

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE BAURU

ADOLFO COELHO DE OLIVEIRA LOPES

**Microstructural, mechanical, and optical characterization of a ZTA
(zirconia-toughened alumina) composite after aging**

**Caracterização microestrutural, mecânica e óptica de um
compósito ZTA (alumina reforçada por zircônia) após
envelhecimento**

BAURU

2019

ADOLFO COELHO DE OLIVEIRA LOPES

**Microstructural, mechanical, and optical characterization of a ZTA
(zirconia-toughened alumina) composite after aging**

**Caracterização microestrutural, mecânica e óptica de um
compósito ZTA (alumina reforçada por zircônia) após
envelhecimento**

Dissertação apresentada a Faculdade de Odontologia de Bauru da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Ciências Odontológicas Aplicadas, na área de concentração Reabilitação Oral.

Orientador: Prof. Dr. Estevam A. Bonfante
Co-orientador: Prof. Dr. Paulo F. Cesar

BAURU

2019

Coelho de Oliveira Lopes, Adolfo
Microstructural, mechanical, and optical
characterization of a ZTA (zirconia-toughened
alumina) composite after aging / Adolfo Coelho de
Oliveira Lopes. – Bauru, 2019.
81 p. : il. ; 31cm.

Dissertação (Mestrado) – Faculdade de
Odontologia de Bauru. Universidade de São Paulo

Orientador: Prof. Dr. Estevam A. Bonfante

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a
reprodução total ou parcial desta dissertação, por processos
fotocopiadores e outros meios eletrônicos.

Assinatura:

Data:

(Cole a cópia de sua folha de aprovação aqui)

DEDICATÓRIA

A **Deus** por me permitir chegar até aqui, e por toda a força concedida para a realização desse sonho. Agradeço a Ele por todas as pessoas especiais que cruzaram meu caminho, e que de alguma forma me ajudaram a chegar onde estou.

Aos meus pais, **José** e **Selma**, por todo o amor, carinho, educação, dedicação, compreensão e apoio entregue durante todo esse tempo. Agradeço hoje e sempre por tudo que me proporcionaram. A vocês, que se doaram inteiros e renunciaram aos seus sonhos, para que, muitas vezes, pudesse realizar os meus. A vocês devo tudo o que tenho e sou, pois vocês são minha fonte de inspiração, meus exemplos e meu pilar de sustentação. Mãe, a senhora com seu jeito “corujona” sempre cuidando e zelando pelos seus filhos e todos que ama, é incrível. Agradeço a cada dia pela preocupação e determinação que teve e ainda tem em nos criar. Seu cuidado e carinho são infinitos! Pai, a sua responsabilidade, cuidado, honestidade, determinação, força de vontade e criatividade me inspiram a ser como o senhor, sem dúvidas sendo o homem que mais admiro e me espelho. Um dia espero ser pelo menos metade do que o senhor é. Sei que nunca conseguirei retribuir ao mesmo nível tudo que o senhor fez por mim, mas prometo passar isso aos meus filhos. Amo muito vocês! Obrigado por nossa família.

Ao meu orientador, **Prof. Dr. Estevam A. Bonfante**, meus sinceros agradecimentos por toda confiança em mim depositada, e por ter sido “orientador” no melhor sentido da palavra.

Por fazer acreditar em meu potencial e saber que qualquer dificuldade que eu encontrasse durante o caminho, poderia contar com seu apoio.

Posso não conseguir demonstrar toda a admiração e respeito que tenho por você, porém acredito que as pessoas passam por nossas vidas por algum motivo, e algumas delas marcam a nossa vida e nos transmitem ensinamentos que levamos para sempre conosco, o senhor com certeza é uma delas. Obrigado por me ensinar com exemplos.

Competência, inteligência, ética, generosidade, simplicidade, amor pela profissão e humildade são atitudes e qualidades que são vistas nas suas ações, e que ficam de exemplo e inspiração para mim. Professor, você foi uma das pessoas mais marcantes em toda a minha formação. Admiro-o por dedicar-se ao seu trabalho com tanto entusiasmo e verdade. As lições que aprendi com você estarão sempre comigo.

AGRADECIMENTOS

À **Deus** agradeço, por trilhar meus caminhos e permitir que eu viva esse momento “tão” gratificante e esperado ao lado de meus pais. Por sempre me abençoar, me guiar, iluminar e transmitir a mim a tranquilidade necessária para seguir em frente com meus objetivos e sonhos sem desanimar com as adversidades encontradas.

À agência financiadora **Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)** pelo apoio financeiro com a bolsa de mestrado processo nº **2016/17793-1**. Agradeço também o apoio financeiro recebido durante a Bolsa de Pesquisa no Exterior (BEPE), processo nº **2017/19362-0**, e por permitir minha participação em eventos científicos nacionais e internacionais, com possibilidades de expor à comunidade científica o desenvolvimento do nosso trabalho. Ambas as bolsas de cota orçamentária do auxílio jovem pesquisador nº **2012/19078-7**.

À **Capex** código 001, pelo suporte dado ao programa de pós graduação.

A meu querido irmão **Alonso**, mesmo não estando próximo, sua presença em meus pensamentos sempre me acompanham. Por ainda me transmitir a segurança de ter um irmão mais velho, o “protetor”, mesmo depois de tantos anos. E saber que tenho alguém que sempre poderei contar. Te amo.

A toda minha família que, sempre que possível, se fazem presentes nas minhas idas e vindas e que me fazem sentir muito amado, sempre vibrando e torcendo com cada conquista minha. Vocês não sabem o quanto isso torna a minha luta diária contra a saudade mais fácil. Em especial aos meus primos e aos meus tios e tias queridos.

Um agradecimento especial à **Ilana**, que se tornou muito mais do que amiga e colega de trabalho. Minha companheira de todas as horas, com seu jeito alegre e encantador nunca negando apoio, carinho ou incentivo. Obrigado, meu amor, por aguentar o estresse e ansiedade que eu acabava deixando transparecer. Sempre acreditando que eu seria capaz, mesmo eu não acreditando mais nisso. Sem você ao

meu lado esse trabalho não seria possível. Eu te amo. Obrigado por ser essa pessoa maravilhosa para mim.

Ao **Professor Dr. Estevam A. Bonfante**, por ter me aceito como seu orientado, e com maestria me conduzir, corrigindo e ajudando em tudo que eu precisasse com determinação e dedicação que não tivera antes de um professor. Muito obrigado por ter confiado a mim a responsabilidade de ser seu aluno, é uma honra tê-lo como Professor e Amigo. Agradeço por sempre estar presente e mostrar que podemos melhorar a cada dia. Muito obrigado por tudo, serei eternamente grato.

Ao **Professor Dr. Paulo F. Cesar**, meu Co-orientador, que com seu jeito alegre e espontâneo me acolheu no departamento, deixando o laboratório ao nosso uso sempre que necessário. Muito obrigado professor PC, por todos os ensinamentos e risadas.

Ao **Dr. Paulo G. Coelho (PG)**, meu orientador estrangeiro, que da mesma forma me recebeu de portas abertas em seu laboratório. Laboratório onde me permitiu, em pouco tempo, desenvolver muitas habilidades, tanto pessoal quanto profissional. Obrigado PG, sua inteligência e força de vontade inspiram a todos.

Ao **Professor Dr. Luis A. Genova**, pela imensa ajuda no desenvolvimento dos materiais, disponibilidade, apoio, e o seu conhecimento a nós transmitidos durante toda essa etapa de trabalho, e pela paciência ao ensinar de formas simples coisas que fogem de nossa área de conhecimento.

Aos companheiros de trabalho, na FOU SP a **Kelli**, pela ajuda e apoio para o desenvolvimento do trabalho, ao **Diego, Ranulfo e Erick**, pela ajuda, parceria e risadas e todos da equipe do PC e do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral da FOU SP. Obrigado por tudo.

Agradeço ao técnico do Laboratório do CCTM no IPEN, **Fredner**, pela ajuda com a síntese dos materiais, ensinando e ajudando com todos os equipamentos do laboratório. Sem desanimar a cada etapa que nem sempre dava o que esperávamos, até obtermos os espécimes.

Ao **Lukasz**, que durante todo o meu BEPE, se tornou parte fundamental do trabalho feito por lá. Tenho uma admiração enorme de você, obrigado pela paciência e por tudo que fez por mim, foi muito bom ter conhecido você. Uma pessoa brilhante, que ficará sempre em minha memória.

Ao **Professor Dr. Gerson Bonfante**, muito obrigado pelo apoio, carinho, ensinamentos e ótimas conversas. Sempre que tenho reuniões com você, saio da sala questionando algo, no bom sentido, não somente sobre a odontologia, mas sobre tudo, ensinamentos que levarei sempre comigo. Muito obrigado Professor.

Ao **Professor Dr. Carlos Ferreira dos Santos**, professor, que tive o prazer de conviver desde o primeiro ano da Faculdade. Como professor e tutor do PET, tive ensinamentos que não esquecerei jamais, e sabendo que nem tudo precisa dar certo, pois “tudo dá o que tem que dar”. Você foi um dos grandes incentivadores para mim do que é ser professor e me despertar o interesse pela vida acadêmica.

À **Professora Dra. Ana Flávia Borges**, outra professora que tive o prazer em conviver desde o primeiro ano de faculdade, muito obrigado pelas orientações, durante todo esse tempo. Foi muito bom todo o convívio, revolucionando a disciplina de Saúde coletiva e matérias dentários (KKKK). Obrigado por toda a confiança e parceria. Adoro conversar com você, e ver sua admiração e paixão pela área de matérias odontológicos, isso é inspirador.

Ao **Professor Dr. Paulo Noronha**, pela sua ajuda dada a mim e à equipe, enriquecendo nos com seus conhecimentos na área. Muito obrigado.

Agradeço ao meu grande amigo **Alexandre (Tcheco)** por ter me recebido inúmeras vezes em sua casa durante as semanas de trabalho no laboratório na FOU SP. Você é demais! Muito obrigado. Também aos amigos que São Paulo me trouxe: **Lucas**, “**Manuca**” e **Pablito**”. Obrigado por me aturarem.

Aos meus amigos da vida, **Carlos**, **Daniel**, e **Bô**, por me mostrarem que independente do tempo e da distância, sempre haverá uma parceria, a amizade sempre será verdadeira!

Aos meus amigos de faculdade e especialização, em especial ao **Victor (Jacu)**, eterna dupla de graduação e amigo para todas as horas, **Gustavo (Maço)**, com certeza um dos amigos mais irreverentes, sua determinação e foco são invejáveis, **Danilo**, sua simplicidade e alegria cativa a todos, sempre sorrindo e querendo o bem de todos, **Danielle (Xena)** parceira de especialização e de vida, você merece tudo de melhor desse mundo, **Alexandre** o número um da turma e o mais amado, obrigado pela amizade sincera, **Maju** com seu jeito expansivo é só alegria, obrigado por continuarem cruzando meu caminho com sorrisos, abraços e acima de tudo amizade, pelo incentivo e carinho de sempre. Sinto muita falta do nosso convívio diário.

Ao **Gustavo (Meneghel)**, você foi parceiro de todas as horas, nas boas e nas ruins, durante a faculdade e todo meu mestrado. Obrigado por toda a força, conselhos e amizade. Ter você aqui em Bauru, foi essencial. Você se tornou um irmão pra mim.

Ao **Ricardo**, grande parceiro, obrigado não somente por dividir a casa comigo, mas pelas coisas que realmente importam na vida, as risadas e os momentos aproveitados. Valeu pelos conselhos e todo o apoio que você me dava.

A minha turma de mestrado **Bárbara**, **Clara**, **Jorge**, **Laila**, **Leticia**, **Luisa**, **Milena**, **Nicole**, **Rodrigo** e **Thais** agradeço por todo o convívio e experiências vividas. Muito obrigado por tudo.

Aos parceiros de mestrado e doutorado **Ana Paula, Bruna, Cindy, Dyna, Camila, Cris, Fernanda, Gustavo, Henrique, Lea, Lucas, Samira, Janaina, Jéssica, Oscar**, e a todos os pós-graduandos da nova geração pelo convívio durante todo esse tempo.

Agradeço a **Andréa, Vinícius, Thereza, Laís, Patrick e Verena**, com os quais tive grande proximidade durante esses anos. Obrigado por sempre estarem presente. Vocês contribuíram para os dias serem mais tranquilos e divertidos.

Agradecimento especial a **Ernesto**, meu irmão científico, pela parceria de sempre, pelos trabalhos, dúvidas e opiniões compartilhadas, nas idas e vindas a São Paulo para confecção dos espécimes, onde sempre ficavam risadas e muitos aprendizados. E a **Camila**, nossa irmã científica, sempre disposta a ajudar e apoiar em tudo. Pelas conversas e trabalhos juntos. Com vocês aprendi o que é trabalho em equipe, respeito pelos professores, determinação em alcançar os objetivos, esforço para realizar o melhor trabalho possível! Também ao **Abbas, Everardo, Lucas e Karina**, obrigado por todo o apoio e trabalho em equipe.

Agradeço às amigadas que a NYU me proporcionou, **Paula, Nathália, Anna, Márcia, Marina** e em especial à **Edmara**, que virou uma irmã para mim, dividindo não somente a casa, mas o trabalho, as alegrias e tristezas de se morar sozinho e longe de casa. Obrigado por fazerem meus dias melhores.

A todos os professores do departamento de prótese: **Prof. Dr. José Henrique Rubo, Dr. Pedro César Garcia de Oliveira, Prof. Dr. Carlos dos Reis Pereira de Araújo, Prof. Dr. Renato de Freitas, Prof. Dr. Vinícius Carvalho Porto, Prof. Dr. Wellington Cardoso Bonachela, Profa. Dra. Lucimar Falavinha Vieira, Profa. Dra. Simone Soares** por todo conhecimento transmitido.

De maneira especial, agradeço àqueles com os quais eu tive uma convivência maior, **Profa. Dra. Ana Lúcia Pompéia Fraga de Almeida, Prof. Dr. Accácio Lins do Valle, Prof. Prof. Dr. Paulo César Rodrigues Conti; Prof. Dr. Leonardo Rigoldi Bonjardim; Profa. Dra. Karin Hermana Neppelenbroek**, por todos os ensinamentos.

Por serem exemplos de simplicidade e humildade. Por me tratarem sempre com tanto carinho e amizade.

Agradecimento pessoal ao **Prof. Dr. Luis Fernando Pegoraro** pelo exemplo de pessoa e profissional, que tive a oportunidade de conhecer e conviver. Quantos ensinamentos na clínica de pós-graduação e nos seminários, sempre com considerações valiosas para a clínica e para vida.

Às funcionárias da clínica de pós-graduação, **Cleusa e Hebe**, pela convivência leve e pelo apoio de sempre. Muito obrigado pelo carinho e cuidado na clínica.

Aos funcionários do departamento de prótese e Periodontia, **Cleide, Débora, Valquíria, Marcelo e Reivanildo**, pelo esforço em me ajudar sempre que precisei e pelo carinho com que sempre me trataram.

A todos os pacientes que atendi ou acompanhei durante essa jornada. A essas pessoas que não fazem ideia do quanto podem nos ensinar e contribuir a cada dia com suas histórias e suas vivências.

À equipe de funcionários da comissão de pós-graduação pelo trabalho árduo e silencioso que realizam todos os dias em prol de nossa universidade.

Agradecer aos professores e colegas que fiz no HRAC-USP, carinhosamente chamado de Centrinho, durante minha especialização que tive o prazer de continuar convivendo e aprendendo com vocês, **Prof. Dr. José Fernando Scarelli Lopes, Prof. Dr. Rafael D'aquino Tavano, Prof. Dr. João Henrique Nogueira Pinto, Profa. Dra. Mônica Moraes Waldemarin Lopes, Profa. Dra. Regina Magrini Guedes de Azevedo**, muito obrigado por todos os ensinamentos.

Não poderia deixar de agradecer a minha orientadora de TCC da graduação, **Profa. Dra. Linda Wang**, por tantos ensinamentos e por me mostrado o gosto pela carreira acadêmica.

À Faculdade de Odontologia de Bauru – Universidade de São Paulo, na pessoa do excelentíssimo diretor **Prof. Dr. Carlos Ferreira dos Santos**, pelo apoio institucional. Instituição onde me graduei, a qual sempre levarei em memória, com as lembranças de uma fase incrível de minha vida pessoal e profissional.

“O mais importante da vida não é a situação em que estamos, mas a direção para a qual nos movemos.”

Oliver Wendell Holmes

ABSTRACT

Microstructural, mechanical, and optical characterization of a ZTA (zirconia-toughened alumina) composite after aging

Aim: To validate a method for the synthesis of a ZTA composite (Al_2O_3 -80%/ Zr_2O -20%) and to characterize the experimental materials' topography, optical, and mechanical properties in the as-sintered condition and after a simulated low temperature degradation (LTD) aging protocol compared to a translucent Y-TZP (ZPEX).

Material and methods: Experimental ZTA (ZTA ZPEX 80/20) and translucent Y-TZP (ZPEX) green-state disc-shaped specimens were obtained by uniaxial/isostatic ceramic powder pressing technique. Discs were sintered according to a pre-established protocol. After sintering, two-sided polishing was performed with diamond discs and diamond suspensions to 1 μm . Thirty specimens of each group underwent an aging protocol in autoclave (20h, 134°C and 2.2 bar). The specimens were subjected to the following characterization tests, in the as-sintered condition and aged: 1) nanoindentation testing to acquire the materials elastic modulus (E) and hardness (H); 2) interferometry was utilized to characterize topographical parameters (S_a/S_q); 3) X-ray Diffraction (XRD) to assess the tetragonal-monoclinic phase transformation; 4) scanning electron microscopy (SEM) to evaluate the homogeneity of surfaces and distribution of grains; 5) reflectance tests on white and black background to determine the Contrast Ratio (CR) and the Translucency Parameter (TP) by color difference (ΔE) and 6) biaxial flexural strength testing according to ISO 6872:2015. Apparent density was measured using Archimedes' principle. Weibull 2-p was used to calculate characteristic stress, Weibull modulus, and probability of survival (reliability) at 300, 500 and 800 MPa. Data were statistically evaluated through Repeated Measures ANOVA following post-hoc comparisons by Tukey test ($p < 0.05$).

Results and Conclusion: The proposed method was able to successfully synthesize an aging resistant ZTA ZPEX 80/20 composite, with the elastic modulus being the only decreased property after aging. For such composite, the surface roughness parameters, hardness, optical and mechanical properties were not affected by

simulated LTD aging. In contrast, the translucent Y-TZP zirconia presented a significant extent of tetragonal to monoclinic phase transformation compared to ZTA composite after aging, along with significant alterations in all evaluated parameters, except for surface roughness.

Key words: Composites. $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Mechanical properties. Optical properties. Microstructure.

RESUMO

Caracterização microestrutural, mecânica e óptica de um compósito ZTA (alumina reforçada por zircônia) após envelhecimento

Objetivos: Validar um método para a síntese de um compósito ZTA (Al_2O_3 -80%/ Zr_2O -20%) e caracterizar a topografia do material experimental e suas propriedades ópticas e mecânicas, antes e após um protocolo de envelhecimento simulando uma degradação em baixa temperatura (DBT), comparado a uma zircônia Y-TZP translúcida (ZPEX).

Material e métodos: Os espécimes experimentais ZTA (ZTA ZPEX 80/20) e Y-TZP translúcido (ZPEX) em forma de disco foram obtidos por técnica de prensagem uniaxial / isostática do pó cerâmico. Os discos foram sinterizados de acordo com um protocolo pré-estabelecido. Após a sinterização, um polimento bilateral foi realizado com discos de diamante e suspensões de diamante de até 1 μm . Trinta espécimes de cada grupo foram submetidos a um protocolo de envelhecimento em autoclave (20h, 134°C e 2,2 bar). Os espécimes foram submetidos aos seguintes testes de caracterização, antes e após envelhecimento: 1) ensaios de nanoindentação para obtenção do módulo de elasticidade dos materiais (E) e dureza (H); 2) a interferometria foi utilizada para caracterizar os parâmetros topográficos (S_a / S_q); 3) difração de raios X (XRD) para avaliar a transformação da fase monoclinica para tetragonal; 4) microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar a homogeneidade da superfícies e distribuição dos grãos; 5) testes de refletância em fundo branco e preto para determinar a Relação de Contraste (RC) e o Parâmetro de Translucidez (PT) por diferença de cor (ΔE) e 6) teste de flexão biaxial (TFB), de acordo com a ISO 6872: 2015 . A densidade aparente foi medida usando o princípio de Arquimedes. Weibull 2-p foi utilizada para calcular a resistência característica, módulo de Weibull e a probabilidade de sobrevivência (confiabilidade) a 300, 500 e 800 MPa. Os dados foram submetidos à análise de variância medidas repetidas, seguida de comparações múltiplas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Resultados e Conclusão: O método proposto foi capaz de sintetizar com sucesso um compósito ZTA ZPEX 80/20 resistente ao envelhecimento, sendo o módulo de

elasticidade a única propriedade que diminuiu após o envelhecimento. Para tal compósito, os parâmetros de rugosidade superficial, propriedade nanomecânica de dureza, propriedades ópticas e mecânicas não foram afetadas pelo envelhecimento simulado de DBT. Em contraste, a zircônia translúcida Y-TZP apresentou uma extensão significativa da transformação da fase tetragonal para monoclínica em comparação ao composto ZTA após o envelhecimento, juntamente com alterações significativas em todos os parâmetros avaliados, exceto a rugosidade superficial.

Palavras chave: Compósito. $ZrO_2-Al_2O_3$. Propriedade mecânica. Propriedade óptica. Microestrutura.
