

CARACTERIZAÇÃO DA ZIRCÔNIA POLICRISTALINA ESTABILIZADA POR ÍTRIA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Heraldo Elias Salomão dos Santos^{a}, Carlos Nelson Elias, Claudinei dos Santos^b, Celso Renato de Souza Resende^a*

^aInstituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia Mecânica e Materiais – Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270, Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

^bUERJ – Faculdade de Tecnologia Campus Regional de Resende – Rodovia Presidente Dutra Km 298, Polo Industrial, Resende, RJ, Brazil.

**heraldonline@gmail.com*

RESUMO

A técnica de difração de raios-X é usada na caracterização dos materiais cristalinos. Através dela é possível determinar as fases presentes, os percentuais das fases, orientação preferencial (textura), parâmetros de rede, simetria da rede de Bravais, deformação residual, tamanho de cristalito e microdeformação entre outras características de interesse. No presente trabalho foi realizada a caracterização de amostras de zircônia tetragonal policristalina parcialmente estabilizada com 3%mol de ítria da marca comercial ProtMat Materiais Avançados. Foram usados blocos de zircônia pré sinterizados (corpo verde) e após a sinterização a 1530°C com patamar de aquecimento durante 120 min. As amostras apresentaram as fases tetragonal e monoclinica (badelleyita) antes e após a sinterização. As fases foram quantificadas pelos refinamentos de Rietveld e Le-Bail. Observou-se um maior percentual de fase monoclinica na zircônia pré-sinterizada (14,2%) com redução para 3,5% após a sinterização.

Palavras-chave: Difração de raios-X, Zircônia, Y-TZP, Refinamento de Rietveld, Refinamento de Le-Bail.

ABSTRACT

The X-ray diffraction is used for crystalline materials characterization. Using X-ray diffraction is possible to determine several characteristics inherent to the analyzed material, such as phases, the composition of phases, their relative concentration, preferred orientation (texture), crystal parameters, Bravais symmetry, residual strain, crystallite size and micro-strain among others properties. The present study was performed to characterize samples of polycrystalline tetragonal zirconia partially stabilized with 3 %mol yttria of the trademark ProtMat Materiais Avançados, pre sintered (green body) and after sintering at 1530 ° C during 120 min. Monoclinic and tetragonal phases (badelleyita) were identified in all samples. The phases were quantified by Rietveld and Le-Bail refinements. We observed a higher percentage of monoclinic phase in the pre-sintered zirconia (14.2%), which was reduced to 3.5% after sintering.

Keywords: X-ray diffraction, Zirconia, Y-TZP, Rietveld refinement, Le-Bail refinement.

INTRODUÇÃO

O dióxido de zircônio não dopado (ZrO_2) ou zircônia possui três formas polimórficas: monoclinica, tetragonal e cúbica. Sob pressão atmosférica, a fase de estrutura cristalina monoclinica é estável da temperatura ambiente até cerca de 1170°C . Com o aquecimento, a partir dessa temperatura sofre transformação para a estrutura cristalina tetragonal. Esta fase tetragonal permanece estável até temperaturas em torno de 2370°C quando sofre nova transformação para uma fase de estrutura cristalina cúbica, e assim se mantém até o ponto de fusão, por volta de 2680°C (Zolotar, 1995; Birrer, 2009; Umeri, 2010; Wang, 2010; Andreiuolo, 2011).

É possível manter a zircônia na fase cúbica ou tetragonal de forma metaestável em temperaturas mais baixas, incluindo a temperatura ambiente, através da adição de elementos estabilizantes como o Ce, Ca, Mg, Y entre outros. A concentração desses elementos influencia no comportamento do material (Zolotar, 1995; Kelly, 2008; Birrer, 2009; Vagkopoulous, 2009; Wang, 2010).

A difração de raios-X é um fenômeno de interferência e se baseia no princípio de que uma radiação eletromagnética com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas, ao atingir um material cristalino sofre espalhamento pela matriz atômica de longo alcance, produzindo uma interferência construtiva em ângulos específicos de incidência (Cullity, 2001; Kahn, 2004; Pecharsky, 2009; Speakman, 2011a).

Com base nos conceitos da física ondulatória, quando a radiação eletromagnética dos raios-X se propaga pelo material, três fenômenos podem ocorrer. Ela pode sofrer um espalhamento coerente sendo instantaneamente absorvida e reemitida. Pode sofrer um espalhamento incoerente (efeito Compton) onde parte da energia é absorvida e convertida em energia térmica, e parte da energia é espalhada com maior comprimento de onda e direção indefinida. Por último, a energia pode ser absorvida, quando o átomo perde um elétron e se ioniza, emitindo raios-X secundários num efeito conhecido como fluorescência de raios-X (Bleicher, 2000; Pecharsky, 2009).

Apenas o espalhamento coerente resulta no fenômeno de difração em redes cristalinas periódicas. Portanto, cada átomo do material pode ser considerado como um espalhador pontual coerente. O espalhamento é proporcional ao número de elétrons em torno do átomo. As diferenças de densidade atômica entre os vários planos atômicos de uma estrutura cristalina também contribuem para que as intensidades difratadas sejam díspares para os diversos planos cristalinos (Bleicher, 2000; Cullity, 2001; Pecharsky, 2009; Speakman, 2011a).

LEI DE BRAGG

No espalhamento coerente ou colisão elástica, a onda espalhada segue as leis da óptica, tendo uma direção definida com o ângulo de espalhamento igual ao ângulo de incidência, além de mesma fase e energia do feixe incidente (Bleicher, 2000; Pecharsky, 2009).

Um feixe de raios-X monocromático e coerente incidindo em uma estrutura

cristalina com um ângulo θ será difratado pelos átomos que estão no plano atômico superficial, assim como, pelos átomos dos planos atômicos subjacentes com o mesmo ângulo de incidência (Figura 1). Portanto, o ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado será 2θ , e quando a diferença de caminho óptico entre os feixes difratados pelos diferentes planos for um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente, a interferência é construtiva, gerando um pico de difração. Esta condição é expressa pela lei de Bragg (Equação 1), que relaciona o ângulo de incidência (θ) com o comprimento de onda (λ) para várias ordens de reflexão (n) e a distância interplanar (d) para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) (Bleicher, 2000; Cullity, 2001; Castro, 2007; Pecharsky, 2009; Speakman, 2011a).

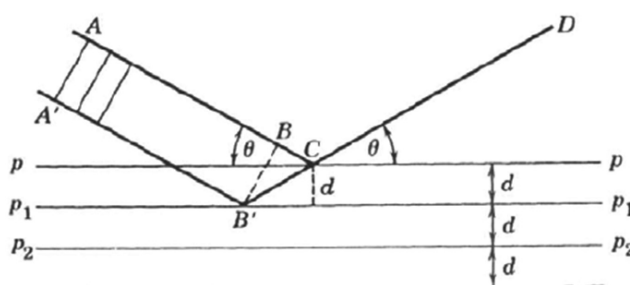


Figura.1. Difração de raios-x pelos planos atômicos

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Equação 1})$$

Uma determinada estrutura cristalina possui várias famílias de planos, e para cada distância interplanar teremos um ângulo θ que irá satisfazer a lei de Bragg. Desta forma, os picos de difração estão relacionados com os planos atômicos, e o padrão de difração será um produto da estrutura cristalina exclusiva de um material (Cullity, 2001; Kahn, 2004; Pecharsky, 2009; Speakman, 2011a).

PADRÃO DE DIFRAÇÃO

O padrão de difração é normalmente expresso através de um gráfico (difratograma), cuja abscissa representa 2θ e a ordenada a intensidade em contagens por segundo (CPS). A posição angular, área, intensidade e forma de cada pico representa a difração dos raios-X para um dado conjunto de planos hkl, cujos parâmetros refletem as características da estrutura cristalina analisada. Os picos se destacam de uma linha de base, ou background, a qual sofre influência da temperatura da amostra e da presença de materiais amorfos (Cullity, 2001; Pecharsky, 2009; Antoniassi, 2012).

A intensidade dos picos de difração (I_{hkl}) está diretamente relacionada ao fator de estrutura (F_{hkl}), que consiste na soma do espalhamento produzido por todos os átomos na célula unitária para um determinado plano atômico (hkl) (Equações. 2 e 3):

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \cdot LP \cdot A \quad (2)$$

LP é uma combinação dos fatores de geometria e polarização, que dependem da configuração experimental, e A é o fator de correção de absorção, que pode ser ou não aplicado.

$$F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^{\text{átomos}} N_j \cdot f_j \cdot \exp[2\pi \cdot i \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (3)$$

O fator de estrutura (F_{hkl}) determina a amplitude da energia espalhada considerando quais átomos estão ocupando os planos atômicos e sua capacidade de espalhamento, quantificada pelo fator de espalhamento (f_j) (Equação 4), assim como pela localização dos átomos nos planos atômicos, expressada pelas coordenadas x_j , y_j e z_j . N_j é a fração de cada posição atômica equivalente ocupada pelo átomo j (Rupp, 2005; Castro, 2007; Speakman, 2011a).

$$f = f_0 \cdot \exp^{-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} \quad (4)$$

O fator de espalhamento é definido como a razão entre a amplitude da onda difratada por um átomo e a amplitude da onda difratada por um elétron isolado, e é dependente do número atômico, do comprimento de onda da radiação incidente (λ), do ângulo de difração ($\sin \theta$) assim como da vibração térmica (B) (Mafud, 2006; Sasaki, 2008; Macdonald, 2012).

O fator de espalhamento calculado para um dado átomo a zero Kelvin é representado por f_0 e corresponde ao valor máximo de f . É encontrado na literatura na forma de tabelas, equações determinadas experimentalmente ou por aproximações da mecânica quântica (Rupp, 2005; Connolly, 2007; Sasaki, 2008; Speakman, 2011b).

O cálculo do fator de espalhamento f considera o fator de temperatura de Debye-Waller (B) determinado na Equação 5. Ele quantifica a vibração do átomo a partir do seu ponto de equilíbrio na rede cristalina, o que interfere negativamente na sua capacidade de espalhamento, onde U representa a amplitude média quadrática da vibração (Rupp, 2005; Connolly, 2007; Speakman, 2011b).

$$B = 8\pi^2 \cdot U^2 \quad (5)$$

A intensidade da difração, forma e posição dos picos também estão relacionadas a outros fatores, que podem ser referentes ao equipamento; intrínsecos à amostra e à condição do ensaio (temperatura, orientação preferencial, tamanho de cristais, micro e macro deformação, etc.) ou relativos à sua preparação (Cullity, 2001; Connolly, 2007; Antoniassi, 2012).

IDENTIFICAÇÃO DAS FASES

A identificação das fases presentes no material é realizada levando-se em consideração o padrão único de difração apresentado por cada fase cristalina presente na amostra, sendo nas multifásicas a soma do padrão de difração de cada fase individual. Os dados experimentais são comparados com padrões de referência de bancos de dados, como o Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) ou

PDF2 do ICDD (International Centre for Diffraction data), onde a posição e intensidade dos picos deve combinar da melhor forma possível com o difratograma analisado. Os picos de maior intensidade do padrão de referência devem estar presentes no difratograma analisado, sendo aceitável que os picos menores não sejam observados, pois podem se misturar à linha de base (Pecharsky, 2009; Speakman, 2011b; Antoniassi, 2012).

ANÁLISE QUANTITATIVA

A análise quantitativa permite determinar a concentração das várias fases presentes no material estudado após estas terem sido identificadas. A maioria dos métodos de análise quantitativa foi concebida utilizando-se de comparações com amostras de referência não disponíveis comercialmente, as quais são preparadas para cada análise. No presente trabalho será usada a técnica proposta por Rietveld. Vários fatores podem dificultar a precisão da análise, tais como granulação, orientação preferencial e diferentes fatores de absorção para as diversas fases presentes, dentre outros (Cullity, 2001; Kahn, 2004; Pecharsky, 2009; Antoniassi, 2012).

MÉTODO DE RIETVELD

O método foi desenvolvido por Hugo Rietveld em 1969, e tem como principal vantagem a utilização de modelos matemáticos para a obtenção de um padrão de difração calculado para ser comparado ao padrão observado ponto a ponto, e os parâmetros ajustados pelo método dos mínimos quadrados. Desta forma torna-se dispensável o preparo de amostras padrão, além de permitir a compensação das distorções oriundas dos parâmetros experimentais ou das características da amostra (Castro, 2007; Pecharsky, 2009; Antoniassi, 2012).

O padrão de difração é calculado pelo método de Rietveld de acordo com o modelo estrutural, baseado em dados cristalográficos como as coordenadas atômicas, parâmetros de rede, fator de ocupação e simetria do grupo espacial. É aplicado por toda extensão angular do difratograma observado, permitindo obter informações bastante precisas até mesmo de picos sobrepostos de diferentes fases. Além da análise quantitativa podemos ajustar diversos parâmetros e fatores estruturais conforme listado abaixo (Castro, 2007; Pecharsky, 2009; Speakman, 2011b; c; Antoniassi, 2012):

Parâmetros gerais:

- b) Zero do goniômetro
- c) Deslocamento da amostra
- d) Comprimento de onda
- e) Linhas de base

Parâmetros individuais de cada fase:

- a) Fator de escala
- b) Orientação preferencial
- c) Fator de temperatura geral
- d) Extinção

- e) Perfil instrumental
- f) Porosidade
- g) Rugosidade
- h) Parâmetros de célula unitária
- i) Coordenadas atômicas e fator de ocupação
- k) Parâmetro térmico isotrópico e anisotrópico
- l) Parâmetros de perfil de pico
- m) Parâmetros de Cagliotti (U,V e W)
- n) Assimetria
- o) Microdeformação
- p) Tamanho de cristalito

Vários indicadores estatísticos numéricos são utilizados para determinar a qualidade do ajuste do padrão calculado em relação ao observado durante o refinamento. O resíduo dos mínimos quadrados é dado por R_p , e quantifica a diferença entre os dados calculados e observados. R_{wp} é outro indicador, que considera o resíduo em seu numerador e da maior peso a picos de maior intensidade. Valores de R_p e R_{wp} abaixo de 10% são considerados satisfatórios, pois a presença de ruído impede um ajuste perfeito entre o padrão observado e o calculado. O resíduo teórico mínimo esperado para o difratograma é estimado pelo indicador R_{exp} , e está diretamente relacionado com a qualidade dos dados coletados no padrão difratométrico; a presença de maior intensidade de ruído, ou picos pouco intensos eleva o valor de R_{exp} . A razão entre R_{wt} e R_{exp} fornece outro indicador, o *Goodness-of-fit* ou qualidade do ajuste (GOF) ou χ^2 , que num refinamento perfeito tem valor de 1 ($R_{wt}=R_{exp}$). Valores de GOF abaixo de 4 são considerados satisfatórios, contudo este não deve ser inferior a 1, pois valores de GOF menores que 1 podem indicar que R_{exp} teve seu valor subestimado, ou que o refinamento está ajustando o ruído, o que não é desejável. Maiores detalhes sobre o método podem ser encontrados na literatura (Castro, 2007; Speakman, 2011e; Antoniassi, 2012; Toby, 2012).

MÉTODO DE LE BAIL

O método foi concebido por Armel Le Bail em 1988, e consiste em ajustar o padrão de difração calculado ao padrão observado sem o uso de um modelo estrutural. Os valores de intensidade são inicialmente arbitrados para cada pico; o fator de estrutura (F_{hkl}) calculado é definido em 1, e o algoritmo de Rietveld é utilizado para extrair o fator de estrutura observado. O F_{hkl} calculado é então definido pelo valor do F_{hkl} observado que foi extraído, e a operação é repetida, extraíndo-se novamente o valor de F_{hkl} agora com um melhor valor de F_{hkl} calculado definido. O método permite que vários parâmetros sejam refinados de forma a se obter o menor resíduo possível, além de determinar de forma bastante precisa os parâmetros de rede e tamanho de cristalito (Mccusker, 1999; Toby, 2006; Speakman, 2011d; Toby, 2012).

O método de Le Bail permite estimar o melhor ajuste na presença de erros sistemáticos de intensidade, nos casos em que esta não varia adequadamente

como função de 2θ . Permite também obter bons valores experimentais para os parâmetros como os de rede, ajuste da linha de base e perfil de pico antes do refinamento por Rietveld (Toby, 2006; Speakman, 2011d).

Peterson concluiu em seu trabalho que o método de Le Bail se mostra inadequado para o refino de estruturas complexas com alta densidade de reflexões e baixa simetria, mesmo com dados de difração de alta resolução. Ele alertou que, embora o método de Le Bail seja indiscutivelmente uma ferramenta de grande valor, é importante comparar os resultados obtidos com outros modelos de refinamento (Peterson, 2012).

APLICAÇÃO DA ZIRCÔNIA COMO BIOMATERIAL

A adição de ítria (Y_2O_3) em baixa concentração, cerca de 2-5%mol, ao dióxido de zircônio (ZrO_2) com tamanho de grão inferior a $0,5\mu m$ promove a retenção de até 98% da fase tetragonal em equilíbrio metaestável (Kelly, 2008; Vagkopoulous, 2009).

Esta zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP) possui excelentes propriedades físicas, mecânicas e térmicas para uso em diversas aplicações biomédicas, como alta resistência mecânica, tenacidade à fratura, dureza e resistência ao desgaste, assim como comportamento não magnético. Possui resistência à degradação no meio oral, o qual apresenta variação de pH, além de apresentar baixo coeficiente de expansão térmica. As boas propriedades mecânicas da zircônia estão relacionadas ao alto conteúdo de fase tetragonal (Kelly, 2008; Vagkopoulous, 2009).

O principal mecanismo responsável pela alta resistência mecânica da Y-TZP, conhecido como tenacificação por transformação induzida por tensão, está relacionado à presença da fase tetragonal metaestável. Quando submetida a um determinado estado de tensão, como aquele que ocorre nas vizinhanças de uma trinca em propagação, a fase tetragonal metaestável sofre transformação martensítica induzida por tensão para a fase monoclinica termodinamicamente estável (Zolotar, 1995; Kelly, 2008; Birrer, 2009; Francisco, 2009; Vagkopoulous, 2009; Mukaeda, 2010a; Mukaeda, 2010b; Silva, 2010; Umeri, 2010; Wang, 2010; Andreiulo, 2011).

A transformação de fase é acompanhada por um aumento de volume da ordem de 4,5%, criando tensões compressivas nas regiões próximas à extremidade da trinca e atrás dela que tendem a fechá-la, dificultando seu crescimento (Zolotar, 1995; Kelly, 2008; Vagkopoulous, 2009; Wang, 2010; Andreiulo, 2011).

A presença de tensões compressivas superficiais está relacionada à presença de uma camada de zircônia monoclinica superficial devido à transformação espontânea de fase por ausência de restrição na superfície livre ou induzida por tratamentos mecânicos, e também contribui para o aumento da resistência mecânica, desde que a espessura desta camada seja maior que o tamanho do defeito crítico, mas de dimensões reduzidas em relação a seção transversal do material cerâmico (Zolotar, 1995; Moraes, 2004; Andreiulo, 2011; Palmeira, 2012).

A Norma ISO 13356 (Implants for surgery □ Ceramic materials based on yt-

tria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP)) especifica as características e a correspondente metodologia de testes dos materiais cerâmicos substitutos do osso com característica biocompatível e bioestável baseado em zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria para uso como material para implantes cirúrgicos, e determina que o percentual de fase monoclínica presente na Y-TZP sinterizada deve ser menor ou igual a 20% (Iso, 2008).

As reflexões referentes à fase monoclínica são observadas principalmente nos ângulos 2θ entre 26° e 33° (radiação Cu-K α). Embora as fases cúbica e tetragonal coexistam na Y-TZP, sua distinção é dificultada pela sobreposição das reflexões referentes ao plano (111) na faixa de 2θ em torno de 30° (radiação Cu-K α). A reflexão dos planos (004) e (400) na faixa de 2θ entre 71° e 76° (radiação Cu-K α) é utilizada para a determinação da proporção relativa das fases cúbica e tetragonal, porém, retorna baixa precisão na quantificação (Paterson, 1986; Moraes, 2004; Castro, 2007; Kelly, 2008; Pinheiro, 2008).

MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foram usados blocos pré-sinterizados de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com 3%mol de ítria (3Y-TZP) comercializados pela empresa ProtMat Materiais Avançados (Volta Redonda, RJ).

Os discos comerciais foram cortados usando um dispositivo montado pelos autores. O dispositivo de corte é composto de um motor para prótese dentária (Bethil Indústria e Comércio Ltda, Brasil) com disco diamantado com 22 mm de diâmetro e 0,15 mm de espessura (Microdont Micro Usinagem de Precisão Ltda, Brasil). Foram cortados cinco corpos de prova com as dimensões aproximadas de 2,0 mm de largura por 1,5mm de altura e 25 mm de comprimento.

Os corpos de prova foram caracterizados por difração de raios-X antes e após a sinterização, que foi realizada em forno VITA Zyrcomat (VITA Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co. KG, BadSäckingen, Alemanha) nas condições descritas na Tabela 1.

Tabela 1 Condições de sinterização dos corpos de prova.

Temperatura de sinterização	1530°C
Patamar	120min
Taxa de aquecimento	5°C min
Taxa de resfriamento	10°C/min

A difração de raios-X foi realizada utilizando o difratômetro PANalytical X'Pert MRD com detector PIXcel de acordo com os parâmetros instrumentais apresentados na Tabela 2. Para a obtenção de uma área adequada para a varredura do feixe de raios-X, os corpos de prova foram posicionados lado a lado no porta-amostras (Figura 2).

Tabela 2 Parâmetros de varredura do feixe de raios-X.

Parâmetro	Valor
Configuração	θ - 2θ
Anodo	Co
K-Alpha1 [Å]	1,78901
K-Alpha2 [Å]	1,7929
K-Beta [Å]	1,62083
Razão K-A2 / K-A1	0,5
Energia no tubo	45 mA, 40 kV
Faixa angular ($^{\circ}2\theta$)	25,00500 $^{\circ}$ a 80,99909 $^{\circ}$
Passo angular ($^{\circ}2\theta$)	0,0197 $^{\circ}$
Tempo de varredura	19,55 min

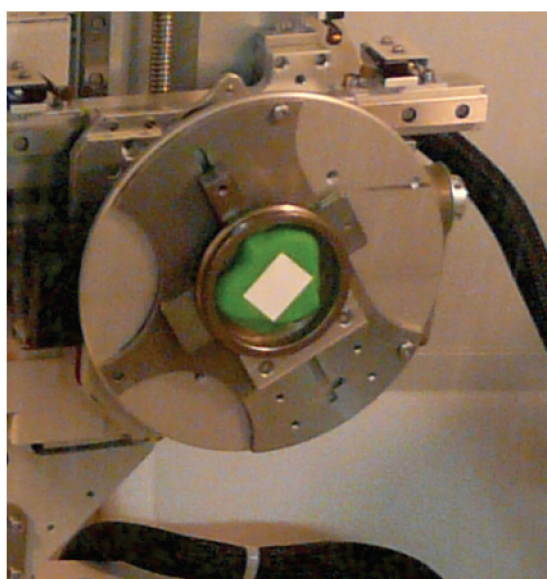


Figura 2 Posicionamento dos corpos de prova no porta-amostras.

A identificação das fases nas amostras, assim como a análise quantitativa, foi realizada utilizando-se o *software* High Score Plus versão 3.0e (3.0.5) 2012 da PANalytical. Os dados foram comparados com os difratogramas disponíveis nos bancos de dados PDF2-2004 do (International Centre for Diffraction Data (ICDD), Crystallography Open Database (COD-Jan2012) e (Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)).

Após realizada a análise qualitativa, foram selecionadas do banco de dados da ICSD as fichas CIF correspondentes às fase identificadas, e inseridas no *software* HighScore Plus para a análise quantitativa.

Os dados cristalográficos das fases presentes, necessários para a aplicação do método de Rietveld foram automaticamente extraídos das fichas CIF.

Empregou-se uma estratégia de refinamento na metodologia de análise por Rietveld, tendo em vista que para um melhor resultado muitos parâmetros não devem ser refinados simultaneamente, assim como alguns parâmetros devem ser refinados várias vezes e em uma sequência definida.

A qualidade do resultado foi acompanhada durante todo o refinamento considerando-se os valores de R_{wp} e GOF, além do gráfico representativo do resíduo (*difference plot*), onde considera-se satisfatória uma diferença de escala inferior a 10% em

relação a escala máxima do difratograma.

Os seguintes parâmetros foram refinados por Rietveld: fator de escala; *background* com função polinomial de 4 coeficientes; perfil de pico; assimetria; parâmetros de Cagliotti (U,V e W); *zero shift*; deslocamento da amostra; célula unitária; orientação preferencial para as duas fases; o parâmetro térmico de Debye-Waller (B) isotrópico e anisotrópico e célula unitária.

Após o aplicar o método de Rietveld, o refinamento foi complementado pelo método de Le Bail para o refino da célula unitária, dos cristalitos e microdeformação.

RESULTADOS

Foram identificados os picos referentes às fases tetragonal e monoclinica, tanto nas amostras pré como pós sinterizadas (Figura 3).

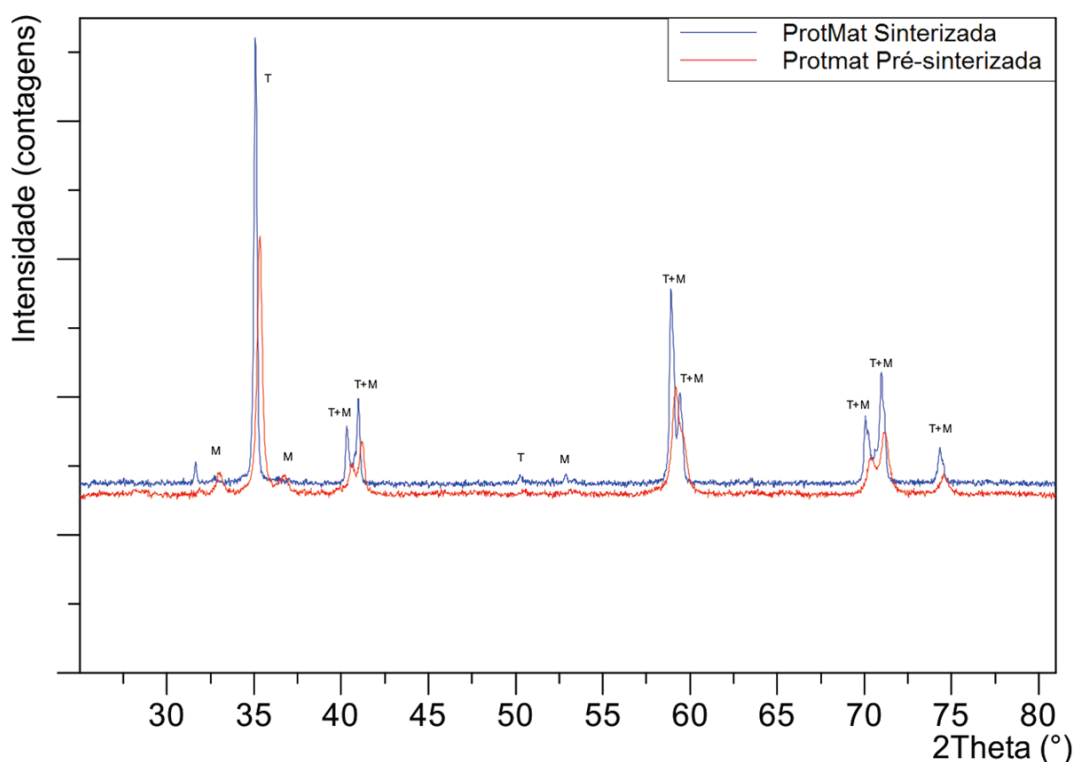


Figura 3 Difratograma combinado das amostras de Y-TZP pré e pós sinterizadas com os picos das fases identificadas (T=tetragonal; M=monoclinica).

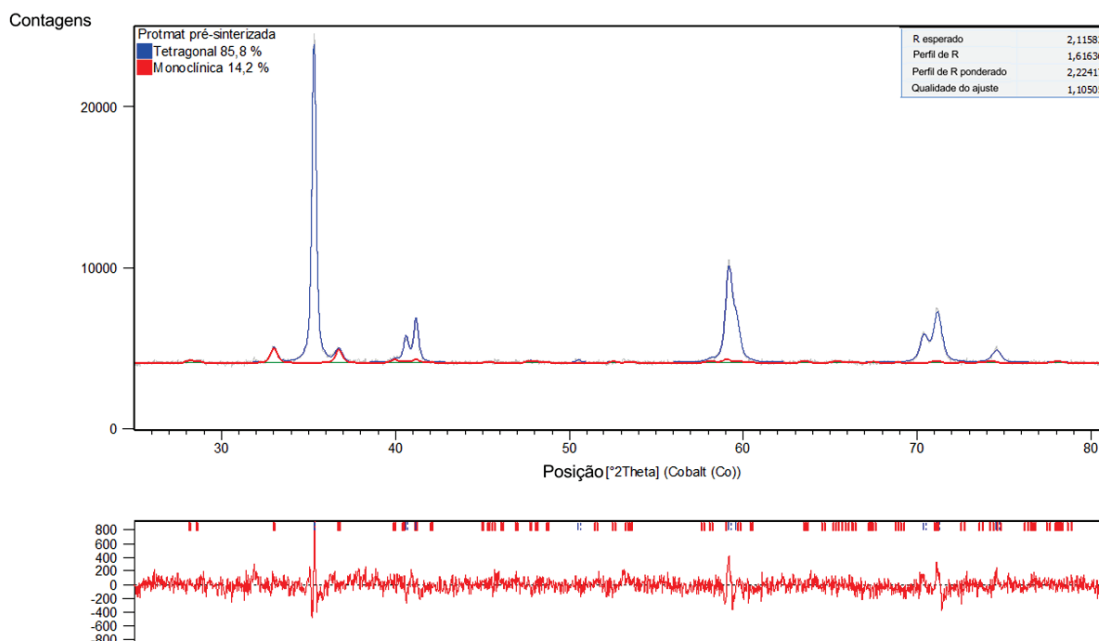
Foram selecionadas do banco de dados da ICSD as fichas CIF 79197 para a fase tetragonal e CIF 94886 para a fase monoclinica. Os dados das fichas foram inseridos no *software* e estão listados na Tabela 3.

Tabela. 3 Dados cristalográficos das fichas CIF selecionadas

	CIF 79197-ICSD (Tetragonal)			CIF 89426-ICSD (Monoclínica)		
a	3,601 Å			5,145 Å		
b	3,601 Å			5,202 Å		
c	5,179 Å			5,322 Å		
alpha	90º			90º		
beta	90º			99,15º		
gama	90º			90º		
cell volume	67,15714 Å ³			140,6271 Å ³		
cell formula units Z	2			4		
Symmetry space group	P 42/n m c Z			P 121/c1		
Symmetry Int Tables number	137			14		
Elemento	Zr	Y	O	Zr	O	O
Oxidação	4	3	-2	4	-2	-2
Wyckoff	2b	2b	4d	4e	4e	4e
Multiplicador	2	2	4	4	4	4
x	0,75	0,75	0,25	0,276	0,551	0,072
y	0,25	0,25	0,25	0,0401	0,258	0,333
z	0,25	0,25	0,0436	0,2091	0,024	0,347
SOF	0,963	0,037	0,991	1	1	1
Blso	0,45	0,45	0,72	0,461	0,461	0,461

As análises dos difratogramas indicaram que a amostra pré sinterizada possui 85,8% da fase tetragonal e 14,2% da monoclinica. A amostra sinterizada apresentou 96,5% para a fase tetragonal e 3,5% para a monoclinica.

As Figuras. 4 e 5 apresentam os difratogramas refinados com o gráfico do resíduo (*difference plot*). Nas Figuras 4 e 5 não é possível identificar diferenças significativas entre os espectros de difração antes e após os ajustes, ocorre uma sobreposição entre os espectros. Este resultados mostram que o espectro calculado apresenta bom ajuste com o espectro inicial. O espectro do ruído removido do espectro inicial apresenta-se homogêneo e com baixa intensidade.



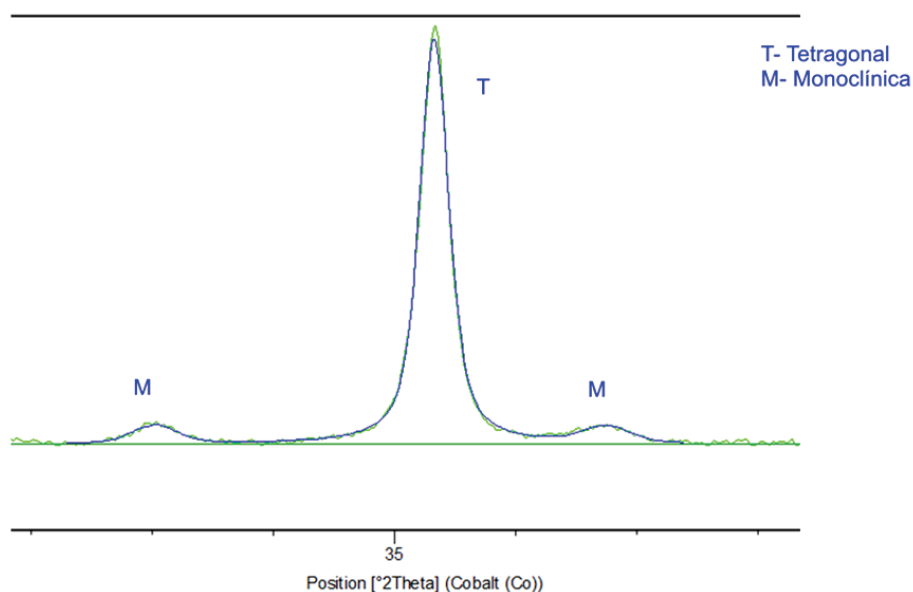


Figura 4 Difratoograma da amostra de Y-TZP pré sinterizada após o refinamento, apresentando as fases quantificadas, a identificação dos picos e o gráfico do resíduo (difference plot). A ampliação na faixa angular próxima a 35° mostra o bom ajuste entre o espectro calculado (azul) e o observado (verde).

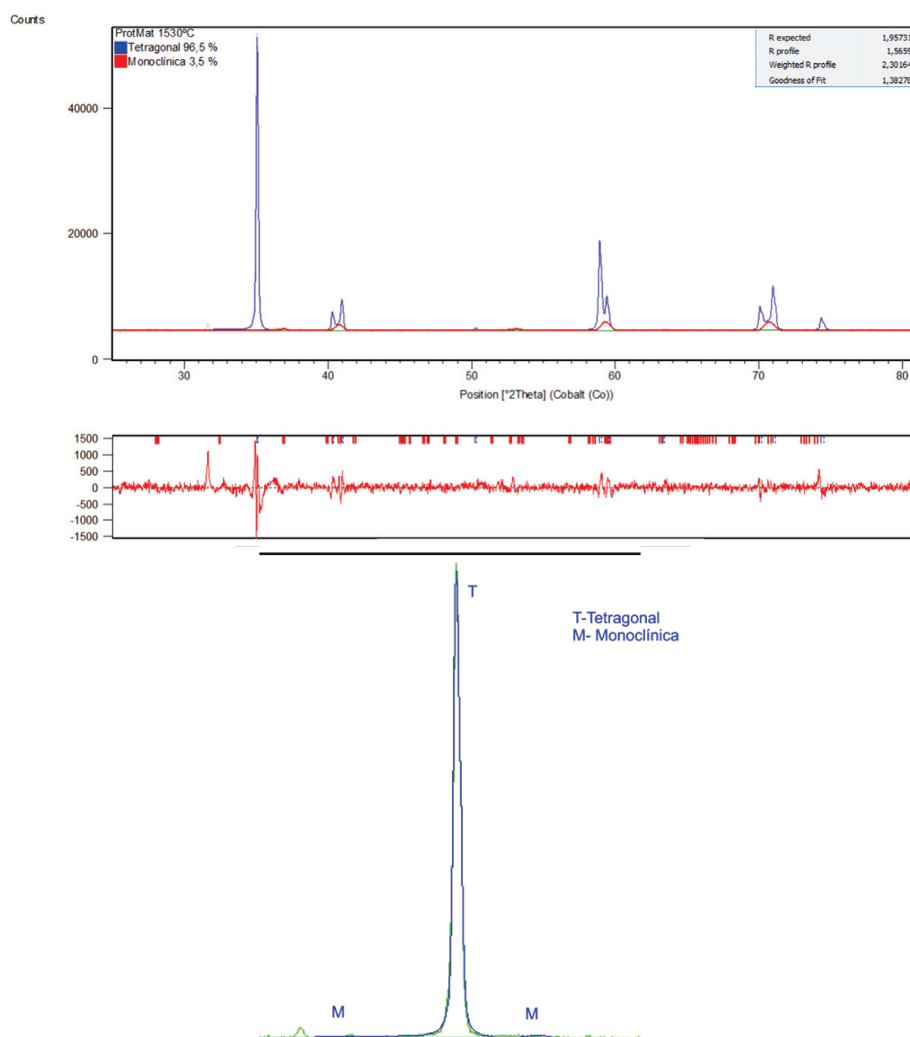


Figura 5 Difratoograma da amostra de Y-TZP sinterizada e após o refinamento. No espectro são indentificados os picos, apresentando os percentuais das fases e mostrado o gráfico do resíduo (difference plot). A ampliação na faixa angular próxima a 35° mostra o bom ajuste entre o espectro calculado (azul) e o observado (verde).

Para a amostra pré sinterizada, o R_{wp} obtido foi de 2,224, para um R_{exp} de 2,116, e $GOF=1,105$. Para a amostra pós sinterizada, o R_{wp} foi igual a 2,301, para um R_{exp} de 1,957, ficando o GOF em 1,383.

Os parâmetros obtidos para as fases refinadas em cada amostra são apresentados nas Tabela 4 e 5.

Tabela 4 Parâmetros obtidos após o refinamento da amostra de Y-TZP pré sinterizada.

	CIF 79197-ICSD (Tetragonal)			CIF 89426-ICSD (Monoclínica)		
a	3,60582 Å			5,1642 Å		
b	3,60582 Å			5,187 Å		
c	5,16788 Å			5,31808 Å		
alpha	90°			90°		
beta	90°			98,93932°		
gamma	90°			90°		
cell volume	67,19233 Å ³			140,7235 Å ³		
Orientação preferencial	Direção h	Direção k	Direção l	Direção h	Direção k	Direção l
	<u>1</u>	<u>0</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>0</u>	<u>1</u>
Microdeformação	0,247%			0,005%		
Tamanho de cristalito	860,5 Å			243,2 Å		
Elemento	Zr	Y	O	Zr	O	O
Oxidação	+4	+3	-2	<u>4</u>	-2	-2
Wyckoff	2b	2b	<u>4d</u>	4e	4e	4e
Multiplicador	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>4</u>	<u>4</u>	<u>4</u>	<u>4</u>
x	0,75	0,75	0,25	0,276	0,072	0,551
y	0,25	0,25	0,25	0,0401	0,333	0,258
z	0,75	0,25	0,0436	0,2091	0,347	0,024
SOF	0,963	0,037	0,991	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>
Blso	0,1632	0,20229	0,75459	0,70827	296,421	0,461

Tabela 5 Parâmetros obtidos após o refinamento da amostra de Y-TZP sinterizada.

	CIF 79197-ICSD (Tetragonal)			CIF 89426-ICSD (Monoclínica)		
a	3,6013 Å			5,20424 Å		
b	3,6013 Å			5,22029 Å		
c	5,17224 Å			5,25841 Å		
alpha	90°			90°		
beta	90°			100,5245°		
gamma	90°			90°		
cell volume	67,08053 Å ³			140,4551 Å ³		
Orientação preferencial	Direção h	Direção k	Direção l	Direção h	Direção k	Direção l
	<u>1</u>	<u>0</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>3</u>
Microdeformação	0,052%			0,007%		
Tamanho de cristalito	1225,4 Å			176,5 Å		
Elemento	Zr	Y	O	Zr	O	O
Oxidação	+4	+3	-2	<u>4</u>	-2	-2
Wyckoff	2b	2b	<u>4d</u>	4e	4e	4e
Multiplicador	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>4</u>	<u>4</u>	<u>4</u>	<u>4</u>
x	0,75	0,75	0,25	0,276	0,072	0,551
y	0,25	0,25	0,25	0,0401	0,333	0,258
z	0,25	0,25	0,0436	0,2091	0,347	0,024
SOF	0,963	0,037	0,991	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>
Blso	0,46649	0,47822	0,0029	0,88537	0,461	120,917

Vale ressaltar que quando a concentração da fase está abaixo de 5wt.%, o valor de microdeformação excede o limite de interpretação confiável (Schneider, 2008).

DISCUSSÃO

O teor de 14,2% de fase monoclinica nas amostras présinterizadas pode ser atribuído ao processo de corte e polimento das amostras, que promoveu a transformação de fase tetragonal-monoclinica induzida por tensão.

A sinterização ocorre acima da temperatura de transformação tetragonal-monoclinica, que está em torno de 1170°C, e a fase tetragonal se mantém metaestável após o resfriamento até a temperatura ambiente pela presença da ítria como impureza substitucional (19, 20). O pequeno conteúdo de fase monoclinica identificado na amostra sinterizada (3,5%) provavelmente está relacionado com as tensões térmicas residuais desenvolvidas durante processo de resfriamento (24), assim como devido à transformação espontânea de fase na superfície da zircônia decorrente da ausência de restrição próxima à superfície livre (21, 22). O resultado está de acordo com a literatura, que estima em 98% o conteúdo de fase tetragonal na Y-TZP após a sinterização (19, 20).

Alguns autores reportaram a ausência da fase monoclinica na zircônia utilizada em seus experimentos, quando analisadas por difração de raios-X. (Souza, 2008; Francisco, 2009; Mukaeda, 2010b), esta diferença em relação ao presente trabalho deve-se ao fato que os corpos de prova analisados não receberam qualquer tipo de polimento após terem sido sinterizados, o que certamente removeria a camada monoclinica presente em sua superfície, conforme verificado por Guazzato (2005).

Com base nos resultados obtidos é possível estimar que a zircônia estabilizada com ítria e processada nas condições semelhantes as do presente trabalho apresenta propriedades mecânicas adequadas para emprego como biomaterial.

CONCLUSÃO

A associação das técnicas de refinamento de Rietveld e Le Bail se mostrou bastante eficiente para o refinamento dos espectros de difração das amostras de zircônia estabilizadas, tendo em vista o alto grau de ajuste obtido entre o padrão de difração observado e o calculado, com GOF muito próximo de 1, e gráfico de resíduo (difference plot) com escala muito abaixo de 10% da escala máxima observada no difratograma.

As fases tetragonal e monoclinica foram identificadas tanto nas amostras pré sinterizadas quanto nas sinterizadas.

Após a sinterização observou-se redução no percentual de fase monoclinica residual.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andreiulo, R.; Gonçalves, S. A.; Dias, K. R. H. C. A zircônia na Odontologia Restauradora. *Rev. bras. odontol.*, v. 68, n. 1, 2011. p. 49-53
- Antoniassi, J. L. A difração de raios-X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, Pa. *Dissertação de Mestrado Universidade de São Paulo, São Paulo*.2012.
- Birrer, N. M. R. Materiales cerámicos del sistema Mullita Zirconia Zircón; propiedades mecánicas, de fractura y comportamiento frente al choque térmico. *Tese de Doutorado Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata, La Plata*.2009.
- Bleicher, L.; Sasaki, J. M. Introdução à difração de raios-x em cristais. Ceará - Brasil, 2000. Disponível em: < <http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf> >. Acesso em: 21 nov 2012.
- Castro, A. C. D. Determinação Quantitativa de Fases em ZrO₂ – MgO - Y₂O₃ Utilizando o Método de Rietveld. *Dissertação de Mestrado Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo*.2007.
- Connolly, J. R. Introduction to X-ray Powder Diffraction. 2007. Disponível em: < <http://epswww.unm.edu/xrd/xrdclass/01-XRD-Intro.pdf> >. Acesso em: 21 nov. 2012.
- Cullity, B. D. Elements of X-Ray Diffraction. 3rd. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., USA: 2001.
- Francisco, M. G. Propriedades Mecânicas de Cerâmicas de Zircônia Tetragonal Policristalina Contendo Ítrio (Y-TZP) Após Aplicação de Cerâmica. *Tese de Doutorado Departamento de Odontologia, Universidade de Taubaté, Taubaté - SP*.2009.
- Guazzato, M. et al. Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of Y-TZP dental ceramic. *J Dent*, v. 33, n. 1, Jan 2005. p. 9-18 Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15652163> >.
- ISO. Implants for surgery — Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP). v. ISO 13356:2008(E), 2008. p. 20
- Kahn, H. Difração de Raios-X. 2004. Disponível em: < http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf >. Acesso em: 21 jul. 2012.
- Kelly, R.; Denry, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *DENTAL MATERIALS*, v. 24, 2008. p. 289-298
- Macdonald, C. L. B. Structure Factors. Canada, 2012. Disponível em: < http://mutuslab.cs.uwindsor.ca/macdonald/Teaching/553-class/59-553_Notes5.pdf >. Acesso em: 06/05/2013.
- Mafud, A. C. Estrutura Cristalina e Molecular de Derivados de Ditiocarbamatos. *Dissertação de Mestrado Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos*.2006.
- Mccusker, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cryst.*, v. 32, 1999. p. 36-50
- Moraes, M. C. C. D. S. E. B. D. Microestrutura e propriedades mecânicas de Compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias. *Tese de Doutorado Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro*.2004.
- Mukaeda, L. E. Effect of ph and Fluoride on Behavior of Dental ZrO₂ Ceramics in Artificial Saliva. *Materials Science Forum*, v. 660-661, 2010a. p. 879-884
- Mukaeda, L. E. et al. Efeito da degradação em meio aquoso de componentes cerâmicos a base de zro2 tetragonal para uso odontológico. *Materials Science Forum*, v. 660-661, 2010b. p. 879-884 Disponível em: < www.scientific.net/MSF.660-661.879 >.

- *Palmeira, A. A. Estudo da sinterização de pós nanocristalinos de ZrO₂ tetragonal estabilizado com Y₂O₃. Tese de Doutorado Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena – SP.2012.*
- *Paterson, A.; Stevens, R. Phase analysis of sintered yttria-zirconia ceramics by x-ray diffraction. J. Mater. Res., v. 1, n. 2, 05/05/2013 1986. p. 295-299 Disponível em: < http://mecholsky.mse.ufl.edu/EMA6715/zirconia-yttria_phase_diagram.pdf >.*
- *Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. 2. Springer Science+Business Media,, 2009. ISBN 978-0-387-09578-3.*
- *Peterson, V. K. Lattice parameter measurement using Le Bail versus structural (Rietveld) refinement: A caution for complex, low symmetry systems. Powder Diffraction, v. 20, n. 01, 2012. p. 14-17 ISSN 0885-7156 / 1945-7413.*
- *Pinheiro, T. B. Processamento e Caracterização da Microestrutura e de algumas Propriedades Mecânicas da Zircônia Parcialmente Estabilizada com Ítria e da Parcialmente Estabilizada com Magnésia. Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro.2008.*
- *Rupp, B. Crystallography 101 An Introductory Course by Bernhard Rupp. 2005. Disponível em: < <http://www.ruppweb.org/Xray/101index.html> >. Acesso em: 21 jul. 2012.*
- *Sasaki, J. M.; Nogueira, M. a. M. Difração de Raios-X. Brasil, 2008. Disponível em: < http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/Notas_de_aula_raios-x2.pdf >. Acesso em: 06/05/2013.*
- *Schneider, J. et al. Degradation of alumina toughened zirconia (atz) in water and water vapour. Global Roadmap for Ceramics - ICC2 Proceedings, 2008.*
- *Silva, N. R. F. A. et al. Performance of Zirconia for Dental Healthcare. Materials, v. 3, n. 2, 2010. p. 863-896 ISSN 1996-1944.*
- *Souza, R. C. et al. Performance of 3Y-TZP Bioceramics Under Cyclic Fatigue Loading. Materials Research Bulletin, v. 11, n. 1, 2008. p. 89-92 Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-14392008000100017&script=sci_arttext&lng=en >.*
- *Speakman, S. A. Basics of X-Ray Powder Diffraction. Massachusetts-USA, 2011a. Disponível em: < <http://prism.mit.edu/xray/Basics%20of%20X-Ray%20Powder%20Diffraction.pdf> >.*
- *Speakman, S. A. Fundamentals of Rietveld Refinement I. XRD Pattern Simulation. Massachusetts-USA, 2011b. Disponível em: < <http://prism.mit.edu/xray/Fundamentals%20of%20Rietveld%20Refinement%20XRD%20Simulation%202011.pdf> >. Acesso em: 16 jun. 2012.*
- *Speakman, S. A. Fundamentals of Rietveld Refinement II. Refinement of a Single Phase. Massachusetts - USA, 2011c. Disponível em: < <http://prism.mit.edu/xray/Fundamentals%20of%20Rietveld%20Single%20Phase%20Refinement%20HSP%20v3.pdf> >. Acesso em: 16 jun. 2012.*
- *Speakman, S. A. Fundamentals of Rietveld Refinement III. Additional Examples. Massachusetts-USA, 2011d. Disponível em: < <http://prism.mit.edu/xray/Fundamentals%20of%20Rietveld%20Refinement%20Additional%20Examples%20HSP%20v3.pdf> >. Acesso em: 16 jun. 2012.*
- *Speakman, S. A. Precision and Accuracy. Massachusetts – USA, 2011e. Disponível em: < <http://prism.mit.edu/xray/RietveldGOF.pdf> >. Acesso em: 16 jun. 2012.*
- *Toby, B. H. Le Bail Intensity Extraction. Chicago - USA, 2006. Disponível em: < http://www.aps.anl.gov/Xray_Science_Division/Powder_Diffraction_Crystallography/6LeBail/6LeBail.pdf >. Acesso em: 19 jul. 2012.*
- *Toby, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? Powder Diffraction, v. 21, n. 01, 2012. p. 67-70 ISSN 0885-7156 / 1945-7413.*

- Umeri, A. *Study of Zirconia's ageing for applications in dentistry Tese de Doutorado Università degli Studi di Trieste* 2010.
- Vagkopoulous, T. et al. *Zirconia in Dentistry: Part 1. Discovering the Nature of a Upcoming Bioce-ramic. The European Journal of Esthetic Dentistry*, v. 4, n. 2, 2009. Disponível em: < <http://bepaith.com.tw/UserFiles/File/JOURNAL/2010%2004/52.pdf> >.
- Wang, X. *Phase transformation in TZP-ZrO2 under local stress and numerical simulation. Tese de Doutorado 7 Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Tübingen*. 2010.
- Zolotar, M. S. *Degradação da Microestrutura e da Tenacidade à Fratura da Zircônia Tetragonal Policristalina com Adições de Ítria em Meio Aquoso Fisiológico. Dissertação de Mestrado Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP*. 1995.