas horas. O resfriamento foi feito em seguida, expondo a amostra à temperatura ambiente.

#### Caracterização estrutural por DRX

A caracterização estrutural das amostras foi realizada apenas no grupo T4 (pré-sinterizado), feita através do difratômetro *Rigaku Miniflex 600*, operando a 40 kV e 15 mA, com uma fonte de radiação catódica de cobre, emitindo um comprimento de onda  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ .

Para o levantamento das curvas de difração dos blanques, fez-se uma varredura de 5 a 110°.

Com os dados do gráfico, através da utilização dos bancos de dados disponíveis no software *Crystallographica Search-Match 3*, versão 3.1.0.2, e da biblioteca virtual *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*<sup>1</sup> é possível pré-

<sup>1</sup> Disponível em: <<https://icsd-fiz-karlsruhe.de.proxy01.dotlib.com.br>>, acesso em: 24.mai.18.

determinar uma série de informações que servirão de base para a devida indexação dos picos cristalográficos e a determinação das fases predominantes nas amostras.

Por fim, com os dados dos difratogramas indexados, é possível representar visualmente a estrutura cristalina das amostras através do software *VESTA*, versão 3.4.4 (Momma & Izumi, 2011).

### Ensaio de microdureza

Para o ensaio de microdureza Vickers foi utilizado o microdurômetro *Mitutoyo HM-211* com carga de 0.1 a 1 kgf. O endentador de diamante em formato de losango, ilustrado na Figura 3, imprime suas diagonais na superfície das peças, e as impressões são medidas por meio de um microscópio acoplado à máquina de ensaio.

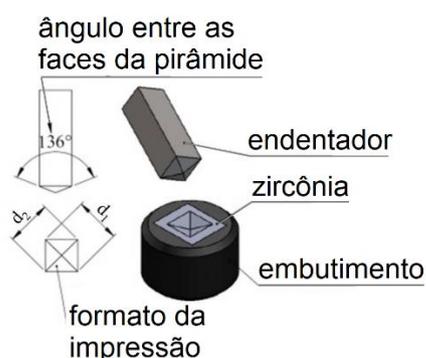


Figura 3: Representação esquemática do ensaio de microdureza Vickers.

A microdureza Vickers é determinada pela Equação (1) a seguir, onde  $d = (d_1 + d_2)/2$ , conforme a geometria indicada na Figura 3.

$$HV = 0.102 \left[ 2P \sin \left( \frac{\theta}{2d^2} \right) \right] \quad (1),$$

sendo  $\theta = 136^\circ$  o ângulo entre as faces da pirâmide, e  $P$  a carga aplicada pelo microdurômetro.

### Ensaio de flexão por três pontos

O ensaio de flexão por três pontos foi realizado em máquina de ensaio univesal *MTS Bionix Servohydraulic Test Systems*, com célula de carga de capacidade 15 kN e velocidade constante de 0.2 mm/min. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente de 27 °C.

Os corpos de prova tiveram suas superfícies limpas com acetona; em seguida, foram acoplados aos mesmos *strain gauges* (sensores de deformação). A carga foi aplicada por um cilindro normatizado na superfície oposta à do sensor, enquanto o corpo de prova era apoiado em dois cilindros fixos, de acordo com a norma ASTM C1161 (2013), conforme ilustra a Figura 4.

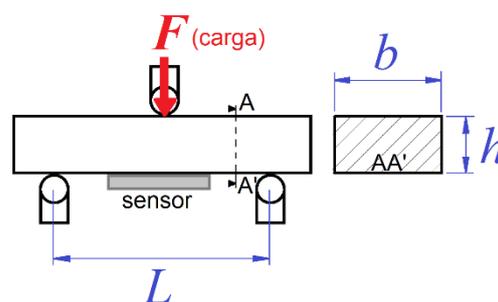


Figura 4: Configuração do ensaio de flexão a três pontos.

Os valores de resistência à flexão,  $\sigma_f$ , foram determinados de acordo com a Equação (2), e o módulo de elasticidade à flexão,  $E_f$ , foi calculado à partir da Equação (3), de acordo com a norma ASTM C1161 (2013).

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (2),$$

$$E_f = \frac{FL^3}{4vbh^3} \quad (3),$$

onde  $F$  é a carga de fratura,  $L = 20 \text{ mm}$  é a distância entre os apoios (conforme ilustra a Figura 4),  $b$  é a largura do corpo de prova,  $v$  é o máximo deslocamento da barra que ocorre no ponto de aplicação da carga e  $\sigma$  é a tensão associada à deformação específica.

## Resultados e Discussão

### Caracterização estrutural por DRX

O padrão difratado pela amostra T4, com os respectivos índices indexados, é apresentado na Figura 5.

Através da análise dos picos obtidos na Figura 5 e da comparação dos mesmos com amostras de zircônio, oxigênio e ítrio no banco de dados do *Crystallographica Search-Match 3*, foi possível levantar informações à respeito da estrutura cristalina do material, tais como a geometria e os índices de Bravais.

A posterior comparação da amostra com o banco de dados contido na plataforma ICSD permitiu levantar a geometria

tetragonal cristalina do blanque, cuja representação esquemática é mostrada na Figura 6.

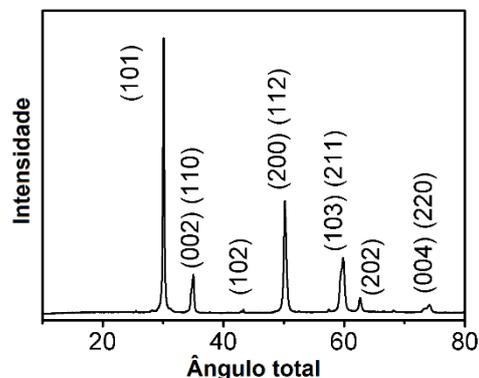


Figura 5: Difratograma da amostra pré-sinterizada (T4).

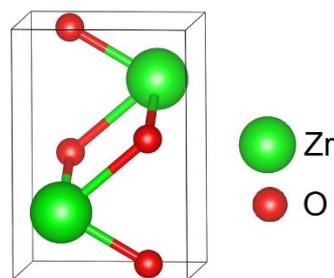


Figura 6: Estrutura tetragonal do cristal de zircônia Y-TZP pré-sinterizado.

Como a zircônia Y-TZP possui 3% em mol de ítria, é de se esperar que átomos de Y tenham presença substitucional na matriz em alguns poucos locos outrora ocupados por átomos de Zr. Em virtude disso, evidencia-se a metaestabilização da estrutura tetragonal.

É possível perceber que a adição de ítrio, ainda que em baixas porcentagens (3% em mol) é responsável pela mudança da

estrutura da cerâmica. Na ausência do dopante, o cristal esperado seria monoclinico (Piconi & Maccauro, 1999).

### Ensaio de microdureza

Os ensaios de microdureza foram realizados nos blanques pré-sinterizados antes da sinterização completa. Maiores cargas geram maiores deformações sobre o corpo (Callister & Rethwisch, 2011); sendo assim, é de se esperar que a magnitude da força aplicada interfira no formato da impressão sobre as amostras. A Figura 7 mostra imagens ampliadas das deformações causadas pelo endentador na aplicação de cargas de 0.1, 0.2, 0.3 e 0.5 kgf sobre as amostras T2, enquanto a Figura 8 mostra a foto ampliada da impressão feita sobre as mesmas amostras a 1 kgf.

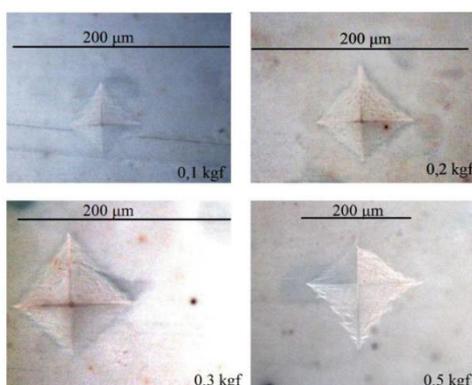


Figura 7: Impressões na superfície de T2 causadas pelo penetrador piramidal com cargas de 0.1, 0.2, 0.3 e 0.5 kgf.

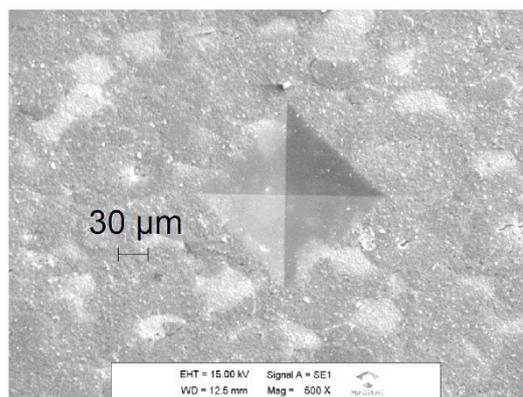


Figura 8: Impressão na superfície T2 causada pelo penetrador piramidal com carga de 1 kgf.

É possível perceber que as geometrias impressas no blanque nas cargas de 0.1 a 0.5 kgf não são simétricas, apresentando contornos irregulares e pontas deslocadas. Por isso, não são aceitáveis conforme norma ASTM C1327 (2008). Já a impressão resultante na superfície T2 com carga de 1 kgf apresentou formato losangular conforme descrito na norma.

A Tabela 1 relaciona a média de microdureza Vickers-1,  $HV_1$ , e as microdurezas mínima e máxima, sendo o tamanho amostral  $n = 10$ .

Material	HV1	Mín.(µm)	Máx.(µm)
T1	49.67±1.8	47.00	52.50
T2	51.00±2.4	47.10	54.70
T3	55.50±1.0	54.00	56.90

Tabela 1: Valores médios de microdureza Vickers HV1 e valores mínimos e máximos dos materiais embutidos em baquelite.

Pela comparação dos valores obtidos para as amostras dos grupos T1 a T3 da Tabela 1, o material que apresentou maior dureza foi T3, pré-sinterizado a um patamar de 950 °C.

O procedimento adotado para o ensaio de microdureza Vickers foi baseado na norma ASTM C1327 (2008), para cerâmicas avançadas totalmente sinterizadas, por não existir na literatura uma metodologia padronizada para a medida de microdureza da zircônia pré-sinterizada na temperatura utilizada neste trabalho.

De acordo com Durán et al. (1996), maiores temperaturas de pré-sinterização aumentam a resistência mecânica da cerâmica, em virtude da densificação do material – comportamento evidenciado pelos maiores valores de microdureza nas amostras pré-sinterizadas em patamares maiores de temperatura.

#### Ensaio de flexão por três pontos

Os ensaios de flexão das amostras T1, T2 e T3, totalmente sinterizadas, resultaram nos valores médios para o módulo de elasticidade estático e resistência à flexão dispostos na Tabela 2 a seguir, para um tamanho de amostra  $n = 10$ .

O módulo de elasticidade estático está diretamente relacionado à resistência à separação entre os átomos, sendo uma consequência direta dos diferentes tipos de ligações

atômicas existentes no material (Callister & Rethwisch, 2011). Sendo assim, os elevados valores de  $E_f$  obtidos para as três amostras evidenciam a baixa flexibilidade dos materiais cerâmicos.

Material	$E_f$ (GPa)	$\sigma_f$ (MPa)
T1	226.4 ± 20.4	239.9 ± 49.8
T2	217.7 ± 1.49	308.1 ± 44.1
T3	231.9 ± 5.22	285.8 ± 26.3

*Tabela 2: Valores médios obtidos para o módulo de elasticidade estático ( $E_f$ ) e a resistência à flexão ( $\sigma_f$ ).*

Também é possível perceber que o material T3, pré-sinterizado à temperatura de 950 °C, apresentou maior módulo de elasticidade estático, enquanto o T1 apresentou maior discrepância entre os valores obtidos experimentalmente (em virtude do grande desvio-padrão).

O material T2 apresentou maior resistência mecânica média, embora tanto este grupo quanto o T1 mostrem maiores desvios-padrão quando comparados a T3. Os resultados encontrados empiricamente para T1, quando comparados a T2 ou T3, sugerem o aumento da resistência mecânica com temperaturas de pré-sinterização mais altas (Durán et al., 1996), ainda que o mesmo comportamento não seja observado entre T2 e T3.

## Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pode-se afirmar o efeito do aumento da resistência na zircônia ao dopá-la com ítria em virtude da metaestabilização de sua estrutura na forma tetragonal. Os valores obtidos para a resistência mecânica da zircônia Y-TZP são muito maiores que a de aços-carbono comuns da literatura.

É possível concluir, também, que o procedimento empregado na pré-sinterização do material tem papel fundamental nas propriedades mecânicas do mesmo, de tal modo que a microdureza aumenta quanto maior for a temperatura-patamar.

Foram obtidos valores de módulo de elasticidade do material após a sinterização final entre 216.2 e 237.1 GPa, próximos aos relatados na literatura (entre 200 e 220 GPa), evidenciando o tipo de ligação atômica existente no material, adequado à fabricação de biomateriais.

Entre os grupos T1, T2 e T3, pré-sinterizados em temperaturas de 900 à 950 °C, o elevado desvio-padrão dos resultados obtidos para cada grupo, bem como a proximidade das médias dos mesmos quando comparadas às dos outros grupos, não permitem concluir influência do processo de pré-sinterização na resistência mecânica e/ou módulo de elasticidade.

## Bibliografia

- ASTM (2008). C1327-18, Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials. <https://doi.org/10.1520/C1327-15>
- ASTM (2013). C1161-13, Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials. <https://doi.org/10.1520/C1161-13>
- Callister, W. D. J., & Rethwisch, D. G. (2011). *Fundamentals of Materials Science and Engineering: an integrated approach*. (G. E. Nacional, Ed.) (4th ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Durán, P., Villegas, M., Capel, F., Recio, P., & Moure, C. (1996). Low-temperature Sintering and Microstructural Development of Nanocrystalline Y-TZP Powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 16(9), 945–952. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(96\)00015-5](https://doi.org/10.1016/0955-2219(96)00015-5)
- Hutchings, I. M. (2003). Artificial Total Hip Replacement. In I. M. Hutchings (Ed.), *Friction, Lubrication and Wear of Artificial Joints* (p. CS4.1-CS4.7). London: Professional Engineering

Publishing.

Kavashima, L. H., Sanches, M. G., Sousa, E. A. C., Ramos, C. M., Borges, A. F. S., Fortulan, C. A., & Foschini, C. R. (2017). Análise da microdureza Vickers de zircônia Y-TZP pré-sinterizada para a usinagem e posterior aplicação como copings. *Revista Matéria*, 22(2). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170002.0149>

Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>

Piconi, C., & Maccauro, G. (1999). Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, 20(1), 1–25. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00010-6)

### Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio financeiro concedido à esta pesquisa.

### Financiamento



Processo FAPESP nº. 2016/23910-0.

