

Inês Isabel de Oliveira Costa

**Estudo de nanocompósitos à base de zircónia,  
produzidos por diferentes rotas de síntese,  
para aplicações odontológicas**

Dissertação de Mestrado em Engenharia Biomédica

Setembro 2018



UNIVERSIDADE DE COIMBRA





FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE  
**COIMBRA**



**Estudo de nanocompósitos à base de zircónia, produzidos por  
diferentes rotas de síntese, para aplicações odontológicas**

**Inês Isabel de Oliveira Costa**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Mestrado Integrado em Engenharia Biomédica**

Orientador: Prof. Dra. Maria Benilde Faria de Oliveira e Costa

Co-Orientador: Prof. Dra. Luísa Maria Rocha Durães

**Júri**

Presidente: Prof. Dr. Amílcar Lopes Ramalho

Orientador: Prof. Dra. Maria Benilde Faria de Oliveira e Costa

Vogal: Prof. Dr. Jorge Fernando Jordão Coelho

**Coimbra, 2018**



Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com:

Centro de Investigação em Engenharia dos Processos  
Químicos e dos Produtos da Floresta



Centro de Física da UC



---

Esta cópia da tese é fornecida na condição de que quem a consulta reconhece que os direitos de autor são pertença do autor da tese e que nenhuma citação ou informação obtida a partir dela pode ser publicada sem a referência apropriada.

This copy of the thesis has been supplied on condition that anyone who consults it is understood to recognize that its copyright rests with its author and that no quotation from the thesis and no information derived from it may be published without proper acknowledgement.

---

---

*Success is 1% inspiration, 98% perspiration and 2% attention to detail.*

- Phil Dunphy

---

---

---

---

# Agradecimentos

Sendo sempre difícil a tarefa de um agradecimento quando se sente que esta corre o risco de conter muitas omissões, devo, no entanto, deixar aqui expresso o meu reconhecimento a todos os amigos e familiares que, embora não nomeados, me ajudaram ou incentivaram por variadas formas.

Em primeiro lugar, agradeço às minhas orientadoras, Professora Doutora Luísa Durães e Professora Doutora Benilde Costa pela amabilidade, compreensão, profissionalismo, disponibilidade e por todo o apoio prestado.

Gostaria ainda de deixar expresso o meu agradecimento ao Professor Doutor Amílcar Ramalho pela ajuda na realização dos testes mecânicos e pela disponibilidade que sempre demonstrou.

Agradeço ainda ao Doutor Pedro Sidónio pela colaboração na caracterização das amostras por SEM e EDS.

À Engenheira Maria João pela disponibilidade prestada na realização da análise elemental.

Ao Doutor Hélio Jorge do CTCV pela disponibilidade e pela ajuda prestada na sinterização das amostras.

Ao Doutor Adel Benali, investigador do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, a sua disponibilidade e ajuda na quantificação das fases presentes nas amostras.

Quero ainda agradecer aos centros de investigação, CIEQPFP e CFisUC, pelas condições de trabalho que me proporcionaram e ao acesso aos seus laboratórios e equipamentos experimentais, bem como o acesso à plataforma TAIL-UC com fundos do projeto ICT/2009/ 02/012/1890, QREN-Mais Centro.

Aos meus pais, Celeste e Luís, e ao meu irmão, Pedro, por mais uma etapa concluída que não seria possível sem o apoio e carinho por eles prestado.

Ao Alexandre pelo apoio incondicional e pelos preciosos conhecimentos de  $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ .

Às minhas amigas, Ana João e Ana Luísa, por estarem sempre ao meu lado durante estes 5 anos.

Às minhas amigas de infância, Helena e Diana que, apesar de longe, nunca me faltaram com o apoio e carinho demonstrado.

**A todos, muito obrigada!**

---



# Abstract

Yttria-stabilized zirconia (YSZ) hardened with alumina is a very important bioceramic material with excellent biocompatibility, being a suitable inert substitute material for dentistry applications.

In this study, different concentrations of alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) were added to Yttria-Stabilized Zirconia (3.4YSZ), namely 3 wt.%, 6 wt.% and 10 wt.%, in order to evaluate the properties of the resulting materials. The synthesis was pursued with two different methods: sol-gel and ball milling. The resulting nanoparticles were calcined at  $1500^\circ\text{C}$  during 3 hours to obtain the tetragonal phase of zirconia and  $\alpha$ -alumina. A characterization of the samples through Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and elemental analysis (EA) were performed. For the mechanical tests, such as Vickers microhardness and scratching test, the powders were pressed at 118 MPa, in the case of the particles made by sol-gel method, and 157 MPa, for ball milling method, and then calcined at  $1500^\circ\text{C}$ . In addition, tests with artificial saliva were carried out to study the ageing of the samples.

Throughout this work, it was possible to conclude that: yttria has a uniform distribution in the zirconia matrix for both methods, while alumina is better distributed in the composites synthesized by the ball milling method; the milling process introduces defects on the matrix of zirconia; the sintering temperature promotes grain growth for powders obtained by both methods of synthesis and after calcination at  $1500^\circ\text{C}$ , the dominant crystalline phase is tetragonal zirconia. In general, the composites synthesized by sol-gel method have a higher hardness and the composites synthesized by ball-milling method are less susceptible to aging.

The objectives established for this project were accomplished and the developed materials developed show promising properties and are compatible with the structures that

---

make up the teeth, mainly for tooth repair.

## **Keywords**

YSZ, alumina, nanocomposites, sol-gel, ball milling, dental applications

---

# Resumo

A zircónia estabilizada com ítria (YSZ) e endurecida com alumina constitui um importante biocerâmico com excelente biocompatibilidade, sendo um material inerte adequado para substituto em aplicações dentárias.

Neste estudo, foram adicionadas diferentes concentrações de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) à zircónia estabilizada com ítria (3.4YSZ), nomeadamente 3 wt.%, 6 wt.% e 10 wt.%, de forma a avaliar as propriedades dos materiais resultantes. A síntese foi conduzida com dois métodos distintos: sol-gel e moagem a alta energia. As nanopartículas resultantes foram calcinadas a  $1500^\circ\text{C}$  durante 3 horas a fim de se obter a fase tetragonal da zircónia e  $\alpha$ -alumina. A caracterização das amostras foi realizada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (XRD), microscopia eletrónica de varrimento (SEM), espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS) e análise elemental (EA). Para realizar os testes mecânicos, como a microdureza de Vickers e teste de riscagem, os pós foram prensadas a 118 MPa, no caso das partículas sintetizadas pelo método sol-gel, e 157 MPa, para o método da moagem, e depois calcinados a  $1500^\circ\text{C}$ . Foram ainda realizados testes com saliva artificial para estudar o envelhecimento das amostras.

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que: a ítria tem uma distribuição uniforme na matriz de zircónia, enquanto que a alumina encontra-se melhor distribuída nos compósitos sintetizados pelo método de moagem; o processo de moagem introduz defeitos na matriz de zircónia; a temperatura de sinterização promove o crescimento do grão para os pós obtidos por ambos os métodos de síntese e após a calcinação a  $1500^\circ\text{C}$ , a fase cristalina dominante é a fase tetragonal da zircónia. De um modo geral, os compósitos sintetizados pelo método sol-gel apresentam uma dureza superior e os compósitos sintetizados pelo método da moagem a alta energia são menos suscetíveis ao envelhecimento.

Os objetivos para este projeto foram cumpridos e pode-se concluir que os materiais desenvolvidos apresentaram propriedades promissoras e compatíveis com as estruturas constituintes dos dentes, principalmente no caso das restaurações dentárias.

---

# Palavras-Chave

YSZ, alumina, nanocompósitos, sol-gel, moagem, aplicações dentárias

---

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivos . . . . .	2
1.2	Motivação . . . . .	2
1.3	Estrutura da dissertação . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Compósitos à base de zircônia em odontologia</b>	<b>5</b>
2.1	Características gerais dos dentes . . . . .	6
2.2	História dos implantes dentários . . . . .	7
2.3	Zircônia e suas aplicações . . . . .	9
2.3.1	Fases da zircônia . . . . .	9
2.3.2	Estabilização com ítria . . . . .	11
2.3.3	Propriedades da Y-TZP . . . . .	13
2.3.4	Aplicações da Y-TZP . . . . .	15
2.4	Zircônia na odontologia . . . . .	16
2.4.1	Desenvolvimentos históricos . . . . .	16
2.4.2	Biocompatibilidade . . . . .	18
2.4.3	Envelhecimento . . . . .	19
2.5	Propriedades de compósitos $Al_2O_3$ -Y-TZP . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Estado da arte</b>	<b>29</b>
3.1	Síntese de compósitos $Al_2O_3$ -Y-TZP por duas rotas distintas: Estado da arte . . . . .	30
3.1.1	Co-precipitação . . . . .	31
3.1.2	Sol-gel . . . . .	33
3.1.3	Moagem a alta energia . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Métodos Experimentais</b>	<b>47</b>
4.1	Procedimentos de síntese . . . . .	48
4.1.1	Sol-gel . . . . .	48

## Conteúdo

---

4.1.2	Moagem a alta energia . . . . .	50
4.2	Calcinação dos materiais compósitos . . . . .	52
4.3	Compactação dos materiais compósitos . . . . .	53
4.4	Envelhecimento dos compactos sinterizados . . . . .	53
4.5	Métodos de análise morfológica e estrutural . . . . .	54
4.5.1	Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)/ Energia dispersiva de raios-X (EDS) . . . . .	54
4.5.2	Análise elemental (EA) . . . . .	56
4.5.3	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) . . . . .	57
4.5.4	Difração de raios-X . . . . .	59
4.6	Métodos de estudo das propriedades mecânicas . . . . .	62
4.6.1	Microdureza de Vickers . . . . .	63
4.6.2	Riscagem . . . . .	64
<b>5</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>67</b>
5.1	Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos com o método sol-gel . . . . .	68
5.1.1	Compósitos na forma granular . . . . .	68
5.1.2	Compósitos na forma de compactos densos, sem e com envelhe- cimento acelerado . . . . .	85
5.2	Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos por moagem de alta energia .	97
5.2.1	Compósitos na forma granular . . . . .	97
5.2.2	Compósitos na forma de compactos densos, sem e com envelhe- cimento acelerado . . . . .	107
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>119</b>
<b>7</b>	<b>Perspetivas de trabalho futuro</b>	<b>123</b>
<b>A</b>	<b>Difratogramas dos pós do fornecedor</b>	<b>137</b>
<b>B</b>	<b>Espetros FTIR</b>	<b>139</b>
B.1	Espetros FTIR dos precursores . . . . .	140
B.2	Espetro FTIR da ítria . . . . .	140

# Lista de Figuras

2.1	Esquema de um dente e dos tecidos que o suportam (Adaptado de [2]). . .	6
2.2	Esquema de um dente e das suas interfaces importantes (Adaptado de [4]).	7
2.3	Esquema de transformações polimórficas da zircónia (Adaptado de [13,18]).	10
2.4	Diagrama de equilíbrio de fases de $ZrO_2$ - $YO_{1,5}$ (Retirado de [25]). . . . .	12
2.5	Representação visual da inserção de $Y_2O_3$ na estrutura de $ZrO_2$ (Adaptado de [27]). . . . .	13
2.6	Representação de uma reconstrução de um dente quebrado, com a aplicação de uma coroa dentária (Adaptado de [40]). . . . .	16
2.7	Diferença entre um implante de titânio e de zircónia (Adaptado de [42]). .	17
2.8	Esquema de uma prótese dentária fixa (Adaptado de [43]). . . . .	17
2.9	Esquema do processo de envelhecimento onde se dá a nucleação num grão à superfície e o crescimento, conduzindo ao aparecimento de microfissuras. Os grãos a cinzento representam aqueles que sofreram a transformação de fase e as linhas vermelhas a penetração da água (Adaptado de [51]). . . . .	20
2.10	Esquema da influência da água no envelhecimento de Y-TZP, segundo Yoshimura <i>et al.</i> (Adaptado de [54]). . . . .	23
2.11	Esquema de transformações de fase da alumina (Adaptado de [59]). . . .	24
2.12	Diagrama de equilíbrio de fases de compósitos Zircónia-Alumina (Retirado de [69]). . . . .	26
3.1	Esquema das abordagens <i>bottom-up</i> e <i>top-down</i> (Adaptado de [70]). . . .	30
3.2	Diferentes opções de processamento pelo método sol-gel (Adaptado de [78]). . . . .	34
3.3	Esquema genérico representativo de uma reação de condensação (Adaptado de [80]). . . . .	35
3.4	Esquema de (a) um moinho planetário, (b) moinho atritor, (c) moinho vertical vibrante e (d) moinho vibratório (Adaptado de [90]). . . . .	39

## Lista de Figuras

---

3.5	Esquema de um moinho planetário, indicando as variáveis operatórias (Adaptado de [92]). . . . .	40
3.6	Esquema do princípio de funcionamento de um moinho planetário (Adaptado de [93]). . . . .	41
4.1	Montagem experimental utilizada para sintetizar os compósitos pelo método sol-gel. . . . .	49
4.2	Aparência das partículas após as centrifugações. . . . .	50
4.3	Moinho ( <i>Fritsch-P6</i> ) utilizado para sintetizar os compósitos por moagem a alta energia. . . . .	51
4.4	Taça e bolas de zircônia utilizadas nas sínteses por moagem a alta energia. . . . .	51
4.5	Esquema do princípio de funcionamento de um SEM (Adaptado de [104]). . . . .	55
4.6	Esquema do princípio de funcionamento da detecção de C, H, N e S por análise elemental (Adaptado de [105]). . . . .	57
4.7	Esquema do princípio de funcionamento do FTIR (Adaptado de [107]). . . . .	58
4.8	Esquema da difração numa amostra cristalina, ilustrando a lei de Bragg (Adaptado de [111]). . . . .	60
4.9	Esquema do funcionamento básico de um difratômetro de raios-X (Adaptado de [111]). . . . .	60
4.10	Aparência das pastilhas incorporadas na resina, num molde cilíndrico. . . . .	62
4.11	Esquema representativo do ensaio de dureza de Vickers (Retirado de [115]). . . . .	63
4.12	Esquema representativo do ensaio de riscagem (Adaptado de [117]). . . . .	65
5.1	EDS das partículas de a) 3.4YSZ_SG, b) 3.4YSZ_3%Alumina_SG, c) 3.4YSZ_6%Alumina_SG e d) 3.4YSZ_10%Alumina_SG. . . . .	68
5.2	Mapas de EDS das partículas de a) 3.4YSZ_SG, b) 3.4YSZ_3%Alumina_SG, c) 3.4YSZ_6%Alumina_SG e d) 3.4YSZ_10%Alumina_SG. . . . .	70
5.3	Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda) e 5000x (à direita) da amostra 3.4YSZ_SG. . . . .	71
5.4	Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda) e 5000x (à direita) da amostra 3.4YSZ_3%Alumina_SG. . . . .	71
5.5	Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda) e 5000x (à direita) da amostra 3.4YSZ_6%Alumina_SG. . . . .	71
5.6	Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda) e 5000x (à direita) da amostra 3.4YSZ_10%Alumina_SG. . . . .	72
5.7	Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 10000x (à direita) da amostra 3.4YSZ_SG_700°C. . . . .	72

5.8	Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 10000x (à direita) da amostra 3.4YSZ_3%Alumina-SG_700°C. . . . .	73
5.9	Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 10000x (à direita) da amostra 3.4YSZ_6%Alumina-SG_700°C. . . . .	73
5.10	Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 10000x (à direita) da amostra 3.4YSZ_10%Alumina-SG_700°C. . . . .	73
5.11	Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 25000x (à direita) da amostra 3.4YSZ_SG_1500°C. . . . .	74
5.12	Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 25000x (à direita) da amostra 3.4YSZ_3%Alumina-SG_1500°C. . . . .	74
5.13	Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 25000x (à direita) da amostra 3.4YSZ_6%Alumina-SG_1500°C. . . . .	75
5.14	Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 25000x (à direita) da amostra 3.4YSZ_10%Alumina-SG_1500°C. . . . .	75
5.15	Espetros de FTIR adquiridos para as amostras obtidas por sol-gel em verde (após síntese), com diferentes concentrações de alumina. . . . .	77
5.16	Espetros de FTIR adquiridos para as amostras obtidas por sol-gel, com diferentes concentrações de alumina e calcinadas a 700°C. . . . .	79
5.17	Espetros de FTIR adquiridos para as amostras obtidas por sol-gel, com diferentes concentrações de alumina, calcinadas a 1500°C. . . . .	80
5.18	Difratogramas das partículas a) 3.4YSZ_SG, b) 3.4YSZ_3%Alumina-SG, c) 3.4YSZ_6%Alumina_SG e d) 3.4YSZ_10%Alumina_SG, sem tratamento térmico. . . . .	81
5.19	Difratogramas das partículas de a) 3.4YSZ_SG_700°C, b) 3.4YSZ_3%Alumina_SG_700°C, c) 3.4YSZ_6%Alumina_SG_700°C e d) 3.4YSZ_10%Alumina_SG_700°C, calcinadas a 700°C. . . . .	82
5.20	Difratogramas das partículas a) 3.4YSZ_SG_1500°C, b) 3.4YSZ_3%Alumina_SG_1500°C, c) 3.4YSZ_6%Alumina_SG_1500°C e d) 3.4YSZ_10%Alumina_SG_1500°C. . . . .	84

## Lista de Figuras

---

5.21	Micrografias obtidas por SEM das amostras a) 3.4YSZ_SG_P, b) 3.4YSZ_3%Alumina_SG_P, c) 3.4YSZ_6%Alumina_SG_P e d) 3.4YSZ_10%Alumina_SG_P, com uma ampliação de 500x (à esquerda) e 25000x (à direita).	86
5.22	Difratogramas das pastilhas a) 3.4YSZ_SG_P, b) 3.4YSZ_3%Alumina_SG_P, c) 3.4YSZ_6%Alumina_SG_P e d) 3.4YSZ_10%Alumina_SG_P. . . . .	87
5.23	Difratogramas das pastilhas a) 3.4YSZ_SG_PE, b) 3.4YSZ_3%Alumina_SG_PE, c) 3.4YSZ_6%Alumina_SG_PE e d) 3.4YSZ_10%Alumina_SG_PE.	89
5.24	Gráficos obtidos do teste de riscagem e perfis do risco sobrepostos numa imagem SEM, para os compactos sintetizados pelo método sol-gel. . . . .	94
5.25	Gráficos obtidos do teste de riscagem e perfis do risco sobrepostos numa imagem SEM, para os compactos sintetizados pelo método sol-gel e envelhecidos. . . . .	96
5.26	EDS das partículas a) t-YSZ_BM, b) t-YSZ_3%Alumina_BM e c) t-YSZ_6%Alumina_BM. . . . .	98
5.27	Mapas de EDS das partículas a) t-YSZ_BM, b) t-YSZ_3%Alumina_BM e c) t-YSZ_6%Alumina_BM. . . . .	99
5.28	Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 10000x (à direita) da amostra t-YSZ_BM. . . . .	99
5.29	Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 10000x (à direita) da amostra t-YSZ_3%Alumina_BM.	100
5.30	Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 10000x (à direita) da amostra t-YSZ_6%Alumina_BM.	100
5.31	Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 25000x (à direita) da amostra t-YSZ_BM_1500°C. . . . .	101
5.32	Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 25000x (à direita) da amostra t-YSZ_3%Alumina_BM_1500°C. . . . .	101
5.33	Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 25000x (à direita) da amostra t-YSZ_6%Alumina_BM_1500°C. . . . .	101
5.34	Espetros de FTIR adquiridos para as amostras em verde resultantes da moagem, com diferentes concentrações de alumina . . . . .	103
5.35	Espetros de FTIR adquiridos para as amostras obtidas por moagem, com diferentes concentrações de alumina, calcinadas a 1500°C. . . . .	104
5.36	Difratogramas das partículas a) t-YSZ_BM moído durante 15 h, b) t-YSZ_BM moído durante 30 h, c) t-YSZ_3%Alumina_BM e d) t-YSZ_6%Alumina_BM, sem tratamento térmico. . . . .	105

5.37	Difratogramas das amostras de t-YSZ_6%Alumina_BM moídas durante a) 25 h, b) 40 h e c) 60 h, sem tratamento térmico. . . . .	106
5.38	Micrografias obtidas por SEM das amostras a) t-YSZ_BM_P, b) t-YSZ_-3%Alumina_BM_P e c) t-YSZ_6%Alumina_BM_P, com uma ampliação de 1000 (à esquerda) e 25000 (à direita). . . . .	108
5.39	Difratogramas das amostras na forma de pastilhas a) t-YSZ_BM_P, b) t-YSZ_3%Alumina_BM_P e c) t-YSZ_6%Alumina_BM_P, calcinadas a 1500°C.	109
5.40	Difratogramas das pastilhas de a) t-YSZ_BM_PE, b) t-YSZ_3%Alumina_-BM_PE e c) t-YSZ_6%Alumina_BM_PE. . . . .	110
5.41	Gráficos obtidos no teste de riscagem e perfis do risco sobrepostos numa imagem SEM, para os compactos sintetizados por moagem a alta energia.	114
5.42	Gráficos obtidos do teste de riscagem e perfis do risco sobrepostos numa imagem SEM, para os compactos sintetizados por moagem a alta energia e envelhecidos. . . . .	116
A.1	Difratograma de YSZ obtido do fornecedor, utilizado na moagem. . . . .	138
A.2	Difratograma da $\alpha$ -alumina obtida do fornecedor, utilizada na moagem. . . . .	138
B.1	Espectros de FTIR adquiridos para os precursores da ítria, zircónia e alumina.	140
B.2	Espectros de FTIR da ítria. . . . .	140



# Lista de Tabelas

2.1	Resumo dos procedimentos e materiais odontológicos, organizados pelos respectivos autores, ao longo dos anos. . . . .	8
2.2	Parâmetros de rede das fases da zircónia pura (Adaptado de [16]). . . . .	9
2.3	Propriedades físicas, mecânicas, térmicas e óticas da Y-TZP (Compilado de [24,28–31]). . . . .	14
2.4	Propriedades e características dos diferentes materiais, extrapolados à temperatura ambiente (Compilado de [31,62–64]). . . . .	25
3.1	Estudos realizados para a obtenção de compósitos de ATZ utilizando o método da co-precipitação. . . . .	32
3.1	Estudos realizados para a obtenção de compósitos de ATZ utilizando o método da co-precipitação. . . . .	33
3.2	Estudos realizados para a obtenção de compósitos de ATZ utilizando o método sol-gel. . . . .	36
3.3	Estudos realizados para a obtenção de compósitos de ZTA utilizando o método sol-gel. . . . .	37
3.4	Estudos realizados para a obtenção de compósitos de ATZ utilizando o método de moagem a alta energia. . . . .	42
3.4	Estudos realizados para a obtenção de compósitos de ATZ utilizando o método de moagem a alta energia. . . . .	43
3.4	Estudos realizados para a obtenção de compósitos de ATZ utilizando o método de moagem a alta energia. . . . .	44
3.5	Estudos realizados para a obtenção de compósitos de ZTA utilizando o método de moagem a alta energia. . . . .	44
3.5	Estudos realizados para a obtenção de compósitos de ZTA utilizando o método de moagem a alta energia. . . . .	45
4.1	Amostras sintetizadas pelo método sol-gel com respectivas concentrações mássicas e molares dos elementos. . . . .	48

## Lista de Tabelas

---

4.2	Quantidades em massa utilizada dos precursores na síntese dos compósitos pelo método sol-gel. . . . .	48
4.3	Quantidades em massa dos precursores na síntese dos compósitos por moagem a alta energia. . . . .	50
4.4	Nomenclatura de cada amostra tendo em conta a percentagem de alumina, método de síntese e temperatura de calcinação. . . . .	52
4.5	Composição da saliva artificial para 100 mL de água destilada. . . . .	54
5.1	Resultados da análise elemental das amostras obtidas por sol-gel com diferentes concentrações de alumina, em verde e após a calcinação a 1500°C. . . . .	76
5.2	Parâmetros de rede e tamanho médio das cristalites obtidos para as amostras sintetizadas pelo método sol-gel, após a calcinação a 700°C. . . . .	82
5.3	Parâmetros de rede e tamanho médio das cristalites obtidos para as amostras sintetizadas por sol-gel, após a calcinação a 1500°C. . . . .	85
5.4	Parâmetros de rede e tamanho médio das cristalites obtidos para as pastilhas sintetizadas por sol-gel, após a calcinação a 1500°C. . . . .	87
5.4	Parâmetros de rede e tamanho médio das cristalites obtidos para as pastilhas sintetizadas por sol-gel, após a calcinação a 1500°C. . . . .	88
5.5	Parâmetros de rede e tamanho médio das cristalites obtidos para as pastilhas sintetizadas por sol-gel, após a calcinação a 1500°C e envelhecimento. . . . .	90
5.6	Resultados de microdureza de Vickers obtidos para as pastilhas dos compósitos obtidos por sol-gel, antes e após o envelhecimento em saliva artificial. . . . .	90
5.7	Resultados da análise elemental das amostras obtidas por moagem, com diferentes concentrações de alumina, em verde e após a calcinação a 1500°C. . . . .	102
5.8	Parâmetros de rede e tamanho médio das cristalites obtidos para as amostras após mecanossíntese por moagem, antes do tratamento térmico. . . . .	106
5.9	Parâmetros de rede e tamanho médio das cristalites obtidos para as pastilhas sintetizadas pela moagem e calcinadas a 1500°C. . . . .	109
5.10	Parâmetros de rede e tamanho médio das cristalites obtidos para as pastilhas sintetizadas pela moagem, após calcinação a 1500°C e após o envelhecimento. . . . .	110
5.10	Parâmetros de rede e tamanho médio das cristalites obtidos para as pastilhas sintetizadas pela moagem, após calcinação a 1500°C e após o envelhecimento. . . . .	111
5.11	Resultados de microdureza de Vickers obtidos para as pastilhas dos compósitos obtidos por moagem, antes e depois do envelhecimento em saliva artificial. . . . .	111

# Lista de Acrónimos

**YSZ** - Zircónia estabilizada com ítria (*Yttria- stabilized zirconia*)

**SG** - Sol-gel

**BM** - Moagem a alta energia (*Ball milling*)

**SEM** - Microscopia Eletrónica de Varrimento (*scanning electron microspcopy*)

**EDS** - Espetroscopia de energia dispersiva de raios-X (*energy dispersive X-ray spectroscopy*)

**EA** - Análise elemental (*Elemental Analysis*)

**FTIR** - Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy*)

**XRD** - Difração de raios-X (*X-ray diffraction*)

**JAC** - Junção amelocimentária

**JAD** - Junção amelodentinária

**JPI** - Junção peritubular-intertubular

**FSZ** - Zircónia totalmente estabilizada (*Fully Stabilized Zirconia*)

**PSZ** - Zircónia parcialmente estabilizada com ítria (*Partially Stabilized Zirconia*)

**Y-TZP** - Zircónia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (*Tetragonal Zirconia Polycrystalline Stabilized with Yttria*)

**CAD/CAM** - *Computer aided design and manufacturing*

**LTD** - *Low Temperature Degradation*

**MFA** - Microscopia de força atómica

**IO** - Interferometria ótica

**ATZ** - Zircónia reforçada com alumina (*Alumina Toughned Zirconia*)

**ZTA** - Alumina reforçada com zircónia (*Zirconia Toughned Alumina*)

**SM** - Síntese mecânica (*Mechanical alloying-MA*)

**INCO** - *International Nickel Company*

**ODS** - *Oxide dispersion-strengthened*

**ES** - Eletrões secundários

**ER** - Eletrões retrodifundidos

**CG** - Cromatografia Gasosa

## **Lista de Acrónimos**

---

**DCT** - Detetor de Condutividade Térmica

# 1

## **Introdução**

### 1.1 Objetivos

A presente dissertação tem como principal objetivo sintetizar compósitos à base de zircónia estabilizada com ítria (YSZ) e reforçada com alumina para aplicações dentárias. A síntese destes compósitos foi realizada por duas rotas distintas: sol-gel e moagem a alta energia.

A fase cristalina da zircónia com propriedades mecânicas mais favoráveis é a fase tetragonal, a mais investigada para esta aplicação. A zircónia à temperatura ambiente encontra-se na fase monoclínica e, de acordo com o trabalho desenvolvido por Silva *et al.* [1], quando estabilizada com 3.4 mol% de ítria é possível a obtenção da fase tetragonal a esta temperatura.

Uma vez em ambiente dentário, a zircónia encontra-se suscetível ao fenómeno do envelhecimento, o qual induz transformações de fase que prejudicam a sua função como biomaterial. A fim de retardar este efeito, para além de ítria, introduziu-se alumina na matriz de zircónia. Foram testadas diferentes concentrações de alumina e, através da análise dos materiais obtidos, foi selecionada a quantidade mais adequada.

A análise morfológica e estrutural dos compósitos realizou-se recorrendo às técnicas de microscopia eletrónica de varrimento (SEM), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), análise elemental (EA), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios-X (XRD). Os compósitos foram posteriormente compactados e sinterizados para se obterem cerâmicos com aparência semelhante aos dentes. Para estes compactos foram ainda avaliadas as suas propriedades mecânicas através do teste de microdureza e do teste de riscagem, permitindo o último uma análise comparativa entre amostras em termos da resistência à abrasão e tenacidade à fratura.

Para se avaliar a durabilidade dos materiais em ambiente dentário, recorreu-se ao método de envelhecimento hidrotérmico. Este método faz uso da temperatura e solutos dissolvidos em água (saliva artificial) para simular o envelhecimento em saliva a longo prazo, mas durante um curto período de tempo. Após o envelhecimento acelerado, estes materiais foram novamente submetidos às análises por SEM, XRD e testes mecânicos.

Deste modo, espera-se com este trabalho determinar a concentração de alumina que potencie uma prestação ótima dos materiais compósitos *in vivo*, a longo prazo, considerando ainda a rota de síntese mais vantajosa.

### 1.2 Motivação

A importância dos dentes vai muito além da esfera das suas funções básicas, como a mastigação e a articulação de palavras. Existe também o fator estético, muito importante

e valorizado pela sociedade atual. Um indivíduo com um sorriso agradável relaciona-se melhor com o que o rodeia, tem uma vida social mais ativa, e terá um maior sucesso no mercado de trabalho.

O dente não é uma estrutura isolada na boca, ele interage com o corpo como um todo e a sua saúde contribui para o bem-estar geral. O edentulismo total ou parcial, as cáries e as doenças periodontais constituem entraves para que isto aconteça. Para contornar estes problemas, o ser humano desenvolveu alternativas ao longo dos anos, nomeadamente as próteses de titânio e constituídas por alumina. No entanto, problemas como a falta de biocompatibilidade, osseointegração e baixa tenacidade à fratura (no caso da alumina) fizeram com que estas não fossem alternativas viáveis.

A síntese de compósitos à base de zircónia estabilizada com ítria tem vindo a ser investigada graças às suas potencialidades na medicina dentária. A sua elevada biocompatibilidade, osseointegração, boas propriedades mecânicas e aspeto muito semelhante aos dentes torna estes compósitos bastante promissores. De acordo com a literatura, a adição de alumina a estes compósitos retarda o efeito do envelhecimento em meio bucal e ainda melhora as suas propriedades mecânicas. No entanto, não se encontram reportados estudos que adicionem alumina à matriz de zircónia em quantidades pequenas, o que constitui uma motivação para o fazer.

Os materiais nanométricos, devido ao seu tamanho de grão reduzido, oferecem potencialidades acrescidas como as suas propriedades mecânicas. Assim, foram explorados métodos como o sol-gel e moagem a alta energia que permitem a síntese de nanocompósitos homogêneos e a um baixo custo.

Deste modo, pretende-se com este trabalho estudar e obter biocerâmicos com as melhores propriedades mecânicas possível (razoável tenacidade sem comprometimento da sua dureza), que consigam suportar as cargas cíclicas associadas à mastigação e ao ambiente bucal hostil, com uma durabilidade notória.

## 1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em sete capítulos, onde o primeiro (Capítulo 1) consiste na introdução da dissertação, que inclui os objetivos e a motivação para a realização deste trabalho.

O Capítulo 2 começa por apresentar algumas características gerais dos dentes, bem como o desenvolvimento ao longo dos anos dos implantes dentários. Seguem-se as características e propriedades dos compósitos de zircónia, o papel da ítria na sua matriz e algumas das suas aplicações. É introduzido ainda o conceito de envelhecimento e o efeito da inserção de alumina na matriz de zircónia no mesmo.

## **1. Introdução**

---

O Capítulo 3 consiste no estado da arte, onde se faz uma contextualização teórica dos métodos utilizados na síntese dos compósitos, seguidos por tabelas que resumem os procedimentos e resultados encontrados na literatura referentes aos mesmos.

No Capítulo 4 faz-se a descrição dos procedimentos de síntese e do tratamento posterior das amostras. Neste capítulo são apresentadas também as técnicas utilizadas para a análise morfológica, estrutural e das propriedades mecânicas dos materiais.

O Capítulo 5 compreende os resultados obtidos bem como a discussão dos mesmos. O Capítulo 6 apresenta as conclusões do trabalho e, por último, segue-se o Capítulo 7 onde se indicam as perspectivas de trabalho futuro.

# 2

## **Compósitos à base de zircónia em odontologia**

### 2.1 Características gerais dos dentes

A estrutura geral de um dente consiste numa coroa dentária e uma ou mais raízes. A coroa é revestida pelo esmalte e as raízes pelo cimento, tal como se encontra representado na Figura 2.1. O esmalte e o cimento, ambos tecidos mineralizados unem-se na junção amelocimentária (JAC). A dentina situa-se por baixo do esmalte e circunda a câmara pulpar, onde se encontra a polpa, formada por tecido conjuntivo abundantemente vascularizado [2].

O esmalte é composto por 2 a 4% de matéria orgânica, 96% de matéria inorgânica e água. É constituído por cristais de hidroxiapatite, tal como a dentina e o cimento. Relativamente à dentina, esta é constituída por 70% de matéria inorgânica, 20% de matéria orgânica e 10% de água [2]. Na periferia da polpa situam-se os odontoblastos, células responsáveis pela síntese da pré-dentina, camada de matriz não mineralizada (maioritariamente composta por colagénio) que se situa entre a polpa e a dentina mineralizada. Os prolongamentos dos odontoblastos encontram-se alojados em estruturas ocas cilíndricas a que se dá o nome de túbulos dentários. À dentina que envolve os túbulos dá-se o nome de dentina peritubular e esta apresenta um grande conteúdo mineral e pouca matriz orgânica. Entre as dentinas peritubulares encontra-se a dentina intertubular composta maioritariamente por colagénio. Saliente-se que a dureza dos materiais está intimamente relacionada com a mineralização dos mesmos. A formação da dentina ocorre de forma centrípeta (de fora para dentro), pelo que a densidade de túbulos e o diâmetro dos mesmos aumentam em direção à polpa, aumentando por sua vez a dureza [3].

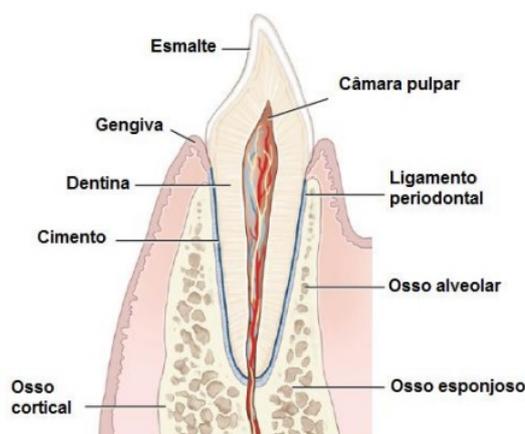


Figura 2.1: Esquema de um dente e dos tecidos que o suportam (Adaptado de [2]).

As junções amelodentinária (JAD), entre a dentina e o esmalte, e a dentina peritubular-intertubular (JPI), representadas na Figura 2.2, consistem em regiões do dente que combinam tecidos duros e quebradiços com tecidos relativamente moles e dúcteis. Estas

junções desempenham um papel importante na prevenção da propagação de falhas nos dentes, e são uma referência para mimetização por parte de biomateriais para aplicações dentárias [4].

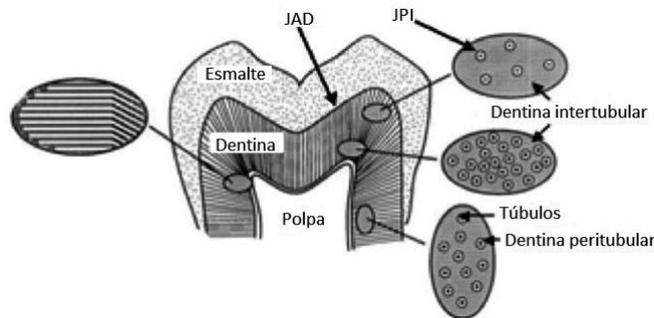


Figura 2.2: Esquema de um dente e das suas interfaces importantes (Adaptado de [4]).

Um dos objetivos deste trabalho é determinar a dureza dos compósitos sintetizados por ambas as rotas de síntese, e compará-los com os valores de dureza dos elementos constituintes dos dentes, encontrados na literatura.

De acordo com Park *et al.* [5], os valores de dureza do esmalte obtidos para molares de indivíduos com idades compreendidas entre 18 e 30 anos e superior a 55 anos foram, respetivamente  $4.0 \pm 0.3$  GPa e  $4.0 \pm 0.5$  GPa. Segundo estudos realizados por Kinney *et al.*, os valores de microdureza obtidos para a dentina peritubular encontram-se compreendidos entre 2.2 e 2.5 GPa, para a dentina intertubular próxima da DEJ na gama 0.49-0.52 GPa e junto à polpa são 0.12-0.18 GPa [6].

## 2.2 História dos implantes dentários

A ausência dentária ou edentulismo, parcial ou total, é um problema bastante comum que se pretende solucionar, tanto por questões estéticas como funcionais. Para tal, recorre-se ao uso de implantes dentários, que podem ser de diversos tipos e que servem para colmatar os defeitos introduzidos pelos dentes em falta. Os materiais utilizados têm vindo a sofrer alterações ao longo dos anos, sendo os mais recentes os materiais cerâmicos, que constituem, não só uma alternativa como também uma indicação de tratamento.

Devido ao facto das restaurações cerâmicas não se comportarem como uma subestrutura metálica, estas permitem uma melhor difusão e transmissão da luz incidente e, por isso, apresentam um comportamento ótico muito natural. Os materiais cerâmicos apresentam ainda uma elevada resistência à corrosão e biocompatibilidade uma vez que, ao contrário das restaurações convencionais, que possuem uma parte metálica, não existe o perigo de oxidação e libertação de iões metálicos na cavidade oral [7]. Estes materiais cerâmicos especialmente desenvolvidos para aplicações biomédicas, nomeadamente

## 2. Compósitos à base de zircónia em odontologia

---

na área da odontologia, são denominados de biocerâmicos. Saliente-se que, ao longo da última década, os cerâmicos à base de zircónia têm vindo a desenvolver-se muito rapidamente na área da odontologia devido à sua biocompatibilidade, estética e características mecânicas favoráveis [8].

Há mais de 10.000 anos, durante a idade da pedra, os cerâmicos eram materiais importantes e, desde então, mantiveram a sua importância na sociedade humana [7, 9]. A Tabela 2.1 resume por épocas os materiais e procedimentos introduzidos pelos respetivos autores, na área odontológica.

Tabela 2.1: Resumo dos procedimentos e materiais odontológicos, organizados pelos respetivos autores, ao longo dos anos.

Ano	Autor(es)	Materiais/Procedimentos
700 a.c.	Etruscos	Dentes de osso animal e de marfim de hipopótamo ou elefantes [7, 10].
1774	Alexis Duchâteau	Prótese à base de porcelana [7].
1789	Nicholas Dubois	Próteses produzidas sobre modelos de gesso obtidos de impressões orais com cera [7].
1808	Giuseppangelo Fonzi	Dentes terrometálicos para posterior acoplação a uma barra metálica, com uma armação em platina [7, 10, 11].
1817	Planteau	Introduziu os dentes de porcelana nos Estados Unidos [7, 10, 11].
1822	Peale	Desenvolveu um processo de cozimento para os dentes de porcelana introduzidos pelo dentista francês Planteau [10, 11].
1825	Samuel Stockon White	Início da produção industrial de dentes de porcelana [7, 10].
1827	Theodore Mathieu	Primeira utilização de dentes de porcelana em Portugal [7].
1840	Claudius Ash	Desenvolveu uma versão melhorada do dente de porcelana, em tubo, que podia ser fixo a uma base metálica por pinos [7].
1903	Charles Land	Desenvolveu um método para cobrir dentes individualmente, com a coroa "Jacket", onde usava uma matriz de folha de platina e porcelana feldspática (material obtido a partir de argila, quartzo e feldspato, sendo este último o seu principal constituinte, em cerca de 60%) de alta temperatura de fusão [7, 12].
1965	McLean e Hughes	Desenvolveram um tipo de coroas à base de porcelana reforçada com alumina [7, 11].

Recentemente, têm havido desenvolvimentos tanto nos materiais utilizados, como a zircónia e alumina, e nas técnicas de fabrico dos mesmos, tais como a moagem [11].

## 2.3 Zircónia e suas aplicações

### 2.3.1 Fases da zircónia

O nome zircónio deriva da palavra árabe "Zargon" que significa cor dourada, que por sua vez tem origem em duas palavras pérsas, Zar (ouro) e Gun (cor). O zircónio (Zr) é um metal de transição cujo ponto de fusão e ebulição são 2128 K e 4682 K, respetivamente [8].

O zircónio puro existe na forma cristalina como um metal branco e dúctil, e na forma amorfa, em pó azul/preto. Este elemento não ocorre na natureza no seu estado puro, mas sim conjugado com silicatos ( $ZrO_2 \cdot xSiO_2$ ) ou sob a forma de óxido livre ( $ZrO_2$ ), representando este último uma abundância de aproximadamente 0,02% da crosta terrestre [8, 13].

O dióxido de zircónio, ou simplesmente zircónia, é quimicamente um óxido e tecnologicamente um material cerâmico. É insolúvel em água mas pode ser dissolvido em ácido sulfúrico e fluoreto de hidrogénio (HF). Apresenta um elevado interesse como biomaterial odontológico, devido à sua estabilidade química e dimensional, bem como a sua resistência mecânica, dureza e um módulo de Young da mesma magnitude do aço inoxidável [13, 14].

A zircónia apresenta polimorfismo, o que significa que tem a mesma composição química mas o arranjo entre os átomos é diferente entre as suas diferentes fases cristalográficas. Os cristais de óxido de zircónio podem ser categorizados em 4 fases cristalográficas, dependentes da temperatura e pressão: a fase cúbica (c), a fase tetragonal (t), a fase monoclínica (m) e a ortorrômbica. Saliente-se que as primeiras três se obtêm com a variação da temperatura, enquanto que a última é obtida com alterações de pressão [13–15].

A Tabela 2.2 resume os parâmetros de rede das fases mais relevantes da zircónia, numeradas anteriormente, extrapolados à temperatura ambiente.

Tabela 2.2: Parâmetros de rede das fases da zircónia pura (Adaptado de [16]).

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)
Monoclínica	5.151	5.203	5.316	99.2
Tetragonal	5.074	5.074	5.188	90.0
Cúbica	5.117	5.117	5.117	90.0

Cada átomo de zircónio na fase monoclínica encontra-se ligado a sete átomos de oxigénio, a distâncias variáveis. Na fase tetragonal, a cada átomo de zircónio estão ligados simultaneamente oito átomos de oxigénio não equidistantes, levando à formação de uma fase tetragonal distorcida. Por último, na fase cúbica, um átomo de zircónio

## 2. Compósitos à base de zircónia em odontologia

possui coordenação octaédrica, encontrando-se ligado a oito átomos de oxigénio equidistantes [17]. A Figura 2.3 representa o esquema de transformação polimórfica da zircónia com as suas fases e respetivas temperaturas de transição.

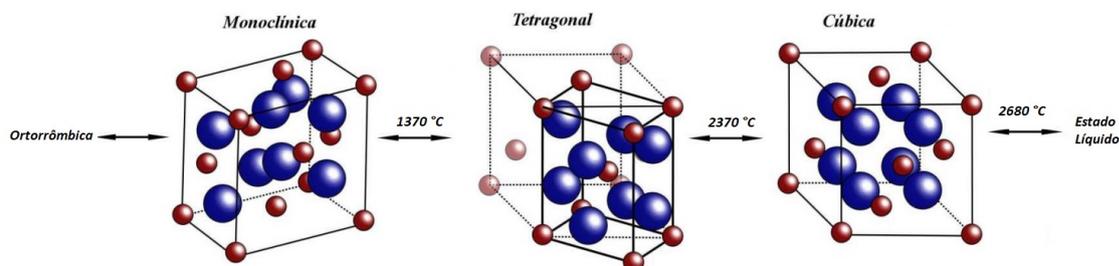


Figura 2.3: Esquema de transformações polimórficas da zircónia (Adaptado de [13, 18]).

A zircónia e os seus compósitos são utilizados em várias aplicações em engenharia, tais como em barreiras térmicas, revestimento de materiais, e em outras aplicações que envolvam processos de elevada temperatura. No entanto, a zircónia pura apresenta muitas limitações de aplicação devido às transformações dimensionais que ocorrem na transição da fase tetragonal para monoclinica, com a diminuição da temperatura. À temperatura e pressão ambientes, a zircónia no estado puro apresenta-se na fase monoclinica (m), mas com o aumento da temperatura esta transita para a fase tetragonal (t), aproximadamente a 1170°C. A partir dos 2370°C, a zircónia começa novamente a sofrer transformação de fase para a cúbica (c). Esta última apresenta-se estável até ao ponto de fusão da zircónia pura, que ocorre aproximadamente aos 2680°C [13, 17].

É importante referir que a fase cúbica apresenta boas propriedades mecânicas, mas a fase tetragonal exhibe melhores propriedades mecânicas do que a anterior. Por último, a fase monoclinica é estável à temperatura ambiente e apresenta fracas propriedades mecânicas. A sua presença pode ainda contribuir para a redução da coesão das partículas cerâmicas. Deste modo, o que se pretende neste trabalho é estabilizar a fase tetragonal dos compostos cerâmicos a produzir, uma vez que é a fase que apresenta propriedades mais favoráveis tendo em conta a aplicação odontológica [14, 19].

Estas transformações na estrutura na zircónia denominam-se martensíticas e são caracterizadas por não ocorrer difusão, ou seja, envolvem apenas trocas coordenadas nas posições dos átomos na estrutura. Estas transformações necessitam de alterações de temperatura num intervalo para ocorrer. Este intervalo de transformação é delimitado pela temperatura de iniciação martensítica e a temperatura final [15, 19].

A transformação da fase cúbica para a fase tetragonal induz uma diminuição de volume de cerca de 2,31%, enquanto que as estruturas sinterizadas que transitam da fase tetragonal para a monoclinica, sofrem uma expansão em volume de cerca de 5%, responsável por originar fissuras e a propagação das mesmas na zircónia [13, 15, 19, 20].

Deste modo, a zircónia na fase monoclinica é raramente usada em aplicações de elevada temperatura [17].

### 2.3.2 Estabilização com ítria

É importante estabilizar a fase tetragonal da zircónia, para que a possamos utilizar em várias aplicações sem comprometer o seu propósito, nomeadamente no caso de uso da zircónia em aplicações dentárias. Vários autores demonstraram que a adição de óxidos solúveis em zircónia diminuem as temperaturas de transformação das fases tetragonal para monoclinica, e cúbica para tetragonal. Assim sendo, é possível obter a fase tetragonal e estabilizá-la à temperatura ambiente, inibindo as transformações da fase tetragonal para monoclinica [14, 21]. Desta forma, a tensão induzida por essa transformação na estrutura do material também é inibida, bem como a propagação de falhas, aumentando assim a durabilidade do material. Os óxidos mais utilizados para estabilizar a fase tetragonal metaestável à temperatura ambiente são o óxido de magnésio (MgO), óxido de cálcio (CaO), ítria ( $Y_2O_3$ ) e o dióxido de cério ( $CeO_2$ ) [15, 22].

Swab [23] descreveu alguns critérios de seleção dos óxidos dopantes para estabilizar fases de elevada temperatura da zircónia, tais como:

1. Para um óxido ser selecionado como dopante, a diferença entre o seu raio iónico e o do zircónio deve ser pequena para reduzir as distorções na estrutura do cristal, que podem induzir transformações de fase espontâneas.
2. O catião do dopante deve ter número de oxidação +2 ou +3, produzindo lacunas de oxigénio de forma a manter a neutralidade de carga.
3. O dopante deve apresentar uma elevada solubilidade na zircónia, para assegurar a homogeneidade microestrutural.
4. A estrutura do cristal do dopante deve ser cúbica ou tetragonal, dependendo da fase da zircónia que se pretende estabilizar.

Estes óxidos dopantes induzem a formação de três tipos de zircónia. Podem formar zircónia completamente estabilizada ("fully stabilized zirconia", FSZ), que contém apenas a fase cúbica, ou zircónia parcialmente estabilizada ("partially stabilized zirconia", PSZ), que apresenta uma matriz cúbica com partículas tetragonais dispersas. Por último, podem ainda formar zircónia tetragonal policristalina (TZP), que apenas contém zircónia na fase tetragonal [24]. A concentração e solubilidade do óxido adicionado determina a fase, tetragonal ou cúbica, que irá estabilizar à temperatura ambiente. Esta concentração é determinada através dos diagramas de fase, tal como o representado na Figura 2.4, e

## 2. Compósitos à base de zircónia em odontologia

tem um papel fundamental uma vez que determina o desempenho do material cerâmico sob fadiga [17,25].

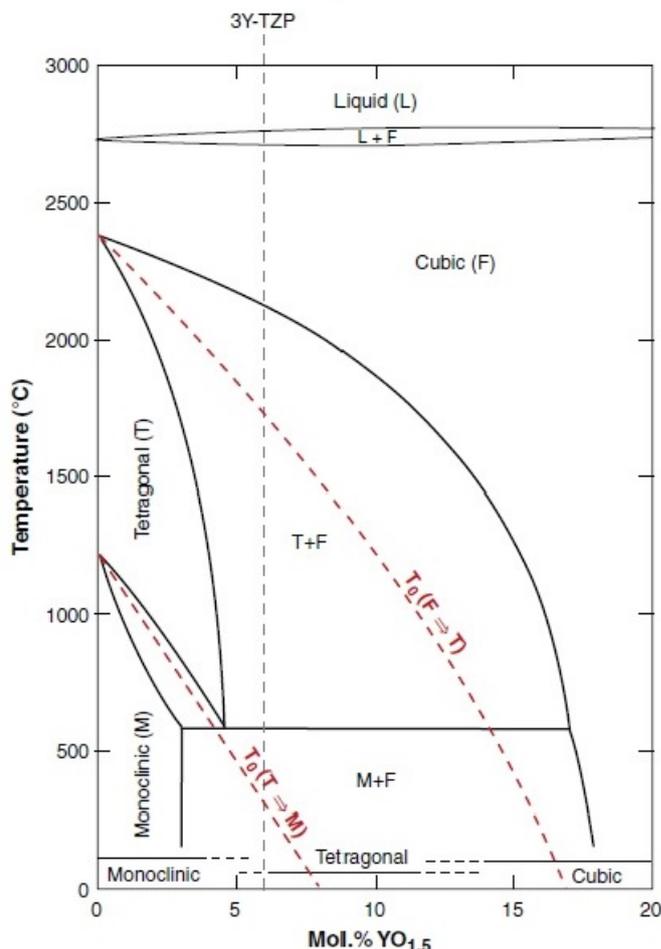


Figura 2.4: Diagrama de equilíbrio de fases de  $ZrO_2-YO_{1.5}$  (Retirado de [25]).

A partir da Figura 2.4, podemos concluir que é produzida a fase cúbica totalmente estabilizada com uma concentração de ítria superior a 7,5 mol%. A fase monoclínica, que é a fase de baixa temperatura, é formada com uma concentração deste óxido inferior a 2,5 mol%. No que concerne à estabilização apenas da fase tetragonal, que é o que se pretende neste trabalho, esta é obtida perante uma concentração de ítria compreendida entre os 3 e os 6 mol% [14, 17]. As duas linhas vermelhas a tracejado representam as regiões de desequilíbrio onde se dão as transformações de fase, sendo a primeira a transformação da fase tetragonal para monoclínica, e a segunda, a fase cúbica para tetragonal [25].

Na zircónia estabilizada com ítria para aplicações biomédicas, é usada cerca de 3% molar de ítria, como estabilizador da fase tetragonal (3Y-TZP). É importante salientar que os catiões  $Y^{3+}$  e  $Zr^{4+}$  encontram-se aleatoriamente distribuídos e que a neutralidade elétrica é conseguida através da criação de uma lacuna de oxigénio a cada dois iões de

zircónio substituídos por ítrio, como já foi referido [15].

Na fase tetragonal as lacunas de oxigénio experimentam dois tipos de interação na estrutura: repulsão entre as lacunas e atração entre as lacunas e o ião ítrio. Saliente-se que este efeito das lacunas de oxigénio apenas se mantém se a concentração do dopante não tomar valores muito superiores, inferiores a 8-9% molar [26].

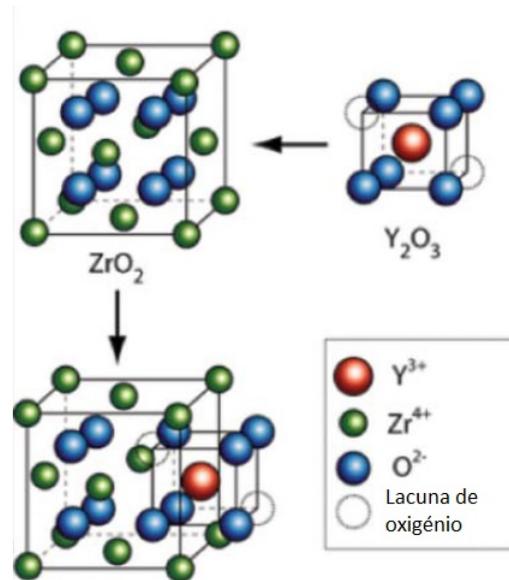


Figura 2.5: Representação visual da inserção de  $Y_2O_3$  na estrutura de  $ZrO_2$  (Adaptado de [27]).

Neste caso, a ítria introduz iões  $Y^{3+}$  na matriz da zircónia que substituem alguns iões  $Zr^{4+}$ , tal como se encontra representado na Figura 2.5. O raio iónico do  $Y^{3+}$  (1,04 Å) é superior ao raio iónico do  $Zr^{4+}$  (0,86 Å). Ainda assim, o ião ítrio estabiliza a fase tetragonal, uma vez que impede a expansão de volume que ocorre durante a transformação polimórfica da fase tetragonal para monoclinica [17].

### 2.3.3 Propriedades da Y-TZP

Os cerâmicos à base de zircónia estabilizada com ítria exibem uma série de propriedades, apresentadas na Tabela 2.3, que a tornam de grande interesse para uma vasta gama de aplicações, nomeadamente biomédicas.

## 2. Compósitos à base de zircónia em odontologia

---

Tabela 2.3: Propriedades físicas, mecânicas, térmicas e óticas da Y-TZP (Compilado de [24, 28–31]).

Y-TZP	
<b>Propriedades físicas</b>	
Tamanho de grão	0.2 - 0.5 $\mu\text{m}$
Densidade	6.05 $\text{g cm}^{-3}$
<b>Propriedades mecânicas</b>	
Dureza de Vickers	13.7 $\pm$ 0.5 GPa
Resistência à compressão	522.2 $\pm$ 185.5 MPa
Resistência à flexão	736.55 MPa
Tenacidade à fratura	4.4 - 9.4 MPa $\text{m}^{1/2}$
Módulo de Young	210 GPa
<b>Propriedades térmicas</b>	
Coefficiente de expansão térmica	11 $\times$ 10 <sup>-6</sup>
Condutividade térmica	2 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
<b>Propriedades óticas</b>	
Índice de refração	2.214
Índice de birrefringência	0.038

No que concerne às propriedades mecânicas, a zircónia tetragonal estabilizada com ítria (Y-TZP) apresenta uma elevada tenacidade à fratura. A tenacidade está relacionada com a capacidade do material resistir à propagação de fissuras e mede-se pela quantidade de energia absorvida antes de fraturar [29]. O mecanismo de endurecimento da Y-TZP resulta da transformação da zircónia da fase tetragonal para monoclinica, acompanhada por uma expansão em volume. Esta transformação apresenta vantagens, uma vez que o aumento de volume origina tensões compressivas superficiais ou na periferia de eventuais fissuras. Deste modo, para que a fissura se propague é necessário que esta supere a tensão compressiva que se lhe opõe [14, 24, 32]. Porém, este mecanismo pode ainda ser um impulsionador do envelhecimento, ou degradação das propriedades mecânicas a baixa temperatura (*Low temperature degradation- LTD*), que será devidamente explicado mais adiante [14]. Estudos realizados por Kohal *et al.*, demonstraram que peças de Y-TZP sujeitas a cargas cíclicas reduziram os valores de tenacidade à fratura, no entanto estes mantiveram-se dentro dos valores aceites clinicamente [33]. Ainda dentro das propriedades mecânicas, a Y-TZP apresenta elevada dureza, resistência à flexão e módulo de elasticidade (ou de Young) muito próximo do valor para o aço. Quando em ambiente ácido ou alcalino, a Y-TZP tem uma elevada resistência ao desgaste e resistência à corrosão [33].

Relativamente às propriedades térmicas, a Y-TZP apresenta baixa condutividade térmica e um coeficiente de expansão térmico similar ao do ferro [32]. Quanto às propriedades óticas, a zircónia estabilizada com ítria, mais precisamente com 3% de ítria, é a mais utilizada para aplicações odontológicas. O seu índice de refração e de birrefringência, apresentados na Tabela 2.3, permitem que esta seja opaca, no entanto, a sua cor e aspeto são bastante semelhantes aos dentes naturais, o que a torna uma alternativa bastante

estética [30]. Para algumas aplicações biomédicas, a Y-TZP apresenta um problema, que passa pelo facto de ser bioinerte. Partindo da definição, um material bioinerte apresenta uma fraca interação com os tecidos vivos circundantes, o que para aplicações odontológicas, pode afetar negativamente o processo de osseointegração e pode resultar na falha do implante. Uma solução proposta por Miranda *et al.* [29], serve para melhorar a osseointegração da Y-TZP, ou seja, melhorar o crescimento ósseo em redor aos implantes, através da deposição de filmes de hidroxiapatite na superfície dos mesmos.

### 2.3.4 Aplicações da Y-TZP

Devido às diversas propriedades mencionadas anteriormente, a zircónia estabilizada com ítria é um compósito bastante versátil que pode ter várias aplicações, tanto biomédicas como na indústria.

Uma vez que se trata de um material com elevada resistência à erosão e quimicamente inerte, a Y-TZP é utilizada como material constituinte dos utensílios (vasos e bolas) nos processos de moagem. Assim sendo, conseguem-se obter por moagem materiais de elevada pureza. A Y-TZP pode ser usada ainda em válvulas, em substituição das válvulas de titânio e de monel, uma vez que é mais barata, tem uma duração bastante superior e é muito resistente à corrosão e ao envelhecimento devido ao aumento da temperatura. É utilizada também nas tubagens de transporte de soluções ácidas, alcalinas e de elevada temperatura e ainda na indústria petrolífera. A Y-TZP consegue ser empregue como cerâmico estrutural como por exemplo, em componentes de ferramentas de corte, e em pistões e êmbolos utilizados em bombas de alta pressão e/ou temperatura em processos característicos de condições extremas como a extrusão [34, 35]. Pode ainda ser aplicada em conectores de fibra ótica, devido à sua elevada resistência à fratura e em isolamento térmico, uma vez que apresenta uma condutividade térmica baixa. A elevada condutividade iónica da Y-TZP, permite que esta seja usada em células de deteção nos sensores de oxigénio, responsáveis pela condução dos iões de oxigénio [36, 37].

A zircónia estabilizada com ítria tem uma série de aplicações biomédicas, nomeadamente em ferramentas cirúrgicas, instrumentação, e na ortopedia, como por exemplo, em próteses da cabeça do fémur e articulação do joelho [24].

A Y-TZP mais utilizada em aplicações dentárias é a estabilizada com cerca de 3% de ítria. Devido às suas propriedades mecânicas, aparência ao dente natural e excelente biocompatibilidade, esta substitui as restaurações metálicas e as metalocerâmicas (metal e porcelana) [38]. Os cerâmicos de zircónia são então utilizados no fabrico de restaurações dentárias, tais como nas coroas, como se encontra representado na Figura 2.6, e próteses dentárias fixas, e ainda nos braquetes, na ortodontia [33, 39].

## 2. Compósitos à base de zircónia em odontologia

---



Figura 2.6: Representação de uma reconstrução de um dente quebrado, com a aplicação de uma coroa dentária (Adaptado de [40]).

## 2.4 Zircónia na odontologia

### 2.4.1 Desenvolvimentos históricos

Os implantes dentários melhoraram significativamente a vida de muitos pacientes. O titânio e as ligas de titânio são materiais recorrentemente utilizados em implantes dentários devido à sua biocompatibilidade e propriedades mecânicas favoráveis. No entanto, estes materiais têm algumas desvantagens, tais como: a sua cor acinzentada, o que se torna pouco estético, as evidências de corrosão quando em contacto com água e flúor, e ainda a resposta inflamatória induzida pelas partículas de titânio [33]. Devido ao aparecimento de reações tóxicas e alérgicas associadas a alguns materiais utilizados para fins dentários, surgiu a necessidade de se arranjam alternativas não metálicas, ou seja, cerâmicos menos quebráveis, mais resistentes e menos sensíveis a tensões e conseqüente fratura do que os cerâmicos convencionais. Isto foi conseguido com cerâmicos de zircónia, no final do século XX, fabricados através do *software CAD/CAM (Computer-Aided Design And Manufacturing)* [28].

Nos últimos anos, a utilização de implantes dentários à base de zircónia emergiu como uma alternativa aos implantes de titânio, podendo estes ser feitos de titânio puro ou ligas de titânio, quando combinados com outros elementos (alumínio, vanádio e paládio, por exemplo) [41]. A zircónia foi descoberta pelo químico alemão, Martin Heinrich Klaproth, em 1789, enquanto trabalhava em procedimentos que envolviam o aquecimento de alguns materiais cerâmicos, e foi isolada pelo químico sueco Jons Jakob Berzelius, em 1824 [24]. Desde então, o dióxido de zircónio foi utilizado como pigmento durante um longo período de tempo. No final do século XX, a investigação da zircónia como biomaterial progrediu, e em 1969 foi utilizada pela primeira vez em aplicações médicas [8]. A zircónia foi então utilizada na ortopedia como um novo material para substituir a cabeça do fémur, ao invés das próteses de titânio ou alumina [28, 38].



Figura 2.7: Diferença entre um implante de titânio e de zircónia (Adaptado de [42]).

A adição da zircónia ao grupo de materiais de uso odontológico constituiu um grande avanço na área da odontologia, uma vez que nesta área os implantes dentários são os que sofrem mais solicitações. Na área da odontologia, a Y-TZP pode ser utilizada nas facetas e lentes de contacto dentárias, que se colam à superfície dos dentes para lhes conferir um aspeto mais estético e corrigir algumas fissuras. Nos braquetes dos tratamentos de ortodontia, para substituir os metálicos, em restaurações dentárias nos espigões, como se encontra representado na Figura 2.7, e cotos e nas coroas. Este compósito pode constituir os pilares dentários e as próteses parciais fixas. Estas próteses são compostas pelas coroas, que se vão fixar nos pilares fixos na gengiva, e os dentes pânticos, que ficam suspensos na mesma e servem para preencher a zona edêntula, tal como está representado na Figura 2.8 [24, 43].



Figura 2.8: Esquema de uma prótese dentária fixa (Adaptado de [43]).

As propriedades e características da zircónia são o que a torna uma alternativa bastante apelativa às existentes. A sua resistência à flexão e tenacidade à fratura destaca-se

## 2. Compósitos à base de zircónia em odontologia

---

das outras alternativas existentes, bem como a sua cor branca, o que a torna esteticamente atraente, inércia química e baixa condutividade térmica [38,39]. A zircónia é ainda radiopaca, tal como o titânio, o que a permite ser facilmente observável nas radiografias, mais biocompatível que o titânio, uma vez que a colonização de bactérias à volta dos implantes é significativamente inferior, bem como mais resistente à corrosão [33].

### 2.4.2 Biocompatibilidade

A biocompatibilidade é definida como a capacidade de um material poder ser aplicado num hospedeiro e gerar uma resposta apropriada para a aplicação específica a que se destina. O material em si e os seus produtos de degradação não devem desencadear respostas inflamatórias, alérgicas, imunes, tóxicas, mutagénicas e carcinogénicas. No caso dos cerâmicos de zircónia, estes são materiais quimicamente inertes e, como tal, não foi reportada qualquer reação adversa local ou sistémica. Para além disto, a zircónia também é osteocondutora, o que significa que facilita a formação do osso quando em contacto com este [44].

A biocompatibilidade dos biomateriais usados em aplicações dentárias deve ser sujeita a investigação, como os testes *in vitro*, *in vivo*, bem como ensaios clínicos. Assim sendo, para comprovar a sua biocompatibilidade, foram realizados testes em linfócitos, monócitos e macrófagos [24,44].

Monócitos, linfócitos, macrófagos e outras células do sistema imunitário são constituintes dos tecidos conectores e, deste modo, representam uma classe de células necessárias ao teste de biocompatibilidade da zircónia. Várias formas de zircónia, em partículas, foram sujeitas a testes para averiguar a sua toxicidade, e a grande maioria dos resultados publicados reportam a ausência de efeitos citotóxicos, inflamatórios, oncogénicos ou mutagénicos [24,45]. Saliente-se que, de acordo com estes testes, mostrou-se que a citotoxicidade dos cerâmicos de zircónia é muito semelhante à da alumina, ambas inferiores à da titânia ( $\text{TiO}_2$ ) [24].

Uma vez que o osso é a estrutura essencial para a integração dos implantes, tornou-se importante avaliar também a biocompatibilidade da zircónia relativamente aos seus elementos constituintes, os osteoblastos. Os resultados mostraram que a zircónia não surtiu qualquer efeito citotóxico nos osteoblastos, e permitiu a estas células a capacidade de elaborar a sua matriz extracelular, através da síntese de várias proteínas essenciais e estruturais. Provou-se ainda que a zircónia não induz efeitos teratogénicos nem qualquer resposta inflamatória [33,44].

Foram realizados ainda testes de biocompatibilidade *in vivo*, em tecidos moles e tecidos duros. A zircónia foi testada sob várias formas físicas, como em partículas, e estruturais (TZP, Y-PSZ). Quando implantada em tecidos moles, a zircónia fica encapsulada

numa camada muito fina de tecido fibroso, algo semelhante ao que acontece também com a alumina e, em todos os casos, não desencadeou qualquer resposta adversa nos tecidos circundantes. A zircónia, relativamente aos tecidos duros, também provou ser biocompatível quando implantada no fémur de macacos e introduzida em implantes dentários no maxilar inferior de porcos [33,44].

Rimondini *et al.* [46] começou por analisar *in vitro* a adesão e colonização de bactérias no titânio e na zircónia (Y-TZP) e verificou que estas se desenvolvem mais no caso do titânio. Na parte *in vivo* deste estudo, os autores usaram discos de zircónia e titânia e fixaram-nos em dentes molares e pré-molares de voluntários durante 24h. Após este período, recorreu-se à análise por SEM e concluiu-se que as superfícies de zircónia acumularam significativamente menos bactérias do que as de titânia.

### 2.4.3 Envelhecimento

Os materiais à base de zircónia tetragonal estabilizada com ítria (Y-TZP), para além de conseguirem, com sucesso, replicar as qualidades estéticas dos dentes naturais e terem uma baixa condutividade térmica, são ainda portadores de excelentes propriedades mecânicas, como a elevada resistência à flexão, compressão e fratura. Estas características atrativas estão maioritariamente associadas à estabilização das fases tetragonal e cúbica quando se juntam os dopantes. No entanto, estas propriedades, principalmente a resistência à fratura e dureza podem ser comprometidas quando os materiais ficam em contacto com água, ou vapor, ou fluidos corporais, durante um período de tempo prolongado. Este fenómeno é referido como envelhecimento ou degradação a baixa temperatura (*Low temperature degradation- LTD*) e é mais comumente observado em restaurações dentárias e implantes da anca [23,47].

Na área da odontologia foram realizados estudos de envelhecimento com materiais usados em restaurações totalmente cerâmicas onde se utilizou zircónia estabilizada com óxidos, entre os quais a ítria. Os cerâmicos revelaram uma baixa resistência à degradação a baixas temperaturas e na presença de humidade [13,39,48,49]. Isto deve-se ao facto das restaurações com a zircónia estarem expostas, na cavidade oral, a algumas condições adversas que promovem a degradação, tais como a saliva, alterações de temperatura, acidificação durante a ingestão de alguns alimentos e os movimentos cíclicos e cargas exercidas nas mesmas durante a mastigação. Todos estes fatores contribuem para a diminuição da estabilidade mecânica dos materiais cerâmicos [39]. Esta degradação ainda é mais notória na ortopedia, onde se detetaram falhas em implantes de cabeças femurais de zircónia tetragonal estabilizada com ítria (Y-TZP) atribuídas à degradação provocada pelo envelhecimento da zircónia [38].

O envelhecimento da zircónia é um fenómeno que ocorre através de uma lenta trans-

## 2. Compósitos à base de zircónia em odontologia

formação dos grãos da fase tetragonal para a monoclinica, que começa na superfície do material e que pode progredir para as camadas mais internas [44]. Esta degradação ocorre sobretudo na presença de fluidos corporais, água ou vapor de água a temperaturas relativamente baixas, entre os 65°C e os 400°C, sendo as temperaturas mais problemáticas entre os 200°C-300°C [14,33,50]. O envelhecimento da zircónia também pode ocorrer na presença de ar, no entanto, segundo Sato e Shimada a taxa de degradação em água, cujo fenómeno se encontra representado na Figura 2.9, é muito superior à taxa de degradação no ar [45].

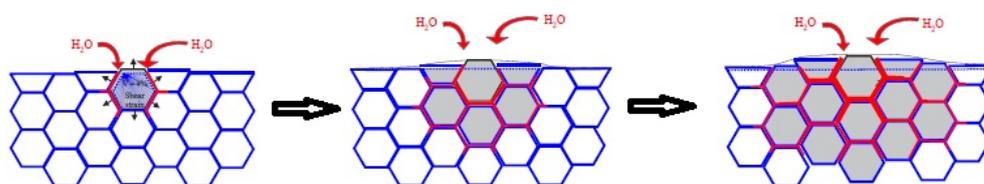


Figura 2.9: Esquema do processo de envelhecimento onde se dá a nucleação num grão à superfície e o crescimento, conduzindo ao aparecimento de microfissuras. Os grãos a cinzento representam aqueles que sofreram a transformação de fase e as linhas vermelhas a penetração da água (Adaptado de [51]).

A transformação da fase tetragonal para monoclinica é um processo que ocorre por nucleação e crescimento e, tipicamente, ocorre na superfície policristalina do cerâmico [23]. A nucleação começa por ocorrer nos grãos mais instáveis, que podem ser os que apresentam menor concentração de ítria ou mesmo os sujeitos a uma maior tensão interna ou aplicada. O número de grãos sujeitos à nucleação aumenta continuamente com a tensão, devido à penetração da água. Ao mesmo tempo, o crescimento ocorre uma vez que a transformação de um grão coloca os seus vizinhos sob tensão, o que favorece também a sua transformação [25].

Simultaneamente a esta transformação dos grãos mais superficiais, gerando rugosidade superficial, ocorre expansão do volume em cerca de 4-5%. Esta transformação e as forças compressivas geradas na vizinhança da fissura que se propaga, combinada com a expansão do volume associada à transformação, opõem-se à abertura das fissuras, o que pode resultar no retardamento da propagação das mesmas. Isto resulta no melhoramento temporário das propriedades mecânicas do material, como a dureza e a tenacidade. No entanto, esta expansão do volume pode gerar envelhecimento no material, uma vez que é responsável pela formação de microfissuras, que abrem caminho para a entrada de água que, por sua vez, geram fissuras maiores (macrofissuras) [14, 49]. Consequentemente, ocorre deterioração das propriedades mecânicas dos materiais, como a resistência mecânica.

Saliente-se que o fenómeno de envelhecimento é característico de cada material cerâmico, podendo variar. Esta variação é função de alguns parâmetros microestruturais, tais

como: concentração do composto estabilizante, distribuição do mesmo no material, tamanho de grão, concentração de defeitos e sua distribuição nas amostras testadas, e a densidade [17, 39, 49]. De facto, quanto menos denso for o material, especialmente na presença de porosidade, mais facilmente as moléculas de água se difundem para o seu interior. Isto resulta no envelhecimento do material não só à superfície, como também nas suas estruturas internas, levando à perda de coesão do mesmo e consequentemente diminuição das propriedades mecânicas [25].

Para se avaliar o envelhecimento de uma amostra, deve proceder-se a técnicas que sejam capazes de identificar as transformações martensíticas e/ou os efeitos das mesmas no material. A técnica de difração de raios-X (XRD) é um método que analisa quantitativamente as transformações. No entanto, este método tem algumas limitações, tais como a sua baixa resolução durante as primeiras fases do envelhecimento, nomeadamente quando a quantidade da fase monoclínica é inferior a 5%. A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) também é um método utilizado para avaliar o impacto do envelhecimento numa superfície, nomeadamente através da observação de falhas e de zonas pouco densas. No entanto, não apresenta a resolução necessária para acompanhar as alterações das primeiras fases do envelhecimento. Assim, surgiram novos métodos, tais como a Interferometria ótica (IO) e a Microscopia de força atómica (MFA), que conseguem determinar com grande rigor os processos de nucleação e crescimento nas primeiras fases do envelhecimento. A combinação de todas estas técnicas permite realizar uma caracterização o mais eficientemente possível, de maneira a prever o comportamento do material *in vivo*, a longo prazo [51].

Inokoshi *et al.* [52] realizaram um estudo sobre a influência das condições de sinterização e dos tamanhos de grão, de materiais constituídos por zircónia estabilizada com 3% de ítria, no envelhecimento. Neste estudo foram utilizados três materiais que são comercializados, que foram sujeitos a diferentes temperaturas de sinterização (1450°C, 1550°C e 1650°C), durante intervalos de tempo distintos (1h, 2h e 4h). O processo de envelhecimento foi realizado a 134°C, sob vapor de água a 2 bar de pressão. Saliente-se que uma hora deste tratamento corresponde a cerca de 3-4 anos de envelhecimento no corpo humano, a 37°C [53]. Segundo a investigação microestrutural realizada, utilizando o SEM, o aumento da temperatura de sinterização resulta num aumento do tamanho dos grãos. Por exemplo, o tamanho de grão médio de uma amostra sinterizada a 1450°C é de 0.26  $\mu\text{m}$ , enquanto que quando sinterizada a 1650°C, o tamanho médio é de 0.69  $\mu\text{m}$ . É importante referir que, de um modo geral, quanto maior for a temperatura de sinterização e a duração da mesma, maior é o tamanho dos grãos. Relativamente às fases da zircónia, quando se aumenta a temperatura e o tempo de sinterização detetam-se picos nos difracogramas de raios-X correspondentes à fase cúbica da zircónia. Saliente-se que, quanto

## 2. Compósitos à base de zircónia em odontologia

---

maior for a quantidade de zircónia na fase cúbica, menor será o conteúdo de estabilizador (íttria) nos grãos tetragonais. Assim sendo, o autor verificou que quanto maior for o tamanho dos grãos e menor for a quantidade de estabilizador, maior será a suscetibilidade dos cerâmicos para a LTD [51, 52].

A razão que explica a existência de LTD, é um tema que gera alguma controvérsia na comunidade científica, pelo que existem vários modelos que a podem descrever. Como, por exemplo, a formação de hidróxidos de zircónio à superfície devido à adsorção de água resulta na acumulação de tensão e na transformação de fase tetragonal para a monoclinica. Ou ainda a formação de hidróxidos de ítrio da reação entre a água e a ítria, elimina a ítria da estrutura, levando à transformação [13, 49].

O modelo proposto por Sato *et al.* baseia-se na reação química entre a água e as ligações Zr-O-Zr à superfície das falhas pré-existentes. Esta reação promove a formação de ligações Zr-OH, que geram a tensão responsável pela transformação da fase tetragonal para a monoclinica. Lange *et al.*, baseados em observações através de microscopia eletrónica de transmissão, verificaram que a água reage com a ítria da zircónia e é formado  $Y(OH)_3$ , levando à depleção do estabilizador dos grãos e, conseqüentemente, à transformação espontânea da fase tetragonal para monoclinica [13, 53]. Yoshimura *et al.* [54] explicaram o papel da água no envelhecimento em quatro passos, que se encontram representados na Figura 2.10: o primeiro, é a adsorção química da água à superfície do material e quebra das ligações Zr-O; segue-se a formação das ligações Zr-OH e/ou Y-OH, com conseqüente criação de pontos de tensão; no terceiro passo é acumulada tensão devido à migração de  $OH^-$  à superfície e na estrutura, gerando defeitos na estrutura (agentes de nucleação); por último, no quarto passo, dá-se a transformação da fase tetragonal para a monoclinica, originando por sua vez, micro e macrofissuras.

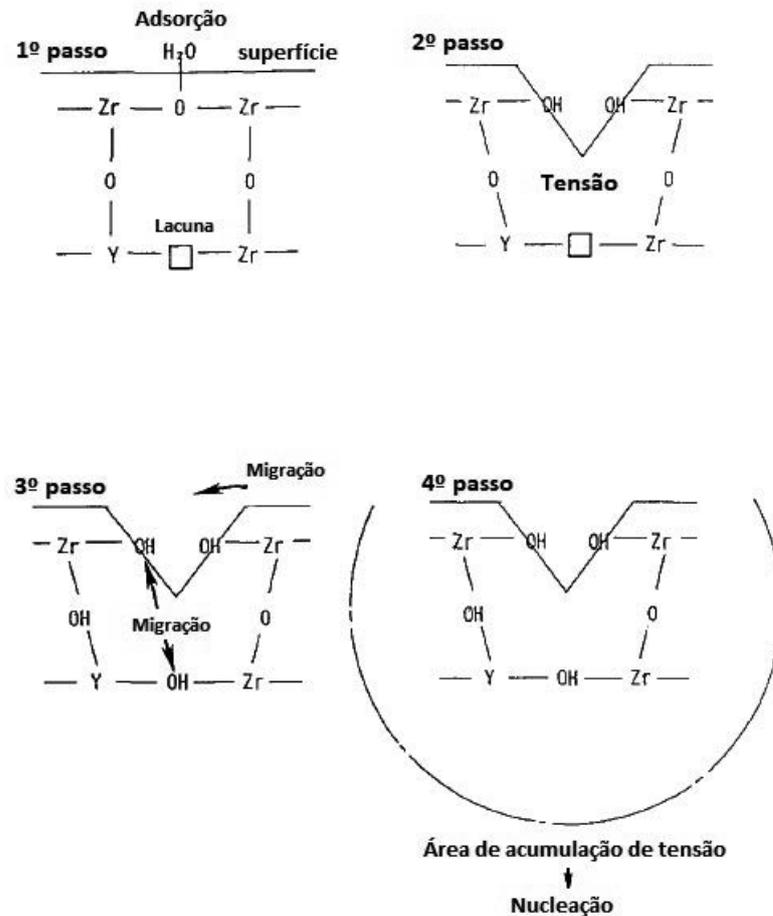


Figura 2.10: Esquema da influência da água no envelhecimento de Y-TZP, segundo Yoshimura *et al.* (Adaptado de [54]).

Por último, Chevalier [51] propõe o modelo mais recente onde defende que o produto de dissociação da água à superfície dos cerâmicos de Y-TZP é o ião  $O^{2-}$ , e não  $OH^-$ , e que este é responsável pelo preenchimento das lacunas de oxigênio, gerando destabilizações e, conseqüentemente, conduzindo ao envelhecimento.

O controlo do envelhecimento nos cerâmicos de Y-TZP é um desafio, sendo possível retardá-lo mas nunca suprimí-lo por completo. Adicionar diferentes óxidos ou variar a concentração de ítria pode aumentar a resistência ao envelhecimento. De acordo com a literatura, se aumentarmos a concentração de ítria, conseguimos aumentar a resistência à LTD, no entanto, uma vez que estamos a aumentar a quantidade de estabilizador, induzimos o aparecimento da fase cúbica da zircônia. Este resultado traduz-se numa perda de propriedades mecânicas. Uma outra solução, e mais promissora, passa por se dopar a Y-TZP com outros óxidos tais como o óxido de nióbio, a céria ( $CeO_2$ ) e a alumina. A adição de 5% de óxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) a 3Y-TZP resulta na diminuição da sensibilidade para o envelhecimento sem comprometer as propriedades mecânicas, como a resistência à fra-

## 2. Compósitos à base de zircónia em odontologia

---

tura [25]. A céria tem vindo a ser muito investigada para aplicações biomédicas devido à sua biocompatibilidade, sendo já utilizada em implantes dentários. A adição de  $\text{CeO}_2$  a Y-TZP aumenta o tamanho dos grãos mas melhora a resistência à LTD [39, 55]. Por último, o óxido mais utilizado para retardar o envelhecimento da zircónia é a alumina, que deve estar homoganeamente dispersa na estrutura da Y-TZP. A ZTA (*zirconia toughened alumina*) oferece um ótimo balanço entre a resistência ao envelhecimento e as propriedades mecânicas [25].

### 2.5 Propriedades de compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Y-TZP

A alumina, ou óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é um dos cerâmicos mais interessantes devido às suas inúmeras aplicações e propriedades físicas, químicas e térmicas favoráveis, quando comparada com outros cerâmicos [56]. Foi isolada pela primeira vez por Marggraf, em 1754, através da extração com ácido sulfúrico da argila natural [57]. O uso da alumina como biomaterial foi patenteada por Max Rock em 1933. Mas foi apenas em 1966 que a alumina foi usada pela primeira vez para este fim, pelo Dr. Sami Sandhaus que a utilizou em aplicações dentárias [58].

A alumina pode ter várias fases cristalinas, tais como a  $\gamma$ ,  $\theta$  e  $\alpha$ , que são consideradas as mais importantes para a sua estrutura [59, 60]. A alumina é ainda quimicamente inerte e possui uma estabilidade térmica que a torna interessante para uma série de aplicações. A  $\gamma$ -alumina é a fase da alumina mais comum e, quando aquecida, sofre uma série de transformações polimórficas desde uma estrutura cúbica altamente desordenada para uma estrutura cúbica mais compactada e organizada, a fase  $\theta$ , passando pela fase  $\delta$  (mais estável e mais organizada do que a fase  $\gamma$ ) [59]. Por sua vez, quando esta é sujeita a uma temperatura de aproximadamente  $1200^\circ\text{C}$ , sofre novamente uma transformação de fase, onde os átomos de oxigénio se rearranjam numa estrutura romboédrica para formar a  $\alpha$ -alumina termodinamicamente estável, tal como se apresenta esquematizado na Figura 2.11 [59]. Pela sua dureza, a  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  é utilizada, por exemplo, como revestimento, a fim de proteger a superfície dos materiais da abrasão [60].

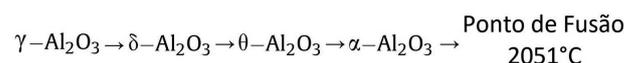


Figura 2.11: Esquema de transformações de fase da alumina (Adaptado de [59]).

A utilização de cerâmicos à base de alumina e zircónia tem vindo a ser mais frequente devido à sua excelente biocompatibilidade, alta dureza, resistência ao desgaste e envelhecimento. Podem ser preparados, a partir destes dois compostos, dois tipos de compósitos distintos, dependendo da proporção de cada um dos compostos: um deles corresponde a

## 2.5 Propriedades de compósitos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y-TZP

uma matriz de zircônia estabilizada com ítria reforçada com alumina (ATZ); outro é uma matriz de alumina reforçada com partículas de zircônia (ZTA). Saliente-se que, em ambos os materiais bifásicos, se obtêm maiores valores de tenacidade à fratura, quando comparado com os monofásicos [61]. Podemos verificar isto, bem como outras propriedades mecânicas relevantes, na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Propriedades e características dos diferentes materiais, extrapolados à temperatura ambiente (Compilado de [31, 62–64]).

Propriedade/Característica	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y-TZP	ZTA	ATZ
<b>Composição</b>	$\leq 99.9\%$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> -3 mol.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 vol.% 3Y-TZP	3Y-TZP-20 vol.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Densidade (g cm<sup>-3</sup>)</b>	>4.0	6.1	4.4	5.5
<b>Tamanho de grão <math>\mu\text{m}</math></b>	1.0-5.0	0.2-0.5	1.0-2.0	0.4-0.7
<b>Dureza de Vicker (GPa)</b>	21.9 $\pm$ 1.7	13.7 $\pm$ 0.5	16.1 $\pm$ 3.6	14.0 $\pm$ 1.3
<b>Resistência à compressão (MPa)</b>	618.6 $\pm$ 436.6	522.2 $\pm$ 185.5	484.3 $\pm$ 308.2	879.6 $\pm$ 349.0
<b>Resistência à flexão (MPa)</b>	396.7	736.6	510.8	755.4
<b>Tenacidade à fratura (MPa·m<sup>1/2</sup>)</b>	4.0-5.0	4.4-9.4	6.0-10.0	7.0-8.0
<b>Módulo de Young (GPa)</b>	380.0	210.0	324.8	230.6

Saliente-se que os testes de resistência à compressão foram efetuados à temperatura ambiente, segundo uma aplicação de carga de 45 kN min<sup>-1</sup> [64]. No que concerne aos testes de microdureza de Vickers e tenacidade à fratura, estes foram realizados com um indentador, segundo uma carga de 1kg, durante 15 segundos a amostras previamente prensadas a 50 MPa e sinterizadas a 1500°C (taxa de 10°C/min durante 2h) [64]. Já os testes de resistência à flexão foram realizados em 4 pontos de cada amostra [31].

Partindo dos resultados apresentados na tabela anterior, constata-se que o compósito ATZ é o que apresenta valores superiores de tenacidade à fratura (valor mínimo do intervalo), enquanto que o ZTA possui uma maior dureza. É possível concluir que tanto os compósitos ATZ como ZTA apresentam características e propriedades que os tornam promissores para aplicações odontológicas. Contudo, tendo em conta a aplicação, deve-se fazer uma combinação ideal das propriedades mecânicas desejadas [63].

A adição de alumina à matriz de zircônia estabilizada com ítria, ainda que em pequenas quantidades, não inibe o envelhecimento mas ainda assim consegue retardá-lo significativamente. Estudos realizados por Kern e Gadow [65] mostraram que apesar da resistência à fratura ser inversamente proporcional à quantidade de alumina adicionada à matriz de Y-TZP, a cinética de envelhecimento é bastante favorável. Os resultados obtidos por estes autores indicaram uma diminuição das transformações martensíticas, da fase tetragonal para monoclinica, associadas à LTD, o que indica uma resistência superior à LTD nestes materiais. A explicação para este fenómeno é dada em [66], onde o autor sugere que são segregados iões Al<sup>3+</sup> nas fronteiras de grão de zircônia, implicando

## 2. Compósitos à base de zircónia em odontologia

um aumento das lacunas de oxigénio, que por sua vez impedem a propagação das microfissuras associadas à transformação da fase tetragonal para monoclinica. Jayaseelan *et al.* [67] sugerem ainda que os constrangimentos introduzidos pelos grãos de alumina circundantes influenciam a transformação da zircónia. Afirmam que, devido ao elevado módulo de elasticidade e coeficiente de expansão térmica da matriz de alumina, esta impede a expansão dos grãos de zircónia que ocorre durante a transição da fase tetragonal para a monoclinica. Ainda, estudos realizados por Shi *et al.* [68] demonstraram que o aumento da quantidade de alumina impede o crescimento das cristalites de Y-TZP. Este impedimento do crescimento deve-se ao facto dos iões de alumínio criarem distorções na estrutura da Y-TZP. Deste modo, há um aumento da resistência à difusão atómica na Y-TZP, que é um processo do qual o crescimento das cristalites depende.

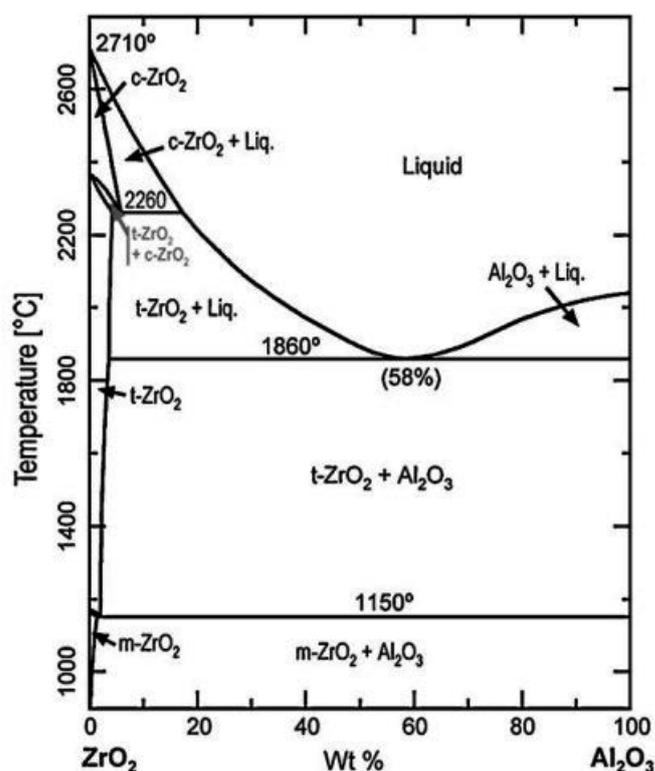


Figura 2.12: Diagrama de equilíbrio de fases de compósitos Zircónia-Alumina (Retirado de [69]).

O diagrama de fases representado na Figura 2.12, mostra que a alumina e a zircónia apresentam uma miscibilidade total no estado líquido, enquanto que no estado sólido o limite de solubilidade da alumina na zircónia é muito baixo, inferior a 2%, e o contrário é muito próximo de zero [69].

Saliente-se que a quantidade de zircónia presente influencia a transição para a fase  $\alpha$  da alumina, uma vez que os iões de zircónio exercem uma força nos iões de alumínio,

## 2.5 Propriedades de compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Y-TZP

---

dificultando o rearranjo necessário para a transição da fase  $\theta$  para a  $\alpha$  [68]. Assim sendo, é necessária uma temperatura de calcinação superior para obter a  $\alpha$ -alumina.

## **2. Compósitos à base de zircónia em odontologia**

---

# 3

## **Estado da arte**

## 3.1 Síntese de compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Y-TZP por duas rotas distintas: Estado da arte

Nesta secção serão abordados três métodos de síntese, em que um deles segue a abordagem *top-down* e os restantes, a *bottom-up*. Saliente-se que estas duas estratégias, representadas na Figura 3.1, são ambas utilizadas para sintetizar nanomateriais. A estratégia de *top-down* compreende os métodos de mecano-síntese, tais como a moagem a alta energia onde se parte de materiais macrométricos para se obter nanopartículas. Relativamente aos métodos de *bottom-up*, como o sol-gel e a co-precipitação, partem de átomos ou moléculas (precursores) para formar as nanopartículas [70].

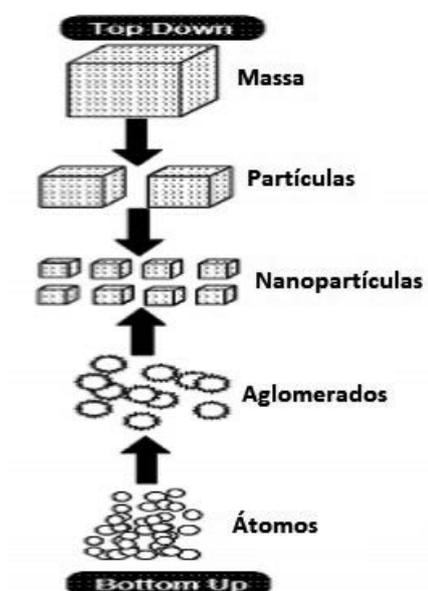


Figura 3.1: Esquema das abordagens *bottom-up* e *top-down* (Adaptado de [70]).

Apesar deste projeto não incluir a síntese dos nanocompósitos pela co-precipitação, este método é referido nas tabelas de revisão de literatura apresentadas mais tarde nesta secção, dada a sua semelhança com o sol-gel. Não há, portanto, uma fronteira clara entre estas duas rotas químicas de síntese de materiais. Pelo que, de seguida, serão apresentados três métodos de síntese, dando-se maior ênfase aos métodos sol-gel e moagem a alta energia, que foram os utilizados neste trabalho.

As Tabelas 3.1 a 3.5 resumem os métodos utilizados por vários autores, bem como os respetivos resultados. Assim, tendo em conta os objetivos e características desejadas para as aplicações odontológicas, consegue-se, através da informação existente na literatura, desenvolver os procedimentos adequados.

### 3.1.1 Co-precipitação

A co-precipitação consiste num método onde se dá a precipitação em simultâneo de dois ou mais catiões metálicos em solução, geralmente em meio aquoso. Os precipitados são geralmente hidróxidos, carbonatos, oxalatos, formatos ou citratos dos metais respetivos e podem diferir na morfologia, textura e características estruturais, podendo ser cristalinos ou amorfos. Os precipitados são posteriormente filtrados e calcinados a temperaturas apropriadas para alcançar a forma final de pós [71, 72]. Para a formação do precipitado, é necessária a supersaturação da solução, isto é, a quantidade de soluto dissolvido deve exceder o que seria possível dissolver em circunstâncias normais. Esta condição pode ser conseguida fisicamente, pela variação da temperatura ou evaporação do solvente, ou quimicamente, através da adição de compostos capazes de diminuir a solubilidade (modificadores de pH, por exemplo) ou pela mistura de soluções que formam sais insolúveis [71].

Os exemplos apresentados na Tabela 3.1 enquadram-se numa supersaturação obtida quimicamente, onde os autores induzem alterações no pH das soluções com a adição de hidróxido de amónia, uma base solúvel [73–76], tal como se encontra exemplificado na equação que se segue.



A co-precipitação tem algumas vantagens, uma vez que a mistura homogénea dos reagentes reduz a temperatura de reação e o processo de síntese de óxidos metálicos é muito reativo a baixas temperaturas. No entanto, não é possível a preparação de materiais de elevada pureza e estequiometria precisa, e quando os reagentes têm diferentes solubilidades e/ou taxa de precipitação, não se obtêm bons resultados [72].

### 3. Estado da arte

Tabela 3.1: Estudos realizados para a obtenção de compósitos de ATZ utilizando o método da co-precipitação.

Produto final e Autor(es)	Sistema químico	Procedimento de síntese	Resultados e conclusões
Compósitos de 3Y-TZP com (0, 10, 15 e 20 vol.%) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Upadhyaya <i>et al.</i> [73]	- ZrOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O; - Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O; - Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O; - Água destilada; - Hidróxido de amônia (até pH=11).	- Secagem; - Calcinação a 600-1100°C (2h).	- Adição de alumina inibe o processo primário de cristalização, pelo que a intensidade dos picos no DRX é inversamente proporcional à concentração de alumina; - Pós obtidos com forma nanocristalina que retêm muita energia livre de superfície. Este aspecto reflete-se na habilidade de conseguir grãos com morfologia nanoestrutural; - Alumina é importante para manter o grão fino (<0.5 μm); - Aumento gradual do tamanho das cristalites (inter-aglomeração) até aos 900°C e depois abrupto (intra-aglomeração) para Y-TZP e um pouco mais tarde para os compósitos com alumina.
Compósitos de 2.5Y-TZP com 5, 10, 20 e 30 wt.% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Rajendran <i>et al.</i> [76]	- [ZrO <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O; - Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; - Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O; - Água destilada; - Hidróxido de amônia (até pH=9).	- Secagem a 75°C (24h); - Calcinação a 375-1200°C (2h).	- A 600°C, apenas a amostra sem e com 5 wt.% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> apresentam t-ZrO <sub>2</sub> ; - As restantes amostras com alumina apresentam t-ZrO <sub>2</sub> aos 1000°C, sem evidências da fase monoclinica e α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; - Só a 1200°C há evidências da α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; - A partir dos 900°C as cristalites começam a crescer e aos 1130°C chegam aos 100 nm; - A área de superfície aumenta com a concentração de alumina e diminui com a temperatura de calcinação.

### 3.1 Síntese de compósitos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y-TZP por duas rotas distintas: Estado da arte

Tabela 3.1: Estudos realizados para a obtenção de compósitos de ATZ utilizando o método da co-precipitação.

Produto final e Autor(es)	Sistema químico	Procedimento de síntese	Resultados e conclusões
Compósitos de 3Y-TZP e 5, 10, 15 e 30 mol.% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Zhang <i>et al.</i> [74]	- ZrOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O; - Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O; - Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O; - Água desionizada; - Hidróxido de amónia (até pH=9); - Etanol.	- Secagem durante 24 h; - Pós calcinados a 800°C (2h); - Compactação com pressão de 100-1000 MPa durante 5 minutos; - Compactos sinterizados a diferentes temperaturas (600-1250°C) a taxa de 5°C/min (4h).	- Após calcinação a 800°C a zircónia encontra-se na fase tetragonal, mas a α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> é apenas detetada após sinterização a 1250°C; - A quantidade de alumina é inversamente proporcional ao tamanho de grão; - A densificação do material aumenta com a temperatura de sinterização e diminui com a quantidade de alumina; - Amostras com menor quantidade de alumina (5 mol.%) sinterizadas a 1250°C revelaram maior microdureza (18.8 GPa).
Compósitos de 3Y-TZP e 20 mol%- 95 mol% de alumina Ye <i>et al.</i> [75]	- ZrOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O; - Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O; - Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O; - Água destilada; - Hidróxido de amónia (até pH=9); - Etanol.	- Secagem a 120°C (24h); - Pó calcinado a 1000 e 1300°C (2h); - Nanocerâmicos (compactos) preparados a partir dos pós prensados uniaxialmente a 920 MPa (5 min) e sinterizados a 1450°C (10°C/min, 2h).	- Apenas com 1300°C se obtém t-ZrO <sub>2</sub> e α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; - Os picos de m-ZrO <sub>2</sub> não são detetados; - A alumina tem um papel estabilizador da fase t-ZrO <sub>2</sub> ; - Tamanho médio dos grãos de alumina após calcinação a 1300°C é ≈ 60 nm; - Tamanho médio dos grãos de alumina é maior do que o de zircónia (41-47 nm) mas diminuem quando aumenta a quantidade de zircónia; - A microdureza de Vickers dos nanocerâmicos mostrou-se superior para uma concentração de zircónia estabilizada de 20 mol% e 80 mol% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (19.8 GPa).

#### 3.1.2 Sol-gel

O interesse pelo processamento de compostos inorgânicos, como os materiais cerâmicos, através do método sol-gel, surge no final do século XIX com os estudos nos géis de sílica, de Ebelman e Graham. Estes investigadores observaram que a hidrólise de tetraetil ortosilicato (TEOS), Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, em condições acídicas resulta em SiO<sub>2</sub> na forma de um material semelhante ao vidro. Mais tarde, Roy e os seus colaboradores reconheceram o potencial do método sol-gel para obter materiais com elevada homogeneidade química e utilizaram-no para sintetizar óxidos nos anos 50 e 60, os quais não era possível obter

### 3. Estado da arte

pelos métodos tradicionais [77].

O sol-gel é um método químico muito versátil utilizado para sintetizar óxidos de metal ou metaloides, sob formas muito variadas, tal como está esquematizado na Figura 3.2. Este processo compreende uma transição de um sistema líquido (sol) para uma rede sólida com líquido nos interstícios (gel), a qual pode ser seca e calcinada a diferentes temperaturas para obter os compostos finais desejados [70].

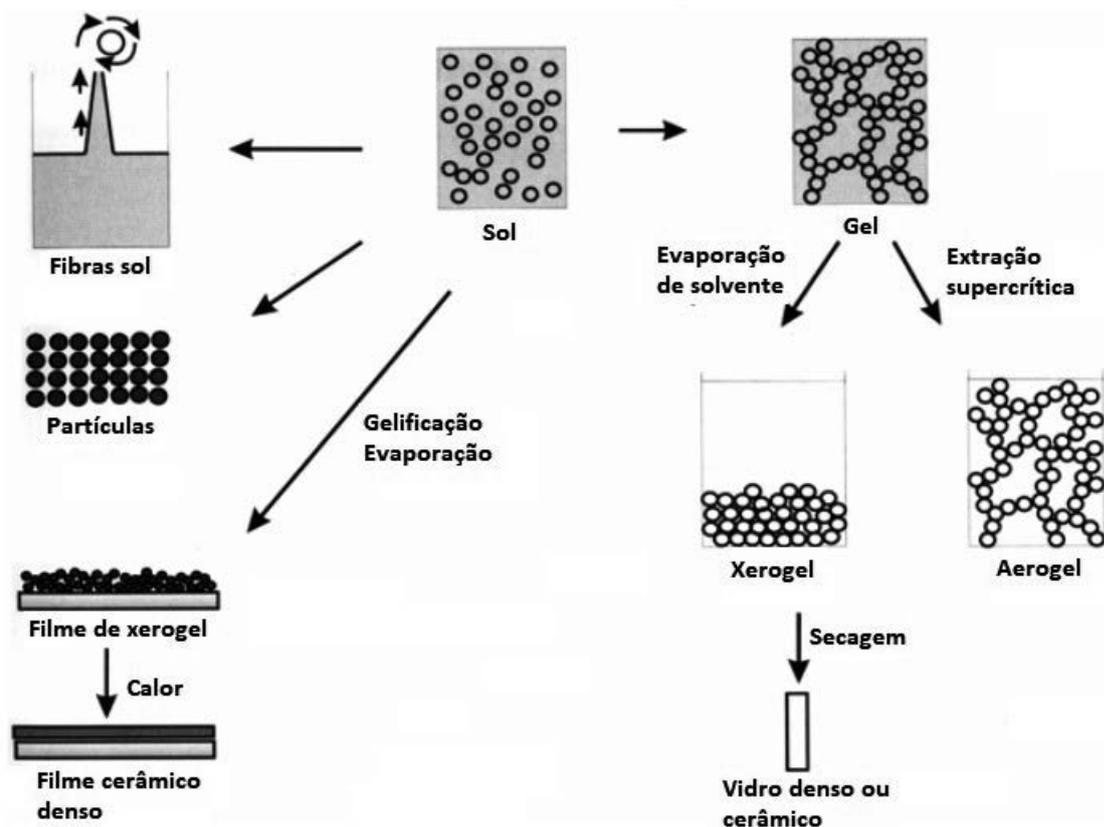


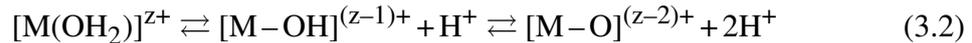
Figura 3.2: Diferentes opções de processamento pelo método sol-gel (Adaptado de [78]).

O sol-gel geralmente utiliza como precursores alcóxidos de metal, sais inorgânicos ou compostos organometálicos que são, numa fase inicial, dissolvidos em água ou outros solventes, como o etanol, à temperatura ambiente ou a temperaturas mais elevadas. Os precursores sofrem uma série de reações de hidrólise e condensação até formar uma dispersão de partículas sólidas de dimensões coloidais (1-1000 nm) denominada de sol, o qual sofre posterior gelificação via policondensação ou poliesterificação, para se obter o gel [79]. É importante controlar o pH da solução a fim de prevenir a precipitação e garantir um gel homogêneo, que pode ser obtido com a adição de uma base ou soluções ácidas [70, 72]. O gel é um corpo viscoelástico com uma estrutura rígida tridimensional preenchida por uma fase líquida mecanicamente ligada [71].

### 3.1 Síntese de compósitos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y-TZP por duas rotas distintas: Estado da arte

Quando dissolvidos em água, os catiões de sais de metal, M<sup>Z+</sup> são solvatados por moléculas de água, o que despoleta a hidrólise (equação 3.2). A fórmula que representa qualquer precursor inorgânico hidrolisado pode ser escrita como

[MO<sub>N</sub>H<sub>2N-h</sub>]<sup>(z-h)+</sup>, onde *N* representa o número de coordenação das moléculas de água à volta de M e *h* é definida como a razão molar da hidrólise [80].



A equação anteriormente apresentada compreende três tipos de ligandos diferentes: aquo- (M-(OH<sub>2</sub>)), hydroxo- (M-OH) e oxo- (M-O) [80].

Após a reação da hidrólise dá-se a condensação, que quando se intensifica (policondensação), impulsionada por uma variação de pH, é responsável pela gelificação da solução, isto é, forma-se um gel [80].

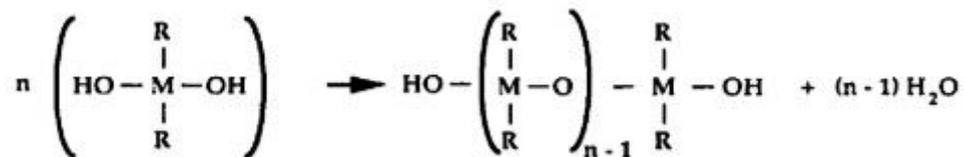


Figura 3.3: Esquema genérico representativo de uma reação de condensação (Adaptado de [80]).

A Figura 3.3 representa a reação de policondensação. O gel é composto pela rede sólida e por uma fase líquida composta pelos solventes e pelo subproduto água, que se encontram retidos nos poros da rede. O momento de alteração brusca da viscosidade determina o chamado ponto de gelificação [81].

O gel que se obtém através do método sol gel é amorfo, mesmo depois da secagem em condições amenas. Apenas se torna cristalino após tratamento térmico. Saliente-se que a secagem do gel por evaporação, em condições normais, causa encolhimento da estrutura, formando um xerogel. Caso seja colocado numa autoclave, em condições supercríticas, obtém-se um aerogel [80].

O método sol-gel possui inúmeras vantagens, tais como a síntese química a baixas temperaturas. É possível ainda obter compostos homogéneos, tamanho pequeno de partículas e controlo na morfologia das mesmas, quando comparado com os métodos de síntese mais convencionais de preparação de cerâmicos. No entanto, os precursores utilizados no sol-gel são relativamente caros e como o processo envolve uma série de etapas, é necessária uma monitorização do mesmo [72].

A síntese por sol-gel, e também por co-precipitação, são dos métodos mais utilizados quando se pretende a obtenção de compósitos em pó homogéneos e grãos finos [62]. As

### 3. Estado da arte

Tabelas 3.2-3.3 apresentam os trabalhos desenvolvidos e respectivos resultados encontrados na literatura para a síntese dos compósitos pretendidos pelo método sol-gel.

Tabela 3.2: Estudos realizados para a obtenção de compósitos de ATZ utilizando o método sol-gel.

Produto final e Autor(es)	Sistema químico	Procedimento de síntese	Resultados e conclusões
Nanocompósitos de 80 wt.% 3Y-TZP e 20 wt.% de alumina Pabst <i>et al.</i> [82]	- $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6,5H_2O$ ; - Solução de ácido nítrico de ítria; - $Al_2O_3$ ; - Etanol.	- Secagem à temperatura ambiente; - Calcinação a $900^\circ C$ (taxa de $2^\circ C/min$ durante 1,5h).	- Obtém-se partículas com 10-100 $\mu m$ ; - Picos de DRX identificados como $\alpha-Al_2O_3$ e t-ZrO <sub>2</sub> ; - Quantidade de m-ZrO <sub>2</sub> abaixo do limite de detecção do DRX.
Nanocompósitos de 3Y-STZ e (5,10 15 wt.%) alumina Viswanath <i>et al.</i> [83]	- $ZrCl_4$ ; - $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ; - $AlCl_3$ ; - Etilenoglicol; - Água.	- Secagem a $140^\circ C$ ; - Calcinação a $750-1300^\circ C$ .	- Acima de $750^\circ C$ obtém-se t-ZrO <sub>2</sub> ; - A partir de $1000^\circ C$ , as cristalites começam a crescer com o aumento de temperatura de calcinação; - A alumina estabiliza a t-ZrO <sub>2</sub> .
Nanocompósitos de 3Y-TZP com 10 e 20 wt.% de alumina Silva <i>et al.</i> [1]	- $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ; - $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ; - $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ; - Água desionizada; - Hidróxido de amônia (até pH=11).	- Secagem a $100^\circ C$ (3h); - Calcinação a $700^\circ C$ , $1200^\circ C$ e $1500^\circ C$ (taxa de $5^\circ C/min$ durante 3h); - Compactação a 100 MPa e sinterização a $1200^\circ C$ e $1500^\circ C$ ; - LTD dos compactos (1h).	- A calcinação dos pós a $700^\circ C$ é suficiente para se obter t-ZrO <sub>2</sub> ; - A $\alpha-Al_2O_3$ começa a surgir aos $1200^\circ C$ , tornando-se mais proeminente aos $1500^\circ C$ ; - O aumento da temperatura de calcinação para os $1500^\circ C$ , provocou o aumento do tamanho de grão e diminuição da porosidade nos materiais; - Valor de microdureza de Vickers superior para os compactos com 20 wt.% de $Al_2O_3$ sinterizados a $1500^\circ C$ ; - O envelhecimento conduziu a diminuição de cristalinidade em todas as amostras (redução do tamanho das cristalites).

### 3.1 Síntese de compósitos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y-TZP por duas rotas distintas: Estado da arte

Tabela 3.3: Estudos realizados para a obtenção de compósitos de ZTA utilizando o método sol-gel.

Produto final e Autor(es)	Sistema químico	Procedimento de síntese	Resultados e conclusões
Nanocompósitos de 5-25 vol.% 3Y-TZP em alumina Jayaseelan <i>et al.</i> [67]	- Al[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ; - ZrOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O; - Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O; - Água destilada; - Ácido oxálico.	- Secagem a 110°C; - Calcinação a 300-1250°C (3h); - Compactação a 240 MPa e sinterização a 1530°C (3h).	- A t-ZrO <sub>2</sub> surge aos 600°C; - Apenas aos 1250°C é detetada α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; - O tamanho de grão da alumina é aproximadamente 2μm; - Intensidade dos picos de alumina no XRD diminui com aumento da zircónia; - Alumina estabiliza t-ZrO <sub>2</sub> .
Nanocompósitos de 5, 10 e 15 wt.% 3Y-TZP em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Taavoni-Gilan <i>et al.</i> [84]	- Al(OCHCH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ; - Zr(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ; - Etilenoglicol monoetil éter; - Isopropanol; - Água desionizada.	- Secagem a 100°C (24h); - Calcinação a 450-1350°C (10°C/min durante 4h).	- Tamanho de grão após a calcinação a 750°C é ≈ 15-75 nm; - Aos 900°C aparece a t-ZrO <sub>2</sub> e δ e θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; - A α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> surge aos 1200°C nas amostras com 5 e 10 wt.%; - Na amostra com 15 wt.%, as fases δ e θ ainda estão presentes; - Aos 1350°C é detetada apenas α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e t-ZrO <sub>2</sub> em todas as amostras; - Tamanho de grão aumenta com a temperatura de calcinação.
Nanocompósitos de 3Y-TZP e 50 wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Lee <i>et al.</i> [85]	- Al[OCH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>3</sub> ; - Zr(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ; - Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O; - Etilenoglicol monoetil éter; - Isopropanol; - Água desionizada.	- Secagem a 100°C (24h); - Calcinação a 450°C, (5°C/min, 1h); - Sinterização 1200-1500°C (2h).	- O tamanho médio dos grãos aumenta com a temperatura de sinterização; - A fase α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cristalizou após a sinterização a 1200°C; - Dureza de Vickers obtida para os compactos sinterizados a 1200°C e 1400°C foi de 1100 HV e 1570 HV, respetivamente.

Depois de analisados os artigos referentes à síntese pelo método sol-gel selecionou-se o método implementado por E. Silva [1]. Esta não utiliza precursores com carbono na sua constituição, uma vez que, segundo Brezavscek [86], os implantes dentários com este elemento diminui a sua biocompatibilidade. Este autor reportou que a quantidade de carbono presente à superfície dos implantes, se correlaciona inversamente com a adsorção de proteínas e a osseointegração dos mesmos e este efeito se intensifica com o envelhecimento.

Os nanocompósitos, por possuírem um reduzido tamanho de grão, favorecem o aumento na sua resistência mecânica.

Para além dos métodos sol-gel e co-precipitação, também a moagem a alta energia é um método de síntese que permite uma dispersão fina e uniforme de partículas num sistema polifásico e uma mistura a nível atómico. A moagem a alta energia distingue-se

### 3. Estado da arte

---

dos restantes tipos de moagem devido à elevada taxa de energia envolvida no processo e à elevada velocidade e frequência de impacto com forças compressivas, entre os pós e as bolas e o interior da taça de moagem [87].

#### 3.1.3 Moagem a alta energia

A síntese mecânica (SM, *Mechanical alloying*-MA) foi desenvolvida no ano de 1966 no laboratório de investigação Paul D. Merica da International Nickel Company (INCO) pelo Dr. John Benjamin. A SM foi introduzida como parte de um programa que se destinava à produção de materiais que combinam um reforço de dispersão de óxido com endurecimento (*oxide dispersion-strengthened*-ODS), em ligas de níquel para aplicações de turbina de gás. O termo *mechanical alloying* foi pela primeira vez usado por Ewan C. MacQueen numa patente dos EUA propriedade da INCO [88, 89]. De facto, este método de síntese tem vindo a ser utilizado com muito sucesso na preparação de finas dispersões de óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ) em metais ou partículas cerâmicas, no estado sólido [88, 89].

A síntese mecânica, ou mecanossíntese, é um processo de moagem, geralmente a seco, no estado sólido e a temperatura moderada, onde se dá a mistura de pós de elementos puros ou combinados, num moinho a alta energia. Durante o processo, a energia mecânica fornecida às bolas e pós é muito grande, dado que as primeiras se encontram permanentemente em movimento relativo [90].

A moagem a alta energia permite a indução de reações químicas (mecanoquímica), a modificação da reatividade dos sólidos por ativação mecânica e a indução de transformações de fase nos sólidos, como a amorfização, transformações polimórficas de compostos, desordem em ligas ordenadas, *etc.* Isto deve-se ao contacto entre a superfície das partículas de composição distinta, geração de elevado número de defeitos na rede cristalina e elevada pressão e temperatura gerados durante as colisões. Este processo permite também a redução do tamanho de grão a algumas dezenas de nanómetros, pelo que representa uma rota de síntese muito interessante tendo em conta os objetivos deste trabalho [90]. Pretende-se ainda obter uma mistura homogénea final dos constituintes, o que também é possível obter com a mecanossíntese, uma vez que os defeitos criados durante o processo favorecem a difusão e, por conseguinte, a homogeneidade a escala atómica [91].

A mecanossíntese compreende dois mecanismos: a moagem, onde a mistura dos pós é submetida a forças compressivas de impacto altamente energéticas que provocam uma deformação plástica seguida de fraturas; a reatividade, em que o contacto entre as superfícies originadas pelas fraturas provocadas pela moagem, despoletam aglomerações/soldaduras a frio ou formação de ligações químicas. Este processo decorre continuamente até se atingir um equilíbrio entre a coalescência e fragmentação, dando então ori-

### 3.1 Síntese de compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Y-TZP por duas rotas distintas: Estado da arte

gem a partículas estáveis e de tamanho reduzido. Assim sendo, a mecanossíntese não se trata apenas de um processo de moagem onde apenas se dá a redução do tamanho das partículas, pode ainda induzir modificações químicas e estruturais nos componentes. O tamanho das partículas obtidas pode ser igual ou superior ao dos pós iniciais. Realiza-se geralmente em ambiente húmido. [90,91].

Saliente-se que a mecanossíntese não deve ser confundida com a trituração (*grinding*) de materiais, onde a composição química dos mesmos permanece constante [90].

Existem três tipos diferentes de moinhos de alta energia, que se encontram representados na Figura 3.4.

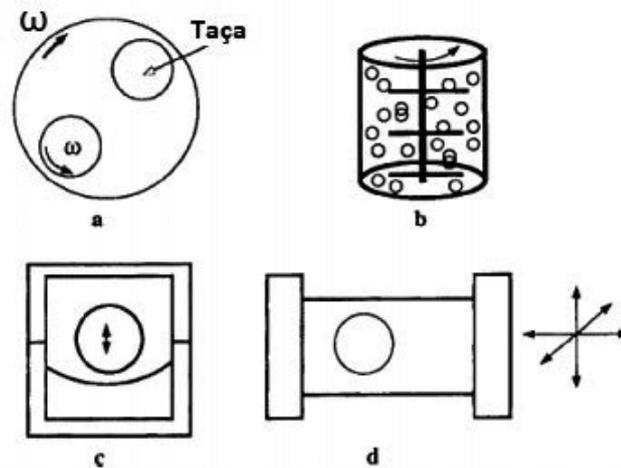


Figura 3.4: Esquema de (a) um moinho planetário, (b) moinho atritor, (c) moinho vertical vibrante e (d) moinho vibratório (Adaptado de [90]).

O primeiro moinho representado (Figura 3.4a) trata-se de um moinho planetário, tal como o que foi utilizado neste trabalho. Este é composto por dois contentores cilíndricos, ou taças, que giram em torno de um eixo vertical, com uma velocidade angular  $\omega_1$ , no sentido contrário relativamente à base que os suporta, que gira com uma velocidade angular  $\omega$  (Figura 3.5). Saliente-se que, para uma síntese de cada vez, apenas um dos contentores cilíndricos contém as bolas e os pós, o outro trata-se de um contrapeso [91, 92].

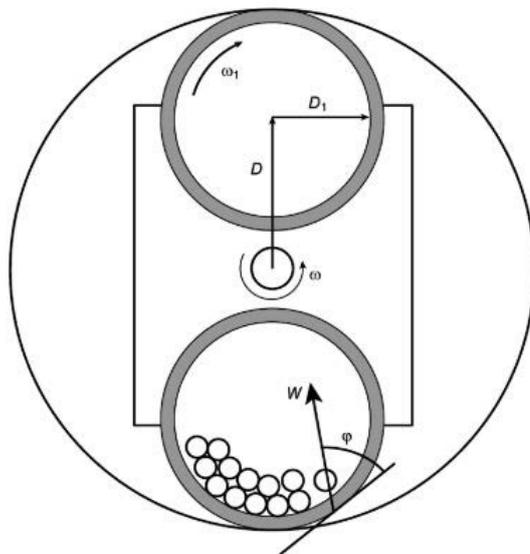


Figura 3.5: Esquema de um moinho planetário, indicando as variáveis operatórias (Adaptado de [92]).

A partir dos parâmetros apresentados na Figura 3.5 é possível calcular  $W$ , que é a velocidade relativa das colisões. Esta depende das velocidades angulares do suporte e das taças, que são da ordem 200-300 rpm, dos parâmetros geométricos  $D$  e  $D_1$  e do ângulo  $\varphi$ , e determina a condição de uma bola abandonar a parede [92].

É importante referir que existem duas contribuições para o processo de mecanossíntese, representadas na Figura 3.6. A taça de moagem, ao rodar segundo um eixo vertical, é responsável pelo aparecimento de uma força centrífuga, que atua nas esferas e faz com que estas rodem à volta da taça e choquem repetidamente com a parede interna da mesma. Por outro lado, a oposição entre as velocidades angulares da taça e do suporte leva ao aparecimento de uma segunda força centrífuga que se opõe à anterior, induzindo impactos entre as bolas. Assim sendo, é a energia fornecida pela fricção criada pelas colisões entre as bolas e a taça, e os impactos entre as primeiras, que garante a síntese mecânica [93].

### 3.1 Síntese de compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Y-TZP por duas rotas distintas: Estado da arte

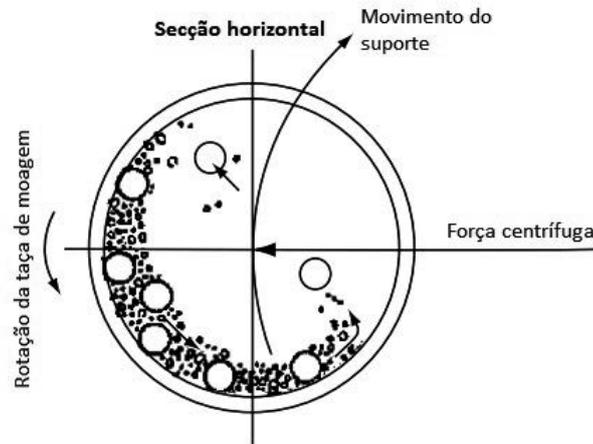


Figura 3.6: Esquema do princípio de funcionamento de um moinho planetário (Adaptado de [93]).

O moinho atritor, apresentado na Figura 3.4b consiste num recipiente cilíndrico vertical com bolas no seu interior, agitadas por palhetas com velocidade da ordem das 500 rpm. Tanto o moinho vertical vibrante como o moinho vibratório (Figura 3.4c e d), fazem parte da classe dos moinhos vibratórios, tal como o próprio nome indica. O primeiro vibra verticalmente com apenas uma bola no seu interior, sendo o seu tamanho muito superior às bolas utilizadas nos outros moinhos, com um diâmetro da ordem das duas dezenas de centímetro. No que concerne ao moinho vibratório, este consiste num sistema cilíndrico onde são colocadas as bolas e os pós e se agita com uma frequência da ordem dos 20 Hz, na direção dos três eixos [91].

O tipo de moinho, a velocidade de rotação do mesmo, o tempo de síntese e a razão em peso entre bolas e pós são variáveis da moagem a alta energia que têm influência no produto final obtido. A velocidade de rotação é diretamente proporcional à energia do processo transmitida à mistura dos pós, pelo aumento da intensidade dos impactos das bolas. No entanto, velocidades muito elevadas podem aumentar a temperatura, facilitando o processo de difusão conduzindo à contaminação das amostras com os materiais do moinho. Relativamente ao tempo de síntese, este deve ser apenas o necessário. Um aumento do tempo traduz-se numa melhor homogeneização da mistura. Contudo, um tempo muito extenso conduz ao desgaste dos materiais e por sua vez a contaminações. Tempos muito curtos exigem velocidades de rotação superiores, que aumentam a temperatura no interior da taça. Relativamente à relação em peso entre bolas e pós, esta determina o número de colisões por unidade de tempo. Quanto maior for, maior serão os fenómenos de aglomeração e fratura das partículas. No entanto esta relação não deve ser muito elevada, uma vez que dificulta o movimento das bolas e conduz a aquecimento. Por outro lado, se a relação em peso é menor, deve ser compensada com um aumento do tempo de

### 3. Estado da arte

síntese, uma vez que a transferência de energia é inferior. Saliente-se ainda que o número de bolas deve preencher cerca de 2/3 do volume da taça de modo a prevenir que os pós adiram às paredes da mesma. Podem ser adicionados à mistura de pós sujeita a moagem, agentes controladores de processo, tais como o ácido cítrico, ácido esteárico e o poliácrlato de amónio, que são compostos orgânicos que previnem a aglomeração de partículas durante o processo. São adsorvidos pela superfície das partículas, reduzindo a tensão superficial e prevenindo assim a aglomeração [94]. Porém, segundo Kwon *et al.* [95] estes compostos afetam negativamente a obtenção da fase tetragonal da zircónia.

Deste modo, sabendo que estas variáveis dependem umas das outras, todas elas foram escolhidas criteriosamente. Depois de escolhidas, todas as síntese efetuadas pela moagem a alta energia foram realizadas nas mesmas condições, uma vez que condições diferentes originam partículas em estados químicos, estruturais e morfológicos distintos.

As tabelas seguintes (Tabelas 3.4-3.5) resumem o trabalho efetuado por alguns autores na preparação de compósitos à base de zircónia estabilizada com ítria e alumina, pela moagem a alta energia.

Tabela 3.4: Estudos realizados para a obtenção de compósitos de ATZ utilizando o método de moagem a alta energia.

Produto final e Autor(es)	Sistema químico	Procedimento de síntese	Resultados e conclusões
3Y-PSZ com 0.1-0.5 wt.% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nogiwa-Valdez <i>et al.</i> [96]	- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; - 3YSZ; - Metanol; - Bolas e taça de YSZ.	- Moagem durante 3h a 300 rpm; - Secagem à temperatura ambiente; - Compactação uniaxial a 20 MPa e isoestática a 200 MPa; - Sinterização a 1450°C (2°C/min) durante 3h; - LTD (0,5-72h).	- Primeira transição é detetada em todas as amostras após 3h de envelhecimento; - A adição de alumina desacelera o envelhecimento; - O tamanho das fissuras gerados na transformação $t \rightarrow m$ é $\approx 2-3$ vezes maior nas amostras sem alumina; - Após 12h de envelhecimento, a superfície da amostra sem alumina encontra-se coberta com m-ZrO <sub>2</sub> ; - Após 48h, a profundidade das camadas transformadas é $< 5 \mu\text{m}$ nas amostras com alumina, enquanto que para as amostras com apenas zircónia tem $15 \mu\text{m}$ ; - Depois de 72h de envelhecimento, as fissuras na amostra sem alumina atingem os $41 \mu\text{m}$ .

### 3.1 Síntese de compósitos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y-TZP por duas rotas distintas: Estado da arte

Tabela 3.4: Estudos realizados para a obtenção de compósitos de ATZ utilizando o método de moagem a alta energia.

Produto final e Autor(es)	Sistema químico	Procedimento de síntese	Resultados e conclusões
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com 5-80 wt.% de 3-YSZ Moraes <i>et al.</i> [31]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;</li> <li>- 3-YSZ;</li> <li>- Etanol;</li> <li>- Ácido cítrico (dispersante);</li> <li>- Polietilenoglicol (ligante);</li> <li>- Bolas e taça de zircónia.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Moagem durante 1,5h;</li> <li>- Secagem à temperatura ambiente;</li> <li>- Compactação uniaxial a 55 MPa;</li> <li>- Calcinação a 600°C (6°C/min) durante 180min;</li> <li>- Sinterização a 1500-1600°C (2h).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Microestruturas homogêneas, sem aglomerados, poros ou anormalidades no crescimento dos grãos de alumina;</li> <li>- O teor de zircónia faz aumentar a densidade dos compósitos, bem como a resistência à flexão e tenacidade à fratura;</li> <li>- A amostra de zircónia pura e o compósito com 80 wt.% de YSZ mostraram fissuras de <i>Palmquist</i> sob uma indentação de 98,1 N, enquanto que para os outros compósitos, as fissuras não foram observadas.</li> </ul>
Y-TZP com 10-30 vol.% de α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fathi <i>et al.</i> [97]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (≈ 13 nm);</li> <li>- Y-TZP (≈ 100 nm);</li> <li>- Bolas e taça de zircónia.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Moagem durante 45min a 150 rpm, com razão bolas:material= 25:1;</li> <li>- Compactação uniaxial a 150 MPa;</li> <li>- Sinterização a 1200-1400°C, durante 170min;</li> <li>- Teste de LTD às amostras calcinadas a 1270°C.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tamanho de grão obtido em todas as amostras &lt;1 μm;</li> <li>- Densidade dos compactos é máxima para 1270°C de temperatura de sinterização, o que equivale a melhores propriedades mecânicas;</li> <li>- Antes do teste de envelhecimento, apenas a amostra com 30 vol.% de alumina não apresenta m-zirconia, o que se conclui que a incorporação da alumina nos compósitos suprime a formação da fase m na Y-TZP;</li> <li>- Após a LTD, apenas a amostra com 10 vol.% de alumina apresenta m-ZrO<sub>2</sub>;</li> <li>- Alumina suprime a formação da fase m na Y-TZP;</li> <li>- Após a LTD, apenas a amostra com 10 vol.% de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta m-ZrO<sub>2</sub>;</li> <li>- A partir dos testes de resistência à flexão, concluiu-se que a alumina apenas afeta negativamente esta propriedade até aos 20 vol.%, exclusive.</li> </ul>

### 3. Estado da arte

Tabela 3.4: Estudos realizados para a obtenção de compósitos de ATZ utilizando o método de moagem a alta energia.

Produto final e Autor(es)	Sistema químico	Procedimento de síntese	Resultados e conclusões
8YSZ com 2-5 wt.% de $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Kwon <i>et al.</i> [95]	- $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; - 8 mol% YSZ; - Ácido esteárico (dispersante); - Bolas e taça de YSZ.	- Moagem durante 0-48h num moinho <i>Spex mill 8000</i> com razão bolas: material= 3:1; - Moagem adicional durante 2h com 0.5-1.5 wt.% de ácido esteárico; - Compactação uniaxial a 140 MPa; - Sinterização a 1400°C (2h, 10°C/min).	- Tamanho médio das partículas antes da moagem era $\approx 0,6 \mu\text{m}$ ; - Tamanho das cristalites diminuiu de 45 nm para 20 nm após 5h de moagem, atingindo 15 nm para tempos de moagem superiores; - Após a sinterização, para a amostra com 3 wt.% de alumina, os tamanhos de grão para a zircónia e alumina foram de 0.5-1.2 $\mu\text{m}$ e 20-400 nm, respetivamente; - Quando se efetua a moagem adicional com o ácido esteárico, observa-se transformação da zircónia cúbica para monoclinica.

Tabela 3.5: Estudos realizados para a obtenção de compósitos de ZTA utilizando o método de moagem a alta energia.

Produto final e Autor(es)	Sistema químico	Procedimento de síntese	Resultados e conclusões
80 wt.% de Y-TZP com 20 wt.% de $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Santos <i>et al.</i> [98]	- 3Y-TZP ( $\approx 0,7 \mu\text{m}$ ); - $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\approx 0,4 \mu\text{m}$ ); - Etanol; - Bolas e taça de nitreto de silício.	- Primeira etapa: moagem durante 1-60h com etanol (4h, 1000rpm); - Secagem a 90°C (24h); - Segunda etapa: moagem a 200 rpm com razão bolas: material= 10:1; - Compactação uniaxial a 100 MPa; - Sinterização a 1400°C e 1600°C (120min, 10°C/min).	- Inicialmente os pós apresentam $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e t-ZrO <sub>2</sub> e uma quantidade reduzida de m-ZrO <sub>2</sub> ; - Com o aumento do tempo de moagem, os picos de DRX de $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e t-ZrO <sub>2</sub> diminuem de intensidade, desaparecendo a partir das 10h de moagem; - Após a sinterização, a ambas as temperaturas, as fases $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e t-ZrO <sub>2</sub> recristalizam; - O tamanho das cristalites diminui com o tempo de moagem e aumenta com a temperatura de sinterização.

### 3.1 Síntese de compósitos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y-TZP por duas rotas distintas: Estado da arte

Tabela 3.5: Estudos realizados para a obtenção de compósitos de ZTA utilizando o método de moagem a alta energia.

Produto final e Autor(es)	Sistema químico	Procedimento de síntese	Resultados e conclusões
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com 5 vol.% 3Y-PSZ Rodrigues <i>et al.</i> [87]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;</li> <li>- 3Y-PSZ;</li> <li>- Ácido oléico (lubrificante);</li> <li>- Poliacrilato de amônio (dispersante);</li> <li>- Bolas e taça de aço.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Primeira etapa: desaglomeração num moinho em meio alcoólico (6h);</li> <li>- Secagem à temperatura ambiente;</li> <li>- Segunda etapa: moagem a alta energia num moinho <i>Spex 8000 Mixer/mill</i> (3, 5 e 7h) com razão bolas:material= 5:1;</li> <li>- Pós prensados uniaxialmente na forma de pastilhas;</li> <li>- Sinterização a 1550°C (15°C/min) com patamar de 2h.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- DRX dos pós sem sinterização: aumento do tempo de moagem leva a alargamento e redução de intensidade dos picos (redução do tamanho das cristalites);</li> <li>- Teor em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentam com o tempo de moagem, o que se deve à contaminação das amostras por parte das bolas e taça;</li> <li>- Após a sinterização obtém-se t-ZrO<sub>2</sub> e os picos de m-ZrO<sub>2</sub> desaparecem;</li> <li>- A densidade das pastilhas em verde tende a aumentar com o tempo de moagem devido à diminuição do tamanho das partículas.</li> </ul>

Nogiwa-Valdez *et al.* [96] envelhecem os compósitos em 150 ml de água destilada, aquecida a 3°C/min até aos 180°C, variando os tempos de exposição de 0,5 a 72h. Não é referido a quanto tempo de exposição equivale em meio fisiológico. Saliente-se que os testes de degradação efetuados na presente tese seguem o protocolo descrito por Ojaimi *et al.* [99], onde 1h de tratamento corresponde a 4h em meio fisiológico. Segundo Nogiwa-Valdez [96], pequenas quantidades de alumina adicionada à matriz de zircónia são suficientes para desacelerar a degradação hidrotérmica, sem comprometer a densidade, tamanho de grão e propriedades mecânicas, como a tenacidade à fratura. Assim sendo, foram escolhidas para este projeto, as concentrações 3 wt.% e 6 wt.% de alumina a adicionar à matriz de zircónia. Nogiwa-Valdez *et al.* [96] concluíram ainda que, para a amostra sem alumina, dominam os fenómenos de nucleação (associado à eliminação das lacunas de O<sub>2</sub> devido ao efeito da água) e crescimento (proveniente da tensão associada à transformação t→m dos grãos adjacentes). No entanto, para as amostras com alumina, apenas é visível o fenómeno de nucleação nas regiões com menos ítria e alumina, pelo que é possível aferir que as transformações se devem principalmente ao crescimento.

Saliente-se que Moraes *et al.* [31] utilizaram ácido cítrico durante a moagem para

### 3. Estado da arte

---

prevenir aglomerados, que são fontes de imperfeições durante a etapa de sinterização, tendo os resultados sido favoráveis.

O papel do ácido esteárico no trabalho de Kwon *et al.* [95], é o mesmo que o ácido cítrico e o poliacrilato de amónio [31,87], prevenindo assim a aglomeração excessiva das partículas. No entanto, segundo Kwon e os seus colaboradores, é possível observar a fase monoclinica da zircónia após 24h de moagem com este aditivo [95], e esta ainda é mais notória após a sinterização. Assim sendo, de modo a manter estável a fase cúbica da zircónia, neste caso em concreto, ou a tetragonal, no caso deste projeto, não se deve adicionar qualquer tipo de dispersante.

Segundo Santos *et al.* [98], durante a moagem, as partículas estão constantemente a sofrer impactos e fraturas, conduzindo à redução do tamanho das partículas, consequentemente amorfização, devido à elevada energia associada ao processo. No entanto, com o tratamento térmico, as fases recristalizam e a fase monoclinica converte-se integralmente na tetragonal.

Um outro estudo foi efetuado por Sari *et al.* [100], que usaram m-ZrO<sub>2</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como pós iniciais, com um tamanho médio de grão de aproximadamente 44 μm, e bolas e taça de aço. Este estudo não se encontra nas tabelas uma vez que o autor não incorporou alumina nos compósitos. Porém, as suas conclusões foram determinantes para a escolha de alguns parâmetros da síntese por moagem a alta energia. Sari e os seus colaboradores recorreram ao processo de moagem, com uma razão de bolas:pós de 20:1 e testaram diferentes tempos de moagem (0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, e 30h). Para evitar o aquecimento excessivo, cada hora de moagem é seguida de 30 min de pausa. Às 5h de moagem, obteve-se a maior percentagem de t-ZrO<sub>2</sub> (81%), sem evidências de contaminação, uma vez que após as 10h se observou 5% de m-zircónia mas com a presença de α-Fe na sua constituição.

Assim sendo, estipulou-se para o presente trabalho, o uso de taça e bolas de aço com um tempo de moagem de 5h, para evitar contaminações, com uma pausa de meia hora no fim de cada hora. A razão escolhida entre massa de bolas e massa de pós foi de 20:1 e a velocidade angular de 350 rpm. Porém, devido à elevada contaminação dos pós pelo aço da taça e das bolas, o trabalho com este tipo de utensílios foi abandonado. Usámos, por fim, utensílios de moagem de zircónia, como irá ser referido no Capítulo 4, subsecção 4.1.2 dos Métodos Experimentais.

# 4

## **Métodos Experimentais**

## 4. Métodos Experimentais

---

### 4.1 Procedimentos de síntese

#### 4.1.1 Sol-gel

Neste projeto, são sintetizados, pelo método sol-gel, compósitos de zircónia estabilizada com ítria reforçada com alumina, com procedimento já testado em [1]. As quantidades mássicas e molares de cada fase, para cada amostra, estão indicadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Amostras sintetizadas pelo método sol-gel com respetivas concentrações mássicas e molares dos elementos.

Amostra	% mássica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	% mássica (YSZ)
3.4YSZ	0	100 (96.6 mol% $\text{ZrO}_2$ + 3.4 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )
3.4YSZ_3%Alumina	3	97 (96.6 mol% $\text{ZrO}_2$ + 3.4 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )
3.4YSZ_6%Alumina	6	94 (96.6 mol% $\text{ZrO}_2$ + 3.4 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )
3.4YSZ_10%Alumina	10	90 (96.6 mol% $\text{ZrO}_2$ + 3.4 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )

Os precursores da zircónia, ítria e alumina utilizados nas sínteses, foram respetivamente o oxinitrato de zircónio hexahidratado ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%, *Aldrich*), nitrato de ítrio hexahidratado ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.8%, *Aldrich*) e nitrato de alumínio nonahidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , +99%, *Acros Organics*). As quantidades mássicas de cada precursor utilizadas, para uma solução de 100 mL de solvente, encontram-se apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Quantidades em massa utilizada dos precursores na síntese dos compósitos pelo método sol-gel.

Amostra	$m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ g $M=374.98$ g mol <sup>-1</sup>	$m(\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ g $M=231.23$ g mol <sup>-1</sup>	$m(\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ g $M=382.91$ g mol <sup>-1</sup>
3.4YSZ	0	0.694	0.080
3.4YSZ_3% Alumina	0.0895	0.694	0.080
3.4YSZ_6% Alumina	0.1847	0.694	0.080
3.4YSZ_10% Alumina	0.3215	0.694	0.080



Figura 4.1: Montagem experimental utilizada para sintetizar os compósitos pelo método sol-gel.

Relativamente à síntese propriamente dita, esta começou com a dissolução dos precursores em 100 mL de água desionizada (*Miliq*) num balão de diluição, sob uma forte agitação (1000 rpm, à temperatura ambiente durante cerca de 2 horas). De seguida adicionou-se o catalisador básico, o hidróxido de amónia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25%  $\text{NH}_3$  em  $\text{H}_2\text{O}$ , *Fluka*), gota-a-gota, com a ajuda de uma pipeta até a solução atingir o pH 11. Foram utilizados dois medidores de pH diferentes para este efeito, um medidor de pH digital (*HANNA*, modelo *HI11310*) e as convencionais tiras de pH. Após a estabilização do pH da solução nos 11, o balão de diluição foi colocado num banho de óleo a  $88^\circ\text{C}$  durante 24h, sob agitação contínua e refluxo de água, tal como se encontra representado na Figura 4.1. Neste procedimento foi utilizada uma placa de aquecimento com controlo de temperatura e agitação (*IKA*, modelo *C-MAG HS7*) a fim de se manterem constantes as condições de síntese ao longo das 24 h.

## 4. Métodos Experimentais

---

Seguidamente, retirou-se o balão de diluição do banho de óleo, deixando-se arrefecer até à temperatura ambiente, e colocou-se a solução em tubos *falcon* para se prosseguir com a centrifugação. Esta etapa é necessária para se conseguirem extrair as partículas formadas do sobrenadante e foi utilizada uma centrífuga (*Labogene 1248*) a 7000 rpm durante 12 min. Após cada centrifugação (cerca de 5), o líquido sobrenadante foi descartado e encheram-se novamente os *falcons* com água desionizada de modo a retirar o hidróxido de amónia e subprodutos existentes no material de interesse. Para a secagem das partículas, removeu-se o excesso de água do material (Figura 4.2), e colocou-se o mesmo numa estufa (*SNYO*, modelo *MOV-212*) a 100°C durante 3 h.



Figura 4.2: Aparência das partículas após as centrifugações.

### 4.1.2 Moagem a alta energia

À semelhança do método sol-gel, também foram realizadas sínteses pela moagem de compósitos sem alumina e com 3% e 6% de percentagem mássica de alumina.

Ao contrário do método anterior, a alumina (*Sigma-Aldrich*) já se encontra na fase  $\alpha$  (Anexo A), com tamanho de partículas compreendido entre 44-100  $\mu\text{m}$ . A zircónia utilizada para a síntese já se encontra parcialmente na fase tetragonal (cerca de 56%), estabilizada com 3 mol% de ítria (*Innovnano*, com tamanho médio de partículas de 60  $\mu\text{m}$ ). As quantidades de cada reagente utilizado encontram-se apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Quantidades em massa dos precursores na síntese dos compósitos por moagem a alta energia.

Amostra	m( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (g)	m(t-YSZ) (g)
t-YSZ	0	6.662
t-YSZ_3% Alumina	0.200	6.462
t-YSZ_6% Alumina	0.400	6.262

Para a preparação dos compósitos, os pós, previamente pesados, foram colocados no moinho, representado na Figura 4.3, dentro de uma taça de zircónia (50 ml de capacidade

## 4.1 Procedimentos de síntese

e 5.2 cm de diâmetro interno) juntamente com 30 bolas também de zircónia com 10 mm de diâmetro (Figura 4.4), de maneira a estas preencherem cerca de 2/3 do volume da taça. O peso da mistura dos pós foi aproximadamente 6.7 g e a razão entre o peso dos pós e das bolas foi de 1/15. Programou-se o mesmo para um tempo de moagem de 15 h, com um intervalo de 15 minutos após cada hora de moagem. Esta moagem em modo descontínuo limita a aderência dos pós às paredes da taça e ainda minimiza a elevação de temperatura. O tempo escolhido e a razão entre o peso dos pós e das bolas, foi pensado de modo à moagem não ocorrer com energia insuficiente, e não suficientemente alta para ocorrerem alterações químicas, nem grandes contaminações pela taça e bolas. Procedeu-se então à moagem, em ar, com uma velocidade de rotação escolhida, tendo em conta o meio de moagem, de 500 rpm. Saliente-se que o tempo de rotação escolhido teve por base o estudo efetuado por Gajovic et al. [101], onde utiliza taça e bolas de zircónia, de modo a não ocorrer o rebentamento da taça.



Figura 4.3: Moinho (*Fritsch-P6*) utilizado para sintetizar os compósitos por moagem a alta energia.



Figura 4.4: Taça e bolas de zircónia utilizadas nas sínteses por moagem a alta energia.

## 4. Métodos Experimentais

É importante referir que, uma vez que a zircónia não se encontra totalmente na fase tetragonal (Anexo A), é moída sozinha, nas condições previamente referidas, e só posteriormente se realiza a moagem com a adição de alumina.

### 4.2 Calcinação dos materiais compósitos

As temperaturas de calcinação dos compósitos obtidos, por ambos os métodos de síntese, foram escolhidas de acordo com a investigação já desenvolvida anteriormente [1]. Todas as amostras após a secagem foram submetidas a uma calcinação a 700°C durante 3 h, com a exceção das amostras sintetizadas pelo método da moagem, e posteriormente a 1500°C (Marca *Termolab*, modelo *MLR*). Esta última compreende duas fases, onde a primeira é uma fase de aquecimento a uma taxa de 5°C min<sup>-1</sup> até atingir os 1500°C, o que perfaz um tempo de 5 h em rampa. Uma vez atingida a temperatura desejada, começa a segunda fase de calcinação onde se mantém a temperatura no patamar de 1500°C durante 3h. Para além do controlador do forno onde se realizaram as calcinações, também se utilizou um anel (Marca *Degussa*, modelo *PTCR-HTH*) durante as mesmas. A partir das medições efetuadas ao anel, é possível aferir a temperatura real atingida durante as calcinações. Deste modo, garante-se que os vários ensaios se encontram nas mesmas condições. Neste caso, obteve-se uma temperatura de anel de 1531°C, um valor muito próximo do desejado.

A Tabela 4.4 apresenta as amostras de cada percentagem de alumina e método de síntese, as temperaturas de calcinação e as respetivas nomenclaturas.

Tabela 4.4: Nomenclatura de cada amostra tendo em conta a percentagem de alumina, método de síntese e temperatura de calcinação.

Amostras	Temperatura de calcinação	
	700°C	1500°C
<b>3.4YSZ_SG</b>	3.4YSZ_SG_700°C	3.4YSZ_SG_1500°C
<b>3.4YSZ_3% Alumina_SG</b>	3.4YSZ_3%Alumina_SG_700°C	3.4YSZ_3%Alumina_SG_1500°C
<b>3.4YSZ_6% Alumina_SG</b>	3.4YSZ_6%Alumina_SG_700°C	3.4YSZ_6%Alumina_SG_1500°C
<b>3.4YSZ_10% Alumina_SG</b>	3.4YSZ_10%Alumina_SG_700°C	3.4YSZ_10%Alumina_SG_1500°C
<b>t-YSZ_BM</b>	—	t-YSZ_BM_1500°C
<b>t-YSZ_3% Alumina_BM</b>	—	t-YSZ_3%Alumina_BM_1500°C
<b>t-YSZ_6% Alumina_BM</b>	—	t-YSZ_6%Alumina_BM_1500°C

Saliente-se que o tratamento térmico intermédio (700°C) das partículas de zircónia estabilizada com ítria e reforçadas com alumina sintetizadas pelo método sol-gel, é feito de forma a obter a fase tetragonal da zircónia. No entanto, para se obter a fase  $\alpha$  da alumina, é necessária ainda a calcinação a 1500°C [1].

### 4.3 Compactação dos materiais compósitos

Para a realização dos testes mecânicos, as partículas sintetizadas pelo método sol-gel, em verde, foram prensadas na forma de pastilhas e posteriormente calcinadas a 1500°C, sem a etapa dos 700°C. Para cada pastilha foram utilizadas aproximadamente 0.35 g de material, prensadas uniaxialmente a 117.71 MPa ( $\approx 1.5$  toneladas) numa prensa (*Carver 4128CE*). As pastilhas em verde apresentaram 12.9 mm de diâmetro e 1.5 mm de espessura, e após a calcinação estas dimensões reduziram para 8.5 mm e 1.1 mm, respectivamente. De notar que após a calcinação a 1500°C, verificou-se um aumento de densidade das pastilhas, de  $1.63 \pm 0.14 \text{ g/cm}^3$  para  $5.55 \pm 0.54 \text{ g/cm}^3$ .

Relativamente aos compósitos sintetizados pela moagem, estes foram prensados uniaxialmente em verde a 156.93 MPa ( $\approx 2$  toneladas) e, posteriormente calcinados a 1500°C. Para as pastilhas em verde foi utilizado cerca de 0.6 g de material, e estas apresentaram 12.9 mm e 1.7 mm de diâmetro e espessura, respectivamente. Por sua vez, após a calcinação estas dimensões reduziram para 11.0 mm e 1.1 mm. Saliente-se que após a calcinação a 1500°C, se verificou um aumento de densidade das pastilhas, de  $2.84 \pm 0.16 \text{ g/cm}^3$  para  $5.51 \pm 0.24 \text{ g/cm}^3$ .

### 4.4 Envelhecimento dos compactos sinterizados

A fim de aferir o comportamento dos compósitos em meio fisiológico, as pastilhas foram envelhecidas em saliva artificial. A preparação da saliva artificial utilizada seguiu o procedimento descrito em [99] e a sua composição encontra-se apresentada na Tabela 4.5. A preparação da saliva artificial consistiu em adicionar todos os reagentes indicados na tabela em água destilada, sob agitação, até todos se mostrarem visivelmente dissolvidos. A montagem experimental utilizada para o envelhecimento das pastilhas foi a mesma da Figura 4.1. As pastilhas foram colocadas no balão de diluição com a saliva artificial, num banho de óleo a 134°C e aí se mantiveram durante 1 h [1].

## 4. Métodos Experimentais

---

Tabela 4.5: Composição da saliva artificial para 100 mL de água destilada.

Reagente	% mássica
Cloreto de sódio (NaCl) ≥99.0%, <i>Sigma-Aldrich</i>	0.168
Cloreto de potássio (KCl) +99%, <i>Acros Organics</i>	0.24
Cloreto de cálcio (CaCl <sub>2</sub> ) ≥96.0%, <i>Sigma-Aldrich</i>	0.03
Cloreto de magnésio (MgCl <sub>2</sub> ) ≥98%, <i>Sigma-Aldrich</i>	0.01
Ácido beta-glicerosfórico, sal disódico pentahidratado (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NaO <sub>6</sub> P.H <sub>2</sub> O), 98%, <i>Acros Organics</i>	0.068
Metilparabeno (HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) +99%, <i>Sigma-Aldrich</i>	0.36
Carboximetilcelulose (M.W. 90000 (DS=0,7), <i>Sigma-Aldrich</i> )	2
Água destilada	97.12

A nomenclatura utilizada para as pastilhas antes e após o envelhecimento segue a lógica das apresentadas na Tabela 4.4, com a indicação da letras P (pastilha) ou PE (pastilha envelhecida).

### 4.5 Métodos de análise morfológica e estrutural

Os métodos de microscopia eletrônica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy* - SEM), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* - EDS), análise elemental (*Elemental Analysis* - EA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – FTIR) e difração de raios-X (*X-Ray Diffraction* - XRD) foram aplicados aos compósitos em pó, em verde e após as calcinações a 700°C e 1500 °C. A EA não foi feita no estágio de 700°C. Com XRD e SEM/EDS foram ainda analisadas as pastilhas em verde e após a calcinação a 1500°C.

#### 4.5.1 Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)/ Energia dispersiva de raios-X (EDS)

A microscopia eletrônica de varrimento (SEM) é um dos métodos de caracterização mais versáteis para análise microestrutural de materiais sólidos. É possível obter informações rapidamente sobre a morfologia e topografia da amostra com grande resolução e ampliação. A identificação de elementos químicos na amostra também é possível quando se utiliza um espectrômetro EDS acoplado.

## 4.5 Métodos de análise morfológica e estrutural

O princípio de funcionamento do SEM, esquematizado na Figura 4.5, baseia-se na interação de um feixe de elétrons com a superfície da amostra a analisar, a qual permite obter uma imagem da mesma. A emissão do feixe de elétrons deve-se a uma fonte que opera mediante a aplicação de uma diferença de potencial (0,5 a 30 kV) que acelera os elétrons até à amostra [102, 103]. Durante este percurso, o feixe passa por três lentes eletromagnéticas, em que as primeiras duas colimam o feixe, e a terceira objetiva, atua no sentido de reduzir aberrações resultantes da deflexão não ideal. Dentro da objetiva existem as bobinas defletoras, que são alimentadas por uma unidade de varrimento e fazem com que o feixe explore a superfície da amostra sequencialmente [104].

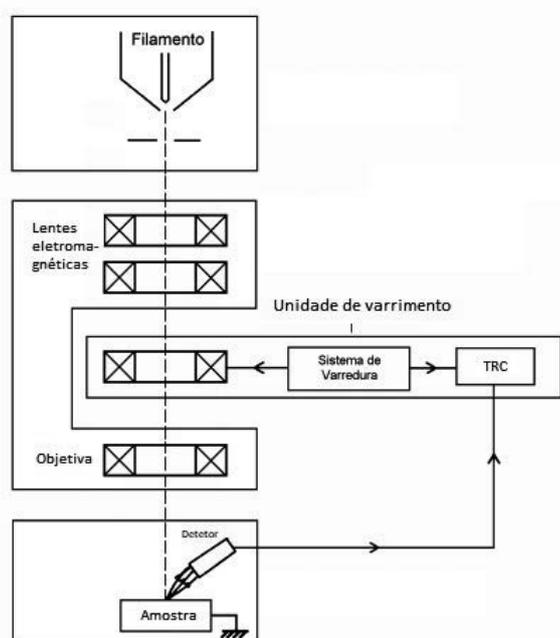


Figura 4.5: Esquema do princípio de funcionamento de um SEM (Adaptado de [104]).

A interação dos elétrons primários com a amostra origina a emissão de elétrons secundários (ES), elétrons retrodifundidos (ER), raios-X característicos, fótons, elétrons Auger, *etc.* Porém, de entre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são elétrons secundários e/ou dos elétrons retrodifundidos. Os ES são gerados quando há uma perda de energia cinética dos elétrons primários para os átomos da amostra, emitindo assim elétrons secundários de energia inferior a 50 eV (dispersão não elástica). No que concerne aos ER, estes são provenientes de uma dispersão elástica dos elétrons primários, a qual afeta a sua trajetória, sem alterar a sua energia cinética. Estes, possuem energia que varia entre 50 eV e o valor da energia do feixe [102–104]. Saliente-se que os ES oferecem uma melhor resolução espacial, e também melhor observação da topografia da amostra, enquanto que os ER oferecem informação sobre o número atómico do elemento

## 4. Métodos Experimentais

---

da amostra envolvido na dispersão elástica, uma vez que quanto maior for o seu número atômico, maior será a probabilidade das colisões elásticas e, por sua vez, maior será o número de ER [102].

Durante a observação em SEM deve manter-se todo o sistema em vácuo, incluindo a câmara onde se encontra a amostra, para garantir que os elétrons interagem apenas com a mesma e não com os átomos presentes na atmosfera. Quando a amostra tem uma baixa condutividade elétrica, cobre-se a mesma com uma camada nanométrica de uma liga de ouro-paládio. Caso contrário, os elétrons acumular-se-iam na superfície da amostra causando brilho excessivo e impossibilitando uma análise conclusiva. Porém, este procedimento não foi necessário com as amostras deste trabalho.

Pode ser adaptado no SEM um detetor de raios-X, permitindo a realização da análise EDS, através da qual é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição química da amostra na região de incidência do feixe de elétrons [104]. Tal como os ES, também os raios-X característicos provêm de colisões não elásticas. Estes são emitidos quando o feixe incidente arranca um elétron presente nas orbitais internas dos átomos da amostra, originando uma lacuna e deixando o átomo num estado excitado de elevada energia. O átomo retorna instantaneamente ao seu estado fundamental quando um dos seus elétrons das camadas mais externas preenche essa lacuna, com a emissão de energia característica da transição ocorrida entre os níveis de elétrons [102].

Neste trabalho, utilizou-se um equipamento *TESCAN VEGA3*, com uma voltagem de 20kV, usando-se também o espectrómetro EDS para análise da composição elemental da amostra.

### 4.5.2 Análise elemental (EA)

A análise elemental é um ramo da química analítica que tem como propósito identificar os elementos que compõem uma amostra de material orgânico ou inorgânico, quando esta é feita qualitativamente, ou determinar as percentagens mássicas de elementos de interesse (C, H, N, S e/ou O).

Numa análise elemental qualitativa, realizam-se reações de decomposição e testes padronizados para identificar os compostos que constituem a amostra. Deste modo, pode-se tratar a amostra com reagentes capazes de produzir compostos ou despoletar efeitos que, ao serem identificados pela cor, solubilidade, pontos de fusão e/ou ebulição, é possível aferir elementos pré-existentes na amostra.

Neste trabalho usou-se a análise quantitativa do carbono, hidrogénio, nitrogénio e enxofre, que são elementos residuais que se encontram inevitavelmente presentes nas amostras, com o objetivo de avaliar a pureza das mesmas. O equipamento utilizado para a quantificação dos elementos de interesse foi o *EA 1108 CHNS-O*, da *Fisons Instruments*,

e utilizou-se aproximadamente 10 mg de cada amostra.

A quantificação de C, H, N e S baseia-se no método de Pregl-Dumas esquematizado na Figura 4.6. Segundo este procedimento, as amostras sólidas são primeiramente colocadas no interior de cápsulas de estanho, que são por sua vez introduzidas no amostrador automático. De seguida, ocorre a purificação do sistema com hélio durante 90 segundos, seguido de uma descarga de oxigénio, durante 30 segundos, para intensificar a combustão. Na câmara de combustão, a uma temperatura de aproximadamente 1000°C, a amostra e a cápsula fundem e o estanho despoleta uma reação violenta de combustão (*flash*). Assim, o elemento carbono é convertido em dióxido de carbono, o hidrogénio em água, o azoto em azoto gasoso e/ou óxido de nitrogénio, e o enxofre em dióxido de enxofre. Se estiverem ainda presentes elementos como o cloro, este irá ser convertido em cloreto de hidrogénio. Posteriormente, os produtos desta combustão passam por um processo de oxidação/redução, para completar o estágio de oxidação, numa primeira fase, e depois para remover o oxigénio que não foi consumido e converter os óxidos de nitrogénio em azoto no estado gasoso. A deteção destes produtos é feita através de uma coluna de cromatografia gasosa (CG) seguida de um detetor de condutividade térmica (DCT). Este último gera um sinal proporcional à massa dos elementos, que correspondem às quantidades de C, H, N e S presentes na amostra [105, 106].

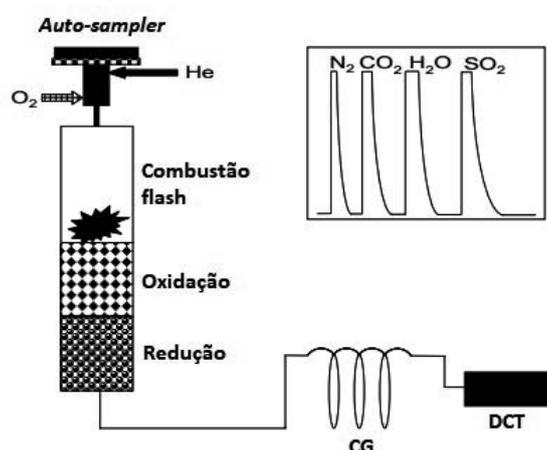


Figura 4.6: Esquema do princípio de funcionamento da deteção de C, H, N e S por análise elemental (Adaptado de [105]).

### 4.5.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é um método de espectroscopia onde a radiação infravermelha passa através da amostra em estudo. Parte da radiação é absorvida pela amostra, e a outra parte que é transmitida permite a construção

## 4. Métodos Experimentais

do espectro de transmitância da mesma, que funciona como uma impressão digital molecular. Ou seja, cada amostra diferente contém uma combinação única de ligações químicas entre os átomos constituintes e absorções características no infravermelho [107].

Tal como se encontra representado na Figura 4.7, a radiação infravermelha é emitida pela fonte, semelhante a um corpo negro, que por sua vez passa por uma abertura que controla a quantidade de energia que chega à amostra. O feixe de seguida entra para o interferómetro de Michelson que produz um sinal que codifica todas as frequências do infravermelho. O interferómetro incorpora um divisor de luz que separa o feixe em dois fazendo com que 50% da luz seja transmitida para um espelho fixo e o restante seja refratado para um espelho em movimento. Ambos os feixes tornam ao divisor, cada um pelo seu caminho ótico. O feixe incide então na amostra onde é transmitido através dela, ou refletido na sua superfície, dependendo do tipo de análise. Nesta etapa são absorvidas as frequências específicas de energia, características de cada amostra [107]. Torna-se então possível obter um interferograma, por variação da retardação (diferença entre o comprimento dos caminhos óticos no interferómetro) e por captura do sinal no detetor para vários valores da mesma [108, 109]. O sinal medido (interferograma) é posteriormente processado num computador onde se implementa a transformada de Fourier, para se obter o espectro de transmitância da amostra.

Os picos de absorção correspondem às frequências de vibração das ligações dos átomos da amostra, as quais são específicas para cada ligação, em função da força da ligação, massa dos átomos, ângulos, envolvente química, *etc.* Para que uma ligação dê origem a picos no espectro de IV é necessário que a absorção de radiação dê origem a uma alteração do momento dipolar da molécula/composto. A intensidade dos picos dá-nos ainda uma indicação aproximada da quantidade relativa de um determinado grupo químico presente na amostra [108].

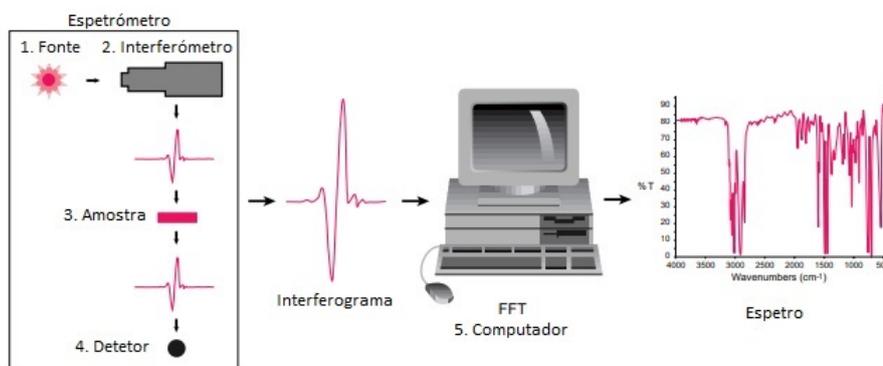


Figura 4.7: Esquema do princípio de funcionamento do FTIR (Adaptado de [107]).

O método *standard* para preparar amostras sólidas para o FTIR consiste em mistu-

rar KBr (brometo de potássio), previamente moído e seco, e amostra, numa proporção de 1:100 mg [109]. Os pós foram misturados e moídos num almofariz, até mistura homogênea com o KBr, colocados numa estufa a 60°C durante algumas horas, para remover a humidade residual. De modo a eliminar o sinal de fundo (ambiente de análise), foi ainda preparado um branco, apenas com KBr, cujo espectro foi posteriormente subtraído aos espectros com KBr e amostra. Após a secagem, os pós foram prensados numa prensa hidráulica para se obter uma pastilha translúcida em cada caso.

As pastilhas foram analisadas num equipamento da marca *Jasco*, modelo *FT/IR 4200*. Para a obtenção do espectro, utilizaram-se 128 *scans*, uma resolução de 4.0 cm<sup>-1</sup> e uma faixa de número de onda que varia entre 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Os espectros obtidos através do FTIR foram interpretados recorrendo a tabelas de correlação, onde é possível identificar os grupos funcionais através dos seus números de onda de absorção característicos.

### 4.5.4 Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos.

Consiste num fenómeno de interação entre um feixe de raios-X monocromático (com um comprimento de onda específico) e os átomos constituintes da amostra a analisar. A incidência de um raio-X num átomo conduz a espalhamento coerente da radiação X, que acontece quando o comprimento de onda da radiação incidente é da mesma ordem de grandeza da distância interplanar da rede cristalina da amostra. E ainda, os raios-X difratados estão em fase entre si (interferência construtiva) apenas para determinados ângulos de incidência do feixe, dependendo da distância entre os planos cristalinos de cada material. Considerando o material cristalino, representado na Figura 4.8, onde os átomos se encontram organizados periodicamente no espaço, a condição de difração coerente ou interferência construtiva é expressa pela lei de Bragg (Equação 4.1) [110, 111]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (4.1)$$

Onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente,  $n$  é um número inteiro que representa a ordem da difração,  $d_{hkl}$  é a distância interplanar para o conjunto de planos  $hkl$  (índices de Miller) e  $\theta$  o ângulo entre os raios-X incidentes e os planos cristalinos [111].

## 4. Métodos Experimentais

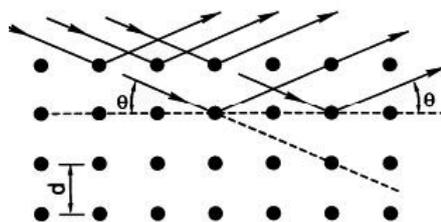


Figura 4.8: Esquema da difração numa amostra cristalina, ilustrando a lei de Bragg (Adaptado de [111]).

A fonte de raios-X (comprimento de onda entre 0.05 e 0.25 nm) utilizada neste método consiste num tubo de raios catódicos no qual é aquecido um filamento de tungstênio e aplicada uma diferença de potencial, de aproximadamente 30-40 V, entre este e o alvo, neste caso o cobre. No entanto, o feixe monocromático é obtido através do uso de um filtro de níquel, que seleciona a radiação com um único comprimento de onda, o mais intenso, o  $K_{\alpha}$ . Tal como se encontra exemplificado na Figura 4.9, os raios-X gerados pela fonte atravessam a fenda Soller (colimadores paralelos), a fenda de divergência, irradiando assim a superfície da amostra. Por sua vez, os raios-X difratados, convergem para a fenda recetora, passam novamente por colimadores e pela fenda de espalhamento, chegando finalmente ao detetor [111, 112].

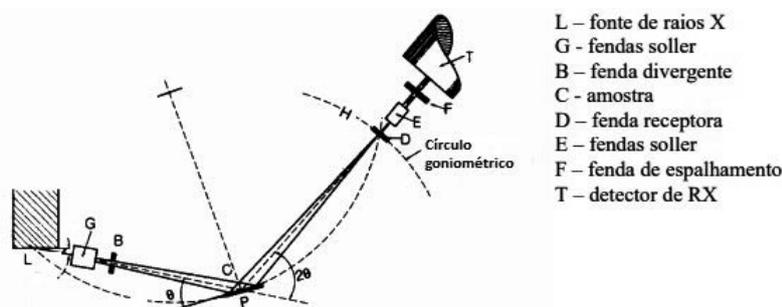


Figura 4.9: Esquema do funcionamento básico de um difratômetro de raios-X (Adaptado de [111]).

O método utilizado neste estudo foi o método dos pó, aplicável a materiais policristalinos, no qual a amostra consiste num pó. Assim sendo, os cristais constituintes da amostra encontram-se dispostos aleatoriamente, ocorrendo todas as orientações possíveis dos planos cristalográficos que contribuem para a difração. A geometria utilizada para este método foi a de Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ , isto é, rodando a amostra de um ângulo  $\theta$ , o detetor acompanha rodando de um ângulo  $2\theta$ , respeitando-se sempre a condição de Bragg [91, 111].

O resultado é expresso num difratograma de intensidade do feixe difratado em função do ângulo  $2\theta$ . Os picos de difração aí presentes são caracterizados em posição, intensidade e forma. Os picos do difratograma são produzidos quando, para um valor de

$2\theta$ , um conjunto de planos cristalográficos com índices de Miller  $hkl$  e com distância inter-planar ( $d$ ) satisfazem a lei de Bragg. Assim sendo, a partir da posição dos picos, é possível identificar as fases cristalinas presentes na amostra, bem como obter os valores dos parâmetros de rede. Estes últimos avaliam-se a partir dos índices de Miller e dos valores de  $d$ , usando fórmulas quadráticas. Saliente-se que a identificação das fases realiza-se recorrendo aos resultados tabelados nas fichas PDF (*Powder Diffraction File*), onde a partir da intensidade relativa dos picos e das suas posições é possível fazer uma pesquisa das fases prováveis [91, 111]. Os parâmetros de rede foram obtidos com a ajuda do programa *TOPAS* distribuído pela *Bruker*.

Geralmente a intensidade dos picos está relacionada com o número de cristalites que estão em condições da difração de Bragg, em relação ao feixe incidente. Cada pico possui diferentes intensidades uma vez que, diferentes planos cristalográficos (definidos por  $hkl$ ) possuem diferentes densidades de átomos e eletrões, fazendo com que as intensidades das radiações difratadas sejam distintas. A partir da intensidade dos picos de difração é possível realizar uma quantificação das diferentes fases cristalinas presentes nas amostras. Este procedimento foi realizado neste trabalho recorrendo ao método Rietveld com o programa *FULLPROF* [91, 110].

A forma dos picos permite-nos distinguir materiais no estado amorfo (o que ocorreu nos materiais sem calcinação) e no estado cristalino (após a calcinação a  $700^{\circ}\text{C}$  e a  $1500^{\circ}\text{C}$ ). Isto é, quando os picos são muito largos, quase inexistentes, indica que estamos perante um material amorfo, o qual não apresenta organização espacial de longo alcance dos seus átomos. A partir da largura dos picos é ainda possível determinar o tamanho médio das cristalites ( $D$ ) a partir da equação de Scherrer (Equação 4.2) [91, 111]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4.2)$$

Onde  $K$  se trata de uma constante que depende da forma das partículas e normalmente usa-se 0.9 como valor de referência para partículas de forma desconhecida.  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética,  $\beta$  é o valor de largura a meia altura do pico mais intenso (em termos de  $2\theta$  medido em radianos). E, por último,  $\theta$  representa o ângulo de difração. Foi usado o programa *TOPAS* para a determinação do tamanho médio das cristalites.

O equipamento utilizado para a realização da difração de raios-X é da marca *Bruker 8D-Advance*, tendo-se usado radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0,154184$  nm) filtrada com folha de níquel. A aquisição foi feita na gama de  $2\theta$  de  $20^{\circ}$  a  $120^{\circ}$ , com um passo de  $0.03^{\circ}$  e um tempo de aquisição de 5 s por passo.

### 4.6 Métodos de estudo das propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas definem o comportamento dos materiais quando sujeitos a cargas mecânicas e são dependentes da microestrutura dos mesmos. Deste modo, partindo do estudo das propriedades mecânicas é possível verificar se os materiais são apropriados, ou não, para aplicações dentárias. Para tal, os corpos de prova utilizados foram os compactos calcinados, antes e após o envelhecimento, e os testes executados foram o de microdureza de Vickers, a resistência à abrasão e tenacidade à fratura. No entanto, não foi possível concluir com sucesso este último uma vez que os compósitos apresentam uma estrutura muito grosseira e a dimensão da indentação é igual ou inferior ao tamanho das partículas. Deste modo, o valor de tenacidade à fratura obtido, para uma carga de 98 N, durante 15 segundos, seria característico da partícula onde a indentação foi executada, e não relativo ao compósito como um todo. Também se testaram cargas superiores, como 196 e 294 N, mas neste caso, apesar da dimensão da indentação ser superior, são geradas fissuras para além das fissuras de Palmquist.

Realizou-se então o teste da riscagem, que é uma técnica utilizada na área da odontologia para prever o comportamento das restaurações dentárias à abrasão e fratura. É um teste muito completo a partir do qual é ainda possível tirar conclusões acerca da tenacidade à fratura dos compósitos. A utilização deste teste foi mencionada por Chavali *et al.* [113] para avaliar a aspereza de compósitos à base de zircónia, uma vez que esta facilita a acumulação de placa bacteriana.

Para a realização dos testes mecânicos, as pastilhas foram cobertas, num molde cilíndrico, por uma solução feita de resina acrílica (Marca *Varikreer*) em pó e resina líquida como se mostra na Figura 4.10, e deixou-se curar esta durante 20 minutos.



Figura 4.10: Aparência das pastilhas incorporadas na resina, num molde cilíndrico.

As pastilhas, uma vez incrustadas na resina curada, foram polidas, com a ajuda do equipamento da marca *Struers* e modelo *LaboPol-5*, com as lixas abrasivas desde a mais

grossa para a mais fina, pela sequência 320, 600, 1000, 2000, da marca *Buehler* e por último, uma de diamante.

### 4.6.1 Microdureza de Vickers

A dureza é uma propriedade característica de cada material sólido e está relacionada com a estrutura atômica do mesmo e natureza da sua ligação química. Expressa a capacidade desse material resistir à deformação plástica (irreversível) por aplicação de uma carga, estaticamente. Os testes de dureza não são destrutivos [114].

Os ensaios de dureza, dependendo da forma como são realizados, classificam-se em: dureza por risco (dureza de Mohs), dureza dinâmica ou por ressalto (dureza de Shore) e dureza por indentação. Na dureza por indentação, destacam-se pela sua relevância a nível industrial, o ensaio de Brinell (indentador em forma esférica, unidades HB), Rockwell (indentador cônico, unidades HR) e Vickers, que foi o ensaio realizado neste trabalho e que se encontra representado na Figura 4.11 [114, 115].

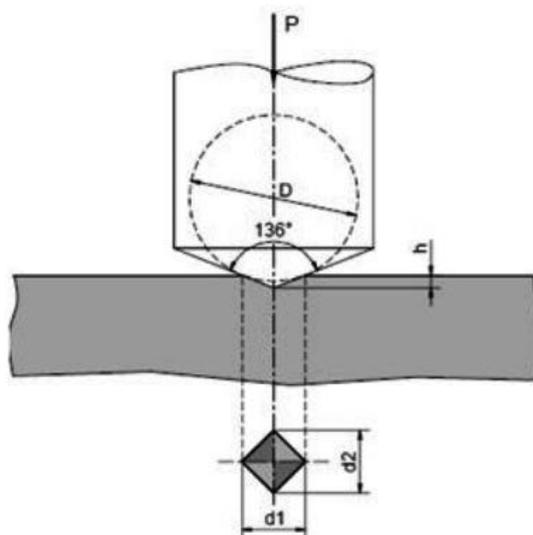


Figura 4.11: Esquema representativo do ensaio de dureza de Vickers (Retirado de [115]).

A dureza subdivide-se ainda em nanodureza (força até 1 N), microdureza (entre 1 e 10 N) e macrodureza (força superior a 10 N), dependendo da carga aplicada ao indentador. Saliente-se que o ensaio realizado neste trabalho é o de microdureza, uma vez que a carga aplicada é de 1 kg [114].

O indentador utilizado no ensaio da dureza de Vickers é de diamante, na forma de pirâmide quadrangular. O ângulo entre as faces opostas da pirâmide é de  $136^\circ$  e a dureza é calculada a partir do quociente entre a carga aplicada ( $P$ ) e a área de contacto ( $A$ ) da indentação (Equação 4.3) [91, 115].

## 4. Métodos Experimentais

---

$$HV = \frac{P}{A} = \frac{\frac{P}{1}}{\frac{d^2}{2\sin(136^\circ)/2}} = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad (4.3)$$

Onde  $P$  é a carga da indentação, em kg,  $d$  o tamanho médio, em mm, das diagonais da impressão  $((d_1 + d_2)/2)$ .

Para uma melhor análise dos resultados obtidos de microdureza, apresenta-se de seguida a equação de Hall-Petch que relaciona a dureza ( $H$ ) com o tamanho de grão ( $d$ ) (Equação 4.4) [116]. De acordo com a equação, quanto menor for o tamanho de grão, maior será a dureza do material.

$$H = H_0 + K_h d^{-1/2} \quad (4.4)$$

onde  $H_0$  e  $K_h$  são constantes características do material.

Para se obter um valor de dureza de Vickers o mais exato possível, é necessário ter em consideração alguns aspetos. A superfície da amostra em estudo deve estar devidamente polida. Não se deve tocar na mesa onde se encontra o instrumento durante as indentações para evitar vibrações que podem comprometer o teste. A distância entre o centro da indentação e o bordo da peça deve ser, pelo menos, o dobro da diagonal e a distância entre os centros de duas indentações consecutivas deve ser três vezes a diagonal da base da indentação [115].

A microdureza de Vickers foi realizada com um instrumento da marca *Struers*, modelo *Duramin*, equipado com um indentador de diamante em forma de pirâmide. Para o cálculo da dureza, o material foi indentado em vinte pontos diferentes, uma vez que também se pretende avaliar a homogeneidade da propriedade no material. A escolha deste número de indentações teve por base o conhecimento próprio do tamanho de partícula, que era superior ao esperado. A carga e o tempo de carga foram, respetivamente, 1 kg e 15 segundos.

### 4.6.2 Riscagem

O ensaio de riscagem (*"scratching"*), aliado ao ensaio de indentação estática, permite obter um maior entendimento acerca dos mecanismos de remoção de material e da morfologia dos danos causados, nomeadamente em materiais frágeis como os cerâmicos. Enquanto que na determinação da dureza, o resultado de um teste de indentação estático envolve apenas a aplicação de uma carga segundo uma direção normal ao material em estudo, no ensaio de riscagem essa carga é aplicada segundo a direção normal mas move-se. A carga aplicada normalmente à superfície da amostra, quando se move, induz a

## 4.6 Métodos de estudo das propriedades mecânicas

combinação de uma força normal ( $L_N$ ) e tangencial ( $L_T$ ), produzindo um risco à superfície da mesma [117].

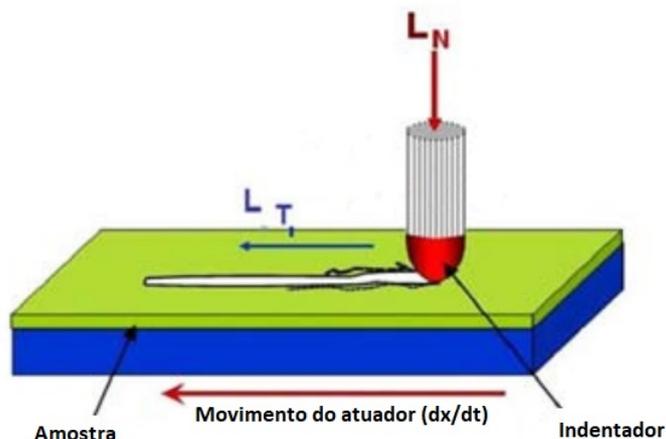


Figura 4.12: Esquema representativo do ensaio de riscagem (Adaptado de [117]).

A figura 4.12 representa o funcionamento básico de um atuador. Este consiste num sistema com mola, de constante elástica conhecida, responsável pelo eixo  $z$ , com o indetador. Ao mesmo tempo que este carrega a amostra, desliza no plano  $xy$  numa plataforma que suporta a amostra a testar. O indetador é dotado de um sensor piezoelétrico de três eixos que mede a força na direção normal e tangencial. A partir dos valores de  $L_T$  e  $L_N$  é possível avaliar o atrito, através da divisão dos primeiros pelos segundos. Saliente-se que quanto maior for a flutuação do atrito (fricção), maior será o arrancamento lateral [117].

A partir dos resultados obtidos com este ensaio, é possível determinar o comportamento dos materiais à abrasão. A baixa resistência à abrasão dos materiais cerâmicos influencia negativamente a parte estética e produz efeitos de descoloração e remoção de material. Para além disto, as zonas de remoção de material e as fissuras nele formadas são muito propícias para acumulação de resíduos [117].

Apesar de não ter sido possível realizar o teste de tenacidade à fratura, de maneira a obter o valor exato para cada amostra, a partir dos resultados obtidos com a riscagem é possível aferir a tenacidade, ainda que de uma forma comparativa. A partir da observação dos riscos (perfis de riscagem) formados em cada amostra, pode-se identificar aquela que sofre uma maior quantidade de arrancamentos laterais, identificando-se essa como a menos tenaz.

Para este ensaio, foi utilizado um equipamento de marca *Mikron (VCE 500)*, com indetador de carboneto de tungsténio de forma cónica. O indetador possui um sensor que, uma vez ligado a um osciloscópio (*Pico technology*), permite obter no computador os valores de tensão normal e tangencial. De início definem-se algumas variáveis

#### 4. Métodos Experimentais

---

no equipamento, tais como as coordenadas do ponto inicial, velocidade do atuador, e os valores 294.52 N/V e 146.85 N/V para os parâmetros de força normal e tangencial, respectivamente. Com os valores de tensão adquiridos pelo osciloscópio e com estes dois parâmetros, é possível extrapolar facilmente o comportamento das forças tangencial e normal com o tempo. Os perfis de riscagem foram obtidos com o instrumento *Surftest*, modelo *SJ-500*.

# 5

## **Resultados e discussão**

## 5. Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados da caracterização química e estrutural dos materiais compósitos, em verde e após as calcinações, e respectiva discussão dos mesmos. Depois, seguem-se os resultados dos testes mecânicos realizados aos compactos calcinados a 1500°C. Os primeiros resultados a serem apresentados são para as amostras sintetizadas pelo método sol-gel, e depois para a moagem a alta energia.

### 5.1 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos com o método sol-gel

#### 5.1.1 Compósitos na forma granular

- EDS

A EDS foi uma técnica preliminar realizada a todas as amostras em verde, que determina pontualmente a composição das amostras de maneira a descartar as amostras contaminadas. Porém, trata-se de uma análise que depende bastante da zona analisada. Os resultados encontram-se representados na Figura 5.1.

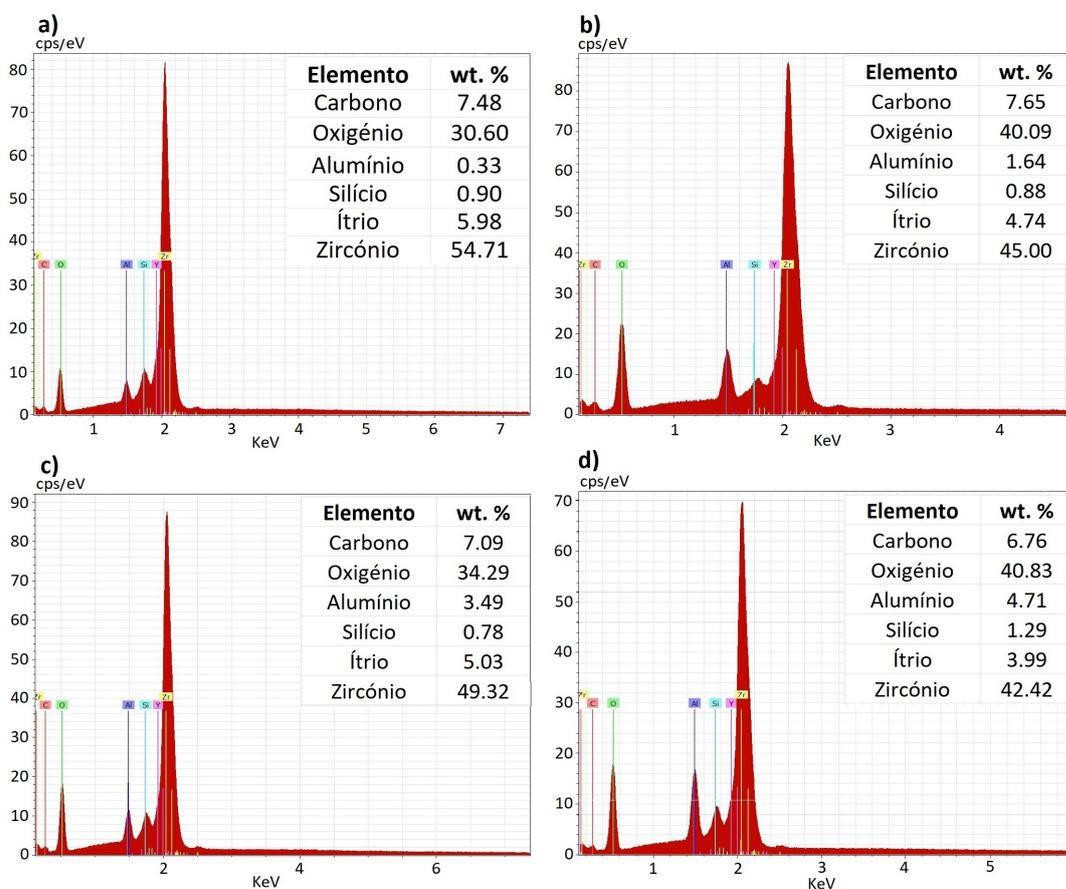


Figura 5.1: EDS das partículas de a) 3.4YSZ\_SG, b) 3.4YSZ\_3%Alumina\_SG, c) 3.4YSZ\_6%Alumina\_SG e d) 3.4YSZ\_10%Alumina\_SG.

## 5.1 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos com o método sol-gel

---

Os resultados da EDS presentes na Figura 5.1 são exemplos de resultados obtidos para amostras em verde não contaminadas, de cada concentração de alumina. Esta análise garante que as técnicas de caracterização são realizadas às amostras livres de qualquer contaminação.

Os elementos zircónio, ítrio, alumínio e oxigénio, identificados na EDS, foram de encontro ao esperado uma vez que os percursos utilizados nas sínteses os apresentam na sua constituição. Apesar da percentagem de zircónio quantificada na amostra com 6% de alumina ser superior à amostra com 3%, este acontecimento deve-se ao facto da deteção de oxigénio ter sido superior para esta última. A amostra 3.4YSZ\_SG apresenta uma pequena percentagem de alumínio que se deve ao facto do vidro constituinte do reator de síntese e do almofariz apresentar Si e Al, derivado de contaminação com sínteses anteriores. Este facto explica também a quantificação do elemento silício em todas as amostras. No entanto a quantificação do silício mostrou-se sempre num teor  $\approx 1$  wt.%, pelo que não se considera que as amostras estejam contaminadas. A quantidade de alumínio é superior para a amostra 3.4YSZ\_10%Alumina\_SG, que é a que apresenta maior concentração de alumina.

O elemento carbono apresenta uma percentagem elevada, apesar de não serem utilizados compostos com carbono em qualquer etapa da síntese. A sua presença é inevitável devido à sua existência no ambiente e no próprio instrumento de análise.

A partir dos mapas de EDS presentes na Figura 5.2, é possível ainda observar que a distribuição dos elementos zircónio, ítrio e alumínio nas amostras.

## 5. Resultados e discussão

---

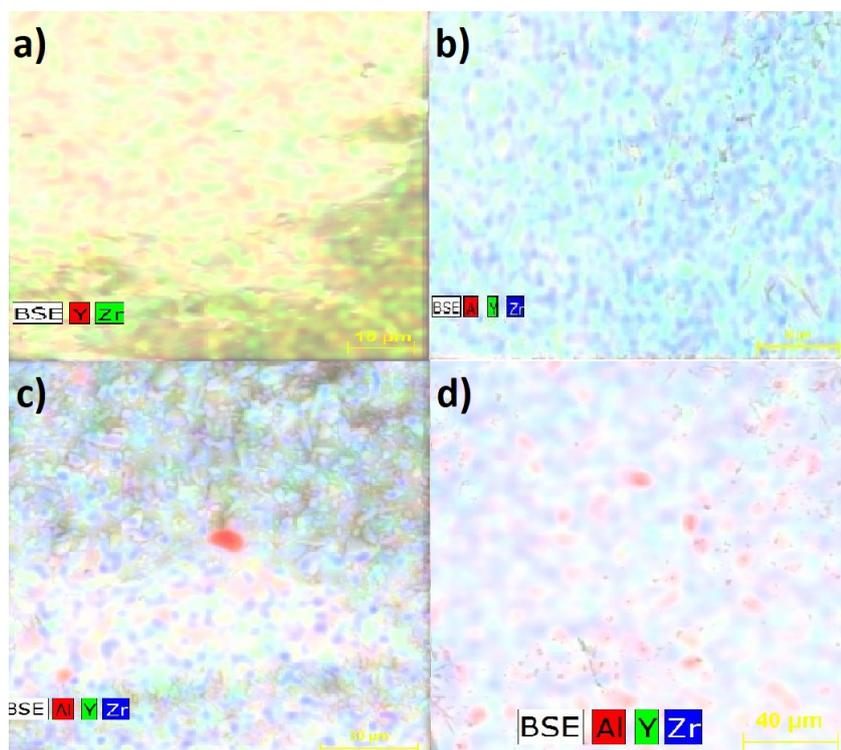


Figura 5.2: Mapas de EDS das partículas de a) 3.4YSZ\_SG, b) 3.4YSZ\_3%Alumina\_SG, c) 3.4YSZ\_6%Alumina\_SG e d) 3.4YSZ\_10%Alumina\_SG.

Tal como é possível verificar na Figura 5.2, os elementos encontram-se distribuídos uniformemente em todas as amostras. Os mapas de EDS foram ainda obtidos para as amostras calcinadas mas o resultado é similar ao das amostras em verde. Nas Figuras 5.2 c) e d) são perceptíveis alguns pontos mais intensos a vermelho, que representam locais com uma maior concentração de alumina, que não ficou bem dissolvida na matriz de YSZ.

- SEM

Nas Figuras que se seguem (5.3-5.6) encontram-se as micrografias obtidas por SEM das amostras sem tratamento térmico.

## 5.1 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos com o método sol-gel

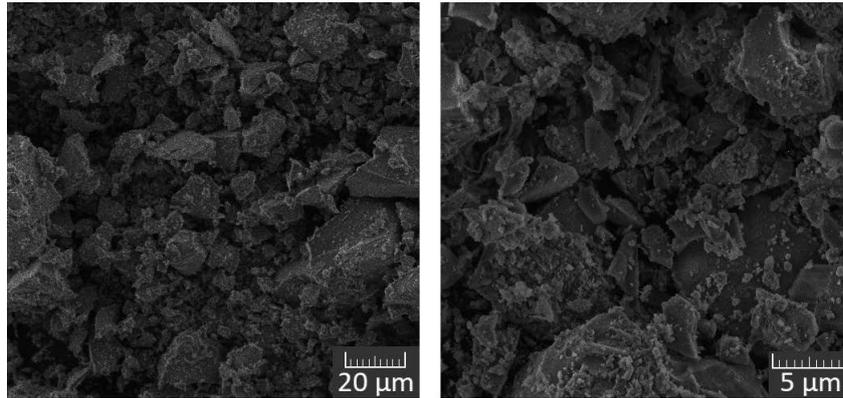


Figura 5.3: Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda) e 5000x (à direita) da amostra 3.4YSZ\_SG.

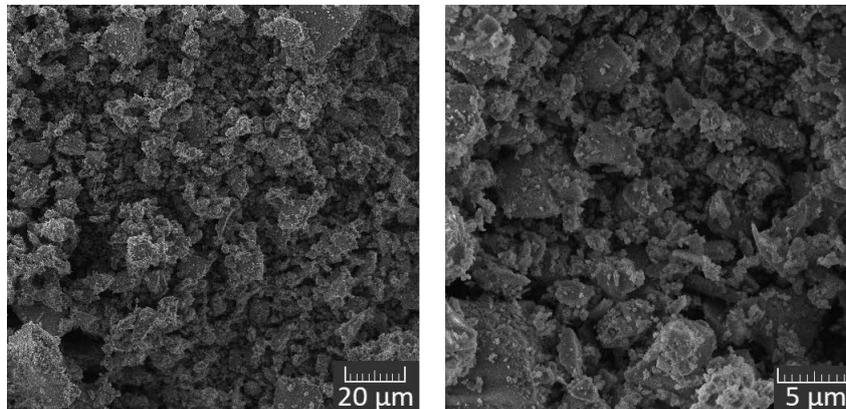


Figura 5.4: Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda) e 5000x (à direita) da amostra 3.4YSZ\_3%Alumina\_SG.

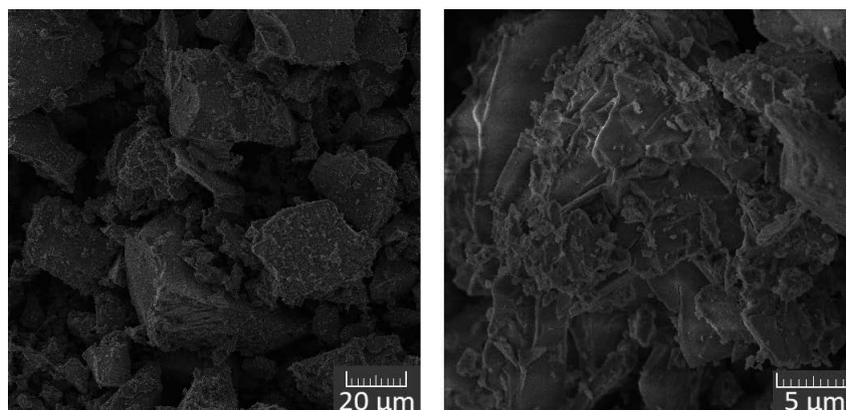


Figura 5.5: Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda) e 5000x (à direita) da amostra 3.4YSZ\_6%Alumina\_SG.

## 5. Resultados e discussão

---

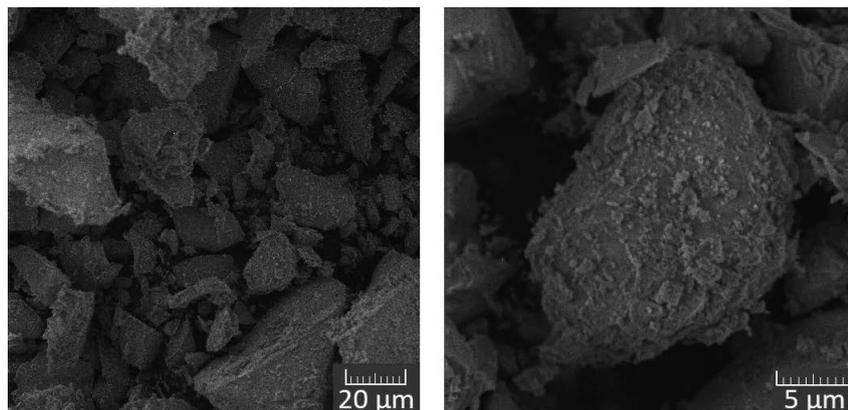


Figura 5.6: Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda) e 5000x (à direita) da amostra 3.4YSZ\_10%Alumina\_SG.

A partir das micrografias apresentadas anteriormente é possível verificar que as partículas das amostras sem tratamento térmico se ligam entre si para formar agregados. Nas imagens obtidas com a ampliação de 5000x é possível observar que para além de agregados de partículas, existem ainda partículas de menores dimensões. Assim, de um modo geral todas as amostras possuem partículas de dimensão variável.

No entanto, as amostras sem e com 3% de alumina aparentam formar agregados de menor dimensão, enquanto que para as amostras com 6% e 10% os agregados de partículas têm dimensões superiores. Entre as amostras com 6% e 10% de alumina, a quantidade de alumina não provoca alterações perceptíveis no aspeto e dimensão dos agregados. Relativamente às amostras sem e com 3%, é possível observar que esta última tem um aspeto mais homogêneo onde as partículas formam agregados muito pequenos.

De seguida, encontram-se representadas as micrografias (Figuras 5.7-5.10) obtidas para as amostras após a calcinação a 700°C.

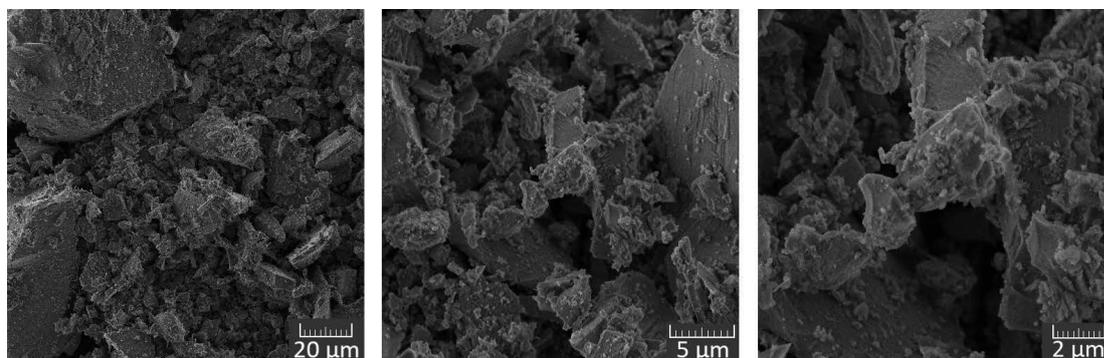


Figura 5.7: Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 10000x (à direita) da amostra 3.4YSZ\_SG\_700°C.

## 5.1 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos com o método sol-gel

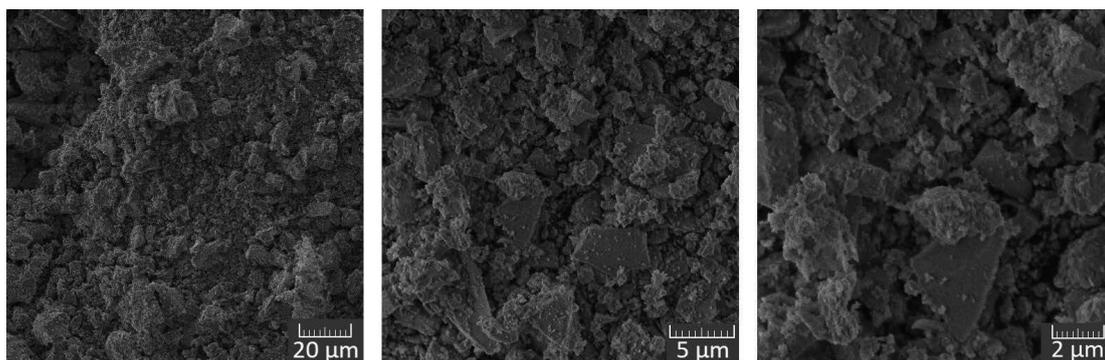


Figura 5.8: Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 10000x (à direita) da amostra 3.4YSZ\_3%Alumina\_SG\_700°C.

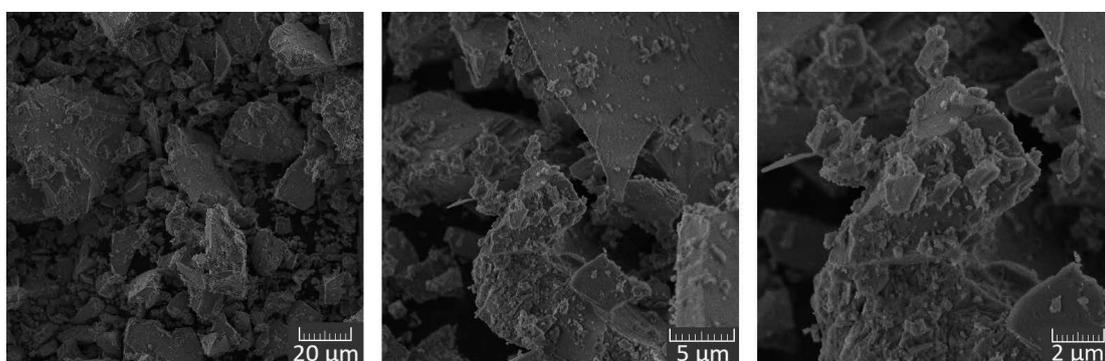


Figura 5.9: Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 10000x (à direita) da amostra 3.4YSZ\_6%Alumina\_SG\_700°C.

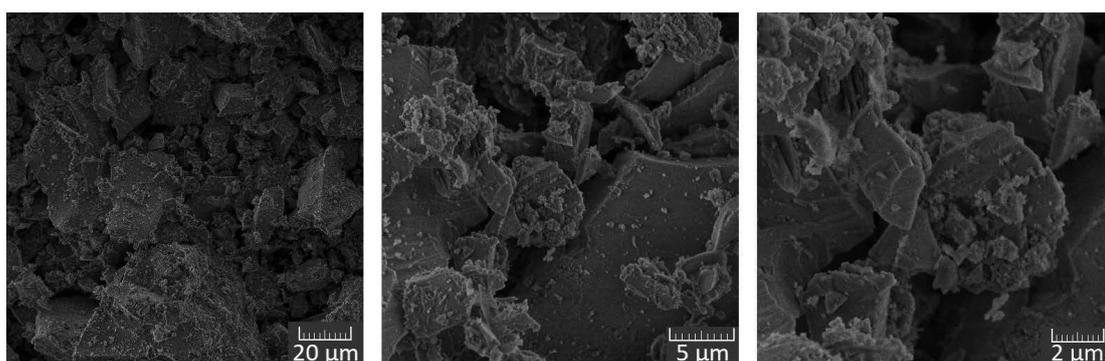


Figura 5.10: Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 10000x (à direita) da amostra 3.4YSZ\_10%Alumina\_SG\_700°C.

As amostras calcinadas a 700°C, de um modo geral, encontram-se mais aglomeradas do que as amostras sem tratamento térmico. Apesar desta aglomeração não ser muito notória nas imagens, detetou-se uma diminuição de volume dos pós. A amostra com 3% de alumina, apesar de se encontrar com mais aglomerados, após esta calcinação, continua a ser a que contém aglomerados de menores dimensões. A densificação dos aglomera-

## 5. Resultados e discussão

---

dos em todas as amostras, conduziu a uma redução bastante notória de volume após a calcinação a 700°C.

As amostras foram posteriormente calcinadas a 1500°C e as micrografias resultantes encontram-se nas figuras 5.11-5.14. De modo a obter uma melhor percepção da constituição dos aglomerados de partículas, para além das ampliações anteriormente usadas, selecionou-se ainda uma ampliação superior (25000x).

Saliente-se que alguns dos tamanhos observados são da mesma ordem de grandeza que o tamanho das cristalites mas em geral existe aglomeração das mesmas. Com base nestes resultados, iremos designar os aglomerados por grãos.

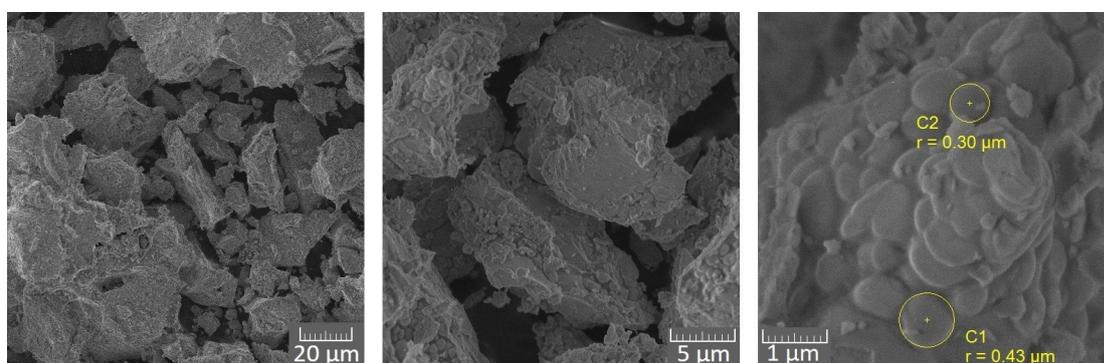


Figura 5.11: Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 25000x (à direita) da amostra 3.4YSZ\_SG\_1500°C.

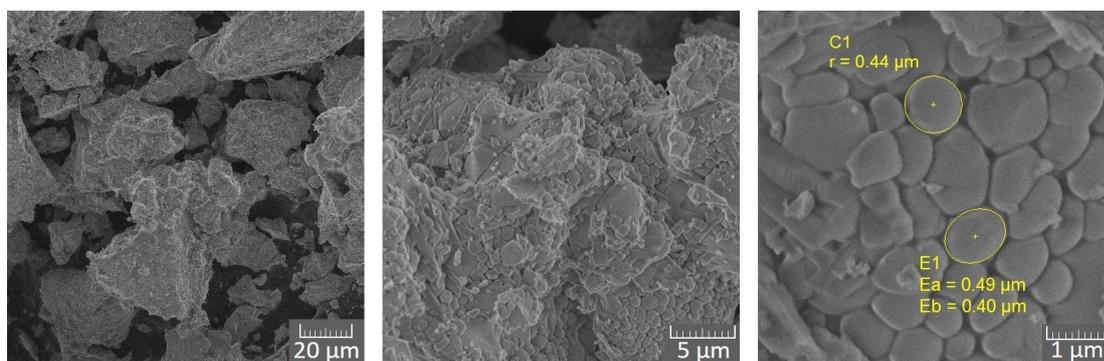


Figura 5.12: Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 25000x (à direita) da amostra 3.4YSZ\_3%Alumina\_SG\_1500°C.

## 5.1 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos com o método sol-gel

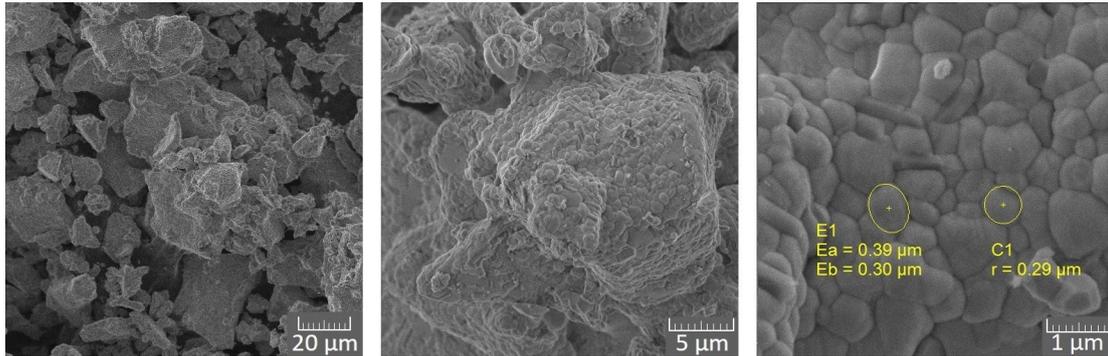


Figura 5.13: Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 25000x (à direita) da amostra 3.4YSZ\_6%Alumina.SG\_1500°C.

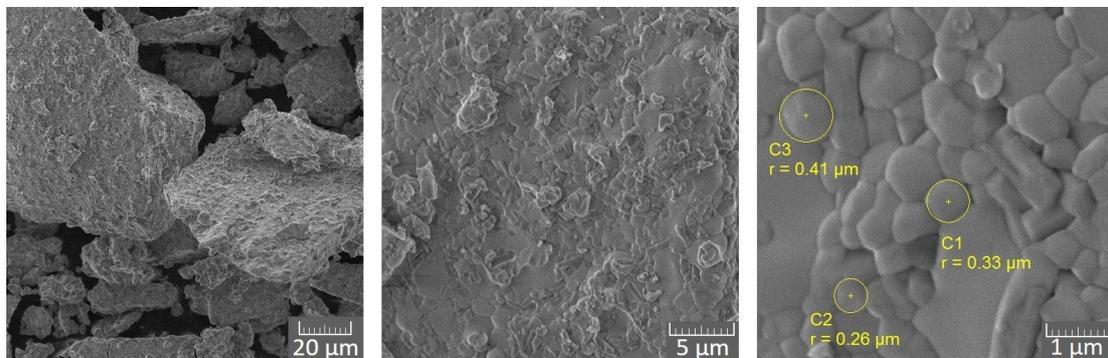


Figura 5.14: Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 25000x (à direita) da amostra 3.4YSZ\_10%Alumina.SG\_1500°C.

A partir das imagens obtidas com uma ampliação de 1000x, é possível observar que, com a calcinação a 1500°C, a aglomeração das amostras é superior, quando comparada com os resultados obtidos com a calcinação anterior. Isto deve-se ao facto de a temperatura de calcinação ser muito elevada, o que conduz a sinterização das amostras. Esta sinterização induz a fusão de partículas e preenchimento de espaços vazios. Deste modo, de um modo geral, as partículas encontram-se mais aglomeradas e mais compactadas, pelo que se observa novamente, e mais acentuadamente, uma redução de volume das amostras.

As micrografias obtidas com a ampliação de 25000x apresentam as dimensões de alguns grãos das amostras, no entanto ainda foram encontrados grãos de dimensão superior. Partindo destas medições é possível concluir que se obteve grãos com forma arredondada. Observa-se ainda que não existe nenhuma relação linear entre as concentrações de alumina e o tamanho de grão registado.

### • Análise elemental

A análise elemental serve neste caso para quantificar elementos químicos remanescentes, isto é, que deveriam ter sido eliminados em etapas da síntese ou resultantes de

## 5. Resultados e discussão

contaminações. Esta foi realizada às partículas em verde e após a calcinação a 1500°C. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Resultados da análise elemental das amostras obtidas por sol-gel com diferentes concentrações de alumina, em verde e após a calcinação a 1500°C.

Amostra	Elemento químico			
	% N (w/w)	% C (w/w)	% H (w/w)	% S (w/w)
3.4 YSZ_SG	0.297	1.307	2.761	≤ 100 ppm
3.4 YSZ_3%Alumina_SG	0.263	1.962	2.776	≤ 100 ppm
3.4 YSZ_6%Alumina_SG	0.249	1.805	2.885	≤ 100 ppm
3.4 YSZ_10%Alumina_SG	0.308	1.655	3.012	≤ 100 ppm
3.4 YSZ_SG_1500°C	0.228	0.771	≤ 100 ppm	≤ 100 ppm
3.4 YSZ_3%Alumina_SG_1500°C	0.209	0.973	≤ 100 ppm	≤ 100 ppm
3.4 YSZ_6%Alumina_SG_1500°C	0.198	0.681	≤ 100 ppm	≤ 100 ppm
3.4 YSZ_10%Alumina_SG_1500°C	0.203	0.666	≤ 100 ppm	≤ 100 ppm

Partindo dos resultados presentes na tabela 5.1, é possível observar que a quantidade mássica do enxofre é abaixo do limite de deteção, para todas as amostras, o que seria de esperar uma vez que este elemento não está contido em nenhum dos precursores nem em solventes utilizados na síntese.

Relativamente à presença de carbono detetada, entre 0.67-1.96%, esta não era esperada uma vez que não são utilizados quaisquer compostos com este elemento durante a síntese. No entanto, a adsorção na amostra, durante a manipulação das partículas ou mesmo durante a análise, de compostos com carbono presentes na atmosfera ou nas superfícies em condições normais, traduz-se na deteção inevitável deste elemento, e também do hidrogénio nas amostras. Para além disto, a percentagem de carbono deve-se ainda a possíveis contaminações que possam ter ocorrido durante a síntese e/ou durante a secagem na estufa, quando em simultâneo com outras amostras. A percentagem de carbono é superior para as amostras em verde, diminuindo após a calcinação a 1500°C, o que se justifica pela decomposição e volatilização destas impurezas orgânicas. Não existe nenhuma correlação clara entre a quantidade de carbono nas amostras e a percentagem de alumina, o que reforça a hipótese de contaminação durante a manipulação/processamento das atmosferas.

No que concerne ao hidrogénio, a sua presença também se pode dever a contaminação com orgânicos, mas tem origem principalmente em resíduos de hidróxido de amónia (NH<sub>4</sub>OH), água e aos grupos hidróxido resultantes das reações de hidrólise dos precursores, que não foram removidos na sua totalidade durante a secagem. A percentagem de hidrogénio ronda os 2-3%, tornando-se não detetável após a calcinação, uma vez que é removido pelo efeito da temperatura elevada.

Quanto ao azoto (N) presente nas amostras, este resulta dos grupos nitratos dos precursores e dos iões de amónia que não foram removidos durante as lavagens das partículas

## 5.1 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos com o método sol-gel

com água desionizada. As percentagens de azoto quantificadas nas amostras foram baixas, encontrando-se compreendidas entre os 0.20-0.31%, aproximadamente. Porém, poderiam ter sido ainda menores se se aumentasse o número de lavagens. Por outro lado, isso conduziria à perda de partículas uma vez que parte delas são descartadas com a água do sobrenadante durante a lavagem/centrifugação. É observável ainda que a temperatura de calcinação contribuiu para uma diminuição ligeira da percentagem de azoto.

### • FTIR

O FTIR foi efetuado a todas as amostras de material em pó obtidas por sol-gel, em verde e após as calcinações a 700°C e 1500°C, apresentando-se de seguida as figuras com os espectros obtidos (Figuras 5.15-5.17). Para uma melhor identificação dos picos de absorção, realizou-se ainda o FTIR dos precursores da ítria, zircónia e alumina (Anexo B.1). De notar que os espectros adquiridos para cada amostra foram tratados no *software* de espectrografia *SpectraGryph* 1.2.

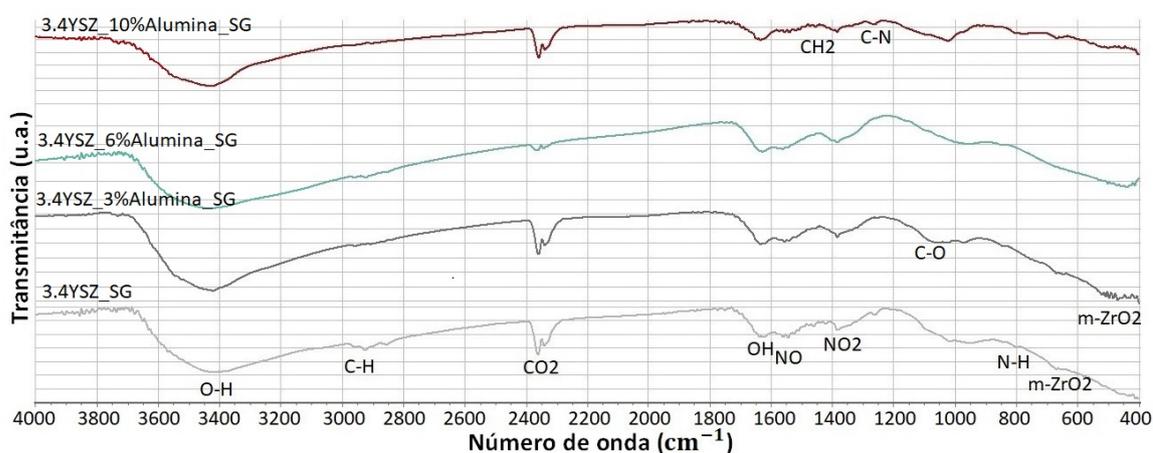


Figura 5.15: Espectros de FTIR adquiridos para as amostras obtidas por sol-gel em verde (após síntese), com diferentes concentrações de alumina.

De uma forma geral, os espectros adquiridos são bastante semelhantes e os picos identificados são comuns a todas as amostras. A indexação dos mesmos foi feita recorrendo à literatura e aos espectros dos precursores.

Pela análise da Figura 5.15, e segundo Raileanu *et al.* [118] é possível observar picos compreendidos na gama 650-700  $\text{cm}^{-1}$  característicos da fase monoclinica da zircónia, e estudos realizados por Salavati-Niasari *et al.* [119] demonstraram a existência de picos característicos desta fase em 640  $\text{cm}^{-1}$  e 467  $\text{cm}^{-1}$ . De facto, é possível observar estes picos na Figura 5.15, o que vai de encontro ao esperado, uma vez que sem tratamento térmico a zircónia se encontra predominantemente na fase monoclinica.

## 5. Resultados e discussão

---

É detetada uma bossa entre os 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  correspondente à vibração de estiramento da ligação O-H [120]. Esta é proveniente de OH estrutural, das moléculas de água não evaporadas durante a secagem e da água absorvida após a prensagem das pastilhas de KBr, uma vez que o KBr é altamente higroscópico.

Entre os 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$ , ainda que não muito proeminentes, observam-se bandas referentes à vibração de estiramento da ligação C-H [120]. Uma vez que não é utilizado o elemento carbono em qualquer etapa da síntese, conclui-se que se trata de uma contaminação, ocorrida possivelmente durante o manuseamento das amostras ou secagem na estufa. O mesmo se aplica às bandas identificadas entre 2400-2300  $\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente em 1450  $\text{cm}^{-1}$  e entre 1150-1050  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem às vibrações do  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_2$  e C-O, respetivamente [121]. Estes resultados estão de acordo com a deteção de carbono observada na análise elemental.

Aproximadamente aos 1634  $\text{cm}^{-1}$  é identificado uma banda relativa à vibração de deformação da ligação OH, comum a todas as amostras [122].

Aproximadamente nos 1550  $\text{cm}^{-1}$ , é visível uma banda correspondente ao grupo NO [121], devido aos grupos nitratos remanescentes dos precursores. Esta banda é identificada ainda no espetro obtido para o precursor da ítria, dado ao seu número superior de grupos nitratos, em comparação com o precursor da zircónia. Entre os 1400-1350  $\text{cm}^{-1}$  é identificado um grupo nitrito ( $\text{NO}_2$ ) [123], proveniente dos nitratos dos precursores, uma vez que ambos os espetros apresentam também este pico muito pronunciado. Perto dos 800  $\text{cm}^{-1}$  é identificado uma banda correspondente à vibração de deformação da ligação N-H [120], cuja proveniência pode derivar de resíduos de hidróxido de amónia.

É possível observar ainda uma banda de absorção aproximadamente nos 1260  $\text{cm}^{-1}$ , proveniente da vibração de estiramento da ligação C-N [121], que muito provavelmente provém de contaminações das amostras. Outra banda é detetada aproximadamente em 1070  $\text{cm}^{-1}$ , que tem origem no precursor da zircónia, tal como é possível observar no espetro dos precursores no Anexo B.1. Esta, pode sofrer ainda a contribuição da ítria, uma vez que o seu espetro (Anexo B.2) apresenta picos nesta região, ainda que pouco desenvolvidos [124].

De notar que a Figura 5.15, e ainda a Figura 5.16 não apresentam espetros com picos bem definidos. Isto deve-se ao facto de estarmos a analisar compostos inorgânicos. A temperatura de calcinação também tem um efeito na intensidade dos picos uma vez que as fases podem apenas desenvolverem-se para temperaturas de calcinação superiores.

## 5.1 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos com o método sol-gel

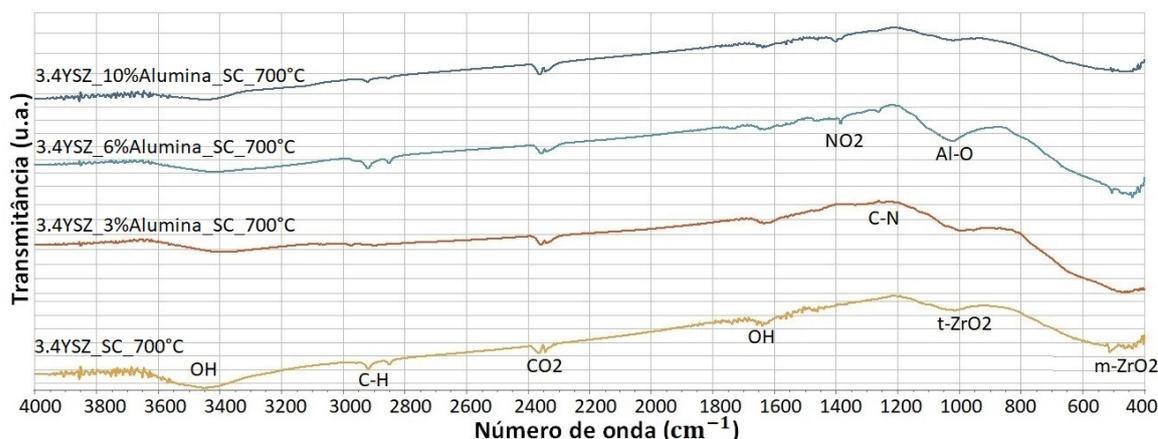


Figura 5.16: Espectros de FTIR adquiridos para as amostras obtidas por sol-gel, com diferentes concentrações de alumina e calcinadas a 700°C.

Comparando os espectros presentes na Figura 5.16 com os da Figura 5.15, é facilmente observado que a intensidade dos picos correspondentes à ligação O-H, nomeadamente a bossa compreendida entre os 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  e o pico situado nos 1600  $\text{cm}^{-1}$ , diminui consideravelmente. Isto resulta da desidratação das amostras em termos de grupos hidróxido estruturais.

De notar que, apesar de se identificar a banda em 1070  $\text{cm}^{-1}$  com a ligação Al-O, segundo Dwivedi *et al.* [125], entre 980-1050  $\text{cm}^{-1}$  pode haver contribuição dos picos característicos de t-ZrO<sub>2</sub>, em sobreposição, para as amostras que já foram calcinadas. Também se observa o desaparecimento de algumas bandas identificadas como características da fase monoclinica da zircónia, nomeadamente o de 640  $\text{cm}^{-1}$  e a banda entre 700-650  $\text{cm}^{-1}$ , para todas as amostras.

As bandas correspondentes à ligação N-O praticamente não são detetadas, apenas ligeiramente para as amostras com 10% e 6% em alumina. Com a calcinação a 700°C, surge uma bossa entre os 600-400  $\text{cm}^{-1}$  característica da vibração de deformação das ligações Zr-O.

## 5. Resultados e discussão

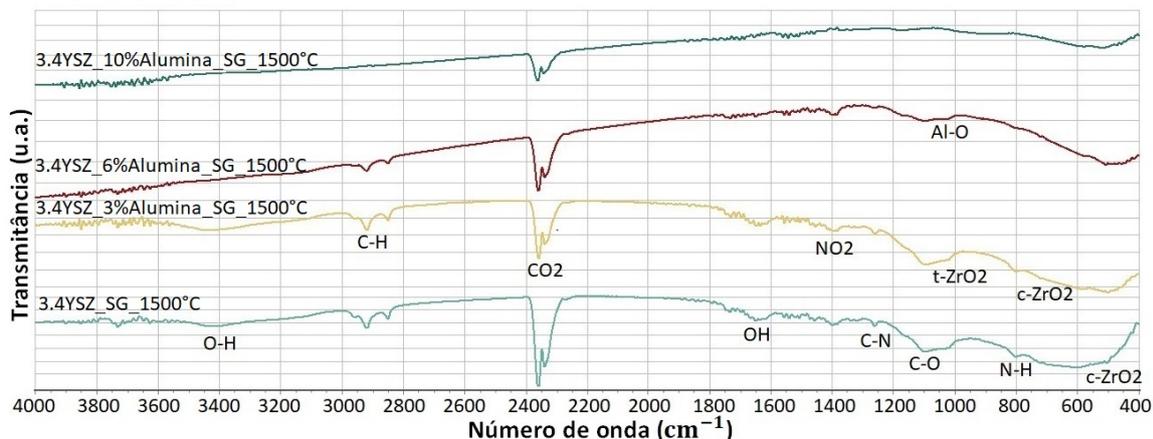


Figura 5.17: Espectros de FTIR adquiridos para as amostras obtidas por sol-gel, com diferentes concentrações de alumina, calcinadas a 1500°C.

Nos espectros da Figura 5.17, é novamente detetada a bossa correspondente à fase tetragonal da zircónia, entre 1050-980  $\text{cm}^{-1}$ , mas já não são detetados picos correspondentes à m-ZrO<sub>2</sub>, entre 700-650  $\text{cm}^{-1}$  e em 467  $\text{cm}^{-1}$ .

Surgem ainda picos ligeiros em 710  $\text{cm}^{-1}$  e aproximadamente a 500  $\text{cm}^{-1}$ , que segundo Niasari *et al.* [119] correspondem a c-ZrO<sub>2</sub>.

É possível verificar que a intensidade das bandas correspondentes à ligação O-H não é significativa. Tal como para as amostras calcinadas a 700°C, os grupos OH nelas presente diminui bastante devido à calcinação, podendo apenas restar a água adsorvida no KBr.

A banda correspondente ao grupo CH aumenta de intensidade, e surge uma outra aproximadamente nos 1100  $\text{cm}^{-1}$  correspondente à vibração de estiramento da ligação C-O [121], o que pode ser explicado pelo manuseamento adicional das amostras, que introduz contaminações. Coloca-se de parte a contaminação durante as calcinações, uma vez que através dos resultados da análise elemental conclui-se que a percentagem de carbono é inferior após a calcinação a 1500°C.

As ligações N-O são detetadas mais uma vez, mas com pouca intensidade em relação às amostras em verde. Isto vai de encontro aos resultados obtidos com a análise elemental, na medida em que a temperatura de calcinação favorece a eliminação dos compostos remanescentes.

### • XRD

#### Amostras sem tratamento térmico

Os difratogramas das partículas de zircónia estabilizada com ítria e reforçada com diferentes concentrações de alumina, sintetizadas pelo método sol-gel e sem tratamento térmico, encontram-se representados na Figura 5.18.

## 5.1 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos com o método sol-gel

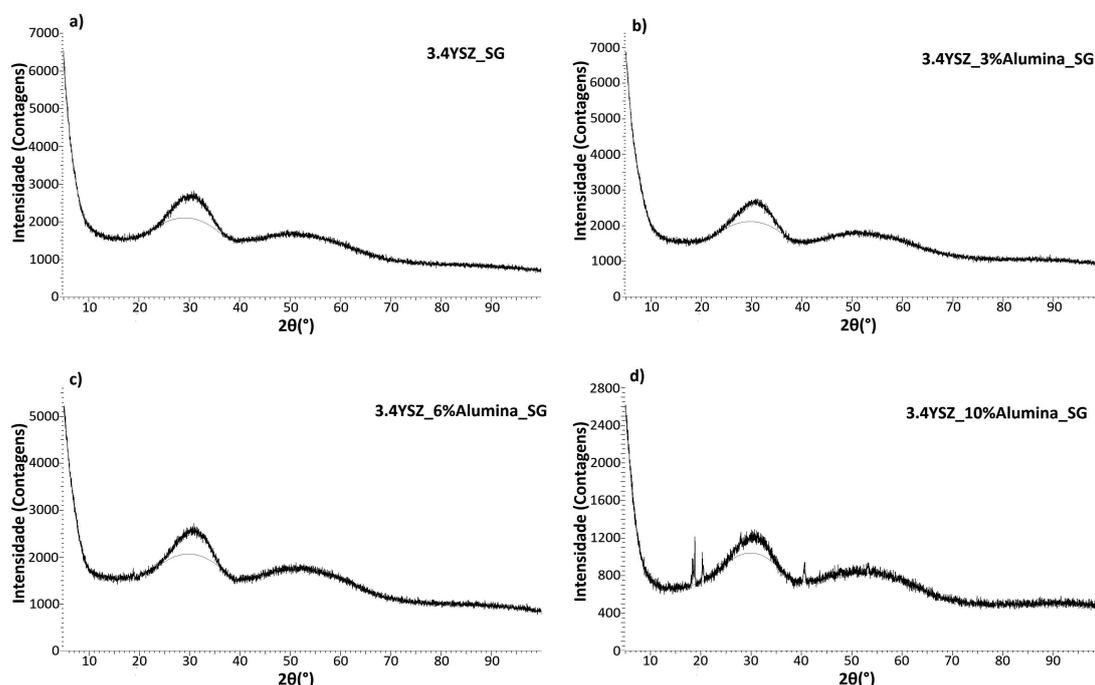


Figura 5.18: Difratogramas das partículas a) 3.4YSZ\_SG, b) 3.4YSZ\_3%Alumina\_SG, c) 3.4YSZ\_6%Alumina\_SG e d) 3.4YSZ\_10%Alumina\_SG, sem tratamento térmico.

A partir da Figura 5.18 é possível verificar a existência de bossas largas para todas as amostras, que é um indicativo de zircónia amorfa. Nesta fase, está latente a fase tetragonal da zircónia que apenas se torna cristalina após o tratamento térmico a 700°C.

No entanto, para a amostra com 10% de alumina na sua constituição, observam-se picos para além das bossas largas. Estes picos são característicos da alumina hidratada, tal como Silva *et al.* concluiu em [1], com a realização do XRD de  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Isto deve-se ao facto do alumínio não ter ficado bem dissolvido na matriz de zircónia aquando a síntese. De facto, o precursor da alumina demora algumas horas a ser dissolvido, e quanto maior for a sua concentração, mais difícil e demorado é este processo. Isto atrasa o processo de inclusão do Al na rede da zircónia. Daí se registarem os picos da alumina hidratada para a amostra com 10% de alumina na sua constituição.

### Amostras calcinadas a 700°C

Os difratogramas obtidos para as amostras calcinadas a 700°C encontram-se na Figura 5.19.

## 5. Resultados e discussão

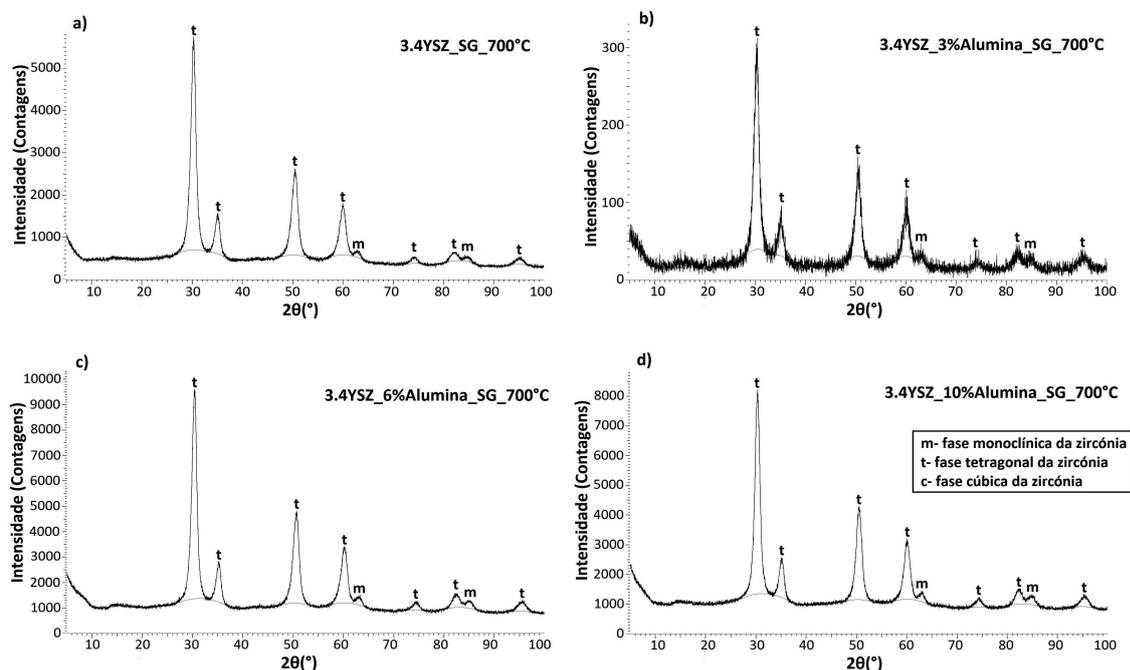


Figura 5.19: Difractogramas das partículas de a) 3.4YSZ\_SG\_700°C, b) 3.4YSZ\_3%Alumina\_SG\_700°C, c) 3.4YSZ\_6%Alumina\_SG\_700°C e d) 3.4YSZ\_10%Alumina\_SG\_700°C, calcinadas a 700°C.

Os picos da Figura 5.19 encontram-se indexados com as diferentes fases detetadas da zircónia estabilizada com ítria. Tal como esperado, não foram identificados picos característicos da  $\alpha$ -alumina. Assim, pode-se concluir que as temperaturas elevadas de calcinação favorecem a integração da alumina na matriz de zircónia. Não foram identificados também picos característicos da ítria, o que indica que esta ficou bem dissolvida na matriz de zircónia.

Os parâmetros de rede bem como o tamanho médio das cristalites destas amostras encontram-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Parâmetros de rede e tamanho médio das cristalites obtidos para as amostras sintetizadas pelo método sol-gel, após a calcinação a 700°C.

Amostra	Fase	Parâmetro de rede			Volume da célula (Å <sup>3</sup> )	Tamanho médio das cristalites (nm)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)		
3.4YSZ_SG_700°C	Zircónia tetragonal	3.633	3.633	5.080	67.064	8.5
3.4YSZ_3%Alumina_SG_700°C	Zircónia tetragonal	3.632	3.632	5.081	67.047	8.1
3.4YSZ_6%Alumina_SG_700°C	Zircónia tetragonal	3.623	3.623	5.066	66.512	8.9
3.4YSZ_10%Alumina_SG_700°C	Zircónia tetragonal	3.626	3.626	5.077	66.743	9.0

Apesar de na Figura 5.19 se terem identificado picos de zircónia monoclinica, te-

## 5.1 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos com o método sol-gel

---

tragonal e cúbica, apenas foi possível determinar o tamanho médio das cristalites para a zircónia tetragonal. Isto deve-se ao facto de se terem identificado nos difratogramas poucos picos das fases monoclinica e cúbica, e com fraca intensidade.

Os resultados presentes na Tabela 5.2 demonstram um aumento do tamanho médio das cristalites de zircónia com a adição de alumina, com exceção da amostra com 3% de alumina. Porém, não é significativo uma vez que o tamanho das cristalites para esta amostra é muito próximo do valor médio das cristalites para as restantes, sobretudo para o da amostra sem alumina.

Os volume da célula obtidos para as amostras são da mesma ordem de grandeza e muito próximos entre si. No entanto, é verificada uma diminuição no volume de célula unitária para as maiores percentagens de alumina. Este resultado é consistente com a afirmação de que a alumina se dissolveu na matriz de zircónia uma vez que, como o raio iónico do alumínio (0.57 Å [126]) é inferior ao do zircónio, traduz-se este efeito na diminuição do volume da célula unitária.

Os parâmetros de rede da amostra sem alumina e da amostra com 3% de alumina são muito próximos, pois a quantidade de alumina é pequena e não é suficiente para criar alterações perceptíveis. No entanto, comparando as amostras com 6% e 10% de alumina, é possível verificar que o aumento de alumina na matriz induz uma diminuição dos parâmetros no geral, o que evidencia mais uma vez a incorporação do alumínio na rede de zircónia.

### **Amostras calcinadas a 1500°C**

Os difratogramas obtidos para as amostras em pó sintetizadas pelo método sol-gel e calcinadas a 1500°C encontram-se na Figura 5.20.

## 5. Resultados e discussão

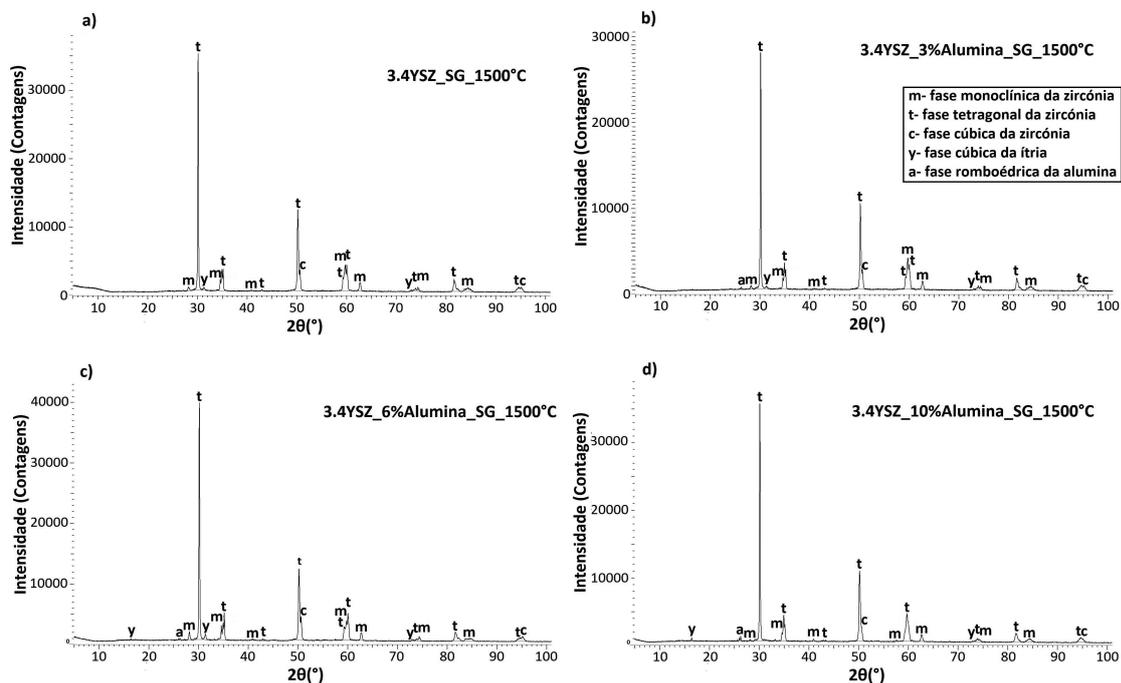


Figura 5.20: Difratogramas das partículas a) 3.4YSZ\_SG\_1500°C, b) 3.4YSZ\_3%Alumina\_SG\_1500°C, c) 3.4YSZ\_6%Alumina\_SG\_1500°C e d) 3.4YSZ\_10%Alumina\_SG\_1500°C.

Comparando os difratogramas obtidos para os pós calcinados a 1500°C (Figura 5.20) e os presentes na Figura 5.19, observa-se que os picos obtidos têm uma intensidade superior e são mais estreitos, o que indica um aumento da cristalinidade das fases presentes nas amostras.

São detetados picos correspondentes à ítria cúbica em todas as amostras, ainda que em baixo número e com muito pouca intensidade. Porém, a sua identificação permite aferir que parte da ítria das amostras não ficou bem dissolvida na matriz de zircônia. O mesmo acontece com a alumina, nomeadamente nas amostras com 6% e 10%.

A fase da zircônia dominante é, sem dúvida, a tetragonal. No entanto permanecem ainda os picos das fases monoclinica e cúbica e o aparecimento de mais picos destas. O aparecimento da fase cúbica deve-se à alta temperatura de calcinação das amostras, muito próxima da necessária para a obtenção desta fase, como é possível verificar no diagrama de fases da Figura 2.4. Relativamente à fase monoclinica, esta é explicada pela precipitação da ítria da matriz de zircônia, que não permite a estabilização total da fase tetragonal [13].

De seguida, apresentam-se na Tabela 5.3 os parâmetros de rede e o tamanho médio das cristalites obtidos para as amostras sintetizadas por sol-gel e calcinadas a 1500°C.

## 5.1 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos com o método sol-gel

Tabela 5.3: Parâmetros de rede e tamanho médio das cristalites obtidos para as amostras sintetizadas por sol-gel, após a calcinação a 1500°C.

Amostra	Fase	Parâmetro de rede			Volume da célula (Å <sup>3</sup> )	Tamanho médio das cristalites (nm)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)		
3.4YSZ_SG_1500°C	Zircónia tetragonal	3.605	3.605	5.162	67.100	203.3
3.4YSZ_3%Alumina_SG_1500°C	Zircónia tetragonal	3.631	3.631	5.097	67.196	198.8
3.4YSZ_6%Alumina_SG_1500°C	Zircónia tetragonal	3.632	3.632	5.096	67.243	186.5
3.4YSZ_10%Alumina_SG_1500°C	Zircónia tetragonal	3.619	3.619	5.157	67.550	181.2

Comparando os resultados para as partículas sintetizadas por sol-gel calcinadas a 700°C (Tabela 5.2) com as calcinadas a 1500°C (Tabela 5.3), é possível verificar um aumento do tamanho das cristalites da fase tetragonal da zircónia, o que seria de esperar pelo aumento da temperatura de calcinação. O estreitamento dos picos da zircónia tetragonal, visível na Figura 5.20 explica o aumento do tamanho médio das cristalites uma vez que através da equação de Scherrer (Equação 4.2), o tamanho das cristalites e a largura a meia altura dos picos são grandezas inversamente proporcionais.

Porém, nos difratogramas foram identificados mais picos para além da fase tetragonal da zircónia, no entanto estes são de muito pouca intensidade, quando comparados com os picos de zircónia. Deste modo, não foi possível avaliar o tamanho das cristalites das novas fases cristalinas identificadas, uma vez que o erro associado a essa medição seria muito elevado.

É importante referir que o tamanho médio das cristalites diminui com o aumento da concentração de alumina. O mesmo foi observado em [68], onde se conclui que a alumina impede o crescimento das cristalites devido aos iões de alumínio criarem distorções na estrutura da Y-TZP. O volume da célula unitária aumenta com a concentração de alumina sugerindo que não é só o raio iónico o único fator que influencia o volume da célula unitária, tal como verificado noutros sistemas, por exemplo em óxidos de ferro [127], onde se concluiu que existe um aumento dos ângulos entre os sítios cristalinos.

### 5.1.2 Compósitos na forma de compactos densos, sem e com envelhecimento acelerado

- SEM

O SEM foi realizado às amostras na forma de pastilha após a calcinação a 1500°C, a fim de se averiguar a sua porosidade e morfologia dos grãos, encontrando-se os resultados para cada amostra compactada na Figura 5.21.

## 5. Resultados e discussão

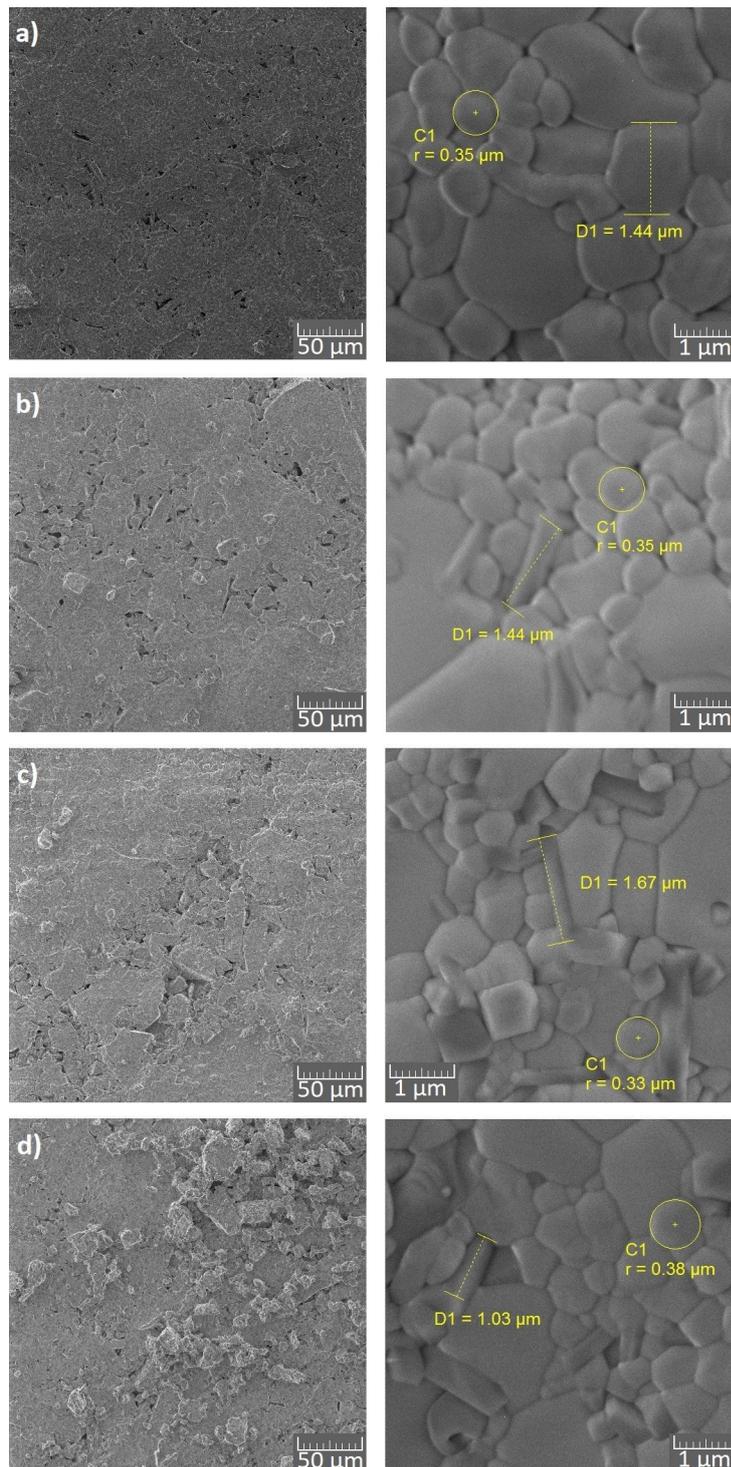


Figura 5.21: Micrografias obtidas por SEM das amostras a) 3.4YSZ\_SG\_P, b) 3.4YSZ\_3%Alumina\_SG\_P, c) 3.4YSZ\_6%Alumina\_SG\_P e d) 3.4YSZ\_10%Alumina\_SG\_P, com uma ampliação de 500x (à esquerda) e 25000x (à direita).

A aparência das amostras compactadas foi a esperada, com as partículas aglutinadas de forma coesa, mas com alguma porosidade observada. Relativamente à morfologia dos grãos, na sua grande maioria são arredondados. Porém, são detetados alguns grãos com

## 5.1 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos com o método sol-gel

uma forma mais alongada. Não foram detetadas alterações significativas do tamanho dos grãos entre as amostras.

### • XRD

Os difratogramas obtidos para os compósitos em forma de pastilhas sintetizados pelo método sol-gel e calcinados a 1500°C, encontram-se apresentados na Figura 5.22.

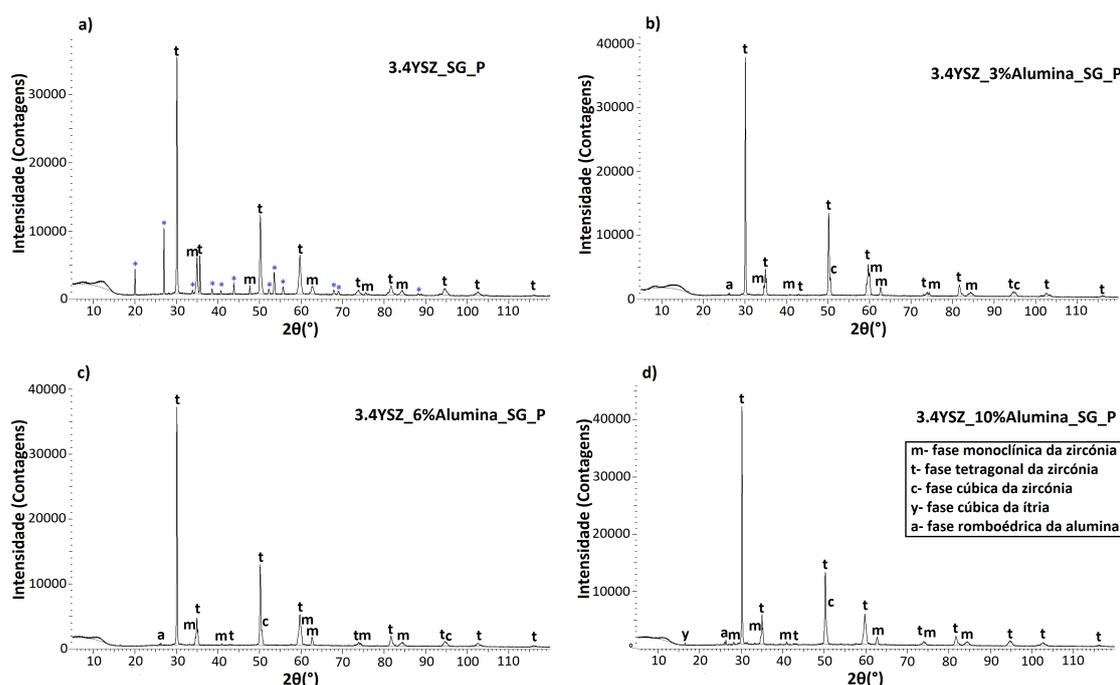


Figura 5.22: Difratogramas das pastilhas a) 3.4YSZ\_SG\_P, b) 3.4YSZ\_3%Alumina\_SG\_P, c) 3.4YSZ\_6%Alumina\_SG\_P e d) 3.4YSZ\_10%Alumina\_SG\_P.

Os difratogramas obtidos são muito semelhantes aos da Figura 5.20. No entanto, são identificados picos na pastilha sem alumina referenciados com asterístico azul que não se encontravam nas amostras em pó. Estes picos são de óxidos como  $ZrO_3$ ,  $Al_5Y_3O_{12}$  ou mesmo impurezas de zircónio.

A Tabela 5.4 compreende os parâmetros celulares e tamanho médio das cristalites para cada amostra na forma de pastilha antes do envelhecimento.

Tabela 5.4: Parâmetros de rede e tamanho médio das cristalites obtidos para as pastilhas sintetizadas por sol-gel, após a calcinação a 1500°C.

Amostra	Fase	Parâmetro de rede			Volume da célula (Å <sup>3</sup> )	Tamanho médio das cristalites (nm)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)		
3.4YSZ_SG_P	Zircónia tetragonal	3.623	3.623	5.153	67.643	206.2
3.4YSZ_3%Alumina_SG_P	Zircónia tetragonal	3.624	3.624	5.154	67.704	170.7

## 5. Resultados e discussão

---

Tabela 5.4: Parâmetros de rede e tamanho médio das cristalites obtidos para as pastilhas sintetizadas por sol-gel, após a calcinação a 1500°C.

Amostra	Fase	Parâmetro de rede			Volume da célula (Å <sup>3</sup> )	Tamanho médio das cristalites (nm)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)		
3.4YSZ_6%Alumina_SG_P	Zircónia tetragonal	3.621	3.621	5.153	67.546	187.7
3.4YSZ_10%Alumina_SG_P	Zircónia tetragonal	3.618	3.618	5.153	67.439	193.4

Tal como se pode observar na Tabela 5.4, verifica-se a diminuição do tamanho médio das cristalites com a adição de alumina. Este acontecimento permite concluir que a grande maioria da alumina se encontra na matriz de zircónia, impedindo deste modo o crescimento das cristalites. Ainda assim, é possível verificar que o aumento da percentagem de alumina vai dificultando este processo uma vez que o tamanho médio das cristalites para as amostras com 6% e 10% é superior ao obtido para a amostra com 3% de alumina.

Verifica-se ainda uma ligeira diminuição do volume de célula, da amostra com 6% e 10% de alumina, comparado com a amostra sem alumina. Assim conclui-se que parte dos iões de alumínio substituíram os zircónios na matriz de Y-TZP, corroborando com o que foi concluído no parágrafo anterior. Relativamente à amostra com 3% de alumina, esta diminuição de volume da célula unitária não se verifica, no entanto, tal como já foi referido anteriormente, não é só o raio iónico que influencia o volume da célula unitária [127].

O DRX foi realizado às pastilhas após o envelhecimento, encontrando-se os difratogramas para cada amostra na Figura 5.23.

## 5.1 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos com o método sol-gel

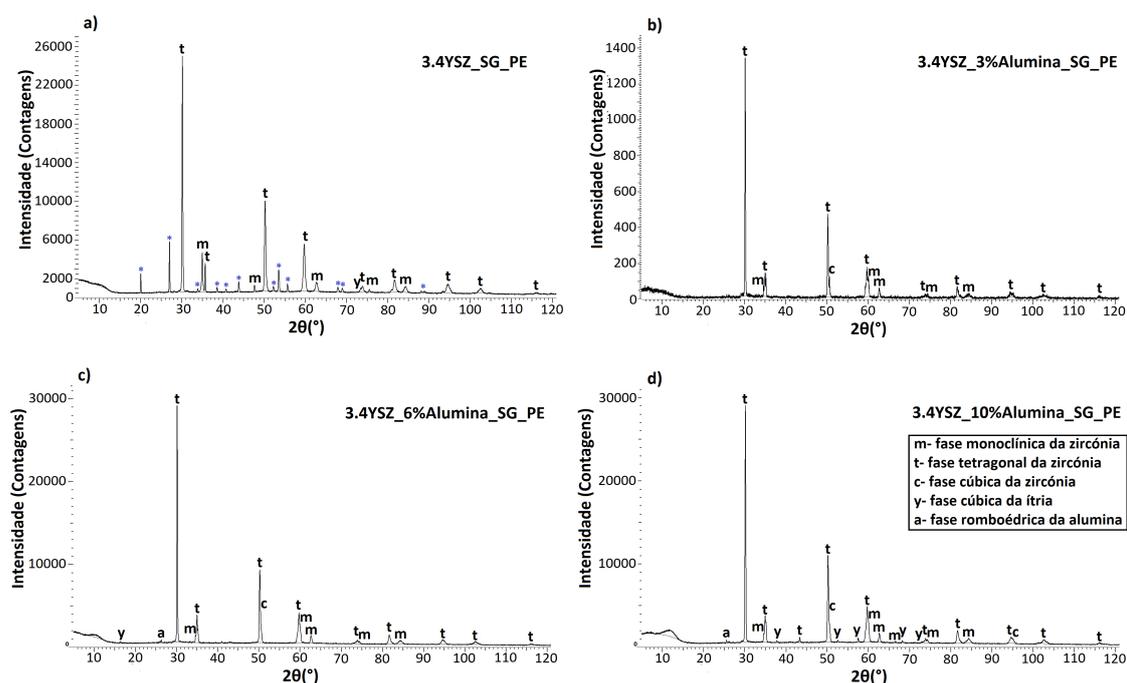


Figura 5.23: Difratogramas das pastilhas a) 3.4YSZ\_SG\_PE, b) 3.4YSZ\_3%Alumina\_SG\_PE, c) 3.4YSZ\_6%Alumina\_SG\_PE e d) 3.4YSZ\_10%Alumina\_SG\_PE.

Comparando os difratogramas obtidos antes e após o envelhecimento, para a amostra sem alumina, é notório o aumento de picos correspondentes à ítria e fase monoclinica da zircónia. Conclui-se que o efeito do envelhecimento na amostra despoletou a depleção da ítria da matriz da zircónia, conduzindo à transformação da zircónia na fase tetragonal para monoclinica.

A amostra com 3% de alumina não sofreu alterações visíveis com o envelhecimento, uma vez que os difratogramas obtidos antes e após o envelhecimento são bastante semelhantes. Já na amostra com 6% de alumina, apesar de os picos identificados serem sensivelmente os mesmos, antes e após o envelhecimento, verifica-se um alargamento, ainda que subtil, dos picos para a amostra envelhecida, o que sugere perda de cristalinidade.

Das amostras com alumina na sua constituição, a amostra com 10% foi a que pior resistiu ao envelhecimento. Os picos identificados no difratograma antes do envelhecimento mantêm-se mas aparecem novos correspondentes à ítria, o que indica que parte desta saiu da matriz de zircónia. Deste modo, é possível aferir que ocorreram transformações de fase tetragonal para monoclinica.

Uma vez que se verificou que a amostra com 3% de alumina foi a que melhor resistiu ao envelhecimento, conclui-se que a ocupação preferencial da alumina na matriz de zircónia melhora o comportamento ao envelhecimento.

Para uma melhor compreensão do fenómeno de envelhecimento, foram também medidos os parâmetros de rede e tamanho médio das cristalites das amostras envelhecidas,

## 5. Resultados e discussão

encontrando-se os resultados obtidos na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Parâmetros de rede e tamanho médio das cristalites obtidos para as pastilhas sintetizadas por sol-gel, após a calcinação a 1500°C e envelhecimento.

Amostra	Fase	Parâmetro de rede			Volume da célula (Å <sup>3</sup> )	Tamanho médio das cristalites (nm)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)		
3.4YSZ_SG_PE	Zircónia tetragonal	3.631	3.631	5.110	67.373	174.0
3.4YSZ_3%Alumina_SG_PE	Zircónia tetragonal	3.616	3.616	5.155	67.389	154.6
3.4YSZ_6%Alumina_SG_PE	Zircónia tetragonal	3.632	3.632	5.103	67.295	158.7
3.4YSZ_10%Alumina_SG_PE	Zircónia tetragonal	3.629	3.629	5.096	67.123	181.3

Tal como seria de esperar, observa-se no geral uma perda de cristalinidade com o envelhecimento nas amostras, devido ao decréscimo no tamanho das cristalites. Os volumes de célula de cada amostra continuam a ser muito próximos entre si. A amostra com 3% apresenta *a* e *b* inferiores aos da amostra sem alumina e o parâmetro *c* muito superior. Já as amostras com 6% e 10% de alumina, têm valores de *a* e *b* muito próximos dos da amostra sem alumina, mas o parâmetro *c* é menor nestas amostras. Assim, mais uma vez, comparando os parâmetros de rede das amostras com alumina com a da amostra sem alumina, é possível verificar a preferência desta para ocupar o eixo *c*.

### • Microdureza de Vickers

O teste de microdureza de Vickers foi realizado com o intuito de averiguar o efeito da adição de alumina na microdureza dos compactos sinterizados. Comparando os valores obtidos antes e após o tratamento em saliva artificial, é possível avaliar ainda o seu efeito no retardamento do envelhecimento.

Os valores de microdureza de Vickers obtidos para os compactos sinterizados antes e após o envelhecimento, encontram-se na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Resultados de microdureza de Vickers obtidos para as pastilhas dos compósitos obtidos por sol-gel, antes e após o envelhecimento em saliva artificial.

Amostra	Microdureza de Vickers (GPa)
3.4YSZ_SG_P	8.2±3.1
3.4YSZ_3%Alumina_SG_P	9.2±2.3
3.4YSZ_6%Alumina_SG_P	9.9±3.4
3.4YSZ_10%Alumina_SG_P	11.6±2.5
3.4YSZ_SG_PE	7.1±2.9
3.4YSZ_3%Alumina_SG_PE	9.9±2.4
3.4YSZ_6%Alumina_SG_PE	5.2±2.2
3.4YSZ_10%Alumina_SG_PE	4.8±1.4

## 5.1 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos com o método sol-gel

---

Observando os resultados da Tabela 5.6, para as pastilhas antes do envelhecimento, conclui-se que o menor valor de microdureza é obtido para a amostra sem alumina e esta propriedade aumenta com a quantidade de alumina adicionada. Este resultado vai de encontro ao esperado, uma vez que a alumina apresenta um valor de dureza de Vickers superior à zircónia estabilizada com ítria, portanto quanto maior for a sua percentagem, maior será a dureza do compósito final. Porém, o valor obtido de dureza para a pastilha sem alumina foi inferior ao da literatura referente à zircónia estabilizada com ítria, indicado na Tabela 2.4 ( $13.7 \pm 0.5$  GPa). Na literatura não foram encontrados valores de microdureza de Vickers para as concentrações de alumina adicionadas. No entanto, sabendo que para 20 vol.% (equivalente a 15.3 wt.%) se obteve  $14.0 \pm 1.3$  GPa, sabia-se *a priori* que os valores obtidos seriam inferiores a este (Tabela 2.4).

A microdureza é uma propriedade que depende muito de como a amostra foi sintetizada, compactada e sinterizada, uma vez que estes fatores determinam essencialmente a densidade das pastilhas, porosidade e tamanho de grão.

O facto das amostras não serem homogêneas, isto é, serem constituídas por várias fases distintas ( $\alpha$ -alumina, zircónia tetragonal, monoclinica e cúbica) e com tamanho de partícula relativamente elevado, dá origem ao elevado desvio padrão obtido das medidas de microdureza. Cada indentação, da ordem das dezenas de micron, incide sobre uma fase diferente, tendo cada uma delas valores de microdureza distintos. Assim sendo, seria melhor realizar o teste de dureza para se obter um valor mais fidedigno desta propriedade, uma vez que com um valor de desvio padrão tão elevado não é possível tirar conclusões confiáveis.

Através dos resultados presentes na Tabela 5.6 referentes às pastilhas após o envelhecimento, é possível verificar que o menor valor de dureza foi obtido para a pastilha com 10% de alumina. A pastilha com 3% de alumina na sua constituição foi a que apresentou o valor máximo de microdureza.

A partir dos difratogramas das pastilhas sintetizadas por sol-gel envelhecidas, é possível verificar que as amostras sem alumina e com 10% de alumina foram as que resistiram menos ao envelhecimento. Deste modo, esperava-se que os respetivos valores de microdureza fossem os mais pequenos, o que se verifica no caso da amostra com 10% de alumina. No entanto, existem outros fatores a ter em conta, como o tamanho das cristallites. Segundo a equação de Hall-Petch (equação 4.4), quanto maior forem os grãos, menor será o valor de dureza. A amostra com 6% de alumina foge a esta regra. Saliente-se que o facto do desvio padrão se manter elevado para as pastilhas envelhecidas, pode justificar o exemplo anterior e ainda o facto da dureza da pastilha com 3% de alumina e envelhecida ser superior à da pastilha não envelhecida.

Em suma, os valores obtidos de microdureza para as pastilhas envelhecidas revelam

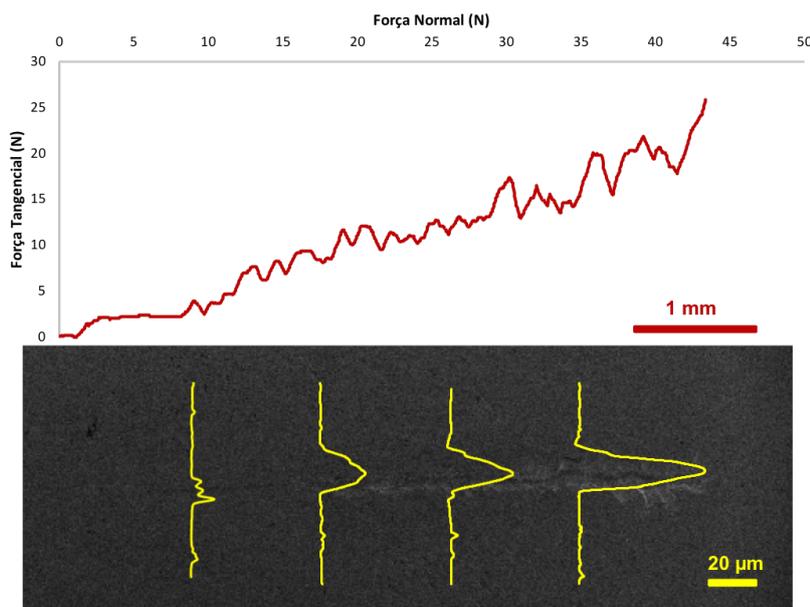
## 5. Resultados e discussão

que nem todas as concentrações de alumina retardam o envelhecimento, podendo até em alguns casos favorecê-lo. No entanto, não foram encontrados estudos com concentrações tão baixas de alumina. Pode-se então concluir que para concentrações de alumina inferiores a 10%, o efeito do envelhecimento é mais notório nos compactos sinterizados com este composto na sua estrutura, à exceção da concentração de 3%. Esta concentração de alumina é um caso particular que poderá estar relacionado com a posição que os íons de alumínio ocupam na matriz de zircónia e que a permite resistir eficientemente ao envelhecimento.

### • Riscagem

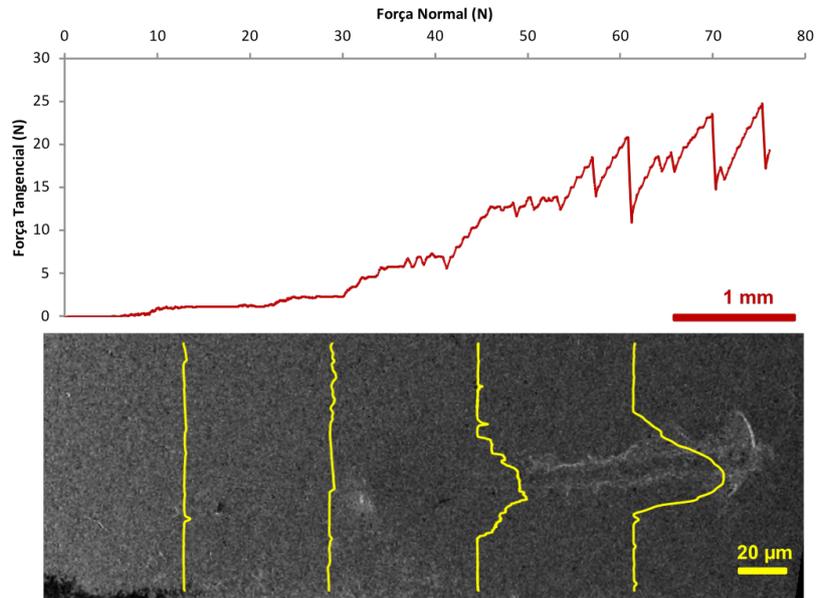
O teste da riscagem foi realizado aos compactos sinterizados a 1500°C, antes e após o envelhecimento, a fim de se aferir o efeito das concentrações testadas em alumina, na resistência das amostras à abrasão e tenacidade à fratura. Para cada amostra, apresenta-se um gráfico da variação do coeficiente de atrito ao longo do risco, ou seja, a força tangencial em função da força normal e ainda quatro perfis de profundidade.

O ensaio executado nas amostras 3.4YSZ\_SG\_PE, 3.4YSZ\_3%Alumina\_SG\_P, 3.4YSZ\_3%Alumina\_SG\_PE, 3.4YSZ\_6%Alumina\_SG\_PE e 3.4YSZ\_10%Alumina\_SG\_PE foi realizado em condições diferentes das restantes. A variação linear de carga usada foi o dobro para as amostras anteriormente mencionadas, pelo que a profundidade do risco nelas realizado é o dobro. Assim sendo é possível comparar os gráficos da variação do coeficiente de atrito entre as amostras, mas não os gráficos obtidos de profundidade.

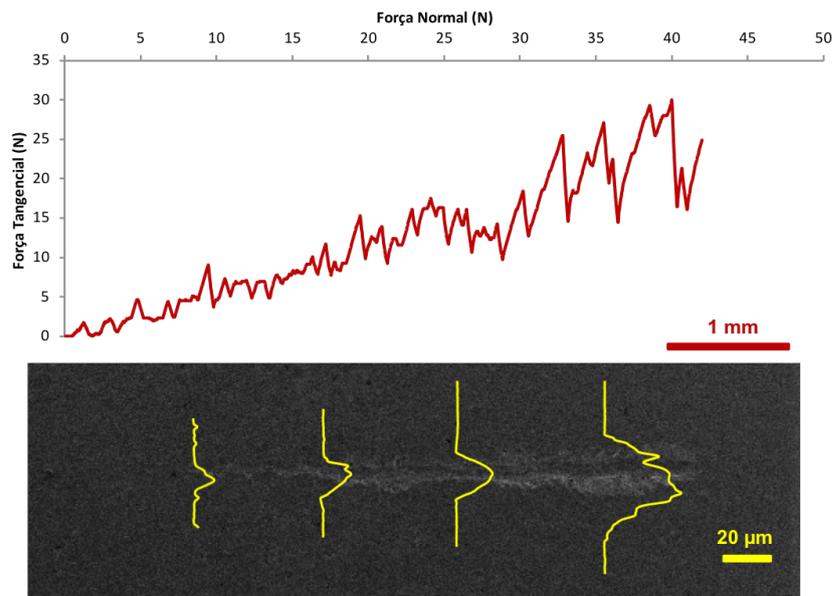


(a) 3.4YSZ\_SG.P

## 5.1 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos com o método sol-gel

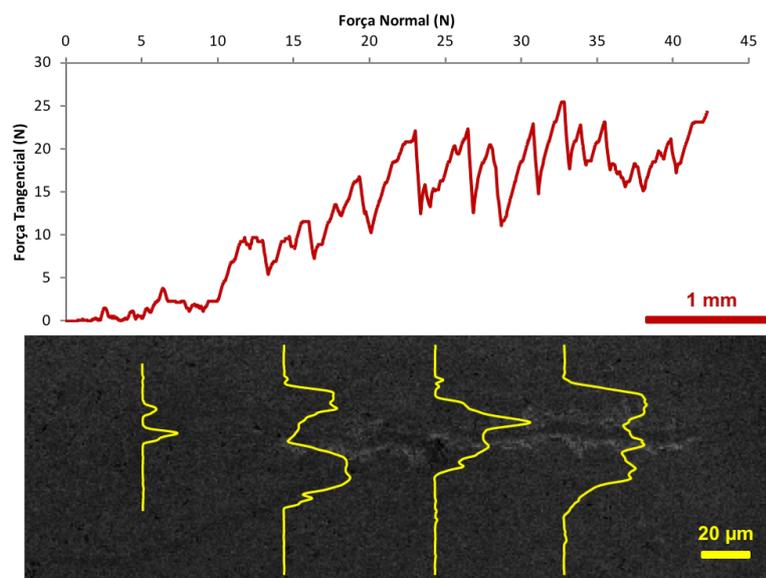


(b) 3.4YSZ\_3%Alumina\_SG\_P



(c) 3.4YSZ\_6%Alumina\_SG\_P

## 5. Resultados e discussão



(d) 3.4YSZ\_10%Alumina\_SG\_P

Figura 5.24: Gráficos obtidos do teste de riscagem e perfis do risco sobrepostos numa imagem SEM, para os compactos sintetizados pelo método sol-gel.

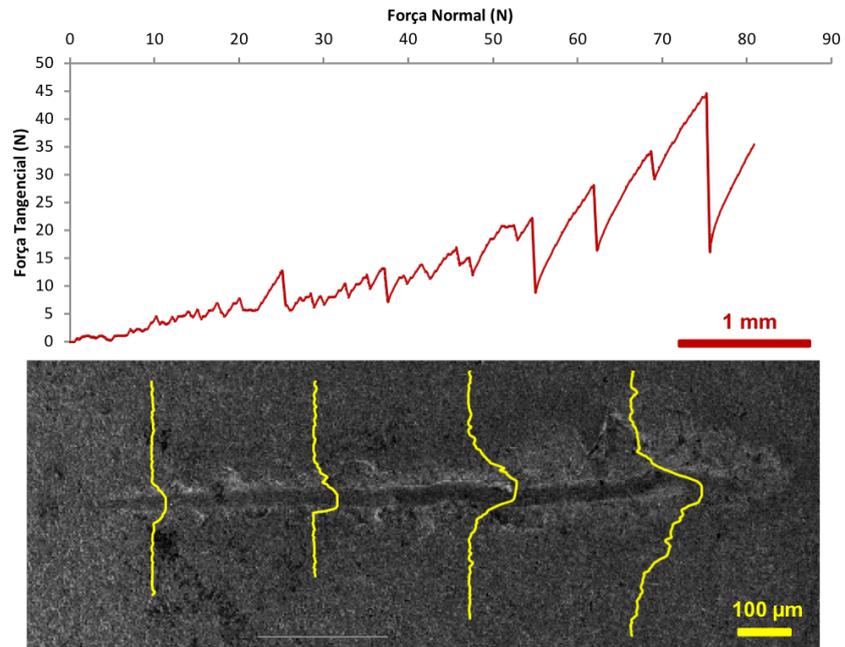
Partindo da análise da Figura 5.24 é possível verificar que a amostra com menos tenacidade à fratura é a que possui 10% de alumina na sua constituição e a mais tenaz corresponde à amostra sem alumina. Estas conclusões derivam da interpretação do gráfico da variação do coeficiente de atrito uma vez que quanto maior for a oscilação e mais cedo esta começar a ocorrer, menor será a tenacidade à fratura da amostra.

Ainda que as imagens obtidas por SEM do risco realizado nas amostras não tenha contraste suficiente para visualizar com detalhe o perfil do mesmo, consegue-se observar que a amostra que sofreu menos arrancamentos laterais foi a amostra sem alumina.

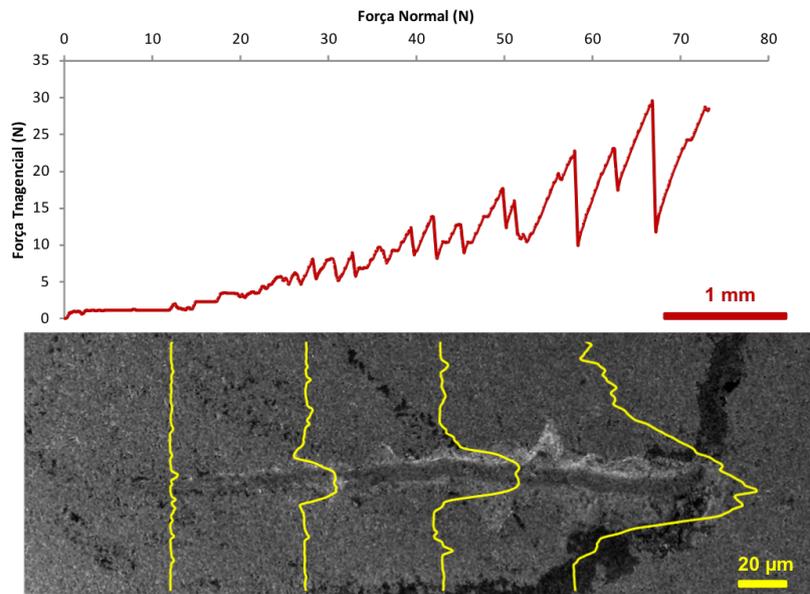
Relativamente aos gráficos do perfil dos riscos, comparando as Figuras 5.24(a), 5.24(c) e 5.24(d), a amostra com maior profundidade de risco é a amostra sem alumina, o que indica que esta é a menos dura. E ainda, os perfis de riscagem da amostra com 10% de alumina na sua constituição indicam que esta sofreu mais arrancamentos laterais, o que vai de encontro à interpretação do gráfico da variação do coeficiente de atrito.

Os resultados do teste de riscagem para as pastilhas envelhecidas apresentam-se na Figura 5.25.

## 5.1 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos com o método sol-gel

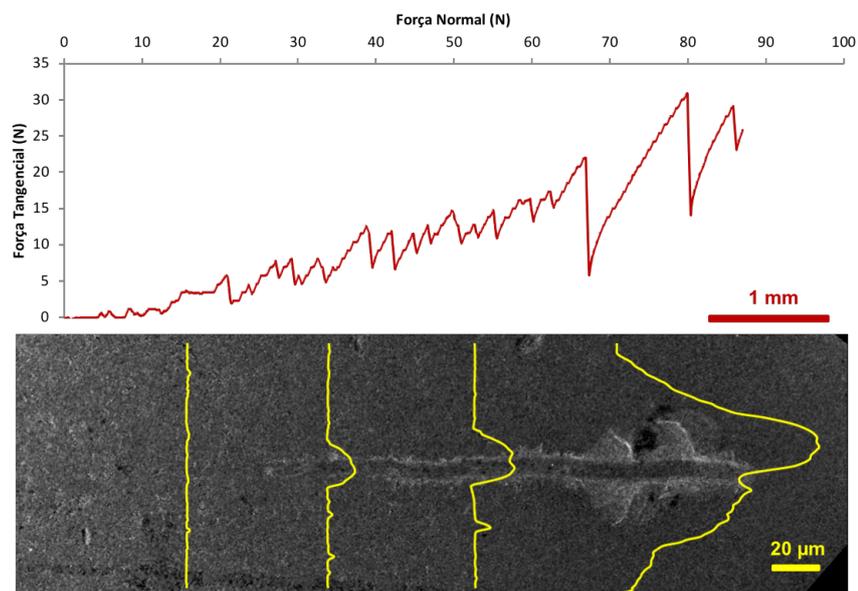


(a) 3.4YSZ\_SG\_PE

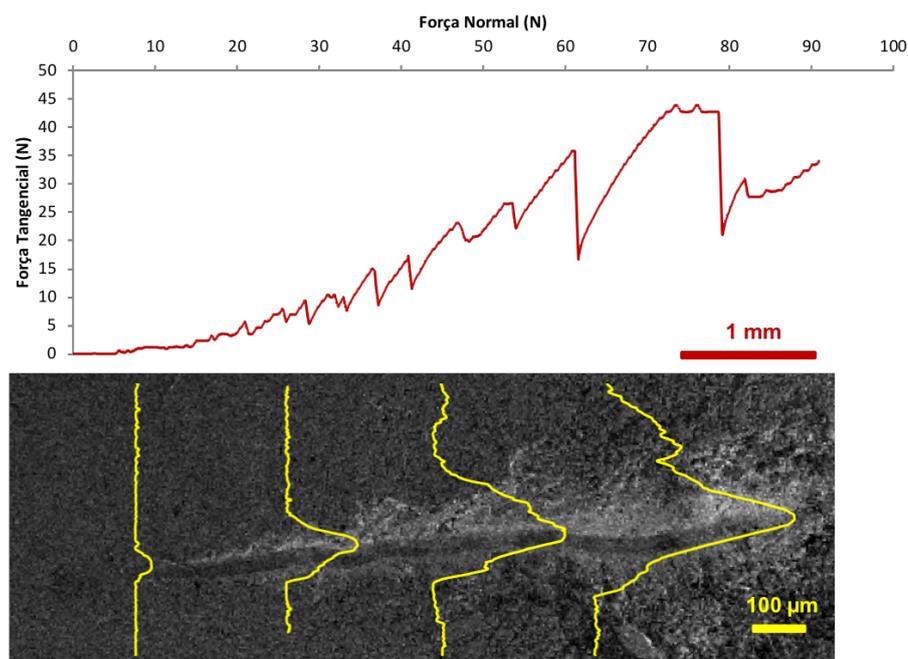


(b) 3.4YSZ\_3%Alumina\_SG\_PE

## 5. Resultados e discussão



(c) 3.4YSZ\_6%Alumina\_SG\_PE



(d) 3.4YSZ\_10%Alumina\_SG\_PE

Figura 5.25: Gráficos obtidos do teste de riscagem e perfis do risco sobrepostos numa imagem SEM, para os compactos sintetizados pelo método sol-gel e envelhecidos.

Analisando os resultados da Figura 5.25 é possível afirmar que as amostras que resistem menos ao envelhecimento são as amostras sem alumina e com 10% de alumina, o que vai de encontro aos resultados de DRX e de microdureza. A profundidade medida dos perfis de riscagem foi superior para a amostra com 10%, seguindo-se da 6% de alumina. Este facto indica que a microdureza para a amostra com 10% de alumina é inferior. Esta

## **5.2 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos por moagem de alta energia**

---

amostra mostra ainda ser a menos tenaz devido às oscilações muito acentuadas da força de atrito.

As amostras que menos alterações sofrem com o envelhecimento foram as com 3% e 6% de alumina, resultados coerentes com os difratogramas obtidos após o envelhecimento. Ainda que não seja possível comparar a profundidade da amostra com 6% de alumina envelhecida com a não envelhecida, o gráfico da variação do coeficiente de atrito indica que a amostra se tornou ainda menos tenaz após o envelhecimento.

No que concerne à amostra com 3% de alumina, esta foi a que menos alterações sofreu com o envelhecimento, ainda que apresente uma fratura proveniente do processo de compactação. A oscilação da força de atrito tem início mais tarde do que na amostra com 6%, e com menor intensidade de oscilações, o que indica que esta amostra tem uma tenacidade superior.

Deste modo conclui-se que a amostra mais resistente ao efeito da abrasão em meio dentário é a amostra que inclui 3% de alumina.

## **5.2 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos por moagem de alta energia**

### **5.2.1 Compósitos na forma granular**

- **EDS**

Os resultados de EDS obtidos para os compósitos obtidos por moagem com diferentes concentrações de alumina, antes do tratamento térmico, encontram-se na Figura 5.26.

## 5. Resultados e discussão

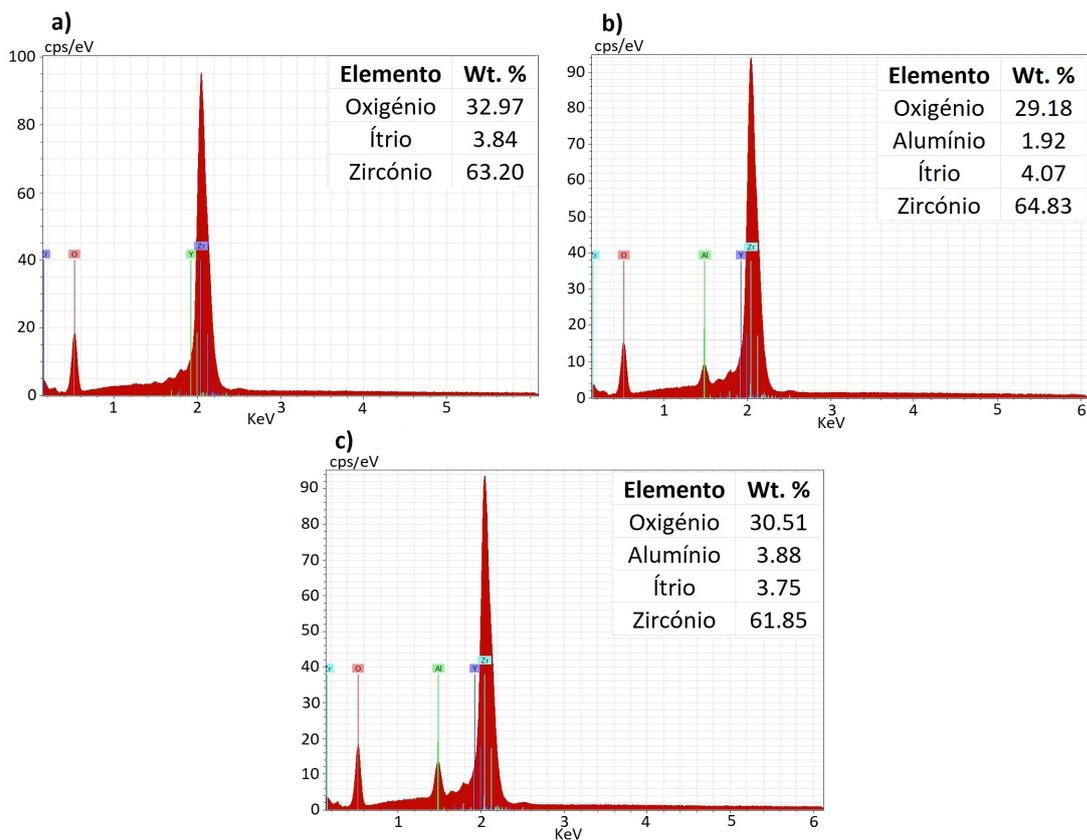


Figura 5.26: EDS das partículas a) t-YSZ\_BM, b) t-YSZ\_3%Alumina\_BM e c) t-YSZ\_6%Alumina\_BM.

A deteção de elementos pelo EDS para os compósitos sintetizados por moagem foi de encontro ao esperado, uma vez que o ítrio, zircónio e o alumínio fazem parte dos pós iniciais. Apenas a amostra sem alumina não apresenta o elemento alumínio. Saliente-se que as percentagens de ítrio e zircónio detetadas, para a amostra com 3% de alumina, foram superiores. Isto deve-se ao facto de a quantidade de oxigénio detetada se mostrar inferior para esta amostra.

Os mapas de EDS obtidos para as amostras encontram-se na Figura 5.27

## 5.2 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos por moagem de alta energia

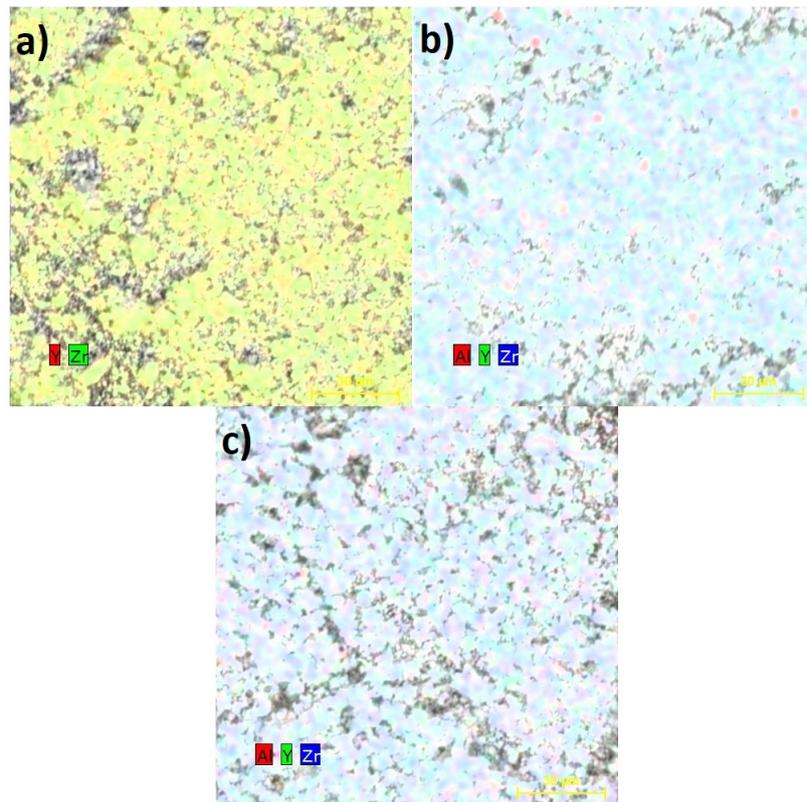


Figura 5.27: Mapas de EDS das partículas a) t-YSZ\_BM, b) t-YSZ\_3%Alumina\_BM e c) t-YSZ\_6%Alumina\_BM.

Partindo da observação da Figura 5.27 é possível verificar que os elementos ítrio, zircónio e alumínio se encontram distribuídos uniformemente nas amostras.

### • SEM

Os micrografias de SEM adquiridas para os pós sintetizados pelo método da moagem a alta energia, antes do tratamento térmico, encontram-se nas Figuras 5.28-5.30.

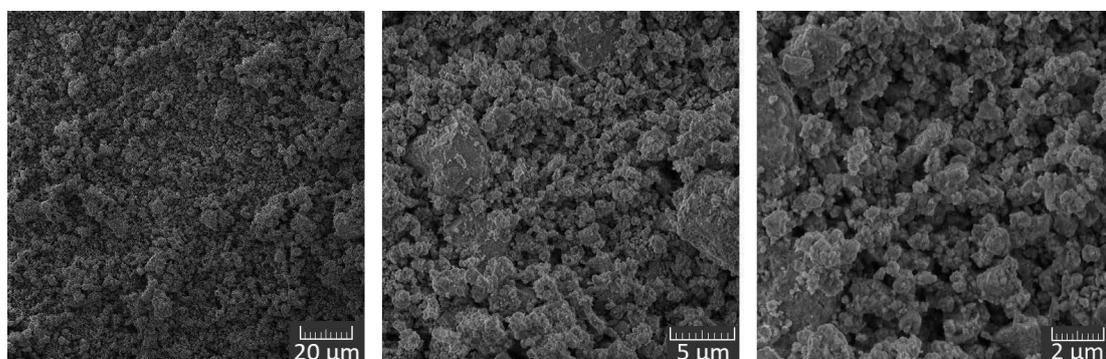


Figura 5.28: Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 10000x (à direita) da amostra t-YSZ\_BM.

## 5. Resultados e discussão

---

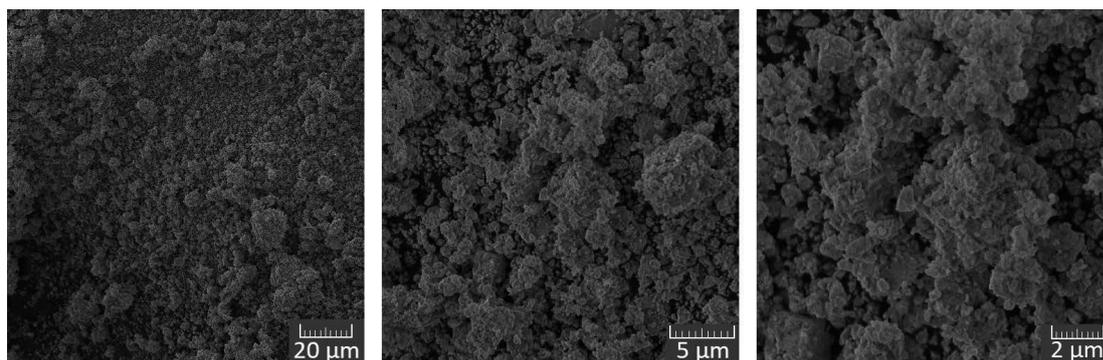


Figura 5.29: Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 10000x (à direita) da amostra t-YSZ\_3%Alumina\_BM.

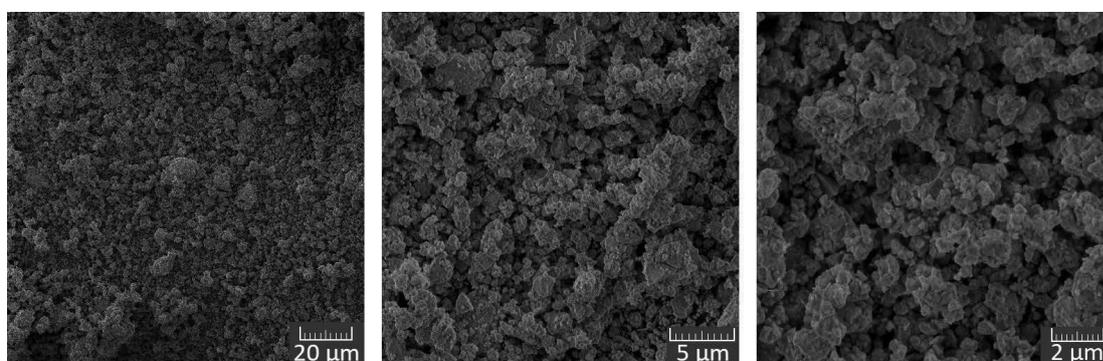


Figura 5.30: Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 10000x (à direita) da amostra t-YSZ\_6%Alumina\_BM.

Partindo da análise das Figuras 5.28-5.30 é possível verificar que o fenómeno de aglomeração de partículas é bastante menos notório, comparativamente aos resultados obtidos para o método sol-gel. O tamanho das partículas obtidas é visivelmente inferior, para este método, o que conduz a um número inferior de espaços vazios. Durante o processo de moagem, as colisões entre os pós com as bolas e a parede interna da taça impedem o processo de aglomeração.

Comparando as diferentes concentrações de alumina, o tamanho das partículas não parece depender da adição deste composto, o que seria de esperar uma vez que apenas se espera alteração no tamanho das cristalites, não visível por SEM.

Os resultados obtidos do SEM para as amostras resultantes da moagem e calcinadas a 1500°C, encontram-se representados nas Figuras 5.31-5.33.

## 5.2 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos por moagem de alta energia

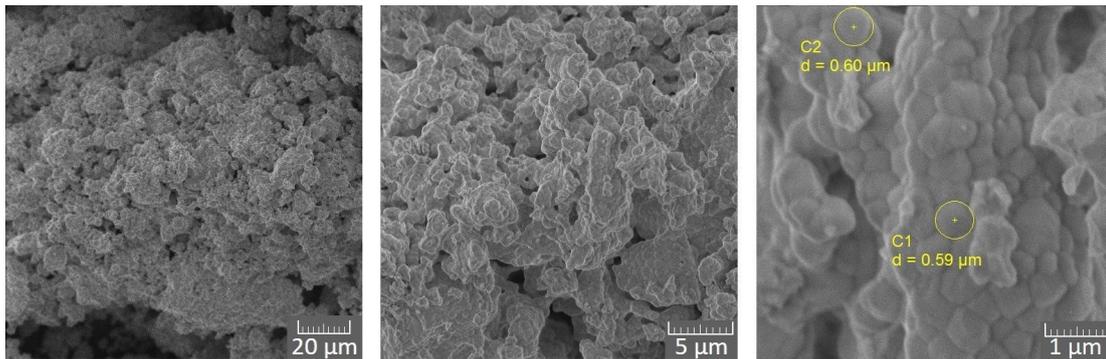


Figura 5.31: Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 25000x (à direita) da amostra t-YSZ\_BM\_1500°C.

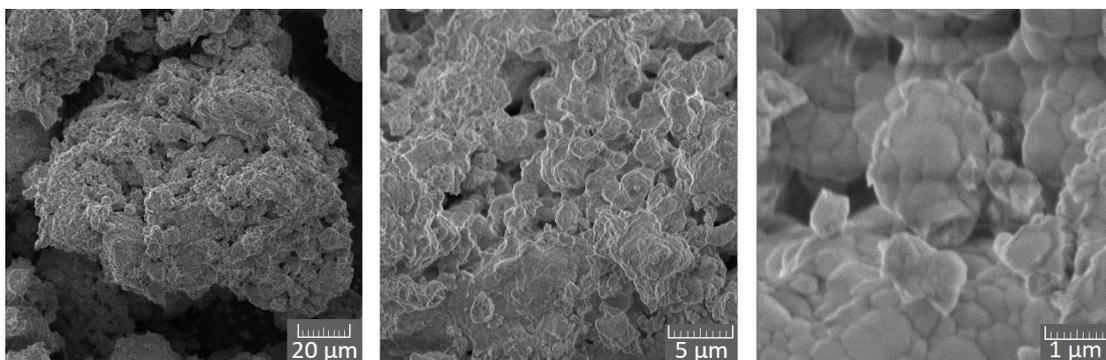


Figura 5.32: Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 25000x (à direita) da amostra t-YSZ\_3%Alumina\_BM\_1500°C.

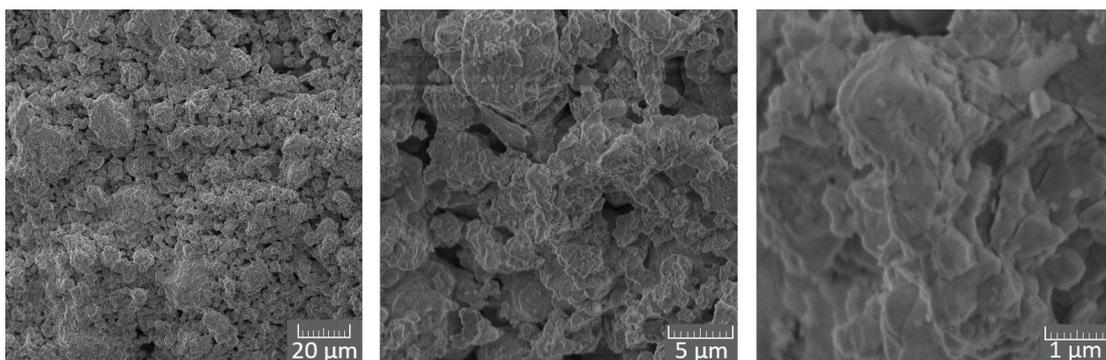


Figura 5.33: Micrografias obtidas por SEM com uma ampliação de 1000x (à esquerda), 5000x (ao centro) e 25000x (à direita) da amostra t-YSZ\_6%Alumina\_BM\_1500°C.

Comparando as imagens obtidas com a ampliação de 1000x das amostras calcinadas e das amostras em verde, é possível verificar que a temperatura de calcinação contribuiu para o aumento da agregação das partículas, obtendo-se partículas de dimensão superior, como seria de esperar. As partículas encontram-se, no geral, mais agregadas e compactadas, o que explica a diminuição de volume verificada com a calcinação.

## 5. Resultados e discussão

---

Saliente-se que, tal como no método sol-gel, as partículas obtidas possuem a mesma forma arredondada e com tamanho micrométrico.

### • Análise elemental

Os resultados da análise elemental obtidos para as amostras sintetizadas pelo método da moagem a alta energia, antes e após a calcinação a 1500°C encontram-se na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Resultados da análise elemental das amostras obtidas por moagem, com diferentes concentrações de alumina, em verde e após a calcinação a 1500°C.

Amostra	Elemento químico			
	% N (w/w)	% C (w/w)	% H (w/w)	% S (w/w)
3.4 YSZ_BM	0.385	0.308	0.645	≤ 100 ppm
3.4 YSZ_3%Alumina_BM	0.421	0.502	0.600	≤ 100 ppm
3.4 YSZ_6%Alumina_BM	0.257	0.286	0.621	≤ 100 ppm
3.4 YSZ_BM_1500°C	0.396	0.102	0.246	≤ 100 ppm
3.4 YSZ_3%Alumina_BM_1500°C	0.456	0.131	0.482	≤ 100 ppm
3.4 YSZ_6%Alumina_BM_1500°C	0.453	0.061	0.288	≤ 100 ppm

O elemento enxofre não foi detetado, indo este resultado de encontro ao esperado, uma vez que o enxofre não entra em nenhuma das etapas de síntese.

Relativamente ao azoto, carbono e hidrogénio, a sua deteção também não era esperada, dado que estes elementos não estão presentes nos compostos utilizados nas etapas de síntese. No entanto, uma vez que a moagem é efetuada ao ar, a incorporação destes elementos durante a síntese é inevitável. Estas contaminações devem-se ainda à manipulação das amostras após a síntese e também durante a secagem na estufa.

As quantidades mássicas do carbono e do hidrogénio quantificadas para as amostras sintetizadas por moagem foram inferiores às das amostras sintetizadas pelo método sol-gel. De facto, na moagem não são utilizados percursos dissolvidos em meio aquoso, daí a deteção do hidrogénio ser inferior. O carbono detetado também é em menor quantidade porque a moagem compreende menos etapas de processamento, o que diminui a manipulação das amostras, diminuindo por sua vez a contaminação pelo elemento carbono. Após a calcinação a 1500°C, as quantidades mássicas detetadas de carbono e hidrogénio são inferiores uma vez que ocorre a decomposição e volatilização destes elementos pelo efeito da temperatura elevada.

### • FTIR

O análise por FTIR foi efetuada a todos os compósitos sintetizados pela moagem a alta energia, com diferentes concentrações de alumina, em verde e após a sinterização a

## 5.2 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos por moagem de alta energia

1500°C. Os espectros adquiridos para as amostras em verde, encontram-se representados na Figura 5.34.

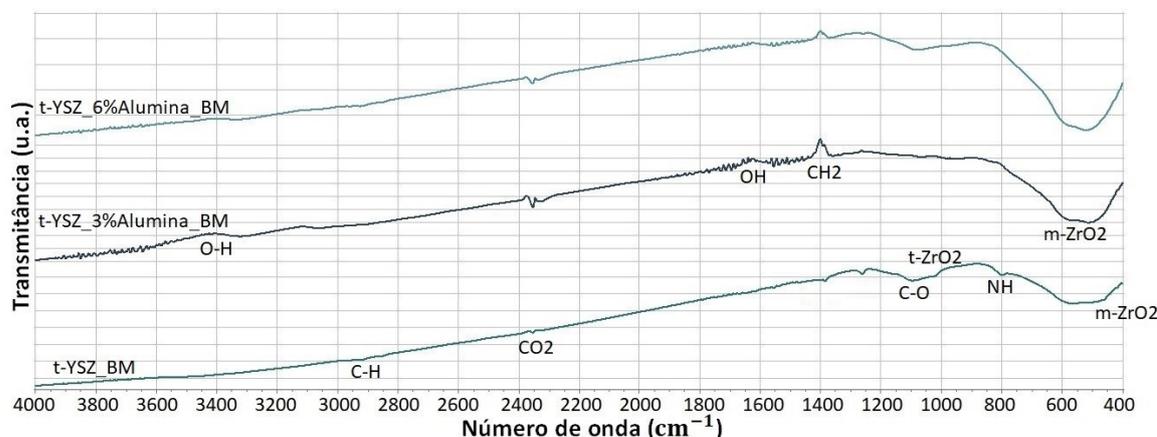


Figura 5.34: Espectros de FTIR adquiridos para as amostras em verde resultantes da moagem, com diferentes concentrações de alumina

Através da observação da Figura 5.34, é possível identificar um pico próximo de 1050  $\text{cm}^{-1}$  que, segundo Dwivedi *et al.* [125], pode dever-se à contribuição dos picos característicos de t-ZrO<sub>2</sub>. São identificados ainda picos característicos da fase monoclinica em 640  $\text{cm}^{-1}$  e 467  $\text{cm}^{-1}$  [119].

É possível identificar uma bossa, ainda que pouco intensa, entre os 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde à vibração de estiramento da ligação O-H [120]. A origem deste pico está associada à adsorção de água após a prensagem das pastilhas de KBr, uma vez que este é extremamente higroscópico.

Entre os 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  são identificados picos pouco intensos característicos da vibração de estiramento da ligação C-H [120], associada a contaminações. É detetado ainda em todas as amostras um pico correspondente às vibrações do CO<sub>2</sub> [121], que se deve à atmosfera de análise.

Por volta dos 1634  $\text{cm}^{-1}$ , identifica-se um pico relativo à vibração de deformação da ligação OH, quase impercetível, comum a todas as amostras [122]. Entre os 1400-1350  $\text{cm}^{-1}$  é detetada a vibração de deformação associada ao grupo CH<sub>2</sub> e a gama 1150-1050  $\text{cm}^{-1}$  deve-se à vibração de estiramento da ligação C-O [121]. É ainda detetado um pico próximo dos 800  $\text{cm}^{-1}$  correspondente à vibração de deformação da ligação N-H [120]. Estima-se que estas ligações tenham como origem possíveis contaminações durante a síntese ou durante a manipulação das amostras. Estes resultados são consistentes com as percentagens de carbono e azoto detetadas na análise elemental. Contudo, deve referir-se que serão espécies presentes a nível residual, que só surgem no espectro porque as bandas dos inorgânicos estudados possuem pouca intensidade e definição.

## 5. Resultados e discussão

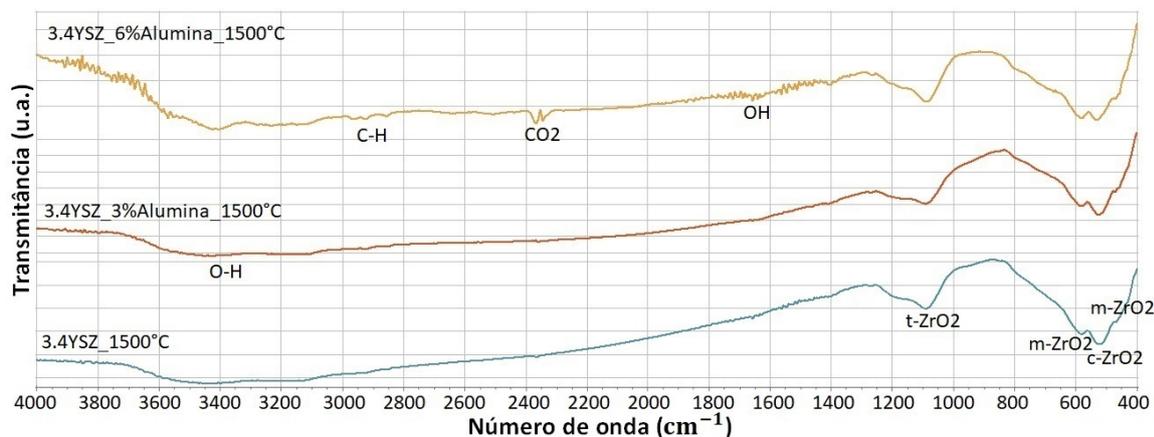


Figura 5.35: Espectros de FTIR adquiridos para as amostras obtidas por moagem, com diferentes concentrações de alumina, calcinadas a 1500°C.

Não existem diferenças significativas entre os espectros adquiridos antes e após a calcinação a 1500°C (Figura 5.35), apenas no desenvolvimento de mais fases da zircônia para este último caso.

À semelhança das amostras em verde, são detetados picos característicos da fase monoclínica em 640  $\text{cm}^{-1}$  e 467  $\text{cm}^{-1}$  [119]. Após a calcinação é ainda possível detetar um pico a 500  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a c-ZrO<sub>2</sub> [119].

Segundo Dwivedi *et al.* [125], entre 980-1050  $\text{cm}^{-1}$  há os picos característicos de t-ZrO<sub>2</sub>.

Após a calcinação, surgem novos picos na gama 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  característicos da vibração de estiramento da ligação C-H [120] e associados às contaminações introduzidas durante a manipulação das amostras. No entanto, as ligações C-O e N-H já não foram detetadas, possivelmente devido à volatilização/degradação destes compostos com a calcinação.

### • XRD

#### Amostras sem tratamento térmico

Na Figura 5.36 estão presentes os difratogramas das amostras com diferentes concentrações de alumina, sintetizadas pelo método da moagem a alta energia e sem tratamento térmico.

Saliente-se que nas amostras com alumina, o compósito t-YSZ utilizado foi previamente moído durante 15 h. Relativamente à amostra sem alumina, esta foi moída durante 30 h.

## 5.2 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos por moagem de alta energia

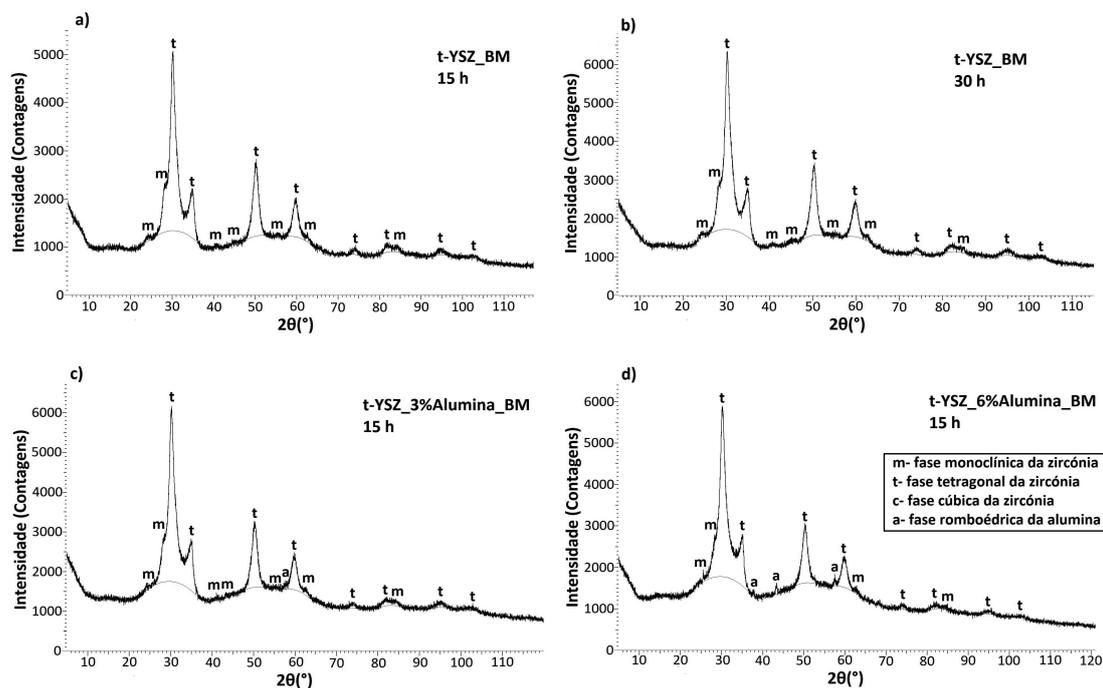


Figura 5.36: Difractogramas das partículas a) t-YSZ\_BM moído durante 15 h, b) t-YSZ\_BM moído durante 30 h, c) t-YSZ\_3%Alumina\_BM e d) t-YSZ\_6%Alumina\_BM, sem tratamento térmico.

Partindo dos difratogramas apresentados na Figura 5.36, é possível verificar a existência de fases cristalinas, ao contrário do método sol-gel, onde os pós sintetizados eram amorfos e só cristalizaram após a calcinação a 700°C. Assim, decidiu-se não realizar a etapa de calcinação dos 700°C.

A maioria dos picos identificados são relativos às fases tetragonal e monoclinica da zircónia. Este facto vai de encontro ao esperado, uma vez que os pós de partida de zircónia estabilizada com ítria apresentavam uma percentagem de ambas as fases (Anexo A.1).

No entanto, para as amostras com alumina na sua constituição, foi possível identificar alguns picos correspondentes à fase  $\alpha$ -alumina, o que indica que esta não ficou totalmente inserida na matriz de zircónia. Isto indica a necessidade de aumento do tempo de moagem.

A amostra com 6% de alumina tem mais evidências da sua má distribuição na matriz de zircónia, pelo que se aumentou o tempo de moagem para 25 h, 40 h e 60 h. Os respetivos difratogramas apresentam-se na Figura 5.37.

## 5. Resultados e discussão

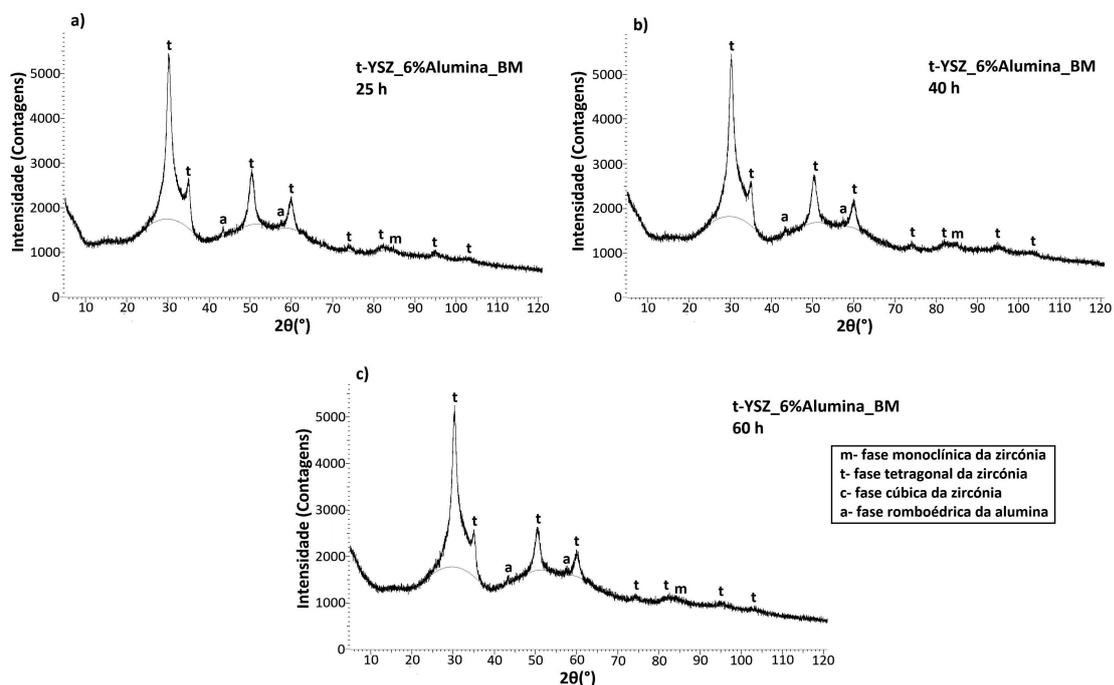


Figura 5.37: Difratogramas das amostras de t-YSZ\_6%Alumina\_BM moídas durante a) 25 h, b) 40 h e c) 60 h, sem tratamento térmico.

Através da análise dos difratogramas da Figura 5.37 é possível verificar que o aumento do tempo de moagem de 25 h para 40 h não alterou, aparentemente, a distribuição de alumina na matriz de zircónia. Porém, com um tempo de moagem de 60 h conseguiu-se reduzir a intensidade dos picos de  $\alpha$ -alumina, o que indica um aumento da homogeneidade da mesma na matriz de zircónia.

Tabela 5.8: Parâmetros de rede e tamanho médio das cristalites obtidos para as amostras após mecanossíntese por moagem, antes do tratamento térmico.

Amostra	Fase	Parâmetro de rede			Volume da célula ( $\text{\AA}^3$ )	Tamanho médio das cristalites (nm)
		a ( $\text{\AA}$ )	b ( $\text{\AA}$ )	c ( $\text{\AA}$ )		
t-YSZ_BM	Zircónia tetragonal	3.624	3.624	5.195	68.225	5.2
t-YSZ_3%Alumina_BM	Zircónia tetragonal	3.626	3.626	5.204	68.437	4.9
t-YSZ_6%Alumina_BM (30 h)	Zircónia tetragonal	3.543	3.543	5.104	67.719	14.7
t-YSZ_6%Alumina_BM (60 h)	Zircónia tetragonal	3.633	3.633	5.268	69.542	4.0

O tamanho das cristalites obtidos para as amostras foram baixos, o que vai de encontro ao esperado pela utilização do método de moagem a alta energia [95, 98]. O tamanho médio de cristalites é superior na amostra com 6% de alumina moída durante 30 h uma vez que, esta amostra, precisa de mais tempo de moagem para que os iões de alumínio

## **5.2 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos por moagem de alta energia**

---

entrem na matriz de zircónia. Este fator vai de encontro aos difratogramas obtidos para esta amostra.

No entanto, obteve-se um valor médio de cristalites inferior na amostra com 6% de alumina moída durante 60 h, facto espetável devido ao tempo de moagem superior, quando comparado com as restantes (30 h no total).

Analisando o volume de célula obtido para as amostras, observa-se que este aumenta com a concentração de alumina, exceto na amostra com 6% moída durante 30 h. Este facto não é suficiente para concluir se a alumina realmente entrou na matriz de zircónia ou não, uma vez que este método de síntese introduz muitos defeitos na estrutura cristalina.

Ainda, o volume de célula obtido para a amostra com 6% de alumina moída durante 60 h foi muito superior aos restantes, sugerindo um aumento de defeitos na estrutura cristalina, uma vez que o tempo de moagem foi o dobro.

### **5.2.2 Compósitos na forma de compactos densos, sem e com envelhecimento acelerado**

- **SEM**

O SEM foi ainda realizado às pastilhas derivadas da moagem após a calcinação a 1500°C, de modo a averiguar a sua porosidade e morfologia dos grãos, encontrando-se os resultados para cada amostra compactada na Figura 5.38.

## 5. Resultados e discussão

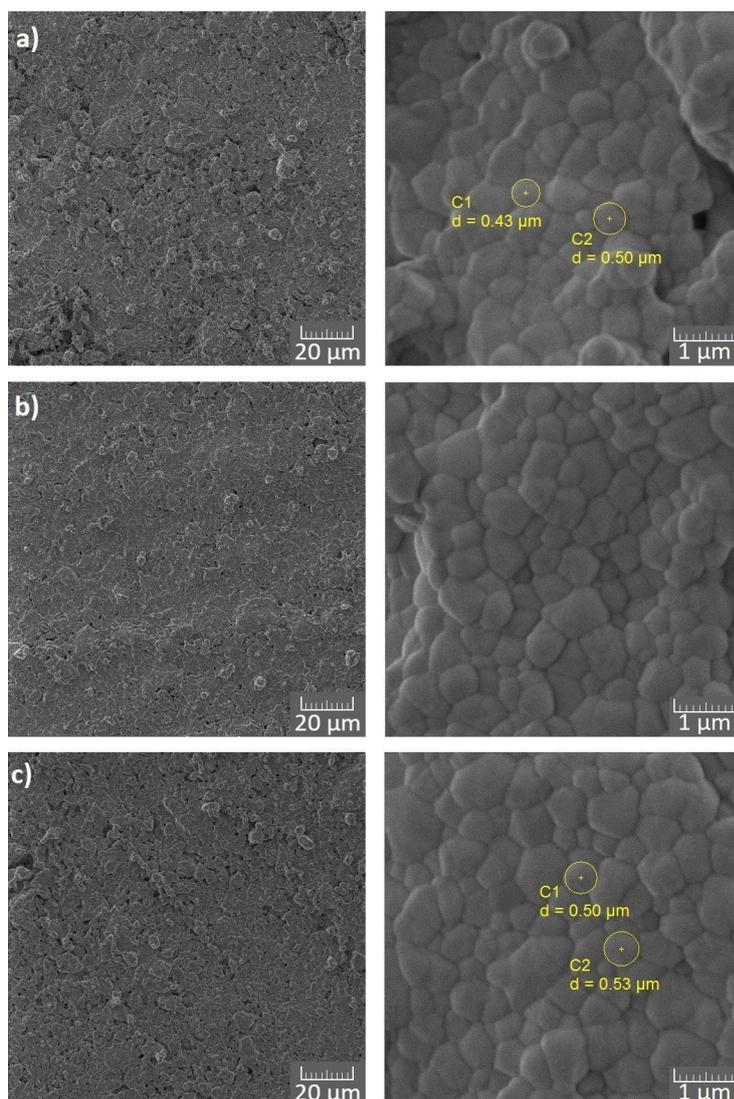


Figura 5.38: Micrografias obtidas por SEM das amostras a) t-YSZ\_BM.P, b) t-YSZ\_3%Alumina\_BM.P e c) t-YSZ\_6%Alumina\_BM.P, com uma ampliação de 1000 (à esquerda) e 25000 (à direita).

A partir da Figura 5.38 é possível verificar que os grãos apresentam uma forma arredondada e com dimensões submicrométricas.

A superfície das pastilhas tem uma aparência muito compacta e com porosidade muito pouco significativa, ainda inferior aos compactos sintetizados pelo método sol-gel. A agregação dos grãos é aparentemente inferior, como se pode visualizar nas micrografias obtidas com ampliação 25000x.

### • XRD

A Figura 5.39 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras sintetizadas por moagem na forma de pastilhas e calcinadas a 1500°C, antes do envelhecimento em saliva artificial.

## 5.2 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos por moagem de alta energia

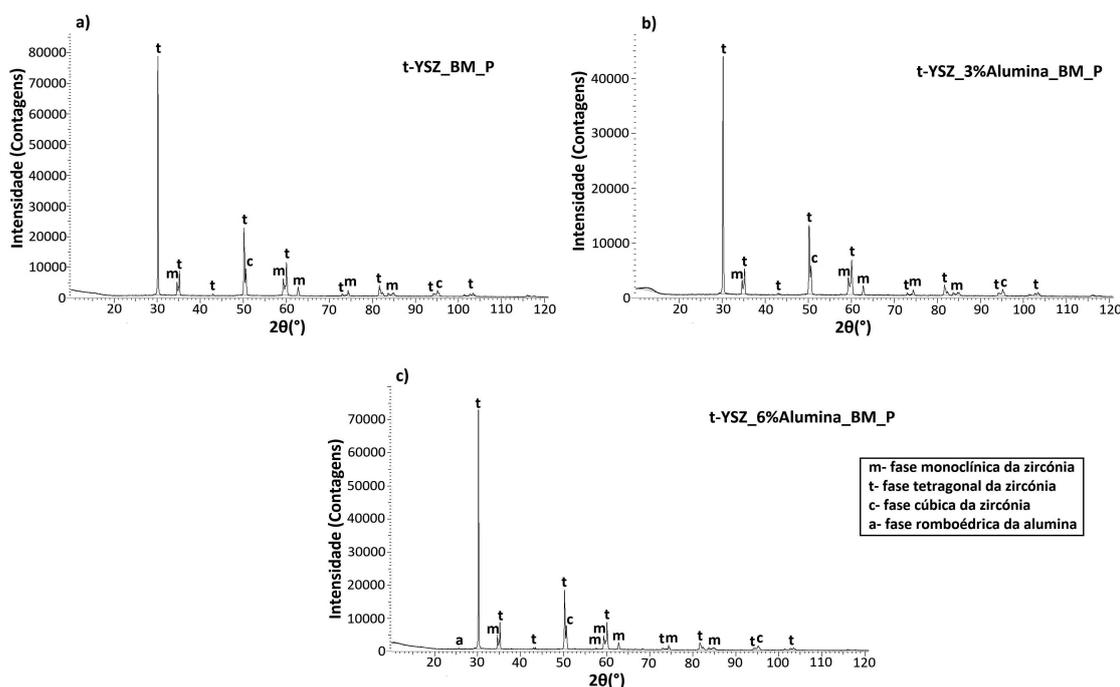


Figura 5.39: Difractogramas das amostras na forma de pastilhas a) t-YSZ\_BM\_P, b) t-YSZ\_3%Alumina\_BM\_P e c) t-YSZ\_6%Alumina\_BM\_P, calcinadas a 1500°C.

As fases identificadas nos difratogramas da Figura 5.39 permanecem, relativamente aos das amostras sem tratamento térmico. Ocorreu apenas o aparecimento de mais picos referentes às diferentes fases e aumento da intensidade, bem como o estreitamento dos mesmos. Isto é sinónimo do aumento da cristalinidade das amostras calcinadas, que se reflete no aumento do tamanho médio das cristalites.

Não são identificados picos de ítria tetragonal, ao contrário das amostras sintetizadas pelo método sol-gel, pelo que se conclui que com a moagem não ocorre depleção da ítria da matriz de zircónia durante a síntese ou tratamento térmico.

Tabela 5.9: Parâmetros de rede e tamanho médio das cristalites obtidos para as pastilhas sintetizadas pela moagem e calcinadas a 1500°C.

Amostra	Fase	Parâmetro de rede			Volume da célula (Å <sup>3</sup> )	Tamanho médio das cristalites (nm)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)		
t-YSZ_BM_P	Zircónia tetragonal	3.630	3.630	5.093	67.117	247.3
t-YSZ_3%Alumina_BM_P	Zircónia tetragonal	3.631	3.631	5.094	67.147	237.4
t-YSZ_6%Alumina_BM_P	Zircónia tetragonal	3.631	3.631	5.095	67.169	259.8

A partir dos resultados obtidos pelo método de moagem, apresentados na Tabela 5.9, ao contrário do método sol-gel, não é possível retirar conclusões acerca da posição ocupada pela alumina, ou iões de alumínio na matriz de zircónia. É possível observar uma

## 5. Resultados e discussão

diminuição do volume da célula das amostras após a calcinação, pelo que se conclui que a calcinação das amostras reduz o número de defeitos na estrutura.

Os difratogramas obtidos para as pastilhas envelhecidas encontram-se de seguida, na Figura 5.40.

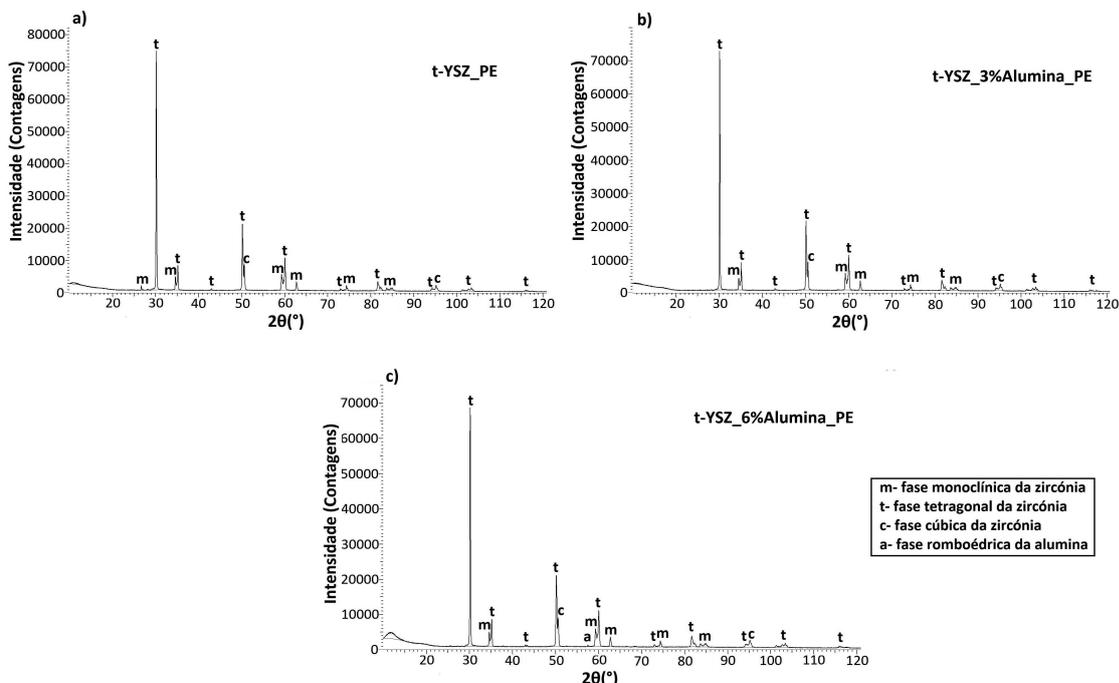


Figura 5.40: Difratogramas das pastilhas de a) t-YSZ\_BM\_PE, b) t-YSZ\_3%Alumina\_BM\_PE e c) t-YSZ\_6%Alumina\_BM\_PE.

Os difratogramas apresentados anteriormente são muito semelhantes aos obtidos para os compactos não envelhecidos, e sem alargamento visível dos picos. Foi apenas detetado um novo pico referente à fase monoclinica da zircónia para a amostra sem alumina. Assim sendo, é possível concluir que as amostras sintetizadas pela moagem a alta energia resistem significativamente melhor ao envelhecimento do que as realizadas pelo método sol-gel.

Seguidamente, para uma melhor compreensão do efeito do envelhecimento nas amostras, apresenta-se uma tabela com os parâmetros de rede, volume da célula e tamanho médio de cristalites para os compactos envelhecidos (Tabela 5.10).

Tabela 5.10: Parâmetros de rede e tamanho médio das cristalites obtidos para as pastilhas sintetizadas pela moagem, após calcinação a 1500°C e após o envelhecimento.

Amostra	Fase	Parâmetro de rede			Volume da célula (Å <sup>3</sup> )	Tamanho médio das cristalites (nm)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)		
t-YSZ_BM_PE	Zircónia tetragonal	3.602	3.602	5.172	67.123	239.0

## 5.2 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos por moagem de alta energia

Tabela 5.10: Parâmetros de rede e tamanho médio das cristalites obtidos para as pastilhas sintetizadas pela moagem, após calcinação a 1500°C e após o envelhecimento.

Amostra	Fase	Parâmetro de rede			Volume da célula (Å <sup>3</sup> )	Tamanho médio das cristalites (nm)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)		
t-YSZ_3%Alumina_BM_PE	Zircónia tetragonal	3.602	3.602	5.173	67.126	243.4
t-YSZ_6%Alumina_BM_PE	Zircónia tetragonal	3.602	3.602	5.170	67.077	277.3

Com base na Tabela 5.10, observa-se uma diminuição do tamanho médio das cristalites para a amostra sem alumina e um aumento ligeiro para as amostras com 3% e 6% de alumina, relativamente às amostras não envelhecidas (Tabela 5.10). Uma vez que os valores obtidos antes e após o envelhecimento permanecem muito próximos, sem alterações muito significativas, pode concluir-se que a cristalinidade se mantém. Não foram detetadas ainda alterações significativas em volume da célula e parâmetros de rede.

De um modo geral, comparando as amostras sintetizadas pelo sol-gel com as produzidas pela moagem, observa-se um tamanho médio de cristalites após a calcinação a 1500°C superior para o segundo método. Uma vez que o tamanho de grão obtido com o método sol-gel é inferior, a área de superfície por volume é maior e maior será a suscetibilidade para o envelhecimento.

Observa-se também um volume de célula unitária superior para as amostras obtidas por moagem, devendo este facto ter origem nos defeitos introduzidos pela moagem na estrutura cristalina.

### • Microdureza de Vickers

Os resultados de microdureza de Vickers obtidos para as pastilhas sintetizadas pela moagem, antes e após o envelhecimento em saliva artificial, apresentam-se de seguida na tabela 5.11.

Tabela 5.11: Resultados de microdureza de Vickers obtidos para as pastilhas dos compósitos obtidos por moagem, antes e depois do envelhecimento em saliva artificial.

Amostra	Microdureza de Vickers (GPa)
t-YSZ_BM_P	5.9±0.8
t-YSZ_3%Alumina_BM_P	6.4±1.2
t-YSZ_6%Alumina_BM_P	8.9±0.8
t-YSZ_BM_PE	5.6±0.4
t-YSZ_3%Alumina_BM_PE	6.3±0.5
t-YSZ_6%Alumina_BM_PE	9.1±1.3

A partir dos resultados presentes na tabela anterior é possível observar que a microdureza aumenta com a quantidade de alumina, o que vai de encontro ao esperado uma

## 5. Resultados e discussão

---

vez que a alumina tem uma dureza superior à zircónia. De um modo geral os valores obtidos mostraram-se inferiores aos correspondentes às amostras obtidas por sol-gel, bem como o respetivo desvio padrão. Este último está relacionado com a homogeneidade das amostras, que é superior no caso da sintetização por moagem. O facto do tamanho de grão ser superior pode ser a causa dos valores de microdureza serem inferiores, uma vez que a deformação de um material se deve ao deslizamento dos planos cristalográficos e, consequentemente ao aumento da densidade de deslocações (defeitos/ distorções na rede cristalina). O movimento das deslocações pela rede cristalina permite que a deformação se propague. Quanto menor for o tamanho de grão, maior será o número de fronteiras de grão. Assim, um material de grão fino é muito mais duro e resistente do que um material que possui grão grosso, uma vez que os contornos de grãos dificultam o movimento das deslocações, aumentando a resistência mecânica do material [128]. Esta teoria fundamenta a equação de Hall-Petch (equação 4.4).

Porém, não é completamente correto afirmar que a dureza das amostras sintetizadas pelo sol-gel é superior uma vez que o desvio padrão obtido é demasiado grande para se poderem tirar conclusões definitivas.

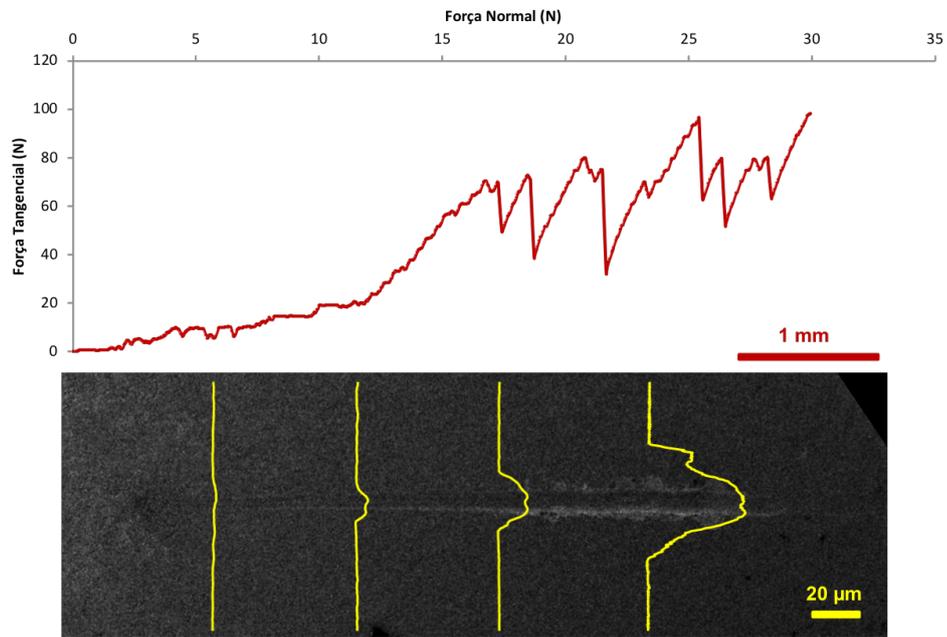
A dureza das pastilhas envelhecidas, sem alumina e com 3% de alumina, diminui de valor tal como seria de esperar. Relativamente ao compacto sintetizado com 6% de alumina e envelhecido, o valor de dureza aumentou com o envelhecimento, no entanto o desvio padrão obtido para a amostra antes e após o envelhecimento tem um valor grande, pelo que se considera também um aumento desprezável.

De um modo geral, os compactos sintetizados pela moagem a alta energia sofrem alterações insignificantes com o envelhecimento, quando comparado com as alterações sofridas pelos compactos obtidos pelo método sol-gel. Este efeito pode ser observado nos difratogramas de XRD, onde não são detetados picos de ítria, e novos picos de zircónia monoclinica após o envelhecimento, ao contrário do que acontece nas pastilhas sintetizadas por sol-gel. E ainda, possuem um tamanho de grão superior (menos reativos) ao dos grãos das pastilhas sintetizadas por sol-gel antes do envelhecimento.

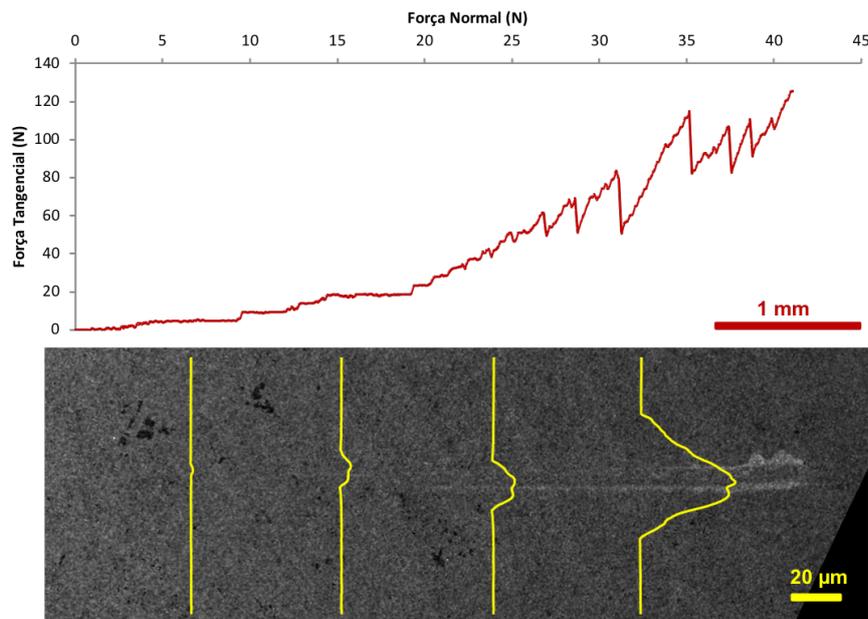
### • Teste de riscagem

Os gráficos obtidos através do teste de riscagem, para as pastilhas sintetizadas pelo método da moagem, encontram-se na Figura 5.41. Saliente-se que o teste realizado às amostras que se seguem foi realizado nas mesmas condições para as amostras 3.4YSZ-SG\_P, 3.4YSZ\_6%Alumina\_SG\_P e 3.4YSZ\_10%Alumina\_SG\_P, pelo que é possível a comparação direta dos resultados.

## 5.2 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos por moagem de alta energia

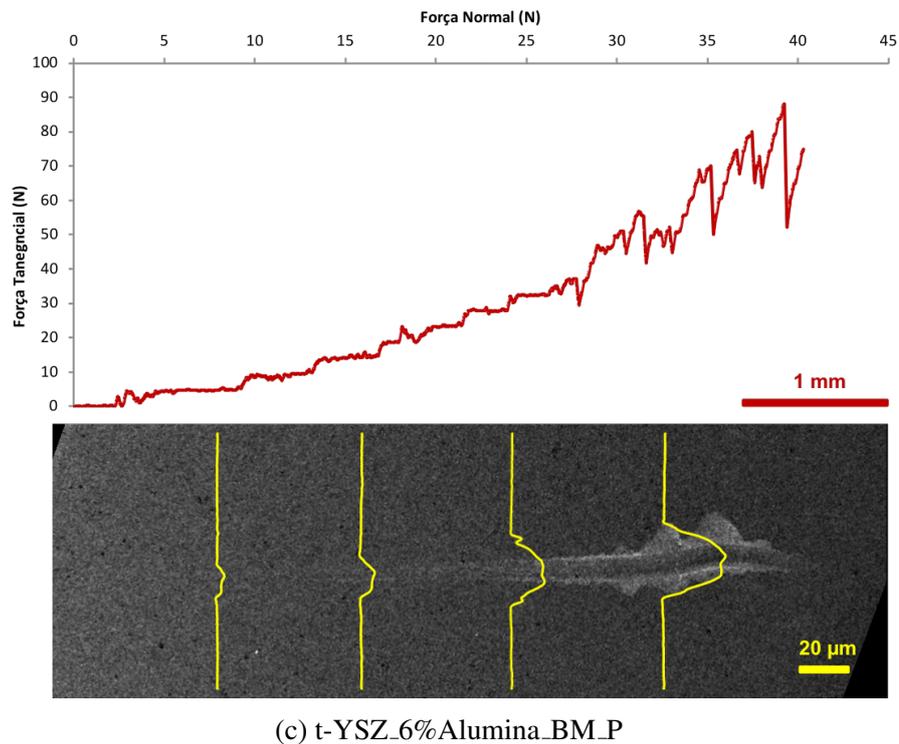


(a) t-YSZ\_BM.P



(b) t-YSZ\_3%Alumina\_BM.P

## 5. Resultados e discussão



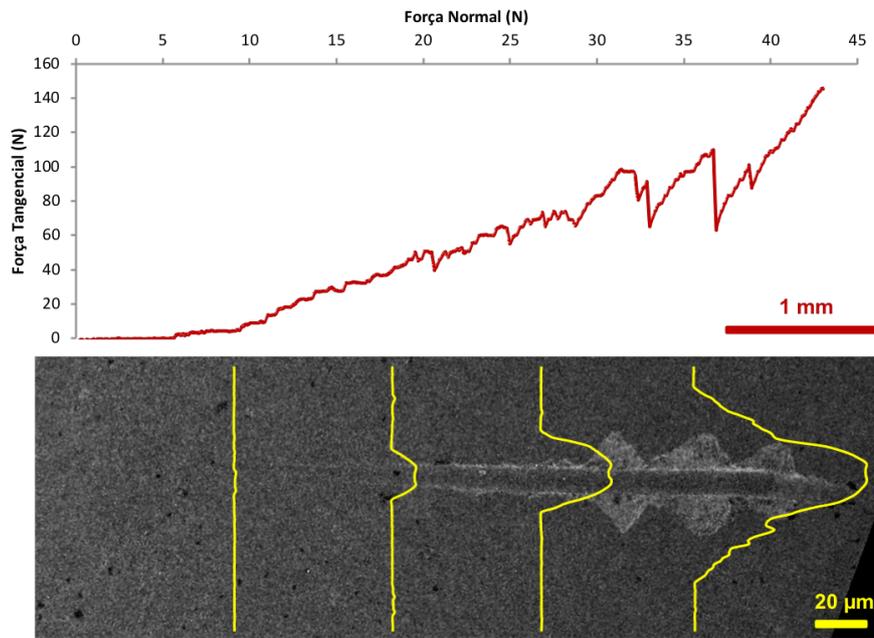
(c) t-YSZ\_6%Alumina\_BM\_P

Figura 5.41: Gráficos obtidos no teste de riscagem e perfis do risco sobrepostos numa imagem SEM, para os compactos sintetizados por moagem a alta energia.

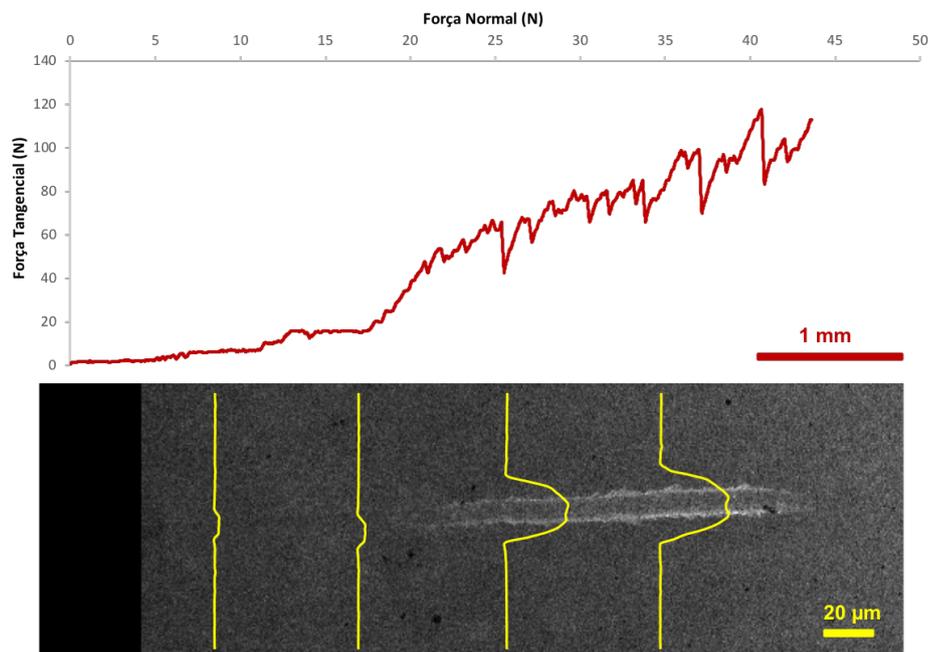
Dos gráficos de variação do coeficiente de atrito presentes na figura anterior, conclui-se que a amostra sem alumina é a que apresenta menor tenacidade à fratura, ao contrário do que se refletiu nas amostras sintetizadas por sol-gel.

Nas Figuras 5.41(b) e 5.41(c) é possível verificar, a partir das imagens dos riscos nas amostras e ainda das oscilações do coeficiente de atrito, que a tenacidade à fratura é superior para a pastilha com 3% de alumina. Na amostra com 6% de alumina foi onde se manifestaram mais arrancamentos laterais, quando comparada com a de 3%.

## 5.2 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos por moagem de alta energia

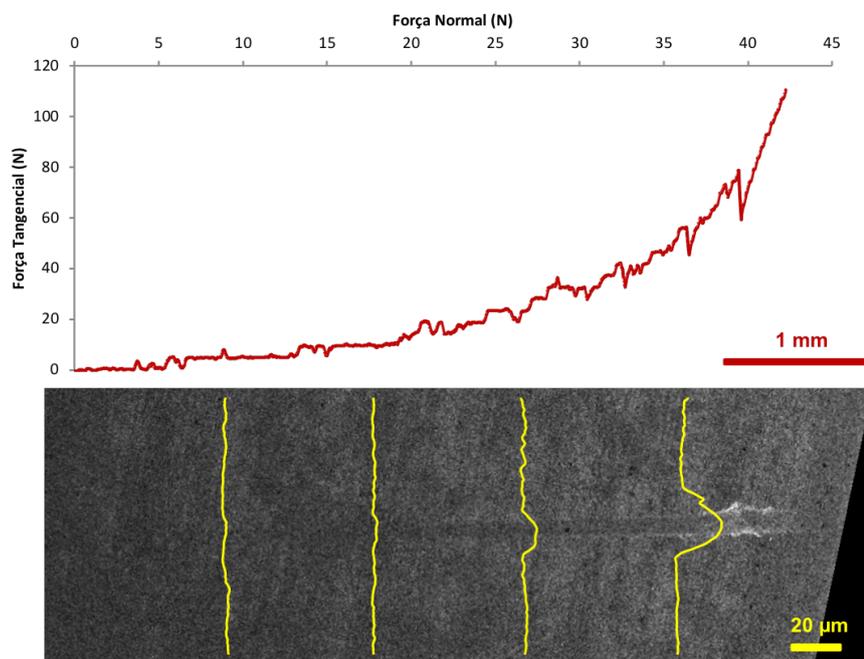


(a) t-YSZ\_BM\_PE



(b) t-YSZ\_3%Alumina\_BM\_PE

## 5. Resultados e discussão



(c) t-YSZ\_6%Alumina\_BM\_PE

Figura 5.42: Gráficos obtidos do teste de riscagem e perfis do risco sobrepostos numa imagem SEM, para os compactos sintetizados por moagem a alta energia e envelhecidos.

A partir da observação dos resultados obtidos do teste de riscagem para as amostras após o envelhecimento em saliva artificial (Figura 5.42), conclui-se que a amostra sem alumina foi a que mais sofreu com o envelhecimento. A sua dureza diminuiu e é a amostra menos dura, quando comparada com as outras, tal como é possível observar pelos perfis do risco. Ainda a partir dos perfis do risco e do gráfico, afere-se que a amostra em causa é a menos tenaz, onde se deram mais arrancamentos laterais.

No que concerne às amostras com 3% e 6% de alumina, a sua microdureza diminuiu e a tenacidade à fratura aumentou, sem arrancamentos laterais significativos.

Observando as amostras com 3% de alumina, antes e após o envelhecimento, é possível verificar que esta concentração de alumina potencia arrancamentos laterais mínimos, independentemente do seu valor de dureza. Assim, é possível concluir que a amostra em causa é a mais resistente ao efeito da abrasão em ambiente dentário.

Em jeito de conclusão, comparando os resultados resultantes dos testes mecânicos para ambas as rotas de síntese, obtiveram-se melhores resultados com a síntese pelo método da moagem. As amostras sintetizadas pela moagem, apresentam uma resistência à abrasão e tenacidade à fratura superiores, tanto antes como após o envelhecimento, comportando-se melhor em ambiente dentário.

Relativamente à dureza, os valores obtidos para amostras de sol-gel foram superiores antes do envelhecimento. Porém, após o envelhecimento estes valores diminuíram de

## **5.2 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos por moagem de alta energia**

---

uma forma mais acentuada do que nas amostras sintetizadas por moagem, cuja alteração foi insignificante. Ainda assim todos os valores de dureza obtidos foram superiores à dureza do esmalte e dentina, presentes na literatura [5, 6]. No entanto, seria interessante prolongar o tempo de envelhecimento para garantir que os compósitos permanecem com uma dureza suficiente para exercer a sua função corretamente em ambiente dentário.

## 5. Resultados e discussão

---

# 6

## **Conclusões**

## 6. Conclusões

---

Ao longo do trabalho desenvolvido sintetizaram-se compósitos de zircónia estabilizada com ítria e reforçada com alumina, por sol-gel e moagem a alta energia. Procedeu-se depois à sua caracterização química, estrutural e mecânica antes e após o envelhecimento dos mesmos em saliva artificial.

Tendo em conta os resultados obtidos, foi possível retirar algumas conclusões que servirão como base para trabalhos futuros nesta área.

- As amostras sintetizadas por ambos os métodos apresentam os três elementos (zircónio, ítrio e alumínio) homogeneamente distribuídos na matriz de zircónia, segundo o mapeamento por EDS. No entanto, para as amostras com mais alumina, existem locais de maior concentração de alumina.
- Comparando ambos os métodos de síntese, a agregação dos grãos em partículas é superior nos compósitos sintetizados pelo sol-gel.
- A cristalização da fase tetragonal da zircónia, ocorre nas amostras obtidas por sol-gel após o tratamento térmico.
- A partir dos difratogramas obtidos por DRX, conclui-se que a fase dominante para as amostras calcinadas a 1500°C, sintetizadas por ambos os métodos de síntese, é a tetragonal.
- O tamanho das cristalites das amostras em verde, sintetizadas por moagem a alta energia, diminui com o aumento do tempo de moagem.
- O tamanho das cristalites, para as amostras sintetizadas por ambos os métodos, aumenta com a temperatura de calcinação, como esperado.
- A partir dos valores de microdureza, nomeadamente do desvio padrão associado, conclui-se que a homogeneidade das fases cristalinas é superior nas amostras sintetizadas por moagem, quando comparadas com as amostras provenientes do método sol-gel.
- As amostras sintetizadas pela moagem, antes do envelhecimento em saliva artificial, apresentam valores de dureza inferiores às pastilhas sintetizadas por sol-gel.
- A amostra sintetizada pelo método sol-gel com 3% de alumina foi a que melhor resistiu ao envelhecimento.
- As amostras em forma de pastilhas sintetizadas pela moagem, com 3% e 6% de alumina, foram as que melhor resistiram ao envelhecimento.

- 
- No geral, as amostras sintetizadas pela moagem a alta energia resistem melhor ao envelhecimento em saliva artificial.
  - Devido à elevada semelhança entre as propriedades dos compósitos sintetizados e dos materiais constituintes do dente, conclui-se que estes serão promissores para aplicações dentárias. A compatibilidade existente, facilita a aderência do compósito, no caso de uma restauração dentária.

## 6. Conclusões

---

# 7

## **Perspetivas de trabalho futuro**

## 7. Perspetivas de trabalho futuro

---

Mediante os resultados obtidos e as conclusões retiradas do trabalho realizado, apresentam-se de seguida algumas sugestões para trabalho futuro:

- Realizar uma análise quantitativa das diferentes fases cristalinas presentes nos materiais.
- Realizar o teste de envelhecimento em saliva artificial durante mais tempo, de forma a se estimar a duração e o comportamento dos compósitos durante um período de tempo mais longo em ambiente dentário. Utilizar se possível uma autoclave para este fim.
- Realizar as técnicas de interferometria ótica e microscopia de força atómica para se observarem as primeiras fases do envelhecimento, uma vez que o SEM não oferece resolução suficiente.
- Realizar testes de toxicidade.
- Efetuar o molde dos compósitos em forma de dentes/coroas e testar o seu comportamento.
- Realizar testes *in vivo*.

# Bibliografia

- [1] E. Silva, “Síntese de nanocompósitos à base de zircônia para aplicação em odontologia”, Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Química e de Física, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2016.
- [2] A. C. Amaral, “Avaliação da influência dos meios de armazenamento na microdureza do esmalte e da dentina em dentes humanos”, Tese de Doutorado, Instituto Superior de Ciências da Saúde Egas Moniz, Almada, 2014.
- [3] V. Arana, “Complexo dentina-polpa e esmalte”, Notas das aulas de Materiais para uso direto, Departamento de Biomateriais E Biologia Oral, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- [4] G. Balooch, G. Marshall, S. Marshall, O. Warren, S. S. Asif, and M. Balooch, “Evaluation of a new modulus mapping technique to investigate microstructural features of human teeth”, *Journal of biomechanics*, vol. 37, no. 8, pp. 1223–1232, 2004.
- [5] S. Park, D. H. Wang, D. Zhang, E. Romberg, and D. Arola, “Mechanical properties of human enamel as a function of age and location in the tooth”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 19, no. 6, pp. 2317–2324, 2008.
- [6] J. Kinney, M. Balooch, S. Marshall, G. Marshall Jr, and T. Weihs, “Hardness and young’s modulus of human peritubular and intertubular dentine”, *Archives of Oral Biology*, vol. 41, no. 1, pp. 9–13, 1996.
- [7] J. P. Tondela, “Sistemas cerâmicos: as cerâmicas de alumina vitro-infiltradas e as vitrocerâmicas com cristais de leucite”, Tese de Doutorado, Faculdade de Medicina, Universidade de Coimbra, 1998.
- [8] O. S. A. El-Ghany and A. H. Sherief, “Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects”, *Future Dental Journal*, vol. 2, no. 2, pp. 55–64, 2016.

## Bibliografia

---

- [9] C. M. Abraham, “Suppl 1: A brief historical perspective on dental implants, their surface coatings and treatments”, *The Open Dentistry Journal*, vol. 8, p. 50, 2014.
- [10] K. J. Anusavice, *Phillips materiais dentários*. Elsevier Brasil, 2013, pp. 424–425.
- [11] P. Pittayachawan, “Comparative study of physical properties of zirconia based dental ceramics”, Tese de Doutorado, University College London, 2009.
- [12] P. F. Cesar, “Cerâmicas odontológicas”, Tese de Doutorado, Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo, 2017.
- [13] V. Lughì and V. Sergo, “Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry”, *Dental Materials*, vol. 26, no. 8, pp. 807–820, 2010.
- [14] R. Andreiuolo, S. A. Gonçalves, and K. R. H. C. Dias, “A zircónia na odontologia restauradora”, *Revista Brasileira de Odontologia*, vol. 68, no. 1, p. 49, 2011.
- [15] I. Denry and J. R. Kelly, “State of the art of zirconia for dental applications”, *Dental Materials*, vol. 24, no. 3, pp. 299–307, 2008.
- [16] E. H. Kisi and C. Howard, “Crystal structures of zirconia phases and their interrelation”, *Key Engineering Materials*, vol. 153, pp. 1–36, 1998.
- [17] J. Matyas, T. Ohji, X. Liu, M. P. Paranthaman, R. Devanathan, K. M. Fox, M. Singh, and W. Wong-Ng, *Advances in Materials Science for Environmental and Energy Technologies II*. John Wiley & Sons, 2013, vol. 241.
- [18] J. A. M. Tabares, “An overview of zirconia ceramics – structure, properties and applications”, *Revista Colombiana de Materiales*, no. 2, 2012.
- [19] J. R. Kelly and I. Denry, “Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview”, *Dental Materials*, vol. 24, no. 3, pp. 289–298, 2008.
- [20] M. Gafur, M. S. R. Sarker, M. Z. Alam, and M. Qadir, “Effect of 3 mol% yttria stabilized zirconia addition on structural and mechanical properties of alumina-zirconia composites”, *Materials Sciences and Applications*, vol. 8, no. 7, p. 584, 2017.
- [21] Insaco Inc., “The forms and phases of zirconia engineering ceramics that lead to high strength and toughness”, accessed: Fevereiro 2018 [Online]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5780>

- [22] A. Sadan, M. B. Blatz, and B. Lang, “Clinical considerations for densely sintered alumina and zirconia restorations: part 1.” *International Journal of Periodontics & Restorative Dentistry*, vol. 25, no. 3, pp. 212–219, 2005.
- [23] J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, and D. R. Clarke, “The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 9, pp. 1901–1920, 2009.
- [24] T. Vagkopoulou, S. O. Koutayas, P. Koidis, and J. R. Strub, “Zirconia in dentistry: Part 1. discovering the nature of an upcoming bioceramic.” *European Journal of Esthetic Dentistry*, vol. 4, no. 2, pp. 130–150, 2009.
- [25] J. Chevalier, L. Gremillard, and S. Deville, “Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants”, *The Annual Review of Materials Research*, vol. 37, pp. 1–32, 2007.
- [26] J. Stortelder, “Influência da sinterização em etapas na microestrutura dos nanocompósitos cerâmicos”, Tese de Mestrado, Institute for Nanotechnology, Faculty of Science and Technology, Enschede, 2005.
- [27] S. Deville, J. Chevalier, and L. Gremillard, “Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia”, *Biomaterials*, vol. 27, no. 10, pp. 2186–2192, 2006.
- [28] A. A. Madfa, F. A. Al-Sanabani, N. H. Al-Qudami, J. S. Al-Sanabani, and A. G. Amran, “Use of zirconia in dentistry: an overview”, *The Open Biomaterials Journal*, vol. 5, no. 1, pp. 1–9, 2014.
- [29] R. B. P. Miranda, V. Ussui, W. G. M. Junior, P. F. Cesar, and J. Marchi, “Avaliação das propriedades mecânicas de Y-TZP após deposição superficial de hidroxiapatita”, in *Congresso Brasileiro de Cerâmica*, pp. 2658–2668, 2015.
- [30] R. Shahmiri, O. C. Standard, J. N. Hart, and C. C. Sorrell, “Optical properties of zirconia ceramics for esthetic dental restorations: A systematic review”, *Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 119, no. 1, pp. 36–46, 2018.
- [31] M. C. Moraes, C. N. Elias, J. Duailibi Filho, and L. G. Oliveira, “Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments”, *Materials Research*, vol. 7, no. 4, pp. 643–649, 2004.
- [32] L. Teixeira, C. Santos, J. Daguano, M. Koizumi, and C. Elias, “Sintering and mechanical properties of the Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites”, *Cerâmica*, vol. 53, no. 327, pp. 227–233, 2007.

## Bibliografia

---

- [33] A. Apratim, P. Eachempati, K. K. K. Salián, V. Singh, S. Chhabra, and S. Shah, “Zirconia in dental implantology: A review”, *Journal of International Society of Preventive & Community Dentistry*, vol. 5, no. 3, p. 147, 2015.
- [34] Bhise Ceramics Pvt, “Yttria stabilized zirconia technical ceramics”, accessed: Março 2018 [Online]. Available: <http://www.bhiseceram.com/YSZ%20Technical%20Ceramics.htm>
- [35] Machining Ceramic Parts, “ISO Ceramic”, accessed: Abril 2018 [Online]. Available: <http://www.machiningceramicparts.com/sale-9686737-iso-ceramic-plunger-pump-high-pressure-washer-ceramic-piston-ceramic-piston-pump.html>
- [36] Superior Technical Ceramics, “YTZP (yttria stabilized zirconia)”, accessed: Março 2018 [Online]. Available: <https://www.ceramics.net/services/materials-engineering-expertise/ytzp-yttria-stabilized-zirconia>
- [37] Metaltech, “Sensor de oxigênio de alta temperatura- teoria de operação”, accessed: Abril 2018 [Online]. Available: <http://www.dentalcareassociation.com/dental-crowns/>
- [38] S. M. S. d. O. Araújo, “Obtenção e caracterização de corpos densos e porosos de compósitos de alumina e zircônia para utilização como biomaterial”, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- [39] P. Kohorst, L. Borchers, J. Stempel, M. Stiesch, T. Hassel, F.-W. Bach, and C. Hübsch, “Low-temperature degradation of different zirconia ceramics for dental applications”, *Acta Biomaterialia*, vol. 8, no. 3, pp. 1213–1220, 2012.
- [40] Dental Care Association, “Dental crowns”, accessed: Fevereiro 2018 [Online]. Available: <http://www.dentalcareassociation.com/dental-crowns/>
- [41] J. R. P. Jorge, V. A. Barao, J. A. Delben, L. P. Faverani, T. P. Queiroz, and W. G. Assunção, “Titanium in dentistry: historical development, state of the art and future perspectives”, *The Journal of Indian Prosthodontic Society*, vol. 13, no. 2, pp. 71–77, 2013.
- [42] Pinterest, “Biocompatible implants improve your smile”, accessed: Fevereiro 2018 [Online]. Available: <https://www.pinterest.com.au/pin/447334175463509653/>
- [43] Modern Dental Clinic, “Fixed partial dentures”, accessed: Fevereiro 2018 [Online]. Available: <http://moderndentalclinic.in/fixed-partial-dentures/>

- [44] M. Hisbergues, S. Vendeville, and P. Vendeville, “Zirconia: Established facts and perspectives for a biomaterial in dental implantology”, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, vol. 88, no. 2, pp. 519–529, 2009.
- [45] B. I. Ardlin, “Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure”, *Dental Materials*, vol. 18, no. 8, pp. 590–595, 2002.
- [46] L. Rimondini, L. Cerroni, A. Carrassi, and P. Torriceni, “Bacterial colonization of zirconia ceramic surfaces: an in vitro and in vivo study.” *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, vol. 17, no. 6, 2002.
- [47] F. Zhang, M. Inokoshi, M. Batuk, J. Hadermann, I. Naert, B. Van Meerbeek, and J. Vleugels, “Strength, toughness and aging stability of highly-translucent Y-TZP ceramics for dental restorations”, *Dental Materials*, vol. 32, no. 12, pp. e327–e337, 2016.
- [48] L. Mukaeda, S. P. Taguchi, A. Robin, H. Izario, F. Salazar, and C. dos Santos, “Degradation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> ceramics in artificial saliva: ICP analysis of dissolved Y<sup>3+</sup> and Zr<sup>4+</sup> ions”, *Materials Science Forum*, vol. 727, no. 3, pp. 1136–1141, 2012.
- [49] H. P. Papanagiotou, S. M. Morgano, R. A. Giordano, and R. Pober, “In vitro evaluation of low-temperature aging effects and finishing procedures on the flexural strength and structural stability of Y-TZP dental ceramics”, *Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 96, no. 3, pp. 154–164, 2006.
- [50] X. Guo and J. He, “Hydrothermal degradation of cubic zirconia”, *Acta Materialia*, vol. 51, no. 17, pp. 5123–5130, 2003.
- [51] J. Chevalier, “What future for zirconia as a biomaterial?” *Biomaterials*, vol. 27, no. 4, pp. 535–543, 2006.
- [52] M. Inokoshi, F. Zhang, J. De Munck, S. Minakuchi, I. Naert, J. Vleugels, B. Van Meerbeek, and K. Vanmeensel, “Influence of sintering conditions on low-temperature degradation of dental zirconia”, *Dental Materials*, vol. 30, no. 6, pp. 669–678, 2014.
- [53] L. Hallmann, A. Mehl, P. Ulmer, E. Reusser, J. Stadler, R. Zenobi, B. Stawarczyk, M. Özcan, and C. H. Hammerle, “The influence of grain size on low-temperature degradation of dental zirconia”, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, vol. 100, no. 2, pp. 447–456, 2012.

- [54] M. Yoshimura, T. Noma, K. Kawabata, and S. Sōmiya, “Role of H<sub>2</sub>O on the degradation process of Y-TZP”, *Journal of Materials Science Letters*, vol. 6, no. 1, pp. 465–467, 1989.
- [55] M. Cattani-Lorente, S. S. Scherrer, P. Ammann, M. Jobin, and H. A. Wiskott, “Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic”, *Acta Biomaterialia*, vol. 7, no. 2, pp. 858–865, 2011.
- [56] T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji, and M. Takahashi, “Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders”, *Ceramics Research Laboratory*, vol. 9, no. 1, pp. 23–31, 2010.
- [57] K. Davis, “Material review: Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)”, Tese de Doutorado, School of Doctoral Studies (European Union), 2010.
- [58] P. Palmero, E. de Barra, and F. Cambier, *Advances in Ceramic Biomaterials: Materials, Devices and Challenges*. Woodhead Publishing, 2017.
- [59] E. Yalamaç, A. Trapani, and S. Akkurt, “Sintering and microstructural investigation of gamma–alpha alumina powders”, *Engineering Science and Technology, an International Journal*, vol. 17, no. 1, pp. 2–7, 2014.
- [60] M. A. Aswad, “Residual stress and fracture in high temperature ceramics”, Tese de Doutorado, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Manchester, Manchester, UK, 2012.
- [61] L. Teixeira, C. Santos, J. Daguano, M. Koizumi, and C. Elias, “Sintering and mechanical properties of the Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites”, *Cerâmica*, vol. 53, no. 327, pp. 227–233, 2007.
- [62] V. Naglieri, “Alumina-zirconia composites: Elaboration and characterization in view of the orthopaedic applications”, Tese de Doutorado, Dipartimento di Scienza e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino, 2010.
- [63] A. Nevarez-Rascon, A. Aguilar-Elguezabal, E. Orrantia, and M. Bocanegra-Bernal, “On the wide range of mechanical properties of ZTA and ATZ based dental ceramic composites by varying the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> content”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 27, no. 6, pp. 962–970, 2009.
- [64] A. Nevarez-Rascon, A. Aguilar-Elguezabal, E. Orrantia, and M. Bocanegra-Bernal, “Compressive strength, hardness and fracture toughness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whiskers reinforced ZTA and ATZ nanocomposites: Weibull analysis”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 29, no. 3, pp. 333–340, 2011.

- [65] F. Kern and R. Gadow, “Mechanical properties and low temperature degradation resistance of 2.5 Y-TZP–alumina composites”, *Materiały Ceramiczne*, vol. 65, no. 3, pp. 258–266, 2013.
- [66] I. Ross, W. Rainforth, D. McComb, A. Scott, and R. Brydson, “The role of trace additions of alumina to yttria–tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP)”, *Scripta Materialia*, vol. 45, no. 6, pp. 653–660, 2001.
- [67] D. Jayaseelan, T. Nishikawa, H. Awaji, and F. Gnanam, “Pressureless sintering of sol-gel derived alumina–zirconia composites”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 256, no. 1-2, pp. 265–270, 1998.
- [68] J. Shi, B. Li, M. Ruan, and T. Yen, “Processing of nano-Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. i: preparation and characterization of nano-Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powders”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 15, no. 10, pp. 959–965, 1995.
- [69] F. Tarasi, M. Medraj, A. Dolatabadi, J. Oberste-Berghaus, and C. Moreau, “Amorphous and crystalline phase formation during suspension plasma spraying of the alumina–zirconia composite”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, no. 15, pp. 2903–2913, 2011.
- [70] V. Arole and S. Munde, “Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches—an overview”, *Journal of Advances in Applied Sciences and Technology*, vol. 1, no. 2, pp. 89–93, 2014.
- [71] E. A. Pinheiro, “Uso de método sol-gel e de coprecipitação na preparação de óxidos metálicos”, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1992.
- [72] P. Joslin, “Synthesis, characterization and surface modification of nanocrystalline cathode materials for lithium battery applications”, accessed: June 2018 [Online]. Available: [http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/1303/8/08\\_chapter%202.pdf](http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/1303/8/08_chapter%202.pdf)
- [73] D. Upadhyaya, M. Gonal, and R. Prasad, “Studies on crystallization behaviour of 3Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powders”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 270, no. 2, pp. 133–136, 1999.
- [74] Y. Zhang, J. Chen, L. Hu, and W. Liu, “Pressureless-sintering behavior of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system”, *Materials Letters*, vol. 60, no. 17-18, pp. 2302–2305, 2006.

- [75] Y. Ye, J. Li, H. Zhou, and J. Chen, “Microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized  $ZrO_2/Al_2O_3$  nanocomposite ceramics”, *Ceramics International*, vol. 34, no. 8, pp. 1797–1803, 2008.
- [76] S. Rajendran, H. Rossell, and J. Sanders, “Preparation and characterization of precursor powders for yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) and Y-TZP- $Al_2O_3$  composites”, *Journal of materials science*, vol. 24, no. 4, pp. 1195–1202, 1989.
- [77] L. L. Hench and J. K. West, “The sol-gel process”, *Chemical Reviews*, vol. 90, no. 1, p. 33, 1990.
- [78] Universitetet i Oslo, “Sol-gel methods”, accessed: May 2018 [Online]. Available: [http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale/10KJM5100\\_2006\\_sol\\_gel\\_d.pdf](http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale/10KJM5100_2006_sol_gel_d.pdf)
- [79] University of Washington, “Nanoparticle Synthesis”, accessed: June 2018 [Online]. Available: [http://courses.washington.edu/overney/NME498\\_Material/NME498\\_Lectures/Lecture4-Overney-NP-Synthesis.pdf](http://courses.washington.edu/overney/NME498_Material/NME498_Lectures/Lecture4-Overney-NP-Synthesis.pdf)
- [80] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 2013.
- [81] M. R. da Cunha Pereira, “Fotofísica de porfirinas e ftalocianinas em matrizes de  $TiO_2$  preparadas pelo método de sol-gel”, Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade do Minho, Braga, 2004.
- [82] W. Pabst, J. Havrda, E. Gregorova, and B. Krcmova, “Alumina toughened zirconia made by room temperature extrusion of ceramic pastes”, *Ceramics-Silikaty*, vol. 44, no. 2, pp. 41–47, 2000.
- [83] R. Viswanath and S. Ramasamy, “Sol-gel derived YSTZ- $Al_2O_3$  and YSTZ- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  nanocomposites”, *Nanostructured Materials*, vol. 12, no. 5-8, pp. 1085–1088, 1999.
- [84] A. Taavoni-Gilan, E. Taheri-Nassaj, and H. Akhondi, “The effect of zirconia content on properties of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ) composite nanopowders synthesized by aqueous sol-gel method”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, no. 4-5, pp. 311–316, 2009.
- [85] B.-T. Lee, J.-K. Han, and F. Saito, “Microstructure of sol-gel synthesized  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ) nano-composites studied by transmission electron microscopy”, *Materials Letters*, vol. 59, no. 2-3, pp. 355–360, 2005.

- [86] M. Brezavšček, “Effect of uv treatment on the osteoconductivity of a zirconia-based implant material”, Tese de Doutorado, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, Vorgelegt, 2012.
- [87] L. Rodrigues, “Influência da sinterização em etapas na microestrutura dos nanocompósitos cerâmicos”, Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.
- [88] M. El-Eskandarany, “The history and necessity of mechanical alloying”, Elsevier Inc, Norwich, New York, 2015.
- [89] L. Lü and M. O. Lai, *Mechanical alloying*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [90] M. B. F. O. Costa, “Espectroscopia de mössbauer e mecano-síntese”, Sumário da Lição de Síntese apresentada à Universidade de Coimbra no âmbito das Provas de Agregação em Física, 2012.
- [91] M. B. F. O. Costa, “Síntese e caracterização de ligas Fe-Cr-Sn clássicas e nanoestruturadas. Estudo da transição de fases  $\alpha - \sigma$ ”, Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade de Coimbra, 1998.
- [92] M. Sopicka-Lizer, *High-energy ball milling: mechanochemical processing of nanopowders*. Elsevier, 2010.
- [93] V. Baheti, R. Abbasi, and J. Militky, “Ball milling of jute fibre wastes to prepare nanocellulose”, *World Journal of Engineering*, vol. 9, no. 1, pp. 45–50, 2012.
- [94] R. K. Gupta, B. Murty, and N. Birbilis, *An Overview of High-energy Ball Milled Nanocrystalline Aluminum Alloys*. Springer, 2017.
- [95] N.-H. Kwon, G.-H. Kim, H. Song, and H.-L. Lee, “Synthesis and properties of cubic zirconia–alumina composite by mechanical alloying”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 299, no. 1-2, pp. 185–194, 2001.
- [96] A. Nogiwa-Valdez, W. Rainforth, P. Zeng, and I. Ross, “Deceleration of hydrothermal degradation of 3Y-TZP by alumina and lanthana co-doping”, *Acta Biomaterialia*, vol. 9, no. 4, pp. 6226–6235, 2013.
- [97] M. Aivazi, M. Fathi, F. Nejatidanesh, V. Mortazavi, and B. Hashemibeni, “Effect of alumina addition to zirconia nano-composite on low temperature degradation process and biaxial strength”, *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, vol. 49, no. 2, pp. 103–111, 2016.

## Bibliografia

---

- [98] C. Santos, M. Koizumi, J. Daguano, F. Santos, C. Elias, and A. Ramos, “Properties of  $\gamma$ -tzp/al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> ceramic nanocomposites obtained by high-energy ball milling”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 502, no. 1-2, pp. 6–12, 2009.
- [99] C. L. Ojaimi, “Compósito nanoestruturado de alumina-zircônia para prótese odontológica”, Tese de Mestrado, Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2014.
- [100] A. Sari, M. Keddou, and A. Guittoum, “Effect of iron impurity on structural development in ball-milled ZrO<sub>2</sub>-3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Ceramics International*, vol. 41, no. 1, pp. 1121–1128, 2015.
- [101] A. Gajović, K. Furić, G. Štefanić, and S. Musić, “In situ high temperature study of ZrO<sub>2</sub> ball-milled to nanometer sizes”, *Journal of molecular structure*, vol. 744, pp. 127–133, 2005.
- [102] Portal São Francisco, “Microscopia eletrônica de varredura”, accessed: June 2018 [Online]. Available: <https://www.portalsaofrancisco.com.br/biologia/microscopia-eletronica-de-varredura>
- [103] B. A. Dedavid, C. I. Gomes, and G. Machado, *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. EdIPUCRS, 2007.
- [104] A. M. Maliska, “Microscopia eletrônica de varredura e microanálise”, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.
- [105] M. Thompson, “CHNS elemental analysers report. AMC technical briefs.” *The Royal Society of Chemistry*, vol. 29, 2008.
- [106] R. K. Patterson, “Automated Pregl-Dumas technique for determining total carbon, hydrogen, and nitrogen in atmospheric aerosols”, *Analytical chemistry*, vol. 45, no. 3, pp. 605–609, 1973.
- [107] T. Nicolet and C. All, “Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry”, Information booklet, Madison, WI, 2001.
- [108] João Rodrigues, “Espectroscopia de infravermelhos (FTIR) – laboratório online”, accessed: Abril 2018 [Online]. Available: <https://www.fcencias.com/2014/11/13/espectroscopia-de-infravermelhos-ftir-laboratorio-online/>

- [109] LibreTexts, “How an FTIR spectrometer operates”, accessed: June 2018 [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Textbook\\_Maps/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational\\_Spectroscopy/Infrared\\_Spectroscopy/How\\_an\\_FTIR\\_Spectrometer\\_Operates](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates)
- [110] L. d. A. Gobbo, “Os compostos do clínquer portland: sua caracterização por difração de raios-x e quantificação por refinamento de Rietveld.” Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- [111] Angelfire, “Difração de raios-x”, accessed: June 2018 [Online]. Available: [http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1\\_multipart\\_xF8FF\\_2\\_DIFRACAO.pdf](http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf)
- [112] Universidade de São Paulo, “Aula teórica de difração de raios-x”, accessed: June 2018 [Online]. Available: [https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/1924225/mod\\_resource/content/1/Apostila%20Difratometria%20de%20Raios%20X\\_DRX.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/1924225/mod_resource/content/1/Apostila%20Difratometria%20de%20Raios%20X_DRX.pdf)
- [113] R. Chavali, C. P. Lin, and N. C. Lawson, “Evaluation of different polishing systems and speeds for dental zirconia”, *Journal of Prosthodontics*, vol. 26, no. 5, pp. 410–418, 2017.
- [114] J. M. A. Antunes, “A indentação de materiais maciços e filmes finos: modelação e análise inversa”, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia mecânica, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2006.
- [115] H. M. M. Santos, “Dureza vickers do alumínio AA1050 a elevadas velocidades de deformação”, Tese de Doutorado, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2015.
- [116] C. Meriç, E. Atik, and T. Engez, “Application of the hall-petch relation to microhardness measurement on AA 1030, Cu, CuSn7, CuZn30 and 6114 alloys”, *Mathematical and Computational Applications*, vol. 2, no. 2, pp. 71–77, 1997.
- [117] A. Tucci, J.-B. Guion, and L. Esposito, “Microstructure and scratch resistance of ceramic surfaces”, *Journal of Science*, vol. 9, no. 3, pp. 229–237, 2009.
- [118] M. Răileanu, L. Todan, M. Voicescu, N. Drăgan, D. Crişan, M. Maganu, D. M. Vuluga, A. Ianculescu, and D. C. Culiţă, “Sol-gel zirconia-based nanopowders with potential applications for sensors”, *Ceramics International*, vol. 41, no. 3, pp. 4381–4390, 2015.

## Bibliografia

---

- [119] M. Salavati-Niasari, M. Dadkhah, and F. Davar, “Synthesis and characterization of pure cubic zirconium oxide nanocrystals by decomposition of bis-aqua, tris-acetylacetonato zirconium (IV) nitrate as new precursor complex”, *Inorganica Chimica Acta*, vol. 362, no. 11, pp. 3969–3974, 2009.
- [120] Universidade de São Paulo, “Tabela de valores de absorção no infravermelho para compostos orgânicos”, accessed: Julho 2018 [Online]. Available: [https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4218701/mod\\_resource/content/1/TABELA%20DE%20VALORES%20DE%20ABSOR%C3%87%C3%83O%20NO%20INFRAVERMELHO.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4218701/mod_resource/content/1/TABELA%20DE%20VALORES%20DE%20ABSOR%C3%87%C3%83O%20NO%20INFRAVERMELHO.pdf)
- [121] University of Puget Sound, “Characteristic ir absorption frequencies of organic functional groups”, accessed: June 2018 [Online]. Available: <http://www2.ups.edu/faculty/hanson/Spectroscopy/IR/IRfrequencies.html>
- [122] R. P. Rana, “Powder processing, densification behaviour, microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 vol% ZrO<sub>2</sub> composites”, Tese de Doutorado, National Institute of Technology, Rourkela, 2009.
- [123] University of California, “Infrared spectroscopy table”, accessed: June 2018 [Online]. Available: <http://www.chem.ucla.edu/~bacher/General/30BL/IR/ir.html>
- [124] National Institute of Standards and Technology, “Yttrium oxide”, accessed: Julho 2018 [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C1314369&Mask=80>
- [125] R. Dwivedi, A. Maurya, A. Verma, R. Prasad, and K. Bartwal, “Microwave assisted sol–gel synthesis of tetragonal zirconia nanoparticles”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 24, pp. 6848–6851, 2011.
- [126] Grupo A, “Raios Iônicos dos Elementos”, accessed: Julho 2018 [Online]. Available: [http://srvd.grupoa.com.br/uploads/imagensExtra/legado/S/SMITH\\_William\\_F/Fund\\_Eng\\_Ciencia\\_Materiais\\_5ed/Liberado/apendice-3.pdf](http://srvd.grupoa.com.br/uploads/imagensExtra/legado/S/SMITH_William_F/Fund_Eng_Ciencia_Materiais_5ed/Liberado/apendice-3.pdf)
- [127] T. Ho, N. Dang, D. Yang, B. Lee, S. Yu *et al.*, “Magnetic and magnetocaloric properties in La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Na<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> exhibiting first-order and second-order magnetic phase transitions”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 676, pp. 305–312, 2016.
- [128] D. Mélo, “Influência do tamanho de grão nas propriedades mecânicas do aço inoxidável austenítico UNS S30100”, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Mecânica, Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana, São Paulo, 2005.



# **Difratogramas dos pós do fornecedor**

## A. Difratogramas dos pós do fornecedor

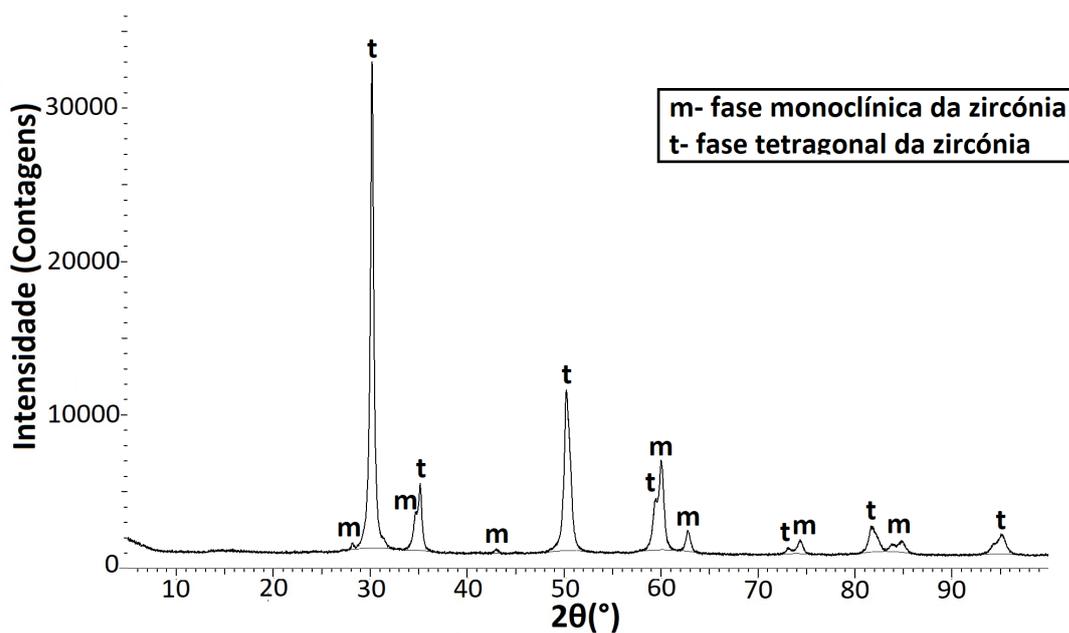


Figura A.1: Difratograma de YSZ obtido do fornecedor, utilizado na moagem.

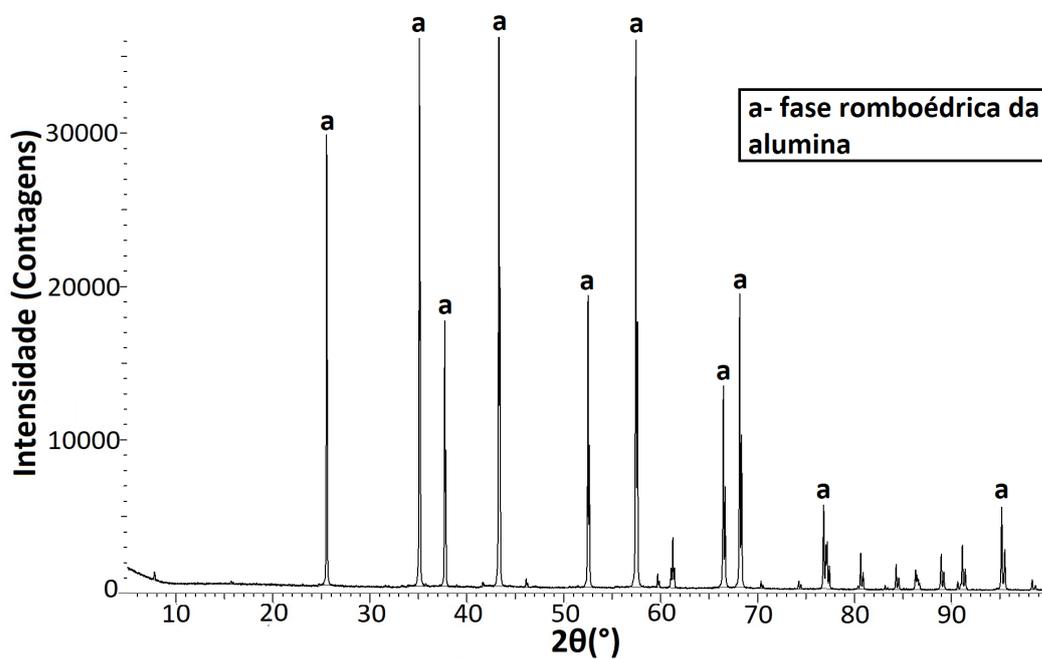


Figura A.2: Difratograma da  $\alpha$ -alumina obtida do fornecedor, utilizada na moagem.

**B**

**Espetros FTIR**

## B. Espectros FTIR

### B.1 Espectros FTIR dos precursores

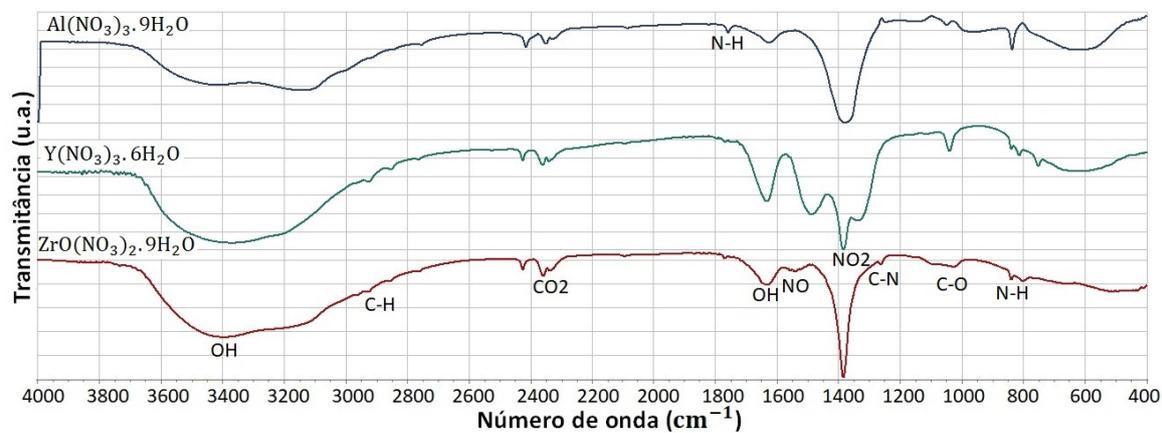


Figura B.1: Espectros de FTIR adquiridos para os precursores da ítria, zircónia e alumina.

### B.2 Espectro FTIR da ítria

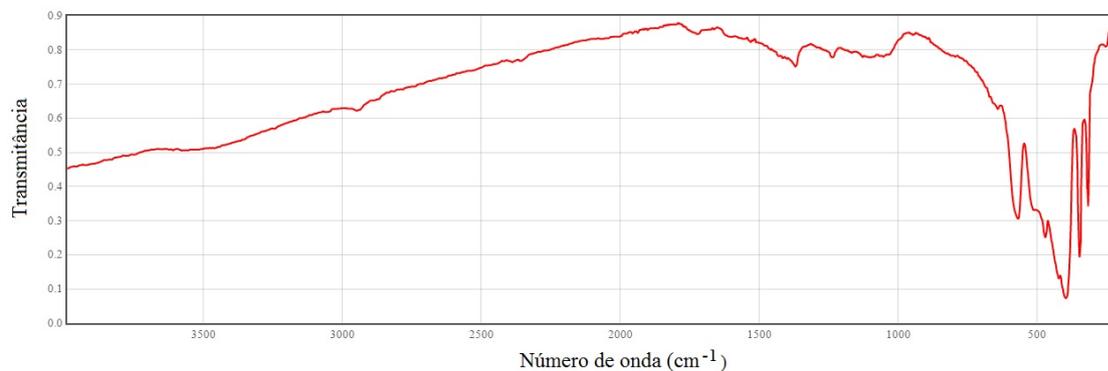


Figura B.2: Espectros de FTIR da ítria.

