



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Ronice Assunção Neves Vezo

**MECANOSSÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS À
BASE DE ZIRCÓNIA PARA APLICAÇÕES
ODONTOLÓGICAS**

**Dissertação no âmbito do Mestrado em Engenharia Biomédica
orientada pela Professora Doutora Maria Benilde Faria de
Oliveira e Costa e pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha
Durães e apresentada ao Departamento de Física da Faculdade de
Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra.**

janeiro 2023



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Ronice Assunção Neves Vezo

Mecanossíntese de nanocompósitos à base de zircónia para aplicações odontológicas

Dissertação de conclusão de curso apresentado à universidade de Coimbra, como recurso para obtenção do grau de mestre em Mestrado Integrado em Engenharia Biomédica

Orientadoras:

Maria Benilde Faria de Oliveira e Costa (CFisUC, Departamento de Física)

Luísa Maria Rocha Durães (CIEPQPF, Departamento de Engenharia Química)

Ano letivo 2022/2023

Este trabalho foi realizado em colaboração com:

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



Centro de Física da Universidade de Coimbra



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.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me ter dado a oportunidade de ter chegado até aqui e concluído o trabalho de tese.

Agradeço à minha família por todo amor, carinho, dedicação e todo apoio durante esta vida académica. Em especial, a minha irmã Maria Vezo e ao meu cunhado Roberto Fernandes por toda a ajuda e obrigado por me ensinarem que estudar é o melhor caminho para alcançar os meus sonhos.

Agradeço à Universidade de Coimbra que abriu as portas para que esses sonhos se tornassem possível.

Um agradecimento especial as minhas orientadoras, Professora Doutora Benilde Costa e Professora Doutora Luísa Durães por todo apoio, compreensão, paciência, profissionalismo, disponibilidade e também pelo incentivo contínuo. Muito obrigado por me ajudarem a tornar este trabalho possível.

Gostaria de deixar ainda a minha gratidão ao Professor Doutor Amílcar Ramalho pela ajuda, sugestões na realização dos testes mecânicos e pelo apoio prestado e ao Professor Doutor Vítor Hugo Rodrigues por toda a ajuda prestada na realização dos refinamentos Rietveld.

Ao Doutor Pedro Sidónio agradeço a ajuda na realização da caracterização das amostras.

No geral, agradeço de modo particular, a todos os meus professores e colegas do departamento de física que me acompanharam nessa jornada.

Aos meus colegas de residência Padre António Vieira (PAV), especialmente as minhas amigas Paula Martins, Ana Marques, Beatriz Mateus, Daniela Silva, Raquel Pimentel e Cindy Monteiro pela amizade, carinho e apoio prestado durante essa vida académica. Muito obrigada a todas por estarem ao meu lado durante estes anos.

Agradeço também aos centros de investigação CIEPQPF e ao CFisUC, por todo suporte e com todos os materiais necessários e acesso aos laboratórios para a realização do trabalho.

Um agradecimento a todas as pessoas e amigos que me incentivaram e auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho de tese e que me ajudaram na resolução dos problemas que foram surgindo ao longo deste trabalho.

Muito obrigada a todos!

Abstract

Zirconia stabilized with yttria in its tetragonal phase and reinforced with oxides such as alumina and titania are a very promising bioceramic for dental applications, due to its excellent properties.

This work aims the synthesis of zirconia-based nanocomposites stabilized with yttria and reinforced with different concentrations of oxides, such as alumina and titania, using the high energy ball milling method, in order to evaluate the properties of these materials. The amounts of alumina and titania used were 3%,6%,10%,15% and 20%. The resulting nanoparticles were calcined at 1500°C for 3h, in order to obtain the tetragonal phase of the zirconia and α -alumina. The samples were subsequently subjected to characterization techniques: X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and elemental analysis (EA). The samples were further pressed at 20MPa and calcined at 1500°C. Subsequently, these compacted samples were submitted to microhardness and scratching tests. Tests were also carried out with samples aged in artificial saliva, in order to study the aging of the samples.

Based on the obtained results, it was possible to conclude that: that yttria is well distributed in the zirconia matrix; titania is more easily incorporated into the zirconia matrix than alumina; the sintering temperature promotes grain growth. The heat treatment favors the development of the tetragonal phase, indicating an increase in crystallinity that directly reflects on the increase in sample size. Based on the microhardness results, it was found that there is an optimal amount of alumina that can be incorporated into zirconia. Based on the analysis of the scratch test, it is concluded that there was elastic deformation, which indicates tenacity. The size of the particles causes an increase in the hardness of the material. Generally speaking, composites resist aging.

The objectives of this thesis were fulfilled, and it can be concluded that the materials developed through the high energy ball milling method have promising properties for dental applications.

Keywords

YSZ, alumina, titania, nanocomposites, ball milling, dental applications

Resumo

A zircónia estabilizada com ítria na sua fase tetragonal e reforçada com óxidos, como alumina e titânia é um biocerâmico muito promissor para aplicações odontológicas, devido às excelentes propriedades que possui.

Este trabalho tem como objetivo a síntese de nanocompósitos a base de zircónia estabilizada com ítria e reforçada com diferentes concentrações de óxidos, como alumina e titânia utilizando o método de moagem de alta energia, de forma a avaliar as propriedades desses materiais. As quantidades de alumina e titânia utilizadas foram de 3%,6%,10%,15% e 20%. As nanopartículas resultantes foram calcinadas a 1500°C durante 3h, a fim de se obter a fase tetragonal da zircónia e α -alumina. As amostras foram posteriormente submetidas a técnicas de caracterização, tais como: difração de raios-X (DRX), microscopia eletrónica de varrimento (MEV), espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise elemental (AE). As amostras foram ainda prensadas a 20MPa e calcinadas a 1500°C. Posteriormente essas amostras compactadas foram submetidas a testes de microdureza e riscagem. Foram ainda realizados testes com as amostras envelhecidas em saliva artificial, a fim de estudar o envelhecimento das amostras.

Com base nos resultados obtidos, foi possível concluir que: a ítria encontra-se bem distribuída na matriz da zircónia; a titânia incorpora-se mais facilmente na matriz da zircónia do que a alumina; a temperatura de sinterização promove o crescimento dos grãos. O tratamento térmico favorece o desenvolvimento da fase tetragonal, indicando um aumento da cristalinidade que reflete diretamente no aumento do tamanho das amostras. Partindo dos resultados da microdureza, verificou-se que existe uma ótima quantidade de alumina que pode ser incorporada na zircónia. A análise do teste de riscagem permite concluir que houve deformação elástica, o que indica tenacidade. O tamanho das partículas provoca um aumento na dureza do material. De um modo geral, os compósitos resistem ao envelhecimento rápido com saliva.

Os objetivos deste trabalho de tese foram cumpridos e pode-se concluir que os materiais desenvolvidos através do método de moagem de alta energia apresentam propriedades promissoras para aplicações odontológicas.

Palavras Chaves

YSZ, alumina, titânia, nanocompósitos, moagem de alta energia, aplicações dentárias.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Objetivo	1
1.2	Motivação	2
1.3	Estrutura da dissertação	3
2	Características estruturais da zircónia e sua aplicação na odontologia.....	5
2.1	Fases da zircónia.....	5
2.2	Estabilização da zircónia com ítria.....	7
2.3	Propriedades da zircónia, estabilização com ítria e respetivas aplicações	9
2.4	Zircónia como biomaterial para aplicações odontológicas.....	10
2.5	Envelhecimento da zircónia.....	11
2.6	Adição da alumina (Al_2O_3) à Y-TZP.....	16
2.7	Adição da titânia (TiO_2) à Y-TZP	19
3	Síntese de nanopartículas de zircónia: Estado de arte	23
3.1	Alguns métodos de síntese de compósitos à base de zircónia seguindo as duas estratégias.....	23
3.1.1	Método hidrotérmico	24
3.1.2	Método Sol-gel	25
3.1.3	Sinterização por plasma	27
3.1.4	Pulverização catódica (sputtering).....	28
3.1.5	Pirólise por spray de chama (FSP).....	30
3.1.6	Moagem de alta energia	30
4	Métodos experimentais.....	49
4.1	Procedimentos de síntese.....	49
4.2	Calcinação dos compósitos.....	50
4.3	Compactação dos compósitos.....	51
4.4	Envelhecimento dos compósitos em saliva artificial.....	51
4.5	Técnicas de caracterização química e microestrutural	53
4.5.1	Difração de raios-X (XRD).....	53
4.5.2	Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)/Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).....	57
4.5.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	60
4.5.4	Análise Elemental (EA)	62

4.6	Caraterização mecânica	63
4.6.1	Microdureza de Vickers	63
4.6.2	Riscagem.....	65
5	Resultados e discussão	67
5.1	Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos pelo método de moagem de alta energia.....	67
5.1.1	Compósitos na sua forma granular	67
5.1.1.1	Amostras em verde.....	67
5.1.1.2	Amostras calcinadas a 1500°C	82
5.1.2	Compósitos na forma de compactos densos sem envelhecimento.....	94
5.1.3	Compósitos na forma de compactos densos após envelhecimento acelerado.....	104
5.2	Materiais compósitos YSZ-Titânia obtidos pelo método de moagem de alta energia.....	114
5.2.1	Estudo das amostras em verde	114
5.2.2	Estudo das amostras calcinadas a 1500°C	121
6	Conclusões	127
7	Perspetivas de trabalho futuro	129
8	Referências bibliográficas	131
9	Anexos	144

Lista de figuras

Figura 1- Estruturas cristalinas da zircónia a diferentes temperaturas (adaptada do artigo [6]).	6
Figura 2-Diagrama de equilíbrio de zircónia-ítria (adaptado de [11]).	8
Figura 3- Esquema do mecanismo da interação da água com as partículas de zircónia proposto por Yoshimura e colaboradores. Este mecanismo está explicado em quatro passos: 1º: Adsorção química da água à superfície do material e a quebra das ligações Zr-O; 2º: Formação das ligações Zr-OH e/ou Y-TZP; 3º: Tensão acumulada devido ao movimento do OH para a superfície, originando defeitos no material, criando tensões; 4º: Transformação da fase tetragonal para fase monoclinica, levando à formação de microfissuras e microfissuras (adaptado de [24])......	13
Figura 4- Representação esquemática do processo de envelhecimento, onde a nucleação ocorre inicialmente num grão específico, levando à formação de microfissuras e tensão nos grãos vizinhos. O crescimento da zona transformada, leva a uma extensão do volume que provoca tensões nos grãos e rugosidade da superfície. Os grãos que estão a cinza, representam os grãos que sofre a transformação de fase, e as linhas vermelhas representam a penetração da água causada pela formação de microfissuras ao redor dos grãos transformados (adaptado de [25]).	14
Figura 5-Diagrama de equilíbrio de compósitos de zircónia-alumina (adaptado de [30])......	17
Figura 6- Diagrama de equilíbrio de zircónia-titânia (adaptado de [44])......	22
Figura 7- Representação esquemática das abordagens Bottom-up e Top-down (adaptado do artigo de revisão [47])......	23
Figura 8- Representação de várias etapas no processo sol-gel (adaptado de [52]).	25
Figura 9- Esquema do método de sinterização por plasma (SPS) (adaptado de [55]).	27
Figura 10- Esquema esquemático da pulverização catódica de magnetron (adaptado de [61]).	29
Figura 11- Esquema de um moinho de atrito (1ª imagem), de moinhos vibratório 1D e 3 D (3ª e 4ª imagens), de um moinho planetário (2ª imagem, em cima) (adaptado de [66])......	32
Figura 12 - Esquema de difração de raios-X monocromáticos por uma serie de planos paralelos, segundo a lei de Bragg (adaptado do artigo [87]).	54

Figura 13- Representação esquemática do funcionamento de um microscópio eletrônico de varrimento (SEM) (adaptado de [94]).	58
Figura 14- Representação esquemática do processo de funcionamento do FTIR (adaptado de [100]).	61
Figura 15- Representação esquemática do ensaio de microdureza de Vickers (adaptado do artigo [103]).	64
Figura 16- Representação esquemática do ensaio de riscagem (adaptado do artigo [2]).	66
Figura 17- Difratogramas da amostra 3YSZ inicial (0%), com e sem moagem, e das amostras 3YSZ com adição de alumina na percentagem indicada, e moídas por 15h.	68
Figura 18- Difratogramas das amostras t-YSZ-10%Al ₂ O ₃ , t-YSZ-15%Al ₂ O ₃ e t-YSZ-20%Al ₂ O ₃ moídas por diferentes períodos.	69
Figura 19- Representação de todos os difratogramas das amostras escolhidas, com escala de intensidades normalizada.	70
Figura 20- Refinamentos Rietveld das amostras representadas.	71
Figura 21- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra t-YSZ-15h.	76
Figura 22- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-3%Al ₂ O ₃ -15h.	76
Figura 23- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-6%Al ₂ O ₃ -15h.	76
Figura 24- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-10%Al ₂ O ₃ -60h.	77
Figura 25- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-15%Al ₂ O ₃ -60h.	77
Figura 26- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-20%Al ₂ O ₃ -80h.	77
Figura 27- Imagens obtidas pela EDS das partículas: a) t-YSZ-15h, b) YSZ-3%Al ₂ O ₃ -15h, c) YSZ-6%Al ₂ O ₃ -15h, d) YSZ-10%Al ₂ O ₃ -60h, e) YSZ-15%Al ₂ O ₃ -60h e f) YSZ-20%Al ₂ O ₃ -80h.	79
Figura 28- Mapas EDS das amostras a) t-YSZ-15h, b) YSZ-3%Al ₂ O ₃ -15h, c) YSZ-6%Al ₂ O ₃ -15h, d) YSZ-10%Al ₂ O ₃ -60h, e) YSZ-15%Al ₂ O ₃ -60h e f) YSZ-20%Al ₂ O ₃ -20h.	80
Figura 29- Espectros FTIR adquiridos para as amostras após a calcinação a 1500°C.	82

Figura 30- Difrátogramas das amostras calcinadas a 1500°C, com escala de intensidades normalizada.	84
Figura 31- Contribuição das fases monoclnica e tetragonal no refinamento Rietveld da amostra t-YSZ calcinada a 1500°C.	84
Figura 32- Representação dos difratogramas para as amostras indicadas e respectivos refinamentos de Rietveld.	86
Figura 33- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra t-YSZ-15h-1500°C.	90
Figura 34- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-3%Al ₂ O ₃ -1500°C.	90
Figura 35- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-6%Al ₂ O ₃ -1500°C.	90
Figura 36- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-10%Al ₂ O ₃ -1500°C.	91
Figura 37- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-15%Al ₂ O ₃ -1500°C.	91
Figura 38- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-20%Al ₂ O ₃ -1500°C.	91
Figura 39- Imagens obtidas pela EDS das partículas: a) t-YSZ-1500°C, b) YSZ-3%Al ₂ O ₃ -1500°C, c) YSZ-6%Al ₂ O ₃ -1500°C, d) YSZ-10%Al ₂ O ₃ -1500°C, e) YSZ-15%Al ₂ O ₃ -1500°C e f) YSZ-20%Al ₂ O ₃ -1500°C.	93
Figura 40- Mapas EDS das amostras a) t-YSZ-1500°C, b) YSZ-3%Al ₂ O ₃ -1500°C, c) YSZ-6%Al ₂ O ₃ -1500°C, d) YSZ-10%Al ₂ O ₃ -1500°C, e) YSZ-15%Al ₂ O ₃ -1500°C e f) YSZ-20%Al ₂ O ₃ -1500°C.	94
Figura 41- Difrátogramas das amostras compactadas e calcinadas a 1500°C, com escala de intensidades normalizadas.	95
Figura 42- Difrátogramas e refinamentos Rietveld das amostras compactadas e recozidas a 1500°C. A seqüência dos picos refinados (traços verticais) é a seguinte: fase tetragonal, cúbica, monoclnica da zircónia e trigonal da alumina.	96
Figura 43- Gráfico obtido pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem da amostra T-YSZ-1500°C-SE antes do envelhecimento.	101
Figura 44- Gráfico obtido pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem da amostra t-YSZ-3%Al ₂ O ₃ -1500°C-SE antes do envelhecimento.	101

Figura 45- Gráfico obtido pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem da amostra t-YSZ-6%Al ₂ O ₃ -1500°C-SE antes do envelhecimento.	102
Figura 46- Gráfico obtido pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem da amostra t-YSZ-10%Al ₂ O ₃ -1500°C-SE antes do envelhecimento.	102
Figura 47- Gráficos obtidos pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem da amostra t-YSZ-15%Al ₂ O ₃ -1500°C-SE antes do envelhecimento.	103
Figura 48-Gráfico obtido pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem da amostra t-YSZ-3%Al ₂ O ₃ -1500°C-SE antes do envelhecimento.	103
Figura 49- Difrátogramas das amostras compactadas, calcinadas a 1500°C e envelhecidas, com escala de intensidades normalizada.	105
Figura 50- Difrátogramas e refinamentos Rietveld das amostras indicadas. Os traços verticais referem-se às posições dos picos das fases refinadas, na seguinte sequência: tetragonal, cúbica, monoclínica da zircónia e trigonal da alumina.	106
Figura 51- Resultados dos gráficos obtidos pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem SEM da amostra t-YSZ-1500°C-PE depois do envelhecimento.	111
Figura 52- Resultados dos gráficos obtidos pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem SEM da amostra t-YSZ-3%Al ₂ O ₃ -1500°C-PE depois do envelhecimento.	111
Figura 53- Resultados dos gráficos obtidos pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem SEM da amostra t-YSZ-6%Al ₂ O ₃ -1500°C-PE depois do envelhecimento. ...	112
Figura 54- Resultados dos gráficos obtidos pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem SEM da amostra t-YSZ-10%Al ₂ O ₃ -1500°C-PE depois do envelhecimento.	112
Figura 55- Resultados dos gráficos obtidos pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem SEM da amostra t-YSZ-15%Al ₂ O ₃ -1500°C-PE depois do envelhecimento.	113
Figura 56- Resultados dos gráficos obtidos pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem SEM da amostra t-YSZ-20%Al ₂ O ₃ -1500°C-PE depois do envelhecimento.	113
Figura 57- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 10000x das amostras a) t-YSZ, b) YSZ-3%titânia, c) YSZ-6%titânia, d) YSZ-10%titânia, e) YSZ-15%titânia e f) YSZ-20%titânia.	115
Figura 58- Espectros EDS das amostras em verde: a) t-YSZ, b) YSZ-3%titania, c) YSZ-6%titania, d) YSZ-10%titania, e) YSZ-15%titania e f) YSZ-20%titania.	116
Figura 59- Mapas de EDS das amostras a) t-YSZ, b) YSZ-3%titânia, c) YSZ-6%titânia, d) YSZ-10%titânia, e) YSZ-15%titânia e f) YSZ-20%titânia.	117

Figura 60- Difractogramas dos pós de partida:(a) t-YSZ da Innovnano e (b)TiO ₂ na fase anatase.	119
Figura 61- Difractogramas das amostras de t-YSZ moídas com anatase durante 15h.....	120
Figura 62- Micrografias obtidas por MEV com ampliação de 10000x das amostras calcinada a 1500°C a) t-YSZ, b) YSZ-3%titânia, c) YSZ-6%titânia, d) YSZ-10%titânia, e) YSZ-15%titânia e f) YSZ-20%titânia.....	122
Figura 63- Espectros EDS das amostras calcinadas a 1500°C: a) t-YSZ1500°C, b) YSZ-3%titania-1500°C, c) YSZ-6%titania-1500°C, d) YSZ-10%titania-1500°C, e) YSZ-15%titania-1500°C e f) YSZ-20%titania-1500°C.....	123
Figura 64- Mapas de EDS das amostras calcinadas a 1500° C: a) t-YSZ, b) YSZ-3%titânia, c) YSZ-6%titânia, d) YSZ-10%titânia, e) YSZ-15%titânia e f) YSZ-20%titânia.	124
Figura 65- Difractogramas das amostras de t-YSZ com diferentes concentrações de titânia, calcinadas a 1500°C.....	126

Lista das tabelas

Tabela 1- Parâmetros de rede das fases da zircónia pura (adaptado de [8]).....	6
Tabela 2- Principais propriedades mecânicas, físicas e óticas da zircónia estabilizada com ítria (adaptado de [6, 12]).....	9
Tabela 3- propriedades dos materiais de alumina (Al ₂ O ₃), zircónia estabilizada com ítria na fase tetragonal (Y-TZP), zircónia reforçada com alumina (ATZ) e alumina reforçada com zircónia (ZTA) [6,12,33].	18
Tabela 4- Principais propriedades mecânicas da titânia (TiO ₂) (adaptado de [40]).	21
Tabela 5.1- Estudos realizados para obtenção de compósitos de zircónia estabilizada com ítria usando o método de moagem a alta energia.	37
Tabela 5.2- Estudos realizados para obtenção de compósitos de zircónia reforçada com alumina usando o método de moagem a alta energia.	38
Tabela 5.3- Estudos realizados para obtenção de compósitos YSZ-Al ₂ O ₃ usando o método de moagem de alta energia.	39
Tabela 5.4- Estudo realizado para obtenção de compósitos de zircónia estabilizada com ítria e fibra curta de alumina (Al ₂ O ₃ -SF) usando o método de moagem de alta energia.	41
Tabela 6.1- Estudo realizado para obtenção de compósitos de titânia com zircónia usando o método de sol-gel.	42
Tabela 6.2- Estudo realizado para obtenção de compósitos de YSZ dopados com titânia usando o método de sol-gel e moagem de alta energia.....	46
Tabela 6- Estudo realizado para obtenção de compósitos de YSZ dopados com titânia e alumina usando o método de moagem de alta energia.	47
Tabela 7- Concentrações mássicas e molares das amostras de zircónia reforçada com alumina sintetizadas pelo método de mecanossíntese.	49
Tabela 8- Concentrações mássicas e molares das amostras de zircónia reforçada com titânia sintetizadas pelo método de mecanossíntese.	50
Tabela 9- Amostras dos compósitos de zircónia, temperatura de calcinação e respetivas nomenclaturas.	51
Tabela 10- Composição da saliva artificial em 100 ml de solução.	52
Tabela 11- Nomenclatura dos compactos sinterizados a 1500°C antes e após o envelhecimento.	52
Tabela 12- Resultados obtidos dos refinamentos Rietveld para as amostras em verde.	73

Tabela 13- Parâmetros de rede da fase tetragonal da zircónia das amostras em verde, obtidos pelo método de refinamento Rietveld.....	74
Tabela 14- Tamanhos médios das cristalites e deformações das amostras em verde, obtidos pelo método de Williamson -Hall.....	75
Tabela 15- Resultados da análise elemental das amostras em verde.....	81
Tabela 16- Percentagem das fases obtidas pelos refinamentos Rietveld para as amostras calcinadas a 1500°C.....	87
Tabela 17- Parâmetros de rede obtidos pelos refinamentos Rietveld, para as amostras calcinadas a 1500 °C.	88
Tabela 18- Tamanhos médios das cristalites das amostras calcinadas a 1500°C, obtidos pelo método de Scherrer.....	89
Tabela 19- Percentagem de cada fase obtida através dos refinamentos Rietveld para as amostras compactadas e calcinadas a 1500°C.	97
Tabela 20- Parâmetros de rede da fase tetragonal da zircónia obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras compactadas e calcinadas a 1500°C.....	98
Tabela 21-Tamanhos médios das cristalites das amostras compactadas e calcinadas a 1500°C, obtidos pelo método de Scherrer.	99
Tabela 22- Resultados do teste de microdureza de Vickers dos compactos sinterizados a 1500°C.....	100
Tabela 23- Percentagem das fases obtidas pelos refinamentos Rietveld para as amostras compactadas, calcinadas a 1500°C e envelhecidas.....	107
Tabela 24- Parâmetros de rede da fase tetragonal da zircónia obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras compactadas, calcinadas a 1500°C e envelhecidas.	108
Tabela 25- Tamanhos médios das cristalites de cada uma das fases, dos compósitos compactados, calcinados a 1500°C e envelhecidos, obtidos pelo método de Scherrer.....	109
Tabela 26- Resultados do teste de microdureza de Vickers nas pastilhas sinterizadas a 1500°C e envelhecidas.....	109
Tabela 27- Resultados de Análise Elemental das amostras indicadas, tal como obtidas após síntese.	118
Tabela 28- Resultados de Análise Elemental das amostras indicadas, calcinadas a 1500°C... ..	125

Lista dos acrónimos

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

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

SEM - Microscopia Eletrónica de Varrimento (*Scanning electron microscopy*)

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (*Energy dispersive X-ray Spectroscopy*)

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*)

LTD - *Low Temperature Degradation*

CAD/CAM - Computer aided design and manufacturing

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

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

SPS - Sinterização por plasma (*Spark plasma sintering*)

FSP - Pirólise por spray de chama (*flame spray pyrolysis*)

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

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

1 Introdução

1.1 Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo principal sintetizar compósitos a base de zircônia estabilizada com ítria e reforçada com alumina e titânia, pelo método de mecanossíntese, para aplicações odontológicas.

Segundo a literatura, a fase tetragonal da zircônia é considerada a fase cristalina com propriedades mais favoráveis, sendo a mais investigada nas aplicações dentária. À temperatura ambiente, a zircônia encontra-se na fase monoclinica e, de acordo com o trabalho de Silva et al [1], se estabilizado com 3,4 mol % de ítria, é possível obter uma fase tetragonal nesta temperatura.

Materiais à base de zircônia estabilizada com ítria na sua fase tetragonal, tornaram-se um dos materiais mais atraentes e promissores para diferentes aplicações odontológicas, devido as excelentes propriedades mecânicas. No entanto, o uso da zircônia apresenta algumas limitações, devido ao fenômeno do envelhecimento hidrotérmico ou degradação a baixa temperatura, o que induz a transformações de fase que prejudicam a sua função como biomaterial. Para retardar esse efeito, é introduzida alumina e titânia na matriz da zircônia estabilizada com ítria. Diferentes concentrações de alumina foram testadas.

A análise morfológica e estrutural dos compósitos foi realizada recorrendo às seguintes técnicas de caracterização: difração de raios-X (XRD), microscopia eletrônica de varrimento (SEM), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise elemental (AE). Posteriormente, esses compósitos foram compactados e sinterizados e foram caracterizados novamente pelas técnicas referidas acima. Além disso, esses compactos foram submetidos ao teste de microdureza e riscagem, ao fim de avaliar o comportamento mecânico do material, nomeadamente a sua resistência à abrasão e à tenacidade à fratura.

Para avaliar a durabilidade do material na superfície dentária, foi utilizado o método de envelhecimento hidrotérmico. Este método utiliza temperatura e solventes dissolvidos em água (saliva artificial) para simular o envelhecimento a longo prazo na saliva, mas atuando no material por um curto período de tempo.

O método de envelhecimento hidrotérmico é uma ferramenta importante para avaliar a durabilidade de um material em superfícies dentárias. Através da temperatura e de alguns

solutos dissolvidos em água é possível prever alterações desses materiais quando no organismo num dado período de tempo de uma forma rápida. Foi então realizado um teste de envelhecimento hidrotérmico rápido dos compósitos. Após o envelhecimento, os compósitos foram submetidas as técnicas de XRD e a testes de microdureza e riscagem.

Deste modo, espera-se com este trabalho obter compósitos de zircónia estabilizada com ítria na sua fase tetragonal reforçada com alumina e titânia que sejam resistentes ao envelhecimento.

1.2 Motivação

O dente é uma estrutura de extrema importância, quer a nível do auxílio da mastigação e articulação de palavras, quer a nível estético, o que se reflete diretamente na saúde bucal. As pessoas nos dias de hoje, são cada vez mais vaidosas, não só por questões estéticas, mas também pela autoconfiança. Elas têm buscado formas de se sentirem mais confortáveis quando se olham ao espelho. No entanto, causas como doenças periodontais, caries e acidentes podem comprometer a funcionalidade dos dentes, podendo levar a perda dos mesmos. Para contornar esses problemas, foram desenvolvidas alternativas eficazes ao longo dos anos, como pilares feitos de titânio e ligas de titânio [2]. Esses implantes dentários foram utilizados durante muito tempo. No entanto, devido a problemas como reações alérgicas e cor acinzentada, fizeram com que esses materiais não fossem os mais adequados para esta aplicação em específico.

A procura de alternativas mais eficazes foi e continua a ser um grande desafio. Vários estudos foram desenvolvidos a fim de encontrar materiais mais promissoras para a medicina dentária. De todos os materiais, os biocerâmicos mostraram-se os mais eficazes.

Dentre esses materiais, destaca-se a zircónia que é um biocerâmico bastante promissor, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, osseointegração e ótima compatibilidade. Além disso, a zircónia tem uma aparência semelhantes aos dentes. A zircónia no seu estado puro, não apresenta as melhores propriedades, por essa razão é necessário ser estabilizada. Por isso, compósitos à base de zircónia estabilizada com ítria têm vindo a ser investigados graças às suas potencialidades na medicina dentária. No entanto, mesmo estabilizada com ítria, a zircónia é suscetível ao envelhecimento que induz a transformação de fase tetragonal-monoclínica, sendo a principal limitação do material. De acordo com a literatura, a adição de

óxidos, como alumina e titânia na matriz da zircónia, pode ajudar no controlo dessa transformação, além de melhorar as propriedades.

Os materiais nanométricos, tem vindo a ser muito investigados na área científica devido as suas propriedades mecânicas, que são únicas, sendo que apresentam uma maior área de superfície. Assim, foi explorado o método de moagem de alta energia que permite a síntese de nanocompósitos.

Todos os pontos citados em cima, proporcionam uma grande motivação para o estudo de nanocompósitos à base da zircónia que consigam controlar o envelhecimento e possível degradação do organismo.

Deste modo, com este trabalho pretende-se estudar e obter nanocompósitos à base de zircónia com melhores propriedades mecânicas.

1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em sete capítulos. No primeiro capítulo são apresentados os objetivos do trabalho de tese e a motivação para realização do mesmo.

O capítulo 2 consiste na descrição das propriedades dos compósitos da zircónia e da sua estabilização por meio de utilização de óxidos para fins de aplicações odontológicas. Neste capítulo é descrito também o processo do envelhecimento e o efeito da adição de alumina e titânia na matriz da zircónia.

No capítulo 3 encontra-se o estado da arte, onde são apresentados os métodos mais revelantes para a síntese dos compósitos à base da zircónia, sendo dado maior ênfase ao método de moagem de alta energia. São ainda apresentadas tabelas onde se encontram alguns estudos que serviram de base para a realização da parte experimental.

Já o capítulo 4 compreende a descrição dos procedimentos experimentais utilizados na síntese e tratamento das amostras. Este capítulo compreende ainda a descrição das técnicas de caracterização química, estrutural e mecânica dos materiais.

No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos, bem como a discussão dos mesmos.

O capítulo 6 apresenta as conclusões que foram possíveis retirar a partir dos resultados obtidos. Por último, no capítulo 7 são apresentadas algumas sugestões para futuros trabalhos.

2 Características estruturais da zircónia e sua aplicação na odontologia

2.1 Fases da zircónia

O nome “zircónio” provém da palavra árabe “zargon” que significa côr dourada. O zircónio no seu estado puro, ocorre em duas formas principais: cristalina que é maciça, branca e dúctil, e amorfa que é um pó de côr preta azulada [3]. Não é encontrado puro na natureza, mas sim combinado com silicatos ($ZrO_2 \times SiO_4$) ou na sua forma de óxido livre (ZrO_2). Este elemento foi descoberto em 1789 pelo químico Martin Heinrich Klaproth e foi isolado pela primeira vez em 1824 na sua forma impura pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius [4].

O dióxido de zircónio (ZrO_2), mais conhecido por zircónia, é um material cerâmico que se tornou muito promissor para uma vasta gama de aplicações, incluindo aplicações dentárias. Isso não se deve apenas às suas excelentes propriedades mecânicas, óticas e à sua alta biocompatibilidade, mas também ao aumento de tenacidade por transformação [5].

A zircónia é um material polimórfico e pode apresentar diferentes fases cristalográficas, dependendo da temperatura e da pressão a que se encontra sujeita. Essas fases são caracterizadas por geometria e parâmetros dimensionais específicos e são: monoclínica (m), tetragonal (t), cúbica (c). A fase monoclínica da zircónia existe à temperatura ambiente e a uma pressão atmosférica normal, sendo estável até 1170°C. Acima de 1170°C, pode-se verificar uma mudança de fase para tetragonal com uma redução de volume de aproximadamente 5%. A fase cúbica ocorre para temperaturas superiores 2370°C. Além destas três fases, ainda é possível encontrar a fase ortorrômbica que ocorre com o aumento da pressão [3,5]. Na figura e na tabela seguinte encontram-se representadas as estruturas das fases e os parâmetros de rede de cada fase, respetivamente [6].

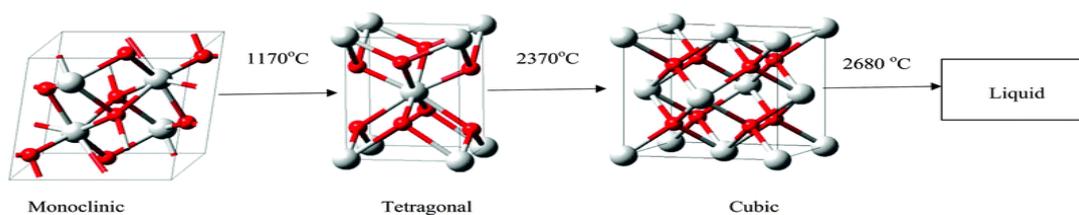


Figura 1- Estruturas cristalinas da zircónia a diferentes temperaturas (adaptada do artigo [6]).

Na fase monoclinica, cada átomo de zircónia está ligado a sete átomos de oxigénio com distâncias variáveis, enquanto na fase tetragonal os átomos de zircónia estão ligados a oito átomos de oxigénio, onde a fase parece distorcida. Por último na fase cúbica, um átomo de zircónia encontra-se ligado a oitos átomos de oxigénio equidistantes, formando uma rede cúbica simples [7].

Tabela 1- Parâmetros de rede das fases da zircónia pura (adaptado de [8]).

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Monoclínica	5,151	5,151	5,316	99,2
Tetragonal	5,074	7,074	5,118	90,0
Cúbica	5,117	5,117	5,117	90,0

É importante citar que a fase cúbica apresenta boas propriedades mecânicas. No entanto a fase tetragonal exhibe melhores propriedades mecânicas em comparação com as anteriores. Quanto à fase monoclinica, as suas propriedades mecânicas são as mais fracas e podem contribuir para a redução da coesão das partículas cerâmicas [5]. Assim sendo, para este trabalho pretende-se estabilizar a fase tetragonal dos compostos cerâmicos a ser produzidos, visto que esta apresenta propriedades mais adequadas tendo em conta as aplicações odontológicas.

A diminuição de temperatura na zircónia leva a transformações de fase cúbica → tetragonal (ct) e tetragonal → monoclinica (tm). As transformações de fase normalmente são martensíticas e são caracterizadas por não ocorrer difusão, ou seja, envolvem apenas

mudanças das coordenadas nas posições dos átomos na estrutura [9]. Essas transformações implicam a necessidade de mudanças de temperaturas ao longo de um certo intervalo. Esse intervalo de transformação é limitado pelo tempo de início martensítico e o tempo final martensítico [5, 9, 10].

A transformação da fase cúbica para a fase tetragonal provoca uma redução do volume de cerca 2,32%, enquanto na transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica ocorre um aumento substancial de volume, cerca de 5% aproximadamente. Esse aumento é muito significativo, tornando-se responsável por originar fissuras nos grãos, e conseqüentemente leva a falhas do material. Em vista disso, a zircónia na fase monoclinica não é muito adequada para aplicações a elevadas temperaturas [5,10].

2.2 Estabilização da zircónia com ítria

Como referido no ponto anterior, a zircónia na fase tetragonal deve ser estabilizada a fim de se obterem propriedades mecânicas melhoradas, tornando-se adequada para várias aplicações, particularmente em aplicações odontológicas. A transformação reversa da fase a baixa temperatura, leva ao envelhecimento hidrotérmico do material. Para contornar essas transformações, vários óxidos estabilizadores como óxido de magnésio (MgO), dióxido de cério (CeO₂), ítria (Y₂O₃) e óxido de cálcio (CaO) têm sido usados [4]. Estes óxidos podem levar à formação de três tipos de zircónia de acordo com a sua microestrutura: zircónia completamente estabilizada (FSZ), zircónia parcialmente estabilizada (PSZ) e zircónia tetragonal policristalina (TZP) [9]. Na FSZ, a zircónia está na sua forma cúbica, enquanto a PSZ, apresenta uma matriz cúbica onde estão precipitadas partículas dispersas na forma tetragonal. Por último, no TZP, o material é constituído por zircónia na sua fase tetragonal. A TZP é o tipo de cerâmica à base de zircónia mais utilizado para aplicações odontológicas [9].

Dentro destes estabilizadores, a ítria é considerada o óxido mais promissor para estabilizar a fase tetragonal, devido ao seu papel no aumento da tenacidade da zircónia [9]. A ítria ao ser adicionada à matriz da zircónia, faz com que os iões Zr⁴⁺ sejam substituídos por inserção do Y³⁺, processo pelo qual se dá a formação de lacunas de oxigénio. Estas lacunas tendem a impedir a expansão do volume que ocorre durante a transformação da fase tetragonal para monoclinica [10].

O diagrama de fases zircónia-ítria encontra-se representado na figura 2. A partir do diagrama, determina-se a quantidade de óxido que é necessário para estabilizar a zircónia. Nele observam-se as variações de fase da zircónia estabilizada com ítria à temperatura ambiente [11].

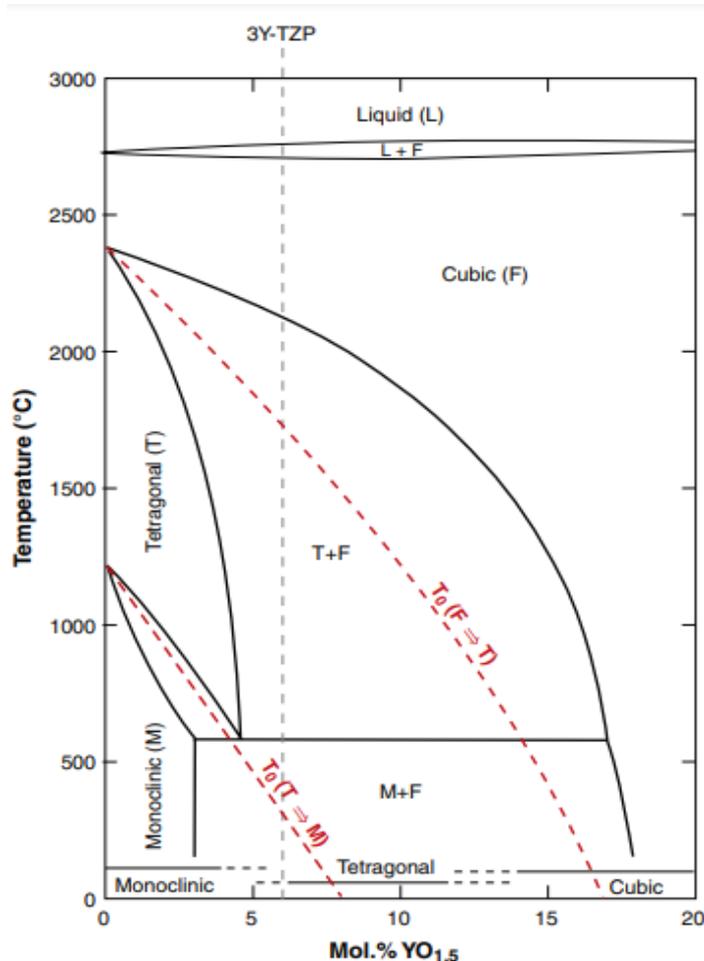


Figura 2-Diagrama de equilíbrio de zircónia-ítria (adaptado de [11]).

As duas linhas vermelhas a tracejado, representadas no diagrama, indicam as regiões de desequilíbrio, que é onde ocorrem as transformações de fase cúbica-tetragonal e tetragonal-monoclínica [11]. Observa-se que a fase monoclínica é formada com uma concentração de ítria inferior a 5 mol%. Com uma concentração superior a 7 mol% de ítria, é produzida a fase cúbica que é totalmente estabilizada. A estabilização da fase tetragonal é obtida com uma quantidade de ítria compreendida entre 3 e 6 mol % [7,11]. Para aplicações biomédicas, a zircónia normalmente é estabilizada com 3% mol de ítria na sua fase tetragonal (3Y-TZP), que é o que se pretende neste trabalho [6, 7, 11].

2.3 Propriedades da zircónia, estabilização com ítria e respetivas aplicações

As cerâmicas à base de zircónia estabilizada com ítria têm-se tornado altamente promissoras para uma vasta gama de aplicações, particularmente materiais biomédicos, devido às excelentes propriedades que exibem, referidas na tabela 2.

Tabela 2- Principais propriedades mecânicas, físicas e óticas da zircónia estabilizada com ítria (adaptado de [6, 12]).

Propriedades	Y-TZP
Densidade	6, 15 Mgm ⁻³
Resistência à compressão	1200 MPa
Resistência à fratura	9 MPa m ^{1/2}
Resistência à flexão	711 MPa
Dureza	15, 75 GPa
Modulo de Young	200 GPa
Coefficiente de expansão térmica	12,2x10 ⁻⁶ K ⁻¹
Condutividade térmica	2,7 Wm ⁻¹ K ⁻¹

Os biomateriais à base de zircónia estabilizada com ítria na sua fase tetragonal (Y-TZP) apresentam uma alta tenacidade por transformação de fase. A tenacidade é responsável pela capacidade de o material suportar a propagação de fissuras. O material estabilizado é submetido a tensões, induzindo a transformação da fase tetragonal para fase monoclinica. Essa transformação provoca um aumento do volume, gerando consequentemente tensões compressivas ao redor dos defeitos. Assim sendo, para impedir a fratura do material é necessário que este supere a tensão de compressão a que está submetido [10,12]. Contudo, o mecanismo de transformação de fase induz uma degradação das propriedades mecânicas do material a baixas temperaturas (LTD) [10], que será explicada detalhadamente mais adiante. Além da tenacidade alta, a zircónia apresenta ainda elevada resistência a flexão, dureza, baixa condutividade térmica e boas propriedades óticas, tal como esta apresentado na tabela 2. Uma das características

importantes da Y-TZP é que apresenta uma cor muito semelhante à dos dentes, tornando-se de grande interesse do ponto de vista estético [10].

Devido às várias propriedades referidas acima, a zircônia estabilizada com ítria tornou-se de grande interesse para fabricação de vários materiais para aplicações industriais de manufatura, energias e biomédicas. Na indústria, por exemplo, a zircônia pode ser usada para fabricação de cerâmicas densas (utensílios), sensores, revestimentos de barreiras térmicas resistentes à corrosão, catalisadores, etc [13]. Relativamente as aplicações biomédicas, os compostos à base de zircônia têm sido usados para fabricação de implantes cirúrgicos, como cabeças femorais para substituição do quadril [14].

Além das boas propriedades mecânicas, a zircônia tem uma aparência semelhante ao dente natural e uma excelente biocompatibilidade, o que a torna importante na medicina dentária. Os cerâmicos de zircônia são, então, usados para próteses dentárias e restaurações dentárias (coroas e pontes) [14].

2.4 Zircônia como biomaterial para aplicações odontológicas

Desde há alguns séculos que os implantes dentários têm vindo a ser muito importantes para a restauração de dentes perdidos, melhorando assim a vida das pessoas. O titânio é um biomaterial metálico muito usado na fabricação de implantes dentários desde a década de 1960 [15]. Devido à sua biocompatibilidade e à excelente ligação osso-titânio, os implantes dentários feitos à base de titânio tornaram-se um dos dispositivos médicos de maior sucesso ao longo de várias décadas [15]. No entanto, este material apresenta algumas limitações, como por exemplo: evidências de corrosão quando em contato com a água, o que pode comprometer a estabilidade mecânica, cor meio acinzentada, o que é pouco estético. Além disso, alguns materiais à base de titânio apresentaram reações tóxicas e alérgicas [15, 16]. Tendo em conta estas desvantagens, surgiu a necessidade de procurar materiais alternativos que apresentassem propriedades mecânicas melhoradas. Ao fim de vários estudos, foi descoberto, em meados dos anos 70, que implantes dentários à base de cerâmicas de zircônia eram semelhantes a implantes de titânio quanto à capacidade de osseointegração, tornando-se assim um material alternativo altamente promissor na produção de implantes dentários [16], [17].

A zircônia foi descoberta em 1789 e isolada pela primeira vez em 1824. Ao longo de muitos anos, foi utilizada como pigmento. Entretanto, a zircônia foi utilizada pela

primeira vez em 1989 em cirurgia ortopédica, para a substituição total da anca. As estruturas de zircónia usadas para fins odontológicos foram fabricados nos meados dos anos 90 recorrendo a um software CAD/CAM (*computer-aided design and computer-aided manufacturing*). Essa técnica tem a capacidade de produzir restaurações feitas de zircónia com uma precisão suficiente para o uso odontológico [17, 18].

Na medicina dentária, são normalmente usados policristais de zircónia estabilizada com 3% mol de ítria na fase tetragonal (3Y-TZP). O Y-TZP pode ser utilizado como “lentes de contacto dentário”, que se colam a superfície dos dentes para lhes conferir um aspeto mais estético [18].

A combinação única das propriedades mecânicas, óticas, elétricas, térmicas e químicas da zircónia são o que a torna um material alternativo altamente promissor para aplicações odontológicas. Além dessas propriedades, a biocompatibilidade e sua cor branca são características fundamentais para sua aplicação em implantes dentários [18].

A biocompatibilidade pode ser definida como a capacidade que um material tem de ser aplicado num hospedeiro e gerar uma resposta adequada numa aplicação específica a que está sujeito [19]. A biocompatibilidade é uma das grandes vantagens das cerâmicas à base de zircónia em relação às ligas metálicas. Foi relatado em vários estudos, que a zircónia por ser quimicamente inerte, não apresenta efeitos adversos ou reações alérgicas locais e gerais [4, 7, 19].

Vários estudos tanto “in vitro” como “in vivo” realizados ao longo dos anos, confirmaram que cerâmicas à base de zircónia apresentavam altas biocompatibilidades, sem relatos de qualquer tipo de citotoxicidade local ou sistémica [19]. As respostas ósseas da zircónia “in vivo” demonstraram ser aceitáveis [18].

Relativamente à estética da zircónia, esta é mais aceite que os materiais metálicos na odontologia. A zircónia aparenta ser branca e brilhante, o que a torna mais vantajosa para substituições dentárias [18].

2.5 Envelhecimento da zircónia

Os materiais à base da zircónia estabilizada com ítria na sua fase tetragonal, como referido anteriormente, tornaram-se um dos materiais altamente atraentes e promissores para diferentes aplicações odontológicas, devido às excelentes propriedades mecânicas,

como a elevada tenacidade à fratura e alta resistência à flexão. Além de conseguirem com sucesso replicar as qualidades estéticas dos dentes naturais. Contudo, o uso da zircónia apresenta certas limitações, devido a fenómenos de envelhecimento hidrotérmico ou degradação a baixa temperatura (LTD- *Low temperature degradation*). As propriedades, principalmente a dureza e a resistência à fratura, podem ser diretamente afetadas quando os materiais estão em contato com a água ou vapor, induzindo assim a degradação do material. Essa degradação ocorre a temperaturas relativamente baixas, entre os 20 e os 300°C, sendo as temperaturas mais críticas ser entre 200-300°C [18,19].

Diversos estudos de envelhecimento foram realizados com materiais em restaurações feitos de cerâmicas de zircónia estabilizada com vários óxidos, incluindo a ítria. Foi concluído que, as cerâmicas de zircónia na presença de humidade, apresentavam uma baixa resistência à degradação a baixas temperaturas, induzindo assim uma diminuição da estabilidade mecânica dos materiais cerâmicos de zirconia [19,20]. A transformação de fase também pode ocorrer em fluidos corporais nas cabeças femorais feitas de Y-TZP [19]. Por exemplo em 1997, a *Food and Drink Administration USA* notou que as próteses totais de quadril apresentavam rugosidade e porosidade na sua superfície, devido à esterilização de vapor das cabeças femorais. Consequentemente, isso levou a falhas de centenas de próteses entre 1999 e 2000, induzidas pelo fenómeno de envelhecimento hidrotérmico [20,21].

A metaestabilidade da zircónia na fase tetragonal desencadeia uma transformação lenta e progressiva da fase tetragonal para fase monoclinica ($t \rightarrow m$). A transformação propaga-se inicialmente dentro de um grão, e em seguida invade toda a superfície pelo processo de nucleação e crescimento [11, 21, 22]. A transformação do grão, provoca um aumento substancial no volume (4-5%), levando assim à formação de tensões compressivas na superfície do material e nos grãos vizinhos [21]. A tensão de compressão impede a propagação de microfissuras na superfície do material, levando assim a um aumento da tenacidade do material. Contudo, essas microfissuras promovem a entrada de água no material, fazendo com que a transformação de fase da superfície se propague gradativamente para as camadas mais internas do material, originando a formação de microfissuras. Isto consequentemente, leva à formação de rugosidades e porosidades no material, aumentando assim a suscetibilidade de envelhecimento do material [1, 21, 23].

As duas figuras a seguir, 3 e 4, apresentam os eventos que ocorrem no processo de envelhecimento. A transformação propaga-se inicialmente dentro de um grão, e em seguida invade toda a superfície pelo processo de nucleação e crescimento [11,22].

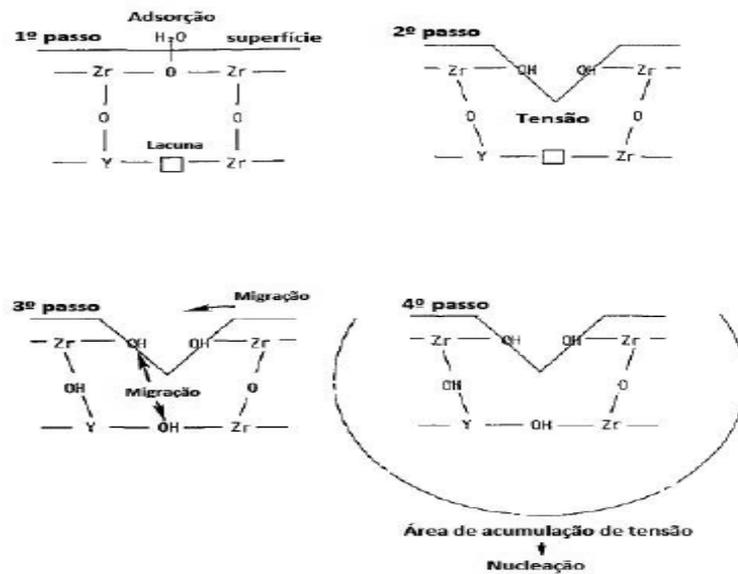


Figura 3- Esquema do mecanismo da interação da água com as partículas de zircônia proposto por Yoshimura e colaboradores. Este mecanismo está explicado em quatro passos: 1º: Adsorção química da água à superfície do material e a quebra das ligações Zr-O; 2º: Formação das ligações Zr-OH e/ou Y-TZP; 3º: Tensão acumulada devido ao movimento do OH para a superfície, originando defeitos no material, criando tensões; 4º: Transformação da fase tetragonal para fase monoclinica, levando à formação de microfissuras e macrofissuras (adaptado de [24]).

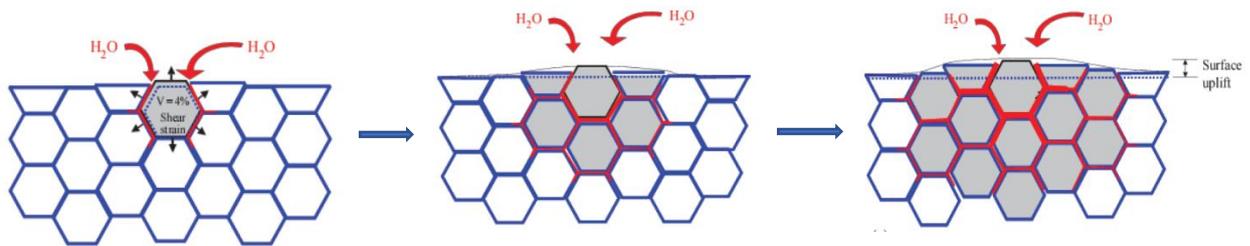


Figura 4- Representação esquemática do processo de envelhecimento, onde a nucleação ocorre inicialmente num grão específico, levando à formação de microfissuras e tensão nos grãos vizinhos. O crescimento da zona transformada, leva a uma extensão do volume que provoca tensões nos grãos e rugosidade da superfície. Os grãos que estão a cinza, representam os grãos que sofre a transformação de fase, e as linhas vermelhas representam a penetração da água causada pela formação de microfissuras ao redor dos grãos transformados (adaptado de [25]).

A transformação é influenciada diretamente por uma série de fatores como o tamanho do grão, quantidade de ítria presente no material, orientação específica da superfície, grau de densificação (porosidade), tensão superficial residual e também a presença da fase cúbica [4,8,23]. Por exemplo, com um tamanho de grão muito grande, o material de zircónia é menos estável, ficando mais sensível à transformação $t \rightarrow m$, que ocorre espontaneamente, ou seja, sem qualquer tensão externa aplicada. Por outro lado, para tamanhos abaixo de cerca de $0,5\mu\text{m}$, a transformação não é possível, levando à redução da tenacidade à fratura. Por esse motivo, o tamanho do grão deve ser controlado através das condições de sinterização, bem como pela quantidade de agente estabilizante [19,23]. A zircónia quando submetida a temperaturas de sinterização mais altas e com períodos de tempos mais alongados, leva à formação de grãos de tamanho maiores, tornando-os mais suscetíveis à transformação. Uma pequena quantidade de ítria origina grãos de dimensões maiores, tornando o material mais sensível à transformação [19,22,23]. Caso a quantidade de ítria seja muito grande, ocorre uma superestabilização dos grãos na fase tetragonal, o que não é muito vantajoso para o endurecimento por transformação. Além disso, promove a formação de grãos na fase cúbica, o que não é muito apropriado para a aplicação odontológica, pois estes exibem propriedades mecânicas mais baixas [22].

Foram propostos vários modelos para explicar as razões que induzem ao envelhecimento dos materiais de cerâmicas de zircónia. O estudo proposto por Inokoshi *et al.* baseia-se na influência das condições de sinterização na degradação a baixa temperatura (3Y-TZP). Neste trabalho foram usadas três cerâmicas de zircónia comercial,

que foram sinterizadas a temperaturas distintas (1450°, 1550° e 1650°C), durante intervalos de tempo diferentes (1, 2 e 4 h). Para analisar a rede de contorno dos grãos, a corrosão térmica foi realizada a 1350°C por 20 minutos. Os testes de envelhecimento foram realizados a uma temperatura de 134° C, sob vapor a uma pressão de 2 bar. A microestrutura foi analisada usando a técnica de microscopia eletrônica de varrimento (SEM). Foi observado que o tamanho médio do grão da amostra sinterizada a 1450° C por 1 h foi de 0,26 µm, enquanto para o grão da amostra sinterizada a 1650°C por 4h, o tamanho médio foi de 0,69 µm. Os autores, chegaram à conclusão de que o aumento da temperatura de sinterização resulta num aumento do tamanho dos grãos. As amostras ainda foram analisadas pela técnica de difração de raios-X para verificar as fases das amostras de zircónia. Foi observado que para temperaturas e tempos de sinterização elevadas, os picos de difração da fase cúbica das amostras de zirconia estão presentes. Salienta-se que, quanto maior é a fração de grãos cúbicos menor é a quantidade de ítria na fase tetragonal, tornando assim as cerâmicas mais sensíveis à LTD [26].

Lange *et al.* estudaram a degradação do envelhecimento baseando-se na técnica de microscopia eletrônica de transmissão. Os autores verificaram que o vapor de água ao reagir com o ítrio na matriz da zircónia deu origem a pequenas cristalites de Y(OH)₃. Consequentemente, isso provoca uma diminuição da quantidade de estabilizador da fase tetragonal, induzindo assim uma transformação espontânea $t \rightarrow m$ [10,24]. Sato *et al.* propôs um modelo de reação química da água com ligações Zr-O-Zr nas falhas de superfícies pré-existentes. Essa reação permite a formação de ligações Zr-OH, originando tensões compressivas da superfície que são responsáveis pela transformação da fase tetragonal para monoclinica. Segundo Yoshimura *et al.* o vapor de água provoca uma quebra na ligação Zr-O, provocando uma tensão no material devido ao movimento dos grupos OH⁻. Essa tensão provoca, por sua vez, defeitos nas redes. Isto promove a dissolução da água e formação de fissuras, induzindo assim a degradação do material [10,24,27]. Por outro lado, Chevalier *et al.* defendem que a dissociação da água na superfície do material resulta na formação do ião O⁻² e não do OH⁻, e que este ião é responsável pelo preenchimento das lacunas de oxigênio, provocando assim destabilizações e, conseqüentemente, levando à degradação do material [25].

É importante ressaltar que o controlo do envelhecimento ainda é um grande desafio, sendo que é possível conseguir retardar a degradação, mas não anulá-la completamente. Foi visto que para tentar minimizar o envelhecimento do material feito

de zircónia, deve-se diminuir o tamanho dos grãos ou aumentar a quantidade de ítria [4]. No entanto, também foi observado por vários investigadores que ao aumentar a quantidade de ítria, a fase cúbica da zircónia predomina sobre a fase tetragonal. Isto resulta num material com propriedades mecânicas mais baixas. Além desses fatores, para retardar a degradação pode-se adicionar outros óxidos, mais promissores, à zircónia já estabilizada com ítria (Y-TZP), como por exemplo, o dióxido de cério (CeO_2) e alumina (Al_2O_3) que é o óxido mais utilizado para retardar o envelhecimento [4,25].

2.6 Adição da alumina (Al_2O_3) à Y-TZP

Os testes de envelhecimento realizados com a adição da ítria na zircónia não se mostraram suficientes para conseguir retardar o envelhecimento do material, devido a metaestabilidade da fase tetragonal. Por isso, têm sido estudadas várias outras formas de tentar diminuir a degradação do material. Uma das maneiras encontradas, foi dopar o Y-TZP com outros óxidos como o óxido de nióbio (Nb_2O_5), a céria e a alumina. Dentre esses óxidos, a alumina ou dióxido de alumínio (Al_2O_3) tem sido o óxido mais usado para os estudos dos testes de envelhecimento [4,25].

A alumina é considerada uma das cerâmicas inorgânicas mais utilizadas para várias aplicações como sensores, catalisadores, embalagens eletrônicas etc, devido a uma série de propriedades distintas, como propriedades térmicas, químicas e estruturais superiores a outras cerâmicas. Dentre dessas várias propriedades, a alumina apresenta excelentes propriedades mecânicas, incluindo alta dureza, alta resistência a corrosão, modesta tenacidade à fratura. Devido a estas propriedades, mecânicas a alumina tem sido muito utilizada também para aplicações biomédicas [28]. A alumina foi patenteada em 1930 por Max Rock. Em 1965, foi usada pela primeira vez em aplicações dentárias, pelo Dr. Sami Sandhaus e em 1970 foi utilizada em aplicações ortopédicas [1].

A alumina é caracterizada por 15 fases cristalográficas metaestáveis, sendo o γ e α as mais utilizadas, devido as suas propriedades distintas, incluindo a elevada dureza da α - alumina e a alta área de superfície da γ - alumina. A γ - Al_2O_3 é o óxido mais comum, que quando é aquecido transforma-se na fase θ - Al_2O_3 passando pela fase δ - Al_2O_3 . Para temperaturas mais altas, em torno de 1200°C , transforma-se na fase α - Al_2O_3 , sendo esta, termodinamicamente mais estável que as outras fases [29]. Assim sendo, a sequência de

transformação das fases cristalinas da alumina pode ser descrita da seguinte forma: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [29].

A α - alumina é mais utilizada em biomedicina, uma vez que as propriedades são melhores, incluindo dureza superior, propriedades para transferência de calor, elevada resistência ao desgaste [29]. No entanto, esta apresenta uma certa desvantagem, tenacidade a fratura muito baixa ($3/\text{MPa m}^{1/2}$). Como solução, têm-se adicionados vários óxidos à alumina, sendo a zircónia a mais comum. As junções desses dois óxidos tendem a melhorar as propriedades tanto da zircónia, como da alumina [28,29].

O diagrama de equilíbrio de zircónia-alumina está representado na figura a seguir. Conforme mostra o diagrama, ocorre uma transformação eutética à temperatura de 1860°C que corresponde a uma composição com 58% de alumina. A 2260°C , dá-se a transformação completa da fase cúbica para a fase tetragonal da zircónia. A transformação na fase monoclinica da zircónia ocorre à temperatura de 1150°C . Nota-se que no estado líquido, a alumina e a zircónia apresentam uma miscibilidade completa, enquanto o limite de solubilidade da alumina em zircónia sólida é em torno de 2%. Por outro lado, a solubilidade da zircónia em alumina sólida é quase zero [30].

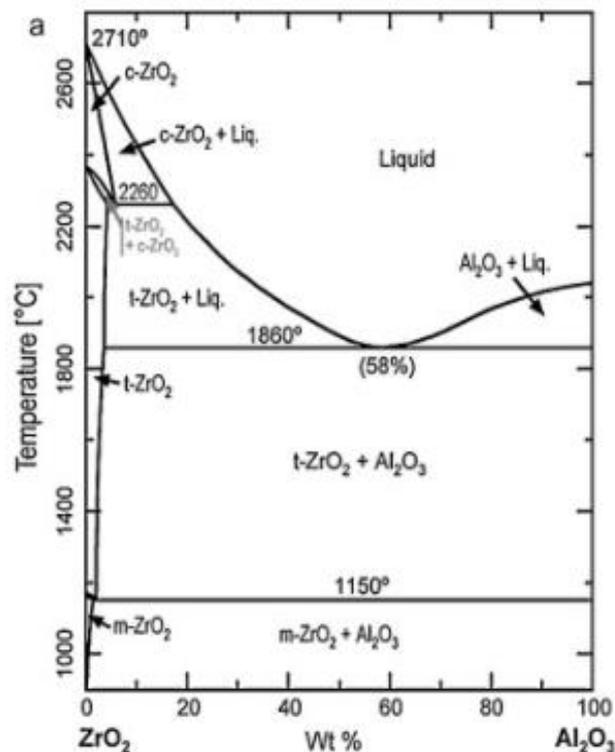


Figura 5-Diagrama de equilíbrio de compostos de zircónia-alumina (adaptado de [30]).

Os compósitos resultantes da combinação de zircónia e alumina têm vindo a ser amplamente utilizados em várias aplicações, devido as suas excelentes propriedades mecânicas, incluindo alta dureza, alta resistência ao desgaste, alta tenacidade e também a sua boa biocompatibilidade [31]. Esses compostos podem ser subdivididos em dois tipos: alumina reforçada com zircónia (*ZTA- Zircónia Toughned Alumina*) e zircónia estabilizada com ítria e reforçada com alumina (*ATZ- Alumina Toughned Zircónia*). Com os dois tipos de compostos obtém-se melhores propriedades, como maior tenacidade à fratura e maior dureza em comparação com as cerâmicas monofásicas [32]. A alumina ao ser adicionada na matriz de zircónia, ajuda no retardamento do envelhecimento do material [32].

Na tabela a seguir estão representadas as propriedades das cerâmicas de zircónia e alumina.

Tabela 3- propriedades dos materiais de alumina (Al_2O_3), zircónia estabilizada com ítria na fase tetragonal (Y-TZP), zircónia reforçada com alumina (ATZ) e alumina reforçada com zircónia (ZTA) [6,12,33].

Propriedades	Al_2O_3	Y-TZP	ATZ	ZTA
Tamanho do grão (μm)	$\leq 1,8$	0,3-0,5	0,4	0,4-0,8
Densidade ($g\ cm^{-1}$)	3,98	6,1	5,5	5,0
Dureza de Vickers (GPa)	21,9	15,75	14	16,1
Resistência à flexão (MPa)	>550	1200	2000	900
Resistência à compressão (MPa)	5000	711	2000	2900
Tenacidade à fratura ($MPa.m^{1/2}$)	4-5	9	8	6,9
Módulo de Young (GPa)	380	200	220	285

Partindo dos resultados da tabela anterior, nota-se que a tenacidade à fratura nos compósitos ATZ e ZTA é maior em comparação com a zircónia estabilizada somente com ítria. No entanto, a tenacidade à fratura nos compósitos ATZ é superior a ZTA. Em relação à dureza, esta é maior nos compostos de ZTA em comparação com o composto ATZ, uma vez que a alumina é mais dura que a zircónia [33].

De acordo com dados da literatura, constata-se que tanto os compósitos ATZ e ZTA possuem propriedades e características favoráveis para aplicações odontológicas.

Como referido anteriormente, a adição de alumina não inibe o envelhecimento, mas ajuda no seu retardamento. Ainda não existe um consenso em relação a quantidade

de alumina que deve ser adicionada a matriz da zircónia e o seu efeito no retardamento da degradação da zircónia. Muitos autores defendem que uma pequena quantidade de alumina é ideal para controlar a degradação a baixa temperatura; outros apoiam a ideia de que para retardar o envelhecimento a longo prazo é necessária uma quantidade maior de alumina. Por exemplo, o estudo de Schneider *et al.* [34] e Kohal *et al.* [35] baseia-se no comportamento do envelhecimento do ATZ a longo prazo. Para isso usaram 80% em peso de 3Y-TZP e 20% em peso de Al_2O_3 . Ambos concluíram que o aumento da quantidade de alumina é uma escolha ideal para retardar o envelhecimento do material, além de afirmarem que as propriedades mecânicas são melhoradas.

O estudo de Jayaseelan *et al.* [36] baseia-se na sinterização sem pressão de compósitos de alumina-zircónia. Eles confirmaram que as restrições impostas pelos grãos da alumina influencia diretamente a transformação da zircónia. Constataram que o elevado módulo de elasticidade e o coeficiente de expansão térmica limita a expansão da zircónia que ocorre durante a transformação da fase tetragonal para fase monoclinica, reduzindo também a temperatura de transformação. Segundo Shi *et al.* [37], para temperaturas muito baixas, a alumina encontra-se na fase metaestável dentro da matriz da zircónia. A cristalização da alumina começa a partir de 1200°C . Além disso, verificaram que o aumento da concentração de alumina inibe o crescimento das cristalites Y-TZP. Esse efeito é atribuído às distorções da matriz Y-TZP causadas pelos iões de alumina.

Pode-se concluir que, compostos feitos pela combinação da zircónia com alumina são bastantes favoráveis para aplicações odontológicas. No entanto, tendo em conta a aplicação em vista, deve-se saber conjugar a quantidade de cada componente de forma a obter um material com as propriedades desejadas.

2.7 Adição da titânia (TiO_2) à Y-TZP

Como referido anteriormente a ítria não é suficiente para conseguir o retardamento do envelhecimento do material feito à base da zirconia. Por esse motivo, tem sido estudado várias formas para diminuir a degradação do material. Para além da alumina, outro óxido que pode ser muito vantajoso é a titânia.

A titânia, também conhecida como dióxido de titânio (TiO_2) é um elemento metálico leve e forte que apresenta uma vasta gama de propriedades, incluindo boa

biocompatibilidade, baixa densidade, excelentes propriedades mecânicas, alta resistência a corrosão. Devido a estas características atrativas que apresenta, a titânia tornou-se num material muito versátil utilizada em diversas áreas, tais como, a indústria química e nuclear, engenharia. Além disso, a titânia também é amplamente usada em diversas áreas biomédicas, principalmente na fixação óssea, fusão óssea e cirurgia de substituição articular [38]. Este elemento foi descoberto pela primeira vez em 1790 na Inglaterra por William Justin Gregor. Foi isolado pela primeira vez em 1795 pelo químico alemão Heinrich Klaproth, em mineral rutilo. No entanto somente em 1887 que foi produzido o titânio impuro [39].

A titânia foi introduzida acidentalmente na área odontológica na década 60 pelo médico sueco Per-Ingvar Brånemark enquanto investigava a microcirculação sanguínea em tíbias de coelhos usando uma camera feita de titânio. Foi durante essa investigação que Brånemark se apercebeu que o metal e o osso estavam perfeitamente integrados. Com base nessa informação, o médico desenvolveu cilindros de titânia para serem implantados na tíbia de coelhos, que posteriormente se tornou uma base para próteses fixas em mandíbulas para aplicações humanas, como implantes dentários [39]. Foi a partir daí que os implantes de titânia foram introduzidos não só na odontologia, como também e várias outras áreas biomédicas. Os implantes podem ser fabricados tanto da titânia comercialmente pura, como também por ligas de titânia (por exemplo, Ti-6Al-4V).

A titânia existe em três formas cristalográficas: anatase, rutilo e brookita. A fase anatase é metastável e possui uma estrutura cristalina tetragonal (dipiramidal). Esta fase é formada à temperatura de aproximadamente 400-500°C. A altas temperaturas, 800-900°C, a anatase transforma-se em rutilo, modificando assim as suas propriedades. O rutilo por sua vez, é considerada a fase termodinamicamente mais estável e também possui uma estrutura na forma tetragonal (prismático). A brookita apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica. Assim como a anatase, a brookita é metastável e por ser difícil de sintetizar, não é muito estudada. Dentre essas três fases, a anatase é mais utilizada uma vez que apresenta melhores propriedades [38,39].

A tabela seguinte representa as principais propriedades mecânicas da titânia.

Tabela 4- Principais propriedades mecânicas da titânia (TiO₂) (adaptado de [40]).

Propriedades	Titânia (TiO₂)
Densidade	4 gcm ⁻³
Microdureza (HV 0,5)	880
Força Compressiva	680 MPa
Resistência à fratura	3,3 Mpa.m ^{1/2}
Resistência à tração	367,5 MPa
Modulo de Young	288 GPa

É importante ressaltar que estas propriedades mecânicas podem variar dependendo do método de processamento usado, da porosidade e do tamanho dos grãos.

Apesar das excelentes propriedades que a titânia apresenta para aplicações dentárias, a titânia é de cor acinzentada, o que corresponde a uma grande desvantagem como biomaterial, pois compromete o resultado estético final dos dentes [41]. Além disso, outras limitações estão relacionadas com reações de hipersensibilidade e corrosão superficial, resultando em respostas alérgicas [42].

A zircônia tem vindo a ser proposta como principal candidata para substituir os implantes de titânia, uma vez que possuiu uma alta biocompatibilidade e uma tonalidade esbranquiçada, resultando assim em melhores resultados. No entanto, a zircônia por ser um material bioinerte apresenta baixa bioatividade, o que afeta o processo de osseointegração de forma negativa, levando conseqüentemente a falha do material [42]. Por esse motivo, são adicionados cerâmicos bioativos aos compostos à base de zircônia. A titânia, por sua vez apresenta alta bioatividade, devido a presença de grupos funcionais Ti-OH na sua superfície, induzindo a respostas altamente bioativas [41,43]. Portanto a titânia pode ser considerado como um biomaterial potencial, pois a adição deste na matriz de zircônia tende a melhorar tanto as propriedades mecânicas da zircônia, como as da titânia.

O diagrama de equilíbrio de fase zircônia-titânia está representado na figura a seguir. A partir do diagrama, determina-se a quantidade de óxido que é necessário para ser usado neste trabalho. Analisando o diagrama, observa-se que a fase monoclinica é formada com uma concentração de ítria inferior a 0,2 fração molar da titânia. Conforme mostra o diagrama, nota-se ainda um ponto eutéctico localizado a cerca de 0,8 mol de titânia, onde a titânia se mostra predominante. A estabilização da fase tetragonal é obtida com uma quantidade de titânia de $\pm 0,5$ fração molar [44,45].

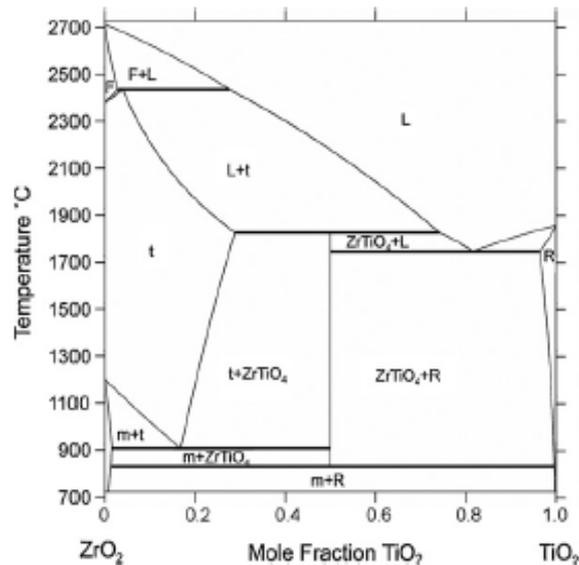


Figura 6- Diagrama de equilíbrio de zircônia-titânia (adaptado de [44]).

Os compósitos resultantes da combinação de zircônia e titânia têm vindo a ser amplamente utilizados em várias aplicações, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, incluindo alta dureza, alta resistência ao desgaste, alta tenacidade e também a sua boa biocompatibilidade.

De acordo com a literatura, vários autores realizaram trabalhos sobre compósitos de zircônia e titânia recorrendo a vários métodos, como o método sol gel para analisar as propriedades. Miao *et al.* estudaram o efeito da adição da zircônia estabilizada com ítria no desenvolvimento estrutural, propriedades mecânicas de compósitos à base da titânia através do método de sol gel e moagem de bolas. Foram produzidas duas composições, uma com pós de titânia pura e outra com pós TiO₂-zircônia. Inicialmente os pós de TiO₂ estavam amorfos e ZrO₂ apresentava fase tetragonal. A temperaturas superiores a 600°C ocorreu a transformação de fase rutilo da TiO₂ em ambas as composições. Os autores concluíram que a titânia (na fase rutilo) pura era bioativa e apresentava baixa resistência e baixa tenacidade. A adição da zircônia na matriz de titânia aumentou a dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura. Foi observado ainda que o aumento de Y-TZP diminuiu a bioatividade dos compósitos [46].

3 Síntese de nanopartículas de zircónia: Estado de arte

O processo de síntese das partículas é baseado em vários métodos, geralmente classificados por dois tipos de abordagens: top-down e bottom-up. Realça-se que ambas as abordagens (figura 6) [47] são utilizadas para fabricar nanomateriais. Na abordagem top-down, as nanopartículas são obtidas pela separação de uma entidade complexa (materiais macrométricos), por aplicação de processos físicos como a moagem a alta energia. Em contraste, na estratégia bottom-up parte-se de átomos ou precursores moleculares para formar nanopartículas, através de processos químicos, como o método sol gel, a co-precipitação, etc [48].

Para a realização deste trabalho será utilizado o método de moagem a alta energia, método esse que segue a estratégia top-down.

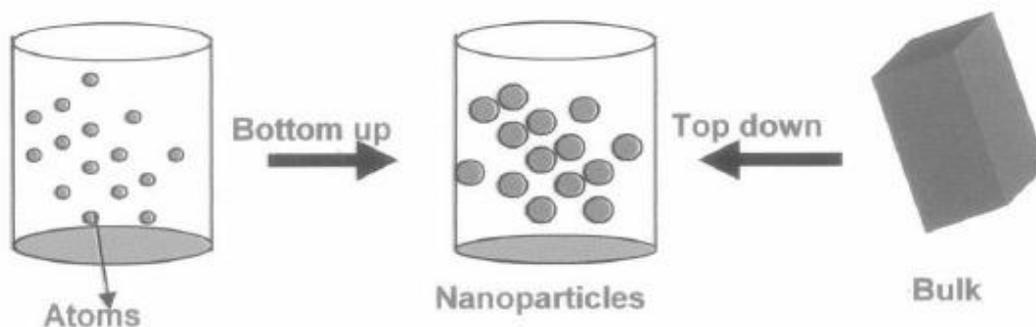


Figura 7- Representação esquemática das abordagens Bottom-up e Top-down (adaptado do artigo de revisão [47]).

3.1 Alguns métodos de síntese de compósitos à base de zircónia seguindo as duas estratégias

Os compósitos à base de zircónica podem ser sintetizados por vários métodos, recorrendo às duas abordagens. Neste subcapítulo serão apresentados alguns dos vários métodos para a preparação dos compósitos, dando maior ênfase ao método de moagem a alta energia que será o método utilizado neste trabalho.

3.1.1 Método hidrotérmico

O método hidrotérmico é um processo usado para cristalizar materiais através de reações simples baseado numa solução aquosa, sob condições elevadas de temperatura e alta pressão. Foi usado pela primeira vez pelo geólogo britânico Sir Roderick Murchison (1792-1871) para descrever a ação da água sob condições de altas temperaturas e pressão, na formação de minerais na natureza [49].

O processo de síntese requer a utilização de precursores, como óxidos, hidróxidos, silicatos relativamente baratos que em condições normais são pouco solúveis ou insolúveis. Esses precursores são dissolvidos em água (solvente) para formar uma mistura, sendo depois transferidos para uma autoclave. Posteriormente a pressão aumenta dentro do reator de autoclave acelerando a reação entre as moléculas metálicas. Para finalizar este processo, os materiais são lavados e secados, formando assim nanopartículas [50].

Este processo deve ser controlado por vários parâmetros, como pH, pressão, temperatura e também a duração de síntese. A variação da pressão permite um controlo da morfologia das nanopartículas a serem preparadas. O pH do meio pode ser alterado de modo a aumentar a velocidade da reação entre as espécies metálicas.

A síntese hidrotérmica apresenta algumas vantagens em relação a outros métodos como por exemplo: facilidade de fabricação, uso de precursores relativamente baratos, capacidade de produção contínua de materiais, o que pode ser útil na fabricação contínua de pós cerâmicos. Para além destas vantagens, este método é apropriado na produção de partículas de solução sólida com uma distribuição de tamanho, forma e composição química complexas altamente controlados [50]. Tendo em consideração as inúmeras vantagens mencionadas, o método hidrotérmico tem sido uma opção viável para a síntese de nanopartículas de zircónia em todas as suas formas possíveis, incluindo pós, fibras e monocristais, corpos cerâmicos monolíticos e revestimentos em metais [50].

3.1.2 Método Sol-gel

O método sol-gel é um processo químico mais comumente usado para sintetizar óxidos de metais através de várias formas, tal como representado na figura abaixo (figura 7). O processo compreende a transição de uma fase sol para uma fase gel, a qual pode ser seca e calcinada a partir de diferentes temperaturas para obter as partículas finais desejadas [51]. O sol é um sistema de pequenas partículas coloidais suspensa numa fase líquida e o gel é uma substância composta por uma rede sólida impregnada por uma fase líquida [47]. A rota sol-gel compreende duas etapas de reações fundamentais: a hidrólise e condensação dos precursores para formação do sol; policondensação da suspensão coloidal para formar o gel.

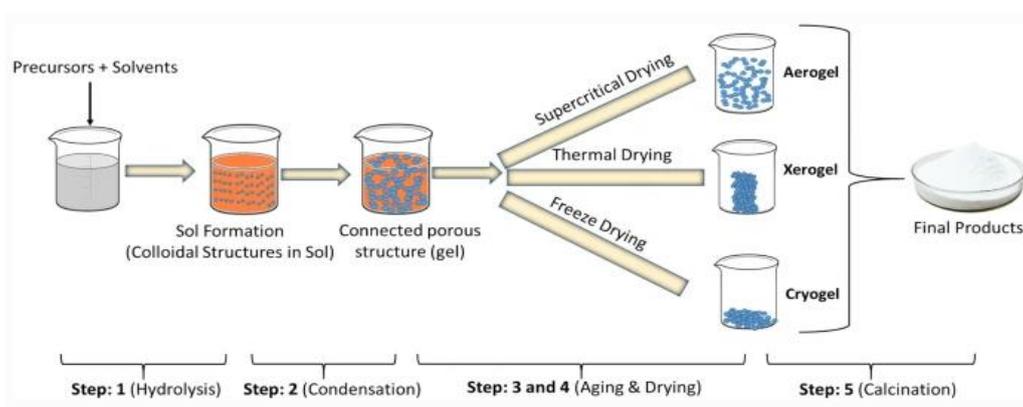


Figura 8- Representação de várias etapas no processo sol-gel (adaptado de [52]).

Numa fase inicial do processo, os precursores (como alcóxidos de metal ou sais inorgânicos) são dissolvidos em água ou outro solvente, onde os cátions dos sais de metal M^{Z+} são solvatados por moléculas de água formando iões de metal hidroxilado ($[M(OH)_x (H_2O)_{N-x}]^{(Z-X)+}$). O N representa o número de coordenação das moléculas da água em volta do metal (M) e X é a razão molar da hidrólise [52]. A reação química geral da hidrólise é:



Onde R representa um grupo alquilo.

Após a hidrólise, dá-se a reação da condensação, onde as moléculas da água são libertadas e as ligações de óxido de metal são formadas. O processo de condensação é dado pela seguinte equação [52]:



Durante a reação, pontes hidróxilos (-OH-) e pontes oxo (-O-) são formados entre dois metais (M-OH-M) e (M-O-M). A condensação intensifica-se (policondensação) com adição de um catalisador que altera a reação do pH da solução, aumentando a viscosidade do solvente formando assim o gel e forma-se uma rede polimérica tridimensional mantendo a fase líquida [52].

Para além desses dois passos importantes no processo sol-gel, recorre-se ainda ao processo de secagem e calcinação para completar a síntese. O processo de secagem é um passo mais complicado que pode condicionar a estrutura do material que se obtém. O material pode ser seco recorrendo a vários tipos de secagem: secagem térmica, secagem supercrítica e liofilização, influenciando assim de formas diferentes a estrutura da rede do gel. Se o material for seco a elevadas temperaturas, o gel densifica-se e os poros são removidos do gel formando um xerogel. Por outro lado, na secagem supercrítica, ocorre a formação de um aerogel que tem um grande volume de poros. O material seco por congelação forma um criogel [52].

O último passo da síntese consiste no processo de calcinação, que é realizado para expulsar resíduos e moléculas da água.

A técnica de sol-gel possui inúmeras vantagens, incluindo o processamento a baixas temperaturas, baixo custo e facilidade de fabricação e controlo das microestruturas dos materiais. Por esse motivo a rota sol-gel tem sido muito viável para síntese de nanopartículas de zircónia [53]. Huang *et al.* [54], recorreram a este método para sintetizar nanocristais de zircónia estabilizada com ítria usando o oxicloreto de zircónio octahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) e nitrato de ítrio hexa- hidratado ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) como precursores, ácido acético como hidrolisador e agente quelante na solução água-etanol. Este estudo foi realizado com a finalidade de avaliar o comportamento do crescimento de cristais de nanopartículas de zircónia estabilizada com 8% de ítria. Os resultados mostraram que a adição do etanol no solvente não é favorável à estabilidade da fase tetragonal da zircónia. Por outro lado, a estabilidade da fase foi obtida usando água como solvente e uma razão molar 1:1 de ácido acético/Zr. O crescimento do cristal a baixa temperaturas é muito menor do que a temperaturas altas devido a mecanismos de crescimento diferentes [54].

3.1.3 Sinterização por plasma

A sinterização é um processo que compreende o aquecimento de pós num ambiente abaixo do seu ponto de fusão. A técnica de sinterização aborda vários métodos; prensagem a quente, sinterização por micro-ondas e sinterização por plasma [55].

A sinterização por plasma (Spark plasma sintering- SPS), também conhecida como sinterização de corrente elétrica pulsada (PECS) ou sinterização assistida por plasma (PAS) é um método mais avançado usado para aprimorar a técnica de sinterização convencional. Esta técnica utiliza corrente elétrica pulsada e uma pressão uniaxial para sintetizar uma série de materiais como titânia, zircônia e ligas à base de alumina [55].

O SPS consiste num sistema de carregamento mecânico, um sistema de refrigeração de água, aparelho de vácuo e um gerador de corrente elétrica pulsada, tal como está representado na figura 8. Na síntese, o pó do material é carregado num molde de grafite e uma pressão uniaxial com altas correntes são aplicadas durante a sinterização para consolidar os pós. Seguidamente o pó é aquecido pela descarga entre as partículas, permitindo uma rápida transferência de calor. A descarga permite que as partículas sejam energizadas, e como consequência ocorre uma transferência de calor entre as partículas dada pela corrente elétrica. A corrente elétrica é usada para facilitar um aquecimento mais rápido dos pós, resultando assim numa rápida densificação e sinterização dos pós [55,56].

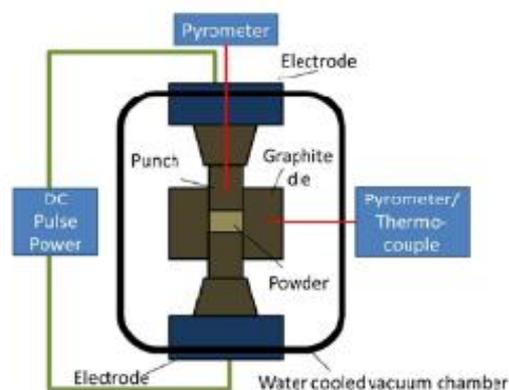


Figura 9- Esquema do método de sinterização por plasma (SPS) (adaptado de [55]).

Como foi mencionado anteriormente, o SPS é um método alternativo desenvolvido para aprimorar o método de sinterização convencional.

Shufeng Li *et al.*, sintetizaram nanocompósitos à base de misturas de pós de zircônia estabilizada com ítria e alumina utilizando o método de sinterização por plasma (SPS). Os resultados mostraram que as nanopartículas obtidas apresentavam densidades muito altas, fortalecendo as propriedades mecânicas, em comparação com os métodos convencionais [57].

Em comparação com os processos convencionais, o processo SPS apresenta muitas vantagens tal como: facilidade de processo, temperatura de sinterização mais baixa, duração mais curta e um fácil controlo do processo de sinterização, permitindo a produção de materiais de altas densidades. No entanto, o método de sinterização apresenta algumas limitações como: produção apenas de materiais simples, alto consumo de energia e moldes de grafite caros, resultando em altos custos dos materiais produzidos [55,58].

3.1.4 Pulverização catódica (sputtering)

A pulverização catódica é um processo que ganhou muito destaque devido a vários motivos: problemas de erosão em interações plasma- parede, aplicação da técnica na produção de filmes finos e ainda em aplicações promissoras para análise de superfície dos materiais [59].

A pulverização catódica compreende a ejeção de partículas de um material sólido alvo quando a superfície do alvo é bombardeada por partículas energéticas, incluindo iões e átomos num plasma de descarga situado à frente do alvo. Por consequência do processo de bombardeamento, ocorre uma remoção dos átomos alvos, e estes podem condensar num substrato como um filme fino. Seguidamente o material alvo e o substrato são colocados numa câmara de vácuo e uma tensão é aplicada entre eles, de maneira que o alvo seja considerado o cátodo e o substrato seja fixado no ânodo. O plasma, que fica situado à frente do alvo, é geralmente criado por ionização de um gás, por exemplo, o argon. Por sua vez, o gás pulverizado bombardeia o alvo e expõe o material de interesse a ser depositado em forma de película fina [47,60].

Apesar da técnica de pulverização ter ganho muito sucesso na produção de materiais depositados como filmes, este apresenta algumas limitações, como por exemplo, baixas taxas de deposição, altos efeitos de aquecimento do substrato e baixa eficiência de ionização do plasma. No entanto, essas limitações podem ser superadas com o desenvolvimento de uma técnica mais aprimorada, a pulverização catódica de magnetron [60].

A pulverização catódica de magnetrão (figura 10) [61] é um processo mais avançado, onde é adicionado um campo magnético paralelo à superfície do alvo limitando os elétrons secundários de se moverem para a vizinhança do alvo. Os ímãs são colocados de maneira que um dos polos fica posicionado no eixo central do alvo, enquanto um segundo polo é formado por um anel de ímãs no eixo externo do alvo. Isto faz com que a eficiência de ionização por meio do campo eletromagnético aumente, e conseqüentemente aumenta o bombardeamento dos íons alvos originando maiores taxas de pulverização e, portanto, maiores taxas de deposição de filmes [60].

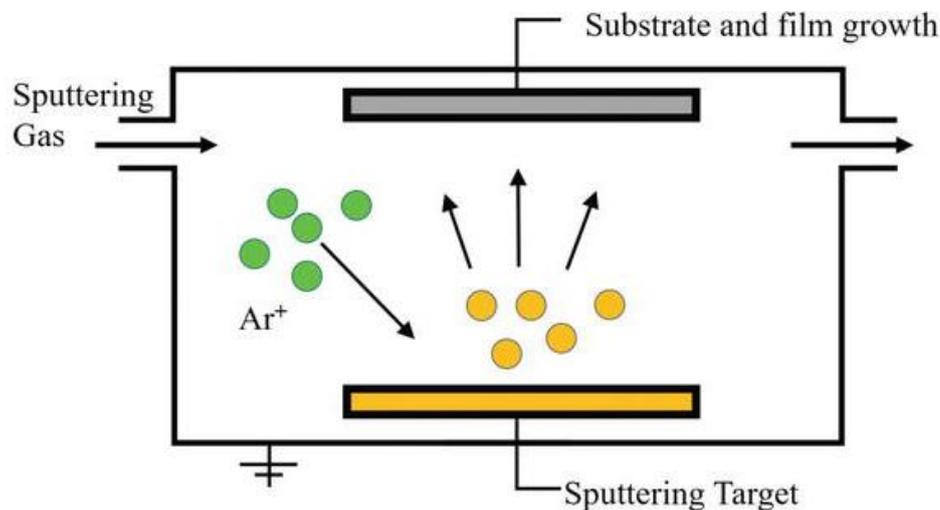


Figura 10- Esquema esquemático da pulverização catódica de magnetrão (adaptado de [61]).

A pulverização catódica por magnetrão é considerada uma técnica muito eficiente para fabricação de filmes finos altamente puros e com custo muito baixo. Verma *et al.*, recorreram a esta técnica para sintetizar nanopartículas de zircónia com a finalidade de analisar as suas propriedades estruturais, morfológicas e térmicas. As nanopartículas de zircónia foram depositadas em cobre frio usando como alvo o zircónio de 99,99% de pureza, com 2 polegadas de diâmetro e 5 mm espessura. Os autores chegaram á conclusão de que as nanopartículas de zircónia apresentavam uma fase tetragonal de alta pureza e que exibiam uma morfologia do tipo esférico, com um tamanho de partícula inferior a 10 nm [62].

3.1.5 Pirólise por spray de chama (FSP)

A pirólise por spray de chama (flame spray pyrolysis-FSP) é uma técnica de aerossol altamente promissora e versátil para a síntese rápida de partículas nanoestruturadas e funcionais. Este método utiliza precursores líquidos que são atomizados e inflamados formando uma chama pulverizada. Basicamente uma solução líquida contendo um precursor dissolvido e combustível é alimentado num tubo capilar e dispersa por um oxidante, formando pequenas gotículas, sendo atomizado posteriormente. Em seguida, as gotículas da mistura são inflamadas usando uma pequena chama piloto (composto metano-oxigênio) que normalmente está posicionada ao redor da ponta do bico do tubo capilar. As gotículas inflamadas dão origem a pequenos aglomerados que crescem em nanopartículas por coagulação e por processos de sinterização que ocorrem a altas temperaturas. Posteriormente, os pós são coletados por um sistema de filtragem que é colocado acima da chama. O processo de FSP permite um controle preciso sobre as características estruturais do pó [63].

A síntese por FSP é um processo complexo devido à atomização da mistura dos precursores do combustível e da variação das propriedades do líquido, que influenciam diretamente o tamanho e as propriedades das nanopartículas, dificultando assim a obtenção de uma combustão eficiente [63].

3.1.6 Moagem de alta energia

A mecanossíntese (Mechanical alloying-MA) foi desenvolvida pela primeira vez por John Benjamin (1970) e seus colegas de laboratório Paul D. Merica da International Nickel Company no final dos anos de 1960. O método foi originalmente desenvolvido para a produção de ligas à base de níquel reforçadas com dispersão de óxido (*oxide dispersion-strengthened-ODS*) para aplicações estruturais, por exemplo, aplicações em turbinas de gás a temperaturas muito altas. Esta técnica de síntese tem vindo a ganhar muito destaque na fabricação de materiais, devido ao seu sucesso na produção de dispersões finas e uniformes de partículas de óxidos (Al_2O_3 , Y_2O_3 , ThO_2) em materiais metálicos e partículas cerâmicas, no seu estado sólido [1, 47].

A síntese mecânica é um método de estado sólido que utiliza a moagem com bolas para a produção de pós a uma temperatura moderada. Nesse processo, misturas de pós elementares

ou combinados são submetidos a moagem utilizando moinhos cuja principal característica está na energia cinética e no tipo de movimento das bolas utilizados na moagem [47].

A moagem de alta anergia é também considerada uma síntese mecanoquímica, uma vez que ocorre a indução de reações químicas, onde os pós são moídos em conjunto para obtenção de uma mistura homogênea através da transferência de massa entre os pós e as bolas. Esse processo permite ainda modificações das reações químicas dos sólidos causadas pela ativação mecânica e a indução de transformações de fase nos sólidos, como transformações polimórficas de compostos, amorfização, desordem em ligas ordenadas, etc. Isto deve-se ao elevado número de defeitos das redes cristalinas e a temperaturas que são geradas durante ao impacto causado pelas colisões [1].

Durante o processo de moagem, as bolas também sofrem colisões com a parede do recipiente enquanto estes são agitados de forma vigorosa, provocando forças compressivas de impacto. Este impacto provoca uma deformação plástica seguida de fraturas. Posteriormente as novas superfícies criadas pela fratura permitem que as partículas se soldem a frio formando ligações químicas. O processo repete-se ciclicamente até que a microestrutura entra em equilíbrio, dando origem a partículas estáveis e nanoestruturadas [1,64].

A finalidade da mecanossíntese inclui não só a redução do tamanho das partículas como também mudanças nas formas das partículas e síntese de nanocompósitos [1]. Os moinhos usados nesta síntese geralmente são moinhos de bolas de alta energia, como o moinho planetário, moinho de atrito e moinhos vibratórios (1D e 3D). Estes diferem uns dos outros na sua capacidade, eficiência de moagem e arranjos adicionais para arrefecimento, aquecimento, etc [65]. A figura seguinte representa esquematicamente os tipos de moinhos [66].

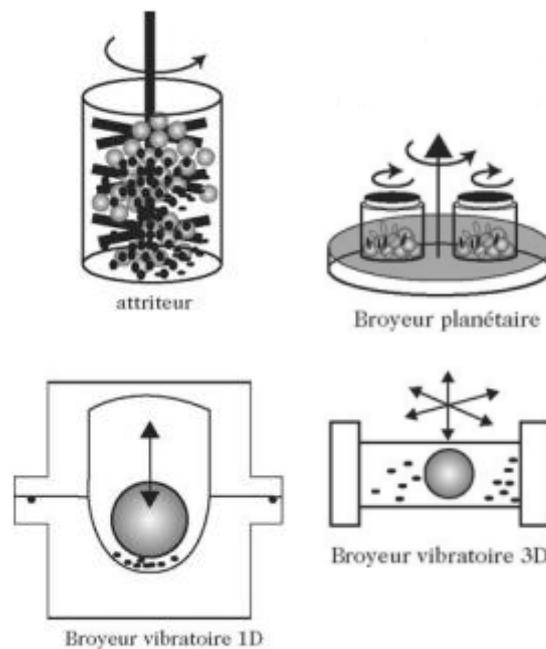


Figura 11- Esquema de um moinho de atrito (1ª imagem), de moinhos vibratório 1D e 3 D (3ª e 4ª imagens), de um moinho planetário (2ª imagem, em cima) (adaptado de [66]).

O moinho atritor representado pela 1ª imagem da figura 11 consiste num recipiente cilíndrico vertical com uma série de impulsionadores de bolas no seu interior. Os impulsos são geralmente posicionados de maneira a formar ângulos retos entre si, fazendo com que as bolas ganhem energia. Consequentemente, ocorre uma redução do tamanho das partículas causadas pelo impacto entre as bolas e a parede do recipiente. Nos moinhos atritores podem ser processados grandes quantidades de pós (0,5-40 kg) de cada vez [65].

O funcionamento de um moinho atritor é muito simples. Basicamente, o pó que será moído, é colocado num tanque estacionário com um meio de moagem. Em seguida, a mistura é agitada com os impulsionadores (braços horizontais) com velocidades da ordem de 250 rpm [65].

Relativamente aos moinhos vibratórios 1 D e 3D, ambos pertencem à mesma classe dos moinhos vibratórios ou moinhos agitadores. No moinho vibratório 1 D, um recipiente contendo somente uma bola é colocado em movimento oscilatório na vertical. No que se refere ao moinho vibratório 3D, este funciona de acordo com o mesmo princípio de que o moinho vibratório 1D, só que neste caso mais complexo uma vez que as bolas e os pós são agitados com uma frequência de ordem aproximada à 20 Hz, na direção dos três eixos [1].

Outro moinho que está representado na 2ª imagem (em cima) da figura 11, é o moinho planetário que foi utilizado neste trabalho de tese. O moinho é composto por recipientes cilíndricos dispostos numa mesa de suporte giratório, os recipientes giram em torno do próprio eixo com velocidades angulares contrários à da plataforma. Os recipientes ao rodarem em torno de um eixo vertical provocam uma força centrífuga que atua nas bolas de moagem fazendo com que estas girem à volta da mesa de suporte e choquem repetidas vezes com a parede interna da mesma. A oposição das velocidades angulares entre os recipientes e a mesa de suporte fazem com que estes girem em sentidos opostos. Isto leva ao aparecimento de uma segunda força de centrifugação que atua de forma semelhante à primeira força, mas em direção contrária, provocando colisões alternadas entre as bolas e a parte interna dos recipientes. O efeito de fricção causado pelas colisões entre o recipiente e as bolas é suficientemente energético para garantir a síntese mecânica [65,1].

A mecanossíntese é um processo muito complexo, pelo que vários parâmetros importantes, como o tipo de moinho, a velocidade de rotação, o recipiente de moagem, o tempo de moagem, proporção do peso das bolas para os pós e a temperatura de moagem têm uma influência significativa na produção de um produto final desejado. A escolha do tipo de moinho depende do tipo e da quantidade de pó necessário. O material usado para o recipiente de moagem é importante, uma vez que devido à ocorrência constante de colisões nas paredes internas do recipiente, algum material deste poderá ser incorporado no pó. Isto pode levar à contaminação do pó ou mesmo uma alteração química do mesmo [1]. Relativamente à velocidade de rotação, esta é diretamente proporcional à energia que entra nos pós. No entanto, existem certas limitações para as velocidades máximas. Por exemplo, velocidades muito altas podem fazer com que a temperatura aumente drasticamente, acelerando o processo de transformação de fases que leva a decomposição das soluções sólidas supersaturadas formadas durante o processo de moagem [1,65]. Outra desvantagem de temperatura muito elevada, envolve a contaminação dos pós com as matérias do recipiente de moagem. Em relação ao tempo de moagem, este deve ser escolhido para um sistema de pó específico e deve-se usar apenas o tempo necessário. Um pequeno aumento do tempo pode contribuir para uma melhor homogeneização da mistura [1]. Contudo, se os pós forem moídos durante mais tempo que o necessário, ocorre a contaminação do pó pelo desgaste do material. Relativamente à relação dos pesos entre as bolas e os pós, este tem um efeito significativo no tempo de síntese necessário. Quanto maior for a relação de peso bola-pós, menor será o tempo de moagem. A proporção do peso da bola para o pó determina ainda o número de colisões por unidade de tempo. Com um

aumento da proporção do peso, aumenta o número de colisões ocorridas, acelerando assim a síntese mecânica [65].

Durante o processo de moagem, agentes controladores do processo (surfactantes), podem ser adicionados à mistura de pós para diminuir o efeito de aglomerações/soldaduras a frio. Estes agentes, tais como poliacrilato de amônio, ácido cítrico e ácido esteárico, são compostos orgânicos absorvidos na superfície das partículas, provocando uma diminuição da tensão superficial do material prevenindo assim a aglomeração [65].

Tendo em conta a literatura, apresentam-se alguns artigos de revisão de síntese de compósitos à base de zircónia estabilizada com ítria e alumina, e também com titânia, usando o método de mecanossíntese. Estes artigos constituem uma base de partida importante para a realização experimental.

Nogiwa-Valdez *et al.* [67] sintetizaram nanocompósitos à base de zircónia estabilizada com alumina, com o objetivo de avaliar a degradação hidrotérmica. Eles envelheceram os compósitos em 150 ml de água destilada, aquecida a 3°C/min até 180°C, variando os tempos de exposição de 0,5 a 72 h. Segundo Nogiwa-Valdez [67], a adição de pequenas quantidades de alumina à matriz de zircónia é suficiente para diminuir a taxa de degradação hidrotérmica, sem modificar a densidade, tamanho do grão e a tenacidade à fratura. Os autores concluíram ainda que para amostras com ausência de alumina, predominam fenómenos de nucleação associada à eliminação das lacunas de O₂ e crescimento provenientes da tensão associada à transformação de fase $t \rightarrow m$ dos grãos adjacentes.

Moraes *et al.* [68] desenvolveram compósitos à base de zircónia estabilizada com 3% mol de ítria e com 5-80 wt% de alumina, utilizando o ácido cítrico como dispersante e o polietilenoglicol como ligante. Este estudo foi feito com a finalidade de avaliar as propriedades mecânicas do composto zircónia-alumina. O ácido cítrico é usado por Moraes *et al* durante a moagem para prevenir aglomerações, sendo que estas causam imperfeições durante a etapa de sinterização. Como resultados, os autores obtiveram compósitos com microestruturas homogêneas e sem aglomerados no crescimento dos grãos de alumina. Além disso, o teor da zircónia faz aumentar a densidade dos compósitos, bem como a tenacidade à fratura e a resistência à flexão. Segundo os autores, após 24 h de moagem, foi possível observar uma fase monoclinica da zircónia. Isto deve-se ao fato de se utilizar o ácido cítrico como dispersante. Assim sendo para manter a fase tetragonal, não se deve adicionar dispersantes [68].

Um outro estudo foi efetuado por Fathi *et al* [69], que sintetizaram compósitos à base de zircónia estabilizada com 10-30 % vol. de α -alumina, com a finalidade de avaliar o efeito da adição de alumina à matriz da zircónia no processo de degradação a baixa temperatura. Amostras de alta densidade ($\geq 98\%$) foram obtidas por sinterização a 1270°C e com um tamanho de grão $<1\ \mu\text{m}$. Antes da realização do teste de envelhecimento, apenas a amostra com 30% de alumina não apresentava fase m-zircónia, o que se concluiu que adição da alumina nos compósitos elimina a formação da fase monoclinica nos nanocompósitos. Após a degradação a baixa temperatura, apenas a amostra com 10 % do volume de α -alumina apresenta a fase monoclinica de zircónia. Relativamente ao teste de resistência, os autores concluíram que 20% de volume de alumina afetava a resistência à flexão de forma negativa [2,69].

Kwon *et al.*, [70] sintetizaram compósitos de zircónia com alumina usando ácido esteárico como dispersante e bolas e taças de zircónia. Antes da moagem, o tamanho das partículas era aproximadamente $0,6\ \mu\text{m}$. Após 5 horas de moagem, os tamanhos das partículas diminuíram para 20 nm, atingindo 15nm para tempos de moagem superiores. Após a sinterização, o tamanho de grão da zircónia e alumina foram de $0,5\text{-}1,2\ \mu\text{m}$ e 20-400 nm, respetivamente. Os autores observaram ainda que depois de efetuar a moagem adicional com o ácido esteárico, ocorreu a transformação da zircónia cúbica para monoclinica [2,70].

Santos *et al.*, [71] recorreram ao método de moagem de bolas de alta energia para sintetizar nanocompósitos à base de zircónia estabilizada com ítria e alumina. Foi observado que inicialmente os pós apresentavam $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e t-ZrO₂ tetragonal e uma quantidade reduzida de m-ZrO₂ monoclinica. No entanto, com o aumento do tempo de moagem, observou-se uma redução da intensidade dos picos de DRX de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e t-ZrO₂, desaparecendo após 10 horas de moagem. Após a sinterização a 1400°C e 1600°C , as fases de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e t-ZrO₂ recristalizaram. Além disso, o tamanho das cristalites diminuíram com o tempo de moagem, porém, aumentaram com a temperatura de sinterização. Santos *et al.*, concluíram que a redução do tamanho das partículas deve-se ao fato das partículas sofrerem impactos e fraturas constantes durante a moagem. Isto consequentemente levou à amorfização, devido à elevada energia associada ao processo. Contudo, com o tratamento térmico, as fases recristalizam e transformam-se na fase tetragonal [2,71].

Rodrigues *et al.*, [72] sintetizaram compósitos de α - Alumina com zircónia usando como lubrificante o ácido oleico e como dispersante o poliácrlato de amónio. Antes da sinterização, observou-se através de picos DRX, que o aumento do tempo de moagem levou a alargamentos

e redução de intensidade dos picos, ou seja, os tamanhos das cristalites diminuíram. Além disso, com o aumento do tempo de moagem, o teor em Fe_2O_3 e Cr_2O_3 aumentaram, levando à contaminação das amostras por parte das bolas e taças. Após a sinterização, os picos da fase monoclinica de zircónia desapareceram e obteve-se uma fase tetragonal da zircónia. Relativamente à densidade, esta tende a aumentar com o tempo de moagem por causa da diminuição do tamanho das cristalites [2,83].

Gajovic et al., [73] recorreram ao método de moagem de bolas de alta energia para sintetizar compósitos à base de zircónia, usando um moinho de bolas planetário. Foram realizadas duas experiências diferentes com proporções de pesos de pó para bolas (R) diferentes: E_1 com $R_1 = 1:50$ e E_2 com $R_2 = 1:10$. Inicialmente a fase da zircónia utilizada era monoclinica. Através dos espectros de Raman, observou-se que durante as duas experiências que todas as bandas se tornaram mais largas devido à perda de cristalinidade. A experiência E_1 , após 3 min de moagem, apresentou uma quantidade significativa de contaminação, o que não se verificou na experiência E_2 . Os resultados DXR mostraram que em E_1 apresentavam uma fase $c\text{-ZrO}_2$ dominante. Por outro lado, em E_2 , as quantidades de fase $c\text{-ZrO}_2$ permaneceram relativamente pequenas. Após 10 h de moagem, ocorreu uma diminuição das cristalites de 60nm para 10nm e nenhuma aglomeração foi observada. Com o arrefecimento, observou-se a fase monoclinica da zircónia. Gajovic et al. concluíram que a transição da fase monoclinica para tetragonal da zircónia não foi observada. Por essa razão, chegaram à conclusão de que a transição de fase monoclinica para tetragonal, pode ser devida à influência estabilizadora de impurezas introduzidas devido ao desgaste do meio de moagem [73].

Do nosso conhecimento, existe pouca literatura sobre moagem de alta energia para obtenção de compósitos à base de zircónia e titânia.

As tabelas seguintes sumarizam alguns estudos recentes realizados por alguns autores para a obtenção de compósitos à base de zircónia estabilizada com ítria e alumina, pelo método de moagem de alta energia. As informações desses artigos de revisão são importantes para desenvolver os procedimentos adequados, tendo em conta os objetivos desejados para aplicações odontológicas.

As tabelas que se seguem também apresentam trabalhos sobre a obtenção de compósitos à base de zircónia e titânia preparados por sol gel.

Tabela 5.1- Estudos realizados para obtenção de compósitos de zircónia estabilizada com ítria usando o método de moagem a alta energia.

Autores	Sistema químico	Procedimento de síntese	Produto final	Resultados/conclusões
Zhou <i>et al</i> (2020) [74]	<ul style="list-style-type: none"> - Bolas de zircónia; - Pós mistos YSZ (6YSZ, 8YSZ, 10,7YZS, 12YSZ, 14YSZ); - Recipiente de náilon com capacidade de 250ml; 	<ul style="list-style-type: none"> -Moagem durante 3h, 5h, 8h, 16h e 24h; - Sinterização a 1100°C por 2,6 h ou a 1500 °C por 4h; 	Compósitos de YSZ com diferentes tempos de moagem	<ul style="list-style-type: none"> - A intensidade de fração do m-ZrO₂ diminui com o aumento do tempo de moagem. Por outro lado, a amorfização aumentou; - No tempo de moagem (t_m) superior a 8h, a ítria já se encontra dispersa na ZrO₂. Quando o t_m excede os 16h, ocorre a transformação da fase metastável da zircónia; - Após a sinterização a 1100°C por 2,6h apenas pequenas quantidades de ZrO₂ e ítria foram transformadas em YSZ, uma vez que a tensão diminui no processo de sinterização dificultando a difusão. Por outro lado, após 1500°C, a difusão é mais rápida. -O tamanho do grão diminui com o aumento da moagem do pó. (t_m >16h);

Tabela 5.2- Estudos realizados para obtenção de compósitos de zircónia reforçada com alumina usando o método de moagem a alta energia.

Autores	Sistema químico	Procedimento de síntese	Produto final	Resultados/conclusões
<p>Anjaneyulu <i>et al</i> (2020) [75]</p>	<p>- Pó de ZrO₂; -Pó de Al₂O₃; - Bolas e recipientes de alumina;</p>	<p>- Moagem durante 1120 min a 120 rpm; - Compactação sob uma carga de 15KN; - Sinterização a 1500°C durante 330min e resfriada a 1600 °C durante 300 min; -Composição inicial da amostra (Al₂O₃ puro, 5% em peso de ZrO₂ + 95% em peso de Al₂O₃, 10% em peso de ZrO₂ amostras+ 90% em peso de Al₂O₃, 15% em peso de ZrO₂+ 85% em peso de Al₂O₃ e ZrO₂ puro).</p>	<p>Compósitos de zircónia reforçada com alumina</p>	<p>- A densidade de compósito aumenta com o aumento da alumina como reforço; - Um aumento do peso da n-ZrO₂ (15% de ZrO₂) aumentou significativamente a dureza dos compósitos; - A taxa de desgaste e a força de atrito diminui com o aumento de ZrO₂; -Através de SEM, observaram-se pequenos aglomerados de ZrO₂ na matriz metálica. No entanto a porosidade diminui após a sinterização e essa diminuição levou ao crescimento da partícula e boa ligação entre a matriz e as partículas reforçadas.</p>

Tabela 5.3- Estudos realizados para obtenção de compósitos YSZ-Al₂O₃ usando o método de moagem de alta energia.

Autores	Sistema químico	Procedimento de síntese	Produto final	Resultados e conclusões
Jing <i>et al</i> (2019) [76]	<ul style="list-style-type: none"> - 3Y-TZP (comercialmente disponível); - ZrO₂; - 3 mol de Y₂O₃; - Al₂O₃(0,5-0,25% em peso); - Etanol; - Bolas de poliuretano de alta pureza; 	<ul style="list-style-type: none"> 1-Para CP*: - Moagem durante 24h; -Secagem a 65°C por 24h; 2-Para HP**: -Moagem (2500-2700 rpm min durante 1,5h; -Secagem a 65°C por 24h; - Compactação uniaxial a 25 MPa; -Prensagem isostática a 200 MPa; 	Compósitos de 3Y-TZP com baixo teor de Al ₂ O ₃ para aplicações odontológicas	<ul style="list-style-type: none"> - As nanopartículas de zircônia usando dois métodos diferentes de preparação dos pós (CP* e HP**) usando 6 diferentes percentagens de Al₂O₃(0%, 0,05%, 0,1%, 0,15%, 0,20% e 0,25%) apresentam microestruturas semelhantes; - Tanto o HP** e o CP* apresentaram uma fase tetragonal; - O material de HP** apresentou um melhor desempenho anti-envelhecimento causado pela adição de 0,15% de alumina; - Com a adição de 0,25% de alumina o tamanho da partícula ficou menor, com 280nm, e mais homogênea; - Nas partículas de HP** a tenacidade à fratura é maior que no CP*;

*- pós de zircônia disponível comercialmente; **- Pós de zircônia obtida pela moagem de alta energia;

Tabela 5.3- Estudos realizados para obtenção de compósitos YSZ-Al₂O₃ usando o método de moagem de alta energia.

Autores	Sistema químico	Procedimento de síntese	Produto final	Resultados/conclusões
Freitas <i>et al</i> (2020) [77]	<ul style="list-style-type: none"> - 3Y-TZP; - 20% de Al₂O₃; - Etanol; - Álcool polivinílico; - Bolas de zircónia; 	<ul style="list-style-type: none"> -Moagem durante 4h a 1000 rpm; - Secagem a 90°C por 24h; -Sinterização de 1-60h; -Compactação a 100MPa por 60°C; 	Compósitos de YZP/Al ₂ O ₃ obtido a partir dos pós mecanicamente ligados	<ul style="list-style-type: none"> -Após a moagem por 30-60h ocorre uma diminuição da cristalinidade da mistura; -A adição do Y₂O₃ resulta na fase tetragonal da ZrO₂; -Formação de estruturas homogêneas e cristalinas; -Tamanho das cristalites sofre uma redução de 13nm para 4 nm em comparação ao convencional; -A tenacidade e resistência à fratura é significativamente maior comparando compósitos preparados com mistura de pós preparados convencionalmente;

Tabela 5.4- Estudo realizado para obtenção de compósitos de zircônia estabilizada com ítria e fibra curta de alumina (Al₂O₃-SF) usando o método de moagem de alta energia.

Autores	Sistema químico	Procedimento de síntese	Produto final	Resultados/conclusões
Ibrahim <i>et al</i> (2020) [78]	-Pós de YTZP (TZ2Y, TZ2.5Y e TZ3YA) ; -10-20% em peso de Al ₂ O ₃ -SF; - Etanol; -Bolas plásticas;	-Moagem durante 20h com velocidade moderada; -Compactação uniaxial a 100MPa; -Sinterização a 1400, 1500, 1600 e 1650 ° C por 2 h;	Compósitos de YTZP com fibras curtas de alumina (Al ₂ O ₃ -SF)	-Formação de compósitos altamente densos após a sinterização a 1500 e 1650°C; - O composto com 20% de Al ₂ O ₃ -SF apresentou densificação melhor que o composto de 10% de Al ₂ O ₃ -SF; - Um aumento do teor de Al ₂ O ₃ -SF aumentou a resistência à flexão e a tenacidade; -Os compósitos TZ3YA sinterizados sem pressão contendo 20% em peso de Al ₂ O ₃ -SF apresentaram altos valores de resistência e tenacidade à fratura; - Os compósitos TZ3YA / Al ₂ O ₃ -SF com pressão mostraram um aumento na resistência à flexão superior aos compósitos TZ3YA sinterizados sem pressão; - O composto com 2 mol de ítria apresentou fase monoclinica, levando a resistência e tenacidade baixas; -Formação de uma forte interface entre a matriz e a fibra;

As tabelas a seguir apresentam alguns estudos realizados para sintetizar compósitos à base de zircónia com titânia pelo método sol-gel.

Tabela 6.1- Estudo realizado para obtenção de compósitos de titânia com zircónia usando o método de sol-gel.

Autores	Sistema químico	Procedimento de síntese	Produto final	Resultados/ conclusões
Mahtabian et al (2020) [79]	-Butóxido de titânio; -Acetilacetona; Etanol; - Ácido clorídrico; -Eponjas de Poliuretano;	-Dissolução dos precursores; -Agitação da solução por 24 h com velocidade de 1000 rpm; -Envelhecimento por 48h; -Eponjas de Poliuretano foram usadas como blocos e mergulhadas em diferentes proporções de soluções de zircónia e titânia por 1h; -Secagem dos blocos por 72h à temperatura ambiente; -Sinterização a 550 ° C por 2 h com taxa de aquecimento de 5 ° C min ⁻¹ ;	Scaffolds de nanocompósito mesoporoso e macroporoso de TiO ₂ -ZrO ₂ para aplicações de engenharia de tecido ósseo esponjoso	-Na amostra que contém apenas espuma, observou-se que esta é queimada a uma temperatura de 310°C; -Em relação à amostra que continha solução e espuma, observou-se que a espuma foi removida do sistema; -Formação de estruturas mesoporosas e macroporosas nos scaffolds; -Grandes quantidades de zircónia levaram ao aparecimento de pequenas fissuras nas estruturas; -Através dos picos DRX, observou-se que a amostra não foi completamente cristalizada devido à baixa temperatura usada para tratamento térmico;

Tabela 6- Estudo realizado para obtenção de compósitos de titânia com zircônia usando o método de sol-gel.

Autores	Sistema químico	Procedimento de síntese	Produto final	Resultados/ conclusões
L.Das <i>et al</i> (2020) [80]	-Isopropóxido de titânio; -Oxicloreto de zircônio octahidratado; -Ácido clorídrico;	- Dissolução dos precursores; -Formação de um sol opaco após 14h; -Secagem a 120°C; -Calcinação a 500°C por 3h;	Nanocatalisador de titânia-zircônia para estudar a cinética de degradação do fármaco diclofenaco (DCF)	-Formação de partículas com forma aproximadamente esférica, com distribuição de tamanho estreita (20 nm); -O aumento do teor de zircônia fez diminuir o tamanho das cristalites e também evitou as transformações de fase de anatase para rutilo do TiO ₂ , o que é favorável à reação fotocatalítica; -O volume do poro aumenta com o conteúdo de ZrO ₂ até ZT-2 e diminui em ZT-3 com a adição de mais Zr ⁴⁺ ; - A amostra ZT-2 dá maior atividade fotocatalítica em comparação com as amostras ZT-1 e ZT-3; -O aumento de ZT-2 faz aumentar a degradação; -DCF mostra maior taxa de degradação em condições ácidas, porque a adsorção no catalisador varia muito com o pH da solução;

Tabela 6.1- Estudo realizado para obtenção de compósitos de titânia com zircônia usando o método de sol-gel.

Autores	Sistema químico	Procedimento de síntese	Produto final	Resultados/ conclusões
Kraleva <i>et al</i> (2011) [81]	<ul style="list-style-type: none"> -Propóxido de zircônio; -Propóxido de titânio; -2-propanol; -Solução de amônia; -Água; 	<ul style="list-style-type: none"> -Hidrólise dos precursores Zr e Ti em 2-propanol com adição da solução de amônia; -Envelhecimento dos géis em 24h; -Aquecimento em estufa a 100° C por 24 h 	Filmes de TiO ₂ -ZrO ₂	<ul style="list-style-type: none"> -Formação da fase rutilo de Ti; -Formação da fase tetragonal da zircônia a 550°C; -A adição da ZrO₂ ao TiO₂ faz diminuir o tamanho médio das cristalites e aumentar a deformação da rede; -Os espectros Raman das amostras de TiZr_n com n = 3 e 6 mostram as bandas mais largas do que aquelas de TiO₂ puro; -As amostras TiZr_n apresentam redes de agregados de flocos de nanopartículas tendo a forma esferóide e o tamanho das cristalites em torno de 10 nm;

Tabela 6.1- Estudo realizado para obtenção de compósitos de YSZ dopados com titânia, usando o método de sol-gel.

Autores	Sistema químico	Procedimento de síntese	Produto final	Resultados/ conclusões
Colomer <i>et al</i> (2013) [82]	-Hidrato de acetato de ítrio; -Ti (IV) isopropóxido; -Zircônio (IV) n-propóxido; -Etanol; - ácido acético;	- Dissolução dos precursores para formação de géis; -Secagem do gel; -Os géis foram tratados termicamente a várias temperaturas entre 200 e 600 ° C durante 12 h; - aquecimento e arrefecimento de 10 ° C / min;	Géis YSZ dopados com titânia por modificação química dos alcóxidos percursores	-Formação de géis amorfos de cor amarelada, homogêneos e monolíticos; -a formação de ligações de metaloxano (M – O – M', M e M' = Zr, Y, Ti) em todo o processo sol-gel; -Presença dos elementos Zr, Y e Ti nas proporções adequadas de acordo com as composições nominais, tanto em géis secos quanto calcinados;

Tabela 6.2- Estudo realizado para obtenção de compósitos de YSZ dopados com titânia usando o método de sol-gel e moagem de alta energia.

Autores	Sistema químico	Procedimento de síntese	Produto final	Resultados/ conclusões
Miao <i>et al</i> (2007) [47]	-Butóxido de titânio; -Y-TZP; -Etanol; - Bolas para a moagem;	-Dissolução dos percusores de Ti; -Agitação da suspensão coloidal por 45min; -Secagem do gel a 70 ° C durante a noite; -Trituração do gel em pós; -Mistura dos pós Ti com Y-TZP; -Moagem durante 60 min a 150 rpm; -Compactação uniaxial a 200MPa; -Sinterização a 1200, 1250, 1300 e 1350 ° C ao ar por 4 h;	Compósitos de TiO ₂ -YTZP para estudar o efeito da adição da ZrO ₂ nos compósitos à base de titânia	- Inicialmente os pós de TiO ₂ eram amorfos e ZrO ₂ apresentava fase tetragonal; -Formação de fase anatase da TiO ₂ ; - A temperaturas superiores a 600° ocorreu a transformação de fase rutilo do TiO ₂ em ambas as composições; - Y-TZP em todas as composições estava na fase tetragonal; -O tamanho das cristalites do composto TiO ₂ -Y-TZP foi de ~3 µm, enquanto que no TiO ₂ puro foi de ~12 µm; -A fase Y-TZP estava bem dispersa nas matrizes de titânia e o tamanho de grão reduzido das matrizes de titânia contribuíram para o aumento da dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura; - O aumento de Y-TZP diminuiu a bioatividade dos compostos;

Tabela 6.2- Estudo realizado para obtenção de compósitos de YSZ dopados com titânia e alumina usando o método de moagem de alta energia.

Autores	Sistema químico	Procedimento de síntese	Produto final	Resultados/ conclusões
<p>Agac <i>et al</i> (2017) [83]</p>	<p>-3% YTZP; - TiO₂(0, 0.5, 1); -Al₂O₃(0,0.5,1,2); - Taxas de ZrO₂;</p>	<p>-Moagem a 500 rpm por 3h; - Prensão uniaxial sob uma pressão de 30MPa; -Sinterização a 1450°C por 2h; -Aquecimento e resfriamento a 5°C/min;</p>	<p>Cerâmicas de zirconia co-dopadas por titânia e alumina</p>	<p>- O tamanho do grão de ZrO₂ diminui para 0, 2,5um com 0,5% mol de TiO₂ e aumenta para 0,31 com 1%mol; - Em relação a Al₂O₃, o tamanho também diminui com 1% mol de alumina e aumenta com 2% mol; - A densidade diminui gradualmente à medida que a quantidade de dopante foi aumentada; -Através de XRD, observou-se que todas as amostras apresentam picos pertencentes a fase tetragonal da ZrO₂. -A melhor dureza e tenacidade à fratura foram obtidas após co-dopagem de 0,5 % em peso de TiO₂ e 1 % em peso de Al₂O₃ para 3Y-TZP; - as cerâmicas de zircónia co-dopadas com TiO₂ e Al₂O₃ apresentam melhor bioatividade, permitindo um crescimento celular mais rápido e fixação na superfície.</p>

4 Métodos experimentais

A parte experimental do trabalho envolve uma série de etapas. A primeira etapa é baseada na síntese de partículas com base no método de mecanossíntese. Para a síntese foram utilizadas nanopartículas de zircónia estabilizada com ítria reforçada com alumina e titânia. Depois da sinterização, os materiais foram caracterizados usando várias técnicas de caracterização estrutural, incluindo microscopia eletrónica de varrimento (SEM), difração de raios-X (XRD) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os materiais foram submetidos ainda a testes de microdureza e riscagem. Os testes mecânicos foram feitos antes e após o envelhecimento rápido com saliva artificial, de forma a estudar os efeitos causados pelo envelhecimento.

4.1 Procedimentos de síntese

Como mencionado acima, foram sintetizados pelo método de mecanossíntese, compósitos à base de zircónia estabilizada com ítria (YSZ) com diferentes tipos de concentrações de alumina e titânia. As concentrações mássicas e molares encontram-se sistematizadas nas tabelas seguintes. A zircónia, já se encontrava parcialmente na fase tetragonal (cerca de 56%), estabilizada com cerca de 3 % mol de ítria (*Innovnano*). A alumina usada (*Sigma-Aldrich*) encontrava-se na fase α -alumina, com tamanho de partículas compreendidas entre 44-100 μm . A titânia, por sua vez, foi usada na fase anátase.

Tabela 7- Concentrações mássicas e molares das amostras de zircónia reforçada com alumina sintetizadas pelo método de mecanossíntese.

Amostras	% mol (YSZ)	Massa (YSZ)(g)	% mol (Al ₂ O ₃)	Massa (Al ₂ O ₃) (g)
t-YSZ	3	6,9285	0	0
t-YSZ_3%Al ₂ O ₃	3	4,4817	3	0,2550
t-YSZ_6%Al ₂ O ₃	3	6,2653	6	0,4224
t-YSZ_10%Al ₂ O ₃	3	6,0090	10	0,6801
t-YSZ_15%Al ₂ O ₃	3	5,7247	15	1,0774
t-YSZ_20%Al ₂ O ₃	3	5,3511	20	1,3711

Tabela 8- Concentrações mássicas e molares das amostras de zircónia reforçada com titânia sintetizadas pelo método de mecanossíntese.

Amostras	% mol (YSZ)	Massa (YSZ)(g)	% mol (TiO ₂)	Massa (TiO ₂) (g)
t-YSZ	3	6,9285	0	0
t-YSZ_3%TiO ₂	3	6,4675	3	0,2106
t-YSZ_6%TiO ₂	3	6,2801	6	0,4194
t-YSZ_10%TiO ₂	3	6,0087	10	0,6715
t-YSZ_15%TiO ₂	3	5,6822	15	1,0447
t-YSZ_20%TiO ₂	3	5,3360	20	1,3431

Relativamente à síntese, os pós que foram previamente pesados, foram colocados num moinho planetário Fritsch-P6, dentro de uma taça de zircónia com uma capacidade de 50 ml e com um diâmetro interno de 5,2 cm. Juntamente com os pós foram colocadas ainda 30 bolas também de zircónia com aproximadamente 10 mm de diâmetro, de maneira a preencherem cerca de 2/3 do volume da taça de zircónia. Os pós tinham um peso de aproximadamente 6,9 g e a razão R entre peso dos pós e das bolas foi de 1/15. Para a moagem, foram programados tempos de 15 a 80 horas, com um intervalo de 15 minutos após cada hora de moagem, de forma a impedir que os pós aderissem às paredes da taça, minimizando ainda a elevação da temperatura. O tempo e a razão R, foram escolhidos de forma a ocorrer uma moagem com uma energia equilibrada, ou seja, nem com uma energia baixa e nem com uma energia muito alta para ocorrerem reações químicas e sem contaminações pelas bolas e taça. Tendo também em conta estes fatores, a moagem foi efetuada em ar, com uma velocidade de rotação de 500 rpm.

4.2 Calcinação dos compósitos

As amostras de zircónia reforçada com alumina, foram submetidas a um processo de calcinação num forno Termolab modelo MLR. A temperatura de calcinação dos compósitos, 1500°C, foi escolhida com base em estudos desenvolvidos anteriormente [1]. O processo de calcinação envolveu duas fases. A primeira fase foi uma fase de aquecimento a uma taxa de 10°C min⁻¹ até chegar nos 1500°C, completando um tempo de cerca de 2,5 h em rampa. Em seguida, começa a segunda fase que corresponde à calcinação, onde a temperatura é mantida a 1500°C durante 3h. Depois segue-se o arrefecimento dentro do forno, até à temperatura ambiente.

O tratamento térmico teve por objetivo obter quer a fase tetragonal da zircónia, quer a fase alfa da alumina.

Na tabela 9 sistematizam-se todas as diferentes amostras dos compósitos, temperatura de calcinação e as respetivas nomenclaturas.

Tabela 9- Amostras dos compósitos de zircónia, temperatura de calcinação e respetivas nomenclaturas.

Amostras	Temperatura de calcinação (1500°C)
t-YSZ	t-YSZ
t-YSZ_3% Al ₂ O ₃	t-YSZ_3% Al ₂ O ₃ _1500°C
t-YSZ_6% Al ₂ O ₃	t-YSZ_6% Al ₂ O ₃ _1500°C
t-YSZ_10% Al ₂ O ₃	t-YSZ_10% Al ₂ O ₃ _1500°C
t-YSZ_15% Al ₂ O ₃	t-YSZ_15% Al ₂ O ₃ _1500°C
t-YSZ_20% Al ₂ O ₃	t-YSZ_20% Al ₂ O ₃ _1500°C

4.3 Compactação dos compósitos

Para avaliar as propriedades mecânicas, as amostras foram prensadas sem tratamento térmico uniaxialmente em pastilhas a 20 MPa (12 ton) e, posteriormente calcinadas a 1500°C. O processo de calcinação foi o mesmo que o descrito anteriormente.

Em verde as pastilhas tinham um diâmetro de 12,9 mm e espessura de cerca de 1,5 mm. Após o tratamento térmico as dimensões reduziram-se para cerca de 8,5 mm de diâmetro e cerca de 1,1 mm de espessura.

4.4 Envelhecimento acelerado dos compósitos em saliva artificial

As pastilhas foram envelhecidas em saliva artificial, a fim avaliar o seu comportamento em meio fisiológico. Para o envelhecimento das pastilhas, seguiu-se o procedimento proposto por *Clevalier et al* [84]. Neste caso em vez de se usar água como líquido, é utilizada saliva artificial. A composição da saliva artificial encontra-se apresentada na tabela 10.

A síntese da saliva artificial consistiu em adicionar os reagentes, sendo estes: cloreto de potássio (KCL, +99%, *Acros Organics*), cloreto de sódio (NaCl, ≥ 99,8%, *Sigma-Aldrich*),

cloreto de magnésio (MgCl_2 , $\geq 99,8\%$, *Sigma*), cloreto de cálcio (CaCl_2 , $\geq 96,0\%$, *Sigma-Aldrich*), ácido beta-glicerofosfórico, sal disódico pentahidratado ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NaO}_6 \cdot \text{P} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 98% , *Acros Organics*), metilparabeno ($\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$, *Sigma-Aldrich*), carboximetilcelulose (M.W. 90000 (DS=0,7), *Sigma-Aldrich*) em água destilada, conforme as proporções de cada reagente indicadas na tabela 10. De seguida, a solução foi submetida a agitação, até os reagentes se dissolverem por completo, obtendo-se uma mistura homogênea. As pastilhas foram colocadas num reator de vidro contendo 100 ml da solução de saliva artificial. Depois, esse reator foi introduzido num banho de óleo a 134°C durante aproximadamente 55 minutos. Passado esse tempo, deixou-se a solução arrefecer à temperatura ambiente [1]. Posteriormente, as pastilhas envelhecidas foram submetidas a testes mecânicos de microdureza e riscagem, a fim de avaliar as possíveis alterações causadas pelo envelhecimento.

Tabela 10- Composição da saliva artificial em 100 ml de solução.

Reagentes	Quantidade (% mássica)
Cloreto de potássio	0,24
Cloreto de sódio	0,168
Cloreto de magnésio	0,01
Cloreto de cálcio	0,03
Ácido beta-glicerofosfórico, sal disódico pentahidratado	0,068
Metilparabeno	0,36
Carboximetilcelulose	2
Água destilada	27,12

A nomenclatura utilizada para as pastilhas antes e depois do envelhecimento encontra-se apresentada na tabela 11.

Tabela 11- Nomenclatura dos compactos sinterizados a 1500°C antes e após o envelhecimento.

Amostras	Nomenclatura	
	Sem envelhecimento	Com envelhecimento
t-YSZ	t-YSZ	t-YSZ
t-YSZ_3% Alumina	t-YSZ_3% Al_2O_3 _1500°C_SE	t-YSZ_3% Al_2O_3 _1500°C_PE
t-YSZ_6% Alumina	t-YSZ_6% Al_2O_3 _1500°C_SE	t-YSZ_6% Al_2O_3 _1500°C_PE
t-YSZ_10% Alumina	t-YSZ_10 % Al_2O_3 _1500°C_SE	t-YSZ_10 % Al_2O_3 _1500°C_PE
t-YSZ_15% Alumina	t-YSZ_15% Al_2O_3 _1500°C_SE	t-YSZ_15% Al_2O_3 _1500°C_PE
t-YSZ_20% Alumina	t-YSZ_20% Al_2O_3 _1500°C_SE	t-YSZ_20% Al_2O_3 _1500°C_PE

4.5 Técnicas de caracterização química e microestrutural

As amostras obtidas foram submetidas a uma série de técnicas de análises químicas e estruturais a fim de avaliar as propriedades das mesmas. As amostras foram caracterizadas antes e após a calcinação 1500°C.

As técnicas de caracterização utilizadas foram: difração de raios-X (*X-Ray Diffraction-XRD*), microscopia eletrônica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy- SEM*), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (*Energy Dispersive X-Ray Spetroscopy-EDS*), análise elemental (*Elemental Analysis-AE*), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spetroscopy-FTIR*).

4.5.1 Difração de raios-X (XRD)

A difração de raios-X é uma técnica de caracterização analítica sendo a principal finalidade a identificação de fases de materiais cristalinos. A análise feita por XRD fornece informações que são complementares àquelas obtidas por alguns métodos microscópios e espectroscópios, como o tamanho das cristalites, e em certos casos, a morfologia [85].

A difração de raios-X consiste num fenómeno de interação entre o feixe de raios-X incidente na amostra e os átomos componentes do material. Quando o feixe de raios-X incide sobre a amostra, ocorre o fenómeno de espalhamento de radiação X, que acontece quando o comprimento de onda da radiação incidente e o espaço interatômico são da mesma ordem de grandeza. A dispersão dos raios-X ocorre em todas as direções do espaço, no entanto, apenas alguns desses ângulos resultam numa interferência construtiva da radiação refratada, como esta representado na figura seguinte [97]. Esses ângulos obedecem à lei de Bragg [85][86]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{equação 4})$$

Sendo λ o comprimento de onda dos raios-X, d_{hkl} a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller), n o número que representa a ordem da difração e o θ é o ângulo entre os feixes de raios-X incidente e os planos cristalinos.

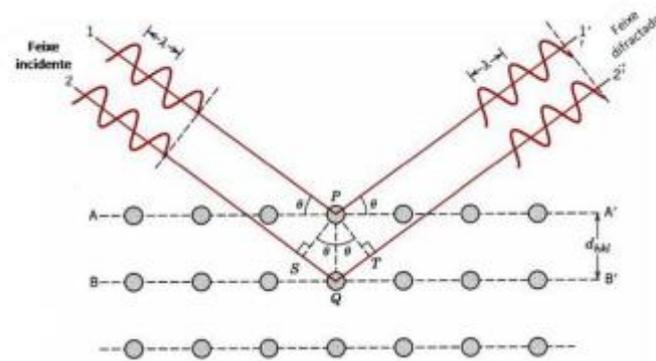


Figura 12 - Esquema de difração de raios-X monocromáticos por uma série de planos paralelos, segundo a lei de Bragg (adaptado do artigo [87]).

A fonte de raios-X (com comprimento de ondas entre 0,05 nm e 0,25 nm) utilizada neste tipo de análise compreende num tubo de raios catódicos; os raios-X são gerados através do aquecimento de um filamento de tungstênio e da aplicação de uma diferença de potencial, de aproximadamente 30-40V, entre o alvo e o filamento [88,1].

De forma mais sucinta, os raios-X são gerados por um tubo de raios-X e filtrados, produzindo uma radiação monocromática. Posteriormente atravessam as fendas de Soller (colimadores paralelos) e as fendas de divergência de modo a serem concentrados e direcionados para a amostra, irradiando assim a sua superfície. A interação entre os raios incidentes e a amostra leva à produção de uma interferência construtiva e de raios difratados. Por sua vez, os raios-X difratados, convergem para a fonte recetora, passando novamente por colimadores e pela fenda de espalhamento, atingindo finalmente os detetores [85,88].

Neste trabalho foi usado o método de difração de raios-X de pó, o qual é aplicável a materiais policristalinos. Neste caso, a amostra consiste num pó constituído por pequenos grãos individuais do material e os cristais encontram-se orientados de forma aleatória, ocorrendo todas as direções possíveis dos planos cristalográficos [88]. O método usado segue a geometria de Bragg-Brentano θ - 2θ , ou seja, o feixe incidente pode formar um ângulo θ com os planos atômicos da amostra e um ângulo 2θ com o detetor, satisfazendo sempre a lei de Bragg [85,89].

O resultado das intensidades difratadas são representados num difratograma de raios-X. O difratómetro regista a intensidade de difração em função do ângulo 2θ . Os picos de difração normalmente são caracterizados pela sua posição e intensidade, e cada um desses picos corresponde a um conjunto de planos cristalográficos que difratam os raios-X. Assim sendo, através dos difratogramas, é possível identificar as fases cristalinas presentes na amostra. Além

disso, é ainda possível determinar os valores dos parâmetros de rede, que são avaliados através dos índices de Miller e dos valores das distâncias d [85,89].

A intensidade geralmente depende do número de elétrons dos cristalites. Assim sendo, os átomos encontram-se distribuídos no espaço em diferentes planos cristalográficos (hkl-indexados por meio de índices de Miller) e esses planos possuem diferentes densidades de átomos e elétrons. Conseqüentemente, as intensidades das radiações difratadas são distintas para diversos planos cristalinos. A identificação de fases pode ser feita recorrendo as análises de quantificação, que pode ser qualitativa ou quantitativa.

Neste trabalho foi realizada uma identificação quantitativa das fases presentes nas amostras, recorrendo ao método de Rietveld [90]. Os parâmetros de rede também foram determinados através do refinamento de Rietveld. As fichas de PDF (Powder Diffraction File) foram usadas para a identificação das fases.

A técnica XRD permite a identificação dos materiais no estado amorfo (picos de difração mais largos) e materiais no seu estado cristalino (picos de difração mais estreitos). A técnica permite ainda determinar o tamanho médio das cristalites, recorrendo para isso à equação de Scherrer (equação 5) [85]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{equação 5})$$

Onde o D representa o tamanho médio das cristalites do material, k é uma constante que depende da forma das partículas e que normalmente toma o valor $\sim 0,9$; λ é o comprimento de onda da radiação incidente, β é a largura a meia altura do pico mais intenso (em termos de 2θ medidos em radianos) e θ que representa o ângulo de Bragg [85,89].

O tamanho das cristalites foi determinado usando a equação de Scherrer no caso das amostras calcinadas a 1500°C . No caso das amostras em verde (como obtidas por moagem), a largura dos picos reflete não só o tamanho das cristalites, mas também as deformações. Para determinarmos estes dois parâmetros recorreremos ao método de Williamson-Hall [91], tendo os cálculos sido feitos com o programa TOPAS do pacote da BRUKER.

No método de Williamson-Hall as larguras das riscas de difração são convertidas em δK através de [92]:

$$\delta K = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \left[\sin \left[\theta - \delta \left(\frac{(2\theta)_1}{2} \right) \right] - \sin \left[\theta + \delta \left(\frac{(2\theta)_2}{2} \right) \right] \right] \cong \frac{2\pi\delta(2\theta) \cos \theta}{\lambda} \quad (\text{equação 6})$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação X, K o módulo do vetor de difração ($K = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$) e $\delta(2\theta)$ a largura da risca a meia altura.

O alargamento associado ao tamanho médio das cristalites $\langle d \rangle$ é dado por:

$$\delta K_1 = \frac{2\pi}{\langle d \rangle} \quad (\text{equação 7})$$

Enquanto que o alargamento proveniente das deformações é:

$$\delta K_2 = A\varepsilon^2 K \quad (\text{equação 8})$$

Onde A é uma constante da ordem de 1 e ε^2 é a deformação quadrática média.

Considera-se (distribuição de Gauss) que o quadrado do alargamento experimental δK_{exp} é dado por:

$$(\delta K_{exp})^2 = (\delta K_1)^2 + (\delta K_2)^2 \quad (\text{equação 9})$$

Do que resulta, usando as equações anteriores:

$$(\delta K_{exp})^2 = (A\varepsilon)^2 + K^2 + \left(\frac{2\pi}{\langle d \rangle}\right)^2 \quad (\text{equação 10})$$

O declive da reta $(\delta K_{exp})^2 = b K^2 + c$ permite determinar ε , assim como a ordenada na origem dá uma expressão para a obtenção de $\langle d \rangle$.

Foi utilizado o equipamento *Bruker 8D-Advance* para realização das análises. Para tal, recorreu-se a uma radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154184$ nm) filtrada com níquel (Ni). Foi utilizada

uma aquisição na gama 2θ de 20° e 120° , com um passo de $0,03^\circ$ e um tempo de aquisição de 1,5 s por passo.

4.5.2 Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)/Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

A microscopia eletrônica de varrimento é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais sólidos. Essa técnica permite obter informações sobre a morfologia e topografia de amostras com grande resolução. Ainda, é possível estudar a composição química de um dado material, quando acoplada a técnica EDS (Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X).

O princípio de funcionamento do SEM consiste num feixe de elétrons de alta energia que incidem na superfície de uma dada amostra, a qual permite obter uma imagem da mesma. Geralmente a fonte de elétrons mais utilizada corresponde à emissão termiônica que é gerada a partir de um filamento de tungstênio aquecido, operando mediante a aplicação de uma diferença de potencial. A alta tensão criada entre o filamento e o ânodo permite a aceleração dos elétrons até à amostra [93]. Seguidamente o feixe é focalizado sobre a amostra através de uma série de lentes eletromagnéticas. Basicamente, as primeiras lentes correspondem às lentes condensadoras que colimam o feixe, enquanto as últimas lentes são a objetiva e permitem a focagem da imagem variando a distância focal do feixe eletrônico ao longo do eixo ótico. A objetiva permite ainda a redução de aberrações resultantes da deflexão não ideal. Dentro dessa lente, encontram-se normalmente as bobinas detetoras. Estas são alimentadas por uma unidade de varrimento, fazendo com que o feixe percorra a superfície das amostras ponto a ponto, emitindo sinais diversos que se alteram de acordo com a profundidade atingida pelos elétrons da amostra (figura 13) [94,95].

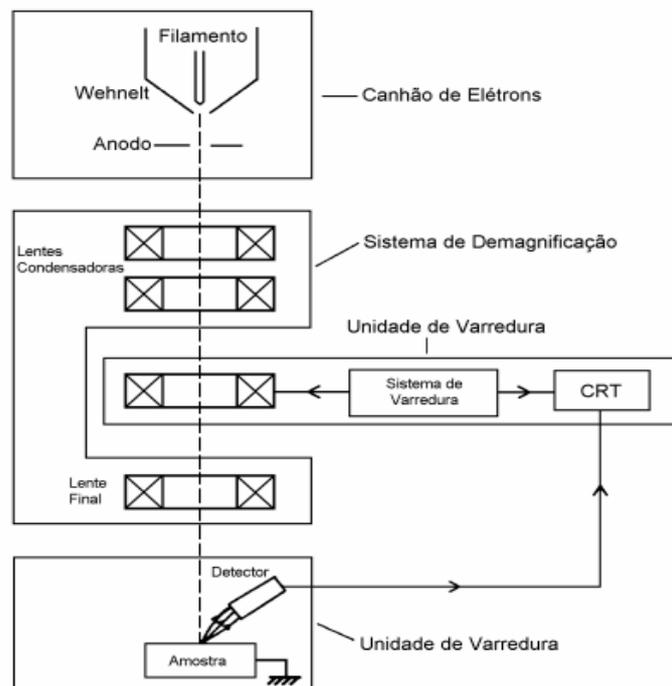


Figura 13- Representação esquemática do funcionamento de um microscópio eletrônico de varrimento (SEM) (adaptado de [94]).

A interação entre o feixe de elétrons e a amostra geralmente ocorre dentro de um certo volume de excitação na superfície da amostra, sendo que a sua profundidade é dependente da composição da amostra, da energia do feixe incidente e do ângulo de incidência.

No SEM, são consideradas normalmente dois tipos de processos de interação; a interação inelástica (dispersão inelástica) e a interação elástica (dispersão elástica). O primeiro processo consiste na perda de energia cinética dos elétrons para os átomos da amostra, excitando a estrutura da mesma. No que concerne ao processo elástico, os elétrons conservam toda a sua energia [96]. A interação entre o feixe de elétrons e a amostra resulta na emissão de vários tipos de elétrons e radiação tais como: elétrons secundários (ES), elétrons retrodifundidos (ER), fótons, elétrons Auger e raios-X característicos. Dentre todos os sinais emitidos, os elétrons secundários e os elétrons retrodifundidos são os mais utilizados para aquisição de imagens [95, 96].

Os elétrons secundários (ES) são elétrons que apresentam uma energia muito baixa (<50 eV) emitidos através da superfície da amostra. Esses elétrons são originados a partir do processo inelástico, ou seja, são produzidas pelas interações entre os elétrons primários e os elétrons de baixa energia de ligação. A emissão desses elétrons normalmente varia de forma não regular

com o número atômico do material. No entanto, estes apresentam alta sensibilidade quanto às propriedades físico-químicas da superfície da amostra. Assim sendo, os ES oferecem uma melhor resolução espacial e uma melhor visualização da textura e rugosidade da amostra (topografia superficial). Quanto aos elétrons retrodifundidos (ER), estes emergem da superfície da amostra com uma energia próxima aos elétrons primários, sendo originados a partir da interação elástica. Os ER estão diretamente relacionados com o número atômico da amostra, ou seja, a intensidade da emissão dos ER aumenta para números atômicos elevados. Deste modo, os ER permite obter informações sobre o número atômico da amostra [95,96].

Durante a realização das análises das amostras em SEM, o sistema deve ser mantido em vácuo, incluindo a câmara da amostra, garantindo que o feixe de elétrons interage somente com a amostra, eliminando assim as interações com as moléculas que estão presentes na atmosfera envolvente. Geralmente para amostras com baixa condutividade, os elétrons têm facilidade de acumular-se na superfície da amostra causando um brilho intenso que impossibilita uma boa visualização da mesma. Para evitar isso, normalmente é utilizado um pequeno filme de material condutor (ouro por exemplo) sobre a amostra [1,95].

O SEM pode ser acoplado ainda a um detetor de raios-X, para análise da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). O EDS é uma técnica analítica quantitativa e qualitativa que permitir obter informações sobre a composição química dos elementos que constituem a amostra. A interação do feixe de elétrons primários com os átomos constituintes da amostra resulta da emissão da radiação X característica. Os elétrons da amostra ao colidirem com o feixe de elétrons provocam o deslocamento de um elétron da camada mais interna dos átomos da amostra, originando uma lacuna. Em seguida, um elétron da camada mais externa ocupa a lacuna, provocando assim uma excitação do átomo, emitindo um fóton de raio X. Após a emissão do raio X, o átomo excitado volta ao seu estado fundamental [96].

Os resultados da intensidade dos sinais são representados por uma espectrograma. Os picos da espectrograma permitem identificar os elementos constituintes da amostra e a quantificação da sua concentração [96].

No presente trabalho, para realização da microscopia eletrônica de varrimento foi utilizado um equipamento TESCAN VEGAN3 com uma voltagem de 20kV. Foi usado também um espectrómetro EDS para análise dos elementos constituintes da amostra.

4.5.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier é um método de espectroscopia amplamente usado que permite obter informações sobre as ligações químicas e grupos funcionais de uma amostra.

O princípio do FTIR envolve um processo no qual uma radiação infravermelha passa através de uma amostra, onde parte da radiação é absorvida pela amostra e a outra parte transmitida, resultando num espectro de transmissão. Salienta-se que na espectroscopia, as moléculas absorvem frequências específicas de vibração que são características da estrutura química dos átomos que formam as moléculas. Essas frequências vibracionais variam com a composição, estrutura e modo de vibração da amostra [97].

O funcionamento do FTIR encontra-se ilustrado na figura seguinte. Durante o funcionamento, a radiação infravermelha é emitida por uma fonte de corpo negro. A radiação, por sua vez, passa por uma abertura que controla a quantidade de energia da amostra [1,97]. O feixe entra num interferómetro (normalmente de Michelson) que é constituído por um divisor de feixe e dois espelhos, um fixo e outro móvel. No interferómetro ocorre uma espécie de “codificação espectral” e o sinal que é produzido do interferograma sai do interferómetro e é direcionado para um divisor de feixe que reflete metade da radiação incidente [98]. Assim sendo, 50% da radiação é transmitida para o espelho fixo e 50% é refratado para o espelho móvel. A seguir à reflexão, ambos os feixes recombinam-se no divisor de feixe, onde uma pequena fração da luz entra na amostra [98]. No compartimento da amostra, o feixe de luz é transmitido ou refletido através da superfície da amostra, dependendo do tipo de análise (em ATR ou KBr) [99]. As frequências específicas de energias, características de cada amostras são absorvidas nesta etapa do processo. O feixe é então detetado por um detetor, onde o sinal do interferograma é medido. O sinal resultante, posteriormente é transferido para um computador, onde se aplica a transformada de Fourier para a obtenção de um espectro de infravermelho da amostra [99,100].

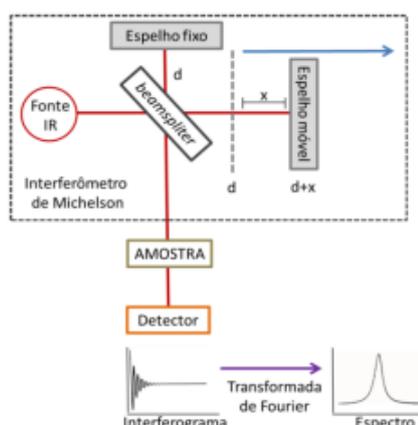


Figura 14- Representação esquemática do processo de funcionamento do FTIR (adaptado de [100]).

O espectro de infravermelhos corresponde a um espectro de vibração molecular. As moléculas quando expostas a radiação infravermelha vão absorver a radiação com um número de onda específico de forma seletiva, causando assim uma alteração do momento do dipolo da molécula [97].

A análise FTIR pode ser realizada em amostras sólidas, líquidas ou gasosas, sendo que neste trabalho foi usado em amostras sólidas. As amostras foram misturadas e moídas com brometo de potássio (KBr) com uma proporção mássica de 1:100. Os pós foram misturados num almofariz até se obter uma mistura homogênea. De seguida, os pós moídos foram colocados na estufa a 60°C durante 24 horas, de forma a eliminar a humidade residual. Foi ainda preparado um branco, com apenas KBr para adquirir a absorção do sinal de fundo. Os espectros correspondentes ao branco foram posteriormente subtraídos aos espectros resultantes da mistura de KBr e amostra. Após o período de secagem, os pós foram prensados numa prensa hidráulica, formando pastilhas.

As pastilhas foram transferidas para o equipamento de FTIR de marca *Jasco*, modelo *FT/IR 4200*, onde foram devidamente analisadas. Para a obtenção dos espectros, foram utilizados 128 scans, uma resolução de 4,0 cm^{-1} e uma faixa de comprimento de onda que varia entre 4000 a 400 cm^{-1} .

A interpretação dos espectros obtidos foi feita, recorrendo a tabelas de correlação. Com estas tabelas, é possível identificar grupos funcionais através dos seus números de ondas de absorção característicos.

4.5.4 Análise Elemental (EA)

A análise elemental é uma técnica analítica que permite a identificação de elementos presentes na amostra de um material orgânico ou inorgânico (análise qualitativa) e da quantidade mássica (análise quantitativa) de cada elemento de interesse. Os principais elementos da matéria orgânica tipicamente analisados são de carbono (C), nitrogénio (N), hidrogénio (H) e enxofre (S) [101].

Neste trabalho foi utilizado a análise quantitativa dos elementos de interesse (C, N, H e S), com o objetivo de determinar a fração mássica correspondente a cada elemento presente na amostra, com finalidade de analisar a pureza do material.

O processo da análise elemental quantitativo baseia-se no método de Pregl-Dumas. Segundo esse método, as amostras previamente pesadas são introduzidas dentro de uma cápsula de estanho e colocadas de seguida num amostrador. Posteriormente, essas amostras são colocadas com tempos pré-definidos num tudo de combustão vertical de quartzo mantido a uma temperatura de aproximadamente 1020°C, originando um fluxo constante de hélio. Esse fluxo é temporariamente enriquecido com oxigénio puro, resultando assim numa combustão completa. Dentro da câmara, ocorre uma fusão entre as amostras e o hélio, provocando uma reação violenta de combustão (flash). A partir desta combustão são produzidas uma mistura de gases de dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O), óxido de azoto/nitrogénio (N₂) e dióxido de enxofre (SO₂) a partir dos elementos de interesse (C, H, N, S). Os gases resultantes dessa combustão são quantificados através de uma coluna de cromatografia gasosa seguida de um detetor de condutividade térmica (TCD). O detetor origina num sinal proporcional à massa dos elementos presentes da amostra. Salienta-se que no caso de oxigénio, ocorre uma segunda etapa de pirólise para a sua determinação da fração mássica [2,101].

Para a quantificação mássica dos elementos presentes na amostra, foi utilizado um equipamento *EA 1108 CHNS-O*, da *Fisons Instruments* e utilizou-se aproximadamente 10 mg de cada amostra.

4.6 Caracterização mecânica

Os materiais obtidos foram submetidos a testes mecânicos a fim de avaliar as suas propriedades mecânicas. Estas, normalmente definem o comportamento do material quando submetido a cargas externas, sendo assim possível verificar se os materiais são adequados ou não para uma aplicação específica. Os materiais foram submetidos a testes de microdureza, riscagem e profilometria.

Para realização dos testes mecânicos, as pastilhas foram montadas num molde cilíndrico feito por uma solução de resina acrílica (Marca Varikreer) em pó e resina líquida, deixando esta última curar-se por alguns minutos. Após as pastilhas serem embutidas na resina curada, elas foram polidas com auxílio do equipamento Struers e modelo LaboPol-5, com lixas abrasivas desde o mais grosso ao mais fino, pela sequência 320, 600, 1000, 2000, da marca Buehler e finalmente, por uma lixa de diamante.

4.6.1 Microdureza de Vickers

A dureza de um material é considerada uma propriedade bastante importante na caracterização do mesmo, uma vez que esta diretamente relacionada com a capacidade do material à deformação plástica, quando sujeito a força de compressão [102].

Os testes de dureza, dependendo de como são realizados, são divididos em três tipos distintos: dureza dinâmica ou por ressaltado (dureza de shore), dureza por risco (dureza de Mohs) e dureza por indentação, sendo o último mais comumente usado. No teste de dureza por indentação, uma força estática é aplicada por um indentador de diferentes formas que penetra na superfície do material que está sendo testado, deixando impressões no material. Neste ensaio destacam-se: o ensaio de Brinell, Rockwell e Vickers, que diferem na carga que é aplicada e na geometria do indentador [102].

O teste de dureza de Vickers é classificado em nanodureza, macrodureza e microdureza. No presente trabalho foi utilizado o ensaio de microdureza, sendo que a carga usada foi de 1kg.

No teste de microdureza, o indentador utilizado foi de diamante, na forma de pirâmide em forma quadrada e com um ângulo de 136° entre as faces opostas da pirâmide. O indentador é então pressionado contra a superfície do material a ser testado com uma carga de 1 kg por um

período tempo de aproximadamente 10 a 15 segundos. Após a remoção da carga são deixadas duas diagonais na superfície do material e esses são medidos usando um microscópio ótico e alta resolução (figura 15) [102,103].

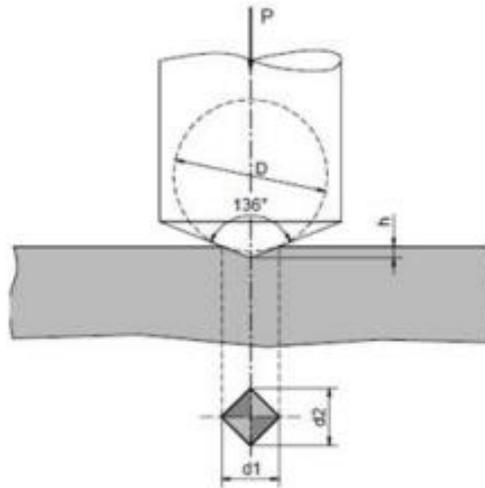


Figura 15- Representação esquemática do ensaio de microdureza de Vickers (adaptado do artigo [103]).

O valor da dureza de Vickers pode ser determinado a partir do quociente entre a carga aplicada e a área da superfície da indentação. Para determinar o valor utiliza-se a seguinte expressão [103]:

$$HV = \frac{P}{A} = \frac{P}{\frac{d^2}{2 \sin(136^\circ)/2}} \quad (\text{equação 11})$$

Onde P é a carga da indentação aplicada (kg) e d (mm) é a media aritmética das duas diagonais da impressão $((d^1+d^2)/2)$.

Para obtenção de uma melhor análise de resultados, recorre-se ainda a equação de Hall-Petch (equação). A equação estabelece a relação entre o tamanho do grão (d) e a dureza (H):

$$H = H_0 + K_h d^{-1/2} \quad (\text{equação 12})$$

sendo H0 e K constantes característicos do material.

O teste de Vickers requer alguns aspectos fundamentais para garantir que os resultados sejam obtidos com eficácia. A superfície do material em estudo deve ser polida. A distância

entre o centro de indentação e o bordo da peça deve ser o dobro da diagonal e a distância entre o centro das duas indentações deve ser três vezes a diagonal da base da indentação [103].

A microdureza de Vickers foi realizada utilizando um equipamento de marca *Duramin* equipado com um indentador de diamantes em forma de pirâmide. O material foi indentado em 10 pontos diferentes para calcular o valor da dureza. Foi utilizada uma carga de 1 kg e um tempo de carga de aproximadamente de 15 segundos.

4.6.2 Riscagem

O ensaio de riscagem é um ensaio que permite uma melhor compreensão sobre o mecanismo de remoção de material e da morfologia dos danos causados nas superfícies dos materiais. Esse teste permite determinar a resistência à abrasão e ao desgaste dos materiais, permitindo que os mecanismos por trás dos danos e a morfologia dos riscos sejam estudadas através de uma combinação de técnicas de microscopia e perfilometria. Diferentemente do ensaio de dureza, em que carga utilizada é aplicada segundo uma direção normal ao material em estudo, no ensaio por risco é aplicada uma carga continuamente crescente segundo a direção normal a superfície. A carga ao se mover induz uma combinação de uma força normal e uma força tangencial, produzindo arranhões na superfície do material. Os arranhões da superfície resultam no aumento da deformação elástica e plástica do material [104].

O princípio do funcionamento do ensaio de risco, onde temos um atuador que consiste num sistema com mola de constante elástica, responsável pelo eixo z, com um indentador, como mostra a seguinte figura. A amostra é deslocada pelo indentador de ponta esférica no plano xyz numa mesa que suporta a amostra a testar. A força na direção normal e tangencial são medidos a partir de um sensor piezoelétrico de três eixos pertencentes ao indentador. A partir da medição das forças normais e tangencial é possível determinar o coeficiente de atrito, através da divisão do valor da força normal pela força tangencial [2,105].

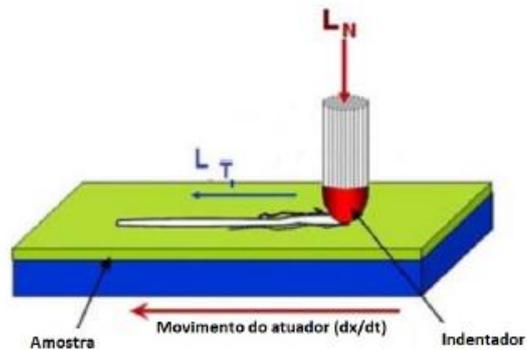


Figura 16- Representação esquemática do ensaio de riscagem (adaptado do artigo [2]).

Tal como mencionado anteriormente, através do ensaio de risco é possível determinar a resistência a abrasão e ao desgaste dos materiais.

Os riscos (perfis de riscagem) podem ser observados através da ajuda de um microscópio ótico. Através da observação dos riscos é possível identificar quais amostras sofrem maior número de arrancamentos laterais [2].

Para a realização desse teste, foi utilizado o instrumento de marca *Mikron* (VC500) acompanhado de um indentador de carboneto de tungstênio de forma cônica. O indentador é dotado de um sensor que ao ser ligado a um osciloscópio, permite-se obter os valores das forças normais e tangenciais num computador. Inicialmente foram definidas no equipamento algumas variáveis como, a velocidade do atuador, as coordenadas dos pontos iniciais e os parâmetros das forças normais e tangenciais que assumiram os valores de 294.52N/m e 146.85N/m, respetivamente. Através dos valores desses parâmetros é possível extrapolar o comportamento da força tangencial e a força normal. Foi realizado ainda a perfilometria de superfície das amostras, onde os perfis foram obtidos com o auxílio do instrumento *Surftest*, modelo SJ-500 e com ajuda do software *Gwyddion*. As amostras com os riscos foram ainda observadas e fotografadas usando um microscópio de marca *Struers Duramin*.

5 Resultados e discussão

No âmbito da síntese dos compósitos à base da zircónia foram testadas amostras com diferentes concentrações de alumina e titânia, de forma a verificar como estas podem influenciar as propriedades da zircónia. As partículas obtidas por moagem de alta energia deram origem a amostras sem qualquer tipo de tratamento térmico (em verde) e a amostras calcinadas a 1500°C. Esta temperatura foi escolhida com base em estudos desenvolvidos anteriormente.

Ao longo deste capítulo serão apresentados os resultados referentes às diferentes técnicas de caracterização química e estrutural dos compósitos acima mencionados, e a respetiva discussão dos mesmos. De seguida, serão apresentados os resultados correspondentes aos testes mecânicos realizados aos materiais compósitos compactados a 1500°C, com e sem envelhecimento acelerado.

5.1 Materiais compósitos YSZ-Alumina obtidos pelo método de moagem de alta energia

5.1.1 Compósitos na sua forma granular

5.1.1.1 Amostras em verde

Foi seguido o procedimento de síntese descrito no Capítulo 4, mas foi necessário ajustar o tempo de moagem para as amostras com maior percentagem de alumina. Como partida foi usada a zircónia parcialmente estabilizada na fase tetragonal (56%) e estabilizada com 3% mol de ítria. A alumina encontrava-se na fase α -Al₂O₃ (trigonal).

- **Escolha do tempo de moagem**

Como se pode ver na figura 17, é possível verificar a existência de fases cristalinas das amostras. A maioria dos picos identificados correspondem a fase tetragonal e monoclinica da zircónia, o que vai ao encontro com o esperado, visto que os pós iniciais da zircónia estabilizada com ítria apresenta uma percentagem de ambas as fases (anexo A) [2]. Na

amostra sem alumina (0%) verifica-se que com a moagem os picos da fase monoclínica diminuem de intensidade. Para as amostras que contém alumina na sua constituição, é possível verificar alguns picos da fase trigonal da alumina, indicando que a alumina não se incorpora completamente na matriz da zircónia. A partir da amostra com 6% de alumina é possível verificar esses picos. Para 15% mol de alumina, os picos desta são notoriamente visíveis.

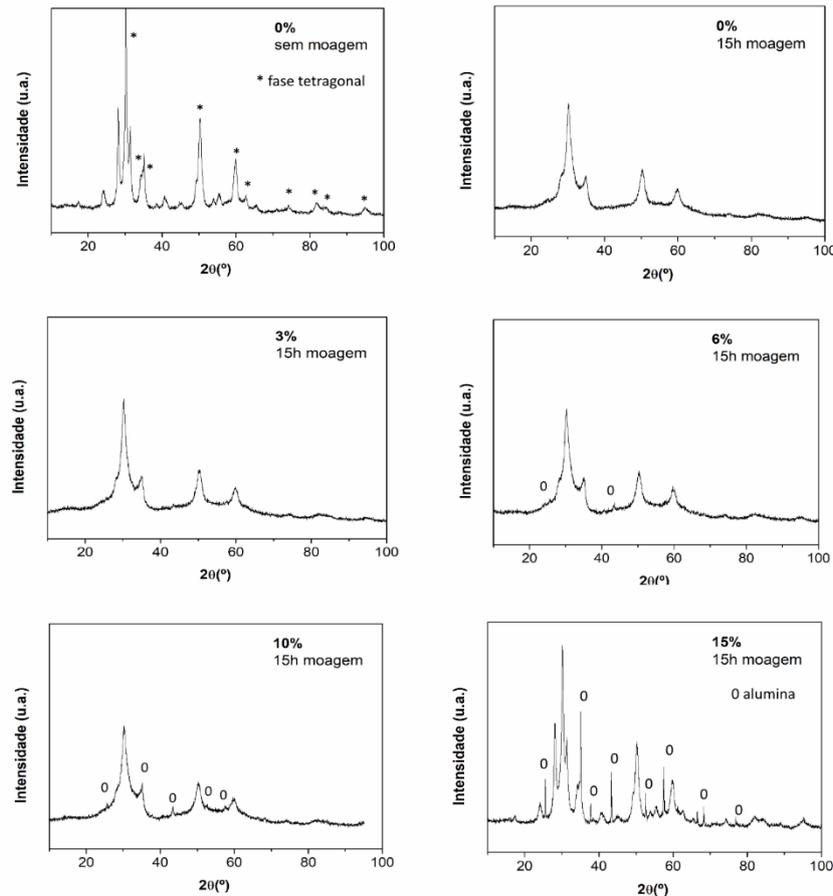


Figura 17- Difractogramas da amostra 3YSZ inicial (0%), com e sem moagem, e das amostras 3YSZ com adição de alumina na percentagem indicada, e moídas por 15h.

Assim, procedeu-se a moagens por tempos superiores para as amostras t-YSZ-10%Al₂O₃, t-YSZ-15%Al₂O₃ e t-YSZ-20%Al₂O₃ até se conseguir uma incorporação razoável de alumina nos pós iniciais, t-YSZ (Figura 18).

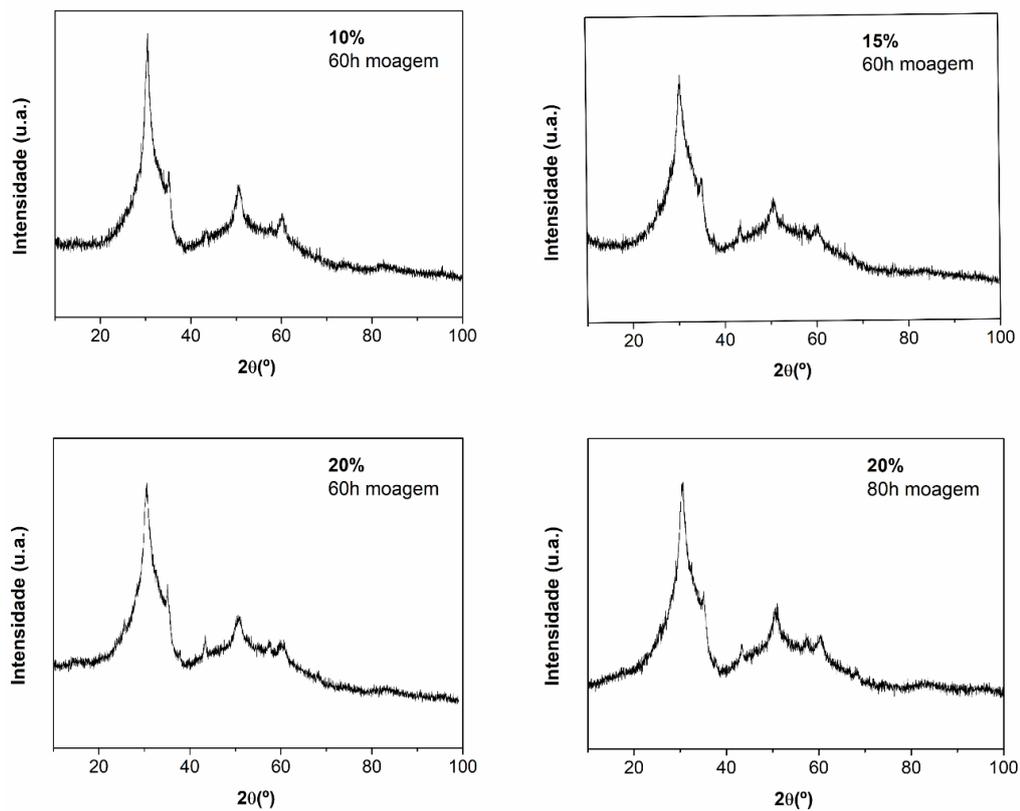


Figura 18- Difratoqramas das amostras t-YSZ-10%Al₂O₃, t- YSZ-15%Al₂O₃ e t-YSZ-20%Al₂O₃ moídas por diferentes períodos.

Através da análise dos difratogramas obtidos e observados nas Figuras 17 e 18, é possível verificar que com o aumento do tempo de moagem houve uma diminuição da intensidade dos picos da fase trigonal da alumina, o que indica uma melhor distribuição desta na matriz da zircónia. Foram então escolhidas para estudo, as amostras t-YSZ, t-YSZ-3%Al₂O₃, t-YSZ-6%Al₂O₃ com 15h de moagem, t-YSZ-10%Al₂O₃, t-YSZ-15%Al₂O₃ com 60h de moagem e t-YSZ-20%Al₂O₃ com 80 h de moagem.

Na Figura 19 fez-se uma comparação dos difratogramas obtidos para todas estas amostras.

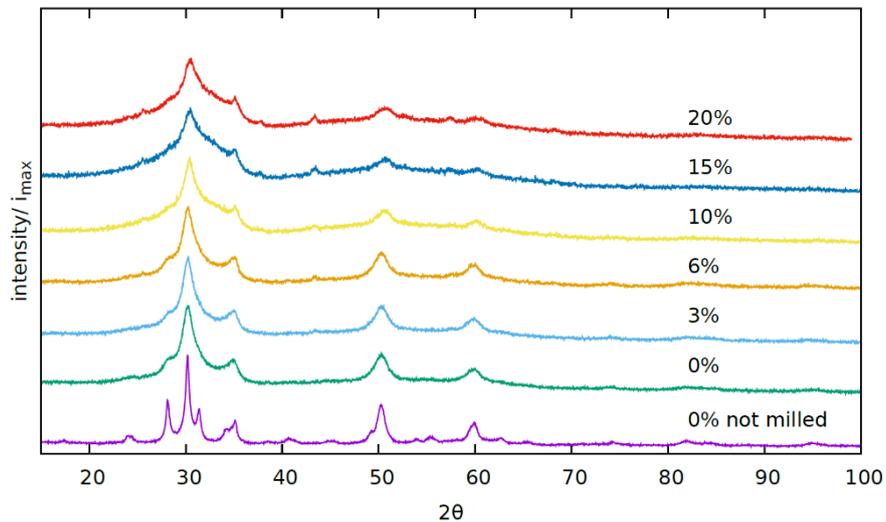


Figura 19- Representação de todos os difratogramas das amostras escolhidas, com escala de intensidades normalizada.

De acordo com os difratogramas é possível verificar que as amostras apresentam picos muito largos, apontando a existências de diferentes fases residuais nas amostras, nomeadamente a fase monoclinica e tetragonal da zircónia e a fase trigonal da alumina. Para as amostras com 15 e 20 % de alumina a diferença dos difratogramas não é muito significativa.

- **Estudo do XRD das amostras em verde**

Embora os picos das amostras moídas sejam muito largos, foi feito um refinamento Rietveld para a determinação das fases constituintes de cada amostra, que se apresenta na Figura 20. Para estes difratogramas o refinamento não é muito preciso, mas apesar disso verificou-se a presença de alumina não incorporada a partir da amostra t-YSZ -3%. A quantidade de alumina não incorporada vai aumentando com a concentração de Al_2O_3 na amostra.

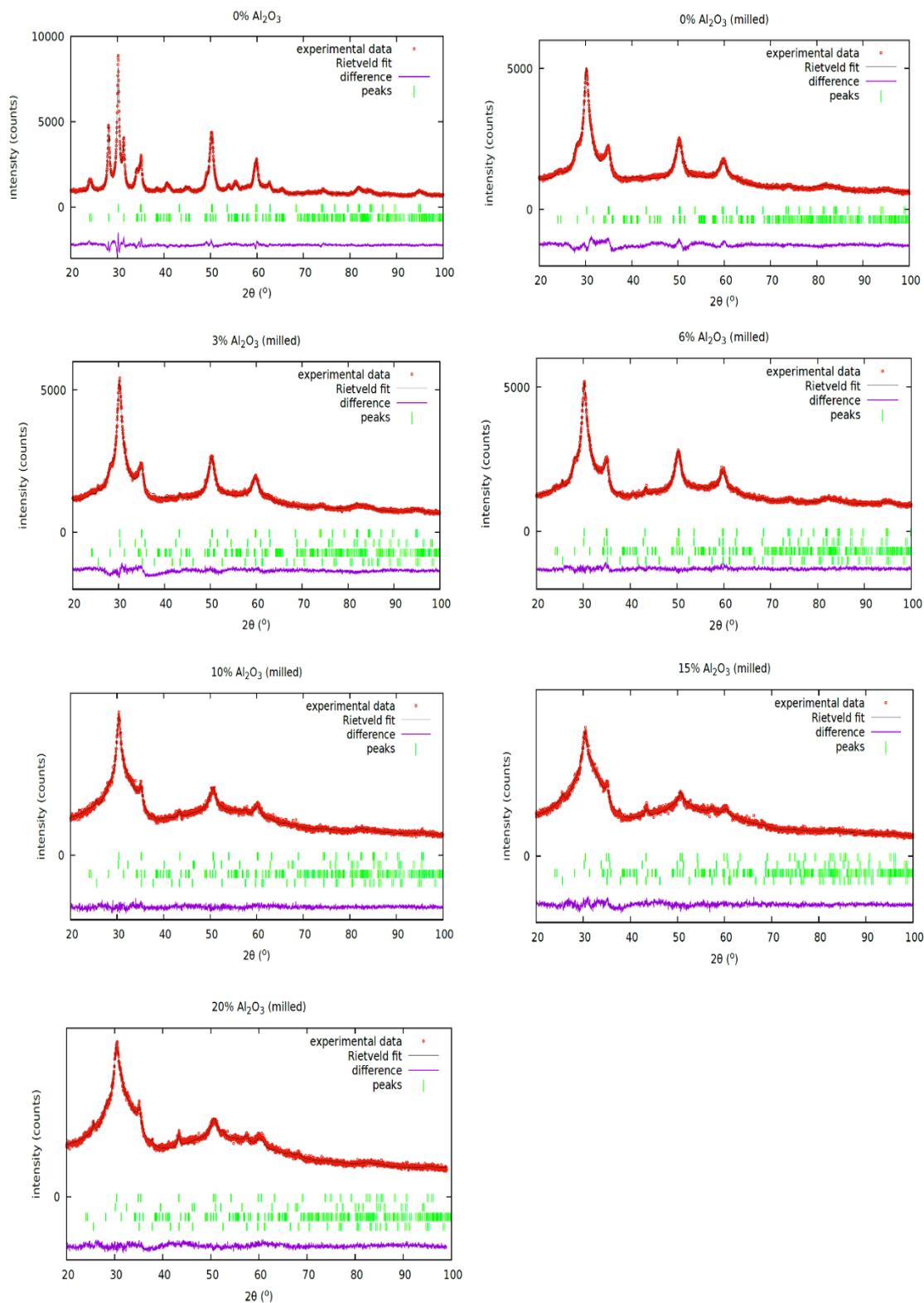


Figura 20- Refinamentos Rietveld das amostras representadas.

A análise quantitativa das fases encontra-se na Tabela 12.

Verificou-se que a percentagem de fase tetragonal da zircónia na amostra t-YSZ inicial é menor que a indicada à partida (amostra fornecida pela Innovnano), e que aumenta ligeiramente com a moagem. É de notar que a fase cúbica da zircónia não aparece, pois, os seus picos coincidem com os da fase tetragonal.

A Tabela 13 apresenta os parâmetros de rede da fase tetragonal da zircónia das amostras estudadas. Os parâmetros desta fase são os mais importantes pois as outras fases são minoritárias e os seus parâmetros de rede apresentam grandes erros na sua determinação.

Para a amostra com 0% de alumina, o volume da célula unitária aumenta com a moagem, mas depois diminui com a adição de alumina, à exceção da amostra com 6% de alumina. Este resultado mostra que há incorporação de alumina na matriz de zircónia, uma vez que o raio de Al_2O_3 é menor que o de ZrO .

Tabela 12- Resultados obtidos dos refinamentos Rietveld para as amostras em verde.

Amostra	Fração mássica (em %) da fase			
	tetragonal	Amorfo tetragonal	monoclínica	Al ₂ O ₃
t-3YSZ-sem moagem	46(1)	0	54(1)	0
t-3YSZ -15h moagem	50(1)	0	50(1)	0
t-3YSZ 3% Al₂O₃-15h moagem	28(1)	57(1)	8(2)	7(2)
t-3YSZ 6% Al₂O₃-15h moagem	57(1)	24(1)	10(2)	9(2)
t-3YSZ 10% Al₂O₃-60h moagem	15(1)	52(1)	23(1)	10(2)
t-3YSZ 15% Al₂O₃-60h moagem	4(2)	78(1)	2(2)	16(2)
t-3YSZ 20% Al₂O₃-80h moagem	9(2)	74(1)	5(2)	12(2)

Tabela 13- Parâmetros de rede da fase tetragonal da zircónia das amostras em verde, obtidos pelo método de refinamento Rietveld.

Amostra	Parâmetros de rede da fase tetragonal			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å) ³
t-3YSZ-sem moagem	3,624(5)	3,624(4)	5,140(4)	67,506 (10)
t-3YSZ -15h moagem	3,622(5)	3,622(5)	5,134(4)	70,384(10)
t-3YSZ 3% Al₂O₃-15h moagem	3,622(4)	3,622(5)	5,134(4)	67,352(10)
t-3YSZ 6% Al₂O₃-15h moagem	3,623(4)	3,623(5)	5,207(5)	68,348(10)
t-3YSZ 10% Al₂O₃-60h moagem	3,604(5)	3,604(4)	5,110(5)	66,373(10)
t-3YSZ 15% Al₂O₃-60h moagem	3,586(5)	3,586(5)	5,138(4)	66,072(10)
t-3YSZ 20% Al₂O₃-80h moagem	3,587(5)	3,587(4)	5,141(5)	66,147(10)

Na Tabela 14 apresentam-se os resultados obtidos para o tamanho das cristalites e deformações através do método de Williamson-Hall. Mais uma vez, há que ter cuidado em analisar os resultados obtidos a partir destes difratogramas, mas observamos que a fase monoclinica da zircónia tem cristalites de maior dimensão que a tetragonal, nas amostras obtidas por moagem e que o tamanho das cristalites da alumina é maior, em comparação com as outras fases. Fazendo uma comparação entre as amostras, é possível verificar que o tamanho das cristalites da fase tetragonal da amostra com 6% de alumina é superior em relação as outras amostras. Este resultado pode estar relacionado com o facto de uma pequena quantidade de

alumina não estar muito bem distribuída na matriz da zircónia. Este fator vai de encontro com os difratogramas obtidos para esta amostra. A partir da amostra 10% de alumina, o tamanho das cristalites diminui com o aumento da concentração da alumina, o que é esperado, uma vez que a alumina tende a impedir o crescimento das cristalites.

Tabela 14- Tamanhos médios das cristalites e deformações das amostras em verde, obtidos pelo método de Williamson -Hall.

Amostra	Fase	Tamanho das cristalites (nm)	Deformações
t-3YSZ-sem moagem	tetragonal	19,2	-
	monoclínica	15,1	-
t-3YSZ- 15h moagem	tetragonal	3,5	3,672
	monoclínica	8,7	5,305
t-3YSZ 3% Al₂O₃ – 15h moagem	tetragonal	4,5	4,309
	monoclínica	9,3	0,545
	alumina	40,0	0,234
t-3YSZ 6% Al₂O₃- 15h moagem	tetragonal	7,0	4,879
	monoclínica	17,4	1,545
	alumina	38,5	0,952
t-3YSZ 10% Al₂O₃-60h moagem	tetragonal	4,7	4,689
	monoclínica	7,7	0,343
	alumina	26,7	1,731
t-3YSZ 15% Al₂O₃- 60h moagem	tetragonal	4,0	4,484
	monoclínica	5,8	0,476
	Alumina	16,5	0,698
t-3YSZ 20% Al₂O₃- 80h moagem	tetragonal	3,5	4,481
	monoclínica	5,3	0,364
	Alumina	13,8	0,769

- **Estudo SEM das amostras em verde**

A fim de conhecer o tamanho e a morfologia das amostras sintetizadas recorreu-se à técnica de microscopia eletrónica de varrimento. A técnica foi aplicada às nanocompósitos sem tratamento térmico (partículas em verde) e calcinadas a 1500°C.

Nas figuras que se seguem estão representadas as micrografias obtidas por SEM das amostras em verde (sem tratamento térmico).

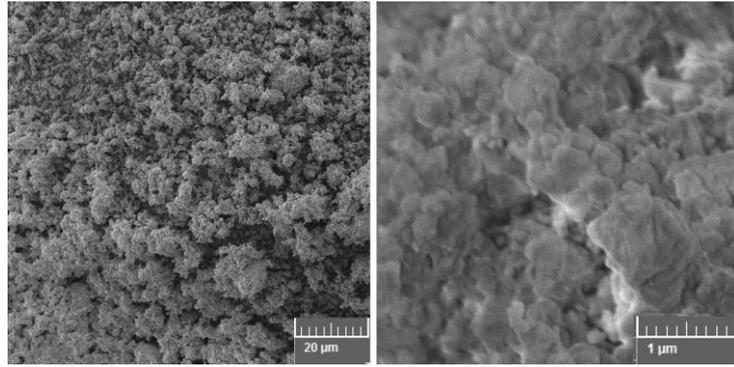


Figura 21- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra t-YSZ-15h.

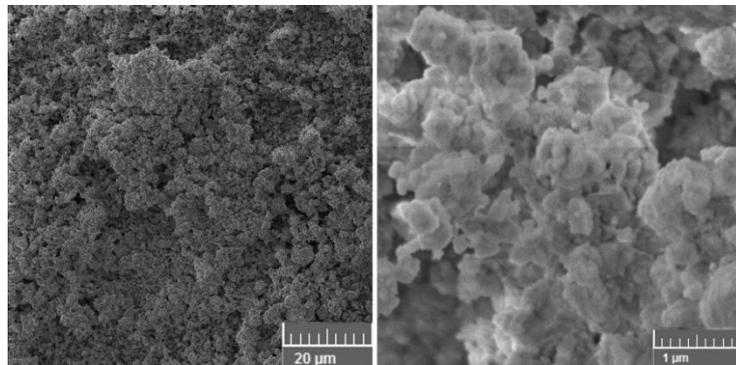


Figura 22- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-3%Al₂O₃-15h.

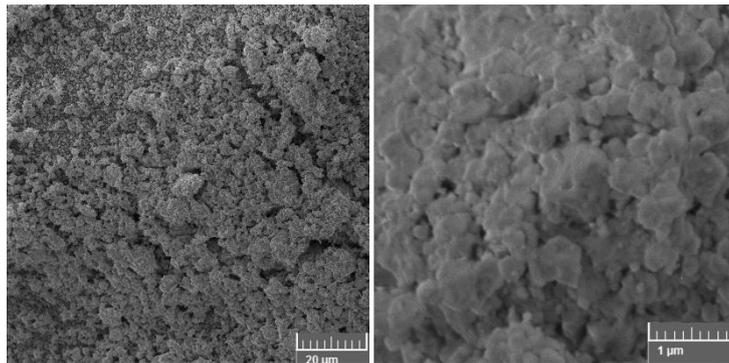


Figura 23- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-6%Al₂O₃-15h.

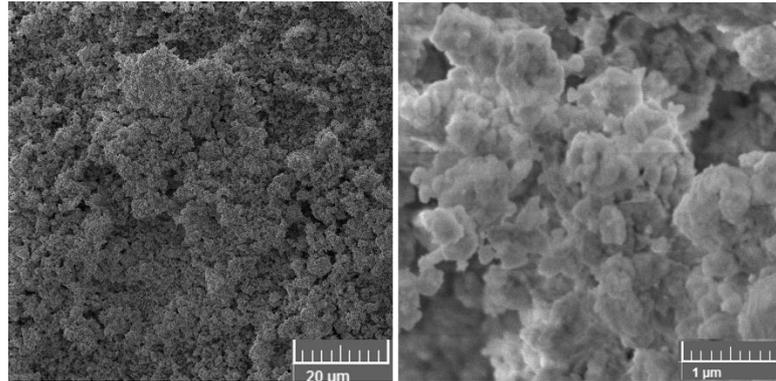


Figura 24- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-10% Al₂O₃-60h.

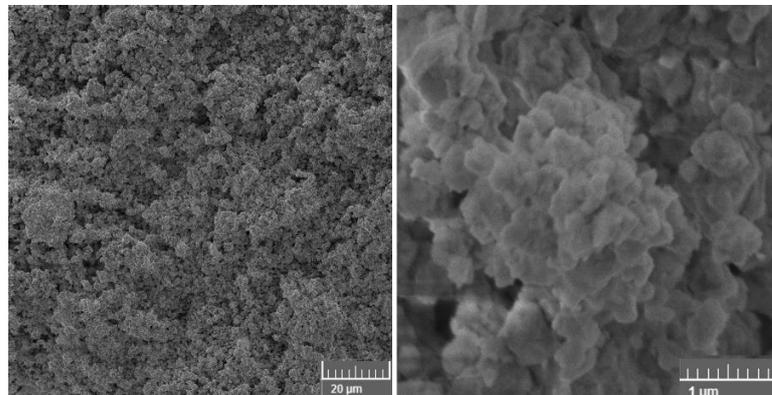


Figura 25- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-15% Al₂O₃-60h.

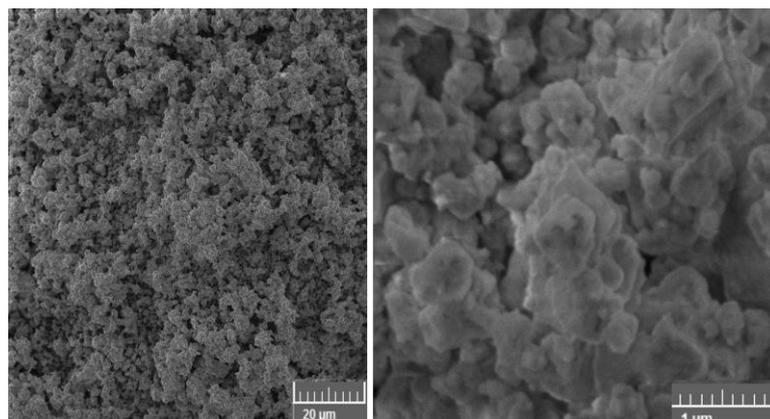


Figura 26- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-20% Al₂O₃-80h.

A partir das micrografias apresentadas é possível observar a formação de partículas aglomeradas, bem como partículas mais individualizadas. A amostra sem adição de alumina contém mais partículas individualizados que as amostras com alumina.

Nas imagens obtidas com ampliação 25000x é possível observar ainda que os grãos possuem dimensões semelhantes. Salienta-se que as colisões que ocorrem entre os pós com as bolas e a parede interna tendem a impedir aglomerações das partículas [2].

Comparando as diferentes concentrações de alumina, é possível verificar que o tamanho das partículas não parece depender da adição da alumina, sendo que essas partículas apresentam dimensões semelhantes. Isto seria de esperar uma vez que apenas se esperam mudanças no tamanho das cristalites, o que não é possível ser visualizado por SEM.

- **Estudo EDS das amostras em verde**

A técnica EDS foi aplicada com objetivo de obter informações sobre a composição química elemental das amostras, e distribuição das fases.

Os resultados obtidos por EDS das amostras sem tratamento térmico encontram-se representados na figura 27.

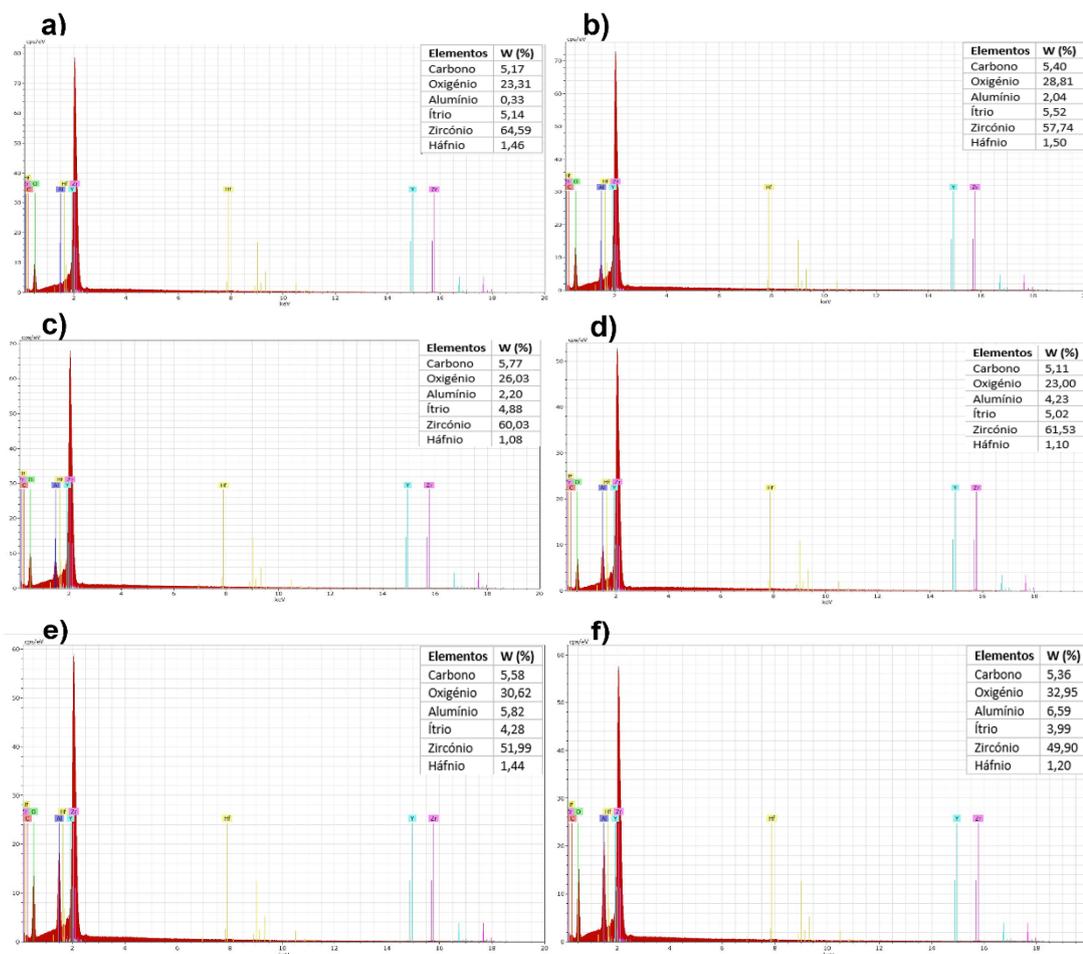


Figura 27- Imagens obtidas pela EDS das partículas: a) t-YSZ-15h, b) YSZ-3% Al₂O₃-15h, c) YSZ-6% Al₂O₃-15h, d) YSZ-10% Al₂O₃-60h, e) YSZ-15% Al₂O₃-60h e f) YSZ-20% Al₂O₃-80h.

Partindo dos resultados do EDS apresentados na figura 27, é possível verificar que os elementos como o zircônio, o alumínio e o ítrio encontram-se presentes nas amostras, o que vai de encontro com o esperado, uma vez que esses elementos estiveram presentes na síntese.

No geral, em todas as amostras foi detetado o elemento háfnio, isto deve-se ao facto de que esse elemento ser quimicamente muito similar ao zircônio, sendo muito difícil separar esses dois elementos. Nota-se que a amostra t-YSZ-15h apresenta o elemento alumínio, mesmo que em pequena quantidade. Isto pode ser resultado de alguma contaminação ocorrida durante a síntese, mais precisamente nos resíduos no moinho. A amostra com 20% de alumina apresenta uma percentagem de zircônio e ítrio mais baixa em comparação as outras amostras, no entanto a percentagem de oxigênio aumentou. Além disso, esta amostra apresenta uma quantidade de alumina superior as outras amostras, pois foi preparada com maior concentração de alumina.

Apesar de não terem sido utilizados compostos com carbono durante a síntese, é notória a presença deste e com uma percentagem elevada. Isto é devido à sua existência no ambiente e sobretudo no suporte da amostra.

A figura 28 apresenta os mapas EDS das amostras onde está representada a distribuição dos elementos.

A partir desses mapas pode verificar-se que o ítrio, o zircónio e o alumínio se encontram distribuídos de forma uniforme por toda a amostra.

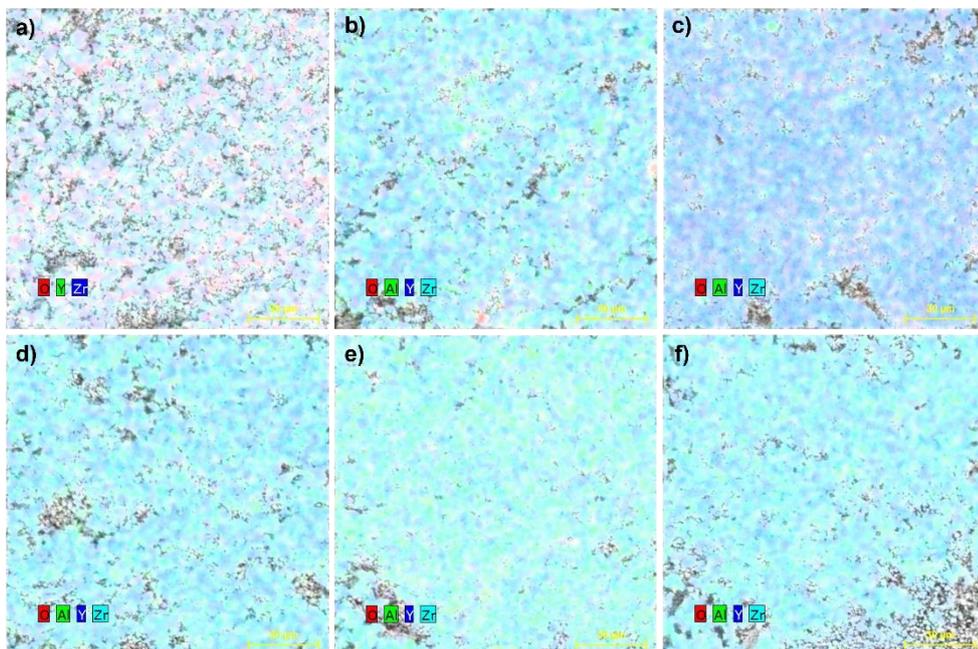


Figura 28- Mapas EDS das amostras a) t-YSZ-15h, b) YSZ-3% Al₂O₃-15h, c) YSZ-6% Al₂O₃-15h, d) YSZ-10% Al₂O₃-60h, e) YSZ-15% Al₂O₃-60h e f) YSZ-20% Al₂O₃-20h.

- **Estudo EA das amostras em verde**

A análise elemental foi realizada com a finalidade de quantificar elementos químicos resultantes de contaminações ocorridas durante a síntese. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 15.

Tabela 15- Resultados da análise elemental das amostras em verde.

Amostra	% N (w/w)	% C (w/w)	% H (w/w)	% S (w/w)
t-YSZ	0,003	0,007	0,009	≤ 100 ppm
t-YSZ_3%Al ₂ O ₃	0,005	0,123	≤ 100 ppm	≤ 100 ppm
t-YSZ_6%Al ₂ O ₃	0,005	0,114	≤ 100 ppm	≤ 100 ppm
t-YSZ_10%Al ₂ O ₃	0,004	0,108	≤ 100 ppm	≤ 100 ppm
t-YSZ_15%Al ₂ O ₃	0,006	0,185	≤ 100 ppm	≤ 100 ppm
t-YSZ_20%Al ₂ O ₃	0,004	0,103	≤ 100 ppm	≤ 100 ppm

De acordo com os resultados obtidos da análise elemental, a quantidade mássica do azoto é muito baixa em todas as amostras, sendo as suas percentagens compreendidas entre 0,003-0,006%. A quantidade do carbono é aproximadamente 0,1% em todas as amostras, exceto para a amostra t-YSZ que se encontra com uma percentagem mais baixa, rondando 0,009%. A percentagem de 0,1 % não era esperada, uma vez que não são utilizados quaisquer compostos com carbono durante a síntese. Isto pode dever-se ao facto de a moagem ser efetuada ao ar, o que se torna inevitável o aprisionamento deste elemento químico na estrutura. Além disto, o carbono pode ter sido absorvido durante a manipulação das amostras após a síntese e também durante a secagem.

Relativamente ao enxofre, a quantidade mássica desse elemento é praticamente inexistente para todas as amostras, estando abaixo do limite de deteção. Este resultado vai ao encontro com o esperado, dado que nenhum composto com esse elemento químico foi utilizado durante a síntese. Tal como o enxofre, a quantidade mássica do hidrogénio é praticamente nula em todas as amostras, exceto para a amostra sem alumina. No entanto a quantidade obtida nessa amostra não é muito significante.

De forma geral, concluiu-se que as quantidades obtidas nos elementos químicos detetados não revelam grande significância.

5.1.1.2 Amostras calcinadas a 1500°C

- **Estudo FTIR das amostras calcinadas a 1500°C**

A técnica de FTIR foi realizada nas amostras obtidas por moagem e após a sinterização a 1500°C. Os espectros adquiridos encontram-se representadas na figura 29. Através desses espectros é possível avaliar a influência das diferentes concentrações de alumina na matriz da zircônia. Salienta-se que por se tratar de compostos inorgânicos, os espectros apresentam maior quantidade de picos entre 2000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

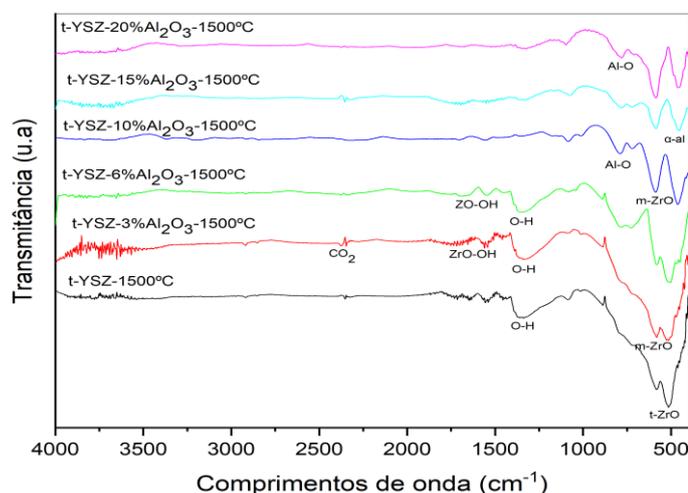


Figura 29- Espectros FTIR adquiridos para as amostras após a calcinação a 1500°C.

Partindo dos resultados da figura 29, é possível observar que os espectros apresentam uma progressão das fases presentes nas amostras. Nota-se que os picos das fases características se desenvolvem ao longo dos espectros das amostras, onde a intensidade dos mesmos é variada. Observam-se picos mais intensos, localizados entre 1544-1685 cm^{-1} que correspondem à ligação ZrO-OH, comum a todas as amostras [106,107]. É possível verificar ainda um pico mais largo perto dos 1337 cm^{-1} nos espectros, que é característico da vibração da deformação OH proveniente da ligação Zr-OH [106].

Por volta de 1080 cm^{-1} , identifica-se um pico, ainda que pouco intenso, característico da vibração da ligação Al-OH em todas as amostras que contém alumina na sua constituição

[108,109]. Para a amostra sem alumina, este pico corresponde á vibração da ligação ZrO-Y, dada pela sobreposição do precursor da ítria com a zircónia [108,109].

Entre 780 e 893 cm^{-1} são identificados picos poucos intensos nas amostras com alumina, que segundo Dwivedi R *et al.* e Cavalu *et al.* [108,109] são provenientes da ligação Al-O. No caso da amostra sem alumina, essa região corresponde a sobreposição da ítria com a zircónia.

Nas amostras com 15% de alumina e 20% de alumina é detetado um pico pouco intenso aproximadamente aos 460 cm^{-1} , que segundo Chandradss *et al.* [110] corresponde á α -alumina.

Ainda perto da região 714 cm^{-1} , no espectro da amostra com 20% de alumina, verifica-se um pico que corresponde ao pico característico da c-Zr-O [109]. No entanto, analisando o espectro da ítria (Anexo A), constata-se ainda a existência de picos nesta região. Portanto, os picos que aparecem nas amostras sintetizadas podem ser resultado da sobreposição dos picos da ítria com os da alumina e zircónia.

Os picos correspondentes à fase monoclinica da zircónia estão localizadas nas regiões 721 cm^{-1} , 585 cm^{-1} e 419 cm^{-1} em todas as amostras [109,111]. Esses picos podem sofrer ainda com a contribuição da ítria, sendo que ao analisar o espectro da ítria, constata-se vários picos localizados entre os 700 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

Por volta dos 500 cm^{-1} , identifica-se um pico correspondente à fase tetragonal da zircónia [111]. No entanto, segundo Niasari *et al.* [112] esse pico pode corresponder também à fase cúbica da zircónia.

É detetado ainda em todas as amostras um pico correspondente às vibrações CO₂ perto das regiões 2500-200 cm^{-1} . Isto deve-se à atmosfera de análise. Este resultado está de acordo com a deteção do carbono observada na análise elemental.

- **Estudo de XRD das amostras calcinadas a 1500°C**

As amostras escolhidas foram calcinadas a 1500°C, tendo essa temperatura sido escolhida com base em estudos desenvolvidos anteriormente.

A Figura 30 representa os difratogramas de todas as amostras calcinadas a 1500°C. Pode verificar-se a existência de picos de zircónia na fase monoclinica e de alumina na fase trigonal, sendo que esta fase aumenta notoriamente com a concentração de alumina nas amostras. Os picos maiores e com maior intensidade corresponde a fase tetragonal da zircónia. Salienta-se

que os picos da fase cúbica coincidem com os picos das fases tetragonal, e não são por isso visíveis.

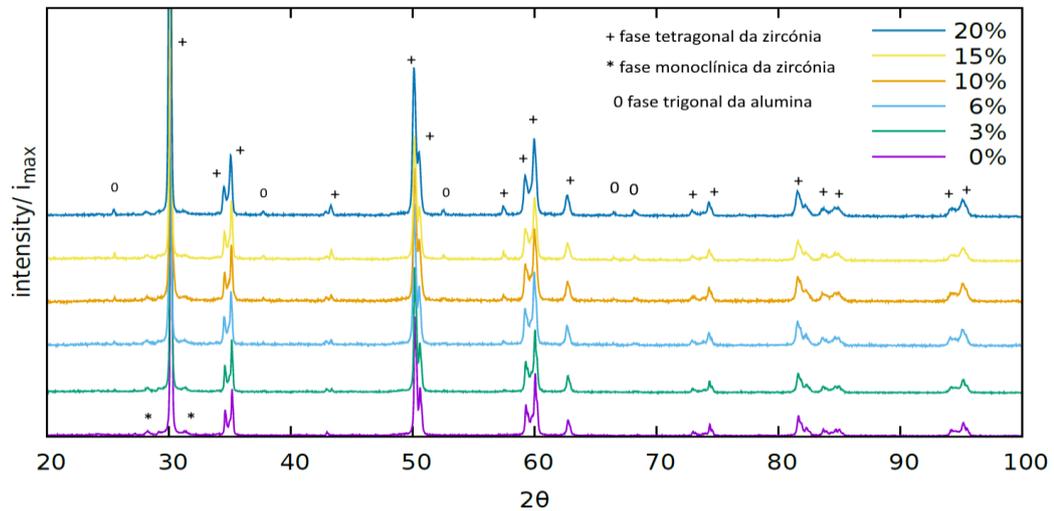


Figura 30- Difratoogramas das amostras calcinadas a 1500°C, com escala de intensidades normalizada.

A Figura 31 apresenta as fases usadas no refinamento Rietveld para a amostra com 0% de alumina. Deste modo, estas fases (tetragonal e monoclinica da zircónia) podem também ser comparadas nos difratogramas das outras amostras.

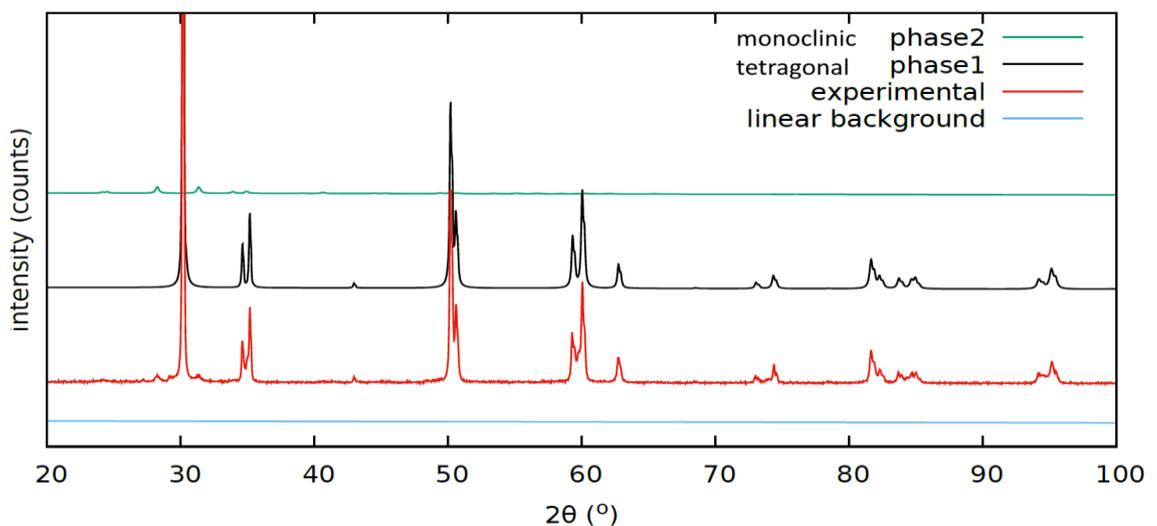


Figura 31- Contribuição das fases monoclinica e tetragonal no refinamento Rietveld da amostra t-YSZ calcinada a 1500°C.

O refinamento Rietveld conseguido em todas as amostras, está representado na Figura 32. Os ajustes foram bem conseguidos com as três fases: tetragonal e monoclinica da zircónia e trigonal da alumina (para as amostras com alumina). Realçamos novamente que os picos da fase cúbica da zircónia coincidem com os da fase tetragonal da zircónia. As fases identificadas nos difratogramas permanecem, relativamente aos das amostras sem tratamento térmico. No entanto, ocorreu um estreitamento dos picos e o aumento da intensidade dos mesmos, o que indica um aumento na cristalinidade das amostras calcinadas, o que se reflete no tamanho das cristalites.

As percentagens das fases obtidas através dos refinamentos estão apresentadas na Tabela 16. Vê-se que o tratamento térmico promove enormemente o desenvolvimento da fase tetragonal, que passou de cerca de 45% em verde para cerca de 97%. A percentagem da fase monoclinica relativamente à fase tetragonal, mantém-se praticamente constante para todas as amostras. Já a alumina não parece ser incorporada, uma vez que toda a sua percentagem mássica é detetada nos difratogramas. Só para a amostra com 20% de alumina é que parece haver incorporação. Os parâmetros de rede, e em particular o volume da célula unitária, mantém-se praticamente constantes indicando que não houve incorporação de alumina na matriz.

Os parâmetros de rede a (Å) da fase tetragonal apresentam-se na Tabela 17. Com o aumento da quantidade de alumina, as partículas de alumina distribuem-se principalmente nos contornos dos grãos, impedindo assim o crescimento da rede cristalina [113].

O volume da célula unitária da fase tetragonal aumenta ligeiramente quando comparado com o da amostra com 0% de alumina, exceto para a amostra com 6% de alumina. Este comportamento sugere que esta variação com a alumina não se deve só à influência do raio iónico no volume da célula unitária, tal como verificado noutros sistemas, por exemplo em óxidos de ferro [114], onde foi concluído que existe uma variação dos ângulos entre os sítios cristalinos.

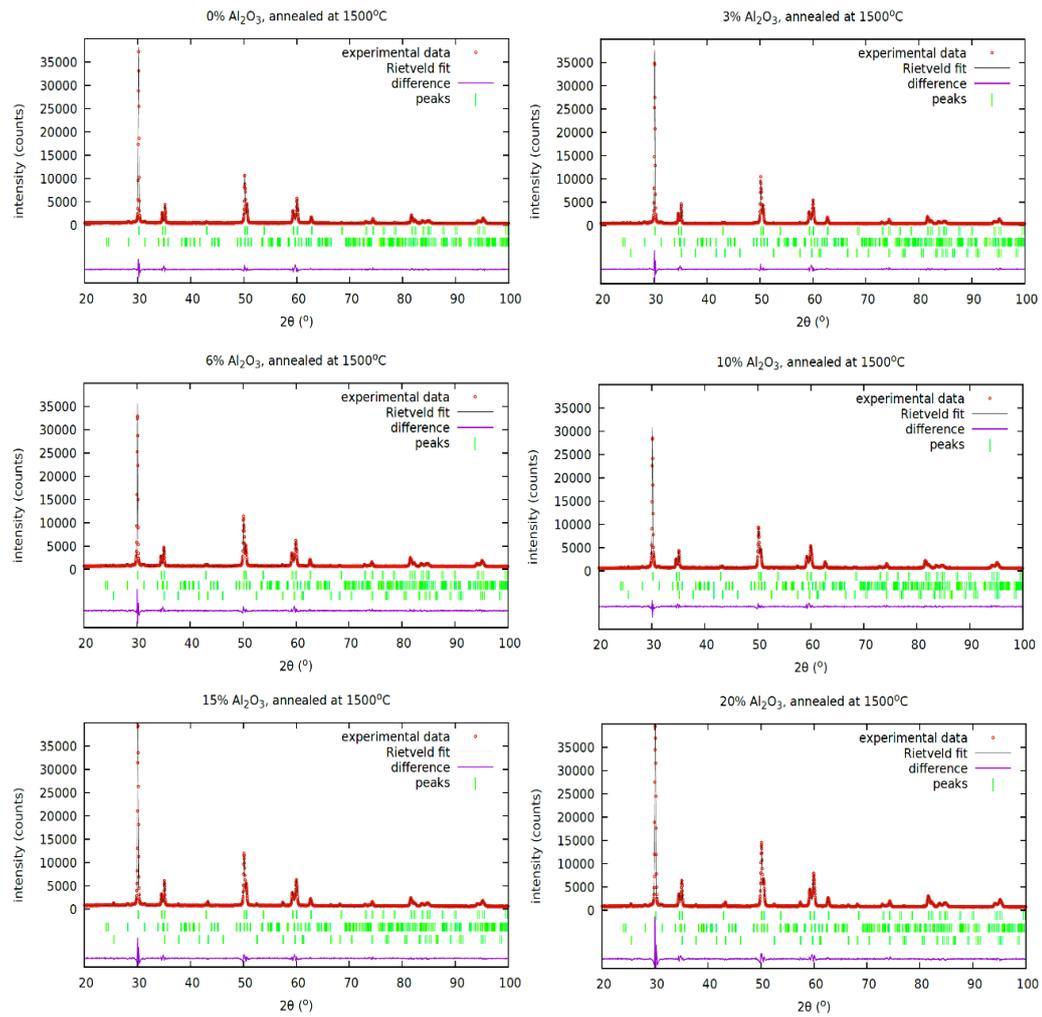


Figura 32- Representação dos difratogramas para as amostras indicadas e respectivos refinamentos de Rietveld.

Tabela 16- Percentagem das fases obtidas pelos refinamentos Rietveld para as amostras calcinadas a 1500°C.

Amostra	Fração mássica (em %) da fase		
	tetragonal	monoclínica	Al ₂ O ₃
t-3YSZ- 1500°C	96,55(1,22)	3,45(0,51)	0
t-3YSZ 3% Al ₂ O ₃ -1500°C	90,28(1,61)	4,11(0,42)	5,61(1,39)
t-3YSZ 6% Al ₂ O ₃ -1500°C	86,25(1,56)	5,15(0,44)	8,60(1,48)
t-3YSZ 10% Al ₂ O ₃ -1500°C	86,80(1,52)	3,81(0,54)	9,39(1,40)
t-3YSZ 15% Al ₂ O ₃ -1500°C	80,05(1,44)	3,96(0,41)	15,99(1,51)
t-3YSZ 20% Al ₂ O ₃ -1500°C	79,47(1,05)	3,08(0,31)	17,45(1,13)

Tabela 17- Parâmetros de rede obtidos pelos refinamentos Rietveld, para as amostras calcinadas a 1500 °C.

Amostra	Parâmetros de rede da fase tetragonal			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å) ³
t-3YSZ- 1500°C	3,604(7)	3,604(7)	5,174(12)	67,196(2)
t-3YSZ 3% Al₂O₃- 1500°C	3,604(7)	3,604(7)	5,174(12)	67,203(2)
t-3YSZ 6% Al₂O₃- 1500°C	3,604(7)	3,604(7)	5,174(11)	67,191(2)
t-3YSZ 10% Al₂O₃- 1500°C	3,605(8)	3,605(8)	5,174(14)	67,250(3)
t-3YSZ 15% Al₂O₃- 1500°C	3,605(7)	3,605(7)	5,174(13)	67,258(3)
t-3YSZ 20% Al₂O₃- 1500°C	3,606(14)	3,606(14)	5,174(2)	67,274(5)

A Tabela 18 apresenta os valores obtidos para o tamanho médio das cristalites através da fórmula de Scherrer. O tamanho médio das cristalites aumenta com o aumento da temperatura, o que corresponde ao estreitamento dos picos de difração, o que era expectável. Este resultado vai de acordo com a equação de Scherrer (equação 5), onde o tamanho das cristalites e a largura a meia altura dos picos são inversamente proporcionais.

Verifica-se que a fase monoclinica apresenta maior cristalinidade e que o tamanho médio da fase predominante (tetragonal) diminui com o aumento da concentração de alumina. J. Shi *et al.* [115] obtiveram o mesmo resultado, concluindo que a alumina impede o crescimento das cristalites devido aos iões de alumínio criarem distorções na estrutura da Y-

TZP. Realça-se que a alumina tem grande cristalinidade, sendo os seus picos estreitos, mostrando mais uma vez não se incorporar na matriz de zircónia, precipitando com o tratamento térmico.

Tabela 18- Tamanhos médios das cristalites das amostras calcinadas a 1500°C, obtidos pelo método de Scherrer.

Amostra	Fase	Tamanho das cristalites (nm)
t-3YSZ- 1500°C	Tetragonal	84,8
	Monoclínica	175,6
t-3YSZ 3% Al₂O₃- 1500°C	Tetragonal	80,5
	Monoclínica	170,9
	Alumina	48,4
t-3YSZ 6% Al₂O₃- 1500°C	Tetragonal	78,9
	Monoclínica	139,8
	Alumina	49,0
t-3YSZ 10% Al₂O₃- 1500°C	Tetragonal	50,1
	Monoclínica	99,6
	Alumina	43,4
t-3YSZ 15% Al₂O₃- 1500°C	Tetragonal	65,1
	Monoclínica	134,1
	Alumina	44,7
t-3YSZ 20% Al₂O₃- 1500°C	Tetragonal	64,4
	Monoclínica	129,8
	Alumina	38,1

- **Estudo SEM das amostras calcinadas a 1500°C**

As micrográficas obtidas por SEM das amostras calcinadas a 1500°C encontra-se representadas as seguintes figuras 33-38.

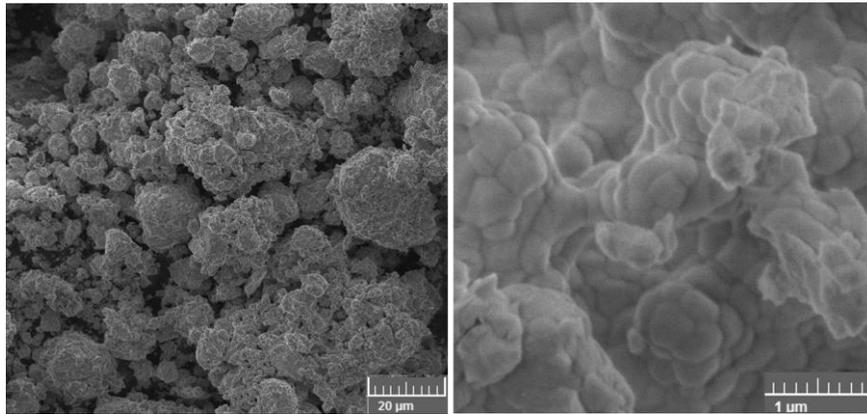


Figura 33- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra t-YSZ-15h-1500°C.

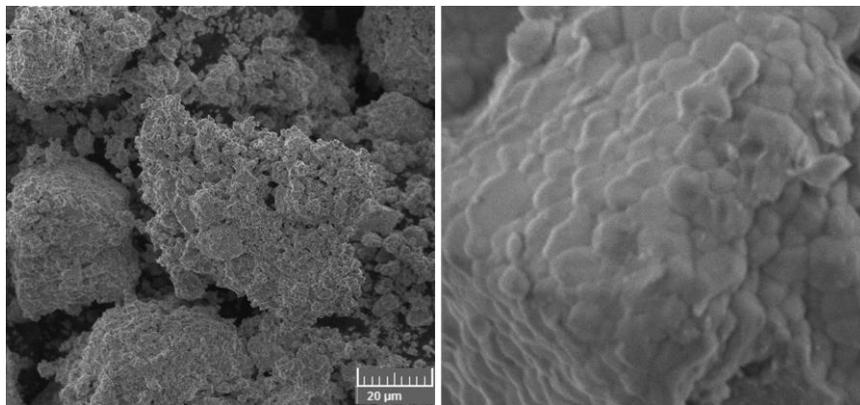


Figura 34- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-3%Al₂O₃-1500°C.

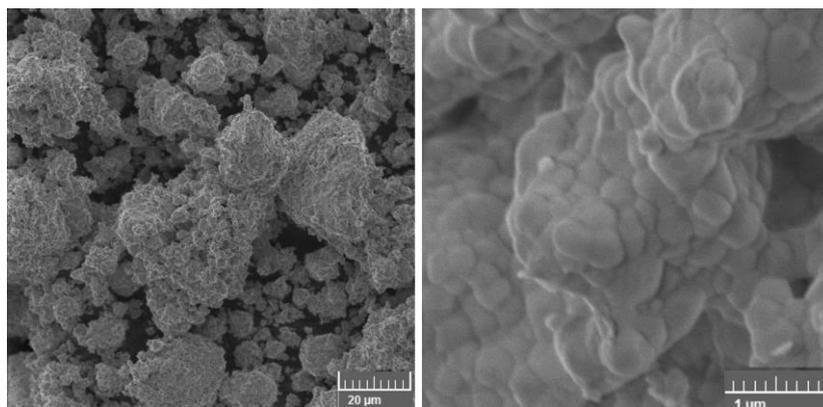


Figura 35- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-6%Al₂O₃-1500°C.

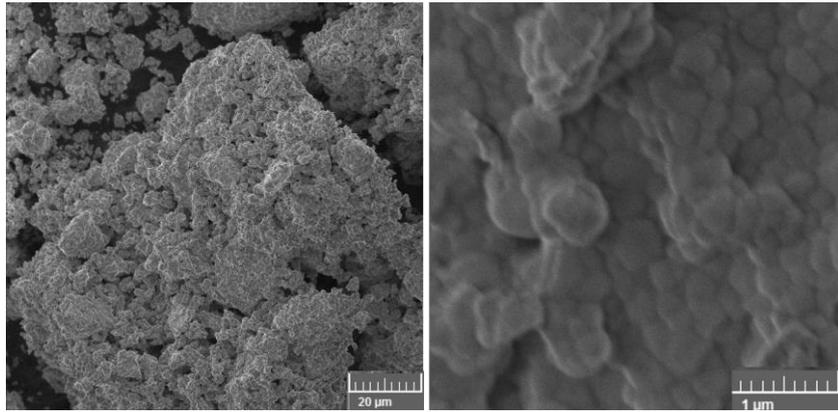


Figura 36- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-10%Al₂O₃-1500°C.

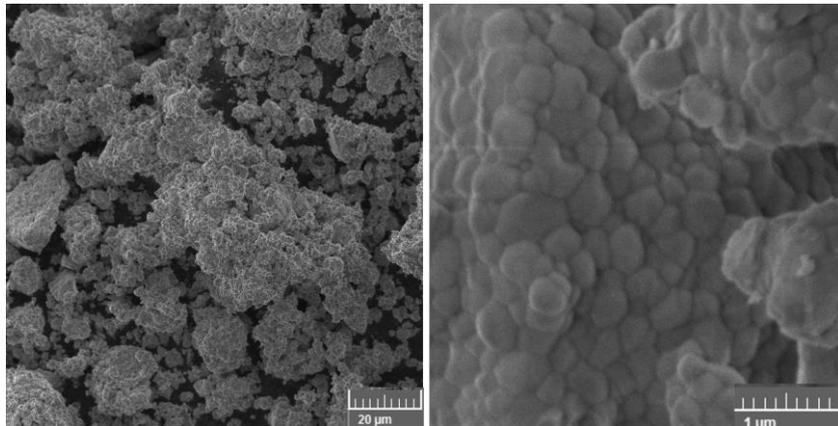


Figura 37- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-15%Al₂O₃-1500°C.

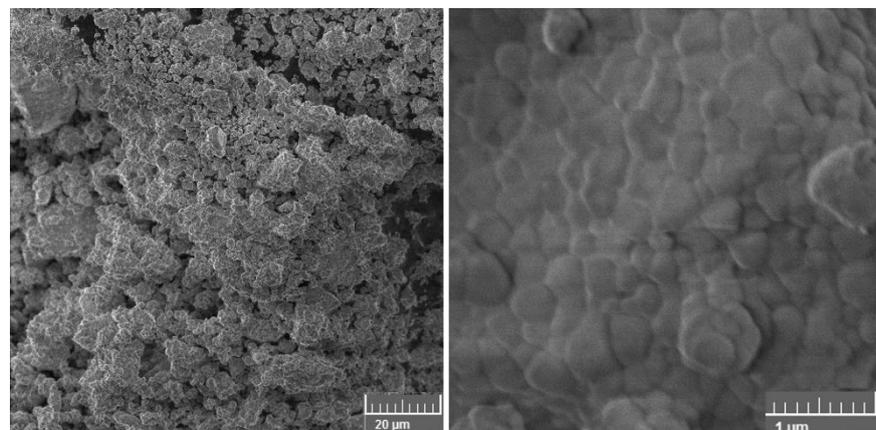


Figura 38- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 1000x (esquerda) e 25000x (direita) da amostra YSZ-20%Al₂O₃-1500°C.

Com a calcinação a 1500°C, verificam-se através das micrografias ampliadas a 1000x algumas alterações no tamanho das partículas quando comparadas com as amostras sem tratamento térmico. As amostras encontram-se mais agregadas e mais compactadas a 1500°C. Além disso, as partículas calcinadas têm dimensões maiores que as não calcinadas, o que seria de esperar uma vez que a temperatura de calcinação contribui para o aumento da agregação das partículas. A densificação dos aglomerados nas amostras em geral, conduziu a uma diminuição do volume dos pós verificada com a calcinação.

A partir das micrografias obtidas com ampliação 25000x, é possível verificar que as partículas apresentam uma forma mais arredondada.

- **Estudo EDS das amostras calcinadas a 1500°C**

Na figura 39 encontram-se apresentados os resultados das amostras calcinadas a 1500°C obtidos pela técnica de EDS.

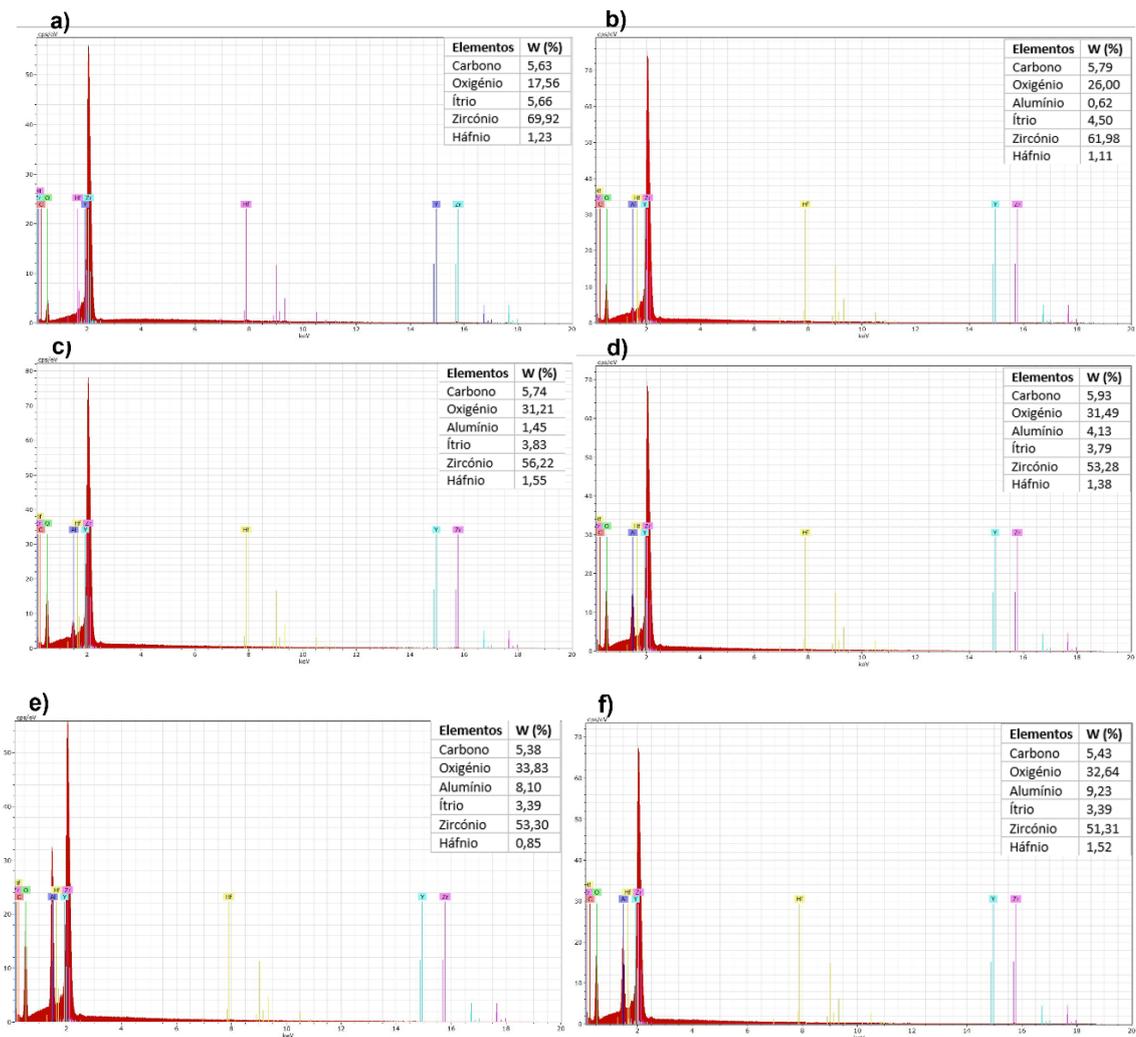


Figura 39- Imagens obtidas pela EDS das partículas: a) t-YSZ-1500°C, b) YSZ-3% Al₂O₃-1500°C, c) YSZ-6% Al₂O₃-1500°C, d) YSZ-10% Al₂O₃-1500°C, e) YSZ-15% Al₂O₃-1500°C e f) YSZ-20% Al₂O₃-1500°C.

Igualmente ao observado nas amostras em verde, o alumínio, o ítrio e o zircônio encontra-se presentes nas amostras. Neste caso, contrariamente ao observado na amostra t-YSZ-15h sem tratamento térmico, o alumínio não se encontra presente nessa amostra depois da calcinação. A amostra com 20% de alumina continua apresentando maior quantidade de alumínio, o que seria de esperar, visto que contém maior quantidade de alumina na sua constituição.

Na figura 40 estão representados os mapas das amostras após a calcinação das mesmas. Verifica-se que mesmo após a calcinação, o ítrio, o zircônio e o alumínio encontra-se distribuídas de forma uniforme por todas as amostras.

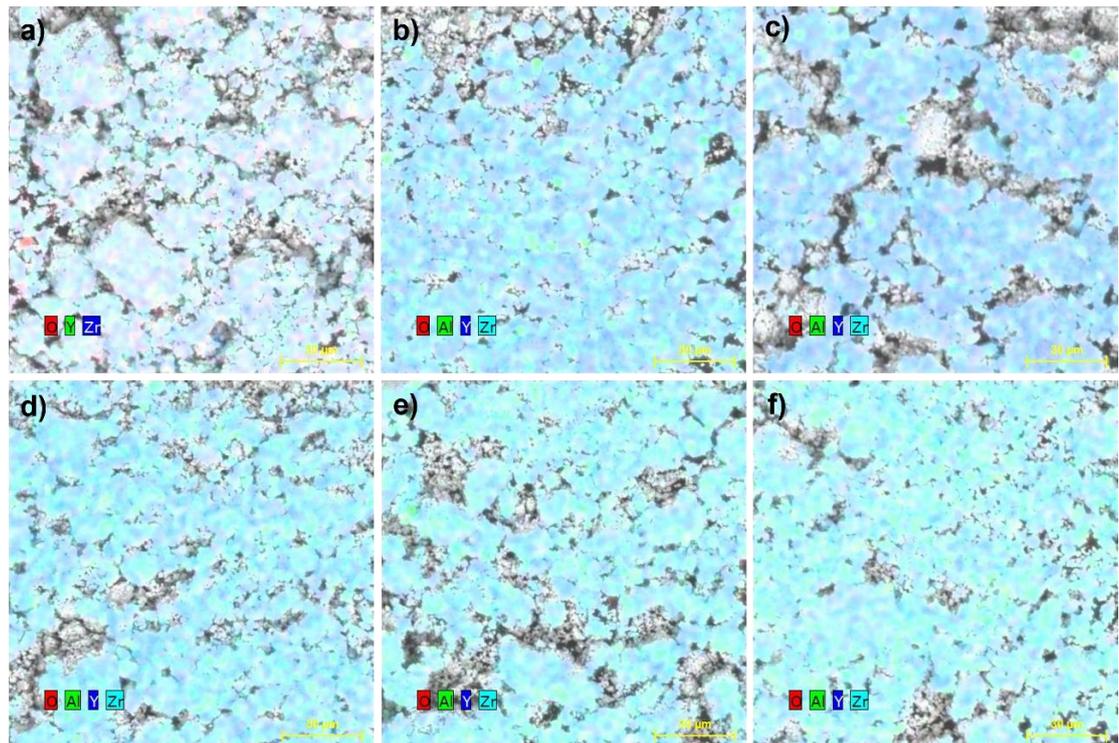


Figura 40- Mapas EDS das amostras a) t-YSZ-1500°C, b) YSZ-3%Al₂O₃-1500°C, c) YSZ-6%Al₂O₃-1500°C, d) YSZ-10%Al₂O₃-1500°C, e) YSZ-15%Al₂O₃-1500°C e f) YSZ-20%Al₂O₃-1500°C.

- **Estudo AE das amostras calcinadas a 1500°C**

A análise elemental para o N, C, H e S, também foi realizada para as amostras sintetizadas pelo método de moagem de alta energia e depois da calcinação a 1500°C. Em comparação as amostras em verde, nenhum desses elementos químicos foi detetado nas amostras depois da calcinação. Isto deve-se à ocorrência de decomposição e volatilização desses elementos pelo efeito das temperaturas elevadas.

5.1.2 Compósitos na forma de compactos densos sem envelhecimento

- **Estudo XRD das amostras compactadas**

O XRD foi ainda realizado em amostras compactadas e posteriormente calcinadas a 1500°C. Na Figura 41 representam-se os difratogramas dos compactos recozidos a 1500°C e na Figura 42 os refinamentos Rietveld desses difratogramas. As fases identificadas nos

difratogramas representados na figura 41 permanecem, respetivamente aos dos pós calcinadas a 1500°C, mas os picos da fase cúbica da zircónia aparecem desviados para menores ângulos, e por isso conseguem-se distinguir dos picos da fase tetragonal. Os refinamentos foram feitos com as fases tetragonal, cúbica e monoclinica da zircónia e com a trigonal da alumina.

Em relação aos difratogramas obtidos para os pós recozidos a 1500°C foram detetados novos picos referentes á fase monoclinica da zircónia a partir da amostra com 3% de alumina. A fase cristalina tetragonal continua sendo a fase predominante em todas as amostras compactadas, como se pode ver pelo estreitamento dos picos e pela sua intensidade que varia de amostra para amostra. A fase cúbica que é agora notória por ter os picos desviados, tem picos pouco intensos e muito largos.

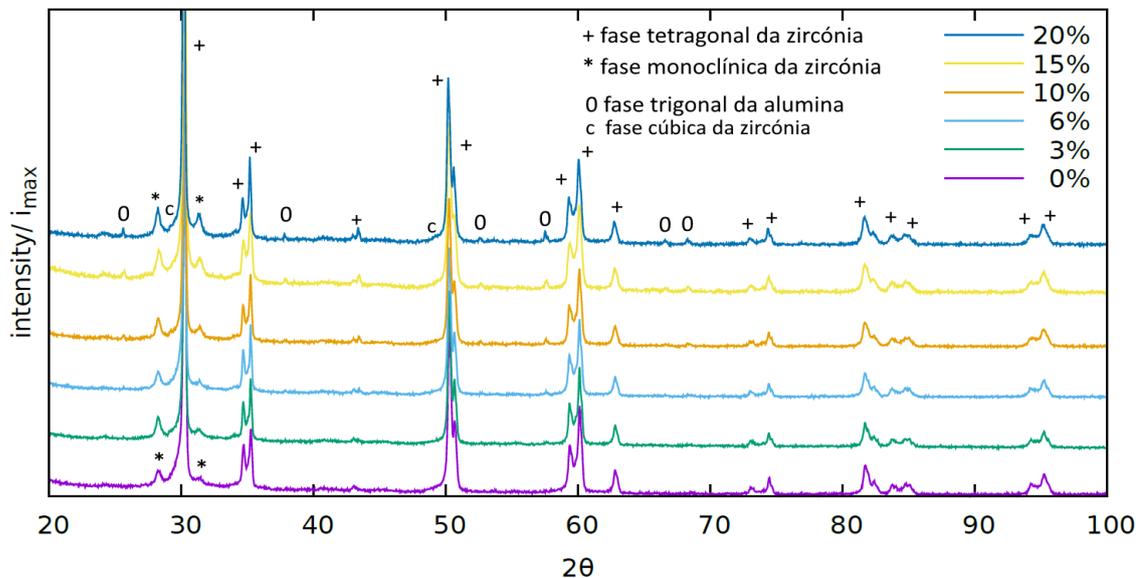


Figura 41- Difratogramas das amostras compactadas e calcinadas a 1500°C, com escala de intensidades normalizadas.

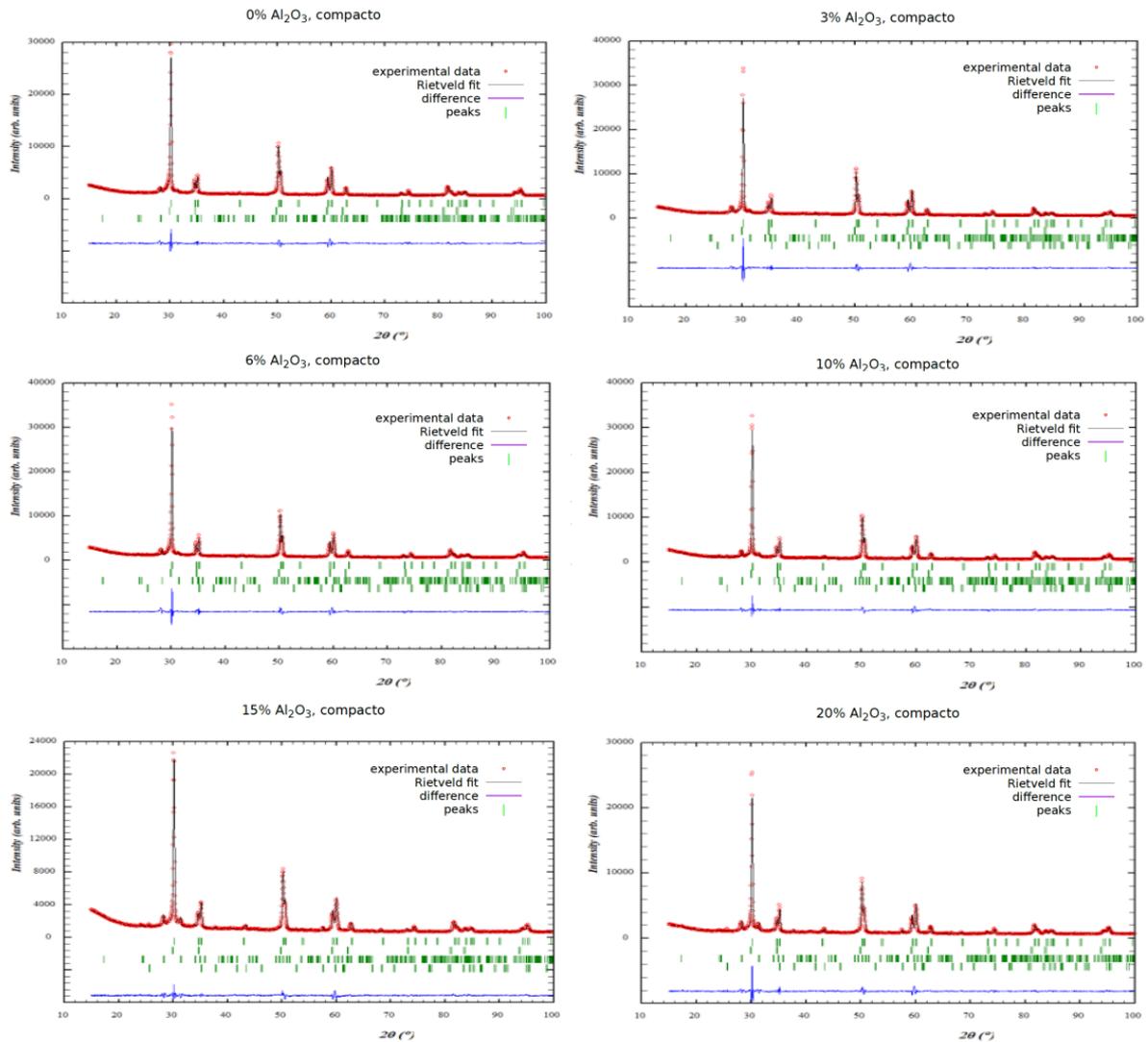


Figura 42- Difratomogramas e refinamentos Rietveld das amostras compactadas e recozidas a 1500°C. A sequência dos picos refinados (traços verticais) é a seguinte: fase tetragonal, cúbica, monoclinica da zircónia e trigonal da alumina.

Os resultados dos refinamentos para a percentagem de cada fase, apresentam-se na Tabela 19. Comparando com os resultados para as amostras em pó calcinadas a 1500°C, vê-se que a compactação promove a formação da fase monoclinica a partir de 3% Al₂O₃, como se pode observar pelos difratogramas representados na figura 42. A percentagem da fase monoclinica aumenta. A alumina não se incorpora na matriz de zircónia, sendo isso notório para as amostras de 3% e 6% de Al₂O₃.

Na Tabela 20 apresentam-se os parâmetros de rede para a fase tetragonal da zircónia, que é a maioritária. Para as outras fases não se apresentam esses parâmetros porque os erros são muito grandes.

O volume da célula unitária da fase tetragonal apresenta a mesma grandeza para as amostras com alumina, quando comparadas com a amostra com 0% de alumina. Isto indica não haver incorporação de alumina na matriz de zircónia.

De notar que no geral, os parâmetros de rede são muito próximos dos alcançados para os pós calcinados a 1500°C.

Os outros resultados gerais obtidos para os pós recozidos também se verificam para os compactos.

Tabela 19- Percentagem de cada fase obtida através dos refinamentos Rietveld para as amostras compactadas e calcinadas a 1500°C.

Amostra	Fração mássica (em %) da fase			
	tetragonal	cúbica	monoclínica	Al ₂ O ₃
t-3YSZ-1500°C	62,88(1,56)	28,18(1,47)	8,93(1,81)	0
t-3YSZ 3% Al₂O₃-1500°C	52,77(2,74)	28,18(2,21)	15,27(4,79)	3,78(0,92)
t-3YSZ 6% Al₂O₃-1500°C	59,76(2,91)	22,05(1,68)	11,88(4,34)	6,32(1,10)
t-3YSZ 10% Al₂O₃-1500°C	48,46(4,23)	32,30(8,56)	10,64(3,09)	8,60(1,34)
t-3YSZ 15% Al₂O₃-1500°C	39,56(2,29)	40,84(5,74)	8,25(2,17)	11,34(1,17)
t-3YSZ 20% Al₂O₃-1500°C	48,44(1,41)	25,51(2,00)	8,78(1,36)	17,27(1,57)

Tabela 20- Parâmetros de rede da fase tetragonal da zircónia obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras compactadas e calcinadas a 1500°C.

Amostra	Parâmetros de rede da fase tetragonal			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
t-3YSZ-1500°C	3,606(13)	3,606(13)	5,176(2)	67,286(4)
t-3YSZ 3% Al₂O₃ – 1500°C	3,605(13)	3,605(13)	5,175(2)	67,239(4)
t-3YSZ 6% Al₂O₃- 1500°C	3,606(16)	3,6062(16)	5,176(2)	67,322(5)
t-3YSZ 10% Al₂O₃- 1500°C	3,606(14)	3,607(14)	5,176(2)	67,348(5)
t-3YSZ 15% Al₂O₃- 1500°C	3,606(13)	3,606(13)	5,176(20)	67,320(4)
t-3YSZ 20% Al₂O₃- 1500°C	3.606(13)	3.606(13)	5.175(2)	67.282(4)

Na Tabela 21 apresentam-se os valores médios obtidos para as cristalites, usando a fórmula de Scherrer. Os mesmos resultados gerais que foram obtidos nos pós calcinados, são também aqui obtidos. Verifica-se que a fase cúbica da zircónia tem cristalites bastante pequenas, de acordo com a grande largura dos picos.

Tabela 21-Tamanhos médios das cristalites das amostras compactadas e calcinadas a 1500°C, obtidos pelo método de Scherrer.

Amostra	Fase	Tamanho das cristalites (nm)
t-3YSZ-1500°C	Tetragonal	56,1
	Monoclínica	141,2
t-3YSZ 3% Al₂O₃ – 1500°C	Tetragonal	35,7
	Monoclínica	111,7
	Cúbica	5,2
	Alumina	181,2
t-3YSZ 6% Al₂O₃- 1500°C	Tetragonal	34,8
	Monoclínica	126,0
	Cúbica	4,8
	Alumina	190,1
t-3YSZ 10% Al₂O₃- 1500°C	Tetragonal	32,5
	Monoclínica	96,9
	Cúbica	5,7
	Alumina	178,5
t-3YSZ 15% Al₂O₃- 1500°C	Tetragonal	20,1
	Monoclínica	54,2
	Cúbica	4,9
	Alumina	187,3
t-3YSZ 20% Al₂O₃- 1500°C	Tetragonal	27,7
	Monoclínica	72,4
	Cúbica	5,7
	Alumina	192,4

- **Estudo da microdureza de Vickers das amostras compactadas**

As pastilhas preparadas com os compósitos obtidos a partir do método de moagem foram ainda submetidas ao teste de microdureza de Vickers. Esse teste foi realizado a fim de estudar o efeito da adição da alumina à matriz da zircónia. Os resultados do teste de microdureza encontram-se apresentados na tabela 22.

Tabela 22- Resultados do teste de microdureza de Vickers dos compactos sinterizados a 1500°C.

Amostras	Microdureza de Vickers (GPa)
t-YSZ-1500°C-SE	8,2 ± 0,1
t-YSZ-3%Al ₂ O ₃ -1500°C-SE	10,5 ± 0,1
t-YSZ-6%Al ₂ O ₃ -1500°C-SE	10,6 ± 0,2
t-YSZ-10%Al ₂ O ₃ -1500°C-SE	10,3 ± 0,1
t-YSZ-15%Al ₂ O ₃ -1500°C-SE	7,6 ± 0,2
t-YSZ-20%Al ₂ O ₃ -1500°C-SE	6,3 ± 0,1

A partir dos resultados presentes na tabela 22 é possível observar que as amostras t-YSZ-3%Al₂O₃-1500°C-SE, t-YSZ-6%Al₂O₃-1500°C-SE e t-YSZ-10%Al₂O₃-1500°C-SE obtiveram a maior dureza que a amostra sem alumina, o que seria de esperar uma vez que a alumina tem uma dureza superior à da zircónia. Nota-se que os valores obtidos para a microdureza são semelhantes.

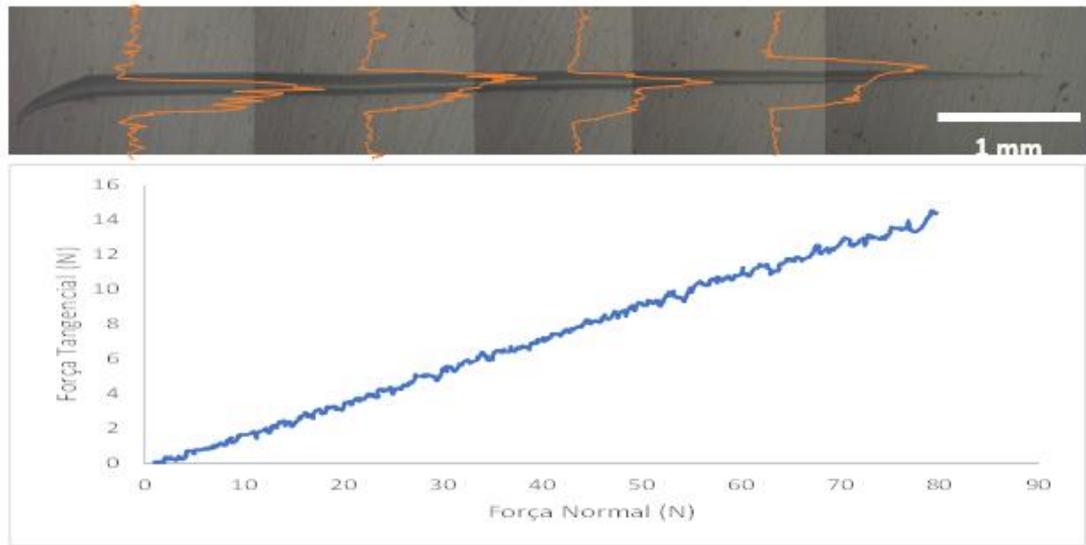
As amostras t-YSZ-20%Al₂O₃-1500°C-SE e t-YSZ-15%Al₂O₃-1500°C-SE apresentam menor dureza, em comparação com as restantes amostras. Pelo facto da alumina ser mais dura que a zirconia, era esperado que essas amostras fossem mais duras, sendo que estas apresentam maior quantidade de alumina. Assim sendo, pode-se concluir que a partir de 15% de alumina, a presença deste compósito conduz a um menor grau de agregação entre as fases.

Segundo a literatura, o valor da dureza para o esmalte dos dentes é aproximadamente 3,6 GPa [116]. As amostras apresentam valores de microdureza superiores ao esmalte dos dentes. Este efeito de maior dureza é ótima em termos biomecânicos, sendo que superam a resistência a abrasão (têm uma ótima resistência) em relação ao esmalte. Sendo assim, o que interessa ver a estabilidade química e a tenacidade do material.

- **Estudo do teste de riscagem**

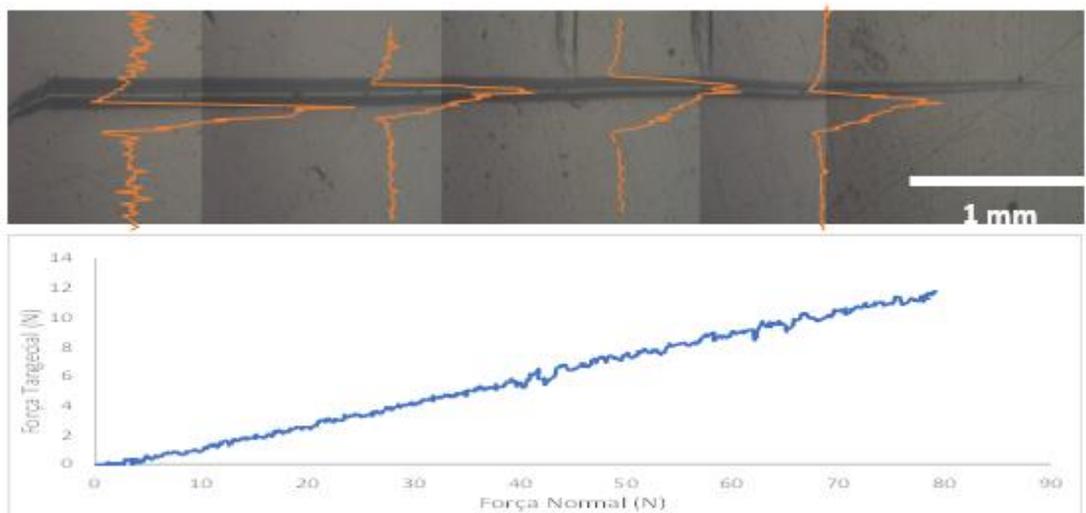
As pastilhas recozidas a 1500°C foram ainda submetidas ao teste de riscagem, a fim de se analisar a tenacidade à fratura e a resistência à abrasão do material com a adição da alumina.

Nas figuras 43-48 encontram-se representados os resultados referentes ao teste de riscagem das pastilhas antes do envelhecimento. Para cada amostra, apresenta-se um gráfico do coeficiente de atrito ao longo do risco e quatro perfis de profundidade.



a) t-YSZ-1500°C-SE

Figura 43- Gráfico obtido pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem da amostra T-YSZ-1500°C-SE antes do envelhecimento.



b) t-YSZ-3%Al₂O₃-1500°C-SE

Figura 44- Gráfico obtido pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem da amostra t-YSZ-3%Al₂O₃-1500°C-SE antes do envelhecimento.

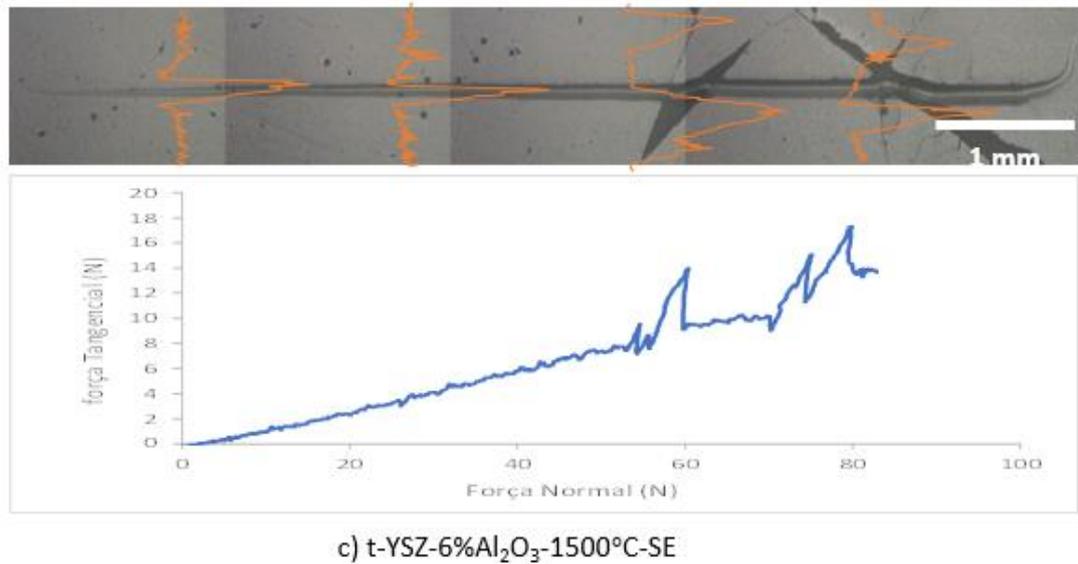


Figura 45- Gráfico obtido pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem da amostra t-YSZ-6%Al₂O₃-1500°C-SE antes do envelhecimento.

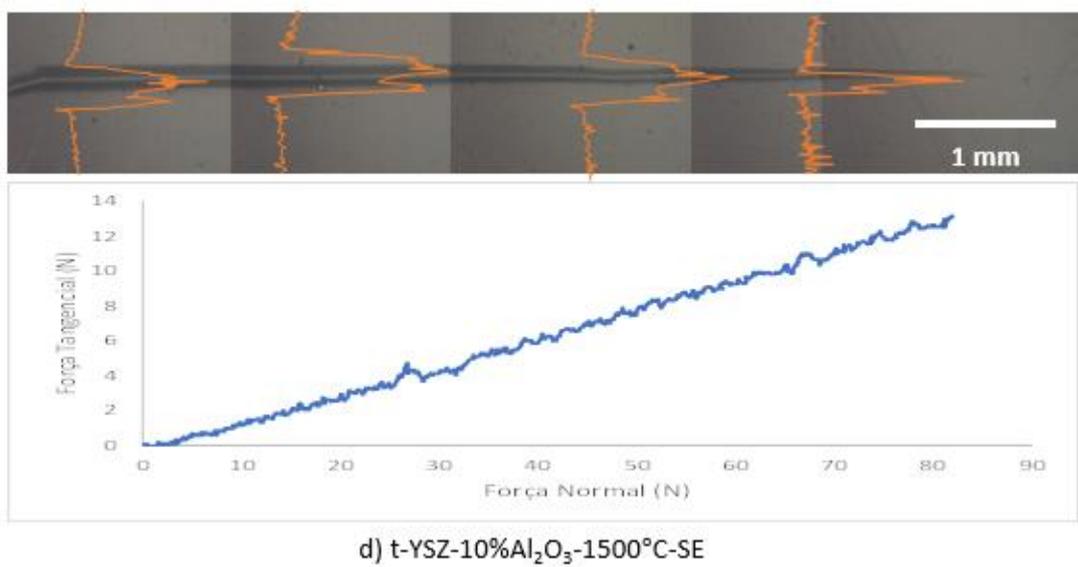
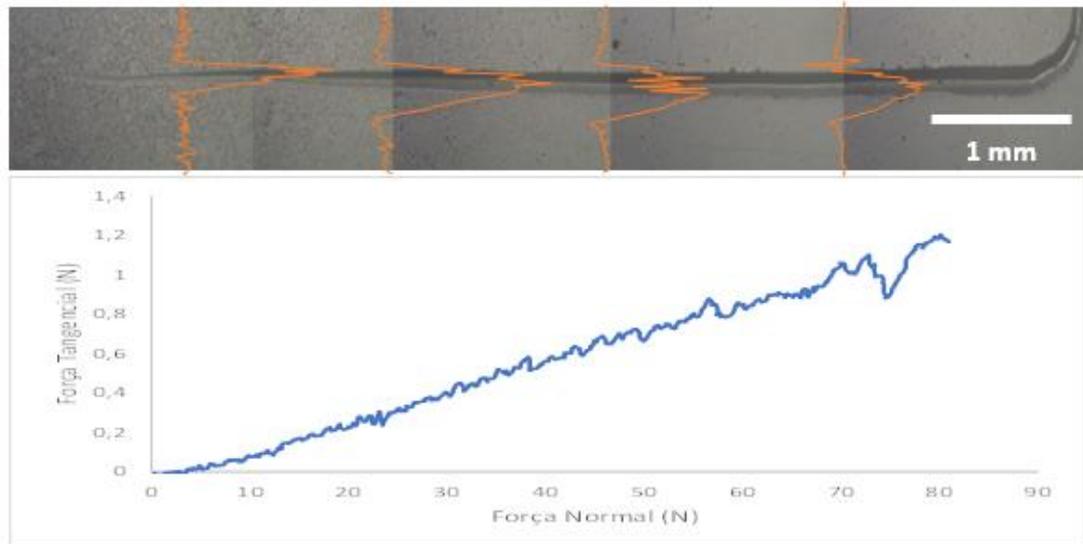
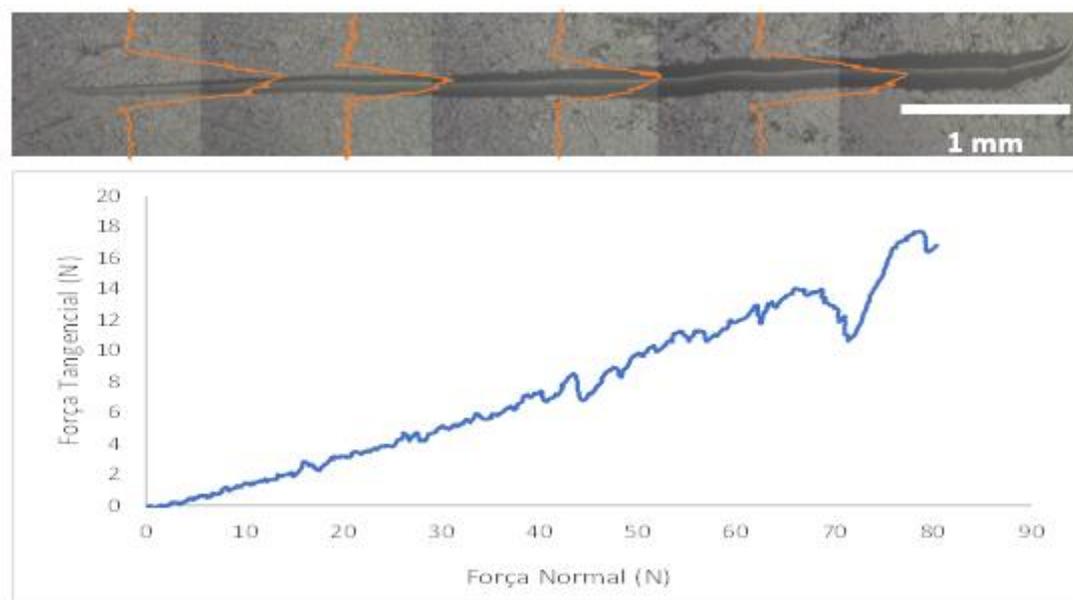


Figura 46- Gráfico obtido pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem da amostra t-YSZ-10%Al₂O₃-1500°C-SE antes do envelhecimento.



e) t-YSZ-15%Al₂O₃-1500°C-SE

Figura 47- Gráfico obtido pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem da amostra t-YSZ-15%Al₂O₃-1500°C-SE antes do envelhecimento.



f) t-YSZ-20%Al₂O₃-1500°C-SE

Figura 48- Gráfico obtido pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem da amostra t-YSZ-3%Al₂O₃-1500°C-SE antes do envelhecimento.

De acordo com os resultados obtidos pelo teste de riscagem, a amostra que apresenta menor tenacidade à fratura é a amostra t-YSZ-6%Al₂O₃-1500°C, sendo que ao observar os gráficos da força tangencial em função da força normal, verifica-se que nessa amostra a oscilação é maior e começa mais cedo em comparação com as restantes amostras. Vale a pena

ressaltar que uma maior oscilação conduz a uma menor tenacidade à fratura do material. O fato da amostra ter partido, e isso também resultar em maiores oscilações no gráfico, pode ser resultante da pastilha ser demasiado fina, e por isso os resultados obtidos não são muito fidedignos. Por outro lado, as amostras t-YSZ -1500°C e t-YSZ-3%Al₂O₃-1500°C apresentam maior tenacidade à fratura, uma vez que a descontinuidade no gráfico é praticamente nula, permanecendo linear. Quanto maior a linearidade da força tangencial em relação a normal maior é a tenacidade à fratura. Comparando ainda as figuras 47 e 48 é possível verificar através do gráfico que a amostra com 15% de alumina apresenta maior tenacidade à fratura.

Relativamente aos perfis de risco, é possível verificar que a amostra t-YSZ-1500°C apresenta maior profundidade de risco, o que significa que é a amostra menos dura. Conclui-se ainda que a amostra t-YSZ-6%Al₂O₃-1500°C sofreu maior arrancamentos laterais, o que confirma a menor tenacidade. As amostras com 15% e 20% de alumina também apresentam uma menor tenacidade a fratura. Este resultado vai de acordo com o teste de microdureza, onde estas amostras foram as que apresentaram uma menor dureza.

Há ainda a ressaltar que todos os perfis de profundidade apresentam “ombros” nas bases, indicando deformações elásticas. Os materiais com maior regime de deformação elástica têm maior tenacidade até à fratura.

5.1.3 Compósitos na forma de compactos densos após envelhecimento acelerado

- **Estudo XRD das pastilhas**

Os compactos calcinados a 1500°C foram envelhecidos rapidamente como descrito no Capítulo 4.

Na Figura 49 estão representados os difratogramas destes compactos em função da concentração de alumina. Os difratogramas obtidos são muito semelhantes aos obtidos para os compactos não envelhecidos. No entanto, ocorreu uma diminuição da cristalinidade das amostras depois do envelhecimento.

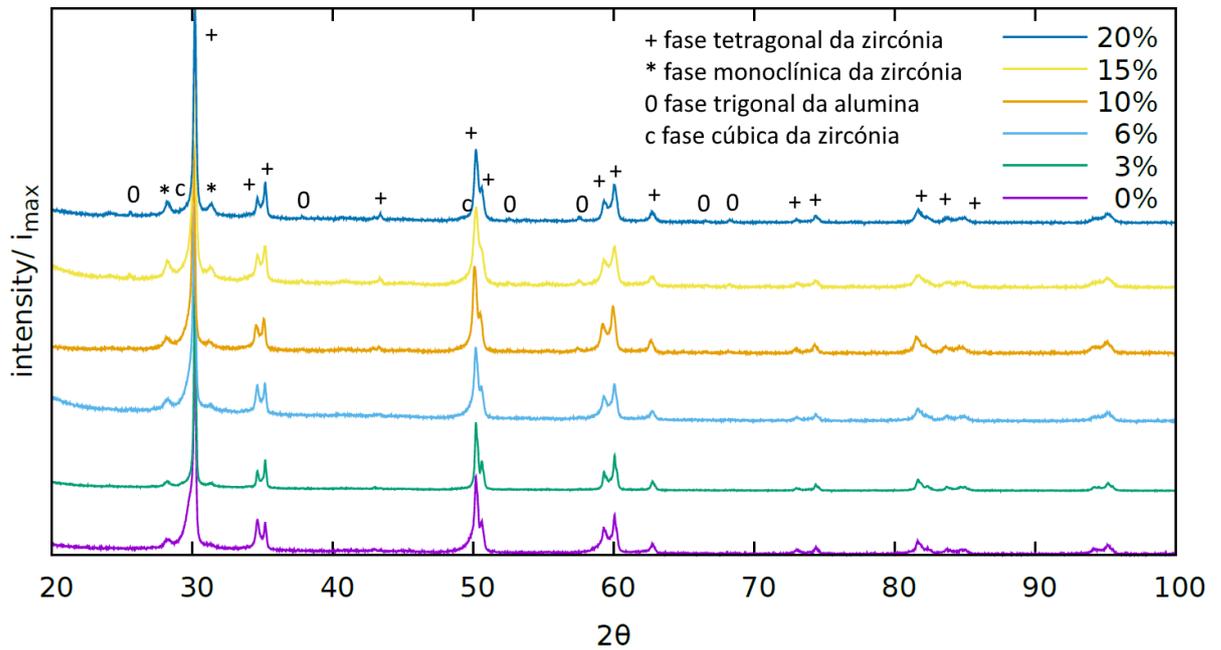


Figura 49- Difratomogramas das amostras compactadas, calcinadas a 1500°C e envelhecidas, com escala de intensidades normalizada.

A Figura 50 apresenta os refinamentos Rietveld com as fases tetragonal, cúbica e monoclinica da zircónia e trigonal de alumina. Tal como no caso dos compactos não envelhecidos, a fase cúbica foi ajustada, pois os parâmetros de rede aumentaram (os picos sofreram um desvio para o lado dos pequenos ângulos).

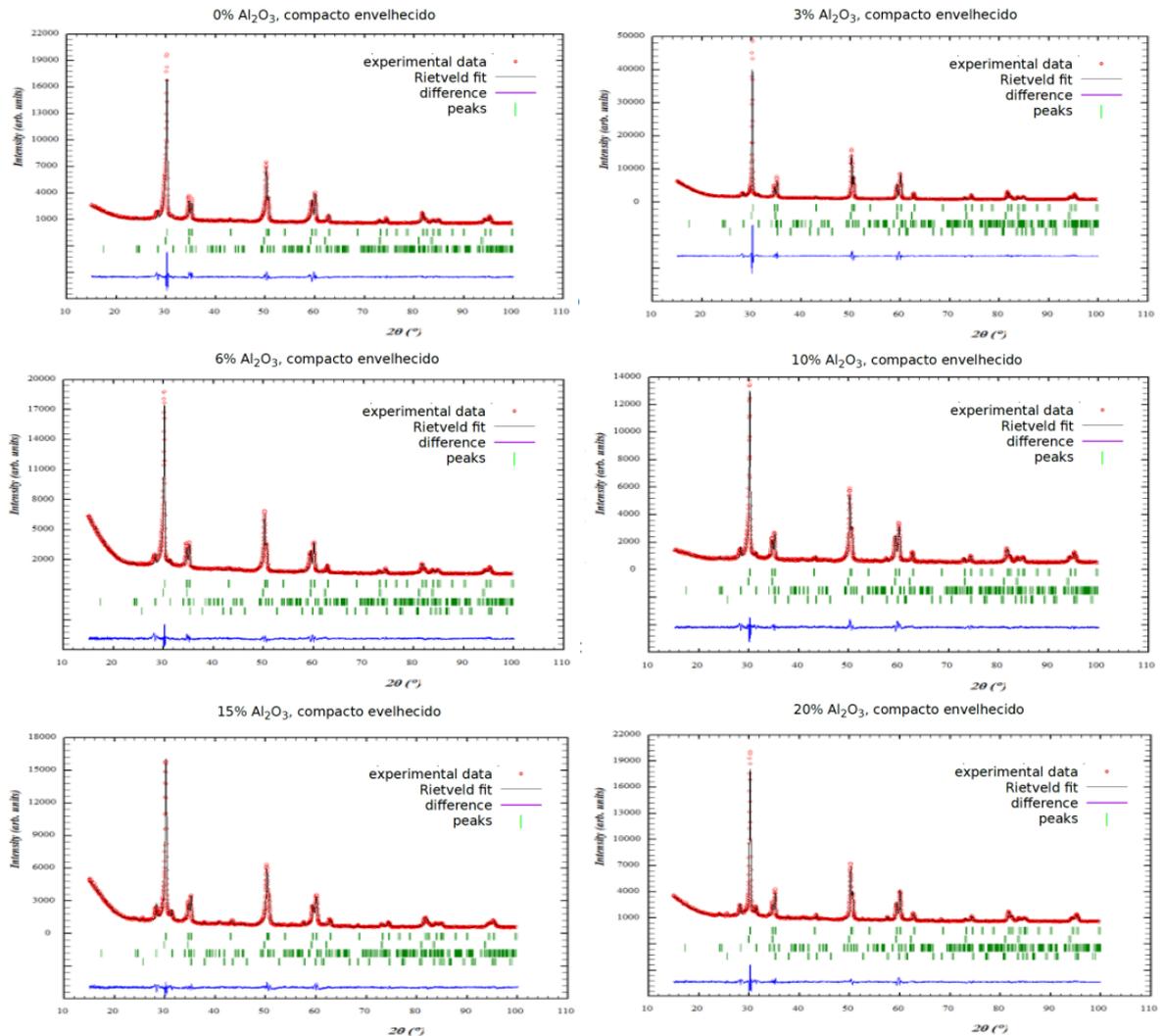


Figura 50- Difratoformas e refinamentos Rietveld das amostras indicadas. Os traços verticais referem-se às posições dos picos das fases refinadas, na seguinte sequência: tetragonal, cúbica, monoclinica da zircónia e trigonal da alumina.

Analisando os difratogramas, verifica-se que os picos são mais largos que os correspondentes para as amostras não envelhecidas, sendo resultado de uma perda de cristalinidade e diminuição do tamanho médio das cristalites.

Na Tabela 23 estão tabelados os valores obtidos para a percentagem das fases após os refinamentos. Verifica-se que, em relação aos compactos não envelhecidos, a percentagem da fase tetragonal diminui de uma maneira geral e que a fase cúbica aumenta. A alumina tem praticamente a mesma fração mássica.

A Tabela 24 apresenta os parâmetros de rede da fase principal, a tetragonal da zircónia. Podemos dizer, tal como no caso dos compactos não envelhecidos, que os parâmetros de rede, em particular o volume da célula unitária, não se alteram com a adição de alumina, o que mostra ter havido precipitação.

O tamanho médio das cristalites para cada uma das fases dos compósitos compactados e envelhecidos encontram apresentados na tabela 25. Com base nesta tabela, observa-se uma diminuição no tamanho das cristalites indicando uma diminuição da cristalinidade das amostras devido à incorporação da água.

Tabela 23- Percentagem das fases obtidas pelos refinamentos Rietveld para as amostras compactadas, calcinadas a 1500°C e envelhecidas.

Amostra	Fração mássica (em %) da fase			
	tetragonal	cúbica	monoclínica	Al ₂ O ₃
t-3YSZ- 1500°C- PE	41,61(0,96)	50,01(1,48)	8.37(1,63)	0
t-3YSZ-3% Al₂O₃-1500°C- PE	61,38(3,60)	20,30(1,70)	13.20(5,53)	5.12(1,33)
t-3YSZ 6% Al₂O₃- 1500°C- PE	44,76(1,04)	42,08(1,33)	6.76(1,13)	6.40(0,99)
t-3YSZ 10% Al₂O₃-1500°C- PE	45,26(1,09)	33,77(1,20)	12.05(1,39)	8.92(1,25)
t-3YSZ 15% Al₂O₃- 1500°C- PE	41,72(1,58)	29,17(1,58)	18.56(3,34)	10.55(1,09)
t-3YSZ 20% Al₂O₃- 1500°C- PE	39,90(1,32)	31,05(2,53)	14.06(2,02)	14.99(1,18)

Tabela 24- Parâmetros de rede da fase tetragonal da zircónia obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras compactadas, calcinadas a 1500°C e envelhecidas.

Amostra	Parâmetros de rede da fase tetragonal			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
t-3YSZ- 1500°C-PE	3,605(13)	3,605(13)	5,17520)	67,256(4)
t-3YSZ-3% Al₂O₃-1500°C- PE	3,605(12)	3,605(12)	5,175(18)	67,257(4)
t-3YSZ 6% Al₂O₃- 1500°C- PE	3,605(14)	3,605(14)	5,173(2)	67,223(5)
t-3YSZ 10% Al₂O₃- 1500°C-PE	3,606(12)	3,606(12)	5,176(20)	67,319(4)
t-3YSZ 15% Al₂O₃- 1500°C-PE	3,607(15)	3,607(15)	5,174(2)	67,319(5)
t-3YSZ 20% Al₂O₃- 1500°C-PE	3,606(12)	3,607(12)	5,176(18)	67,325(4)

Tabela 25- Tamanhos médios das cristalites de cada uma das fases, dos compósitos compactados, calcinados a 1500°C e envelhecidos, obtidos pelo método de Scherrer.

Amostra	Fase	Tamanho das cristalites (nm)
t-3YSZ- 1500°C-PE	Tetragonal	20,1
	Monoclínica	126,9
t-3YSZ-3% Al₂O₃-1500°C-PE	Tetragonal	15,2
	Monoclínica	92,9
	Cúbica	2,7
	Alumina	160,1
t-3YSZ 6% Al₂O₃-1500°C-PE	Tetragonal	13,5
	Monoclínica	116,0
	Cúbica	3,1
	Alumina	155,2
t-3YSZ 10% Al₂O₃-1500°C-PE	Tetragonal	28,4
	Monoclínica	90,5
	Cúbica	3,2
	Alumina	147,4
t-3YSZ 15% Al₂O₃-1500°C-PE	Tetragonal	10,2
	Monoclínica	52,4
	Cúbica	2,9
	Alumina	162,1
t-3YSZ 20% Al₂O₃-1500°C-PE	Tetragonal	23,0
	Monoclínica	59,0
	Cúbica	3,4
	Alumina	169,4

- **Estudo do teste de microdureza de Vickers das pastilhas**

Os resultados da microdureza de Vickers das pastilhas depois do envelhecimento encontram-se apresentadas na tabela 26.

Tabela 26- Resultados do teste de microdureza de Vickers nas pastilhas sinterizadas a 1500°C e envelhecidas.

Amostras	Microdureza de Vickers
t-YSZ-1500°C-PE	15,7 ± 0,8
t-YSZ-3% Al ₂ O ₃ -1500°C-PE	8,6 ± 0,2
t-YSZ-6% Al ₂ O ₃ -1500°C-PE	11,8 ± 0,2
t-YSZ-10% Al ₂ O ₃ -1500°C-PE	11,7 ± 0,1
t-YSZ-15% Al ₂ O ₃ -1500°C-PE	9,3 ± 0,1
t-YSZ-20% Al ₂ O ₃ -1500°C-PE	7,2 ± 0,1

Através dos resultados obtidos na tabela referente às pastilhas após o envelhecimento, é possível verificar que houve um aumento da microdureza em quase todas as amostras, principalmente na amostra t-YSZ-1500°C-PE que aumentou cerca de 5 GPa de dureza, o que não era esperado. Todavia, esse resultado pode estar relacionado com o facto do teste de microdureza ser dependente de vários fatores, como a porosidade do material, do tamanho dos grãos e da composição estrutural das amostras. O tamanho dos grãos é um dos principais fatores que condiciona a dureza de um material, sendo este sensível às variações do tamanho dos grãos. Quanto menor for o tamanho dos grãos, mais duro e resistente é o material, uma vez que as fronteiras dos grãos dificultam o movimento das deslocações, aumentando assim a resistência mecânica do material [117]. Esta teoria segue a equação Hall-Petch, que está descrita no capítulo 4.

A partir dos difratogramas das pastilhas envelhecidas, foi observado que o tamanho médio das cristalites diminuiu. Sendo assim, e baseando-se na relação Hall-Petch esperava-se que a dureza das amostras aumentasse, o que não se verificou na amostra t-YSZ-3%Al₂O₃-1500°C-PE. Como foi referido anteriormente, a microdureza é influenciada por vários fatores, sendo impossível proceder a uma comparação diretamente válida. Além disso, o valor pode ser resultado de falhas do material ocorridas durante a microdureza, o que tem uma influência negativa na resistência mecânica no material, o que conduzirá a valores incorretos de microdureza.

As amostras com 15% de alumina e 20% de alumina apresentam uma dureza menor que as amostras com 6% e 10% de alumina. Esse resultado reforça que uma quantidade mais elevada de alumina conduz a uma diminuição de agregação entre a alumina e a zircónia.

Ainda assim todos os valores de dureza obtidos foram superiores à dureza do esmalte dos dentes, presentes na literatura. Este efeito de maior dureza é ótimo em termos biomecânicos, sendo que superam a resistência a abrasão em relação ao esmalte.

- **Estudo do teste de riscagem das pastilhas envelhecidas**

Nas figuras 51-56 encontram-se representadas os gráficos da força tangencial em função da força normal e dos perfis de risco das amostras compactadas e envelhecidas.

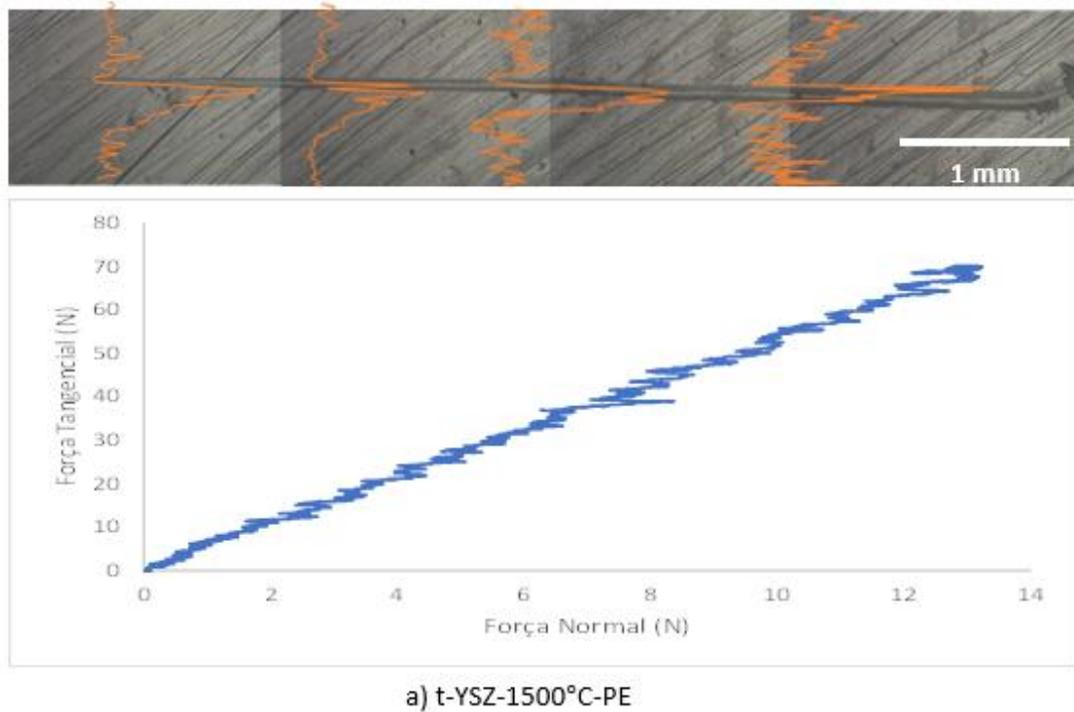


Figura 51- Resultados dos gráficos obtidos pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem SEM da amostra t-YSZ-1500°C-PE depois do envelhecimento.

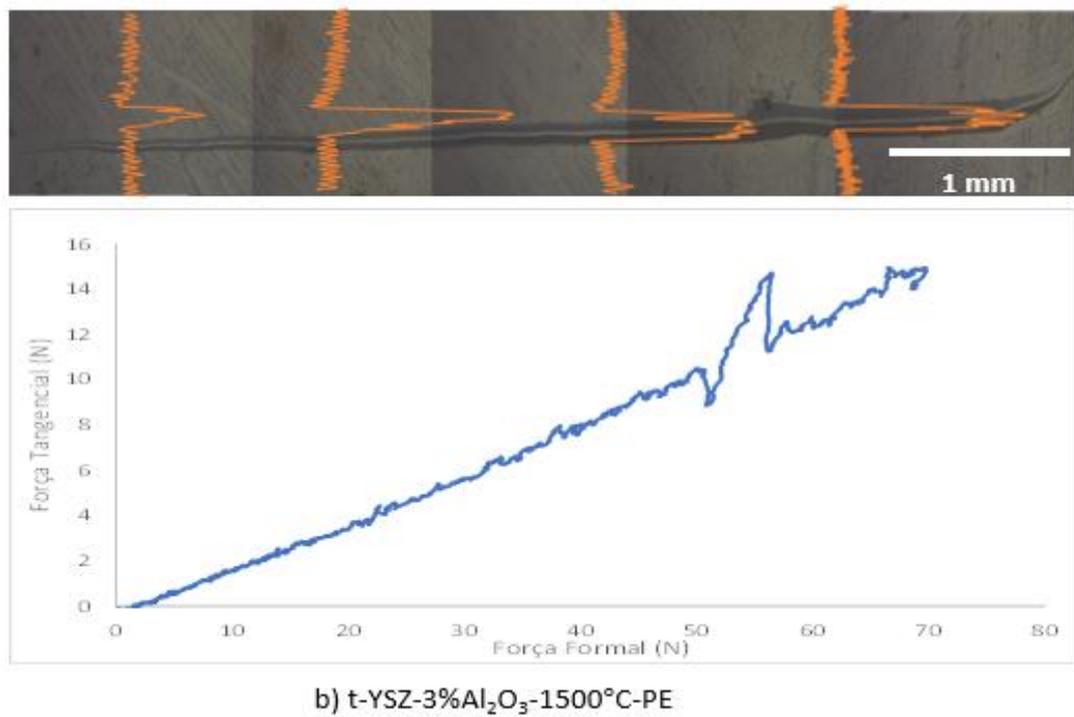


Figura 52- Resultados dos gráficos obtidos pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem SEM da amostra t-YSZ-3%Al₂O₃-1500°C-PE depois do envelhecimento.

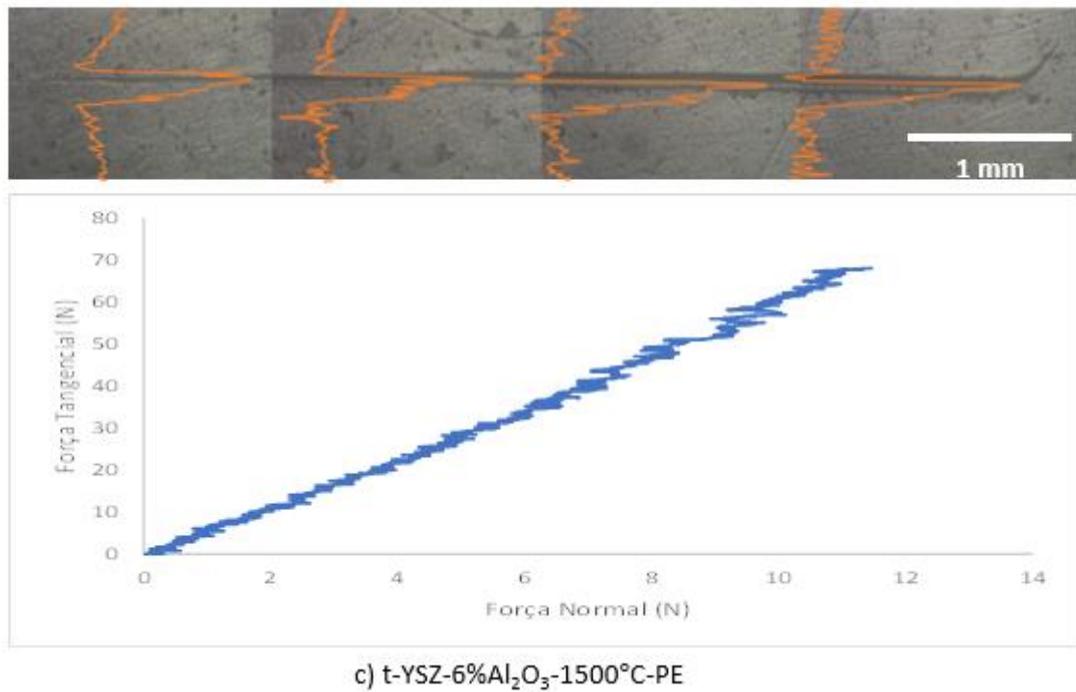


Figura 53- Resultados dos gráficos obtidos pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem SEM da amostra t-YSZ-6%Al₂O₃-1500°C-PE depois do envelhecimento.

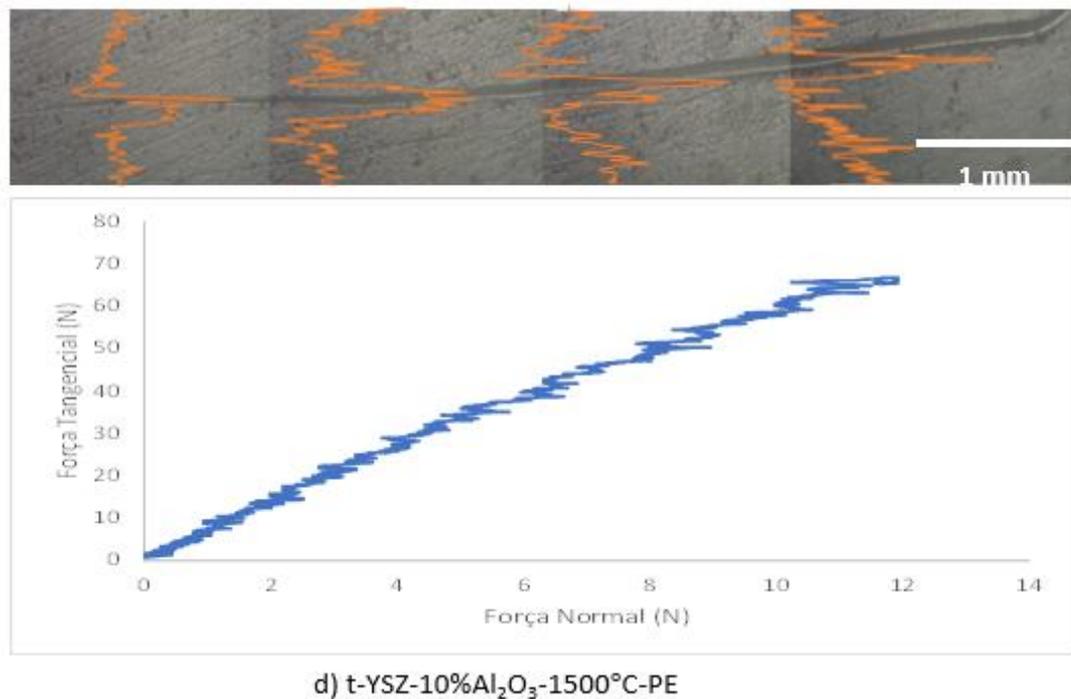


Figura 54- Resultados dos gráficos obtidos pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem SEM da amostra t-YSZ-10%Al₂O₃-1500°C-PE depois do envelhecimento.

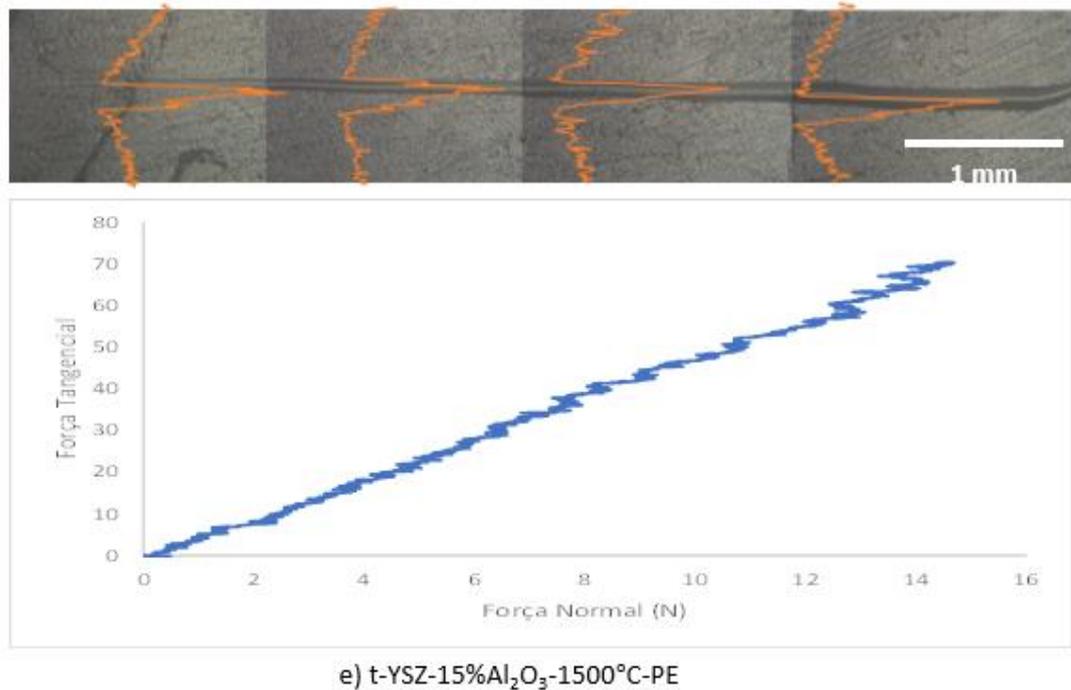


Figura 55- Resultados dos gráficos obtidos pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem SEM da amostra t-YSZ-15%Al₂O₃-1500°C-PE depois do envelhecimento.

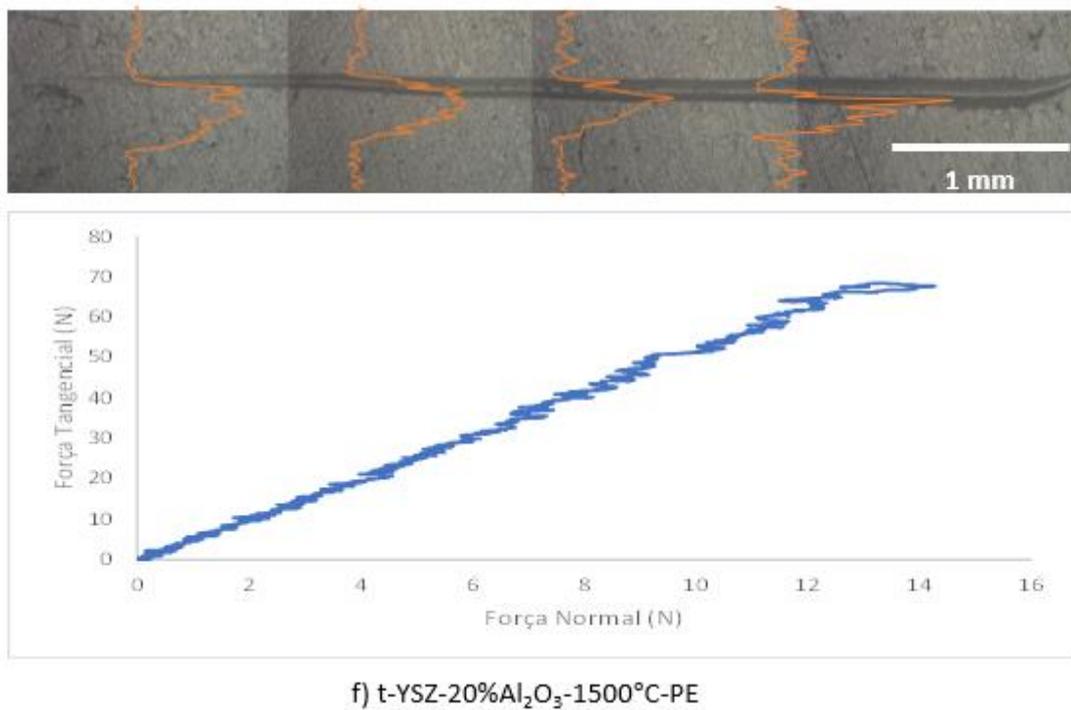


Figura 56- Resultados dos gráficos obtidos pelo teste de riscagem e perfis de riscos sobrepostos numa imagem SEM da amostra t-YSZ-20%Al₂O₃-1500°C-PE depois do envelhecimento.

Partindo da análise dos gráficos das figuras, as amostras não apresentam oscilações nos gráficos da força tangencial em função da normal depois do envelhecimento, exceto a amostra

t-3YSZ- 3% Al₂O₃-1500°C que sofre pequenas oscilações. A amostra com 3% de alumina foi a única amostra que diminuiu a dureza, confirmando os resultados do estudo de microdureza.

A partir dos perfis de risco, verifica-se que a amostra t-3YSZ -1500°C apresenta maior profundidade de risco, sendo considerada a menos dura. Analisando ainda esses perfis, verifica-se que a amostra t-3YSZ-15% Al₂O₃-1500°C apresenta maior profundidade de risco, quando comparada com a amostra com 20% de alumina, sendo considerada menos dura que esta.

Verifica-se que a deformação elástica continua notória nas amostras, uma vez que os perfis apresentam “ombros” nas bases. Este tipo de perfil mostra grande regime de deformação elástica. Deste modo todos os compactos continuam com elevada tenacidade até à fratura.

De uma forma geral, as amostras sintetizadas pelo método de moagem de alta energia apresentaram uma boa resistência à abrasão e uma boa tenacidade à fratura, antes e depois do envelhecimento.

5.2 Materiais compósitos YSZ-Titânia obtidos pelo método de moagem de alta energia

Foi seguido o procedimento de síntese descrito no Capítulo 4, tendo cada amostra sido moída por um tempo de 15h. Como partida foi usada a zircónia parcialmente na fase tetragonal (56%) e estabilizada com 3% de ítria. A titânia encontrava-se na fase anatase.

5.2.1 Estudo das amostras em verde

As amostras tal como preparadas (em verde) foram caracterizadas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) acoplada a análise química (EDS), análise elemental e difração de raios-X.

- **Estudo SEM das amostras em verde**

Na Figura 57 apresentam-se micrografias obtidas com uma ampliação de 10000x para todas as amostras.

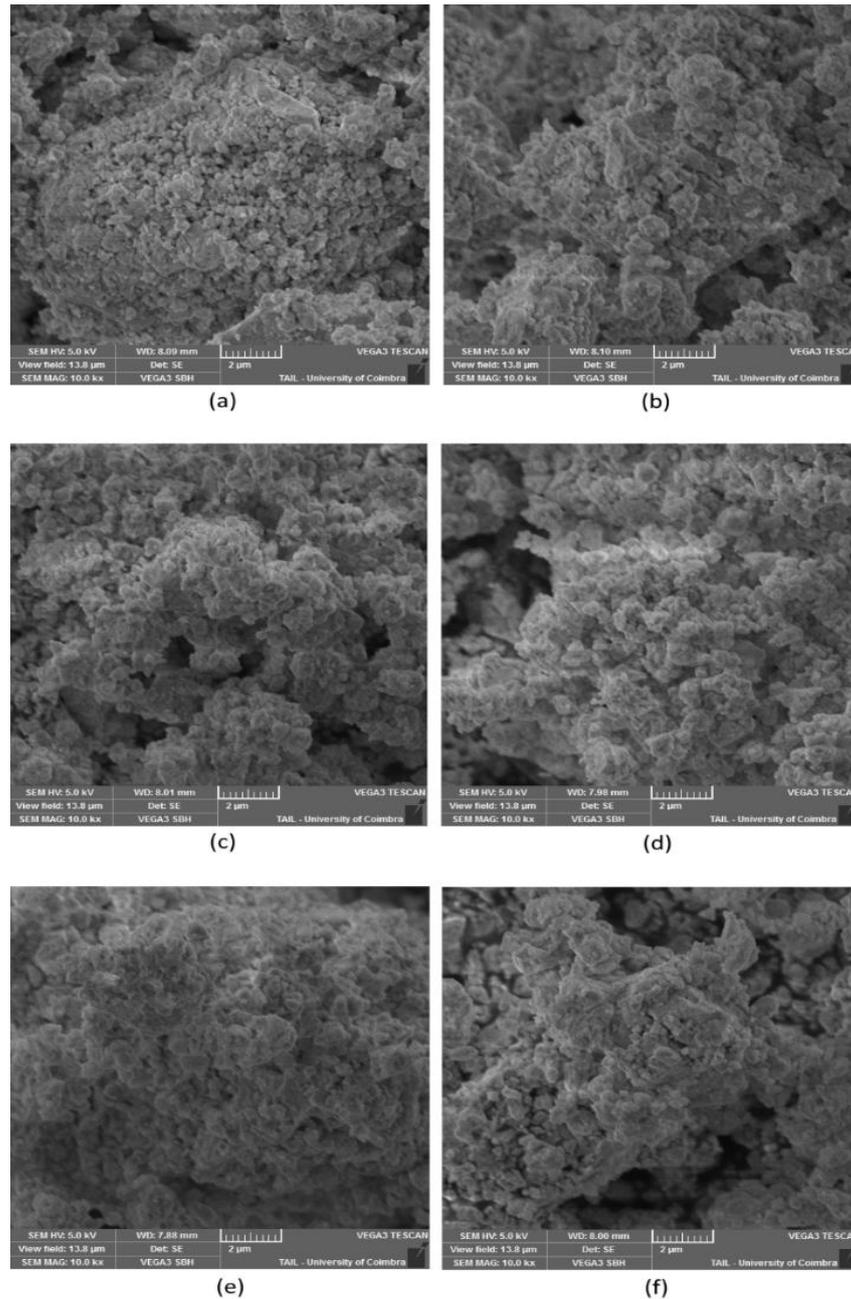


Figura 57- Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 10000x das amostras a) t-YSZ, b) YSZ-3%titânia, c) YSZ-6%titânia, d) YSZ-10%titânia, e) YSZ-15%titânia e f) YSZ-20%titânia.

As micrográficas obtidas pelo SEM indicam as características morfológicas de grãos submicrométricas bastante desenvolvidas.

Pode-se verificar que as amostras são mais agregadas e compactas, com agregados que têm forma quase esférica e com tamanho em geral inferior a 1 µm. A amostra sem titânia

apresenta o menor tamanho de agregados ($< 0,5 \mu\text{m}$), que vai aumentando com o teor de titânia. Conclui-se então que a adição crescente da titânia promove o crescimento dos agregados dos compostos de zircônia.

- **Estudo EDS das amostras em verde**

Na figura 58 encontram-se representadas os espectros de EDS das amostras em verde.

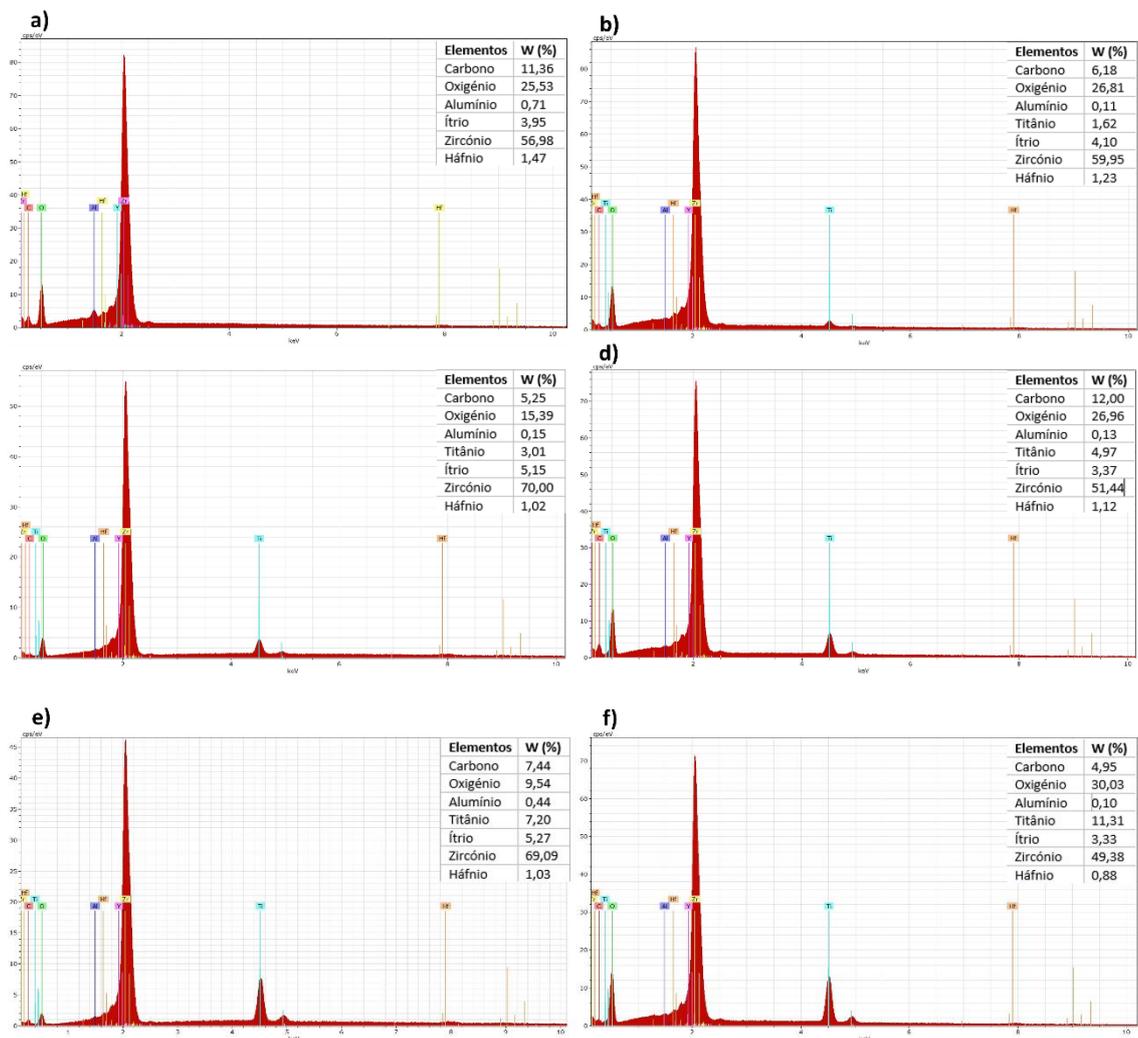


Figura 58- Espectros EDS das amostras em verde: a) t-YSZ, b) YSZ-3%titania, c) YSZ-6%titania, d) YSZ-10%titania, e) YSZ-15%titania e f) YSZ-20%titania.

Os resultados de EDS obtidos para os compostos tal como preparados, com diferentes concentrações de titânia, apresentam-se na Figura 58. O carbono detetado deve-se na sua maioria a ter-se usado fita de carbono como contacto para a observação das amostras. Observa-

se ainda que todas as amostras apresentam o elemento alumínio. Este resulta de alguma contaminação ocorrida durante a síntese, através dos resíduos do moinho. A sua percentagem encontrada mesmo que em pequena quantidade indica alguma contaminação das amostras. O háfnio é um elemento que é muito difícil separar do zircônio, e que muitas vezes se encontra associado. Considerando apenas os elementos de interesse, constata-se que as composições nominais são muito próximas das obtidas.

Os mapas de EDS das amostras estão representadas na Figura 59.

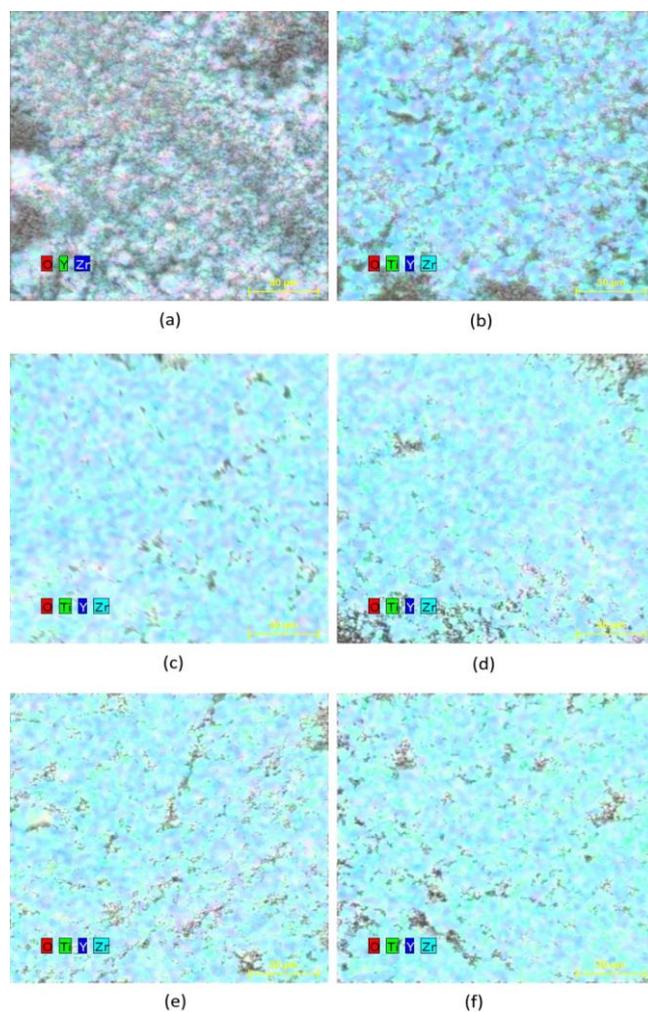


Figura 59- Mapas de EDS das amostras a) t-YSZ, b) YSZ-3%titânia, c) YSZ-6%titânia, d) YSZ-10%titânia, e) YSZ-15%titânia e f) YSZ-20%titânia.

Como se pode verificar na Figura 50, os elementos químicos encontram-se uniformemente distribuídos nas amostras.

- **Estudo da análise elemental das amostras**

Os resultados obtidos através da técnica de AE das amostras em verde encontram-se representadas na tabela 27.

Tabela 27- Resultados de Análise Elemental das amostras indicadas, tal como obtidas após síntese.

Amostra	%N (w/w)	%C (w/w)	%H (w/w)	%S (w/w)
t-YSZ-0% TiO₂	0,078(1)	0,506(1)	0,210(1)	≤ 100 ppm
t-YSZ-3% TiO₂	0,081(1)	0,454(1)	0,210(1)	≤ 100 ppm
t-YSZ-6% TiO₂	0,107(1)	0,510(1)	0,177(1)	≤ 100 ppm
t-YSZ-10% TiO₂	0,085(1)	0,478(1)	0,144(1)	≤ 100 ppm
t-YSZ-15% TiO₂	0,083(1)	0,437(1)	0,159(1)	≤ 100 ppm
t-YSZ-20% TiO₂	0,071(1)	0,392(1)	0,133(1)	≤ 100 ppm

A análise elemental foi realizada para quantificar elementos químicos resultantes de contaminações, em particular o carbono. Pela Tabela 27 verifica-se que as quantidades mássicas são baixas, sendo a do carbono a mais elevada. Este elemento pode ter sido adsorvido nas amostras durante a manipulação ou mesmo a análise, proveniente de compostos com carbono presentes na atmosfera ou nas superfícies em condições normais. É inevitável a deteção deste elemento, assim como a do hidrogénio.

Em relação ao enxofre, a quantidade mássica desse elemento é praticamente inexistente, o que vai de acordo ao esperado, dado que nenhum composto com esse elemento foi utilizado durante a síntese.

- **Estudo XRD das amostras**

A Figura 60 apresenta os difratogramas obtidos para os pós de partida e a Figura 61 os obtidos para as amostras estudadas.

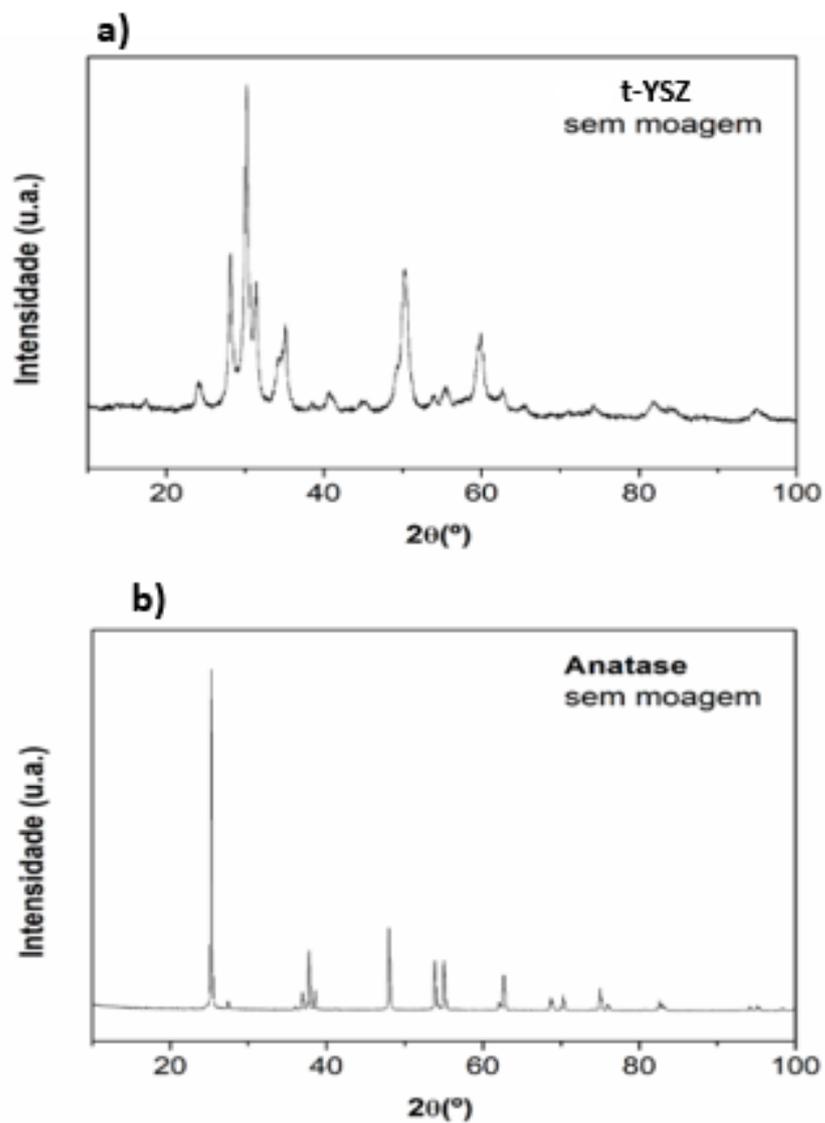


Figura 60- Difratoogramas dos pós de partida:(a) t-YSZ da Innovnano e (b)TiO2 na fase anatase.

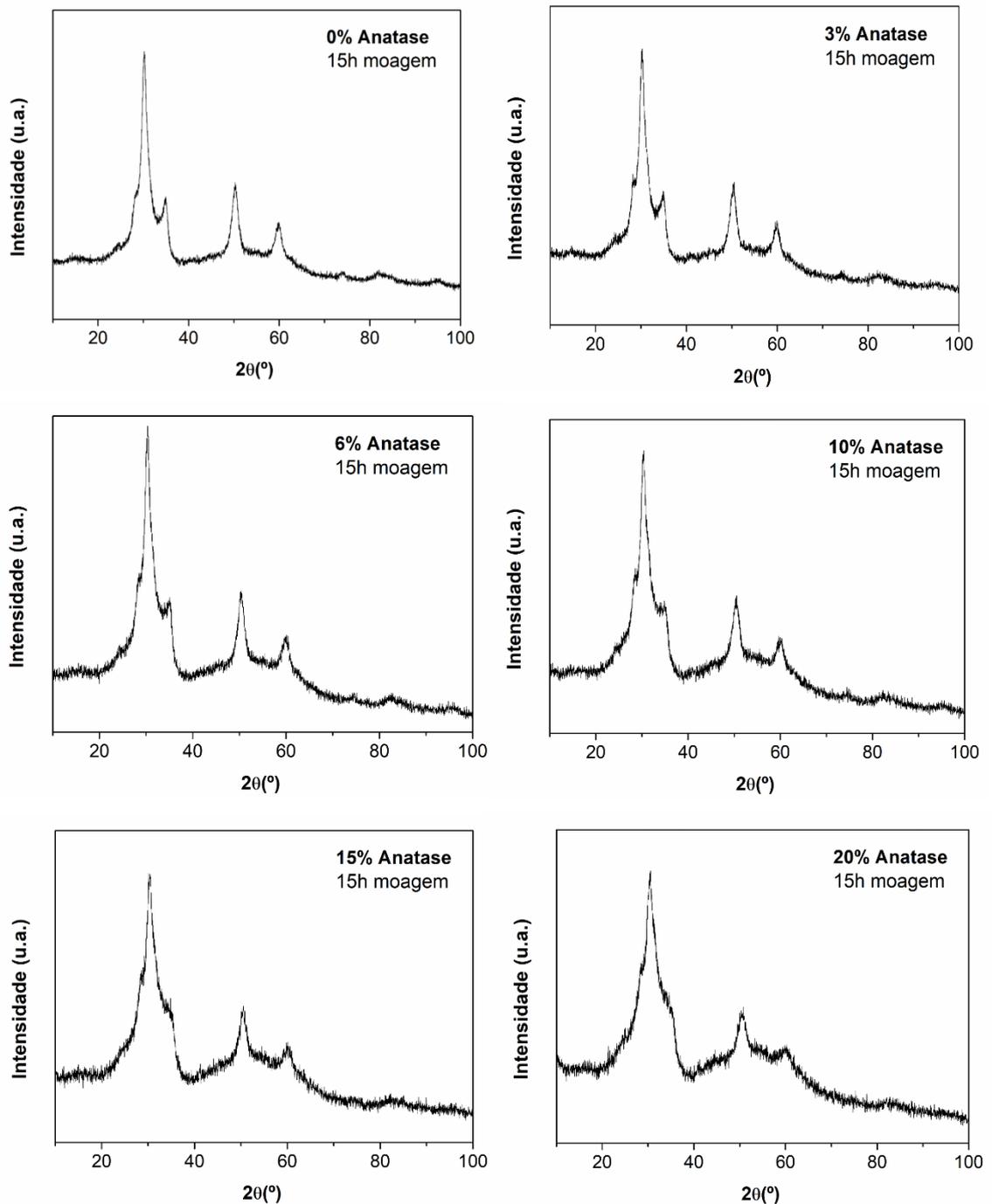


Figura 61- Difratoigramas das amostras de t-YSZ moídas com anatase durante 15h.

Partindo da análise da figura 61, observa-se que estes difratogramas são muito semelhantes entre si, variando apenas na intensidade dos picos dos mesmos. O alargamento dos picos com a moagem é notório, e verifica-se que aparentemente a titânia foi incorporada. Devido ao enorme alargamento dos picos não se pode ter a certeza desta incorporação, o que se verificará adiante com o recozimento a 1500°C .

5.2.2 Estudo das amostras calcinadas a 1500°C

As amostras de zircónia estabilizada com ítria e reforçada com diferentes concentrações de titânia, sintetizadas por moagem, foram tratadas termicamente a 1500°C. Foram depois estudadas pelos mesmos métodos de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) acoplada a análise química (EDS), análise elemental e difração de raios-X.

- **Estudo SEM das amostras**

A Figura 62 apresenta micrografias típicas das amostras calcinadas a 1500°C.

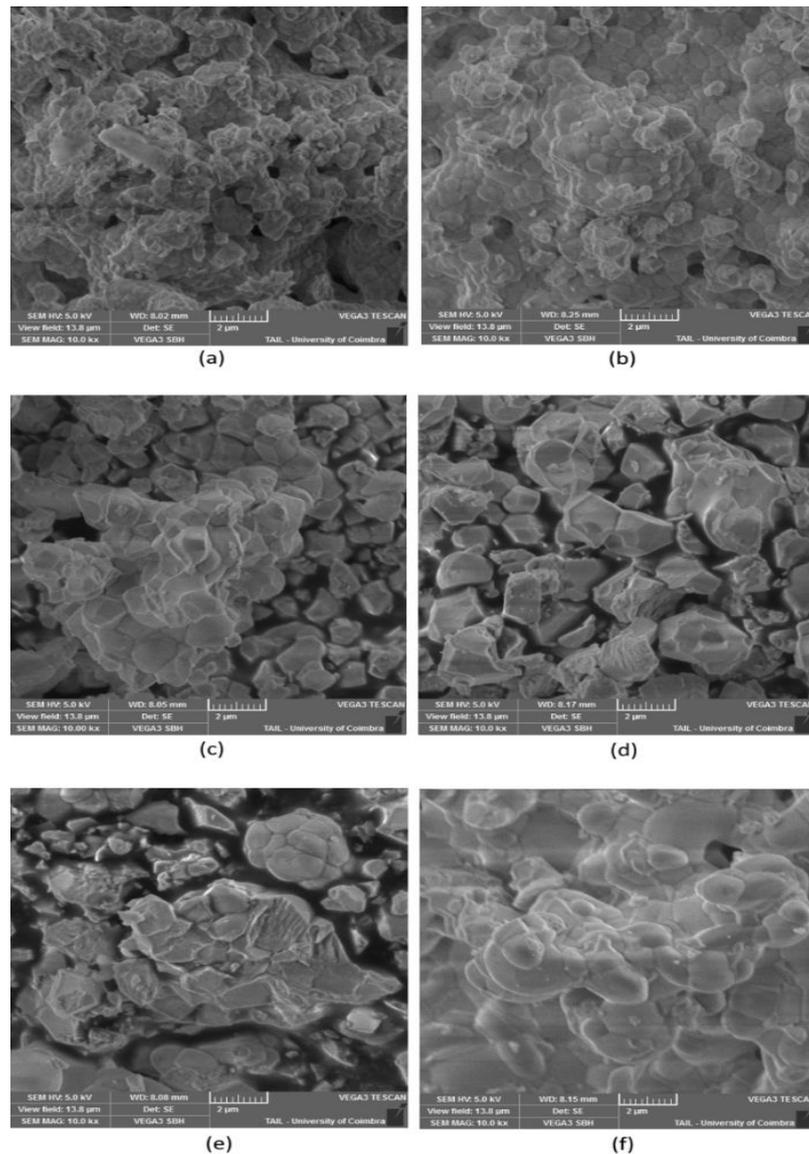


Figura 62- Micrografias obtidas por MEV com ampliação de 10000x das amostras calcinada a 1500°C a) t-YSZ, b) YSZ-3%titânia, c) YSZ-6%titânia, d) YSZ-10%titânia, e) YSZ-15%titânia e f) YSZ-20%titânia.

Observa-se que os grãos aumentaram bastante com o tratamento térmico e que mudaram de forma. Passaram maioritariamente a poliedros com o aumento do teor de titânia, mas voltando a ser esféricos para 20% titânia. A amostra com esta composição é também considerada a mais compacta.

- **Estudo EDS das amostras**

A Figura 63 representa os espectros EDS das amostras depois de serem calcinadas.

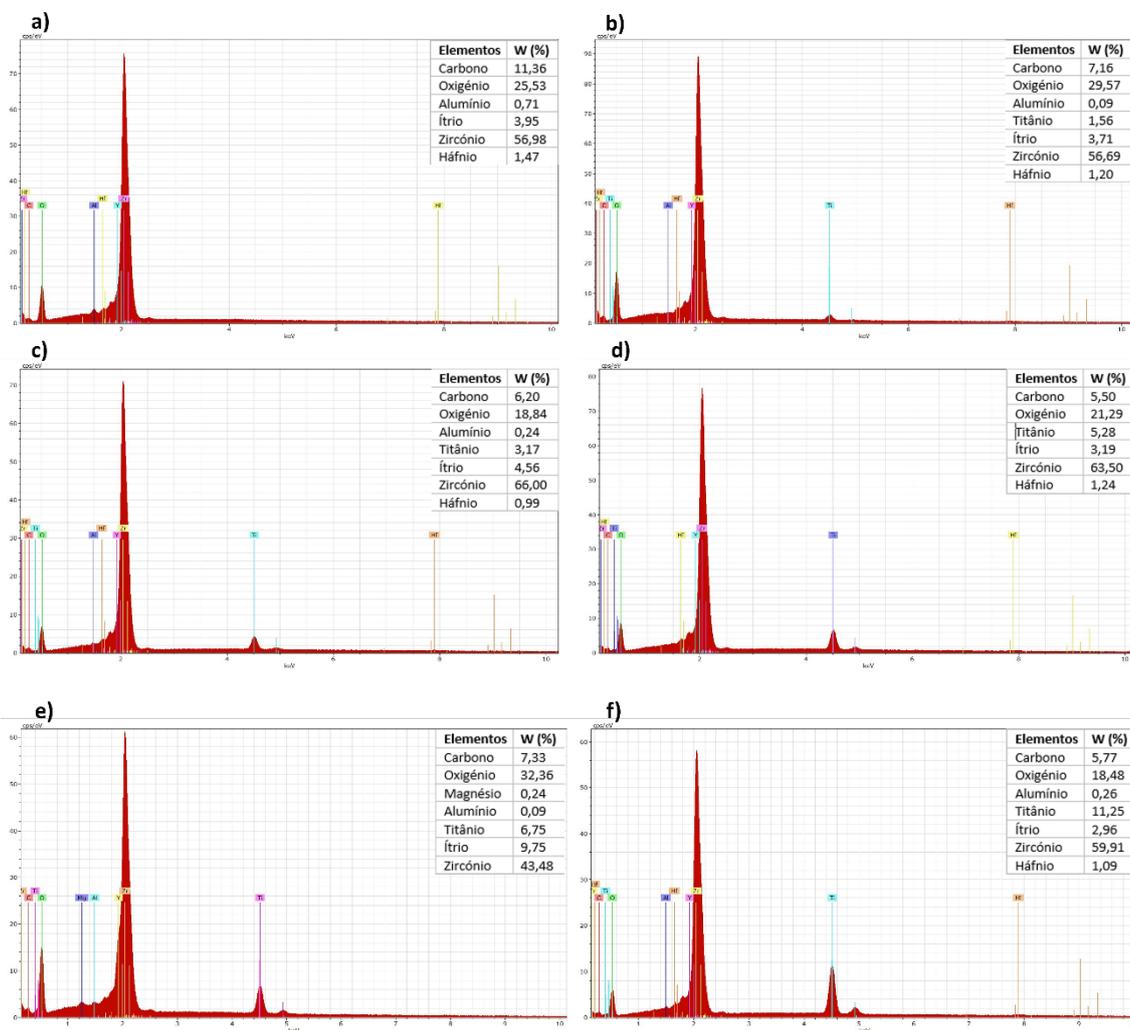


Figura 63- Espectros EDS das amostras calcinadas a 1500°C: a) t-YSZ1500°C, b) YSZ-3%titania-1500°C, c) YSZ-6%titania-1500°C, d) YSZ-10%titania-1500°C, e) YSZ-15%titania-1500°C e f) YSZ-20%titania-1500°C.

Os espectros EDS (Figura 63) mostram todos os elementos usados na síntese, e alguns outros que podem ser explicados como anteriormente. Nota-se a presença do elemento magnésio na amostra com 15% de alumina. Isto pode ter sido resultado de alguma contaminação nos resíduos do moinho.

Tal como para as amostras em verde, pode-se verificar na Figura 64 que os elementos químicos se encontram uniformemente distribuídos nas amostras.

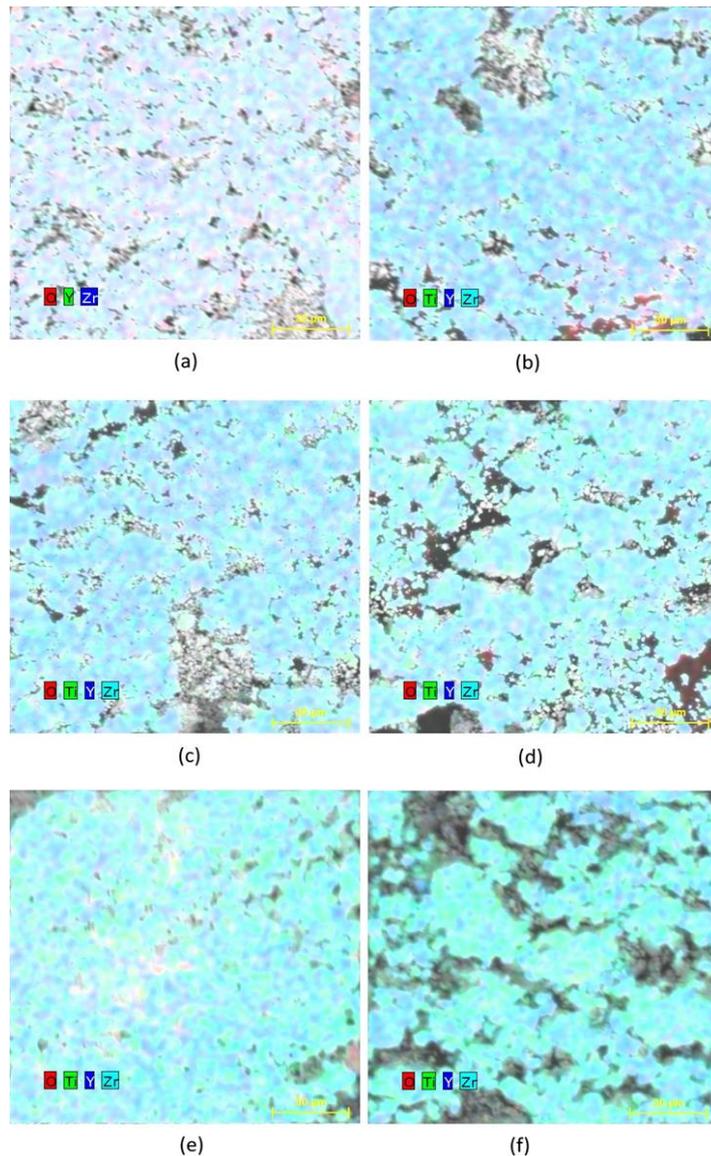


Figura 64- Mapas de EDS das amostras calcinadas a 1500° C: a) t-YSZ, b) YSZ-3%titânia, c) YSZ-6%titânia, d) YSZ-10%titânia, e) YSZ-15%titânia e f) YSZ-20%titânia.

- **Estudo da Análise elemental das amostras**

A análise elemental (Tabela 28) mostra que a percentagem de carbono diminui bastante, o que se justifica pela decomposição e volatilização destes orgânicos. O hidrogénio torna-se não detetável com o tratamento térmico, sendo removido pelo efeito da temperatura elevada. O azoto mantém-se a níveis baixos.

Tabela 28- Resultados de Análise Elemental das amostras indicadas, calcinadas a 1500°C.

Amostra	%N (w/w)	%C (w/w)	%H (w/w)	%S (w/w)
t-YSZ-0% TiO₂-1500°C	0,073(1)	0,166(1)	≤ 100 ppm	≤ 100 ppm
t-YSZ-3% TiO₂-1500°C	0,062(1)	0,114(1)	≤ 100 ppm	≤ 100 ppm
t-YSZ-6% TiO₂-1500°C	0,076(1)	0,181(1)	≤ 100 ppm	≤ 100 ppm
t-YSZ-10% TiO₂-1500°C	0,118(1)	0,255(1)	≤ 100 ppm	≤ 100 ppm
t-YSZ-15% TiO₂-1500°C	0,016(1)	0,197(1)	≤ 100 ppm	≤ 100 ppm
t-YSZ-20% TiO₂-1500°C	0,076(1)	0,258(1)	≤ 100 ppm	≤ 100 ppm

- **Estudo XRD das amostras**

Na Figura 65 apresentam-se os difratogramas obtidos para as amostras com diferentes concentrações de titânia e calcinadas a 1500°C.

Com o tratamento térmico os picos estreitaram bastante, o que se traduz no aumento das cristalites, o que vai ao encontro do aumento do tamanho de grão observado por SEM. Observa-se que a titânia ficou bem incorporada, não se encontrando picos relacionados com nenhuma das suas fases.

Por outro lado, a fase monoclinica da zircónia aumenta com o aumento da concentração de titânia de 3% a 6%, e volta a diminuir a partir de 10%. O difratograma do compósito com 15% de titânia praticamente não apresenta fase monoclinica. O aumento elevado teor da titânia estabiliza bem o compósito da zircónia na fase tetragonal, sem a transformação da fase tetragonal para monoclinica, indicando que a titânia como estabilizador tem a capacidade de manipular bem a transformação de fase da zircónia [118].

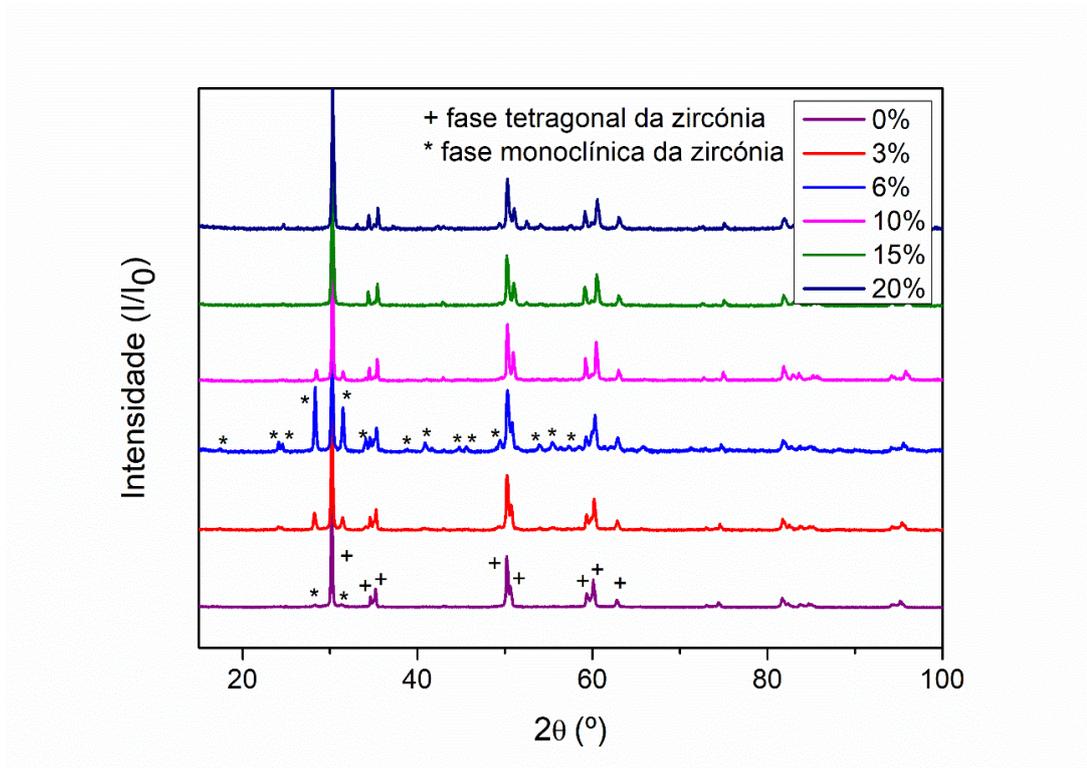


Figura 65- Difratoogramas das amostras de t-YSZ com diferentes concentrações de titânia, calcinadas a 1500°C.

Comparando estes resultados com os obtidos para os compósitos de zircónia com alumina, nota-se que estes resultados foram melhores. No entanto, não se pode afirmar que esses compósitos são melhores para aplicações odontológicas, sendo que não foi estudado o comportamento mecânico desses compósitos e nem foi realizado o teste de envelhecimento. Mas pode-se concluir que no geral tanto a alumina como titânia contribuem para o melhoramento das propriedades da zircónia.

6 Conclusões

Ao longo deste trabalho desenvolveram-se compósitos à base de zircónia estabilizada com ítria com diferentes concentrações de alumina e titânia, pelo método de mecanossíntese. Os compósitos foram submetidos a etapas de calcinação e a várias técnicas de caracterização química, estrutural e mecânica antes e após envelhecimento rápido em saliva artificial.

Tendo em consideração os resultados obtidos para os compósitos com alumina, foi possível chegar as seguintes conclusões:

- Através refinamento Rietveld para amostras em verde, verifica-se a presença de alumina não incorporada a partir da amostra t-YSZ-3%Al₂O₃.
- Nas amostras em verde, a fase monoclinica da zircónia apresenta dimensões maiores que a fase tetragonal e o tamanho das cristalites da alumina é maior em comparação com as outras fases.
- O tratamento térmico promove o desenvolvimento da fase tetragonal, que passou cerca de 45% em verde para 92%.
- A calcinação a 1500 °C promove a precipitação da alumina, que deixa de estar incorporada na matriz de zircónia.
- No geral, o tamanho médio das cristalites aumenta com a calcinação a 1500 °C, tal como esperado.
- A fase monoclinica apresenta maior cristalinidade e o tamanho médio da fase predominante (tetragonal) diminui com o aumento da concentração de alumina.
- Os elementos químicos (ítrio, zircónio e alumínio) encontram-se distribuídos de forma uniforme em todas as amostras sinterizadas pelo método de moagem de alta energia, segundo o mapeamento de EDS.
- A partir dos difratogramas obtidos por DRX adquiridas para as amostras em formato de pastilhas após o envelhecimento, conclui-se que as amostras envelhecidas são quimicamente estáveis.

- Através dos valores obtidos da microdureza, conclui-se que nem sempre a dureza aumenta com a diminuição do tamanho das cristalites.
- A análise da microdureza indicou ainda que uma quantidade muito alta de alumina conduziu a um menor grau de agregação das fases de alumina e zircónia.
- A microdureza das amostras em forma de pastilhas aumentou com o envelhecimento, exceto para a amostra 3% de alumina que apresentou menor dureza com o envelhecimento.
- Tendo em conta os resultados obtidos pelo teste de riscagem, a pastilha que apresenta menos tenacidade à fratura antes do envelhecimento é a amostra com 6% de alumina.
- Partindo da análise dos perfis de riscagem, é possível concluir que houve deformação elástica, o que indica tenacidade.

Partindo dos resultados obtidos para os compósitos YSZ-titânia, concluiu-se que:

- Os elementos químicos encontram-se homogeneamente distribuídos na matriz da zircónia.
- As amostras em verde apresentam forma esférica e tamanho inferior a $1\mu\text{m}$.
- Após o tratamento térmico, os grãos das amostras aumentaram e mudaram de forma, mas voltando à forma original para 20% de alumina.
- A partir dos difratogramas obtidos, conclui-se que a titânia ficou bem incorporada na matriz da zircónia.

7 Perspectivas de trabalho futuro

Mediante os resultados obtidos e das conclusões alcançadas, apresentam-se algumas sugestões para possíveis trabalhos futuro:

1. Em relação ao estudo com incorporação de alumina:

- Realizar o teste de envelhecimento durante mais tempo, de modo a avaliar a duração e o comportamento desses compósitos durante um tempo mais longo no ambiente dentário.
- Realização de testes *in vivo*.

2. Em relação ao estudo com incorporação de titânia:

- Compactar as amostras e estudar o comportamento mecânico desses compósitos, realizando testes de microdureza e riscagem.
- Realização de estudos de cultura celular (por exemplo estudos de fixação celular para avaliar a adesão celular).

8 Referências bibliográficas

- [1] E. Silva, “Síntese de nanocompósitos à base de zircônia para aplicação em odontologia,” Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2016.
- [2] I. Costa, “Estudo de nanocompósitos à base de zircônia, produzidos por diferentes rotas de síntese, para aplicações odontológicas,” Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2018.
- [3] K. Sivaraman, A. Chopra, A. I. Narayan, and D. Balakrishnan, “Is zirconia a viable alternative to titanium for oral implant? A critical review,” *Journal of Prosthodontic Research*, vol. 62, no. 2. Elsevier Ltd, pp. 121–133, Apr. 01, 2018. doi: 10.1016/j.jpor.2017.07.003.
- [4] C. A. Maziero Volpato, L. G. Altoe Garbelotto, M. Celso, and F. Bondioli, “Application of Zirconia in Dentistry: Biological, Mechanical and Optical Considerations,” *Adv. Ceram. - Electr. Magn. Ceram. Bioceram. Ceram. Environ.*, 2011, doi: 10.5772/21630.
- [5] J. Grech and E. Antunes, “Zirconia in dental prosthetics: A literature review,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 5, pp. 4956–4964, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.06.043.
- [6] T. Vagkopoulou, S. O. Koutayas, P. Koidis, and J. R. Strub, “Zirconia in dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic,” *Eur. J. Esthet. Dent.*, vol. 4, no. 2, pp. 130–151, 2009.
- [7] C. Gautam, J. Joyner, A. Gautam, J. Rao, and R. Vajtai, “Zirconia based dental ceramics: structure, mechanical properties, biocompatibility and applications,” *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 48, pp. 19194–19215, 2016, doi: 10.1039/c6dt03484e.
- [8] E. H. Kisi and C. J. Howard, “Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation,” *Key Eng. Mater.*, vol. 154, no. 153–154, pp. 1–36, 1998, doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.153-154.1.
- [9] B. Basu, J. Vleugels, and O. Van Der Biest, “Transformation behaviour of tetragonal zirconia: Role of dopant content and distribution,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 366, no. 2, pp. 338–347, 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.08.063.

- [10] V. Lughì and V. Sergo, “Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry,” *Dent. Mater.*, vol. 26, no. 8, pp. 807–820, 2010, doi: 10.1016/j.dental.2010.04.006.
- [11] J. Chevalier, L. Gremillard, and S. Deville, “Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 37, pp. 1–32, 2007, doi: 10.1146/annurev.matsci.37.052506.084250.
- [12] R. Morgan M. Rogers-Carter and J. P. Christianson¹, “A review of engineered zirconia surfaces in biomedical applications,” *Physiol. Behav.*, vol. 176, no. 12, pp. 139–148, 2017, doi: 10.1016/j.procir.2017.04.057.A.
- [13] B. Guillaume, “Les implants dentaires : revue,” *Morphologie*, vol. 100, no. 331, pp. 189–198, 2016, doi : 10.1016/j.morpho.2016.02.002.
- [14] M. C. Moraes, C. N. Elias, J. Duailibi Filho, and L. G. de Oliveira, “Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments,” *Mater. Res.*, vol. 7, no. 4, pp. 643–649, 2004, doi: 10.1590/s1516-14392004000400021.
- [15] M. Özcan and C. Hämmerle, “Titanium as a reconstruction and implant material in dentistry: Advantages and pitfalls,” *Materials (Basel)*, vol. 5, no. 9, pp. 1528–1545, 2012, doi: 10.3390/ma5091528.
- [16] A. S. Al-Radha, D. Dymock, C. Younes, and D. O’Sullivan, “Surface properties of titanium and zirconia dental implant materials and their effect on bacterial adhesion,” *J. Dent.*, vol. 40, no. 2, pp. 146–153, 2012, doi: 10.1016/j.jdent.2011.12.006.
- [17] A. Della Bona, O. E. Pecho, and R. Alessandretti, “Zirconia as a dental biomaterial,” *Materials (Basel)*, vol. 8, no. 8, pp. 4978–4991, 2015, doi: 10.3390/ma8084978.
- [18] L. Nistor *et al.*, “Zirconia Use in Dentistry - Manufacturing and Properties.,” *Curr. Heal. Sci. J.*, vol. 45, no. 1, pp. 28–35, doi: 10.12865/CHSJ.45.01.03.
- [19] O. S. Abd El-Ghany and A. H. Sherief, “Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: Review,” *Futur. Dent. J.*, vol. 2, no. 2, pp. 55–64, 2016, doi: 10.1016/j.fdj.2016.10.002.

- [20] S. Ramesh, K. Sara Lee, and C. Y. Tan, “A review on the hydrothermal ageing behaviour of Y-TZP ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 17, pp. 20620–20634, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.08.216.
- [21] I. Denry and J. R. Kelly, “State of the art of zirconia for dental applications,” *Dent. Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 299–307, 2008, doi: 10.1016/j.dental.2007.05.007.
- [22] A. Nowicka *et al.*, “Corrosion and Low Temperature Degradation of 3Y-TZP dental ceramics under acidic conditions,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 15, pp. 6114–6122, 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.019.
- [23] 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, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.11.021.
- [24] M. Yoshimura, T. Noma, K. Kawabata, and S. Sōmiya, “Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 465–467, 1987, doi: 10.1007/BF01756800.
- [25] J. Chevalier, “What future for zirconia as a biomaterial?” *Biomaterials*, vol. 27, no. 4, pp. 535–543, 2006, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.07.034.
- [26] M. Inokoshi *et al.*, “Influence of sintering conditions on low-temperature degradation of dental zirconia,” *Dent. Mater.*, vol. 30, no. 6, pp. 669–678, 2014, doi: 10.1016/j.dental.2014.03.005.
- [27] L. Hallmann *et al.*, “The influence of grain size on low-temperature degradation of dental zirconia,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 100 B, no. 2, pp. 447–456, 2012, doi: 10.1002/jbm.b.31969.
- [28] B. Sathyaseelan, I. Baskaran, and K. Sivakumar, “Phase Transition Behavior of Nanocrystalline Al₂O₃ Powders,” *Soft Nanosci. Lett.*, vol. 03, no. 04, pp. 69–74, 2013, doi: 10.4236/snsl.2013.34012.
- [29] Z. Li *et al.*, “Aluminum Oxide Nanoparticle Films Deposited from a Nonthermal Plasma: Synthesis, Characterization, and Crystallization,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 38, pp. 24754–24761, 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c03353.

- [30] 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,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 15, pp. 2903–2913, 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.06.008.
- [31] I. Koltsov *et al.*, “Mechanism of reduced sintering temperature of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposites obtained by microwave hydrothermal synthesis,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 5, pp. 1–18, 2018, doi: 10.3390/ma11050829.
- [32] A. H. De Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi, M. Schehl, and R. Torrecillas, “Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses,” *Biomaterials*, vol. 23, no. 3, pp. 937–945, 2002, doi: 10.1016/S0142-9612(01)00206-X.
- [33] A. Nevarez-Rascon, A. Aguilar-Elguezabal, E. Orrantia, and M. H. Bocanegra-Bernal, “Compressive strength, hardness and fracture toughness of Al₂O₃ whiskers reinforced ZTA and ATZ nanocomposites: Weibull analysis,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 29, no. 3, pp. 333–340, 2011, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2010.12.008.
- [34] J. Schneider, S. Begand, R. Kriegel, C. Kaps, W. Glien, and T. Oberbach, “Low-temperature aging behavior of alumina-toughened zirconia,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 11, pp. 3613–3618, 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02700.x.
- [35] R. J. Kohal, M. Wolkewitz, and C. Mueller, “Alumina-reinforced zirconia implants: Survival rate and fracture strength in a masticatory simulation trial,” *Clin. Oral Implants Res.*, vol. 21, no. 12, pp. 1345–1352, 2010, doi: 10.1111/j.1600-0501.2010.01954.x.
- [36] D. Jayaseelan, T. Nishikawa, H. Awaji, and F. D. Gnanam, “Pressureless sintering of sol-gel derived alumina – zirconia composites,” vol. 256, pp. 265–270, 1998, doi: 10.1016/S0921-5093(98)00801-6.
- [37] J. L. Shi, B. S. Li, M. L. Ruan, and T. S. Yen, “Processing of nano-Y-TZP/Al₂O₃ composites. I: Preparation and characterization of nano-Y-TZP/Al₂O₃ composite powders,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 15, no. 10, pp. 959–965, 1995, doi: 10.1016/0955-2219(95)00065-3.

- [38] H. Chouirfa, H. Bouloussa, V. Migonney, and C. Falentin-Daudré, “Review of titanium surface modification techniques and coatings for antibacterial applications,” *Acta Biomater.*, vol. 83, pp. 37–54, 2019, doi: 10.1016/j.actbio.2018.10.036.
- [39] J. R. Jorge, V. A. Barão, 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,” *J. Indian Prosthodont. Soc.*, vol. 13, no. 2, pp. 71–77, 2013, doi: 10.1007/s13191-012-0190-1.
- [40] K. Properties, “Titanium Dioxide - Titania (TiO₂),” pp. 1–9, 2002.
- [41] R. B. Miranda, W. G. Miranda, D. R. Lazar, V. Ussui, J. Marchi, and P. F. Cesar, “Effect of titania content and biomimetic coating on the mechanical properties of the Y-TZP/TiO₂ composite,” *Dent. Mater.*, vol. 34, no. 2, pp. 238–245, 2018, doi: 10.1016/j.dental.2017.11.003.
- [42] A. Khaskhoussi, L. Calabrese, J. Bouaziz, and E. Proverbio, “Effect of TiO₂ addition on microstructure of zirconia/alumina sintered ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 13, pp. 10392–10402, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.074.
- [43] J. Marchi, E. M. Amorim, D. R. Lazar, V. Ussui, A. H. Bressiani, and P. F. Cesar, “Physico-chemical characterization of zirconia-titania composites coated with an apatite layer for dental implants,” *Dent. Mater.*, vol. 29, no. 9, pp. 954–962, 2013, doi: 10.1016/j.dental.2013.07.002.
- [44] T. A. Schaedler, O. Fabrichnaya, and C. G. Levi, “Phase equilibria in the TiO₂-YO_{1.5}-ZrO₂ system,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 13, pp. 2509–2520, 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.011.
- [45] W. Coughanour, R. S. Roth, and V. A. Deprosse, “Phase Equilibrium Relations in the Systems Lime-Titania.pdf,” vol. 52, no. 1, 1954.
- [46] X. Miao, D. Sun, and P. W. Hoo, “Effect of Y-TZP addition on the microstructure and properties of titania-based composites,” *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 1, pp. 281–288, 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2007.10.017.
- [47] E. L. Ayuk, M. O. Ugwu, and S. B. Aronimo, “A Review on Synthetic Methods of Nanostructured,” *Chem. Res. J.*, vol. 2, no. 5, pp. 97–123, 2017, [Online]. Available : <https://chemrj.org/a-review-on-synthetic-methods-of-nanostructured-materials/>

- [48] Y. Liu *et al.*, “Differences between top-down and bottom-up approaches in mineralizing thick, partially demineralized collagen scaffolds,” *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 4, pp. 1742–1751, 2011, doi: 10.1016/j.actbio.2010.11.028.
- [49] G. Yang and S. J. Park, “Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review,” *Materials (Basel)*., vol. 12, no. 7, 2019, doi: 10.3390/ma12071177.
- [50] M. Shandilya, R. Rai, and J. Singh, “Review: Hydrothermal technology for smart materials,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 115, no. 6, pp. 354–376, 2016, doi: 10.1080/17436753.2016.1157131.
- [51] C. Lind, S. D. Gates, N. M. Pedoussaut, and T. I. Baiz, “Novel materials through non-hydrolytic sol-gel processing: Negative thermal expansion oxides and beyond,” *Materials (Basel)*., vol. 3, no. 4, pp. 2567–2587, 2010, doi: 10.3390/ma3042567.
- [52] M. Parashar, V. K. Shukla, and R. Singh, “Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 5, pp. 3729–3749, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-02994-8.
- [53] G. J. Owens *et al.*, “Sol-gel based materials for biomedical applications,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 77, pp. 1–79, 2016, doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.12.001.
- [54] Q. Huang, W. Yuan, W. Huang, H. Cheng, Y. Zhou, and H. Liu, “Effect of organic additions on the phase composition and crystal growth behavior of 8 wt% yttria-stabilized zirconia nanocrystals prepared via sol-gel process,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 74, no. 2, pp. 432–446, 2015, doi: 10.1007/s10971-015-3619-2.
- [55] O. Ayodele, M. B. Shongwe, P. A. Olubambi, B. A. Obadele, and T. Langa, “Hybrid Spark Plasma Sintering of Materials: A Review,” *Int. J. Mater. Mech. Manuf.*, vol. 6, no. 6, pp. 360–364, 2018, doi: 10.18178/ijmmm.2018.6.6.407.
- [56] Z. Y. Hu, Z. H. Zhang, X. W. Cheng, F. C. Wang, Y. F. Zhang, and S. L. Li, “A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications,” *Mater. Des.*, vol. 191, p. 108662, 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2020.108662.

- [57] S. Li, H. Izui, M. Okano, W. Zhang, and T. Watanabe, "Microstructure and mechanical properties of ZrO₂ (Y₂O₃)-Al₂O₃ nanocomposites prepared by spark plasma sintering," *Particuology*, vol. 10, no. 3, pp. 345–351, 2012, doi: 10.1016/j.partic.2011.05.002.
- [58] P. Lada, A. Miazga, J. Wozniak, K. Konopka, and A. Olszyna, "The Formation of ZrO₂-Ti Composites by Spark Plasma Sintering," *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 55, no. 11–12, pp. 644–649, 2017, doi: 10.1007/s11106-017-9851-2.
- [59] H. Oechsner, "Sputtering-a review of some recent experimental and theoretical aspects," *Appl. Phys.*, vol. 8, no. 3, pp. 185–198, 1975, doi: 10.1007/BF00896610.
- [60] P. J. Kelly and R. D. Arnell, "Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications," *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159–172, 2000, doi: 10.1016/S0042-207X(99)00189-X.
- [61] F. Shi, *Introductory Chapter: Basic Theory of Magnetron Sputtering*. 2018. doi: 10.5772/intechopen.80550.
- [62] M. Verma, V. Kumar, and A. Katoch, "Synthesis of ZrO₂ nanoparticles using reactive magnetron sputtering and their structural, morphological and thermal studies," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 212, pp. 268–273, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.03.049.
- [63] H. Torabmostaedi, T. Zhang, P. Foot, S. Dembele, and C. Fernandez, "Process control for the synthesis of ZrO₂ nanoparticles using FSP at high production rate," *Powder Technol.*, vol. 246, pp. 419–433, 2013, doi: 10.1016/j.powtec.2013.05.006.
- [64] T. Prasad Yadav, R. Manohar Yadav, and D. Pratap Singh, "Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites," *Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 3, pp. 22–48, 2012, doi: 10.5923/j.nn.20120203.01.
- [65] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, 2001, doi: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [66] C. Bréchnignac, P. Houdy, and M. Lahmani, "Nanomaterials and nanochemistry," *Nanomater. Nanochemistry*, no. January, pp. 1–747, 2007, doi: 10.1007/978-3-540-72993-8.

- [67] A. A. Nogiwa-Valdez, W. M. Rainforth, P. Zeng, and I. M. Ross, “Deceleration of hydrothermal degradation of 3Y-TZP by alumina and lanthana co-doping,” *Acta Biomater.*, 2013, doi: 10.1016/j.actbio.2012.11.027.
- [68] M. C. Moraes, C. N. Elias, J. Duailibi Filho, and L. G. de Oliveira, “Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments,” *Mater. Res.*, 2004, doi: 10.1590/s1516-14392004000400021.
- [69] M. Aivazi *et al.*, “Effect of Alumina Addition to Zirconia Nanocomposite on Low Temperature Degradation Process and Biaxial Strength,” vol. 49, no. 2, pp. 103–111, 2016, doi: 10.7508/jufgnsm.2016.02.08.
- [70] N. H. Kwon, G. H. Kim, H. S. Song, and H. L. Lee, “Synthesis and properties of cubic zirconia-alumina composite by mechanical alloying,” *Mater. Sci. Eng. A*, 2001, doi: 10.1016/S0921-5093(00)01376-9.
- [71] C. Santos, M. H. Koizumi, J. K. Daguano, F. A. Santos, C. N. Elias, and A. S. Ramos, “Properties of Y-TZP/Al₂O₃ ceramic nanocomposites obtained by high-energy ball milling,” *Mater. Sci. Eng. A*, 2009, doi: 10.1016/j.msea.2008.10.051.
- [72] P. M. Araújo, P. T. Santos, P. A. Rodrigues, A. C. Costa, and E. M. Araújo, “Influência da sinterização em etapas na microestrutura dos nanocompósitos cerâmicos,” *56º Congr. Bras. Cerâmica 1º Congr. Latino-Americano Cerâmica IX Brazilian Symp. Glas. Relat. Mater.*, no. 2, pp. 2723–2734, 2012.
- [73] A. Gajović, K. Furić, G. Štefanić, and S. Musić, “In situ high temperature study of ZrO₂ ball-milled to nanometer sizes,” *J. Mol. Struct.*, vol. 744–747, no. SPEC. ISS., pp. 127–133, 2005, doi: 10.1016/j.molstruc.2004.10.038.
- [74] G. Zhou, P. Jin, Y. Wang, G. Pei, J. Wu, and Z. Wang, “X-ray diffraction analysis of the yttria stabilized zirconia powder by mechanical alloying and sintering,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 7, pp. 9691–9697, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.12.236.
- [75] B. Anjaneyulu, G. N. Rao, and K. P. Rao, “Development, mechanical and tribological characterization of Al₂O₃ reinforced ZrO₂ ceramic composites,” *Mater. Today, Proc.*, vol. 37, no. Part 2, pp. 584–591, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.05.594.

- [76] Q. Jing *et al.*, “High-fracture toughness and aging-resistance of 3Y-TZP ceramics with a low Al₂O₃ content for dental applications,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 5, pp. 6066–6073, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.12.078.
- [77] B. X. de Freitas, M. F. Alves, C. Santos, A. S. Ramos, E. C. Ramos, and K. Strecker, “Mechanical properties of biocompatible Y-TZP/Al₂O₃ composites obtained from mechanically alloyed powders,” *J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng.*, vol. 42, no. 7, pp. 1–12, 2020, doi: 10.1007/s40430-020-02431-1.
- [78] O. H. Ibrahim, K. I. Othman, A. A. Hassan, S. El-Houte, and M. El Sayed Ali, “Synthesis and Mechanical Properties of Zirconia–Yttria Matrices/Alumina Short Fibre Composites,” *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 45, no. 6, pp. 4959–4965, 2020, doi: 10.1007/s13369-020-04542-2.
- [79] S. Mahtabian, Z. Yahay, S. M. Mirhadi, and F. Tavangarian, “Synthesis and characterization of hierarchical mesoporous-macroporous TiO₂-ZrO₂nanocomposite scaffolds for cancellous bone tissue engineering applications,” *J. Nanomater.*, vol. 2020, pp. 37–42, 2020, doi: 10.1155/2020/8305871.
- [80] L. Das, S. K. Barodia, S. Sengupta, and J. K. Basu, “Aqueous degradation kinetics of pharmaceutical drug diclofenac by photocatalysis using nanostructured titania–zirconia composite catalyst,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 1, pp. 317–326, 2015, doi: 10.1007/s13762-013-0466-y.
- [81] E. Kraveva, M. L. Saladino, R. Matassa, E. Caponetti, S. Enzo, and A. Spojakina, “Phase formation in mixed TiO₂-ZrO₂ oxides prepared by sol-gel method,” *J. Struct. Chem.*, vol. 52, no. 2, pp. 330–339, 2011, doi: 10.1134/S0022476611020132.
- [82] M. T. Colomer, “Straightforward synthesis of Ti-doped YSZ gels by chemical modification of the precursors alkoxides,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 67, no. 1, pp. 135–144, 2013, doi: 10.1007/s10971-013-3059-9.
- [83] O. Agac, M. Gozutok, H. T. Sasmazel, A. Ozturk, and J. Park, “Mechanical and biological properties of Al₂O₃ and TiO₂ co-doped zirconia ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 13, pp. 10434–10441, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.080.
- [84] J. Chevalier, B. Cales, and J. M. Drouin, “Low-temperature aging of Y-TZP ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, 1999, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02055.x.

- [85] C. Jacoboni, “Crystal Structures,” *Springer Ser. Solid-State Sci.*, vol. 165, pp. 41–48, 2010, doi: 10.1007/978-3-642-10586-9_4.
- [86] S. Tadano and B. Giri, “X-ray diffraction as a promising tool to characterize bone nanocomposites,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 12, no. 6, p. 064708, 2011, doi: 10.1088/1468-6996/12/6/064708.
- [87] F. Ferreira, “Estudo da Corrosividade de Materiais Metálicos em Ambientes de Envelhecimento Acelerado,” Tese de Mestrado, Departamento de Química, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2018.
- [88] B. R. Pais, “Materiais cerâmicos modificados por detonação: estudos por XRF, XRD, SEM-EDS e Fotoluminescência,” Tese de Mestrado, Departamento de Física, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2017.
- [89] A. Chauhan, “Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology,” *J. Anal. Bioanal. Tech.*, vol. 5, no. 6, 2014, doi: 10.4172/2155-9872.1000212.
- [90] R.A.Young, *The Rietveld Method*. Oxford University Press, New York, 1993, doi: 10.1002/crat.2170300412.
- [91] G. K. Williamson and W. H. Hall, “X-Ray broadening from filed aluminium and tungsten,” *Acta Metall.*, vol. 1, pp. 22–31, 1953, doi: 10.1016/0001-6160(53)90006-6.
- [92] B.D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction*. Addison-Wesley, 1959, doi.org/10.1021/ja01564a077.
- [93] C. N. Garcia, “Estudo da utilização da microscopia eletrónica de varrimento em materiais com aplicações emergentes em nanotecnologia - caso particular de filmes finos de ZnO para aplicação em sistemas fotovoltaicos,” Tese de Doutoramento, Universidade de Minho, Minho, 2016.
- [94] M. DE ASSUMPÇÃO PEREIRA-DA-SILVA and F. A. FERRI, “Microscopia Eletrônica De Varredura,” *Técnicas de Nanocaracterização*, pp. 1–42, 2015, doi: 10.1016/b978-85-352-8091-3.50010-5.
- [95] B. Costa, “Microscopias Eletrónicas,” Departamento de Física, Universidade de Coimbra, Coimbra, 1999.

- [96] Hélia Henriques Ferreira, “Importância do estudo em Microscopia Eletrônica de Varrimento de amostras incluídas em parafina para fins de diagnóstico,” Dissertação de Mestrado, Técnico de Lisboa, Lisboa, 2016.
- [97] A. T. Odularu, “Worthwhile Relevance of Infrared Spectroscopy in Characterization of Samples and Concept of Infrared Spectroscopy-Based Synchrotron Radiation,” *J. Spectrosc.*, vol. 2020, 2020, doi: 10.1155/2020/8869713.
- [98] J. A. Ferreira, “DETEÇÃO E IDENTIFICAÇÃO RÁPIDAS DOS PRINCIPAIS CONTAMINANTES MICROBIOLÓGICOS EM FÁRMACOS POR ESPETROSCOPIA DE INFRAVERMELHO,” Tese de Mestrado, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2017.
- [99] F. Faghihzadeh, N. M. Anaya, L. A. Schifman, and V. Oyanedel-Craver, “Fourier transform infrared spectroscopy to assess molecular-level changes in microorganisms exposed to nanoparticles,” *Nanotechnol. Environ. Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–16, 2016, doi: 10.1007/s41204-016-0001-8.
- [100] C. A. LIMA, “Caracterização bioquímica de lesões neoplásicas via espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier,” Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- [101] M. M. Oliveira, “Aplicação de análise elementar para estimativa de decomposição química de dietas,” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.
- [102] S. S. Murugan, “Mechanical Properties of Materials: Definition, Testing and Application,” *Int. J. Mod. Stud. Mech. Eng.*, vol. 6, no. 2, pp. 28–38, 2020, [Online]. Available: <http://doi.org/10.20431/2454-9711.0602003>
- [103] Hugo Miguel Martins Santos, “Dureza Vickers do alumínio AA1050 a elevadas velocidades de deformação,” Tese de Mestrado, Técnico de Lisboa, Lisboa, 2015.
- [104] L. J. Fernandes, “Ferramentas de corte à base de carbonetos cimentados (metais duros) aplicados ao torneamento de aços AISI 4340 endurecido: contribuição ao estudo de substituição ao sistema WC-Co por uma alternativa NbC-Ni,” Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

- [105] L. Tuccci, A; Guion, JB, Esposito, “Microstructure and Scratch Resistance of Ceramic Surfaces A,” *J. Sci.*, pp. 229–237, 1980.
- [106] D. Sarkar, D. Mohapatra, S. Ray, S. Bhattacharyya, S. Adak, and N. Mitra, “Synthesis and characterization of sol-gel derived ZrO₂ doped Al₂O₃ nanopowder,” *Ceram. Int.*, 2007, doi: 10.1016/j.ceramint.2006.05.002.
- [107] E. Nouri, M. Shahmiri, H. R. Rezaie, and F. Talayian, “The effect of alumina content on the structural properties of ZrO₂-Al₂O₃ unstabilized composite nanopowders,” *Int. J. Ind. Chem.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–8, 2012, doi: 10.1186/2228-5547-3-17.
- [108] K. Djebaili, Z. Mekhalif, A. Boumaza, and A. Djelloul, “Xps, Ftir, Edx, Xrd Analysis of Al₂O₃ Scales Grown on Pm2000 Alloy,” *J. Spectrosc.*, vol. 2015, pp. 1–16, 2015, doi: 10.1155/2015/868109.
- [109] S. Cavalu, F. Banica, V. Simon, I. Akin, and G. Goller, “Surface modification of alumina/zirconia ceramics upon different fluoride-based treatments,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2014, doi: 10.1111/ijac.12075.
- [110] J. Chandradass and M. Balasubramanian, “Sol-gel processing of alumina-zirconia minispheres,” *Ceram. Int.*, 2005, doi: 10.1016/j.ceramint.2004.08.012.
- [111] A. Vatali *et al.*, “Effect of heat treatment and in vitro aging on the microstructure and mechanical properties of cold isostatic-pressed zirconia ceramics for dental restorations,” *Dent. Mater.*, 2014, doi: 10.1016/j.dental.2014.05.017.
- [112] M. Salavati-Niasari, M. Dadkhah, and F. Davar, “Synthesis and characterization of pure cubic zirconium oxide nanocrystals by decomposition of bis-aqua, tris-acetylacetonate zirconium (IV) nitrate as new precursor complex,” *Inorganica Chim. Acta*, 2009, doi: 10.1016/j.ica.2009.05.036.
- [113] Y. Wu, A. Bandyopadhyay, and S. Bose, “Processing of alumina and zirconia nanopowders and compacts,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 380, no. 1, pp. 349–355, 2004, doi: 10.1016/j.msea.2004.04.036.
- [114] T. A. Ho, N. T. Dang, T. L. Phan, D. S. Yang, B. W. Lee, and S. C. Yu, “Magnetic and magnetocaloric properties in La_{0.7}Ca_{0.3-x}NaxMnO₃ exhibiting first-order and second-order magnetic phase transitions,” *J. Alloys Compd.*, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.03.156.

- [115] J. L. Shi, B. S. Li, M. L. Ruan and T. S. Yen, “Processing of nano-Y-TZP/Al₂O₃ composites. I: Preparation and characterization of nano-Y-TZP/Al₂O₃ composite powders,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, doi: 10.1016/0955-2219(95)00065-3.
- [116] 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,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 19, no. 6, pp. 2317–2324, 2008, doi: 10.1007/s10856-007-3340-y.
- [117] H. Eimar *et al.*, “Regulation of enamel hardness by its crystallographic dimensions,” *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 9, pp. 3400–3410, 2012, doi: 10.1016/j.actbio.2012.06.002.
- [118] Y. Xia *et al.*, “Sintered ZrO₂–TiO₂ ceramic composite and its mechanical appraisal,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 1, pp. 775–785, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.09.032.

9 Anexos

Anexo A- Espectro FTIR da ítria

