

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

LUCIANA BARCELOS RIBEIRO

NANOCOMPÓSITOS DE ALUMINA TENACIFICADA COM ZIRCÔNIA (ZTA) PARA
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

BELO HORIZONTE
2016

LUCIANA BARCELOS RIBEIRO

NANOCOMPÓSITOS DE ALUMINA TENACIFICADA COM ZIRCÔNIA (ZTA) PARA
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Hermes de Souza Costa

BELO HORIZONTE

2016

LUCIANA BARCELOS RIBEIRO

NANOCOMPÓSITOS DE ALUMINA TENACIFICADA COM ZIRCÔNIA (ZTA) PARA
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em ___/___/_____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Hermes de Souza Costa – Orientador

Prof. Ernane Rodrigues de Silva

Prof. Paulo Renato Perdigão de Paiva

AGRADECIMENTOS

Meu primeiro agradecimento é à Loughborough University, onde este trabalho foi realizado. Principalmente ao professor Bala Vaidhyathan, meu orientador, e à Annapoorani Ketharam, que me acompanhou durante toda sua confecção e me ajudou sempre que necessário.

Gostaria de agradecer aos meus pais, Vera e Oriosvaldo, pelo apoio incondicional à minha trajetória acadêmica, não há dúvidas sem eles eu não teria chegado onde cheguei.

À minha família pelo incentivo de sempre, principalmente à minha madrinha Jenny, por ser sempre presente.

Ao pessoal do CEFET 2011/1, obrigada pelo companheirismo, pelo bom humor de sempre, por me mostrarem que a vida pode ser mais leve quando se tem amigos.

Obrigada aos amigos de Loughborough, por serem os responsáveis de uma das melhores experiências da minha vida.

E obrigada a todos os meus amigos que estiveram do meu lado nesses 6 anos me apoiando.

RESUMO

A alumina é um material cerâmico utilizado em próteses de quadril devido à resistência mecânica sob cargas, sua boa estabilidade química *in vivo* e alta resistência ao desgaste. Este trabalho tem como propósito estudar a microestrutura e propriedades mecânicas do compósito de alumina reforçada com zircônia contendo estrôncio e cromo como aditivos. A zircônia exerce sob a alumina um mecanismo de tenacificação, enquanto os outros dois aditivos criam microestruturas alongadas também visando aumentar a tenacidade do compósito. Uma revisão da literatura sobre as principais características deste compósito foi feita, incluindo propriedades, mecanismos de tenacificação, mecanismos de transformação da zircônia, ZTA na indústria, morfologia esperada do compósito com esses aditivos, e características de fabricação. Foi realizada uma parte experimental onde pós de nano ZTA foram prensados formando os corpos verdes, depois estes foram submetidos à diferentes temperaturas de sinterização. Aspectos microestruturais e mecânicos das amostras sinterizadas foram analisados e os resultados foram discutidos. A formação de grãos em forma de placa foi relacionada com os valores de tenacidade obtidos. Os melhores resultados vieram da amostra de temperatura de sinterização de 1600°C, que apresentou aumento razoável de tenacidade além de bons valores de densidade e dureza.

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

ABSTRACT

Alumina is a ceramic material used in hip prostheses due to its great mechanical resistance under loads, its good chemical stability in vivo and its high wear resistance. This paper aims to study the microstructure and mechanical properties of the alumina-zirconia composites containing strontium and chrome as additives. The zirconia exerts under the alumina a mechanism of toughening by phase transformation, while the other two additives create elongated microstructures also aiming to increase the tenacity of the composite. A review of the literature on the main characteristics of this composite was made, including properties, tenacity mechanisms, zirconia transformation mechanisms, ZTA in the industry, expected composite morphology with these additives, and manufacturing characteristics. An experimental part was carried out where nano ZTA powders were pressed forming the green bodies, after which they were submitted to different sintering temperatures. Microstructural and mechanical aspects of the sintered samples were analyzed and the results were discussed. The formation of the plate-like grains was related to the obtained toughness values. The best results came from the sample sintering temperature of 1600 ° C, which presented a reasonable increase of toughness besides good values of density and hardness.

Key-words: Alumina. Zirconia. Biomaterials. Nanocomposites. Toughening.

Sumário

1. Introdução	8
2. Objetivos	8
3. Cerâmicos para aplicações biomédicas	9
3.1 Propriedades mecânicas	9
4. Alumina tenacificada com Zircônia	11
4.1 Mecanismo de tenacificação	12
4.2 Degradação à baixas temperaturas (mecanismo de envelhecimento)	13
4.2.1 Compósitos de alumina e zircônia	16
4.2.2 Zircônia para implantes dentários	16
5. ZTA na indústria	17
5.1 O Problema do envelhecimento hidrotérmico	19
5.2 Zircônia tenacificada por Alumina (ATZ)	20
6. Fratura e falha de cerâmicos.....	20
6.1 Medição da tenacidade à fratura	22
6.2 Morfologia de placas	24
7. Fabricação da ZTA.....	25
7.1 Estabilizantes	25
7.2 Pó compósito	27
7.2.1 Spray Drying	27
7.2.2 Slip Casting	28
7.2.3 Mistura	29
7.3 Sinterização	31
7.3.1 Sinterização por micro-ondas	31
8. Estudo de Caso 1 – Desgaste de cabeças femorais	33
9. Estudo de Caso 2 – Caracterização de compósitos de $Al_2O_3/(t-ZrO_2 + m-ZrO_2)$	36
10. Estudo de caso 3 – Preparação de pós para ZTA	39
10.1 Granulometria Spray Dried	39
10.2 Amostras slip casting	41
11. Experimental	44
11.1 Materiais utilizados	44
11.2 Preparação dos corpos verdes	45
11.2.1 Medição da densidade	45

11.3 Prensagem isostática a frio	45
11.3.1 Medição da densidade	45
11.4 Remoção do ligante	46
11.4.1 Medição da densidade	46
11.5 Sinterização.....	46
11.5.1 Sinterização convencional.....	46
11.5.2 Sinterização híbrida	46
11.6 Medição da densidade em corpos sinterizados	47
11.7 Embutimento e polimento	47
11.8 Ataque térmico	48
11.9 Testes	48
11.9.1 Dureza Vickers	48
11.9.2 Tenacidade por indentação.....	48
11.9.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo	49
12. Resultados e discussão	50
12.1 Análise da microestrutura	50
12.2 Densidade	55
12.3 Tenacidade e dureza.....	56
12.3.1 Dureza	56
12.3.2 Tenacidade	56
12.3.3 Valores para sinterização híbrida.....	57
13. Conclusão.....	58
14. Trabalhos futuros	59
Referências.....	60

1. Introdução

Nanocompósitos cerâmicos estão sendo estudados para uso em aplicações biomédicas devido à sua confiabilidade, possibilidade de melhora do desempenho e estabilidade *in vivo*. A necessidade de compreender profundamente as questões críticas relacionadas à síntese de nanoestruturas parte dos métodos de fabricação para desenvolver um material ideal. O uso de biocerâmicas monolíticas puras tem desvantagens que podem ser superadas com o uso de compósitos. Na década de 1970, Al_2O_3 foi introduzida na área de biomateriais para dispositivos ortopédicos sob cargas, seguida por ZrO_2 parcialmente estabilizada em meados da década de 1980. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

Biomateriais cerâmicos para aplicações estruturais de longa duração nas articulações têm de ser biocompatíveis, resistentes à corrosão, resistente ao envelhecimento, apresentar boas propriedades de superfície, resistência mecânica, tenacidade à fratura e resistência à fadiga. (Rieger W. 2001)

Materiais cerâmicos têm a sua força consideravelmente aumentada quando as fases secundárias são finamente distribuídas, o que leva à síntese de nanocompósitos cerâmicos (Apel E. et al. 2012).

Compósitos ZTA são promissores em muitas aplicações que requerem alta dureza, alta resistência ao desgaste e tenacidade à fratura. Este trabalho é distinto de anteriores devido ao fato de lidar com partículas nanoestruturadas, o que é capaz de elevar as propriedades do compósito.

Estudos de caso serão apresentados para uma compreensão mais profunda do assunto e dos parâmetros importantes.

Em relação à parte experimental, utilizou-se um pó *spray dried*, que industrialmente é a rota preferida devido à sua rapidez e simplicidade. Os corpos verdes foram submetidos a cinco diferentes condições de sinterização para analisar as microestruturas obtidas, bem como as propriedades mecânicas.

2. Objetivos

Este trabalho busca, com base em estudos anteriores, otimizar as propriedades de um material ZTA a ser aplicado em próteses de fêmur. Para isso foram utilizadas as seguintes abordagens:

- Melhora da microestrutura através do controle dos parâmetros de sinterização;
- Aditivos que aumentam a tenacidade à fratura do material devido à modificação na microestrutura do mesmo;
- Ajuste fino da dispersão de fases do compósito utilizando nanomateriais.

3. Cerâmicos para aplicações biomédicas

Cerâmicos bioinertes apresentam elevada resistência mecânica e boa estabilidade química *in vivo*. O comportamento quando integrado ao osso vivo mostra interação mínima com o tecido circundante. Implantes de zircônia e alumina são exemplos de materiais bioinertes, mas, até o presente momento, eles não estão aptos a criar ligação interfacial com o osso, dificultando assim sua aplicabilidade como preenchimento ósseo. (Hench LL. 1998)

Materiais biocerâmicos podem ser utilizados como implantes, mas isso requer uma interface estável com o tecido conjuntivo e um comportamento mecânico razoável quando incorporado ao tecido. Muitas composições cerâmicas foram testadas através da história, no entanto apenas algumas alcançaram sucesso clínico. (Hench LL. 1998)

Uma questão importante das próteses para artroplastia total do quadril é o desgaste. As propriedades de desgaste da alumina estão relacionadas com a sua pequena rugosidade de superfície e alta energia de superfície, resultando na adsorção forte e rápida de moléculas biológicas. Essas camadas de moléculas adsorvidas proporcionam um revestimento líquido que limita a direção de contato das superfícies sólidas das articulações. (Naglieri V. 2010)

Propriedades de compósitos cerâmico-cerâmico são determinadas pelas suas microestruturas. Assim, controlar o seu desenvolvimento microestrutural pode levar a uma microestrutura mais fina com maior otimização dos parâmetros de sinterização. (Rahaman, M.N.; Yao, A.; Bal, B.S.; Garino, J.P.; Ries, M.D. 2007)

3.1 Propriedades mecânicas

Tamanho de grão e pureza da α -Al₂O₃ poli-cristalina são os responsáveis pela sua tenacidade à fratura, força e resistência à fadiga. Um pequeno aumento no tamanho médio dos grãos pode ter grande efeito na diminuição das propriedades mecânicas. (Hench LL. 1998) A tabela 1 mostra algumas características e propriedades das biocerâmicas de alumina, alumina padrão e zirconia parcialmente estabilizada.

Tabela 1 - Características físicas de biocerâmicos de alumina e zircônia parcialmente estabilizada

Característica física	Biocerâmicas de Alumina	Alumina padrão ISO 6474	Zirconia parcialmente estabilizada	Osso denso	Osso esponjoso
Teor (% em peso)	Al ₂ O ₃ > 99.8	Al ₂ O ₃ > 99.5	ZrO ₂ > 97		
Densidade (g/cm ³)	> 3.93	> 3.90	6.05	1.6 - 2.1	
Tamanho médio de grão (µm)	3 - 6	< 7	0.2 - 0.4		
Rugosidade de superfície, Ra (µm)	0.02		0.008		
Dureza Vickers (HV)	2300	> 2000	1300		
Resistência à compressão (MPa)	4500		2000	100 - 230	2 - 12
Resistência à flexão (MPa)	595	> 400	1000	50 - 150	
Módulo de Young (GPa)	400		150	7 - 30	0.05 - 0.5
Tenacidade à fratura, K _{IC} (MPa.m ^{-1/2})	5 - 6		15	2 - 12	
Crescimento lento de trinca (sem unidade)	30 - 52		65		

Fonte: Hench (1998)

Próteses de quadril e joelho demandam baixo atrito, alta resistência ao desgaste e alta resistência mecânica. (Hench LL. 1998) Materiais à base de alumina e zircônia têm excelente biocompatibilidade a longo prazo e taxas de desgaste drasticamente reduzidas. Por estas razões, eles são considerados ótimos materiais para serem pesquisados e possibilitar a melhora de suas propriedades relativas à aplicações de sustentação para quadril e joelho. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

No entanto, o principal problema com a confiabilidade de alumina é a sua baixa tenacidade à fratura e a falha que ocorre com tensões abaixo do limite de resistência à tração, resultando em crescimento lento de trincas. Estas preocupações restringem a aplicação da alumina a protótipos onde o risco de falha é baixo. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

Um material tem de satisfazer algumas exigências para se tornar biomaterial utilizado na substituição de quadril. As características mais importantes estão listadas abaixo (Willmann, G. 2003):

- boas propriedades mecânicas;
- elevada resistência à corrosão e biocompatibilidade *in vivo*;
- alta dureza;
- boa molhabilidade.

As propriedades mecânicas incluem módulo de elasticidade, tenacidade à fratura, resistência à flexão e resistência à fadiga. Bom acabamento superficial em conjunto com a

dureza deve assegurar resistência ao desgaste por um longo período de tempo. Uma boa lubrificação entre a superfície do implante e fluidos sinoviais é fornecida através de boa molhabilidade do material. (Willmann, G. 2003)

Como a alumina começou a ser usada em aplicações clínicas muito cedo e ser a cerâmica mais amplamente utilizada em artroplastia total do quadril, dispositivos de alumina mostram alta taxa de fraturas devido à densificação incompleta do material.

Nos anos 1980 cabeças femorais de zirconia foram introduzidas devido à fragilidade e potencial falha dos implantes de alumina. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

A fim de alcançar a densificação completa, foram feitos esforços para utilizar pós de alta pureza em combinação com diferentes técnicas de sinterização. Estes avanços deram aos componentes cerâmicos de alumina uma baixa taxa de fratura de cerca de 0,004% - 0,015% e excelentes propriedades mecânicas (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014) como pode ser visto na Tabela 2:

Tabela 2 – Propriedades de várias categorias de biocerâmicos de alumina e as exigências padrão ISO.

Propriedade	Alumina: década de 70	Alumina: década de 80	Alumina: década de 90	Alumina padrão ISO 6474
Densidade (g/cm ³)	3.94	3.96	3.98	> 3.90
Tamanho médio de grão (µm)	4.5	3.2	1.8	< 7
Resistência à flexão (MPa)	400	500	580	> 400
Dureza Vickers (HV)	1800	1900	2000	> 2000
Prensado isostaticamente a quente	Não	Não	Sim	-

Palmero, Montanaro, Reveron, Chevalier (2014)

Uma forma alternativa de produzir próteses de Al₂O₃ é através de pressão isostática à quente, o qual resulta em um material quase completamente denso com granulometria fina. (Willmann, G. 2003)

4. Alumina tenacificada com Zircônia

Novas aplicações para alumina requerem uma melhor resistência intrínseca à trinca. A questão da fragilidade na alumina pode ser superada pelo uso de particulados, melhorando a tenacidade à fratura por várias abordagens, como reforço de partículas, deflexão de trincas e transformação de fases. (Oungkulsolmongkol T, Salee-Art P, Buggakupta W. 2010)

4.1 Mecanismo de tenacificação

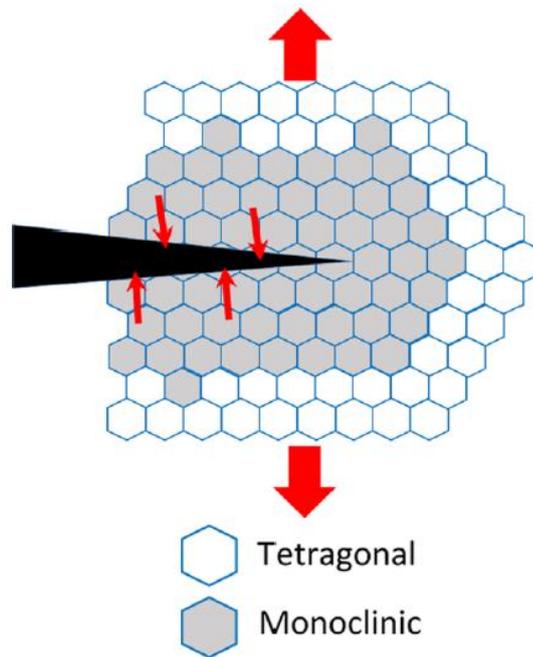
As propriedades mecânicas de uma matriz de alumina com reforço de zircônia dependem altamente da transformação de tetragonal para monoclinica, de acordo com temperatura ou cargas aplicadas. Além disso, durante a sinterização partículas finas de zircônia são capazes de impedir a propagação de trincas na matriz, melhorando a tenacidade à fratura. (Oungkulsolmongkol T, Salee-Art P, Buggakupta W. 2010)

Valores de tenacidade para a zircônia alcançam quase o dobro dos de alumina (6–8 MPa·m^{-1/2} versus 3–4 MPa·m^{-1/2}). (Willmann, G. 2003) A zircônia também é conhecida por sua alta resistência mecânica para um material de granulometria fina. Essa propriedade resulta de um mecanismo de tenacificação por transformação que aumenta a resistência à propagação de trincas. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

O potencial da zircônia é conhecido na literatura por aumentar tenacidade devido à tensões induzidas na ponta da trinca, que atuam em oposição à propagação das mesmas. A adição de pequena fração de zircônia em matriz de alumina leva à formação de solução sólida que promove um processo de densificação através da introdução de defeitos. Zircônia tetragonal policristalina (TZP) foi caracterizada pelo seu mecanismo de tenacificação por transformação e mostrou grande potencial. O desenvolvimento de tecnologias relacionadas a este material permitiu o aumento da pureza, capacidade de carregamento a longo prazo, propriedades de superfície e a expectativa de vida. (Rieger W. 2001)

A zircônia tem três formas polimórficas: monoclinica (estável até 1170°C), tetragonal (até 2370°C) e cúbica (até o ponto de fusão, a 2680°C). (Lughi V, Sergio V. 2010) A transformação de partículas de zircônia da fase tetragonal para a monoclinica é martensítica e envolve o aumento no volume de 3–5%. O processo de tenacificação por transformação depende da adição de estabilizantes, tais como o óxido de ítrio (Y₂O₃), que irá reter a fase tetragonal à temperatura ambiente numa fase metaestável. O papel da ítria é inibir a transformação de fase para monoclinica estável no resfriamento. Quando há tensão aplicada ao material, a transformação t–m ocorre induzindo tensões de compressão na ponta da trinca, evitando a propagação de fissuras. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

Figura 1 – Ilustração esquemática de tenacificação por transformação de fase.



Fonte: Palmero, Montanaro, Reveron, Chevalier (2014)

Para exercer completamente o efeito de tenacificação por transformação existe um intervalo entre dois valores críticos no qual a partícula de zircônia deve estar compreendida. O primeiro valor é relativo ao tamanho para a transformação espontânea da fase *t* para *m* durante o resfriamento a partir da temperatura de sinterização, e determinará valor mais alto (dc). O valor mais baixo (dc') vem do tamanho para o qual não é possível nenhuma transformação para a fase *m*, a pequena dimensão de zircônia tetragonal estabilizada. Estes tamanhos críticos variam de acordo com a rigidez da matriz e com a quantidade e composição das partículas de zircônia. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014; Naglieri, V. et al. 2013)

Especificações dos grades de cerâmicas biomédicas dependem do tamanho dos grãos da matriz e da segunda fase, microestrutura, e localização dos grãos de zircônia na matriz para proporcionar a relação ideal entre tenacidade e resistência. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

4.2 Degradação à baixas temperaturas (mecanismo de envelhecimento)

O tipo biomédico de zircônia mais utilizado normalmente é composto por 3 mol% ítria (3Y-TZP). Normalmente o material sinterizado consiste numa fase única tetragonal com microestrutura completamente densificada e de granulometria fina (0,1–1 μM). (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

A composição 3Y-TZP apresenta uma desvantagem considerável desencadeada pelas moléculas de água que limitam a estabilidade a longo prazo, que é a baixa temperatura de degradação da zircônia. É um fenômeno de envelhecimento que transforma a fase tetragonal para monoclínica a baixas temperaturas sem tensões locais. Por causa disso a zircônia não é mais capaz de apresentar a tenacificação por transformação de fase. Estes dois mecanismos estão ligados ao mesmo fenômeno de transformação t-m da zirconia. (Lughi V, Sergio V. 2010)

O processo de degradação à baixas temperaturas foi inicialmente identificado há mais de duas décadas, como uma imparidade para os atrativos de tenacidade e resistência mecânica da zircônia após exposição prolongada à vapor de água em temperaturas intermediárias ($\sim 30^\circ - 300^\circ\text{C}$). (Chevalier, J.; Gremillard, L.; Virkar, A.V.; Clarke, D.R. 2009)

A microestrutura metaestável da zirconia é crucial para o seu desempenho. O fenômeno de envelhecimento neste material faz ele perder propriedades mecânicas devido à transformação espontânea para fase monoclínica. Os efeitos são a redução na resistência, tenacidade e densidade. A transição entre a fase tetragonal para a monoclínica começa na superfície e progride para o volume do material. A temperatura na qual acontece é normalmente da temperatura ambiente até cerca de 400°C , e esse intervalo inclui, por exemplo, a esterilização a vapor ($\sim 140^\circ\text{C}$) e a temperatura do corpo humano ($\sim 37^\circ\text{C}$). (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

O mecanismo de degradação em baixa temperatura acontece quando a atmosfera úmida na forma de íons OH^- difunde para a estrutura da zircônia, e provavelmente o hidrogênio situa-se em locais intersticiais adjacentes enquanto o oxigênio é colocado em locais de vacância. Na estrutura Y-TZP o cátion trivalente (Y^{3+}) gera vacâncias de oxigênio, aumentando a taxa de difusão da água. Se um cátion tetravalente for usado, tal como Ce^{+4} , essas vacâncias não serão induzidas. A penetração de OH^- provoca contração da estrutura e tensões de tração são induzidos na superfície dos grãos. Isso favorece a transformação martensítica de fases t-m. Uma vez que um grão é transformado, seu aumento de volume leva à tensão dos grãos adjacentes e então o mecanismo continua sendo agravado por trincas. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

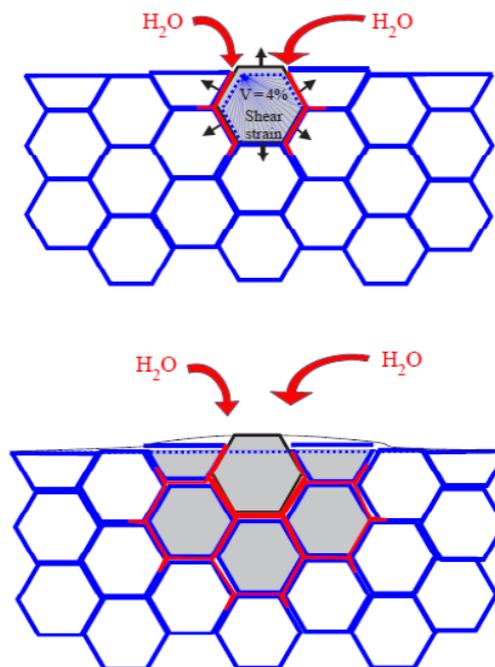
As condições de processamento de zircônia são extremamente relevantes para o processo de envelhecimento. Diferentes fatores podem contribuir para a degradação em baixa

temperatura, que são tipo e teor do estabilizador, tensões residuais e o tamanho de grão. (Lughi V, Sergo V. 2010) Os resultados são geração de micro-trincas, rugosidade superficial e perda de força. O impacto sobre as cabeças de articulação do quadril está associado com o desempenho de desgaste, já que a taxa de desgaste é aumentada por rugosidades. Além disso, a extensão das micro-fissuras e defeitos podem crescer e levar a falha futura. (Chevalier J, Gremillard L. 2009)

Porosidade interligada ao longo dos grânulos permite o transporte percolativo de umidade no material, acelerando a degradação. (Chevalier, J.; Gremillard, L.; Virkar, A.V.; Clarke, D.R. 2009) Quando a zircônia está em matriz de alumina não é necessário dopar os grãos com ítria devido à rigidez da alumina, então vacâncias de oxigênio não são criadas e a difusão de água para dentro da estrutura de zircônia é fortemente reduzida. Além disso, se o teor de zircônia está abaixo do limite de percolação e a mesma tem boa dispersão, a propagação da transformação entre os grãos é evitada, uma vez que estes estão isolados. (Chevalier J, Gremillard L. 2009)

A figura 2 ilustra como ocorre este fenômeno:

Figura 2 – Processo de envelhecimento: nucleação na superfície de um determinado grão levando a micro-trinca e tensões às adjacências (superior); crescimento da zona transformada, levando a micro-trincas mais amplas e rugosidade da superfície (inferior). O padrão vermelho representa a penetração da água devido às micro-trincas entre os grãos transformados.



*Shear strain:
Tensão de cisalhamento*

BioloX delta® da Ceramtec é um exemplo de produto do compósito alumina-zircônia que mostra melhora significativa na resistência ao envelhecimento em comparação ao Y-TZP além da grande resistência à trinca. Contudo, esses compósitos comerciais têm o conteúdo de zircônia ligeiramente acima do limite de percolação, de modo que parte da estabilização ainda é feita através da adição de ítria. (Chevalier J, Gremillard L. 2009)

4.2.1 Compósitos de alumina e zircônia

O desenvolvimento de compósitos de alumina-zircônia é promissor para superar a sensibilidade ao envelhecimento da zircônia, ao mesmo tempo em que supera a baixa tenacidade da alumina. A associação entre estes dois materiais obteria o benefício da tenacificação por transformação de fase e evitaria a transformação em condições de fluido corporal. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

Partículas de zircônia em ZTA exibem tanto fase m quanto t, no entanto, resistência e tenacidade à fratura são mais elevadas no segundo caso. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014) Uma vez que o processo de envelhecimento depende de mecanismos de nucleação e crescimento, é muito importante que Y-TZP ou partículas de zircônia não formem um arranjo contínuo na matriz de alumina, estando abaixo do limite de percolação (~ 16 vol%). (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014; Willmann, G. 2003; Pecharromás C. et al. 2003)

4.2.2 Zircônia para implantes dentários

A zircônia tem propriedades estéticas e especificações mecânicas que a tornam adequada para utilização em implantes dentários. O uso de zircônia para aplicações dentárias é muito vasto, isso é explicado pelo fato de que a comunidade odontológica descobriu uma maneira de a utilizar aparentemente sem a necessidade de se preocupar com o envelhecimento. (Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain M V. 2004; Rieger W, Stefan K, Weber W. 2008; Cattani-Lorente M. et al. 2011; Kohorst P. et al. 2012) O crescimento do mercado de zircônia na área odontológica é maior do que 12% ao ano. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

5. ZTA na indústria

ZTA é um compósito cerâmico com matriz de alumina com uma rica composição em alumina na faixa de 70-95% como fase primária, enquanto a zircônia tem de 30% a 5%, como fase secundária. (Kurtz SM. et al. 2014)

A ZTA tornou-se disponível em junho de 2000 como material de cabeça femoral. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014) No momento dois ZTAs comerciais estão disponíveis como biomateriais para a artroplastia do quadril, são eles: BioloX Delta por CeramTec Medical Products (Plochingen, Alemanha) e AZ209 por KYOCERA Medical (Osaka, Japão) (Kurtz SM. et al. 2014), como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Descrições dos produtos e fabricantes para ZTA de implantes para o quadril, (CeramTec; Kyocera Medical).

Fabricante	Nome do produto	Disponibilidade	%		Estabilizantes	% Aditivos
			Zircônia	% Alumina		
CeramTec AG	BioloX Delta	Atualmente no mercado mundial	22.5% em peso	76.1% em peso	Ítria	1.4% em peso (cromo, estrôncio e outros)
Kyocera Medical	Bioceram, AZ209	Atualmente no mercado no Japão	19% em peso	79% em peso	Sem estabilizantes para a Zircônia	2% em peso

Kurtz *et al.* (2014)

Aproximadamente um milhão de cabeças femorais de ZTA da CeramTec foram implantadas em todo o mundo. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

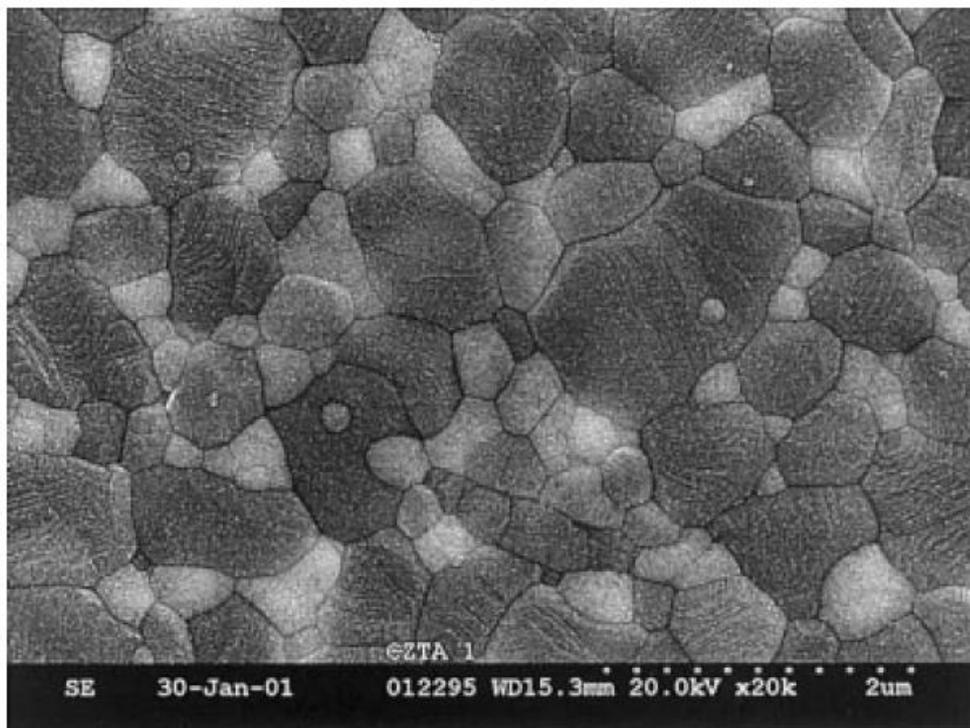
Ambas as documentações técnicas de ZTA de KYOCERA Medical AZ209 e CeramTec BioloX Delta descrevem o uso de cristais em forma de placa em ZTAs como um mecanismo de tenacificação adicional que bloqueia ou desvia o crescimento de trinca. Óxido de estrôncio pode ser utilizado para este fim, criando compostos de aluminato de estrôncio que irão formar estruturas alongadas com maior energia para propagação de trincas, desviando as mesmas. Mecanismos de reforço incorporados na estrutura do material tornam o bloqueio de crescimento de trincas perto da superfície mais eficiente para evitar a fratura. (Kurtz SM. et al. 2014)

Alguns estudos clínicos sobre o uso de ZTA em rolamentos incorporados de cerâmica-cerâmica foram feitos em (Kurtz SM. et al. 2014). Testes simulando implantes de quadril foram feitos e os resultados indicam que o desgaste de alumina-alumina é maior do que ZTA-ZTA. Também o par ZTA-ZTA apresentou menor quantidade de rugosidade superficial depois de cinco milhões de ciclos e maior resistência ao desgaste.

Como resultado dos melhoramentos nas propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos e o interesse em compósitos com matriz de alumina, otimizações são feitas para proporcionar maior flexibilidade para a arquitetura dos compósitos. A produção de próteses de quadril de cerâmica-cerâmica forneceu, além de maior tenacidade à fratura em comparação com a alumina para as cabeças de cerâmica, também mais flexibilidade na haste e design cônico sem perder, ou até mesmo melhorando, as características de desgaste. (Stewart TD. et al. 2003)

A empresa CeramTec AG (Plochingen, Alemanha) fabrica um material de ZTA chamado BioloX delta® que contém pequenas quantidades de SrO e Cr₂O₃. A Figura 3 mostra a microestrutura deste material.

Figura 3 – microestrutura do BioloX Delta



Stewart *et al.* (2003)

Os grãos escuros nessa imagem representam a matriz de alumina e medem menos de 0,8µm correspondendo a até 75% do volume. (Stewart TD. et al. 2003)

O processo de sinterização desse tipo de ZTA faz a alumina reagir com esses aditivos, resultando na formação de aluminatos em forma de placa *in-situ*. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)Esta abordagem aumenta a tenacidade à fratura por causa das

elevadas razões de aspecto dos grãos alongados, que induzem mecanismos de tenacificação adicionais como deflexão e acoplamento das trincas. (Chen Z, Chawla KK, Koopman M. 2004)

Auxiliares de sinterização estão se tornando cada vez mais populares por causa de seus aspectos positivos quando introduzidos à ZTA, como por exemplo densificação em baixa temperatura, efeito de reforço combinatório e alcance de uma microestrutura de granulação fina. (Guo R, Guo D, Chen Y, Yang Z, Yuan Q. 2002; Jin X, Gao L. 2004)

A produção de um material com notáveis propriedades mecânicas é possível otimizando a microestrutura e as condições de sinterização. No caso da ZTA com componentes em forma de placa, a resistência à flexão pode atingir um valor superior a 1200 MPa, tenacidade à fratura de $6,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e dureza Vickers de 1975 HV. (Willmann, G. 2003)

5.1 O Problema do envelhecimento hidrotérmico

O envelhecimento hidrotérmico depende fortemente da microestrutura, e logo do processamento. O importante é produzir uma microestrutura completamente densa e livre de porosidade percolativa.

Em 2001 aconteceu uma grande série de falhas por causa do envelhecimento acelerado em lotes específicos de implantes de cabeças femorais processadas com um novo forno túnel pela Saint-Gobain Desmarquest Prozyr®. (Chevalier, J.; Gremillard, L. 2011)

Essa desintegração espontânea foi causada por falta de densificação no centro da cabeça, provavelmente por causa da nova tecnologia do forno. (Chevalier, J.; Gremillard, L. 2011) Fatos como esse levam a mudanças na produção industrial de cabeças femorais cerâmicas. Dois passos estão implícitos em conjunto para assegurar a densificação total, eles são a sinterização sem pressão seguida de pressão isostática à quente. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

O controle do tamanho e da distribuição de grãos de ZTA é crucial. Abaixo do limite de percolação (~ 16 vol%) apenas os grandes grãos de zircônia podem sofrer envelhecimento uma vez que os menores serão estabilizados pela matriz rígida de alumina. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

5.2 Zircônia tenacificada por Alumina (ATZ)

Este compósito rico em zircônia é atualmente produzido e é o cerâmico biomédico mais resistente conhecido, ZIRALDENT®, fabricado pela Metoxit AG. Uma composição de até 0,25% de Al_2O_3 numa matriz Y-TZP, aumentaria a força de dobramento de 1100 a 1200 MPa, melhorando, além disso, a resistência ao envelhecimento. Quando este compósito apresenta teor de alumina aumentado para 25% e é sinterizado por pressão isostática a quente, atinge sua maior resistência, cerca de 2000 MPa. Essa é a composição apresentada no ZIRALDENT®. (Rieger W, Stefan K, Weber W. 2008)

6. Fratura e falha de cerâmicos

Tenacidade à fratura é a capacidade de um material com uma trinca pré-existente suportar carga. (Lughi V, Sergio V. 2010) Muitas vezes é visto como um fator limitante para aplicações de cerâmicos. (Rahaman, M.N.; Yao, A.; Bal, B.S.; Garino, J.P.; Ries, M.D. 2007)

A falha de cerâmicos *in vivo* geralmente é uma consequência do crescimento lento de trincas quando o corpo é submetido a uma carga estática ou repetitiva terminando em fratura. Esse fenômeno leva a perda progressiva de resistência, e a propagação de fendas, é um processo assistido por corrosão. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

A equação 1 descreve o valor crítico da tensão aplicada por propagação rápida de trinca de um material frágil: (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi a}} \quad (1)$$

Na qual: σ_f é a tensão aplicada

K_{IC} é a tenacidade à fratura valor crítico de intensidade da tensão

a é a metade do comprimento da trinca

Materiais frágeis são sensíveis a fatores ambientais, como por exemplo, água, vapor de água e temperatura, e tensão aplicada. A combinação entre alta tensão na ponta da trinca e reação com fluidos corporais permite o crescimento de trincas nem sempre de uma forma rápida, e é chamada de crescimento de trinca subcrítico ou lento (*Subcritical or Slow Crack*

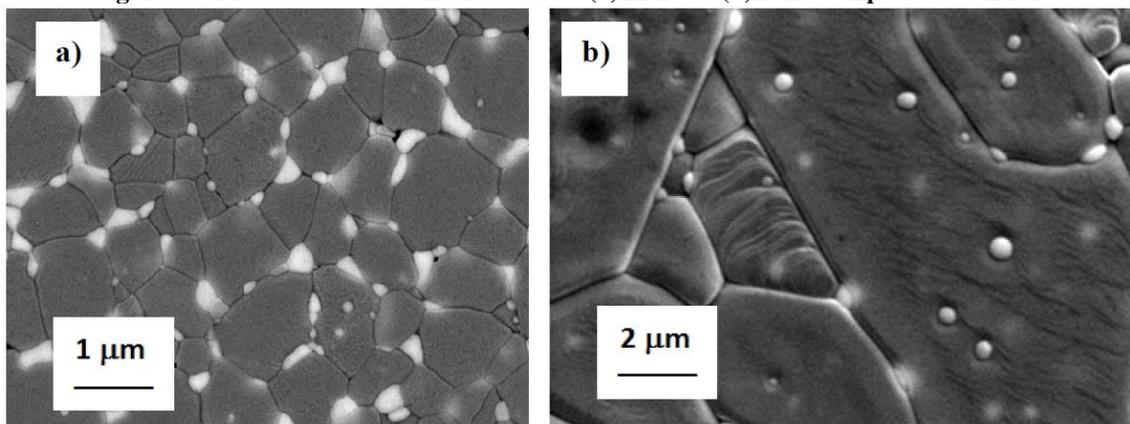
Growth - SCG). Essa fissura será capaz de crescer até atingir um comprimento crítico em certo nível de tensão e a falha do material. Esforços estão sendo feitos para determinar um limite em que o fator de intensidade de tensão (K_{I0}) leva à condição de velocidade de propagação da trinca igual a zero, de modo que não ocorreria a propagação das fissuras. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

O limite superior de K_{I0} para o compósito de Alumina 10 vol% ZrO_2 foi demonstrado em De Aza A. H. et al. (2002) e comparado com alumina pura e materiais a base de 3Y-TZP. Foi indicada uma maior expectativa de vida para o compósito.

O lento crescimento de trincas pode afetar os materiais frágeis mesmo se o valor de intensidade de tensão K_I permanecer abaixo ao valor crítico K_{IC} , podendo levar à falha da cerâmica. (Naglieri V. 2010)

Em (Chevalier J. et al. 2011) os autores compararam o comportamento de propagação SCG entre um micro-composito de ZTA e um nanocomposito contendo 1,7% em volume de nanogrãos de ZrO_2 com tamanho médio de cerca de 150 nm em uma matriz de alumina (com tamanho médio de 5 μm) ocupando posições predominantemente transgranulares. Este nanocomposito exibiu propriedades de resistência à fratura nunca alcançadas antes com cerâmicas de óxido. A microestrutura de ambos os compósitos é mostrada na figura 4:

Figura 4 – Microestruturas sinterizadas de (a)micro- e (b)nano-compósitos de ZTA.

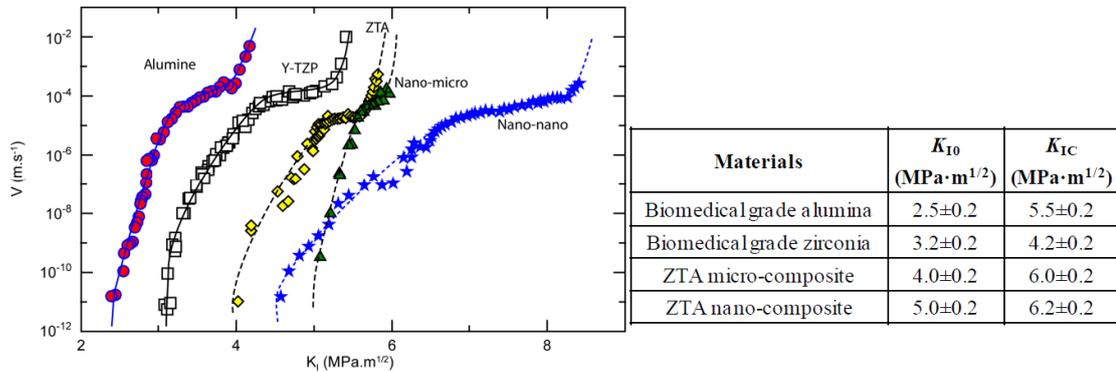


De Aza, Chevalier, Fantozzi, Schehl, Torrecillas (2002)

A Figura 5 indica como é possível estimar o limite (K_{I0}) em um caso de crescimento subcrítico de trinca a partir dos pontos no diagrama, que apresentam uma queda brusca da velocidade de propagação da trinca ($v < 10^{-12} \text{ ms}^{-1}$). A tenacidade à fratura (K_{IC}) também pode ser determinada por extrapolação da curva $V-K_I$ para velocidades mais altas de propagação

($10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). A tabela ao lado do gráfico mostra os valores. (De Aza A. H. et al. 2002, Chevalier J. et al. 2011)

Figura 5 – Velocidade de propagação da trinca (V) versus fator de intensidade da tensão (K_I) para um grade biomédico de alumina, zircônia estabilizada por ítria, microcompósito de ZTA, e nanocompósito de ZTA. Anexo à figura, os valores de K_{I0} e K_{IC} para os mesmos materiais.



Fonte: De Aza, Chevalier, Fantozzi, Schehl, Torrecillas (2002)

A figura 5 mostra que a zircônia exibe um K_{IC} maior que o da alumina, porém um limite K_{I0} bem próximo. Isso significa que a tensão necessária na ponta da trinca para iniciar o processo de crescimento subcrítico de trinca é quase similar para ambos os materiais. Pode-se observar também que a curva $V \times K_I$ da zircônia tendo um declive inferior quando comparada com a curva de alumina. A explicação para isso é encontrada nas ligações da zircônia, que são mais propensas à absorção química de moléculas polares de água do que as ligações da alumina.

A partir da tabela são vistos valores similares de K_{IC} para nano e micro-compósitos de ZTA, mas quando se trata de valores de K_{I0} , o nano é maior. Isso é explicado pelo nanomecanismo de tenacificação. Para aumentar drasticamente a resistência à ruptura é necessário apenas uma pequena fração dos nano-grãos de ZrO_2 na matriz de alumina. Esse comportamento é atribuído às tensões residuais de compressão geradas por partículas de zircônia transgranulares no interior dos grãos de alumina. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

6.1 Medição da tenacidade à fratura

Recentemente observa-se interesse crescente em cerâmicos de alumina, e isso é devido a algumas das características deste material, como comportamento químico estável, excelente resistência ao desgaste, dureza elevada, boas propriedades mecânicas em temperaturas elevadas, tecnologia de produção relativamente barata, e resistência à corrosão. (P. Putyra, M.

Podsiadło, B. Smuk. 2006; L.A. Dobrzański, M. Kremzer, A. Nagel, B. Huchler 2006; Szutkowska, M. et al. 2011)

Tenacidade à fratura é "uma medida da capacidade de um material de resistir à fratura na presença de uma trinca" (Rahaman, M.N.; Yao, A.; Bal, B.S.; Garino, J.P.; Ries, M.D. 2007). Mais de 30 testes e variações para testes existem, tornando a tenacidade de cerâmicas uma questão muito controversa. (Szutkowska, M., Boniecki, M. 2002)

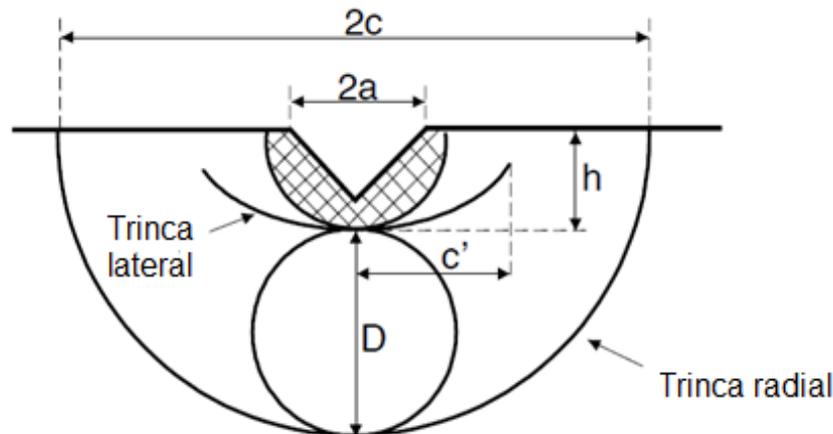
Várias abordagens estão sendo usados para determinar a tenacidade à fratura de materiais cerâmicos, entre elas há a tenacidade à fratura por indentação, muito comumente usando a técnica de dureza Vickers. (Rahaman, M.N.; Yao, A.; Bal, B.S.; Garino, J.P.; Ries, M.D. 2007) O processo de medição é baseado na Mecânica da Fratura Elástica Linear (MFEL), que consiste em três etapas: geração de uma trinca preexistente, determinação da carga na tensão de ruptura e medição da profundidade da rachadura. (Rahaman, M.N.; Yao, A.; Bal, B.S.; Garino, J.P.; Ries, M.D. 2007; Munz, D., Fett, T. 1999)

Para materiais frágeis ideais, a extensão da trinca é independente da tenacidade, e para estes casos é obtida uma curva de resistência à propagação de trinca (curva-R). (Rahaman, M.N.; Yao, A.; Bal, B.S.; Garino, J.P.; Ries, M.D. 2007)

Essa curva mostra o comportamento do material cerâmico e normalmente existe uma crescente extensão da trinca levando a um aumento da resistência ao crescimento da trinca. Alta tenacidade à fratura é uma propriedade essencial para a segurança e integridade de materiais estruturais. (Rahaman, M.N.; Yao, A.; Bal, B.S.; Garino, J.P.; Ries, M.D. 2007)

A técnica de indentação Vickers para prever a tenacidade é um método atrativo devido à facilidade e baixo custo dos experimentos. Neste método, a indentação gera fissuras devido a tensões de tração residuais desenvolvidos durante a descarga. A tenacidade é calculada a partir da relação entre a força de carga e o comprimento da trinca. (Rahaman, M.N.; Yao, A.; Bal, B.S.; Garino, J.P.; Ries, M.D. 2007)

Figura 6 – Configuração da trinca formada durante o teste de tenacidade por indentação.



Fonte: Rahaman, Yao, Bal, Garino, Ries (2007)

Este teste apresenta a vantagem de um volume de material necessário limitado e equipamento de ensaio barato.

6.2 Morfologia de placas

O interesse em morfologias de grãos em formato de placas vem da localização de pontes na sequência de uma rachadura nas quais estes grãos alongados podem agir. (An L, Chan HM, Soni KK. 1996) A sinterização sob condições não ótimas, tais como altas temperaturas ou tempos longos pode levar a uma microestrutura não-desejável. Um processamento apropriado de um material cerâmico deve resultar em uma mistura homogênea e ótima sinterização para garantir uma microestrutura densa e de granulometria fina, intensificando então a confiabilidade e resistência à fratura. (Willmann, G. 2003)

Compósitos de matriz de alumina (AMC) com base em composição de ZTA mas incluindo pequenas quantidades de SrO e Cr₂O₃ estão sendo profundamente estudados. Durante a fabricação, a temperatura elevada conduz a reação entre os aditivos e a matriz de Al₂O₃ formando uma pequena fração *in situ* dos grãos em placa de Al₂O₃. Estes grãos em placa de Al₂O₃ funcionam como desvios de trincas nas ligações. (Willmann, G. 2003)

A pesquisa de Willmann, G. (2003) relata que, controlando a quantidade de ZrO₂, SrO, e Cr₂O₃ e as condições de sinterização, a microestrutura é otimizada e é produzido um material com uma tenacidade à fratura de 6,5 MPa.m^{1/2}, uma resistência à flexão superior a 1200 MPa, e uma dureza Vickers de 1975 HV. Descobriu-se que a taxa de desgaste de AMC-AMC foi

mais baixa do que os valores para ZTA-ZTA e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, e além disso é um compósito bioinerte.

7. Fabricação da ZTA

Novas composições estão sendo desenvolvidas para melhorar propriedades, mas no processo de fabricação a adaptação da microestrutura requer um controle cuidadoso de todas as etapas para assegurar que o produto final será aprimorado. Isso inclui a supervisão desde a síntese de nanopós compósitos, passando pelo processamento, até chegar à sinterização. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

7.1 Estabilizantes

Pequena quantidade de MgO é usada em conjunto com a alumina, apenas como auxiliar de sinterização e limitação do crescimento de grãos durante a sinterização. (Hench LL. 1998) Partículas em fase anisotrópica podem também inibir o crescimento anormal de grão melhorando a dureza do compósito. Grãos alongados de hexaluminatos alcalino-terrosos, tais como de óxido de cálcio ou óxido de estrôncio são de interesse. A adição de SrO sob a forma de SrCO_3 no compósito de alumina-zircônia melhora a tenacidade e mantém a dureza. (Oungkulsolmongkol T, Salee-Art P, Buggakupta W. 2010) Pós finos de boa qualidade podem ser preparados pelo processo sol-gel. (Vishista, K. & Gnanam, F.D. 2006 e 2009)

Muitos estudos relatam a melhoria em resistência mecânica para a matriz de alumina com fases de hexaluminato (Cutler, R.A et al. 1991). A combinação entre Cr_2O_3 em um compósito alumina-zircônia com uma pequena quantidade de óxido de estrôncio também resultou em tenacidade superior. (Oungkulsolmongkol T, Salee-Art P, Buggakupta W. 2010; Maschio, S. & Pezzotti, G. 1999)

Esses estudos propõem a combinação de zircônia e hexaluminato de estrôncio em uma matriz de alumina para obter uma alumina tenacificada reforçada com hexaluminato. (Oungkulsolmongkol T, Salee-Art P, Buggakupta W. 2010)

Uma pesquisa de Oungkulsolmongkol T, Salee-Art P, Buggakupta W. (2010) estudou a "dureza e tenacidade à fratura de materiais compósitos com matriz de alumina contendo óxido

de zircônia e estrôncio". No sistema de alumina-óxido de estrôncio, a densidade das amostras sinterizadas é fortemente afetada pela quantidade de fase de hexaluminato a reduzi-la. Isso aconteceu devido à decomposição do carbonato que durante o processo de sinterização emite gás de dióxido de carbono a partir do carbonato de estrôncio e insere poros na estrutura. Nota-se também uma expansão de volume em função dessa emissão de gás do hexaluminato de estrôncio. (Oungkulsolmongkol T, Salee-Art P, Buggakupta W. 2010)

Essa microestrutura porosa leva a uma queda na dureza mesmo com o aumento teor de óxido de estrôncio. A tenacidade é ligeiramente aumentada em até 5% vol de SrO e depois diminui. Este aumento possivelmente vem do desvio da direção de propagação da trinca ao longo dos contornos de grãos feitas pela fase ideal de hexaluminato de estrôncio. (Oungkulsolmongkol T, Salee-Art P, Buggakupta W. 2010)

Compósitos de alumina-zircônia foram preparados para comparação de dados. As amostras foram sinterizadas a 1600°C e a fase tetragonal ainda estava presente devido à ítria. A zircônia conferiu ao compósito um aumento contínuo da densidade. Os grãos finos de zircônia levaram a grãos de alumina menores, melhorando propriedades mecânicas como tenacidade à fratura. No entanto, a presença de partículas de zircônia causou ligeira queda na dureza do compósito. (Oungkulsolmongkol T, Salee-Art P, Buggakupta W. 2010) A tabela 4 mostra como as propriedades dos compósitos variaram de acordo com sua composição.

Tabela 4 – Densidade, dureza e tenacidade dos compósitos derivados.

Composição química	Densidade (g/cm ³)	Densidade relativa	Dureza (GPa)	Tenacidade (MPa.m ^{-1/2})
Alumina pura	3.85 ± 0.02	1	15.67 ± 0.74	3.10 ± 0.19
2 vol% SrO	3.47 ± 0.01	0.87	10.02 ± 0.58	3.70 ± 0.33
5 vol% SrO	2.86 ± 0.03	0.72	3.47 ± 0.21	3.57 ± 0.39
10 vol% SrO	2.30 ± 0.01	0.58	0.87 ± 0.08	1.55 ± 0.16
15 vol% SrO	2.36 ± 0.02	0.59	1.03 ± 0.03	1.54 ± 0.15
10 vol% ZrO ₂	4.07 ± 0.01	0.97	16.21 ± 0.39	3.50 ± 0.28
20 vol% ZrO ₂	4.28 ± 0.01	0.97	15.95 ± 0.69	3.70 ± 0.33
30 vol% ZrO ₂	4.49 ± 0.01	0.96	15.60 ± 0.41	4.24 ± 0.34
40 vol% ZrO ₂	4.60 ± 0.41	0.95	15.17 ± 0.38	4.55 ± 0.13
Zircônia pura	5.97 ± 0.03	1	12.28 ± 0.09	5.08 ± 0.55

Fonte: Oungkulsolmongkol, Salee-Art, Buggakupta (2010)

Deste modo, combinando os melhores resultados da adição de estrôncio e de zirconia à matriz de alumina, o artigo de Oungkulsolmongkol T, Salee-Art P, Buggakupta W. (2010) apresenta um sistema de alumina-óxido de estrôncio-zirconia com uma composição de 40% em

volume de ZrO_2 e 2% em volume de SrO. Foi observado que os valores de densidade aumentam com a diminuição da quantidade de óxido de estrôncio e aumento do teor de zircônia.

O mecanismo de tenacificação deste compósito vem da transformação de fase da zircônia e desvio da trinca proveniente do hexaluminato de estrôncio. No entanto, a pequena quantidade de porosidade anexada na microestrutura também melhora essa propriedade, porque torna a propagação da trinca mais difícil.

7.2 Pó compósito

As características desejadas na produção dos corpos verdes requerem alta densidade associada ao empacotamento homogêneo das partículas. Existem dois métodos comuns para formar corpos verdes a partir de pó cerâmico: *slip casting* e compactação do pó *spray dried* em um molde.

A dispersão do pó é uma característica fundamental para alcançar alta homogeneidade microestrutural em corpos verdes e peças sinterizadas. (Naglieri V. 2010)

Uma rota de tratamento úmida para produzir as nanopartículas tem a vantagem de quebrar aglomerados de partículas para obter microestrutura verde homogênea e empacotamento ideal de partículas.

7.2.1 *Spray Drying*

O procedimento de *spray drying* utiliza gotículas provenientes de uma suspensão cerâmica atomizada. Essas gotículas são introduzidas numa câmara de secagem e rapidamente secas e separadas da corrente de ar. A distribuição granulométrica do pó inicial, características reológicas, grau de floculação da suspensão, natureza dos aditivos e as condições de *spray drying* irão definir as características granulométricas.

Os grânulos preparados por *spray drying* normalmente têm forma esférica e tamanho médio de ~100 μm . A densidade de empacotamento das partículas desses grânulos depende da distribuição de tamanho de partícula do pó e da concentração e estabilidade da suspensão. A densidade de empacotamento das partículas e a natureza dos ligantes controlam a dureza dos grânulos. Valores elevados de ambos irão conduzir à formação de grânulos duros, que impedirão a prensagem. (Naglieri V. 2010)

Para o processamento de cabeças femorais geralmente é utilizado pressão isostática, que consiste em uma pressão hidrostática uniforme sob o pó. O principal problema é o

comportamento da fluidez do pó, mas este é assegurado pelo processo de *spray drying*. (Naglieri V. 2010)

Este processo é o mais amplamente utilizado na indústria cerâmica, devido à sua rapidez e simplicidade.

7.2.2 Slip Casting

Slip casting envolve suspensões coloidais as quais proporcionam o controle da homogeneidade de empacotamento no corpo verde. Neste processo, uma suspensão é despejada em um molde permeável. A microestrutura do corpo verde será fortemente afetada pelas características da suspensão. Geralmente para uma alta densidade é usada suspensão de concentração elevada. Se a suspensão for floculada poderá resultar em um corpo com elevada porosidade, porém se ela for bem dispersa com deslizamento estável irá resultar em um corpo com alta densidade de empacotamento e microestrutura homogênea. (Naglieri V. 2010)

Suspensões adequadas para essa técnica devem exibir uma porção sólida elevada, dispersão homogênea e baixa viscosidade. Para sistemas de partículas binários, o controle do grau de dispersão é essencial para melhorar o empacotamento das partículas e distribuição de fases.

Já foi estudado o comportamento reológico de suspensões de alumina-zircônia com a ajuda de dispersante e verificou-se que a viscosidade em suspensões com maior quantidade de zircônia é maior. A dificuldade para uma dispersão simultânea dos pós no deslizamento da suspensão sobre um molde pode provocar a coagulação de uma das espécies e levar a não homogeneidade na microestrutura final. (Naglieri V. 2010; Olhero M., et al. 2009)

No estudo de Galassi, C., Biasini, V., Guicciardini S. (1993) a correlação entre a carga sólida e a densidade foi investigada e verificou-se que quanto maior a concentração de suspensão, maior será a densidade do corpo verde ou sinterizado. No entanto, a elevada carga de sólidos aumenta a possibilidade de coagulação, afetando a resistência à flexão com partículas agregadas e grandes poros nas peças sinterizadas.

7.2.3 Mistura

A produção do pó compósito é geralmente feita por um método de moagem combinado com mistura. Este procedimento consiste em uma mistura de pós na forma de óxidos em um moinho, e pode gerar compósitos bi e trifásicos, conforme relatado em (Nawa M, Nakamoto S, Sekino T, Niihara K. 1998; Boule, A. et al, 2001; Freim J, McKittrick J. 1998; Tsukuma K, Shimada M. 1985).

Depois da mistura dos pós, as características dos pós iniciais são checadas e é necessário controlar cuidadosamente a mistura e o grau de estabilização. Uma mistura não-otimizada ou instável pode levar ao aparecimento de defeitos microestruturais, partículas agregadas ou distribuição irregular da segunda fase na matriz. (Deville S. et al. 2003)

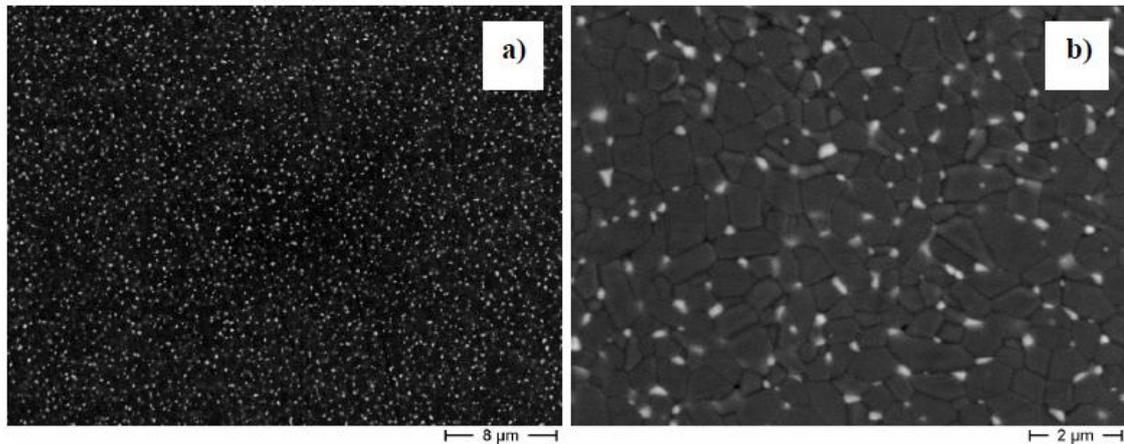
Devem ser consideradas as seguintes características do pó: forma e morfologia, composição de fase, tamanho e distribuição de tamanho, grau de aglomeração e propriedades da superfície. Quando a distribuição de tamanho do pó é larga, os corpos verdes terão maior densidade de empacotamento. No entanto, o controle da microestrutura durante a sinterização seria mais difícil porque os grãos maiores podem crescer sobre os menores. A taxa de densificação aumenta com a diminuição de tamanhos de partículas devido à maior área superficial específica. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

O desenvolvimento de uma técnica inovadora é necessário para uma abordagem nanoestruturada bem sucedida e começa a partir da adaptação de um pó cerâmico adequado. (Szutkowska M. et al. 2011) Atualmente, procedimentos inovadores fazem uso da modificação de superfície dos pós, permitindo maior controle da microestrutura final. Os íons metálicos são precursores das segundas fases, de modo que os mecanismos de mistura são realizados em um nível atômico/nano, assegurando excelente distribuição de segunda fase nos pós compósitos. Nanopartículas de segunda fase são dispersas em uma matriz dentro dos grãos ou nos contornos de grão. (Nawa M, Nakamoto S, Sekino T, Niihara K. 1998) Por outro lado, o método de moagem e mistura tem as suas segundas fases em forma de partículas sólidas, ocasionando em uma mistura menos eficaz. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

A figura 7 mostra uma microestrutura típica de um compósito ZTA (alumina 5 vol% ZrO_2) após sinterização a $1500^\circ C$ durante 3h. A distribuição homogênea de grãos de ZrO_2 resultou de um pó obtido via modificação da superfície. Observa-se a ótima distribuição da segunda fase e a ausência de agregados de alumina ou zircônia. Por análise DRX observa-se que quase todos os grãos de zircônia foram cristalizados sob forma tetragonal devido ao

tamanho ultrafino dos mesmos, mesmo sem qualquer estabilizante. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

Figura 7 – Imagens de FEGSEM com (a) baixa e (b) alta resolução de compósito ZTA sinterizado.



Palmero, Montanaro, Reveron, Chevalier (2014)

*FEGSEM – Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (*Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy*)

Esse fato enfatiza a importância de uma mistura homogênea e estreita entre o pó da matriz de alumina e os íons zircônio utilizados nessa rota de preparação do pó. A formação de precipitados de segunda fase, tais como $Zr(OH)_4$, é evitada devido à redução no tamanho ou eliminação dos aglomerados de alumina do pó inicial. (Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. 2014)

No experimento ilustrado, os corpos verdes de forma esférica foram produzidos com pó *spray dried*. O processo de densificação começou com prensagem isostática a frio a 350 MPa, resultando em uma densidade de cerca de $2,43 \text{ g.cm}^{-3}$, o que corresponde a 58,2% da densidade teórica. Depois disso, foi feito um tratamento térmico para retirada de ligantes à 600°C durante 1 hora e, em seguida, as amostras foram sinterizadas a 1500°C durante 3h. A densidade aumentou para 99,3% do valor teórico. Finalmente, as amostras foram submetidas a uma prensagem isostática a quente a 1520°C durante 2 horas sob pressão de 190MPa, alcançando densificação total. O resultado final foi um corpo quase livre de defeitos ou aglomerados, totalmente denso e altamente homogêneo. (Naglieri V. 2010)

7.3 Sinterização

Sinterização é um processo usado em materiais cerâmicos para controlar a densidade e obter a microestrutura desejada. Depois disso, o corpo verde é transformado em corpo útil. Mecanismos de difusão ocorrem durante a sinterização produzindo mudanças na densidade e no comportamento mecânico. O transporte de espaços vazios acontece do interior à superfície do material, reduzindo seu volume.

A obtenção de densificação total ou quase total após a sinterização de nanopós sem crescimento considerável de grãos ainda é um significativo desafio prático. (Szutkowska, M. et al. 2011)

O coalescimento das partículas de ZrO_2 durante a sinterização limita o aumento da tenacidade do compósito. Uma distribuição mais fina dos tamanhos de partícula de ZrO_2 é essencial para se alcançar uma distribuição uniforme e assegurar que a retenção de fase tetragonal à temperatura ambiente não estará impedida. Um tamanho pequeno de partícula inicial com uma distribuição uniforme de partículas de ZrO_2 tetragonal é microestrutura desejada para compósitos $Al_2O_3-ZrO_2$. (Szutkowska, M. et al. 2011)

Nanocompósitos com diferentes características microestruturais podem ser obtidos variando-se as condições de sinterização. Essas características microestruturais podem ser exemplificadas pela localização do reforço de zircônia (inter ou intragranular) e pelos tamanhos de grão. (Szutkowska, M. et al. 2011; Kern F. 2010)

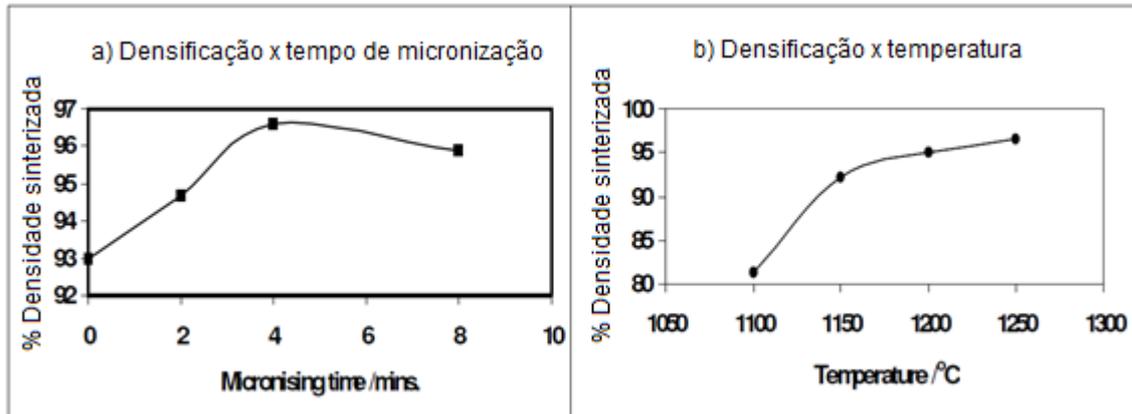
7.3.1 Sinterização por micro-ondas

Em Vaidhyathan B., Binner J. (2004), zircônia parcialmente estabilizada por ítria nanocristalina (Y-PSZ) obtida de König Technical Ceramics Ltd, Alemanha, foi utilizada para produzir corpos verdes por compactação em molde. Após isso, foram avaliadas as sinterizações convencional e por microondas.

A capacidade de reter os tamanhos de grãos em escala nanométrica durante a sinterização e densificação dos pós é um passo crítico. Aglomeração de partículas, contaminação inerente e elevada reatividade levam ao crescimento do grão. (Vaidhyathan B, Binner J. 2004)

Após sinterização convencional a 1250°C durante 120 minutos em uma amostra, o efeito de micronização e o comportamento dos compactos em relação à temperatura de sinterização podem ser vistos na Figura 8:

Figura 8 – Efeito do (a) tempo de micronização e (b) temperatura na densificação das amostras de *König Y-PSZ*



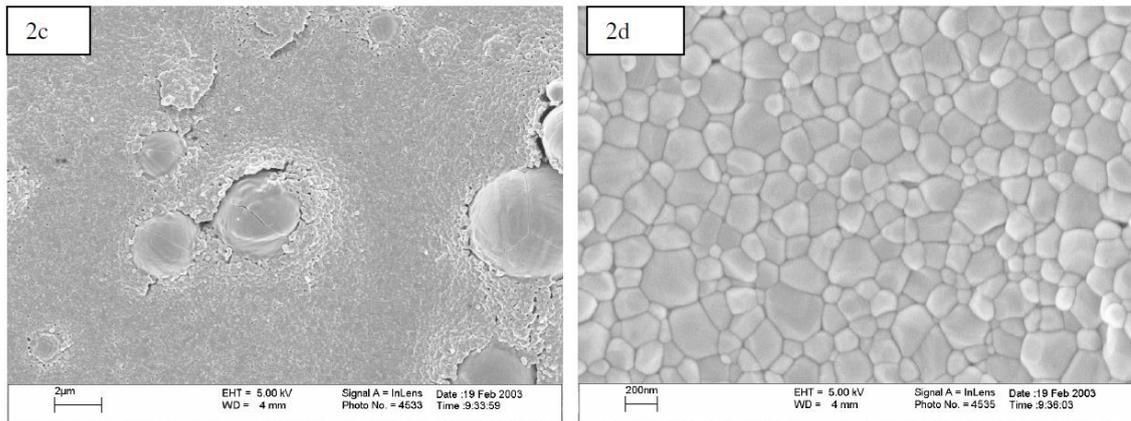
Fonte: Vaidhyanathan, Binner (2004)

A densificação máxima foi concluída após 4 minutos de micronização. Reaglomeração pode ocorrer em um intervalo de micronização mais longo.

Um experimento nas mesmas condições foi feito com um compacto de pó com tamanho micrométrico e foi necessário cerca de 1450°C para atingir >96% da densidade teórica enquanto a densificação do nano compacto foi obtida com 1250°C. (Vaidhyanathan B, Binner J. 2004)

A figura 9 mostra uma análise no FEGSEM do corpo sinterizado convencionalmente. É possível ver o desenvolvimento de um grande número de inclusões esféricas medindo ~ 1-4 µm de diâmetro durante a sinterização. Essas inclusões geralmente contêm fissuras bem definidas. Como o nano pó apresenta fases monoclinica e tetragonal e foram detectados picos sem ítria pelo DRX, existe a possibilidade da fase monoclinica crescer no interior das esferas no processo de sinterização, causando fissuras durante o resfriamento à temperatura ambiente e sendo muito prejudicial para as propriedades mecânicas. Assim, a densidade dos compactos sinterizados encontra-se entre as densidades teóricas monoclinica e tetragonal. (Vaidhyanathan B, Binner J. 2004)

Figura 9 – Microestrutura dos compactos de *König Y-PSZ* sinterizados.



Fonte: Vaidhyanathan, Binner (2004)

Os compactos verdes também foram sinterizados por microondas a 1250°C por 30 minutos e foi observado que apesar do tempo de sinterização ser menor, essas amostras apresentaram densidade levemente maior (98,6% da densidade teórica para sinterização por microondas contra 96,6% para a convencional). (Vaidhyanathan B, Binner J. 2004)

Outras vantagens da sinterização híbrida são a melhoria no controle do aquecimento e distribuição mais uniforme da temperatura sobre a amostra. (Peelamedu R. et al. 2004) A sinterização híbrida de compósitos de zircônia foi estudada em Wroe R., Rowley T. (1996) relatando menores temperaturas de sinterização quando se utiliza aquecimento híbrido e também uma maior densidade final.

8. Estudo de Caso 1 – Desgaste de cabeças femorais

Esta seção irá apresentar um trabalho de Chevalier J. et al. (2011). Cabeças femorais feitas de nanocompósitos de alumina-zircônia foram inspecionadas depois de um teste de desgaste de 7 milhões de ciclos, uma vez que o desgaste e o desprendimento de detritos são fatores importantes para uma substituição da articulação do quadril. Elas também tiveram sua resistência à trinca medidas e comparadas a cerâmicas em atual uso comercial.

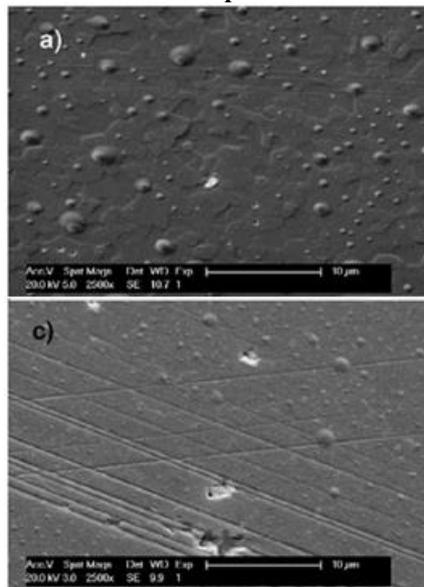
Devido à geração de detritos de desgaste durante o movimento de utilização normal da articulação, Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE), que era o material mais comum para fabricar articulação de quadril artificial padrão, precisou ser substituído. Uma superfície alternativa encontrada para articulação do quadril foi o acoplamento de cerâmica-

cerâmica, reduzindo a taxa de desgaste e abrasão devido à baixa rugosidade (menor do que alguns nanômetros) exibida por cabeças femorais cerâmica.

Um método coloidal foi utilizado para produzir o nanocompósito ZTA contendo nanopartículas de zircônia distribuídas de maneira uniforme na matriz de alumina, que ficou quase livre de envelhecimento.

Pela microscopia eletrônica de varredura da Figura 10, observa-se que a alumina comercial exibe o melhor acabamento superficial inicial, logo levando a um menor dano na superfície depois de 7 milhões de ciclos. Porém, na verdade, o dano é baixo para todas as cerâmicas neste estudo, o que significa que os nanocompósitos exibem um dano muito limitado na superfície, como pode ser visto:

Figura 10 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das cabeças femorais cerâmicas após estudo de simulação de 7 milhões de ciclos dos quadris. (a) Alumina comercial (c) Nanocompósito alumina-zircônia experimental.

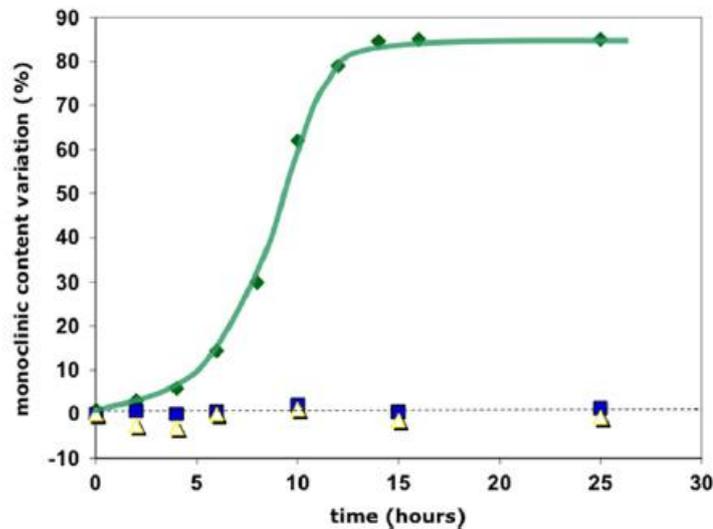


Fonte: Chevalier *et al.* (2011)

Na Figura 11 é possível ver que a superfície do material cerâmico 3Y-TZP sofre transformação rápida em fração monoclinica, que em autoclave atinge a saturação depois de menos de 10 horas, que significa cerca de 30 anos de um corpo humano.

Por outro lado, os dois compósitos de alumina e zircônia não exibem transformação de fase mesmo em longo prazo.

Figura 11 – Cinética de envelhecimento (aumento da fração monoclinica versus tempo à 134°C, 2 ATM) de um *grade* biomédico de zircônia (3Y-TZP), um microcompósito de alumina-zircônia e um nanocompósito.



Chevalier *et al.* (2011)

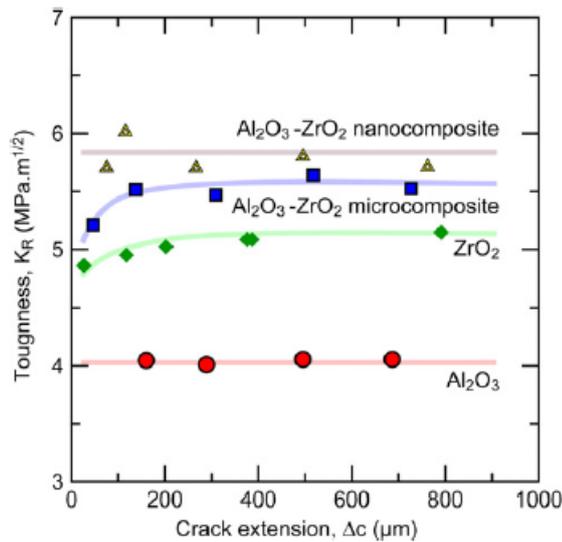
Se o teor de zircônia no compósito alumina-zircônia for inferior a 10%, no caso de zircônia não estabilizada, e o compósito não apresentar agregados, o material pode ser considerado como seguro contra o envelhecimento. A estabilidade perfeita do compósito é uma enorme vantagem sobre a zircônia 3Y-TZP.

A resistência à fratura das cabeças femorais também foi medida para nanocompósitos alumina-zircônia e os resultados mostraram que estes protótipos satisfazem os requisitos da ISO, enquanto a alumina comercial falhou com o mesmo *design* e configuração de teste.

O comportamento de fraturas em implantes biomédicos leva em conta principalmente as pequenas trincas (<100 μm), as longas fraturas não são relevantes. A resistência ao crescimento de trincas e o aumento da tenacidade à fratura inicial em regiões de trincas curtas são fundamentais. O que é observado quanto a resistência à trincas curtas é que enquanto alumina monolítica não apresenta efeito de ponte para acoplamento de trincas, o nanocompósito alumina-zircônia apresenta o maior valor de tenacidade. Isso acontece por causa dos diferentes mecanismos de tenacificação. Para a alumina monolítica, o responsável pela tenacidade são os grandes grãos alongados atrás da ponta da trinca, e como a essa especificação biomédica tem um tamanho de grão pequeno, a tenacificação não é eficaz. No entanto, para o nanocompósito o mecanismo de tenacificação existe em uma menor escala, e a consequência disso é o aumento de propriedades intrínsecas de fratura do material.

O comportamento do micro-compósito apresenta uma resistência ao crescimento da fratura levemente aumentada no início da trinca. Isso é devido a uma zona estreita de transformação na vizinhança da ponta da trinca.

Figura 12 – Curvas de resistência à trincas curtas obtidas de um *grade* biomédico de alumina, zircônia estabilizada por ítria, microcompósito convencional de ZTA, e compósito nano estruturado atualmente desenvolvido de alumina-zircônia.



Fonte: Chevalier *et al.* (2011)

Os nanocompósitos tem um potencial desenvolvimento futuro na área ortopédica

9. Estudo de Caso 2 – Caracterização de compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3/(t\text{-ZrO}_2 + m\text{-ZrO}_2)$

No estudo de Thuan, W.H. et al. (2002), compósitos densos de $\text{Al}_2\text{O}_3/(t\text{-ZrO}_2 + m\text{-ZrO}_2)$ foram analisados. O processo de sinterização compreendeu pressurização a 1600°C e determinação do módulo de elasticidade, resistência mecânica e tenacidade.

A resistência do compósito pode atingir cerca de três vezes o valor de Al_2O_3 sozinho, devido ao refinamento microestrutural em conjunto com tensões de compressão sobre a superfície induzidos por moagem.

A tenacidade é melhorada quando as fases t e m da zirconia estão presentes em conjunto, atingindo valores duas vezes mais altos do que o de Al_2O_3 sozinho. Este efeito de tenacificação é devido principalmente à transformação de fase t-m da zircônia.

A tenacidade da alumina pode ser atingida através da adição de partículas de zircônia de fase t ou m. No entanto, dependendo da falha ou do controle de transformação, esta abordagem pode levar a uma diminuição da resistência. A ideia de adicionar ambas as fases t e m ao mesmo tempo para a composição de ZTA é proposta na tentativa de otimizar as propriedades mecânicas. Além disso, amostras de Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3/t\text{-ZrO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{-ZrO}_2$ foram preparadas para comparação.

Pós foram compactados, sinterizados a 1600°C durante 1 hora com taxas de aquecimento e de resfriamento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e depois polido com pasta de diamante longitudinalmente.

Utilizando os resultados da análise de DRX é possível identificar a dependência da densidade relativa das três espécies ($\text{Al}_2\text{O}_3/(t\text{-ZrO}_2 + m\text{-ZrO}_2)$, $\text{Al}_2\text{O}_3/t\text{-ZrO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{-ZrO}_2$) no conteúdo total de zircônia.

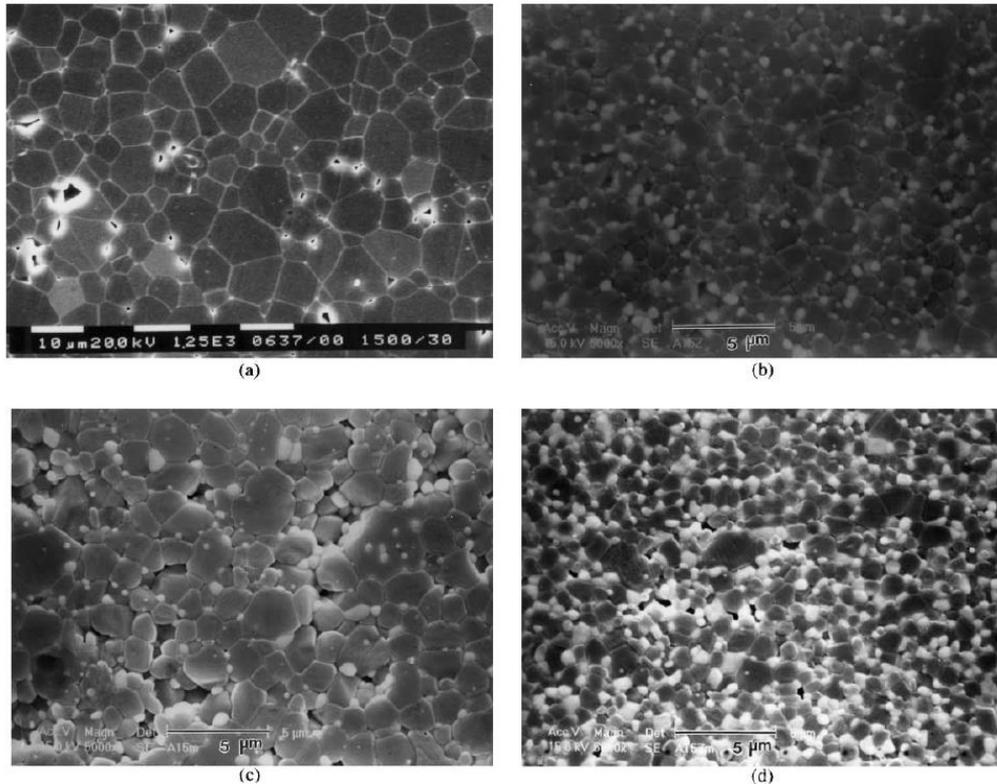
A tabela 5 mostra a leve redução na densidade dos compósitos com o aumento do teor de zircônia, indicando que a densificação da matriz de alumina é dificultada pela presença de soluto Zr^{+4} . No entanto, com exceção dos compósitos com alto teor de inclusões (15% $t\text{-ZrO}_2$, 7.5% $m\text{-ZrO}_2$ +7.5% $t\text{-ZrO}_2$, 15% $t\text{-ZrO}_2$ + 15% $m\text{-ZrO}_2$), a densidade relativa das espécies é maior que 98%.

Tabela 5 – A densidade relativa, tamanho dos grãos de Al_2O_3 , tamanho das inclusões de ZrO_2 , a porcentagem de $m\text{-ZrO}_2$ sobre o total de ZrO_2 nas superfícies sinterizadas e fraturadas dos compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.

Composição	Densidade relativa (%)	Tamanho de grão da Al_2O_3 (μm)	Tamanho das inclusões de ZrO_2 (μm)	m- ZrO_2 na superfície sinterizada (%)	m- ZrO_2 na superfície fraturada (%)
Al_2O_3	99.7	10.2	-	-	-
+ 5% t- ZrO_2	99.5	2.1	0.27	~0	4
+ 7.5% t- ZrO_2	98.2	2.1	0.34	~0	5
+ 10% t- ZrO_2	99.4	2.0	0.32	~0	6
+ 12.5% t- ZrO_2	99.4	1.7	0.34	~0	9
+ 15% t- ZrO_2	97.5	1.5	0.36	~0	10
+ 5% m- ZrO_2	99.3	3.6	0.50	13	25
+ 7.5% m- ZrO_2	98.7	2.6	0.53	19	29
+ 10% m- ZrO_2	99.1	2.4	0.54	22	38
+ 12.5% m- ZrO_2	99.5	2.4	0.54	26	39
+ 15% m- ZrO_2	99.4	2.5	0.55	50	22
+ 5% t- ZrO_2 + 5% m- ZrO_2	99.9	1.4	0.49	4	10
+ 7.5% t- ZrO_2 + 7.5% m- ZrO_2	97.3	1.6	0.49	4	12
+ 10% t- ZrO_2 + 10% m- ZrO_2	99.9	1.2	0.54	6	11
+ 12.5% t- ZrO_2 + 12.5% m- ZrO_2	99.7	1.2	0.63	8	13
+ 15% t- ZrO_2 + 15% m- ZrO_2	96.1	1.0	0.63	32	10

A figura 13 compara as microestruturas dos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/(t\text{-ZrO}_2 + m\text{-ZrO}_2)$ com espécies Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3/t\text{-ZrO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{-ZrO}_2$. Inclusões de zircônia são uniformemente distribuídas nos compósitos.

Figura 13 – Microestruturas de (a) Al_2O_3 , e compósitos (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/15\% t\text{-ZrO}_2$, (c) $\text{Al}_2\text{O}_3/15\% m\text{-ZrO}_2$ e (d) $\text{Al}_2\text{O}_3/(15\% t\text{-ZrO}_2+15\% m\text{-ZrO}_2)$.



Fonte: Thuan, Chen, Wang, Cheng, Kuo (2002)

Na Figura 13(a) é possível ver que as partículas de zircônia estão localizadas principalmente nos contornos de grão, assim refinando a microestrutura da alumina devido ao efeito de ancoramento, que é atuar como um obstáculo inibindo o crescimento de grãos de alumina.

Grãos de alumina em compósitos $t\text{-ZrO}_2$ tem um tamanho menor quando comparados com a alumina em compósitos $m\text{-ZrO}_2$, revelando que uma pequena quantidade de Y_2O_3 pode ir contra o crescimento de grão da alumina contra uma vez que o íon ítrio é muito maior do que o íon alumínio.

O módulo de elasticidade de alumina é maior do que o de zircônia, assim num compósito o módulo tende a diminuir com o aumento do teor de zircônia.

O compósito $\text{Al}_2\text{O}_3/(15\% t\text{-ZrO}_2+15\% m\text{-ZrO}_2)$ tem as maiores inclusões de zircônia e a densidade mais baixa, o que significa que algumas microtrincas podem estar presentes no compósito e também que o módulo de elasticidade é inferior.

O refinamento da microestrutura causa um efeito de aumento de resistência mecânica, dessa forma o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/(t\text{-ZrO}_2+m\text{-ZrO}_2)$ possui o maior limite de resistência, atingindo 940 MPa. A melhoria da resistência também é afetada pela moagem superficial devido à presença de tensões superficiais. À medida que as partículas de ZrO_2 se transformam mais facilmente sob tensão externa, o esforço de compressão sobre a superfície durante a moagem transforma essas partículas, causando um aumento significativo na resistência.

A maior tenacidade entre os três sistemas é alcançada pelo compósito $\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{-ZrO}_2$. Quanto mais fase m detectada na superfície da fratura, maior a transformação de fase participando no processo de fratura. No caso de compósitos com composição $\text{Al}_2\text{O}_3 / (t\text{-ZrO}_2 + m\text{-ZrO}_2)$, se as inclusões de ZrO_2 na matriz de alumina estiverem próximas uma da outra, o íon de ítrio presente nas partículas de $t\text{-ZrO}_2$ pode difundir-se para partículas de $m\text{-ZrO}_2$ adjacentes durante a sinterização, assim a fase m é estabilizada após a sinterização, dificultando o mecanismo de tenacificação.

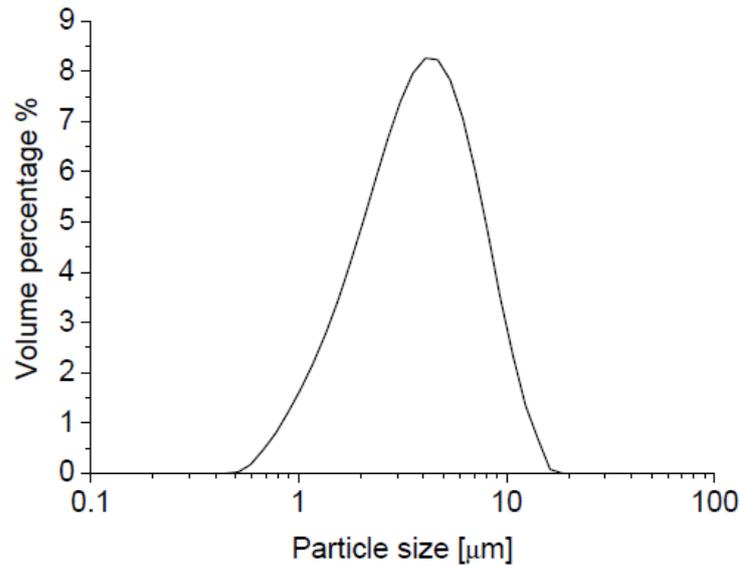
10. Estudo de caso 3 – Preparação de pós para ZTA

Esta seção irá mostrar exemplificações das duas maneiras abordadas por este trabalho para a fabricação de pós cerâmicos de aplicação biomédica.

10.1 Granulometria *Spray Dried*

No artigo de Naglieri V. (2010) é relatada uma preparação de pó AZ5 (Al_2O_3 -5% vol. ZrO_2) por método de *spray drying* com calcinação a 600°C durante 1h. Depois disso, o pó compósito foi aglomerado e um granulometro a laser forneceu a distribuição do tamanho do aglomerado, como pode ser visto na figura 14.

Figura 14 – Distribuição granulométrica por porcentagem de volume de grãos *spray-dried* de AZ5 após calcinação a 600°C por 1h.

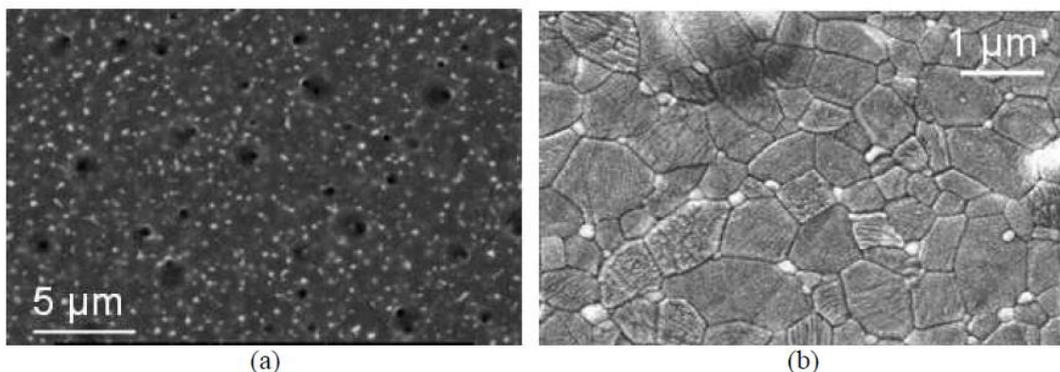


Naglieri (2010)

Estes pós *spray-dried* foram pressionados uniaxialmente sob 300 MPa e barras com tamanho aproximado de 17x5x3 mm foram produzidas como corpos verdes. Os compósitos foram submetidos a um ciclo de sinterização com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 1100°C , e taxa de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 1500°C , com manutenção por 1h nessa temperatura. As densidades das barras uniaxialmente prensadas para as amostras de AZ5 foram: Densidade teórica $4,06\text{ g/cm}^3$, densidade verde 51,6% e densidade final 92,7%. Alguma porosidade residual permaneceu no material, explicando por que a densidade final foi bastante baixa. (Naglieri V. 2010)

O comportamento de compactação dos grânulos varia com a densidade comprimida e a pressão de compressão. (Frey RG, Halloran JW. 2006) A microestrutura foi afetada por uma distribuição muito heterogênea de zircônia e também por haver grandes aglomerados.

Figura 15 – Micrografias no MEV à vácuo de superfícies polidas e térmicamente atacadas de AZ5 sinterizados.



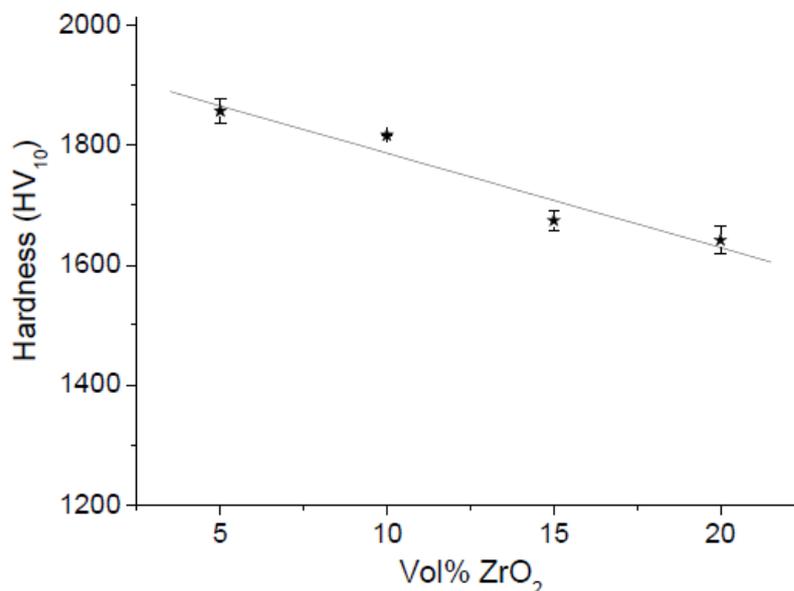
Naglieri (2010)

10.2 Amostras *slip casting*

Amostras homogêneas e livres de defeitos obtidas por *slip casting* foram sinterizadas a 1500°C e atingiram a densidade total. (Naglieri V. 2010)

Foi feita a caracterização mecânica destes compósitos. A dureza e o fator de intensidade de tensão limite (K_{I0}) para a propagação de fissuras lentas foram medidos pela técnica de indentação. A Figura 16 mostra o resultado da dureza Vickers em função do teor de zircônia. Observa-se que a dureza diminuiu com o aumento do teor de zircônia.

Figura 16 – Resultados da dureza Vickers para amostras de *slip cast* em função do teor total de zircônia nos compósitos.



Naglieri (2010)

A propagação lenta de trincas ocorre mesmo que o fator de intensidade de tensão K_I esteja abaixo do crítico K_{IC} . O fenômeno depende de características ambientais e é uma combinação de alta tensão na ponta da trinca e reação da água com o material, reduzindo a energia superficial na ponta da trinca e tendo então a propagação induzida. (Naglieri V. 2010)

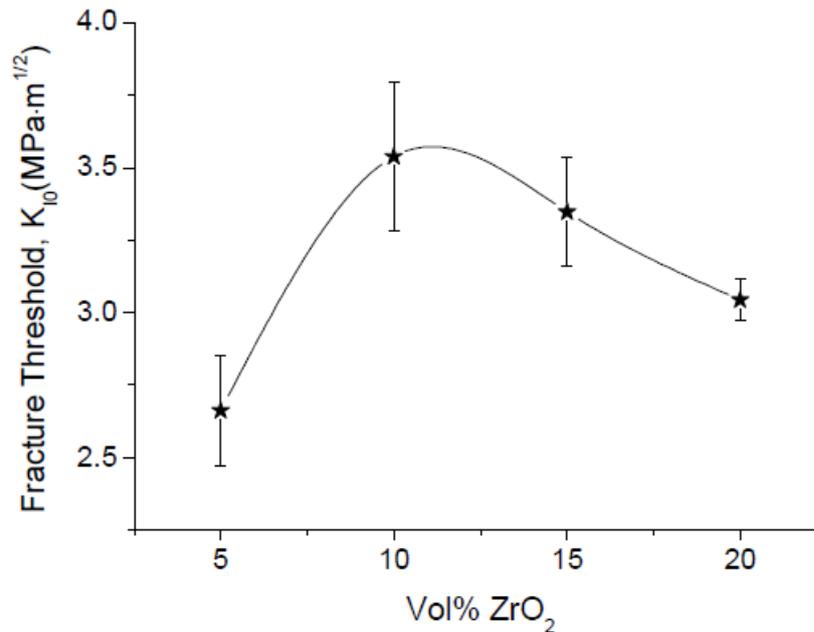
Os comprimentos das indentações foram medidos e avaliados para determinar um limite para a propagação lenta de trincas. Descobriu-se que a tensão residual proveniente da indentação originou trincas radiais que cresceram sob essa força motriz.

Como cerâmicos são susceptíveis à propagação lenta de trincas, a fissura é capaz de crescer após a indentação até atingir condições de equilíbrio e diminuir a intensidade de tensão residual. Logo, a tenacidade do material obtida pela técnica de indentação pode ser menor que o K_{IC} do

material. Na verdade, a medida do tamanho da fissura irá permitir obter o limite para crescimento lento de trinca (K_{I0}) da fissura. (Naglieri V. 2010)

A figura 17 mostra os valores de K_{I0} em função do teor de zircônia.

Figura 17 – Limite para a propagação lenta de trincas obtido por teste de indentação realizado em amostras de *slip cast*, em função do teor total de zircônia nos compósitos



Naglieri (2010)

Nota-se que o compósito contendo 10 vol.% ZrO₂ tem o limiar máximo de fratura. Em materiais ZTA sem estabilizante, o pico em tenacidade à fratura corresponde à concentração de ZrO₂ na qual há um aumento substancial no teor monoclinico após a sinterização. (Naglieri V. 2010; Evans A. G., Cannon R. M. 1986)

A relação entre tenacidade e a fração de zircônia no compósito AZ10 leva em conta a distribuição de tamanho para os compostos investigados.

As tensões de tração na ponta da trinca induzem a transformação $t \rightarrow m$ nos grãos vizinhos. O aumento em tenacidade e a energia absorvida pela transformação nessa zona estão relacionadas. A quantidade de zircônia tetragonal disponível para transformação (dimensões de grão num intervalo de tamanho entre $dc' - dc$) durante a propagação da trinca é proporcional ao aumento de tenacidade no ZTA. (Naglieri V. 2010)

A quantidade de zircônia monoclínica em cada compósito e o teor monoclínico após a sinterização são relatados na tabela 6. A tabela 7 indica os valores para dc' - dc .

Tabela 6 – Teor de zircônia monoclínica medido nos compósitos AZ antes e após a fratura.

Compósito	teor de m-ZrO ₂ após sinterização (vol%)	teor de m-ZrO ₂ na superfície da fratura (vol%)	ZrO ₂ transformado durante fratura (vol%), relativo ao teor de ZrO ₂	ZrO ₂ transformado durante fratura (vol%), no compósito
AZ5	3.53	10.35	6.81	0.34
AZ10	5.09	30.00	24.91	2.491
AZ15	42.49	64.02	21.53	3.23
AZ20	77.12	83.82	6.70	1.34

Naglieri (2010)

Tabela 7 – Diâmetros críticos D_c e D_c^I para os compósitos AZ

Composite	D_c [nm]	D_c^I [nm]
AZ5	485	435
AZ10	565	465
AZ15	445	385
AZ20	420	380

Naglieri (2010)

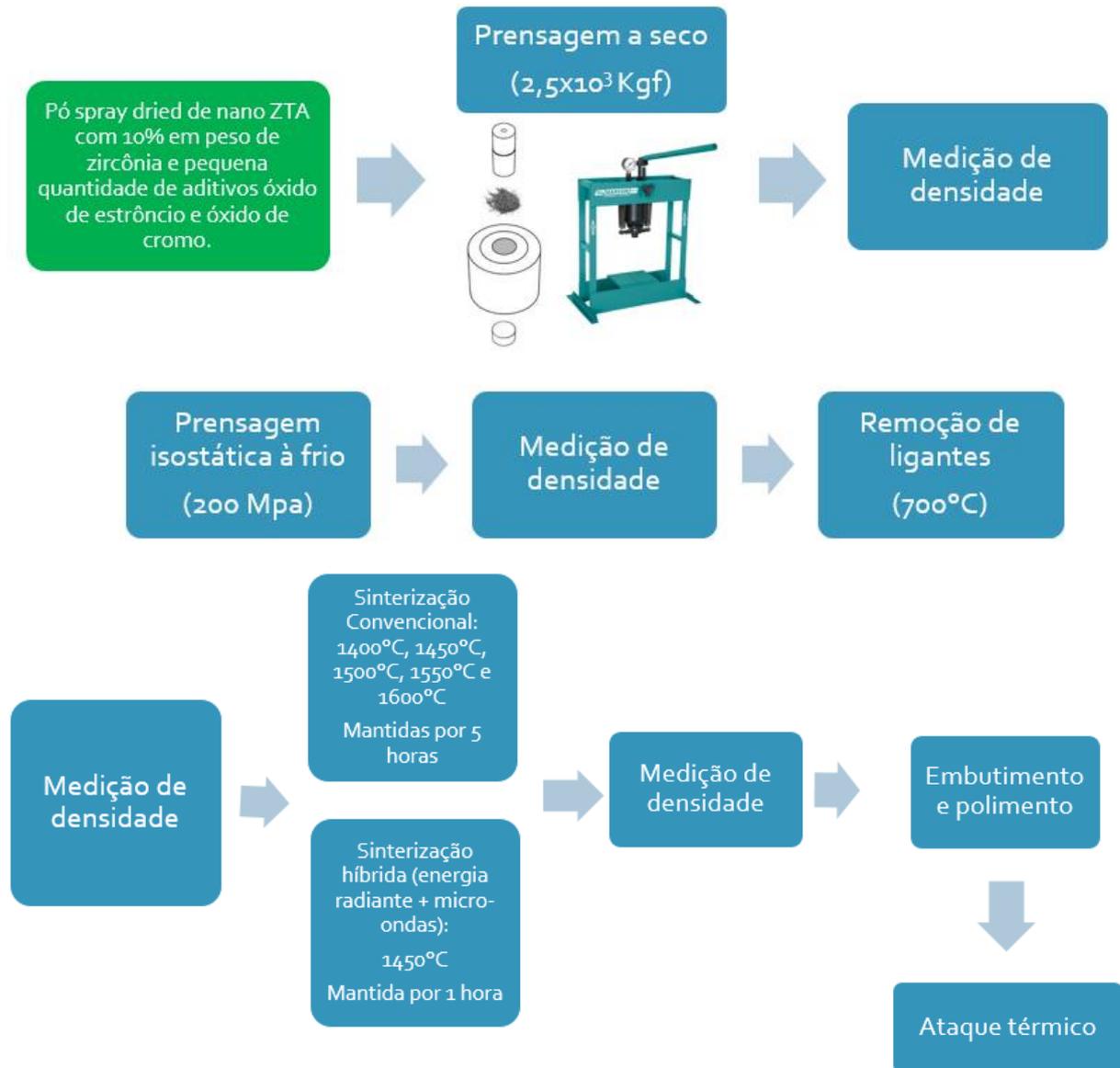
Os valores de limite de fratura mostrados na figura 17 para a composição de AZ10 e AZ15 são bastante próximos, em conformidade com a fração de zircônia transformada durante a fratura. Estes resultados confirmam que o mecanismo principal para o aumento da tenacidade é a transformação $t \rightarrow m$ através da indução de tensão.

Como o AZ10 apresentou maior dureza devido à menor quantidade de segunda fase, é o material mais adequado e apropriado para produzir protótipos de cabeça femoral. (Naglieri V. 2010)

11. Experimental

O fluxograma 1 mostra as etapas da metodologia utilizada na obtenção dos corpos sinterizados.

Fluxograma 1 – Metodologia para obter os corpos sinterizados



11.1 Materiais utilizados

Foi utilizado pó *spray dried* de nano ZTA da MEL Chemicals contendo >10% em peso de zircônia e pequena quantidade de aditivos óxido de estrôncio e óxido de cromo.

11.2 Preparação dos corpos verdes

Corpos verdes foram preparados através do processo de prensagem a seco. Foi usado um molde circular com 10mm de diâmetro, e antes de qualquer prensagem, o molde foi limpo com acetona. Cerca de 0,5 g de pó foi colocado no molde e o mesmo foi batido em uma superfície para acomodar o pó, certificando que a carga seria aplicada em um nível definido de pó na cavidade, evitando concentrações de tensão. Os *pellets* foram compactados uniaxialmente utilizando uma prensa hidráulica, aplicando 2,5 toneladas de força ($2,5 \times 10^3$ Kgf) durante um minuto e então ejetados lentamente do molde.

11.2.1 Medição da densidade

Após a prensagem uniaxial, as amostras tiveram sua densidade calculada através de seu peso e dimensões.

11.3 Prensagem isostática a frio

A finalidade da prensagem isostática das amostras após a prensagem uniaxial é garantir que o compacto tenha sido pressionado uniformemente por todos os lados.

Os compactos foram cuidadosamente colocados numa camada de látex e posteriormente selados a vácuo. Este recipiente de látex foi em seguida submetido à máquina de prensa isostática.

As amostras foram prensadas até 2000 Kg/cm^2 ou, aproximadamente, 200 MPa. Quando essa pressão pré-determinada foi atingida, a bomba foi desligada. Terminado o ciclo, retirou-se o recipiente de látex da máquina, e então as amostras foram retiradas do látex, evitando o contato com o óleo presente na camada externa do látex.

11.3.1 Medição da densidade

Novamente a densidade geométrica foi mensurada após a prensagem isostática para futuros objetivos comparativos.

11.4 Remoção do ligante

A preparação dos *pellets* não incluiu a adição de ligantes, no entanto sabe-se que orgânicos provenientes do processo de obtenção dos pós se fazem presentes. Os aglutinantes são resíduos voláteis no corpo cerâmico poroso que retém os pós secos mas têm de ser removidos por decomposição térmica antes da sinterização, utilizando um ciclo de aquecimento lento.

Neste caso, o ciclo utilizado para a remoção do ligante termina a 700°C, que é a temperatura na qual o ligante adicionado queimará. O forno foi ajustado com taxa de aquecimento de 1°C por minuto até atingir 700°C e essa temperatura foi mantida durante 2 horas. As amostras foram então esfriadas com taxa de 2°C por minuto até a temperatura ambiente.

11.4.1 Medição da densidade

Após o processo de remoção do ligante, a densidade geométrica foi medida para controle e propósitos comparativos.

11.5 Sinterização

Experimentos de sinterização foram realizados utilizando dois métodos: forno convencional e forno microondas em modo híbrido.

11.5.1 Sinterização convencional

Utilizando o forno convencional, os compactos foram sinterizados a 5 temperaturas diferentes: 1400°C, 1450°C, 1500°C, 1550°C e 1600°C, para todas as sinterizações as temperaturas foram mantidas durante 5 horas e a sinterização foi feita em duplicata. O forno utilizado para este processo e também para a remoção do ligante foi o mesmo, fabricado pela Carbolite - Eurotherm e pertencente à Loughborough University. A taxa de aquecimento e a velocidade de resfriamento foram mantidas constantes e iguais.

11.5.2 Sinterização híbrida

Nessa técnica a energia térmica provem de duas fontes diferentes: energia radiante e microondas. Enquanto o aquecimento apenas por microondas tem uma aplicação difícil, o aquecimento híbrido proporciona uma sinterização bem sucedida sem grandes perdas de

materiais. As amostras sinterizadas hibridamente foram aquecidas em duplicata a 1450°C durante 1h com potência de microondas de 1kW. Estes parâmetros foram escolhidos com base na boa densidade obtida com o aquecimento convencional a 1500°C e com as informações acima.

11.6 Medição da densidade em corpos sinterizados

Após a sinterização, a medição da densidade dos compósitos foi realizada utilizando o princípio de Arquimedes com água destilada.

A massa das amostras no ar e na água foram medidas e registradas, e então a fórmula foi aplicada:

$$\text{Densidade da amostra } (\rho) = \frac{M_s \cdot \rho_l}{M_s \cdot M_l} \quad (2)$$

Onde M_s representa a massa da amostra no ar; ρ_l a densidade do líquido, que neste caso é 1; e M_l a massa da amostra em água.

11.7 Embutimento e polimento

As amostras sinterizadas foram embutidas em resina epóxi (Epofix, Struers Ltd., Solihull, UK). As mesmas foram colocadas com a face voltada para baixo sobre a superfície de um molde de plástico, onde foi aplicado spray de cobertura, funcionando como um *primer*. Havia também lubrificante de silício nesta superfície para facilitar a remoção quando a montagem fosse curada. Resina epóxi e um endurecedor químico foram misturados numa proporção de 15 ml de resina : 2 ml de endurecedor, evitando a solidificação imprópria e montagem do embutimento incorreta. A mistura foi vertida sobre a amostra e o molde foi deixado durante 24 horas, proporcionando um suporte sólido. Foram tomadas precauções para não perturbar o molde antes que a resina estivesse curada, caso contrário, a resina poderia vazar sob a amostra e a superfície a ser polida se tornaria a epóxi em vez do material cerâmico.

Utilizou-se uma máquina de polir semi-automática (TegraPol-25, Struers Ltd. UK) com sucessivo gradiente de discos de polimento, compostos por partículas abrasivas de diamante, e soluções, conforme descrito a seguir.

As amostras embutidas foram planificadas por um disco de polimento MD-Piano220 durante 7 minutos, seguidas por granulometrias mais finas: disco de polimento MD-Piano500 durante 5 minutos e disco de polimento MD-Piano1200 por 2 minutos. Então, utilizou-se uma Suspensão

MD-Plan (9 μm) durante 5 minutos e Suspensão Dac3 (3 μm) durante 4 minutos. Para o polimento final foi utilizada suspensão de sílica coloidal de 3 μm .

11.8 Ataque térmico

Para revelar a microestrutura, as amostras foram atacadas termicamente após o processo de polimento. A temperatura utilizada em cada amostra foi de 100°C abaixo da temperatura de sinterização, mantida por 20 minutos de imersão. As taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas foram de 10 °C/min.

11.9 Testes

11.9.1 Dureza Vickers

O valor de microdureza foi determinado utilizando o método de Vickers. Para este teste, as amostras foram embutidas antes de sofrerem o carregamento pelo equipamento (Innovatest, Reino Unido). Foi aplicada à amostra um penetrador de diamante com forma piramidal de base quadrada, com uma carga de 1 Kg durante 15 segundos. A dureza Vickers foi calculada usando o comprimento das diagonais da indentação:

$$\text{Dureza Vickers HV (GPa)} = 0,0018544 \times P/d^2 \quad (3)$$

Onde P é a carga aplicada, dada em Newtons, e d é o comprimento da maior diagonal da indentação em milímetros.

11.9.2 Tenacidade por indentação

A tenacidade dos compactos foi medida utilizando o mesmo equipamento de dureza Vickers. A diferença é que a carga aplicada foi de 10Kg por 15 segundos. Essa carga foi suficiente para causar trincas nas amostras. Após a indentação, registaram-se os valores de comprimento diagonal e do comprimento das trincas, então calculou-se a tenacidade por indentação utilizando-se fórmula 4:

$$K_{IC} = 0.025 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{C^{3/2}} \quad (4)$$

Onde E é o módulo de Young do material, neste caso foi fixado como 360 GPa para todas as amostras; H é a dureza Vickers; P é a carga utilizada na indentação; e C é o comprimento da trinca.

11.9.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

A microestrutura das amostras foi observada utilizando análise FEGSEM (Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo).

12. Resultados e discussão

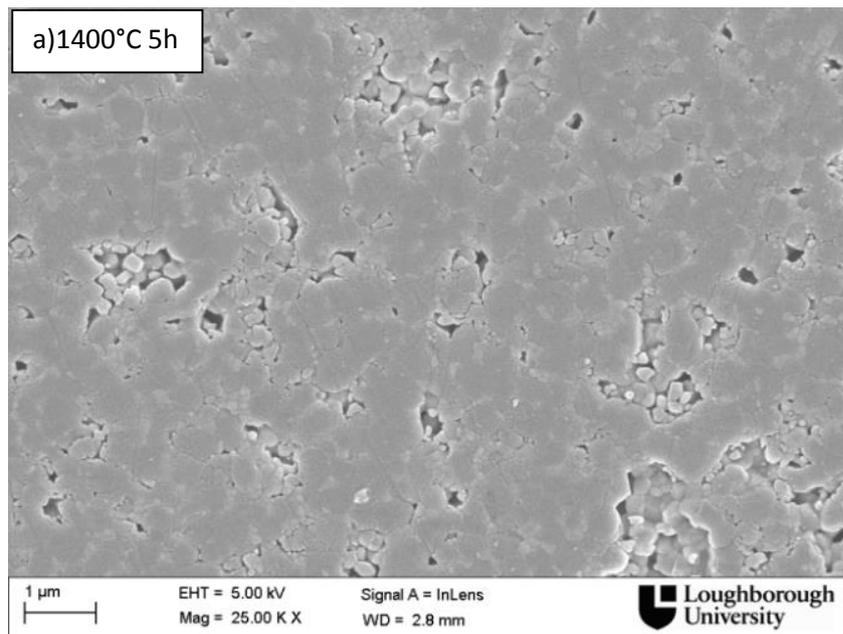
Os resultados dos testes foram analisados e serão apresentados a seguir:

12.1 Análise da microestrutura

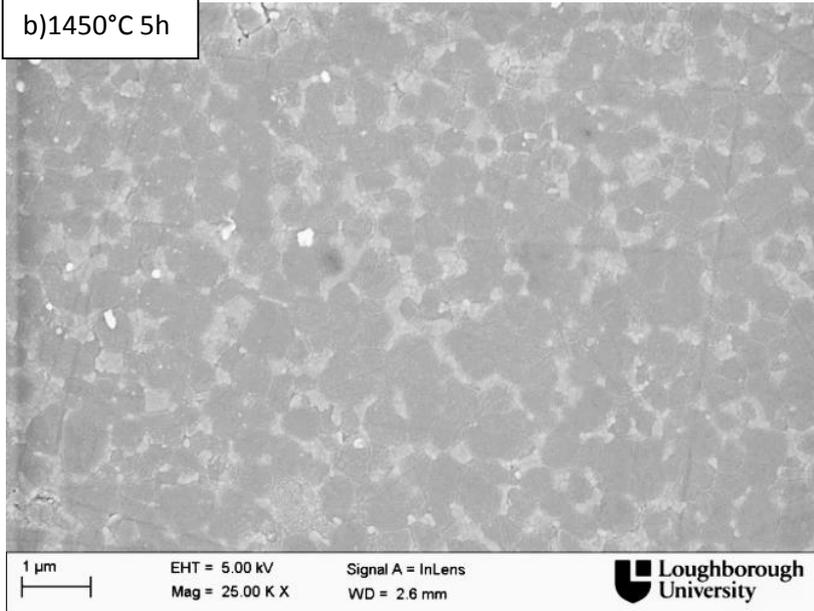
Observou-se o desenvolvimento de estruturas alongadas nas amostras sinterizadas a 1600°C, responsável por adicionar tenacidade ao compósito de acordo com a literatura (Willmann, G. 2003; Oungkulsolmongkol T, Salee-Art P, Buggakupta W. 2010; Chen Z, Chawla KK, Koopman M. 2004; An L, Chan HM, Soni KK. 1996; Li Y, Kim HE, Koh YH. 2012).

Outra observação é sobre a estrutura porosa que as amostras sinterizadas a 1400°C apresentam. Isso significa que essas amostras provavelmente apresentarão menor densidade.

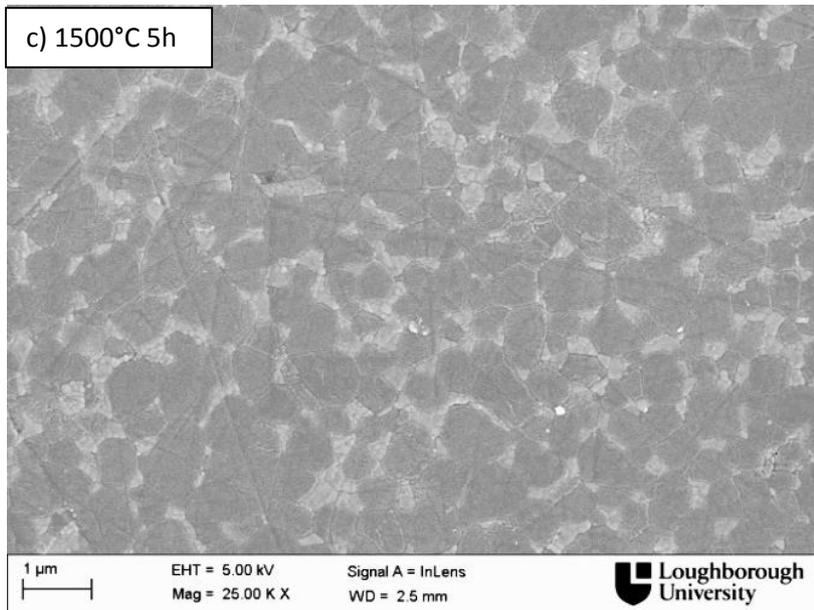
Figura 18 – Imagens de FEGSEM de amostras convencionalmente sinterizadas a) a 1400°C, b) a 1450°C, c) a 1500°C, d) a 1550°C, e) a 1600°C, todas elas durante o tempo de 5 horas.



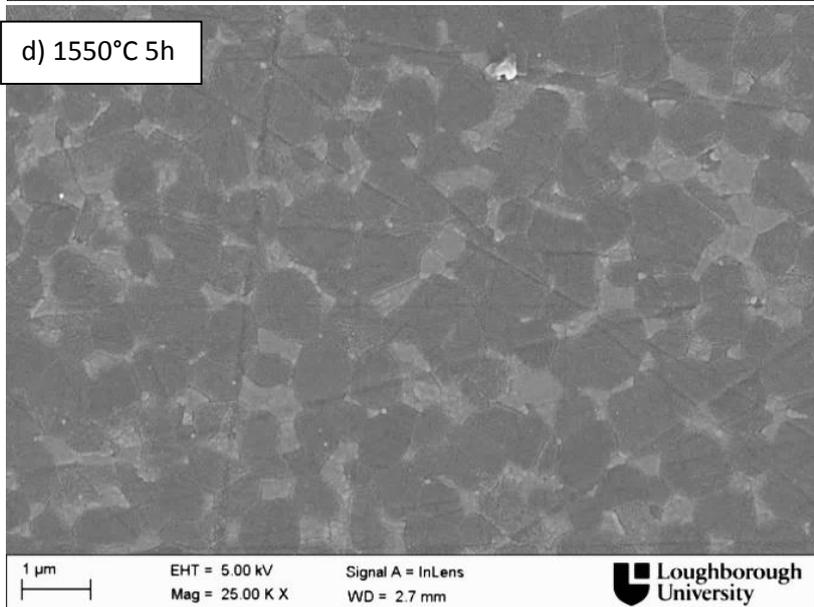
b) 1450°C 5h

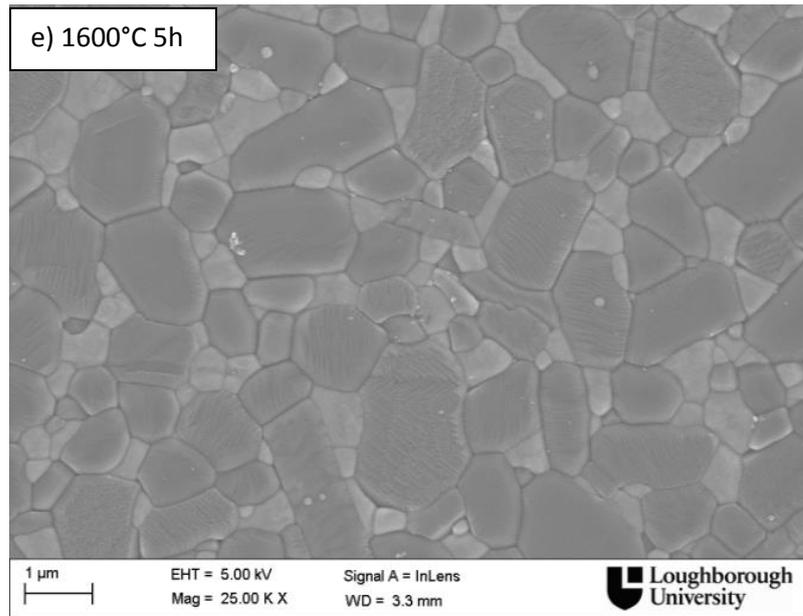


c) 1500°C 5h

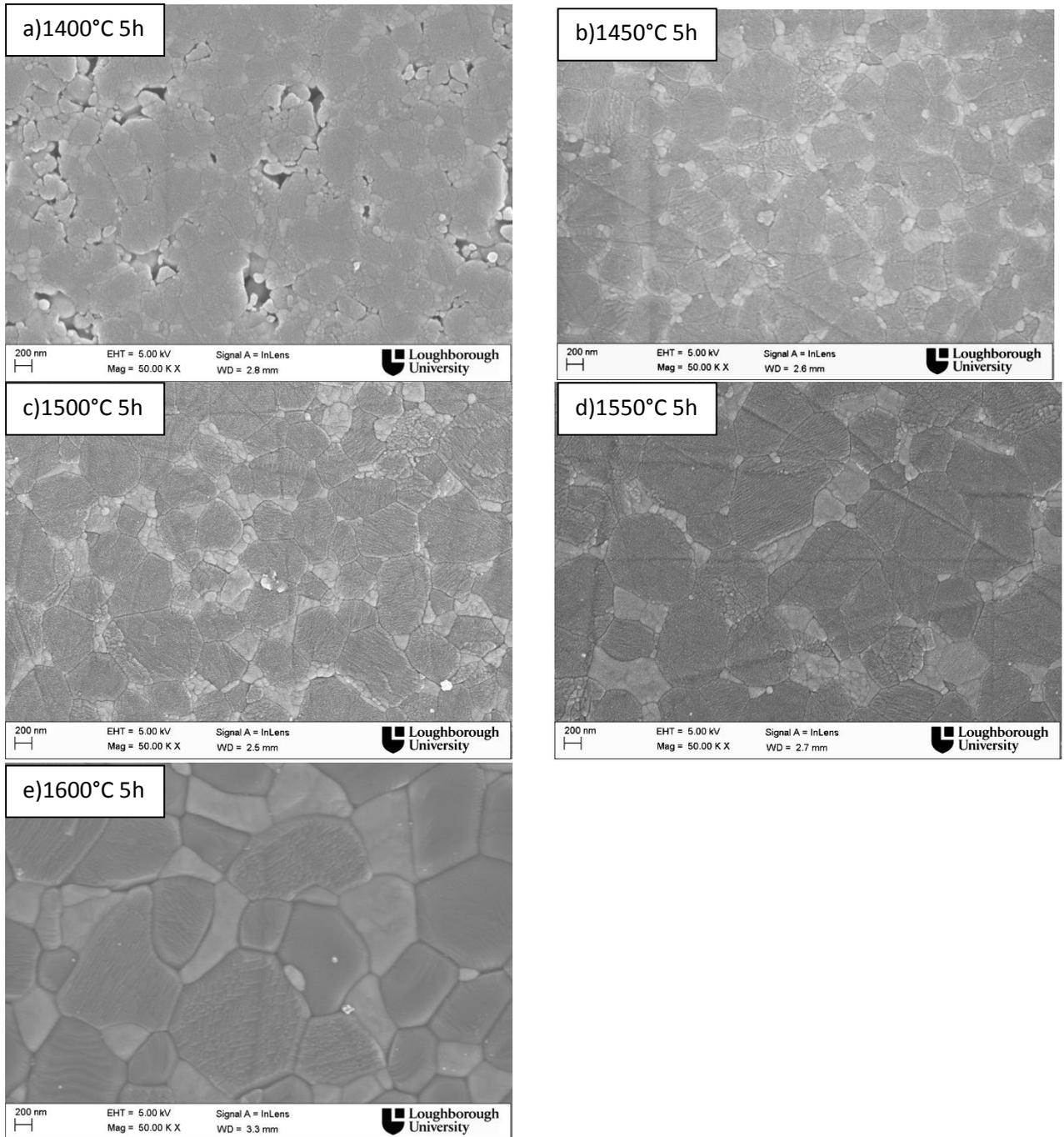


d) 1550°C 5h



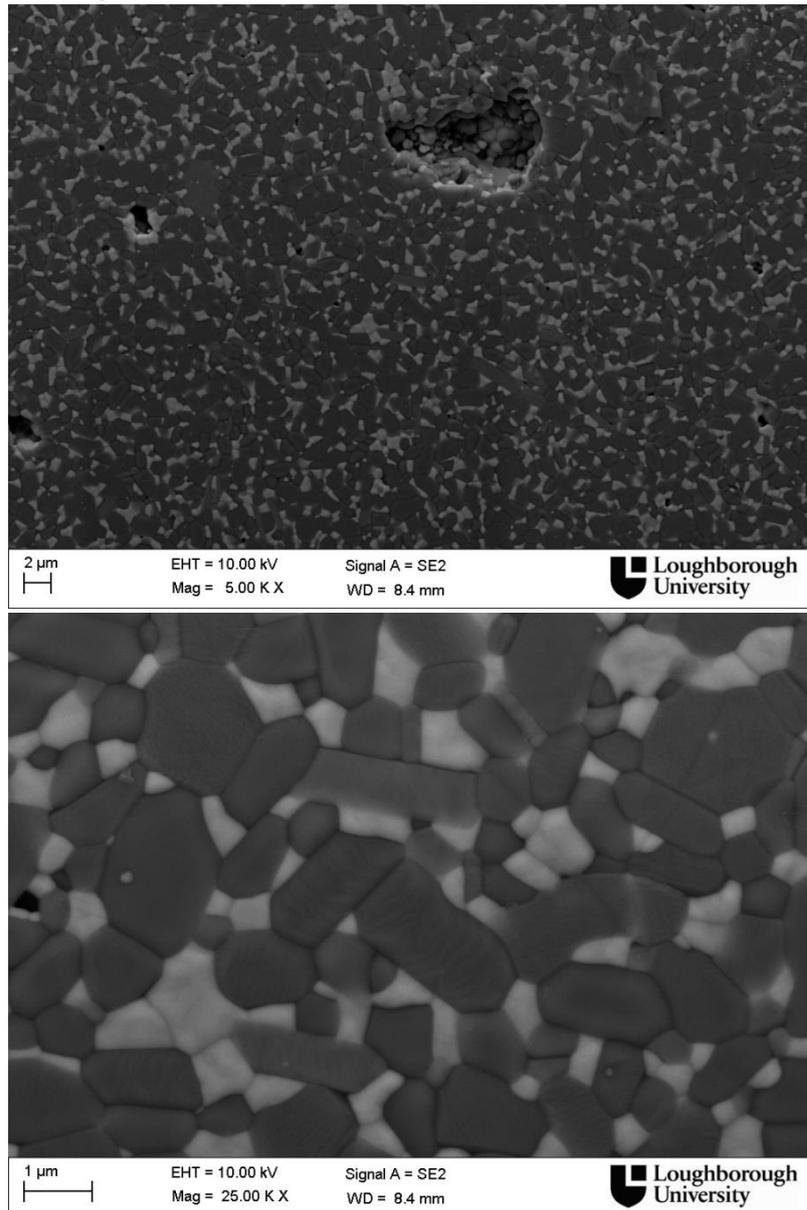


Em uma maior resolução é possível ver que a amostra sinterizada a 1550°C começa a exibir estrutura em forma de placa, mas à 1600°C isso fica mais claro. As mesmas referências apresentadas nessa análise afirmam que a presença dos aditivos SrO e Cr₂O₃ e as condições de sinterização determinarão a ocorrência dessa estrutura no material, uma vez que a reação com a matriz acontece formando pontes. No entanto, mesmo usando a mesma composição no pó para todas as amostras, quando elas são submetidas a temperaturas de sinterização abaixo de 1550°C não se observa essas estruturas em forma de placa.

Figura 19 – Imagens FEGSEM em maior resolução.

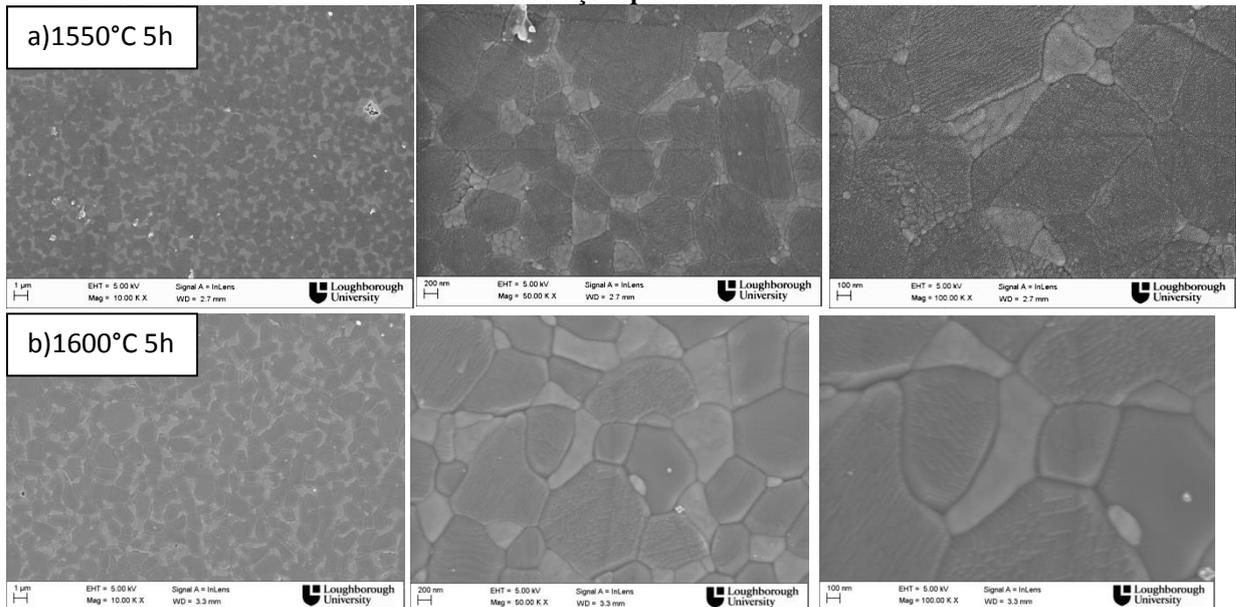
Foram feitas imagens com outras resoluções das amostras de 1600°C para obter melhor visualização da estrutura desejada, mostrando claramente os grãos alongados:

Figura 27 – Imagens FEGSEM da microestrutura de uma amostra sinterizada a 1600°C



Comparando as imagens FEGSEM das amostras sinterizadas a 1550°C e 1600°C é possível confirmar que as estruturas alongadas se desenvolvem timidamente a partir de 1550°C, como já havia sido discutido anteriormente.

Figura 21 – comparação das imagens FEGSEM das amostras sinterizadas a 1550°C e a 1600°C utilizando 3 resoluções para cada



12.2 Densidade

A densidade a verde foi medida em três momentos diferentes: depois da compactação do pó foi encontrado 2.76 g/cm^3 , após a pressão isostática 2.77 g/cm^3 , e após a remoção do ligante 2.70 g/cm^3 . A redução na densidade após a remoção do ligante pode ser atribuída à redução de massa, já que os ligantes são queimados.

A Tabela 8 mostra os valores de densidade para as amostras sinterizadas. Pode-se perceber que geralmente quanto maior a temperatura, maior é a densidade da amostra, como era esperado. A amostra sinterizada a 1600°C é uma exceção à essa regra, mas sua densidade é bem próxima à densidade de 1550°C , logo provavelmente isso não representa um grande problema. De acordo com (Vishista K, Gnanam FD. 2009) isso acontece devido à formação de uma nova estrutura contendo grãos em forma de placa, porque os poros ficam presos dentro ou entre grãos grandes. A amostra sinterizada a 1400°C apresentou de longe o menor valor, o que está de acordo com a análise FEGSEM, onde foi possível ver grande quantidade de poros.

Tabela 8 – Densidade das 5 amostras sinterizadas.

Amostras de ZTA com aditivos de reforço	Densidade sinterizada (g/cm ³)
1400°C - 5 hrs	3.63
1450°C - 5 hrs	4.01
1500°C - 5 hrs	4.16
1550°C - 5 hrs	4.21
1600°C - 5 hrs	4.15

O aumento da densidade antes e após a sinterização foi de cerca de 35% para a maior densidade final (4,21g/cm³).

12.3 Tenacidade e dureza

12.3.1 Dureza

Observou-se que as amostras de ZTA que atingiram maior dureza foram as que apresentaram menor densidade sinterizada. De acordo com Naglieri V. (2010), uma elevada densidade de partículas conduz à formação de grânulos duros. Este fato demonstra que um processo de sinterização eficaz é capaz de controlar a microestrutura assegurando uma boa densificação e, portanto, uma boa dureza.

No entanto, observa-se que a combinação de aditivos de reforço como estrôncio em uma matriz alumina-zircônia pode levar a diminuição no valor da dureza quando comparado com a mistura original (Oungkulsolmongkol T, Salee-Art P, Buggakupta W. 2010; Li Y, Kim HE, Koh YH. 2012). Mas para esta comparação presente, a quantidade dos aditivos nas amostras foi a mesma.

12.3.2 Tenacidade

Como foi citado na análise FEGSEM, a resistência à propagação de trincas de compostos ZTA é melhorada com o aparecimento de grãos em formato de placa. Assim, é esperado que as amostras sinterizadas a 1600°C apresentassem valor de tenacidade muito mais elevado. De fato ele foi melhorado, mas não houve aumento tão significativo na tenacidade como esperado. Este valor deveria refletir claramente o crescimento dos grãos alongados.

Outro ponto é a alta tenacidade das amostras sinterizadas à 1400°C. A tabela de resultados mostra que essa amostra tem o maior valor de tenacidade, no entanto seu uso é dificultado pela grande quantidade de porosidade que a amostra apresenta. A porosidade funciona como vazios

que impedem a propagação das trincas, essa é a única razão para este alto valor. Na prática, a amostra não é adequada para as aplicações solicitadas.

Tabela 9 – Dureza e tenacidade das amostras sinterizadas

Amostras de ZTA com aditivos de reforço	Densidade sinterizada (g/cm³)	Dureza (GPa)	Tenacidade (MPa.m^{-1/2})
1400°C - 5 hrs	3.63	6.54 (±2.54)	8.64 (±0.99)
1450°C - 5 hrs	4.01	13.31 (±4.23)	6.44 (±0.64)
1500°C - 5 hrs	4.16	15.82 (±1.59)	5.70 (±0.88)
1550°C - 5 hrs	4.21	15.99 (±2.20)	6.06 (±0.58)
1600°C - 5 hrs	4.15	15.97 (±1.50)	6.42 (±0.52)
Hib. 1450°C - 1kW - 1 hr	4.20	14.04 (±1.65)	5.69 (±0.79)

12.3.3 Valores para sinterização híbrida

Este experimento também foi feito utilizando sinterização híbrida. A sinterização até a temperatura de 1450°C utilizando aquecimento convencional seguido por aquecimento por microondas, que resultou em uma ótima densidade com 4 horas a menos de exposição ao calor. A dureza e a tenacidade apresentaram um valor intermediário, o que significa que as mudanças na microestrutura são diferentes do aquecimento convencional. A maneira como o processo de aquecimento afeta a amostra é diferente, embora pareça ser muito eficiente e possa ser objeto de estudos mais aprofundados.

13. Conclusão

- Os melhores resultados vieram da amostra nano ZTA submetida à temperatura de sinterização de 1600°C, que apresentou aumento razoável de tenacidade devido ao surgimento de microestrutura alongada, além de bons valores de densidade e dureza;
- No entanto, o aumento na tenacidade foi menor do que o esperado;
- A partir de 1550°C é possível ver grãos em forma de placa surgindo timidamente;
- Amostras sinterizadas à 1400°C ficam muito porosas, impróprias para o uso em implantes;
- A densidade pode diminuir com a formação dos grãos em forma de placa, porque os poros podem ficar presos dentro ou entre grãos grandes;
- O experimento utilizando sinterização híbrida à temperatura de 1450°C durante 1 hora teve boas propriedades mecânicas resultantes, mas ainda precisam ser mais investigadas.

14. Trabalhos futuros

Este trabalho apresentou algumas oportunidades de desenvolvimento neste campo:

- Como o aumento da tenacidade com a presença de estruturas alongadas não ocorreu como era esperado, seria necessário aumentar o tempo de sinterização para 10 horas em vez de 5 e observar as mudanças.
- Também por causa da tenacidade, poderia ser feita outra corrida com temperatura de sinterização de 1650°C e analisar a estrutura e propriedades mecânicas para comparar com os resultados anteriores.
- Pesquisas sobre sinterização híbrida para este composto precisam ser investigadas, uma vez que a revisão da literatura mostrou que ela pode ter um grande potencial.
- Depois de descobrir a temperatura de sinterização final correta para obter a melhor estrutura, é necessário variar a taxa de aquecimento de sinterização para encontrar a taxa adequada que garanta os melhores aspectos para o compósito.

Referências

1. Palmero P, Montanaro L, Reveron H, Chevalier J. Surface Coating of Oxide Powders: A New Synthesis Method to Process Biomedical Grade Nano-Composites. *Materials* (Basel). 2014;5012–37.
2. Rieger W. Ceramics in orthopedics—30 years of evolution and experience [Internet]. World tribology forum in arthroplasty. 2001. p. 2–14. Available from: http://www.metoxit.com/deutsch/downloads/ceramics_orth.pdf
3. Apel E, Ritzberger C, Courtois N, Reveron H, Chevalier J, Schweiger M, et al. Introduction to a tough, strong and stable Ce-TZP/MgAl₂O₄ composite for biomedical applications. *J Eur Ceram Soc.* 2012;32(11):2697–703.
4. Hench LL. Bioceramics. *Stress Int J Biol Stress.* 1998;28(7):1705–28.
5. Naglieri V. Alumina-Zirconia composites: elaboration and characterization, in view of the orthopaedic application. 2010;
6. Rahaman, M.N.; Yao, A.; Bal, B.S.; Garino, J.P.; Ries, M.D. Ceramics for prosthetic hip and knee joint replacement. *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90*, 1965–1988.
7. Willmann, G. Ceramic femoral head retrieval data. *Clin. Orthop. Relat. R.* **2000**, *379*, 22–28.
8. Oungkulsolmongkol T, Salee-Art P, Buggakupta W. Hardness and Fracture Toughness of Alumina-Based Particulate Composites with Zirconia and Strontia Additives. *J Met Mater Miner.* 2010;20(2):71–8.
9. Lughì V, Sergo V. Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dent Mater* [Internet]. The Academy of Dental Materials; 2010;26(8):807–20. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2010.04.006>
10. Naglieri, V.; Gutknecht, D.; Garnier, V.; Palmero, P.; Chevalier, J.; Montanaro, L. Optimized slurries for spray drying: Different approaches to obtain homogeneous and deformable alumina-zirconia granules. *Materials* **2013**, *3*, 5382–5397.
11. Chevalier, J.; Gremillard, L.; Virkar, A.V.; Clarke, D.R. The Tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lesson learned and future trends. *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 1901–1920.
12. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials.* 1999;20(1):1–25.
13. Chevalier J, Gremillard L. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. *J Eur Ceram Soc.* 2009;29(7):1245–55.

14. Pecharromán C, Bartolomé JF, Requena J, Moya JS, Deville S, Chevalier J, et al. Percolative mechanism of aging in zirconia-containing ceramics for medical applications. *Adv Mater.* 2003;15(6):507–11.
15. Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain M V. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. *Dent Mater.* 2004;20(5):449–56.
16. Rieger W, Stefan K, Weber W. Zirconia Ceramics for Dental Applications. *Spectr Dialogue.* 2008;(March):2–11.
17. Cattani-Lorente M, Scherrer SS, Ammann P, Jobin M, Wiskott HWA. Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic. *Acta Biomater [Internet]. Acta Materialia Inc.;* 2011;7(2):858–65. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2010.09.020>
18. Kohorst P, Borchers L, Stempel J, Stiesch M, Hassel T, Bach FW, et al. Low-temperature degradation of different zirconia ceramics for dental applications. *Acta Biomater [Internet]. Acta Materialia Inc.;* 2012;8(3):1213–20. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2011.11.016>
19. Kurtz SM, Kocagöz S, Arnholt C, Huet R, Ueno M, Walter WL. Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2014;31:107–16.
20. Stewart TD, Tipper JL, Insley G, Streicher RM, Ingham E, Fisher J. Long-term wear of ceramic matrix composite materials for hip prostheses under severe swing phase microseparation. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2003;66(2):567–73.
21. Chen Z, Chawla KK, Koopman M. Microstructure and mechanical properties of in situ synthesized alumina/Ba-??-alumina/zirconia composites. *Mater Sci Eng A.* 2004;367(1-2):24–32.
22. Guo R, Guo D, Chen Y, Yang Z, Yuan Q. In situ formation of LaAl₁₁O₁₈ rodlike particles in ZTA ceramics and effect on the mechanical properties. *Ceram Int.* 2002;28(7):699–704.
23. Jin X, Gao L. Effects of powder preparation method on the microstructure and mechanical performance of ZTA/LaAl₁₁O₁₈ composites. *J Eur Ceram Soc.* 2004;24(4):653–9.
24. Chevalier, J.; Gremillard, L. Zirconia as a biomaterial. In *Comprehensive Biomaterials*; Ducheyne, P., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2011; Volume 1, pp. 95–108.
25. De Aza, A.H.; Chevalier, J.; Fantozzi, G.; Schehl, M.; Torrecillas, R. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. *Biomaterials* **2002**, *23*, 937–945.

26. Chevalier J, Taddei P, Gremillard L, Deville S, Fantozzi G, Bartolomé JF, et al. Reliability assessment in advanced nanocomposite materials for orthopaedic applications. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2011;4(3):303–14.
27. P. Putyra, M. Podsiadło, B. Smuk, Alumina-Ti(C,N) ceramics with TiB₂ additives, *Archives of Materials Science and Engineering* 47/1 (2011) 27-32.
28. L.A. Dobrzański, M. Kremzer, A. Nagel, B. Huchler, Fabrication of ceramic preforms based on Al₂O₃ CL 2500 powder, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 18 (2006) 71-74.
29. M. Szutkowska, B. Smuk, Kalinka, K. Czechowski, M. Bućko, M. Boniecki, Selected mechanical properties and microstructure of Al₂O₃-ZrO₂ nanoceramic composites, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 48/1 (2011) 59-63.
30. M. Szutkowska, M. Boniecki, Crack Growth Resistance of Alumina Tool Ceramics, *Proceedings of the World Congress on “Powder Metallurgy and Particulate Materials” PM2TEC’2002, Orlando, 6 (2002) 34-38.*
31. D. Munz , T. Fett, *Ceramics, Mechanical properties, Failure behaviour, Materials selection*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1999.
32. M. Szutkowska, M. Boniecki, M. Bucko, R-curve behaviour of alumina matrix ceramics with long cracks, *Advances in Science and Technology* 45 (2006) 1652-1657.
33. An L, Chan HM, Soni KK. Control of calcium hexaluminate grain morphology in in-situ toughened ceramic composites. *J Mater Sci.* 1996;31(12):3223–9.
34. Vishista, K. & Gnanam, F.D. (2009). Microstructure development of SrAl₁₂O₁₉ in alumina strontia composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **29(1)** : 77-83.
35. Vishista, K. & Gnanam, F.D. (2006). Effect of strontia on the densification and mechanical properties of sol-gel alumina. *Ceram. Int.* **32(8)** : 917-922.
36. Cutler, R.A., Mayhew, R.J., Prettyman, K.M. & Virkar, A.V. (1991). High-toughness Ce-TZP/Al₂O₃ ceramics with improved hardness and strength. *J. Am. Ceram Soc.* **74(1)** : 179-186.
37. Maschio, S. & Pezzotti, G. (1999). Microstructure development and mechanical properties of alumina-hexaluminate composites as-sintered and after aging in aqueous physiological solution. *J. Ceram. Soc. Japan.* **107(3)** :270-274.
38. M. Olhero, I. Ganesh, P. M. C. Torres, F.J. Alves, J. M. F. Ferreira, Aqueous colloidal processing of ZTA composites, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 92 [1], 2009, pp. 9-16.
39. C. Galassi, V. Biasini, S. Guicciardini, Correlation between casting parameters and mechanical properties of an Al₂O₃-ZrO₂ composite, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 12, 1993, pp.441-448.

40. Nawa M, Nakamoto S, Sekino T, Niihara K. Tough and strong Ce-TZP/Alumina nanocomposites doped with titania. *Ceram Int.* 1998;24(7):497–506.
41. Boulle, A.; Oudjedi, Z.; Guinebretière, R.; Soulestine, B.; Dauger, A. Ceramic nanocomposites obtained by sol-gel coating of submicron powders. *Acta Mater.* **2001**, *49*, 811–816.
42. Freim J, McKittrick J. Modeling and Fabrication of Fine-Grain Alumina-Zirconia Composites Produced from Nanocrystalline Precursors. *J Am Ceram Soc.* 1998;81(7):1773–80.
43. Tsukuma K, Shimada M. Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO₂-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals (Ce-TZP). *J Mater Sci.* 1985;20(4):1178–84.
44. Deville S, Chevalier J, Fantozzi G, Bartolomé JF, Requena J, Moya JS, et al. Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants. *J Eur Ceram Soc.* 2003;23(15):2975–82.
45. Szutkowska M, Smuk B, Kalinka a, Czechowski K, Boniecki M. Selected mechanical properties and microstructure of Al₂O₃-ZrO₂ nano ceramic composites. 2011;48(1):58–63.
46. F. Kern, Microstructure and mechanical properties of hot-pressed alumina – 5 vol% zirconia nanocomposites, *Journal of Ceramic Science and Technology* 2/1 (2010) 69-74.
47. Vaidhyanathan B, Binner J. Densification of Nanostructured YSZ Green Compacts. *Key Eng Mater.* 2004;264-268:2339–42.
48. Thuan, W.H.; Chen, Z.; Wang, T.C.; Cheng, C.H.; Kuo, P.S. Mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2002**, *22*, 2827–2833.
49. Frey RG, Halloran JW. Compaction Behavior of Spray-Dried Alumina. *J Am Ceram Soc* [Internet]. 2006;67(3):199–203. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19742.x>
50. A. G. Evans, R. M. Cannon, Toughening of brittle solids by martensitic transformations, *Acta Metallica*, Vol.34, n. 5, 1986, pp. 761-800.
51. R. Peelamedu, A. Badzian, R. Roy and R. P. Martukanitz, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 1806-1809, 2004.
52. R. Wroe, T. Rowley, *J. Mater. Sci.*, 31, 2019-2026, 1996.
53. Li Y, Kim HE, Koh YH. Improving the surface hardness of zirconia toughened alumina (ZTA) composites by surface treatment with a boehmite sol. *Ceram Int.* Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l.; 2012;38(4):2889–92.
54. Vishista K, Gnanam FD. Microstructural development of SrAl₁₂O₁₉ in alumina-strontia composites. *J Eur Ceram Soc.* 2009;29(1):77–83.

