

BIOCERÂMICAS À BASE DE ZrO_2 -TETRAGONAL OBTIDAS POR SINTERIZAÇÃO VIA FASE LÍQUIDA

Alexandre Fernandes Habibe ^{1,2}
 Renato Chaves Souza ²
 Loriane David Maeda ²
 Luiz de Araujo Bicalho ²
 Miguel Justino Ribeiro Barboza ²
 Claudinei dos Santos ^{1,2}

Resumo

Nesse trabalho são avaliadas as propriedades mecânicas de cerâmicas à base de ZrO_2 sinterizadas por fase líquida de um potencial biocerâmico para aplicação em sistemas de implantes dentários. Pós de ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3 foram misturados com 3%, 5%, 10%, 20% ou 30% em peso de um biovidro do sistema $3CaO.P_2O_5-MgO-SiO_2$. Essas misturas de pós foram compactadas e sinterizadas a 1.200°C e 1.300°C, por 120 minutos. Após resfriamento, os corpos-de-prova foram retificados, lixados e polidos, sendo então submetidos à avaliação de dureza Vickers, tenacidade à fratura e resistência à fratura por ensaio de flexão em quatro pontos. Amostras com menores teores de aditivo e sinterizadas a 1.300°C apresentaram valores médios de dureza de 1170 HV, tenacidade à fratura de 6,3 MPa.m^{1/2} com resistência à flexão de 453 MPa. Comparativamente, amostras de $ZrO_2(3\%Y_2O_3)$ sinterizadas de forma similar apresentaram dureza de 875 HV, K_{IC} de 4,1 MPa.m^{1/2} e resistência à flexão de 127 MPa, indicando que a presença de fase líquida possibilita reduzir a porosidade do material, promovendo aumento das propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos à base de ZrO_2 .

Palavras-chave: Biomateriais; Caracterização; Citotoxicidade.

BIOCERAMICS BASED ON TETRAGONAL- ZrO_2 OBTAINED BY LIQUID PHASE SINTERING

Abstract

The objective of this work is the evaluation of the mechanical properties of ZrO_2 ceramics sintered by liquid phase. Y_2O_3 -stabilized- ZrO_2 ceramic powder was mixed at 3%, 5%, 10%, 20% or 30 wt.% of bioglass of $3CaO.P_2O_5-MgO-SiO_2$ system. These powder mixtures were compacted and sintered at 1.200°C and 1300°C, for 120 min. After cooling, samples were grinded, polished and evaluated by Vickers hardness, fracture toughness and four-point bending strength. Samples sintered at 1.300°C with low bioglass content showed hardness of 1170 HV, fracture toughness of 6.3 MPa.m^{1/2} with bending strength of 453 MPa. Comparatively, samples of $ZrO_2(3\%Y_2O_3)$ sintered in the similar conditions, showed hardness of 875 HV, K_{IC} of 4.1 MPa.m^{1/2} and bending strength of 127 MPa, indicating that the presence of liquid phase contributed with the decreasing of porosity, increasing the mechanical properties of the ceramic materials based on ZrO_2 .

Key words: Biomaterials; Characterization; Citotoxicity.

1 INTRODUÇÃO

Uma grande evolução nas técnicas de restauração dentária vem sendo estabelecida pelo uso de materiais cerâmicos. Esses materiais apresentam ótimas vantagens, principalmente relacionadas à estética, biocompatibilidade e resistência química. A tendência das técnicas de cerâmica dental vem sendo a eliminação da subestrutura metálica das restaurações, inclusive das restaurações sobre

implantes, para a obtenção de uma melhor estética e, utilizando para isso, cerâmicas com maior tenacidade à fratura, minimizando a sua fragilidade. A utilização de cerâmicas à base de zircônia (ZrO_2) de alta densidade relativa vem sendo proposta, em função desses materiais apresentarem excelente biocompatibilidade, alta dureza e resistência ao desgaste, além de resistência à flexão e alta tenaci-

¹UNIFOA - Centro Universitário de Volta Redonda, Campus Três Poços, Av. Paulo Erlei Alves Abrantes, nº 1325, Três Poços, Volta Redonda-RJ, CEP 27240-560, Brasil.

²USP-EEL - Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena, Pólo Urbo Industrial, Gleba Al6, s/n, Lorena-SP, CEP 12600-970, Brasil.

dade à fratura.⁽¹⁾ A zircônia pura não pode ser utilizada na fabricação de peças sem a adição de estabilizantes. A zircônia estabilizada com ítria (Y-TZP) tornou-se uma alternativa popular à alumina como cerâmica estrutural, sendo também inerte em meio fisiológico, com maior resistência à flexão, tenacidade à fratura e menor módulo de elasticidade.⁽²⁾ A elevada tenacidade à fratura desse material é possível, pois ele possui transformação induzida por tensão da fase tetragonal para fase monoclinica das partículas de zircônia, a qual é acompanhada de uma expansão volumétrica (3% a 6%).^(3,4) A transformação absorve parte da energia necessária para a propagação da trinca, ocorrendo um aumento da tenacidade à fratura.

Biovidros são materiais bioativos; bioatividade é definida como sendo a propriedade de formar tecido sobre a superfície de um biomaterial e estabelecer uma interface capaz de suportar cargas funcionais.⁽⁵⁻⁷⁾ Três classes de materiais cerâmicos parecem cumprir esse papel: uma delas corresponde aos vidros bioativos e vitrocerâmicos; na segunda classe incluem-se as cerâmicas de fosfato de cálcio e seus compósitos e por fim, as cerâmicas com fases inertes. A utilização de vidros como aditivos de sinterização foi estudada por Amaral et al.⁽⁸⁾ e Santos et al.,⁽⁹⁾ para sinterização de Si₃N₄ e ZrO₂, respectivamente. A sua utilização reduz a temperatura final de sinterização, sem afetar significativamente as propriedades desses materiais.

O estudo proposto visa a obtenção de um novo material com propriedades significativas para uso como implante e com redução do custo final do produto, e com avanços em relação à adesão entre a peça cerâmica e o revestimento estético e odontológico (coroas dentárias).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados nesse trabalho zircônia (ZrO₂) estabilizada com 3% mol de Y₂O₃ de alta pureza e um biovidro do sistema 3CaO.P₂O₅.SiO₂.MgO.^(10,11)

Foram preparadas composições de ZrO₂ contendo 3%, 5%, 10%, 20% e 30% em peso de biovidro. Pós de zircônia e biovidro foram misturados em moinho de atrito a 1.000 RPM por 2h em meio a álcool isopropílico, sendo em seguida secadas a 100°C por 24h. As misturas foram desaglomeradas em peneiras com malha mínima de 32 μm. Compactos cilíndricos (Ø20 mm) foram confeccionados por prensagem uniaxial a frio (100 MPa-30 s). Em seguida, as amostras foram sinterizadas em temperaturas de 1.200°C e 1.300°C, por 120 min, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min e 8°C/min, respectivamente.

As fases presentes foram identificadas por difração de raios X. A fração da fase monoclinica (V_m) foi calculada a partir das intensidades integradas dos picos monoclinicos IM (-111) e I_m(111) e do pico tetragonal IT (101) (Equações 1 e 2):

$$V_m = \frac{1.311X_m}{1+0.311X_m} \quad (1)$$

$$X_m = \frac{I_{m(-111)} + I_{m(111)}}{I_{m(-111)} + I_{m(111)} + I_{t(101)}} \quad (2)$$

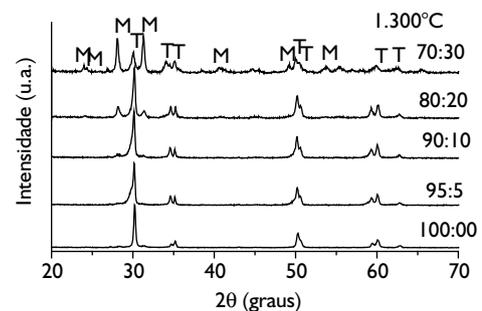
em que: I_m(-111), 2θ = 28°; I_m(111), 2θ = 31,2°; I_t(101), 2θ = 30° representam a intensidade integrada dos picos difratados nos planos monoclinicos IM(-111) e IM(111) e no plano tetragonal IT(101), respectivamente.

A massa específica das amostras sinterizadas foi determinada utilizando o princípio de Arquimedes. A densidade relativa foi calculada pela relação entre a massa específica medida (ρ_{Sint}) e a massa específica teórica de cada composição. Foi utilizada microscopia eletrônica de varredura (LEO 1450 VP) para caracterização microestrutural.

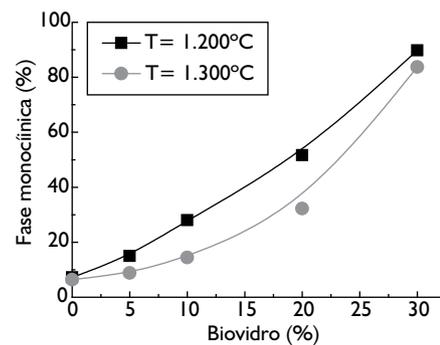
Dureza e tenacidade à fratura foram determinadas utilizando-se o método de indentação Vickers, com uma carga de 2 kgf aplicada por 30 s. A tenacidade à fratura foi calculada pela equação proposta por Evans e Charles⁽¹²⁾ para trincas do tipo Palmqvist. Para realização de testes de flexão em 4 pontos, amostras com dimensões de 4 x 3 x 45 mm foram lixadas e polidas, com taxa de carregamento de 0,5 mm/min.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas de amostras sinterizadas a 1300°C para diferentes composições e percentuais de fase monoclinica transformada após sinterização.



(a)



(b)

Figura 1. a) Difratogramas das diferentes composições sinterizadas a 1.300°C (T – Tetragonal; M – Monoclinica); e b) Percentual de fase monoclinica em função da quantidade de biovidro.

Nota-se apenas a presença de ZrO_2 , nas estruturas tetragonal e monoclinica. A fase formada pelo biovidro não apresentou picos característicos. As amostras sem adição de biovidros (100:00) apresentam maiores teores de fase tetragonal, indicando que, nas temperaturas utilizadas, foi possível quase total estabilização dessa fase durante a sinterização. Nota-se, na Figura 1b, que a adição de biovidro leva a uma crescente evolução da transformação martensítica (T-M) logo após a sinterização, a qual é indesejada haja vista que essa transformação é benéfica à resistência do material, quando ocorre durante a tentativa de propagação das trincas, já que as bloqueia devido à expansão volumétrica dos grãos recém-transformados.⁽³⁾

Esse comportamento pode estar relacionado ao gradiente de retração entre as duas fases (zirconia e biovidro), já que há diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre esses materiais, quais sejam $10,6 \times 10^{-6} /K$ e $10,2 \times 10^{-6} /K$, respectivamente. Essa diferença promove geração de campos de tensão ao redor dos grãos de ZrO_2 , que possivelmente superam o limite de tensão necessário para a transformação T-M. Assim, os grãos de ZrO_2 tetragonal transformam-se em monoclinico, com expansão volumétrica de 5%,⁽⁴⁾ o que acarreta um aumento da porosidade do material, resultando em uma redução da densidade relativa da amostra, conforme é discutido posteriormente.

A Figura 2 apresenta microestruturas características dos compostos sinterizados a $1.300^\circ C$, para as diferentes composições de ZrO_2 -Biovidro.

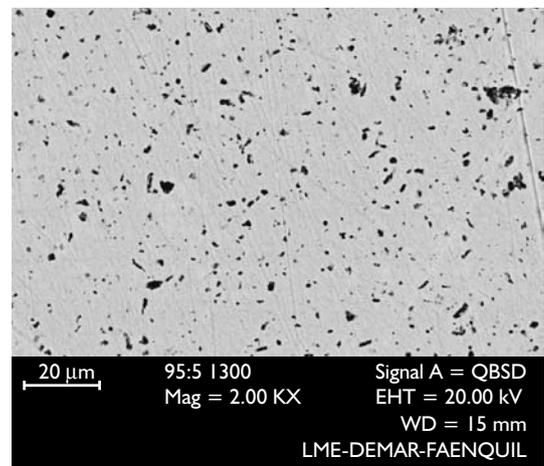
É observado um aumento da quantidade de fase vítrea nos contornos de grão, fase escura nas micrografias, com o aumento de biovidro na composição do material. Além disso, há um aumento do número de poros por unidade de área, em função do aumento da quantidade de aditivo. Essa variação na porosidade do material influencia diretamente na redução da densidade relativa, conforme observado a seguir, e afeta também as propriedades mecânicas.

A Tabela 1 apresenta os resultados da densidade relativa em função da temperatura de sinterização.

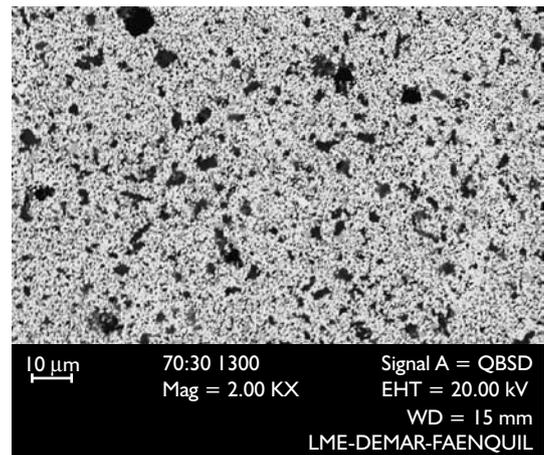
Tabela 1. Densidade relativa em função da temperatura e do teor de biovidro.

Teor de biovidro (%peso)	Densidade relativa (%)	
	1200°C	1300°C
0	65,8 ± 1,9	84,6 ± 0,6
5	84,4 ± 1,4	99,3 ± 0,3
10	82,6 ± 1,4	98,5 ± 0,4
20	76,1 ± 1,2	98,0 ± 0,5
30	74,2 ± 1,3	96,8 ± 0,6

Verifica-se que o material apresentou melhor densificação em temperaturas mais altas, chegando à ordem de 99%, para amostras com 5% e 10% de biovidro, resultado consideravelmente superior àqueles obtidos em amostras sinterizadas a $1200^\circ C$, as quais atingiram no máximo 84%. Esse resultado se deve à dificuldade de espalhamento do líquido em baixas temperaturas, o que dificulta a sua densificação.⁽¹³⁾ A diminuição da densificação com o aumento da quantidade de biovidro é função direta do aumento do teor de fase monoclinica transformada, conforme já apresentado anteriormente.



(a)



(b)

Figura 2. Micrografias dos compostos sinterizados a $1.300^\circ C$: a) (95:05); e b) (70:30).

3.1 Otimização da Composição

Baseado nos resultados anteriores, foi desenvolvida uma nova composição, considerando a presença de apenas 3% em peso de biovidro na composição. Esse material foi comparado a novas amostras sinterizadas, contendo 5% e 10% de biovidro. A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios X dessas amostras com diferentes percentuais de biovidro, sinterizadas a $1.200^\circ C$ e $1.300^\circ C$.

A análise dos difratogramas de raios X indica a presença de elevada fração de fase t- ZrO_2 e fração residual de fase m- ZrO_2 , em ambas as temperaturas de sinterização. Não foram detectadas fases cristalinas intergranulares em nenhum corpo sinterizado. É observada uma suave elevação da fração monoclinica considerando o aumento da quantidade de aditivo, independentemente da temperatura de sinterização. Adicionalmente, foi observada uma menor quantidade de fração monoclinica quando as amostras foram sinterizadas a $1300^\circ C$.

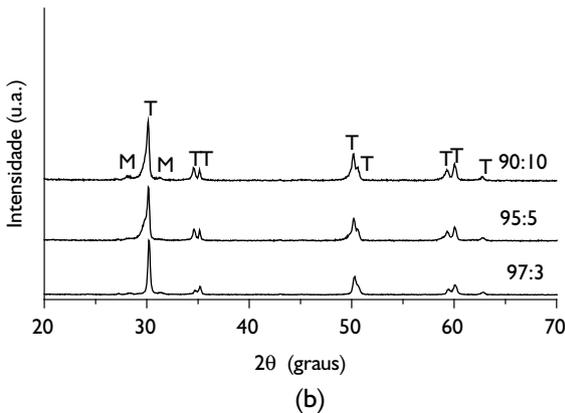
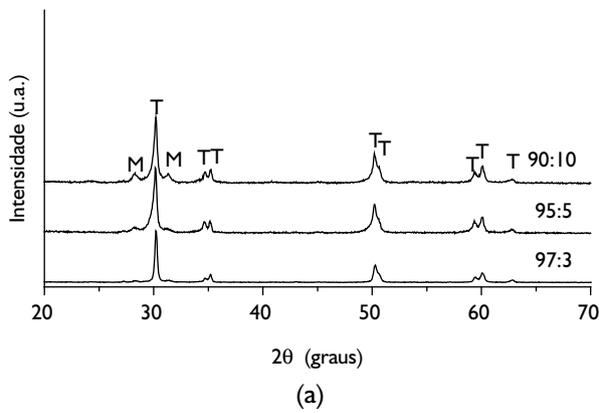


Figura 3. Difractogramas de raios X de amostras sinterizadas com teores variados de biovidro, após sinterização a a) 1.200°C; e b) e 1.300°C.

3.2 Propriedades Mecânicas

A Figura 4 apresenta resultados de dureza Vickers, tenacidade à fratura, K_{Ic} , e resistência à flexão, das amostras sinterizadas em função dos percentuais de biovidro.

As amostras sinterizadas a 1.300°C, contendo 3% de biovidro, apresentaram maiores dureza e tenacidade à fratura, respectivamente, 1170 HV e 6,3 MPa.m^{1/2}. Estes resultados estão relacionados aos indicadores de densidade relativa e baixa quantidade de transformação martensítica. Cabe ressaltar que as amostras sinterizadas a 1.300°C apresentam as melhores propriedades, possivelmente resultantes da elevada densidade relativa, derivada do melhor espalhamento do líquido formado durante a sinterização e sua penetração em torno das partículas de ZrO₂. Os resultados dos testes de flexão em 4 pontos são referidos ao aumento da fase monoclinica transformada e seu conseqüente efeito na densificação de amostras de ZrO₂ como função da quantidade de biovidro.

A Figura 5 apresenta detalhes dos poros em amostras sinterizadas com 3% e 10% de biovidro, respectivamente.

Pode ser observado que amostras contendo 10% de biovidro apresentaram um maior nível de porosidade que amostras com 3% de biovidro, de forma consistente com os resultados de dureza e resistência à flexão. Além disso, a menor densificação nas amostras com 10% de biovidro implica que o tamanho dos poros nesse material também é superior aos poros encontrados nas amostras com 3% de biovidro.

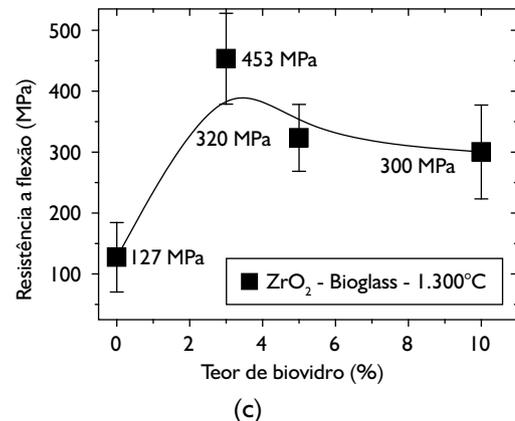
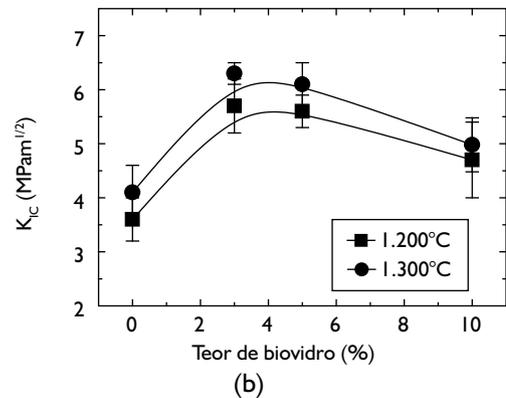
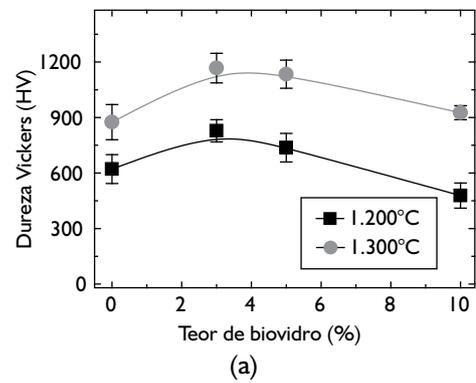
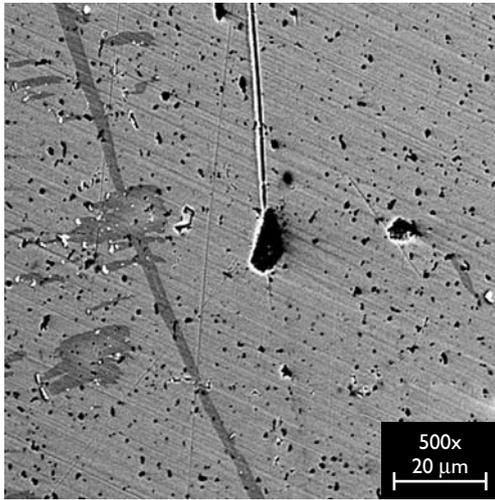


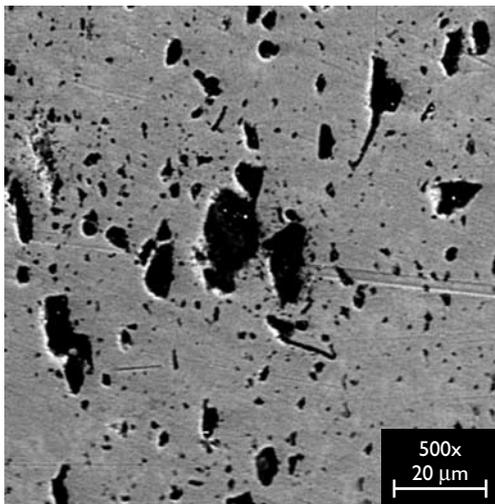
Figura 4. Propriedades mecânicas de amostras sinterizadas em função da temperatura de sinterização e do teor de biovidro.

3.3 Tensões Residuais

O cálculo da tensão residual térmica média gerada durante o resfriamento das amostras sinterizadas é baseado na consideração de que há distribuição homogênea da segunda fase na matriz cerâmica de ZrO₂, e é diretamente relacionada à diferença de coeficientes de expansão térmica (CET) entre as fases da matriz de ZrO₂ e a fase vítrea intergranular composta de biovidro.^(14,15) Essa tensão térmica residual média nas duas fases pode ser calculada como uma função do percentual de fase intergranular (ou segunda fase) que



(a)



(b)

Figura 5. Detalhe dos maiores poros presentes na superfície de amostras de ZrO_2 -biovidro sinterizadas a 1.300°C: a) 3%-biovidro; e b) 10%-biovidro.

integra o sistema, de acordo com as Equações 3 e 4, propostas por Shi, Lu e Guo:⁽¹⁶⁾

$$\sigma_b = E_b (\langle \alpha \rangle - \alpha_b) \Delta T \quad (3)$$

$$\sigma_m = E_m (\langle \alpha \rangle - \alpha_m) \Delta T \quad (4)$$

em que: σ_b e σ_m são tensões residuais nos contornos e na matriz, respectivamente; E_m e E_b indicam o módulo de elasticidade da matriz e dos contornos, respectivamente; e α , α_m e α_b indicam os CETs da matriz e da fase intergranular, respectivamente.

O CET médio de cada composição varia, e é dado pela Equação 5:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_b C_b E_b + \alpha_m C_m E_m}{C_b E_b + C_m E_m} \quad (5)$$

em que $\langle \alpha \rangle$ é o CET da composição; α_b , C_b , E_b são, respectivamente, CET, fração e módulo de Elasticidade do biovidro; α_m ,

C_m , E_m são, respectivamente, o CET, a fração e o módulo de elasticidade da matriz de ZrO_2 .

Calculando-se os coeficientes de expansão térmica médios e as tensões residuais, verifica-se que, quando $\alpha_m > \alpha_b$ e $\sigma_b < 0$, o contorno de grão encontra-se, na média, em compressão e a matriz acha-se em tração.^(15,16) A tensão residual em um compósito cerâmico multifásico é desenvolvida devido à discrepância entre os módulos de elasticidade e os coeficientes de expansão térmica entre as fases constituintes. Devido ao menor CET do biovidro, α_b , comparado à matriz de ZrO_2 , α_m , são desenvolvidas tensões residuais de tração na matriz de ZrO_2 durante o resfriamento, a partir da temperatura de sinterização.⁽¹⁷⁾

A tensão residual na matriz de zircônia é calculada de acordo com o modelo teórico proposto por Taya et al.⁽¹⁴⁾ e confirmado por Shi, Lu e Guo.⁽¹⁶⁾ Nos cálculos, foram utilizados módulos de elasticidade (E) de 90 GPa e 190 GPa para o biovidro e a ZrO_2 , respectivamente. Os cálculos de tensão residual compressiva nos contornos de grão e tensão de tração nos grãos da matriz de ZrO_2 são apresentados na Figura 6 e promovem uma barreira à propagação de trincas, tenacificando os materiais.

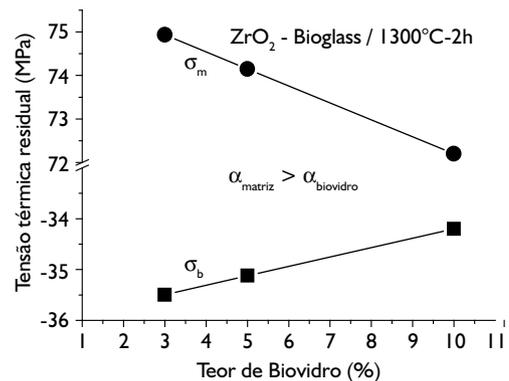


Figura 6. Tensão residual térmica como função do teor de biovidro (fase intergranular).

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

As possíveis diferenças nas características microestruturais das amostras com diferentes teores de biovidro (tamanho de grão e morfo-

logia) não são consideradas como influentes no fenômeno de deflexão de trincas. Além disso, nas temperaturas e tempos de sinterização utilizados o fenômeno de crescimento de grão difusional, com diferentes alterações na densidade dos contornos de grão, não provoca alterações significativas, independente da quantidade de aditivos utilizados.

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

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

4 CONCLUSÕES

Podem ser obtidas cerâmicas densas, com base em ZrO_2 -Biovidro, usando uma quantidade restrita de biovidro, em temperaturas de sinterização da ordem de 1300°C. Observou-se que as amostras sinterizadas a 1300°C apresentam melhor densificação que aquelas sinterizadas à 1200°C, devido à redução da viscosidade do biovidro em função de seu melhor espalhamento entre os grãos de ZrO_2 . Esses resultados estão relacionados com altas densidades relativas e baixos percentuais de fase monoclinica- ZrO_2 , presentes nas amostras sinterizadas. As cerâmicas de ZrO_2 sinterizadas a 1300°C, com 3% de biovidro, apresentaram boas propriedades mecânicas, estabelecidas em patamares de resistência da ordem de 453 MPa, dureza de 1170 HV e tenacidade à fratura de 6,3 MPa.m^{1/2}. A compatibilidade térmica entre a matriz cerâmica e a fase intergranular permitiu a geração de campos de tensão residual compressiva que impõem restrições à propagação de trincas, melhorando assim sua tenacificação.

Agradecimentos

À FAPESP pelo apoio financeiro (processos 04/04386-1 e 06/50510-1).

REFERÊNCIAS

- 1 DE AZA, A.H., CHEVALIER, J., FANTOZZI, G. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. **Biomaterials**, v. 23, n. 3, p. 937-45, Feb. 2002.
- 2 NONO, M.C.A. **Cerâmicas à base de zircônia tetragonal policristalina do sistema CeO₂-ZrO₂ (Ce-TZP)**. 1990. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 1990.
- 3 STEVENS, R., Zirconia: second phase particle transformation toughening of ceramics. **Transactions British Ceramic Society**, v. 80, p 81-85, 1981.
- 4 STEVENS, R., **An introduction to zirconia: zirconia and zirconia ceramics**. 2. ed. Twickenham: Magnesium Elektron, 1986. (Magnesium Elektron Publications, 113)
- 5 ANUSAVICE, K.J. **Phillips: materiais dentários**. 11. ed. Rio de Janeiro: Elsevier; 2005.
- 6 KOHN, D. H., DUCHEYNE, P., AWERBUCH, J. Sources of acoustic emission during fatigue of Ti-6Al-4V: effect of microstructure. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 6, p.1633-41, 1992.
- 7 KOHN, D. H.; DUCHEYNE, P.; AWERBUCH, J. Acoustic emission during fatigue of porous-coated Ti-6Al-4V implant alloy. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.26, n.1, p.19-38, Jan. 1992.
- 8 AMARAL, M.; LOPES, M.A.; SILVA, R.F.; SANTOS, J.D. Densification route of Si₃N₄-bioglass biocomposites. **Biomaterials**, v.23, n.3, p. 857-62, Feb. 2002.
- 9 SANTOS, C., SOUZA, R.C., ALMEIDA, N., ALMEIDA F.A., SILVA, R.R.F.SILVA, FERNANDES, M.H.F.V., Toughened ZrO₂ ceramics sintered with a La₂O₃-rich glass as additive, **Journal of Materials Processing technology**, v. 200, n 1-3, p.126-32, May 2008.
- 10 SANTOS, C., SOUZA, R.C., HABIBE, A.F, MAEDA, L.D., Mechanical properties of Y-TPZ ceramics obtained by liquid phase sintering using bioglass as additive, **Materials Science and Engineering A**, v. 478, n. 1-2, p.257-63, Apr. 2008.

- 11 OLIVEIRA, J.M.; FERNANDES, M.H.; CORREIA, R.N. Development of a new glass ceramic in the system MgO-3CaO. P2O5-SiO2. **Bioceramics**, v. 5, n. 1., p.7-14, Jan. 1997.
- 12 OLIVEIRA, J. M.; CORREIA, R.N.; FERNANDES, M.H. Effects of Si speciation on the in vitro bioactivity of glasses. **Biomaterials**, v. 23, n. 2, p.371-9, Feb. 2002.
- 13 EVANS, A.G.; CHARLES, E.A. Fracture toughness determination by indentation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 59, n.7-8, p. 371-2, Jul. 1976.
- 14 GERMAN, R.M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley and Sons, 1996.
- 15 TAYA, M., HAYASHI, S., KOBAYASHI, A.S., YOON, H.S., Toughening of a particulate-reinforced ceramic-matrix composite by thermal residual stress. **Journal of the American Ceramic Society**, v.73, n.5, p.1382-1391, May 1990.
- 16 SHI, J.L.; LI, L.; GUO, J.K. Boundary stress and its effect on toughness in thin boundary layered and particulate composites: model analysis and experimental test on T-TZP based ceramic composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v.18, p.2035-2043, 1998.
- 17 SHI, J.L.; LU, Z.L.; GUO, J.K. Model analysis of boundary residual stress and its effect on toughness in thin boundary layered yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline ceramics. **Journal of Materials Research**, v.15, n.3, p.727-32, Mar. 2000.
- 18 BASU, B.; VLEUGELS, J.; VAN DER BIEST, O. ZrO2-Al2O3 composites with tailored toughness. **Journal of Alloys and Compounds**, v.365, n. 1-2, p. 266-70, Feb. 2004.

Recebido em: 30/11/07

Aceito em: 14/03/08

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM – INTERNACIONAL, 62., 2007, Vitória – ES. São Paulo: ABM, 2007.