

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ROBERTO HIRSCH MONTEIRO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE VITROCERÂMICAS
SINTERIZADAS DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-LiO}_2$ – NÃO ESTEQUIOMÉTRICO**

**RIO DE JANEIRO
2020**

ROBERTO HIRSCH MONTEIRO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE VITROCERÂMICAS
SINTERIZADAS DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ – NÃO ESTEQUIOMÉTRICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia de Materiais.

Orientador(es): Carlos Nelson Elias, D.Sc.
Claudinei dos Santos, D.Sc.

Rio de Janeiro

2020

©2020

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Monteiro, Roberto Hirsch.

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE VITROCERÂMICAS
SINTERIZADAS DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ – NÃO ESTEQUIOMÉTRICO /
Roberto Hirsch Monteiro. – Rio de Janeiro, 2020.

63 f.

Orientador(es): Carlos Nelson Elias e Claudinei dos Santos.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Engenharia de Materiais, 2020.

1. dissilicato. 2. metassilicato. 3. lítio. i. Nelson Elias, Carlos (orient.) ii. dos Santos, Claudinei (orient.) iii. Título

ROBERTO HIRSCH MONTEIRO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
VITROCERÂMICAS SINTERIZADAS DO SISTEMA
SiO₂-LiO₂ – NÃO ESTEQUIOMÉTRICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia de Materiais.

Orientador(es): Carlos Nelson Elias e Claudinei dos Santos.

Aprovado em Rio de Janeiro, 23 de dezembro de 2020, pela seguinte banca examinadora:

Prof. **Carlos Nelson Elias** - D.Sc. do IME - Presidente

Prof. **Claudinei dos Santos** - D.Sc. do UERJ

Prof. **Eduardo Sousa Lima** - D.Sc. do IME

Prof. **Heraldo Elias Salomão dos Santos** - D.Sc. do UVA

Rio de Janeiro
2020

*Este trabalho é dedicado à todas as pessoas
que me apoiaram ao longo dessa jornada.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo incentivo, apoio incondicional que tiveram comigo, me ensinaram a agir com simplicidade, dignidade e honestidade.

A minha namorada, Katherine, por todo o amor e apoio dado durante esta jornada e pela compreensão nos momentos em que precisei estar ausente para me dedicar ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Carlos Nelson Elias e Prof. Dr. Claudinei dos Santos, pessoas que aprendi a admirar e chamar de amigos, agradeço por todo o conhecimento que me foi passado, por todo o esforço, sacrifício e dedicação. Mesmo durante a pandemia de COVID-19 sempre estiveram acessíveis e dispostos a me ajudar em tudo o que fosse possível. Me incentivaram e me corrigiram quando necessário, mas sem me desestimular. Muito obrigado por tudo.

Ao Prof. Dr. José Eduardo Vasconcellos Amarante e ao CBPF pela ajuda para a realização da metalização das amostras.

Ao amigo Manuel Felipe Rodrigues Pais Alves, aluno de doutorado da Universidade de Aveiro - Portugal, tanto pelo apoio moral quanto pelo apoio técnico no desenvolvimento e na caracterização do sistema vitrocerâmico, por todas as horas de orientação

. A todos os professores que me ajudaram nesta jornada, sendo transmitindo conhecimento, seja me estimulando, seja ajudando na realização de alguma atividade.

A todos os colegas de curso, amigos e funcionários do IME pelo companheirismo, apoio e pela boa convivência ao longo destes anos.

*“Qual deverá ser a mais digna ação da alma?
Suportar os dardos penetrantes da sorte injusta?
Ou opor-se a esta corrente de calamidades com a devida atenção?
(William Shakespeare, Hamlet)*

RESUMO

No presente foram desenvolvidas metodologias para a sinterização de um vidro baseado no sistema SiO_2-LiO_2 não estequiométrico com duas transformações de fases durante o aquecimento e analisou-se a influência das cristalizações na densificação e nas suas propriedades. O vidro à base de $SiO_2-Li_2O-K_2O-Al_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-V_2O_5$ foi preparado por fusão a $1500^\circ C$ -1h com subsequente fragmentação para se obter partículas com tamanhos inferiores a $25\mu m$. As partículas do vidro foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), difração de raios-X e análise térmica por DSC. Os resultados mostraram que material é integralmente amorfo, com partículas com forma heterogênea e tamanhos entre 1 e $25\mu m$. A análise térmica indicou a presença de dois picos de cristalização, o primeiro em torno de $640^\circ C$ característico da fase metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) e o segundo próximo a $820^\circ C$ para a fase $Li_2Si_2O_5$. O pó foi compactado por prensagem uniaxial utilizando-se ligante polimérico e pressão de 110 MPa. As amostras foram sinterizadas em duas condições: Grupo 1 - sinterização a $840^\circ C$ com taxa de aquecimento contínua e patamares de sinterização entre 5 minutos e 180 minutos; Grupo 2 - pré-aquecimento em patamar intermediário a $660^\circ C$ -12h para nucleação e cristalização do Li_2SiO_3 e sinterização a $840^\circ C$ entre 5 minutos e 180 minutos. Os resultados indicaram que as cerâmicas sinterizadas sem patamar intermediário apresentam baixa densificação e densidade relativa entre 60 e 70%. Após as sinterizações nos patamares durante tempos inferiores a 60 minutos, os materiais apresentaram as fases Li_2SiO_3 e $Li_2Si_2O_5$, microestrutura formada de cristais com pouca razão de aspecto e porosidade aparente. As amostras sinterizadas a $840^\circ C$ apresentaram $Li_2Si_2O_5$, grãos alongados com razão de aspecto superior a 2 e densidade relativa da ordem de 90 a 93%. As durezas das amostras foram da ordem de 5,6 a 6 GPa e tenacidade a fratura média de $1,5 MPa.m^{0.5}$. Os materiais apresentaram resistência a flexão da ordem de 160 MPa.

Palavras-chave: dissilicato. metassilicato. lítio.

ABSTRACT

The present work has been developed methodologies for sintering a glass based on the non-stoichiometric SiO_2-LiO_2 system and analyzed the influence of crystallization on densification and properties. The $SiO_2-Li_2O-K_2O-Al_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-V_2O_5$ -based glass was prepared by conventional melting at $1500^\circ C$ -1h with subsequent fragmentation to obtain powders particles smaller than $25\ \mu m$. The glass powders were characterized by SEM, X-ray diffraction, and DSC thermal analysis. The results showed that the powders material is completely amorphous, with particles with heterogeneous shapes and sizes between 1 and $25\ \mu m$. The thermal analysis indicated the presence of two crystallization peaks, the first around $640^\circ C$ characteristics of the lithium metasilicate phase (Li_2SiO_3) and the second close to $820^\circ C$ for the $Li_2Si_2O_5$ phase. The powder was compacted by uniaxial pressing using a polymeric binder and pressure of 110 MPa. The samples were sintered in two conditions: Group 1 - sintering at $840^\circ C$ between 5 minutes and 180 minutes with the continuous heating rate; Group 2 - preheating at an intermediate temperature at $660^\circ C$ -12h for nucleation and crystallization of Li_2SiO_3 and sintering at $840^\circ C$ between 5 minutes and 180 minutes. The results indicated that the sintered ceramics without preheating have low densification and relative density between 60 and 70%. After sintering at $840^\circ C$ for less than 60 minutes, the materials presented the phases Li_2SiO_3 and $Li_2Si_2O_5$, the microstructure was of crystals with little aspect ratio and apparent porosity. The samples sintered at $840^\circ C$ showed $Li_2Si_2O_5$, elongated grains with an aspect ratio greater than 2, and relative density on the order of 90 to 93%. The hardness of the samples ranged from 5.6 to 6 GPa and toughness to an average fracture of $1.5\ MPa.m^{0.5}$. The materials showed a flexural strength of 160 MPa.

Keywords: disilicate. metasilicate. lithium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema do processo de nucleação e cristalização de uma vitrocerâmica de dissilicato de lítio, (a) produzida por fusão, (b) produzida por sinterização.(1)	17
Figura 2 – Etapas de formação de $Li_2Si_2O_5$. (2)	21
Figura 3 – Exemplo de ciclo de tratamento térmico com dois patamares de temperatura, gráfico temperatura X tempo(3).	22
Figura 4 – Estrutura cristalina do metassilicato de lítio e do dissilicato de lítio (4).	27
Figura 5 – Fluxograma de atividades experimentais realizadas neste trabalho.	30
Figura 6 – Ciclo térmico de calcinação das misturas dos óxidos para produzir o vidro precursor.	31
Figura 7 – - Peneira laboratorial de 25 micra utilizada no presente trabalho.	32
Figura 8 – - Sequência de atividades de caracterizações do vidro desenvolvidos.	34
Figura 9 – Etapas das caracterizações das amostras dos discos sinterizados.	34
Figura 10 – Possíveis formas das indentações sugeridas na norma ASTM C1327-15.	37
Figura 11 – Esquema do dispositivo de flexão biaxial, onde os números correspondem a: e fotografia do dispositivo usado	39
Figura 12 – Curva da análise de DSC do vidro precursor moído.	40
Figura 13 – - Espectros de difração de raios-X das amostras submetidas a sinterização a $840^{\circ}C$ e aquecimento no patamar intermediário de $660^{\circ}C$ por 12h.	41
Figura 14 – Morfologia das partículas do vidro precursor após a moagem.	41
Figura 15 – Espectro de difração de raios-X das amostras submetidas a tratamentos térmicos a $660^{\circ}C$ durante 12h.	42
Figura 16 – Espectros de difração de raios-X das amostras submetidas a tratamentos térmicos sem o patamar intermediário de $660^{\circ}C$ durante 12h e com diferentes tempos no patamar a $840^{\circ}C$	43
Figura 17 – - Espectros de difração de raios-X das amostras submetidas a sinterização a $840^{\circ}C$ e aquecimento no patamar intermediário de $660^{\circ}C$ por 12h.	44
Figura 18 – Variação do tamanho dos cristalitos do $Li_2Si_2O_5$ das amostras sinterizadas com e sem patamar intermediário de $660^{\circ}C$ -12h.	45
Figura 19 – Espectros dos picos de difração nas regiões de cristalização das amostras com e sem patamar das fases de metassilicato de lítio e dissilicato de lítio.	46
Figura 20 – - Variação da densidade relativa em função do tempo no patamar a $840^{\circ}C$	47
Figura 21 – Morfologias das amostras sinterizadas a $840^{\circ}C$ durante 5 min.	48

Figura 22 – Morfologias das amostras sinterizadas a $840^{\circ}C$ durante 15 min.	48
Figura 23 – Morfologias das amostras sinterizadas a $840^{\circ}C$ durante 60 min.	49
Figura 24 – Morfologias das amostras sinterizadas a $840^{\circ}C$ durante 180 min.	49
Figura 25 – Morfologias das amostras sinterizadas a $840^{\circ}C$ durante 5 min e com a permanência no patamar intermediário a $660^{\circ}C$ durante 12h	50
Figura 26 – Morfologias das amostras sinterizadas a $840^{\circ}C$ durante 15 min e com a permanência no patamar intermediário a $660^{\circ}C$ durante 12h.	50
Figura 27 – Morfologias das amostras sinterizadas a $840^{\circ}C$ durante 60 min e com a permanência no patamar intermediário a $660^{\circ}C$ durante 12h.	51
Figura 28 – Morfologias das amostras sinterizadas a $840^{\circ}C$ durante 180 min e com a permanência no patamar intermediário a $660^{\circ}C$ durante 12h.	51
Figura 29 – Exemplo dos perfis 3D de rugosidade para diferentes grupos de amostras sinterizadas: a) $840^{\circ}C$ durante 60 min, b) $840^{\circ}C$ durante 180 min.	53
Figura 30 – Exemplo dos perfis 3D de rugosidade para diferentes grupos de amostras sinterizadas:c) 660 durante 12h e permanência a $840^{\circ}C$ durante 60min, d) 660 durante 12h e permanência a $840^{\circ}C$ durante 180 min.	54
Figura 31 – Variação da dureza Vickers das amostras sinterizadas em função do patamar de sinterização.	55

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Quantidade dos óxidos utilizados para produzir o vidro precursor.	31
Quadro 2 – Ciclos térmicos de calcinação dos óxidos.	31
Quadro 3 – Ciclos de tratamentos térmicos.	33
Quadro 4 – Parâmetros de rede e porcentagem das fases das amostras tratadas a $840^{\circ}C$ com diferentes tempos de patamar.	43
Quadro 5 – Parâmetros da rugosidade das amostras do grupo A e B. Mesmas amostras usadas nos ensaios de dureza e flexão biaxial.	52
Quadro 6 – Parâmetros da rugosidade das amostras do grupo C e D. Mesmas amostras usadas nos ensaios de dureza e flexão biaxial.	53
Quadro 7 – Dureza Vickers, tenacidade à fratura e resistência a flexão biaxial das amostras sinterizadas.	55

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	JUSTIFICATIVA	14
1.2	OBJETIVO	15
2	REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1	FUNDAMENTOS	16
2.2	SINTERIZAÇÃO E DENSIFICAÇÃO X CRISTALIZAÇÃO	18
2.3	CONTROLE DA CINÉTICA QUÍMICA	19
2.4	MECANISMO DE FORMAÇÃO DE FASES E TRATAMENTO TÉRMICO	20
2.5	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO DISSILICATO DE LÍTIO NÃO-ESTEQUIOMÉTRICO	23
2.6	PROPRIEDADES FÍSICAS E ESTÉTICAS	26
2.7	ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA	27
2.8	APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS DO DISSILICATO DE LÍTIO	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	PROCESSAMENTO	30
3.1.1	CALCINAÇÃO	30
3.1.2	FUSÃO DOS ÓXIDOS	31
3.1.3	PROCESSAMENTO DO VIDRO PRECURSOR: MOAGEM, PENEIRAMENTO E ADIÇÃO DE AGENTE LIGANTE.	32
3.1.4	CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	32
3.1.5	TRATAMENTO TÉRMICO	33
3.1.6	PREPARO DAS AMOSTRAS	33
3.2	CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS, CRISTALOGRÁFICAS E MECÂNICAS	34
3.2.1	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY-DSC)	35
3.2.2	CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA	35
3.2.2.1	QUANTIFICAÇÃO DAS FASES	35
3.2.3	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	36
3.2.4	DUREZA VICKERS	36
3.2.5	MASSA ESPECÍFICA APARENTE	37
3.2.6	TENACIDADE À FRATURA	38
3.2.7	RUGOSIDADE SUPERFICIAL	38
3.2.8	ENSAIO DE FLEXÃO BIAXIAL	38

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO VIDRO PRECURSOR	40
4.1.1	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	40
4.1.2	MORFOLOGIA	40
4.1.3	ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA	41
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS VITROCERAMICOS SINTERIZADOS	42
4.2.1	CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA	42
4.2.2	DENSIFICAÇÃO	46
4.2.3	MICROSCOPIAA ELETRÔNICA DE VARREDURA	48
4.2.4	RUGOSIDADE SUPERFICIAL	52
4.2.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS	54
5	CONCLUSÕES	57
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
	REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos são utilizados na odontologia há mais de cem anos. Nos últimos 50 anos aumentou consideravelmente o desenvolvimento deste material para aplicações na odontologia devido à popularização das próteses metalo-cerâmicas (próteses constituídas de uma infraestrutura metálica recoberta por uma cerâmica). A partir dos anos 1990, com o aumento do apelo estético dos pacientes, a pesquisa se focou para o desenvolvimento de sistemas de próteses de cerâmica sem a necessidade do recobrimento dos metais (5) (6). Como as vitrocerâmicas de dissilicato de lítio possuem propriedades mecânicas que atendem às demandas odontológicas, e propriedades estéticas e translucidez, elas despertam grande interesse na odontologia (7).

A vitrocerâmica de dissilicato de lítio ($Li_2Si_2O_5$) tem uma matriz vítrea com cristais de dissilicato de lítio, o que lhe fornece estabilidade química, propriedades estéticas e propriedades físicas adequadas para ser aplicado no tratamento restaurador protético (8). A comercialização deste material no mercado odontológico iniciou em 1998 pela empresa Ivoclar Vivadent (9). As características estéticas do dissilicato de lítio são comparáveis com as das outras cerâmicas de uso odontológico, como a zircônia tetragonal Y-TZP e os laminados de zircônia (10). Esta vitrocerâmica é comercializada na forma de blocos ou pastilhas. Elas podem ser processados por extrusão a quente das pastilhas pela técnica de cera perdida ou com a usinagem de blocos utilizando os sistemas CAD/CAM (computer-aided design/computer-aided machine) (11) (12).

O sistema CAD/CAM é o método que apresenta o melhor desempenho para a fabricação das próteses dentárias, pois seu processamento é rápido e preciso. Neste processo a prótese é desenhada tridimensionalmente em um software e em seguida os blocos de cerâmica são usinados (13) (14). Após a usinagem, na odontologia emprega-se o termo fresagem, as próteses são submetidas a um ciclo de tratamento térmico para melhorar as propriedades mecânicas.

1.1 JUSTIFICATIVA

A motivação para o presente estudo é a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias nacionais para obter a síntese e processamento da vitrocerâmica à base de dissilicato de lítio ($Li_2Si_2O_5$). Os materiais cerâmicos $SiO_2 - LiO_2$ não estequiométrico têm interesse científico, tecnológico e econômico devido as suas propriedades químicas, físicas e mecânicas adequadas para aplicações em próteses dentárias.

1.2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo fazer a síntese e o processamento da vitrocerâmica à base de dissilicato de lítio ($Li_2Si_2O_5$) em um sistema vítreo não estequiométrico, utilizando rota de sinterização por fluxo viscoso associado à cristalização e transformações de fases, caracterizar a estrutura cristalina, a microestrutura e as relações entre densificação e as propriedades mecânicas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 FUNDAMENTOS

Na odontologia tradicional, são usadas as próteses fixas metalocerâmicas constituídas por uma infraestrutura metálica recoberta por material cerâmico. Este tipo de prótese apresenta uma grande limitação estética, pois a porção metálica da prótese precisa ser ocultada, e para isso existe a necessidade de se utilizar uma cerâmica opaca, deixando a prótese sem translucidez diferenciando do elemento dentário natural que apresenta translucidez (6) (15) (16) (17). A solução para a demanda estética das próteses metalocerâmicas são as próteses sem metal, também conhecidas como “metalfree”, onde as estruturas metálicas são substituídas por material cerâmico e a camada de recobrimento feita com porcelanas que apresentam translucidez. Além disso, este sistema permite o uso do sistema CAD/CAM (18) (19).

Dentre as principais características que as cerâmicas utilizadas na odontologia devem apresentar destaca-se a biocompatibilidade, baixa condutibilidade térmica, estabilidade química, resistência à abrasão e excelente estética. Em contrapartida, se analisadas em termos de propriedades mecânicas, as cerâmicas são materiais frágeis. As propriedades mecânicas como a tenacidade à fratura, dureza e módulo de elasticidade destes materiais devem ser cuidadosamente quantificadas e ponderadas frente as exigências de aplicação (20) (21) (22).

Na década de 1950, Stanley Donald Stookey, descreveu pela primeira vez uma vitrocerâmica à base de dissilicato de lítio ($Li_2Si_2O_5$) como uma fase do metassilicato de lítio (Li_2SiO_3). Stookey conseguiu controlar o processo de nucleação e cristalização utilizando partículas metálicas como núcleos de cristalização heterogêneos, obtendo no final do processamento um material com propriedades mecânicas superiores a do material original. Desde o desenvolvimento das vitrocerâmicas por Stookey, muitas pesquisas foram realizadas sobre as vitrocerâmicas do sistema SiO_2-LiO_2 . Um dos principais fatores que estimulam os estudos sobre as vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio e da fase do metassilicato de lítio é a sua ampla utilização no mercado odontológico. Este material é muito usado para confecção de próteses dentárias por causa de suas excelentes características estéticas e de suas propriedades mecânicas (23) (7) (24) (25). A empresa Ivoclar Vivadent começou a comercialização da cerâmica de dissilicato de lítio em 1998 (9). Este material, combina as características dos materiais cerâmicas e dos vidros, e são usados tanto na área da saúde como na área tecnológica (26).

Atualmente, a maioria das cerâmicas de dissilicato de lítio é produzida através

do processo de fundição (8) (27) (28) (29) (4) (30) ou de sinterização (8) (25) (31) (32) (4). No processo de sinterização a vitro-cerâmica é obtida através da moagem de um vidro precursor na forma de um pó, compactação do pó na forma de pastilhas, seguido de tratamento térmico. O vidro precursor é obtido pela fusão da mistura de óxidos, como por exemplo o SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , Al_2O_3 , ZrO_2 , entre outros. Após a fusão da mistura, ela é resfriada rapidamente para gerar o vidro à base de SiO_2-LiO_2 . Alguns pesquisadores vertem esta mistura em água para resfriar rapidamente e gerar um choque térmico que leva à fratura do vidro, este procedimento é chamado de frita, oriundo do inglês “frit”. Após esta etapa o vidro é particulado em moinho de esferas até produzir partículas no tamanho desejado (33) (7) (29) (34) (8) (35) (36) (31) (26) (37). Teoricamente, todos os vidros podem cristalizar, desde que as taxas de aquecimento permitam a nucleação e crescimento de cristais (38) (39). A diferença entre as duas rotas está no mecanismo de cristalização. Na fundição a cristalização é por volume enquanto na sinterização é superficial. Em ambos os processos ocorre alta densidade de nucleação e cristais com tamanhos reduzidos (menores que $5\ \mu m$) (29) (25) (32) (4). Na Figura 1 é apresentado um esquema do processo de nucleação e cristalização de uma vitrocerâmica de dissilicato de lítio pelo método de nucleação e por sinterização

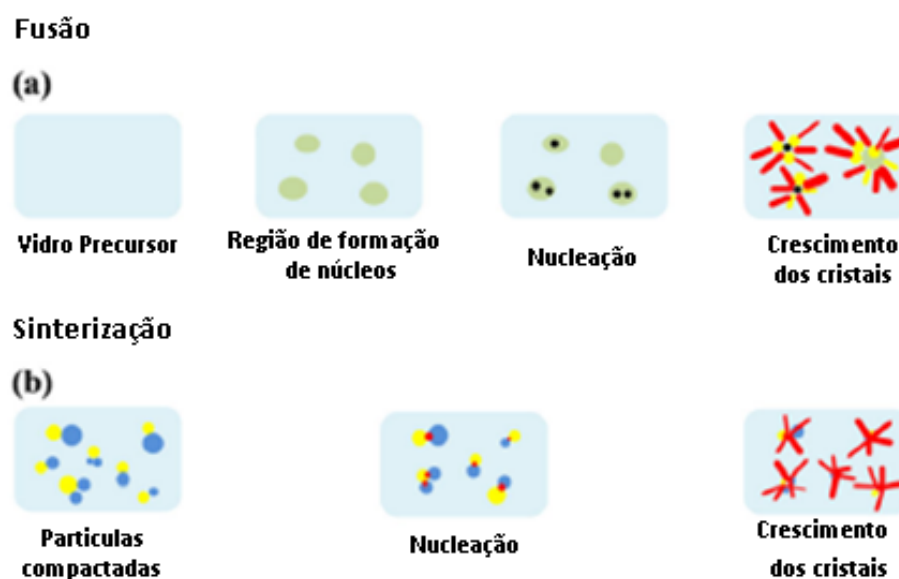


Figura 1 – Esquema do processo de nucleação e cristalização de uma vitrocerâmica de dissilicato de lítio, (a) produzida por fusão, (b) produzida por sinterização.(1)

A presença dos pequenos cristais aumenta a área a interfacial entre os cristais cerâmicos e a matriz vítrea, que age como concentrador de tensões e é o local de nucleação de trincas e pode atuar como um “caminho” para a propagação das trincas (4) (40), por isso as vitro-cerâmicas são caracterizadas como materiais com baixa tenacidade à fratura (8) (4). As vitro-cerâmicas são produzidas através de tratamentos térmicos aplicados ao

vidro base para permitir a nucleação interna e externa para gerar um material com uma microcristalinidade uniforme (12).

O ciclo de tratamento térmico, assim como a composição química alteram as propriedades das vitrocerâmicas. Estas modificações podem ser realizadas de forma controlada para se obter as características desejadas (7) (12) (32) (35) (41) (42). Quanto maior for o tempo de tratamento em cada patamar, maiores serão os cristais formados naquele estágio (42). Pode-se alterar as formas e tamanhos dos cristais controlando-se o ciclo de tratamento térmico, a composição química e os agentes nucleantes (4) (42) (43).

2.2 SINTERIZAÇÃO E DENSIFICAÇÃO X CRISTALIZAÇÃO

O processo de sinterização de uma vitrocerâmica é uma competição entre a cristalização e a densificação do material. Quando a cristalização ocorre antes da densificação, a viscosidade do material aumenta, e o processo de densificação é inibido pelo aumento da viscosidade. Como resultado têm-se um material poroso, com baixa resistência mecânica. Fatores como o tamanho das partículas, taxa de aquecimento, temperatura de sinterização e o tempo de sinterização, são fatores que influenciam na sinterização do material. Dentre as diversas variáveis do processamento, a temperatura de sinterização é o fator mais importante no processo de densificação do material (31) (37) (44).

Quando o processo de nucleação predominante é superficial, ou a nucleação interna ocorre com a formação de poucos núcleos de cristalização, a cerâmica produzida apresenta baixa resistência mecânica e é formada por cristais grosseiros. Por outro lado, quando o processo de nucleação é eficiente, com múltiplos núcleos de cristalização, a cerâmica apresenta alta resistência mecânica e uma rede cristalina refinada (41).

A taxa de aquecimento para atingir a temperatura de sinterização influencia na densificação do material. Quanto maior a taxa de aquecimento, menor será a densificação (44). A baixa taxa de sinterização e consequente baixa densificação é um dos principais motivos para o baixo desempenho mecânico de uma vitrocerâmica produzida por sinterização. A principal razão para a baixa sinterização é o processo de cristalização precoce, o que impede a sinterização e a densificação. O desejado é que o material densifique por sinterização e posteriormente se cristalize. Vidros com uma grande faixa de temperatura entre a temperatura de transição e a temperatura de amolecimento tendem a ter uma melhor sinterização (37).

A presença de porosidades nas vitrocerâmicas não é exclusiva do material produzido por sinterização. Cerâmicas produzidas pelo processo de cristalização de vidros fundidos também podem apresentar porosidades. SERBENA et al. (45), em 2015, produziu material com aproximadamente 5% de porosidade.

A quantidade de fósforo presente na composição da vitrocerâmica do sistema SiO_2-Li_2O é um dos parâmetros que influencia na quantidade de poros do material. Nem todo o fósforo é convertido em Li_3PO_4 , uma parte do fósforo fica dispersa na matriz vítrea, o que reduz a viscosidade da matriz e contribui para uma maior densificação do material (35).

2.3 CONTROLE DA CINÉTICA QUÍMICA

O controle da cinética de transformação de fase é de suma importância na maioria dos processos de fabricação. No processo de cristalização do vidro, para que a cristalização ocorra é necessária uma energia de ativação (E). A energia de ativação é uma grandeza que define a quantidade mínima de energia para que ocorra a reação química (33). Quanto menor o valor da energia de ativação, maior a facilidade para que a reação aconteça, ou no caso, a cristalização. A taxa de crescimento de cristais também pode ser utilizada para quantificar a taxa de cristalização do material (39). Análises de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) podem ser utilizadas para se definir os parâmetros de cristalização de vidros (8) (24) (4) (33) (35) (42) .

O controle do processo de cristalização de uma nova vitrocerâmica é essencial para que se possa desenvolver um material com as propriedades desejadas. Para se controlar a cinética, para que ocorra a cristalização das fases vítreas, é necessário superar uma barreira energética, chamada energia de ativação ou energia de ativação de cristalização (E). Essa energia é um dos parâmetros cinéticos para analisar a capacidade de cristalização de qualquer vidro. Quanto menor for essa energia, mais fácil será para os vidros cristalizarem. De forma análoga, o índice de crescimento de cristais (n) também pode ser usado para caracterizar a capacidade de cristalização do vidro. Quanto maior o índice de crescimento do cristal (n), mais fácil é a cristalização. Podemos aplicar as equações (1), (2) e (3) para entender este processo:

Equação de Johnson - Mehl - Avrami

$$\ln(1-x)=(kt)^n$$

Onde:

"x" é a fração volumétrica da fase cristalizada no tempo t;

"k" é a constante da taxa de reação;

"n" é o índice de crescimento dos cristais.

$$k=v.\exp[-E(RT)^{-1}]$$

Onde:

"v" é o fator de frequência;

"R" é a constante dos gases;

"E" é a energia de ativação de crescimento dos cristais;

O parâmetro n da equação de Avrami foi calculado pela equação de Augis-Bennet
Equação de Augis-Bennet

$$n = 2,5R(T_p)^2(E\Delta T)^{-1}$$

Onde:

"E" é a energia de ativação de crescimento dos cristais;

"n" é o índice de crescimento dos cristais;

"T_p" é a temperatura do pico de cristalização;

"ΔT" é a temperatura do pico exotérmico.

Quando n for menor que três, a cristalização será superficial, quando n for maior que três, a cristalização será interna (7).

2.4 MECANISMO DE FORMAÇÃO DE FASES E TRATAMENTO TÉRMICO

O mecanismo de nucleação e o mecanismo de crescimento dos cristais são de grande importância para o desenvolvimento microestrutural das vitrocerâmicas. A nucleação geralmente ocorre no primeiro estágio do ciclo de tratamento térmico de sinterização, de dois estágios. Durante este processo da fase cristalina, o vidro é aquecido no primeiro estágio até uma temperatura que favorece a nucleação. O material é mantido nesta temperatura por um determinado tempo para facilitar o processo de nucleação. Em seguida, uma segunda etapa, a uma temperatura mais elevada (temperatura de desenvolvimento) na qual ocorre o crescimento do cristal. Portanto, o ciclo de tratamento térmico, é um fator dominante que condiciona a nucleação e a cristalização da vitrocerâmicas (12).

O principal objetivo do processo de cristalização e nucleação interna do dissilicato de lítio é produzir uma cerâmica com microestrutura de cristais que formam uma rede, gerando intertravamento, composta por grãos de $Li_2Si_2O_5$, o que irá gerar um produto final com características mecânicas e estéticas desejadas. Para isso, a composição química e o tratamento térmico são de grande importância (2) (9). O processo de nucleação apresenta máxima taxa de formação de núcleos a uma temperatura de aproximadamente $10^\circ C$ acima da temperatura T_g (46).

No processo de nucleação, o crescimento dos cristais se dá de forma epitaxial, isso pode ocorrer a partir de um cristal estranho ao substrato, ou nas vitrocerâmicas multicomponentes, a partir de agentes nucleantes. Ao ser exposto a um tratamento térmico, com temperatura um pouco acima da temperatura de amolecimento do material, o fosfato

contido na fase amorfa atua como centro de nucleação heterogêneo, e como ponto de partida para a formação de metassilicato de lítio, Li_2SiO_3 . Conforme a temperatura se eleva, o metassilicato começa a ser consumido e o dissilicato de lítio começa a se cristalizar (2) (9) (25).

O metassilicato de lítio, Li_2SiO_3 , começa a surgir a $530^{\circ}C$, e o dissilicato de lítio, $Li_2Si_2O_5$, surge em temperaturas superiores a $750^{\circ}C$. O crescimento dos cristais de dissilicato é rápido e normalmente ocorre quando todo o metassilicato já se formou (9).

A figura 2 apresenta um esquema ilustrando a formação dos cristais de dissilicato de lítio. Em (a) temos o fosfato de lítio dissolvido na matriz amorfa formando núcleos de cristalização, em (b) temos a formação de metassilicato de lítio e alguns cristais de dissilicato de lítio a partir dos núcleos de cristalização, em (c) temos a formação de dissilicato de lítio a partir dos cristais de metassilicato de lítio, em (d) temos a estrutura de dissilicato de lítio cristalizado formada.

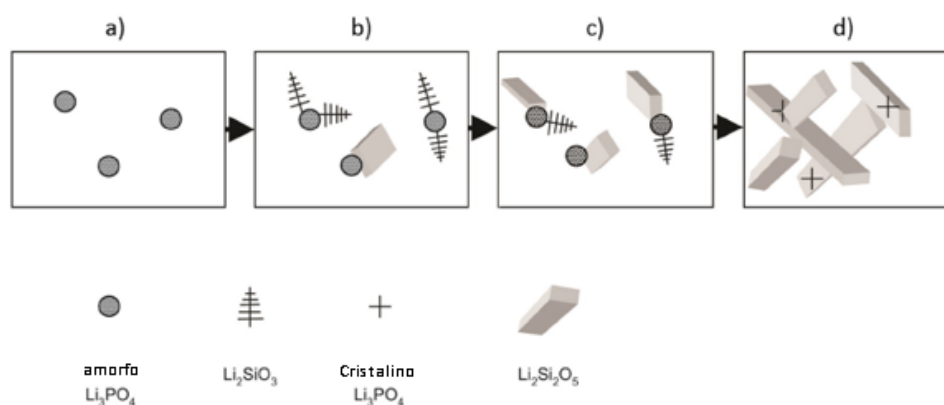


Figura 2 – Etapas de formação de $Li_2Si_2O_5$. (2)

Nas vitrocerâmicas do sistema $SiO_2 - LiO_2$, os cristais de metassilicato de lítio nucleiam e crescem antes dos cristais de dissilicato de lítio. As rotas de processamento para a formação das fases cristalinas variam em função da viscosidade do vidro e de sua composição química (41). A fase metaestável da vitrocerâmica (o metassilicato de lítio) possui maior facilidade para se organizar e nuclear quando comparada com o dissilicato de lítio, pois a sua estrutura cristalina é mais simples do que a do dissilicato de lítio. O metassilicato de lítio se organiza em cadeias enquanto o dissilicato de lítio se organiza em camadas (40) (42).

Goharian et al. (7), em 2010, e Zhang et al. (42), em 2014 relataram que quando a vitrocerâmica foi submetida a um tratamento térmico de 72 horas a uma temperatura de $650^{\circ}C$, observou o surgimento de alguns poucos cristais de dissilicato de lítio e de cristobalita (SiO_2), em seguida esta vitrocerâmica foi aquecida até $830^{\circ}C$ por 3 horas, e foi observado o surgimento de cristais de dissilicato de lítio em detrimento dos cristais de

metassilicato de lítio. O metassilicato de lítio foi consumido para gerar o dissilicato de lítio, conforme se observa pela reação química:



Os cristais de metassilicato de lítio, assim como os cristais de dissilicato de lítio, crescem em função do tratamento térmico, quanto maior o tempo, maior o tamanho dos cristais. A partir de $830^\circ C$, pode-se observar o surgimento de cristais de dissilicato de lítio nos locais onde os cristais de metassilicato de lítio nuclearam (27) (1) (26) (33) (2).

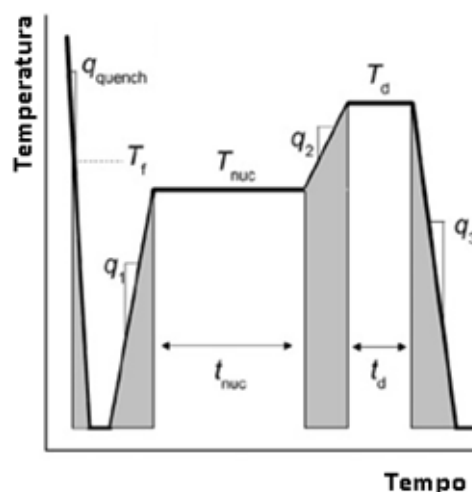


Figura 3 – Exemplo de ciclo de tratamento térmico com dois patamares de temperatura, gráfico temperatura X tempo(3).

No processo de formação das fases cristalinas do dissilicato de lítio, dois processos podem ocorrer: cristalização e nucleação superficial ou cristalização interna e nucleação nas heterogeneidades. Estes processos podem ser controlados em função da composição química e do tratamento térmico ao qual a vitrocerâmica foi exposta (29).

Na cristalização interna e nucleação nas heterogeneidades, o objetivo é produzir uma rede de cristais interligados com uma fase amorfa dispersa entre estes cristais, o que gera um material com excelentes propriedades mecânicas, ópticas e estéticas (29) (4). Para obter este resultado é necessário um ciclo de tratamento térmico e de uma composição química adequada (47) (48). A formação de metassilicato e de dissilicato de lítio normalmente ocorre de forma epitaxial. Porém, pode ocorrer de forma amorfa. Na cristalização e nucleação superficial, os cristais se formam a partir das superfícies, e pode ser controlado através do ciclo de tratamento térmico e da composição química do material (29).

O ciclo de tratamento térmico de estágio único exige menor tempo e não permite a nucleação e cristalização adequadas do dissilicato de lítio, produzindo cristais menores e em menor quantidade quanto comparados com o tratamento térmico de dois estágios (48) (49) (9).

Nos vidros multicomponentes, a cristalização normalmente ocorre em 2 estágios. No primeiro estágio, o metassilicato de lítio é cristalizado e no segundo estágio o metassilicato de lítio se liga à cristobalita se transformando em dissilicato de lítio (7) (33) (31). O ciclo de tratamento térmico influencia diretamente nos resultados finais (48) (33) (31). Os vidros multicomponentes do sistema $SiO_2 - LiO_2$ possuem maior dificuldade para a cristalização com a presença de outros óxidos (50), um exemplo de óxido que retarda e dificulta a cristalização da cerâmica deste sistema é o óxido de lantânio (La_2O_3) (51).

A rota de formação do dissilicato de lítio é iniciada pela reação do metassilicato de lítio com a cristobalita. Esta reação ocorre a uma temperatura mais elevada do que a temperatura de formação do metassilicato de lítio. Nos vidros com adição de P_2O_5 , as fases do silicato crescem de forma epitaxial em núcleos de fosfato de lítio (28) (35).

As temperaturas e o tempo de permanência em cada patamar são de grande importância para o processo de cristalização da cerâmica (48) (52) (26) (7), porém a rampa de aquecimento também deve ser levada em consideração, quanto mais lento for o aquecimento, maior será a indução da nucleação, e conseqüentemente maior será a densificação (3).

As temperaturas dos patamares são de grande importância no controle das características mecânicas da vitrocerâmica, quanto maior for a temperatura do patamar, maiores serão os cristais de dissilicato de lítio, porém menor será a dureza do material. Este fenômeno ocorre, pois quanto maior o tamanho do cristal, menos intertravada será a rede cristalina formada por ele. Os cristais de tamanho médio foram os que geraram um maior intertravamento da rede de cristais, e a maior dureza (26).

Além do ciclo de tratamento térmico, o tipo de processamento térmico também influencia no processo de cristalização do dissilicato de lítio. Quando cerâmicas de dissilicato de lítio são tratadas termicamente utilizando-se forno de micro-ondas, a rede de cristais apresenta menos cristais e cristais mais volumosos quando comparados com cristais obtidos pelo processamento térmico utilizando fornos de convecção tradicionais (53).

2.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO DISSILICATO DE LÍTIO NÃO-ESTEQUIOMÉTRICO

Quando Stookey (38), em 1959, analisou o sistema $SiO_2 - LiO_2$, ele usou um sistema composto por dois componentes. Atualmente os sistemas vitrocerâmicos são multicomponentes, vários óxidos foram adicionados com a finalidade de alterar ou criar determinada característica no material (50) (42) (30) (33) (7).

A adição de Al_2O_3 e K_2O promovem maior resistência mecânica, maior densificação e aumentam a estabilidade química (32) (50) (42) (37) (30) (36). O aumento da densificação

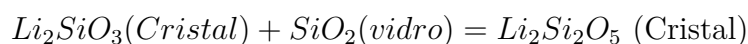
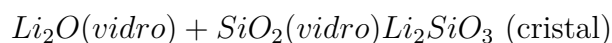
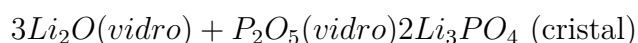
ocorre, pois, estes óxidos deslocam os pontos de transição vítrea e o ponto de amolecimento do vidro. Quanto maior o intervalo entre estes pontos, maior será a taxa de sinterização e conseqüentemente, maior será a densificação e a resistência mecânica do material. Os dois óxidos não estão associados à formação de fase, contribuindo para o aumento de resistência mecânica (37).

O Al_2O_3 , reduz a velocidade de cristalização do vidro em 50%, uma vez que este óxido dificulta a formação de núcleos (46).

O P_2O_5 e o TiO_2 são adicionados para agirem como agentes nucleadores dos cristais, gerando uma rede interligada de cristais de dissilicato de lítio dispersos em uma matriz vítrea. Esta microestrutura aumenta a resistência mecânica do cerâmico (32) (50) (42) (37) (30) (36) (54).

A Titânia, TiO_2 , se dissolve bem em vidro fundido, porém após os tratamentos térmicos subsequentes este óxido pode se precipitar, formando precipitados que atuam como núcleos de crescimento dos cristais, o que deixa a matriz vítrea com uma concentração reduzida de TiO_2 (41). O TiO_2 atua como agente nucleante da vitrocerâmica, mas ao contrário do P_2O_5 , que atua como agente nucleante heterogêneo, o TiO_2 estimula a nucleação superficial vitrocerâmica (32) (43) (35) (11) (36) (55).

O P_2O_5 reduz a temperatura de cristalização do metassilicato de lítio e aumenta a temperatura de cristalização do dissilicato de lítio (41). O P_2O_5 é um constituinte essencial no processo de cristalização das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio. O P_2O_5 ou o Li_3PO_4 formado a partir do P_2O_5 (35) (11), atuam como agentes nucleantes heterogêneos, os cristais de metassilicato de lítio crescem de forma epitaxial em tornos dos cristais de fosfato de lítio (Li_3PO_4). O processo de cristalização segue 3 passos (32) (43) (29) (37) (35) (11) (41):



Conforme a temperatura do tratamento térmico vai aumentando, primeiramente ocorre a precipitação de núcleos de núcleos de Li_3PO_4 , que induzem a cristalização do metassilicato de lítio, e com o aumento da temperatura ocorre a cristalização do dissilicato de lítio. Nem todo o fósforo é convertido em Li_3PO_4 , parte do fósforo fica dispersa na porção vítrea, o que pode reduzir a viscosidade do material, contribuindo para uma maior densificação do material (35) (12).

O processo de cristalização do metassilicato de lítio assim como do dissilicato de lítio ocorre de forma heterogênea devido a presença do Li_3PO_4 na composição da vitrocerâmica. Após o processo de sinterização é possível observar uma fase residual de

Li_3PO_4 e uma fase principal de dissilicato de lítio (11) (12).

O tamanho da partícula de P_2O_5 , introduzido na composição da vitrocerâmica, tem influência na resistência mecânica do material, quanto menor o tamanho da partícula, maior o tamanho dos cristais de dissilicato de lítio formados e maior a resistência mecânica da cerâmica (7).

A zircônia, ZrO_2 , atua como agente nucleante heterogêneo no dissilicato de lítio, estimulando a nucleação superficial vitrocerâmica (32) (43) (35) (11) (36) (55). O ZrO_2 favorece a formação de uma rede de cristais de silicatos (37) (55). Quanto maior o teor de ZrO_2 , menores serão os cristais de $Li_2Si_2O_5$. Pode-se alterar a composição química da vitrocerâmica e/ou o ciclo de tratamento térmico para gerar cristais maiores, aumentando-se a temperatura e prolongando-se o tempo na essa temperatura de tratamento. A presença da zircônia influencia na translucidez da vitrocerâmica (56). A zircônia é um agente nucleante tradicional, embora ela dificulte o processo de cristalização, ela estimula o processo de “polimerização” da rede de cristais (41).

Ao se adicionar P_2O_5 ou ZrO_2 ou TiO_2 , em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio, pode-se observar o aumento da temperatura de amolecimento do vidro, o que indica um aumento da “polimerização” do material, também se observa que todos os três óxidos precipitaram, atuando no processo de cristalização. Óxidos com baixo ponto de fusão como o ZrO_2 , CaO , K_2O , BaO e B_2O_3 podem ser adicionados na composição da vitrocerâmica, com o objetivo de reduzir a temperatura de fusão do material (43) (51).

Vitrocerâmicas que apresentam em suas composições pequenas quantidades de óxidos de elementos químicos do grupo de terras raras são ideais para aplicações odontológicas, tais elementos são utilizados em baixas concentrações como corantes ou com o objetivo de fornecerem fluorescência à cerâmica, também atuam no processo de cristalização da cerâmica.

O óxido de neodímio, Nb_2O_5 , reduz a reatividade da reação de metassilicato de lítio com a sílica para a formação do dissilicato de lítio, gerando cristais de dissilicato com maior volume quando comparados com composições sem o óxido de neodímio (30).

O óxido de lantânio, La_2O_3 , em concentrações inferiores a 3% em massa, não altera a rede cristalina ou o processo de cristalização do material, porém retarda a cristalização da cerâmica, dificultando o surgimento dos núcleos de cristalização no material deste sistema (51) (46). A adição do La_2O_3 aumenta a dureza do material, pois ele atua como agente de infiltração na matriz vítrea da vitrocerâmica (30).

O óxido de Cério, CeO , atua como agente de infiltração na matriz vítrea, aumentando assim a dureza do material e auxiliam no processo de cristalização da cerâmica de dissilicato de lítio (30).

O óxido de itérbio, Yb_2O_3 , como elemento de infiltração na matriz vítrea da

vitrocerâmica, auxiliando no processo de cristalização da cerâmica de dissilicato de lítio, aumentando assim a sua dureza (30).

O óxido de vanádio, V_2O_5 , é utilizado nas cerâmicas de dissilicato como corante. O V_2O_5 , em concentrações menores que 1% em massa, reduz a taxa crítica de resfriamento, estimulando a formação de vidro (37).

O óxido de cromo, Cr_2O_3 , quando adicionado na vitrocerâmica, reduz a energia de ativação do material, aumenta a resistência à flexão e reduz a porosidade do material, quanto maior a concentração de Cr_2O_3 , menos porosidade o material apresenta (36).

2.6 PROPRIEDADES FÍSICAS E ESTÉTICAS

Materiais cerâmicos são tipicamente frágeis, tal característica se deve, principalmente, às suas ligações químicas, que são dos tipos iônica e covalente. Como não há um grande número do sistema de discordâncias, este tipo de material possui uma baixa deformação plástica, sendo assim o material possui características de um material frágil (39).

As vitrocerâmicas de dissilicato de lítio, independente do seu processo de fabricação, seja por fusão ou sinterização, produzem materiais com alta densidade de nucleação e cristais cerâmicos com tamanhos muito reduzidos. Estes pequenos cristais criam uma grande área interfacial entre os cristais cerâmicos e a matriz vítrea, que age como local concentrador de tensões e pode ser o local de origem de trincas, assim como pode atuar como um “caminho” para a propagação da trinca (40) (4), por isso as vitro-cerâmicas são caracterizadas como materiais com baixa tenacidade à fratura (4) (8) (54).

Os cristais da vitrocerâmica formam uma rede de cristais composta por estruturas cristalinas entrelaçadas, que criam intertravamento entre elas, aumentando assim a resistência mecânica do material, e a tenacidade à fratura uma vez que estes cristais defletem ou impedem a propagação das trincas (33) (40) (4).

Pode-se alterar as propriedades físicas de um vidro ou de uma cerâmica através da troca iônica, como acontece com vidros monolíticos, e este processo de troca iônica não altera as características estéticas do material. Um aumento na dureza do material, limitado a 25%, foi relatado em dissilicatos de lítio comerciais, após a troca iônica em $NaNO_3$, $KNaO_3$. A troca iônica no dissilicato de lítio não é tão eficiente quanto em outras vitrocerâmicas, que podem ter a sua resistência mecânica dobrada ou até triplicada (8). Também pode se alterar as propriedades através da orientação dos seus cristais. Diversas técnicas são utilizadas para orientar os cristais em vitrocerâmicas, como por exemplo o uso de magnetismo, laminação, extrusão, prensagem, e até métodos eletroquímicos. Essa orientação dos cristais gera uma dependência direcional das propriedades mecânicas. O

método de extrusão do dissilicato de lítio utilizado em laboratórios de prótese dentário pode orientar os cristais de dissilicato e assim gerar um material com propriedades mecânicas diferentes, como por exemplo, o mecanismo de propagação de trincas (57).

2.7 ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA

Os principais componentes da estrutura cristalina de metassilicato e de dissilicato de lítio, são as estruturas tetraédricas de silicato, a diferença está na disposição dos tetraedros. Os cristais de metassilicato de lítio são compostos por cadeias simples de tetraedros de silicatos, unidos a outros tetraedros por duas pontes de oxigênio, formando uma cadeia que pode se estender infinitamente no sentido do eixo *c*. O ion Li^+ ocupa uma posição de coordenação tetraédrica, unindo as cadeias de metassilicato de lítio, esta estrutura é pequena, simples e pode girar com facilidade. O dissilicato de lítio também é formado por tetraedros de silicato, porém neste caso eles se ligam a outros tetraedros através de três pontes de oxigênio formando uma estrutura bidimensional hexagonal. Esta estrutura ortorrômbica possui camadas de Si_2O_5 no plano (010), e estas camadas são ligadas entre si através de íons de lítio (35). Mostra-se na Figura 4 um esquema da estrutura cristalina do metassilicato de lítio e do dissilicato de lítio.

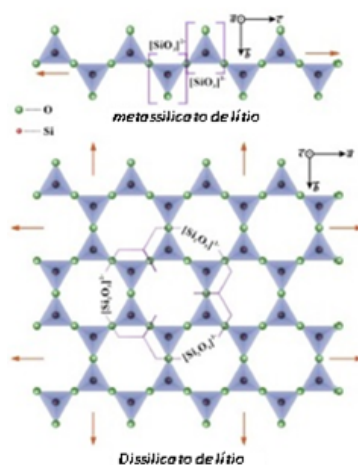


Figura 4 – Estrutura cristalina do metassilicato de lítio e do dissilicato de lítio (4).

2.8 APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS DO DISSILICATO DE LÍ- TIO

As cerâmicas e vitrocerâmicas vêm sendo utilizadas como material odontológico desde o século 19, este tipo de material tem despertado muito interesse, principalmente no século passado com a grande popularização das próteses metalo-cerâmicas (próteses constituídas de uma infraestrutura metálica recoberta por uma cerâmica). A partir dos

anos 1990, com o aumento do apelo estético por parte dos pacientes, a pesquisa se focou para as próteses de cerâmica pura. Como as vitrocerâmicas de dissilicato de lítio além de possuírem propriedades mecânicas que atendem as demandas odontológicas também possuem propriedades estéticas e translucidez, elas despertaram grande interesse (7) (2).

Nas últimas décadas a odontologia testemunhou uma evolução nos materiais de maneira geral, e uma destas evoluções ocorreu na prótese dentária. Coroas protéticas metalo-cerâmicas (infraestrutura de metal recoberta por uma camada cerâmica), passaram a ser substituídas por próteses de cerâmica pura, alumina, zircônia, leucita e vitrocerâmicas de dissilicato de lítio vêm sendo usadas para esta finalidade (35). A estética se tornou um fator essencial nos tratamentos dentários. Para atender esta demanda, diversos materiais foram desenvolvidos, dentre eles o grupo das cerâmicas. Com a finalidade de aumentar o controle da qualidade dos produtos oferecidos, e reduzir a dependência de insumos naturais, muitas empresas investiram no desenvolvimento de materiais cerâmicos, dentre elas temos as vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio. Estas cerâmicas devem possuir boa resistência mecânica, translucidez, compatibilidade, estética, resistência à propagação de trincas, coeficiente de expansão térmica além da biocompatibilidade, e as cerâmicas de dissilicato de lítio atendem a estas características (58) (59) (53) (31) (12).

As vitro-cerâmicas de dissilicato de lítio, além de serem biocompatíveis, possuem propriedades químicas, físicas e estéticas muito parecidas com as do esmalte dentário, porém no que diz respeito às propriedades mecânicas, como dureza e resistência à fratura, este material deixa de ser indicado para próteses posteriores, devido a grande carga que precisa ser suportada pelas mesmas (24) (25).

As vitrocerâmicas de dissilicato de lítio estão atualmente estabelecidas como material restaurador de uso odontológico, esta vitrocerâmica pode ser encontrada no comércio na forma de lingotes ou na forma de pastilhas. Este material pode ser processado por extrusão a quente utilizando a técnica de cera perdida ou usinado utilizando o sistema computer-aided design/computer-aided machine (CAD-CAM) (11) (12).

Vitrocerâmicas de dissilicato de lítio, têm maior resistência à flexão do que outras cerâmicas odontológicas, como as reforçadas com leucita. Eles estão disponíveis em tons de A até D e Bleach também em 3 translucidez (uma das quais é de opacidade média) e são fornecidos no estado pré-cristalizado denominado azul. A cerâmica azul contém núcleos de metassilicato e dissilicato de lítio e exibe uma baixa resistência à flexão. Neste estado, o bloco pode ser facilmente fresado após o qual a restauração é recristalizada em um forno de cerâmica a $850^{\circ}C$. Durante este tratamento térmico, os metassilicatos são consumidos, e o dissilicato de lítio cristaliza. O bloco também muda de azul para a tonalidade e translucidez escolhidas. As coroas CAD podem ser resistentes à fadiga em carregamento cíclico e que sua carga de fratura é significativamente maior do que outras cerâmicas usinadas. O material foi recomendado para uso na fabricação de inlays, onlays,

folheados, coroas anterior e posterior e coroas suportadas por implantes (23).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foram produzidas amostras de vitrocerâmica de dissilicato de lítio mediante a sinterização de partículas de um vidro precursor. No processo de síntese foram utilizados ciclos de tratamentos térmicos de um e de dois estágios. Após as análises das amostras, o processo foi otimizado. Mostra-se no fluxograma da Figura 5 as atividades desenvolvidas e as etapas de processamento utilizadas.

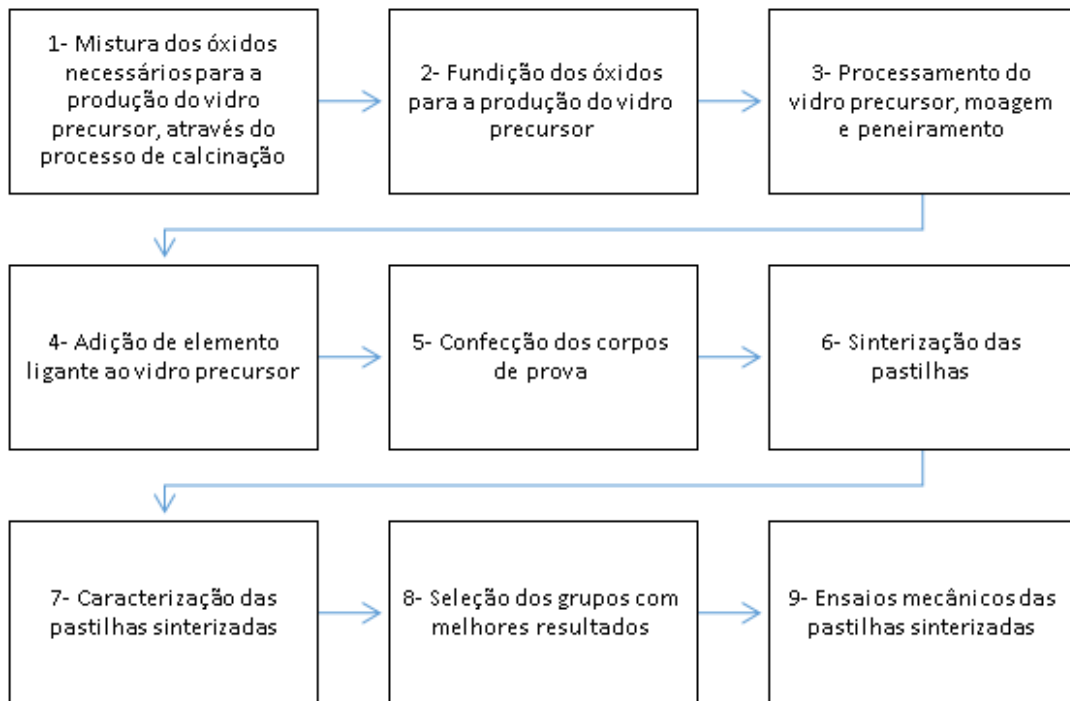


Figura 5 – Fluxograma de atividades experimentais realizadas neste trabalho.

3.1 PROCESSAMENTO

3.1.1 CALCINAÇÃO

A vitrocerâmica de dissilicato de lítio foi produzida a partir de um vidro à base dos óxidos (SiO_2 , K_2O , Li_2O , Al_2O_3 , P_2O_5 , ZrO_2 e V_2O_5). Para obter o vidro inicial, os reagentes foram processados pela calcinação dos compostos discriminados na tabela 1. Os ciclos térmicos de calcinação são mostrados na Tabela 2 e na Figura 6. A composição da vitrocerâmica foi baseada na composição descrita na literatura por Zhang *et al.* (42).

Quadro 1 – Quantidade dos óxidos utilizados para produzir o vidro precursor.

Óxidos	Peso (g)	Composição (g)
SiO ₂	71,99	71,995
K ₂ CO ₃	4,62	4,625
Li ₂ CO ₃	36,99	36,992
Al ₂ O ₃	3,44	3,445
NH ₄ H ₂ PO ₄	5,3	5,302
ZrO ₂	3,06	3,057
V ₂ O ₅	0,12	0,123

Fonte: Autor.

Quadro 2 – Ciclos térmicos de calcinação dos óxidos.

Etapa	Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (min)
1	500	10	5
2	700	10	60
3	30	10	5

Fonte: Autor.

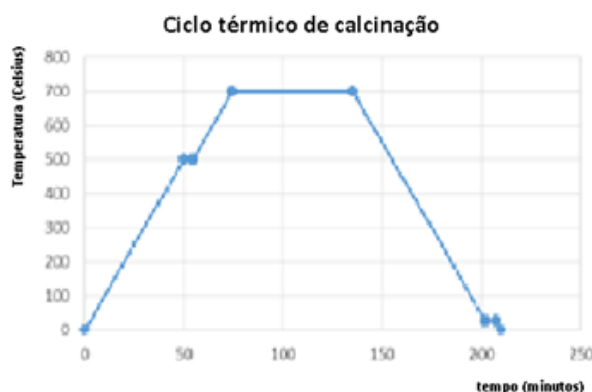


Figura 6 – Ciclo térmico de calcinação das misturas dos óxidos para produzir o vidro precursor.

3.1.2 FUSÃO DOS ÓXIDOS

Após a calcinação, a mistura de óxidos foi acondicionada em um cadinho de platina de 50 ml e (MAITEC modelo F1650) e aquecido a 1500 °C no forno de mufla com taxa de 5°C/min durante 1 hora para a fusão e homogeneização da mistura. Em seguida, o vidro fundido foi vertido em uma placa de bronze e imersa rapidamente em água para promover o resfriamento rápido e formar o vidro precursor constituído da fase amorfa. Este processo de resfriamento rápido do vidro é conhecido como “frit” ou frita.

3.1.3 PROCESSAMENTO DO VIDRO PRECURSOR: MOAGEM, PENEIRAMENTO E ADIÇÃO DE AGENTE LIGANTE.

O vidro foi obtido pelo resfriamento brusco, para facilitar a obtenção de partículas finas. O vidro precursor foi fraturado mecanicamente em partículas grosseiras e em seguida moído. Para a realização do processo de moagem foi utilizado um jarro de alumina e esferas de alumina com diâmetros entre 1 e 2 cm, a relação entre os pesos das esferas de alumina e vidro foi de 2,5:1. Após o fechamento do recipiente com o vidro e as esferas de alumina em seu interior, o conjunto foi instalado no moinho de esferas (Marca Marconi, modelo MA500). O vidro foi processado por 12 horas com velocidade de 200 rpm. Após a moagem, o vidro foi removido do jarro de alumina e peneirado em um conjunto de peneiras laboratoriais até a peneira de 25 μm . Todas as partículas passaram pela peneira de 25 μm . Ao vidro precursor peneirado foi adicionado um agente ligante na concentração de 5% em massa (o agente ligante é uma solução de 5% em massa de álcool polivinílico). A peneira laboratorial de 25 micra é mostrada na Figura 7.

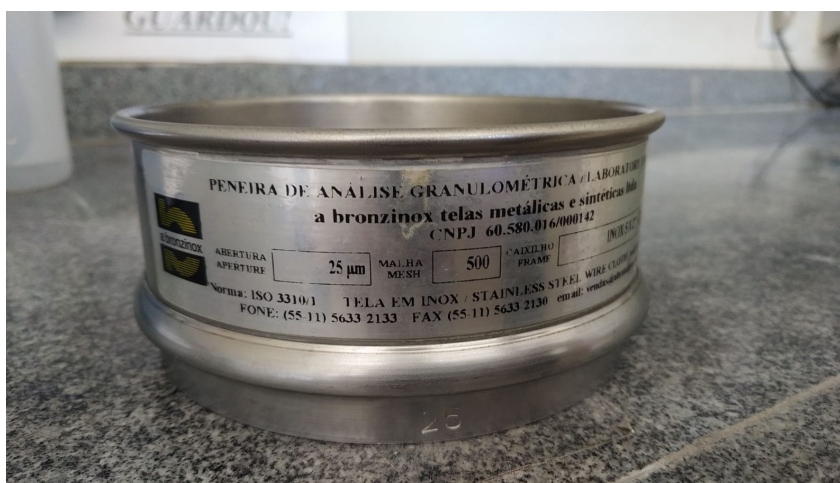


Figura 7 – - Peneira laboratorial de 25 micra utilizada no presente trabalho.

3.1.4 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

As amostras do vidro com aproximadamente 0,46g foram pesadas em balança digital (Marca GEHAKA, modelo AG-200) e em seguida submetidas ao processo de prensagem uniaxial em uma matriz de compactação com 15 mm de diâmetro. Nesta etapa foi utilizada uma prensa hidráulica (Marca SKAY de 30T) e pressão de 110 MPa por 5 minutos para se obter as pastilhas com espessura de aproximadamente 1,5mm. Foram confeccionadas um total de 110 pastilhas.

3.1.5 TRATAMENTO TÉRMICO

As pastilhas de vidro foram submetidas a diferentes ciclos de tratamentos térmicos. Os ciclos foram realizados em um forno tubular (Marca NBD NOBODY, modelo 01200) com aquecimento inicial a 400°C e taxa de $1^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. A seguir, a taxa de aquecimento foi aumentada para $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ até a temperatura final. A taxa de resfriamento foi de $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$.

Para os ciclos de tratamento térmico as amostras dos discos foram divididas em 3 grupos, para os quais foram usadas diferentes condições de tratamento térmico. O primeiro grupo de amostras foi submetido ao tratamento térmico de aquecimento a 660°C por 12h seguido de resfriamento. O segundo grupo foi aquecido a 660°C por 12h seguido de aquecimento a 840°C durante tempos diferentes (5, 10, 15, 60 e 180 minutos) e resfriado. O terceiro grupo foi aquecido diretamente a 840°C durante tempos diferentes (5, 10, 15, 60 e 180 minutos) e resfriado. Mostra-se na Tabela 3 os diferentes grupos de amostras, temperaturas e tempos de tratamentos.

O grupo denominado de “grupo zero”, foi submetido ao aquecimento a 660°C por 12h e em seguida resfriado. Este grupo não foi submetido ao segundo patamar. O objetivo deste ciclo foi analisar a possível cristalização do metassilicato de lítio a 660°C .

Quadro 3 – Ciclos de tratamentos térmicos.

Grupo	Primeiro Tratamento		Segundo Tratamento	
	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min.)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min.)
0	660	720	-	-
I	660	720	840	5
	660	720	840	15
	660	720	840	60
	660	720	840	180
II	840	5	-	-
	840	15	-	-
	840	60	-	-
	840	180	-	-

Fonte: Autor.

3.1.6 PREPARO DAS AMOSTRAS

Os discos foram utilizados para os ensaios de dureza, resistência à flexão, quantificar a rugosidade 3D, análise no microscópio eletrônico de varredura, difração de raios-X, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e medida da densidade. As amostras foram submetidas à preparação ceramográfica com o auxílio de uma politriz manual marca Arotec modelo Aropol 2v, utilizando lixas diamantadas P80, P120, P240, P400, P600, P1000, P1500, P2000 e P2500 ($10\mu\text{m}$) e feltro com solução de alumina de 3 e $1\mu\text{m}$ para

polimento. Após a preparação ceramográfica todos os corpos de prova foram imersos em água destilada e lavados durante 15 minutos no ultrassom para a remoção de impurezas superficiais.

3.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS, CRISTALOGRÁFICAS E MECÂNICAS

As técnicas de caracterizações adotadas neste trabalho foram: calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), densidade relativa, análise de flexão três pontos, dureza por microindentação e medida da rugosidade superficial. Foram seguidas as recomendações contidas nas normas ISO 6872 e ASTM C1327-15.

Nas figuras 8 e 9 são apresentadas resumidamente as etapas utilizadas na caracterização dos materiais estudados.

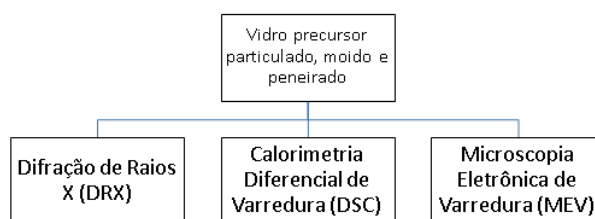


Figura 8 – Sequência de atividades de caracterizações do vidro desenvolvidos.

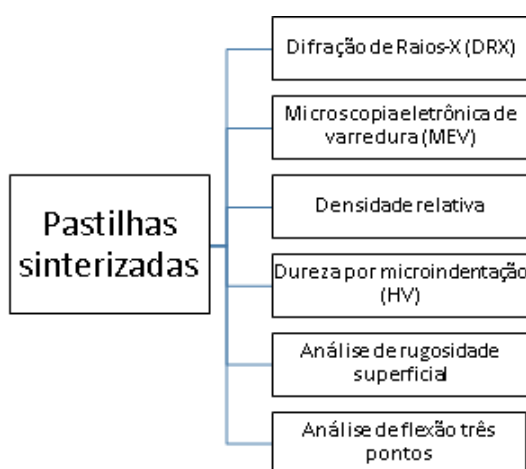


Figura 9 – Etapas das caracterizações das amostras dos discos sinterizados..

3.2.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (Differential Scanning Calorimetry-DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi empregada para de determinar as temperaturas de transformações e correlacionar com a cristalização das fases, possibilitando a definição das respectivas temperaturas de transformação de fases e a evolução estrutural do material. As análises térmicas por DSC do vidro particulado foram realizadas com atmosfera controlada de nitrogênio, taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 900°C .

Utilizou-se um analisador térmico SETARAM LabSys TGA-DSC, com fluxo de nitrogênio, e taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 900°C

3.2.2 CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA

Os ensaios de difração de raios-X na temperatura ambiente foram realizados para identificar e quantificar os percentuais das fases presentes no material. As análises de difração de raios-X foram realizadas utilizando-se o difratômetro de Raios-X, modelo X'PERT PRO MRD da PANalytical, equipado com uma fonte de radiação de $\text{Co-K}\alpha$ ($1,7902 \text{ \AA}$). A quantificação das fases foi realizada com a análise de Rietveld, utilizando-se o software X'PERT PRO.

Foram avaliados corpos de prova dos lotes submetidos à sinterização nos diferentes ciclos de tratamentos térmicos. Devido à possibilidade da formação de fases cristalinas, os corpos de prova não foram fragmentados para a realização de difração. Os corpos de prova analisados apresentavam aproximadamente $2,2 \text{ cm}^2$. Os padrões de DRX da cerâmica de dissilicato de lítio obtida por sinterização foram identificadas em todas as amostras usando a ficha cristalográfica IICD 01-040-0376.

Os difratogramas obtidos foram comparados com fichas de informação cristalográfica (CIF) padrão obtidas na base de dados de estruturas cristalográficas inorgânicas (ICSD). Para a comparação dos padrões de difração obtidos com as fichas cristalográficas de referência, foi utilizado o programa X'pert Highscore plus, da empresa PANalytical.

3.2.2.1 QUANTIFICAÇÃO DAS FASES

O método de Rietveld foi a metodologia adotada para se quantificar as fases cristalinas presentes no material. Nesta análise foi utilizado o software FullProf (2001). O método de Rietveld é um recurso de extrema importância para quantificação das fases cristalinas de um material. Nesta metodologia, o software compara o perfil cristalográfico obtido com o perfil cristalográfico calculado e as diferenças são corrigidas através do método dos mínimos quadrados.

Para um resultado mais preciso da análise quantitativa pelo método de Rietveld, alguns refinamentos foram realizados, como por exemplo, linhas de base, parâmetros de rede das células unitárias, remoção do ruído de fundo, fator de ocupação, orientação preferencial, coordenadas atômicas, fator de escala e parâmetros de perfil dos picos.

3.2.3 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A caracterização das morfologias superficiais foi realizada com auxílio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram geradas e controladas pelo software quantax CrystAlign acoplado no Field Emission Gun FEI Quanta FEG 250 (Hillsboro, Oregon USA). Foram realizadas imagens dos pós dos vidros precursores moídos e das amostras sinterizadas em diferentes ciclos de tratamentos térmicos.

As amostras sinterizadas passaram por um processo de polimento da superfície, seguido por ataque ácido com solução de ácido fluorídrico (HF) a 20%. Para o ataque com HF, 50% da superfície da amostra foi recoberta para não sofrer diferentes alterações da morfologia. Em uma mesma amostra, uma das áreas foi imersa em HF durante 5 segundos e outra área durante 40 segundos.

Após o polimento as amostras foram recobertas com cobre (processo de metalização) para a análise no MEV. As partículas de pó de vidro precursor peneirado também foram submetidas ao processo de metalização.

3.2.4 DUREZA VICKERS

Para determinar a dureza do material foi usada a microindentação Vickers, seguindo as orientações descritas da norma ASTM C1327-15 com emprego do microdurômetro digital SHIMADZU HMV-G21DT, Japan, programado com carga de indentação de 1 kgf por um período de 30 segundos. A norma ASTM C1327-15 determina o distanciamento mínimo entre as indentações bem como os critérios de aceitabilidade das indentações.

É mostrado na Figura 10 uma ilustração das diferentes formas possíveis das marcas de indentação obtidas no ensaio de dureza, a) indentações inadequadas; b) indentações adequadas; c) exemplo de medida de diagonais e distanciamento mínimo entre as indentações.

Em cada impressão realizada foram medidas as diagonais criadas pelo penetrador e as trincas projetadas nos vértices das indentações. Estes dados foram utilizados para se determinar a tenacidade à fratura.

Foram realizadas de 10 a 15 impressões nas superfícies de cada um dos corpos de prova. O registro do tamanho das diagonais foi utilizado para determinar a dureza em Gigapascal (GPa) utilizando a Equação (5) sugerida na norma ASTM C1327-15.

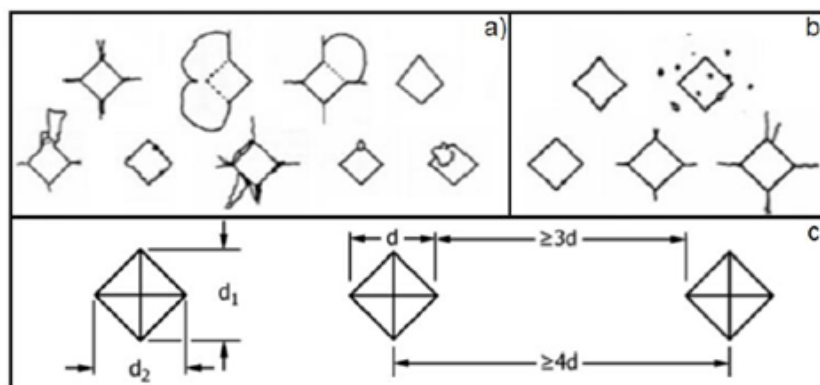


Figura 10 – Possíveis formas das indentações sugeridas na norma ASTM C1327-15.

$$HV=0,0018544(P/d^2)$$

Onde:

HV = dureza Vickers (GPa);

P = carga aplicada (N);

d = média aritmética dos comprimentos das duas diagonais (mm).

3.2.5 MASSA ESPECÍFICA APARENTE

Para quantificar a massa específica aparente dos corpos de prova sinterizados a metodologia adotada foi a do princípio de Arquimedes baseada nas recomendações da norma (ASTM C373-88-2006).

Os resultados da densidade pelo método de Arquimedes, foi utilizado para comparar as densidades do material produzido por sinterização e a do material produzido por fusão/cristalização. Os mesmos resultados foram usados para determinar a porosidade do material.

Os corpos de prova foram pesados secos (“massa seca” W1) e imersos em água (“massa úmida” W2). O princípio de Arquimedes se baseia na equação mostrada na figura abaixo.

$$P_{sint} = W1 \rho_{H_2O} / (W1 - (W2 - W_f))$$

Onde:

P_{Sint} = massa específica dos corpos de prova sinterizados, em g/cm³;

W1 = massa do corpo de prova seco, em g;

ρ_{H_2O} = massa específica da água à temperatura do ensaio, em g/cm³;

W2 = massa do corpo de prova imerso, em g;

Wf = massa do fio imerso, em g.

3.2.6 TENACIDADE À FRATURA

A tenacidade à fratura (KIC) do material foi calculada pela análise dos resultados das indentações Vickers (TIV). A metodologia é baseada na interpretação da propagação das trincas geradas pelo ensaio de dureza Vickers. Foi utilizada a equação proposta por NIHARA.

$$Kc = 0,0089(E/HV)^{0,4}(F/a \times l^{0,5})$$

Onde:

"KIC" é a tenacidade à fratura, em MPa/m^{1/2};

"a" é a metade do tamanho médio da diagonal da indentação em μm ;

"HV" é o valor aferido para dureza Vickers em GPa;

"E" é o módulo de elasticidade em GPa;

"F" é a carga de indentação utilizada no ensaio de dureza Vickers em N.

3.2.7 RUGOSIDADE SUPERFICIAL

Para quantificar a rugosidade das amostras foi utilizada a técnica de interferometria óptica com uso do perfilômetro 3D New View 7100 (Optical surface profilometer, Zygo New View 7100: Zygo Co, Laurel Brook Road, Middlefield, CT 06455). O ensaio foi realizado seguindo as recomendações descritas nas normas ISO 4288:2008 e ISO 4287:2002, que especificam as regras e os procedimentos a serem realizados para avaliação de rugosidade dos materiais. As superfícies analisadas foram as mesmas dos corpos de prova preparados para os ensaios de resistência à flexão, uma vez que a rugosidade superficial do material afeta diretamente os resultados obtidos nestes ensaios.

Os parâmetros analisados foram:

- média aritmética dos valores absolutos das ordenadas do perfil de rugosidade em relação à linha média (Ra);
- medida das ordenadas dos cinco picos mais altos e dos cinco vales mais profundos ao longo do comprimento de amostragem (Rz).

3.2.8 ENSAIO DE FLEXÃO BIAXIAL

Para a realização do ensaio de flexão biaxial seguiu-se as instruções descritas pela norma ISO 6872:2015. Utilizou-se um aparato composto por um pistão e uma base com três esferas de aço, posicionados de forma triangular, centralizada e equidistante entre si, sobre as quais os corpos de prova foram apoiados. O aparato foi instalado em uma máquina de ensaio universal marca EMIC modelo DL10000. No ensaio foi aplicada uma

carga de compressão com aumento lento até a fratura dos corpos de prova. Mostra-se na Figura 11 o desenho esquemático do aparato assim como uma imagem do aparato utilizado, onde: 1) esfera de aço com 12,5mm de diâmetro; 2) buchas de precisão; 3) suporte para a bucha; 4) punção de aço temperado; 5) ponta do punção, em aço temperado, ($14 \pm 0,2$ mm de diâmetro); 6) 3 bilhas de $4,5 \pm 0,1$ mm, separadas em 120° , em um círculo de raio de 11 ± 1 mm; 7) prato superior; 8) separador dos pratos; 9) porta amostras; 10) prato inferior

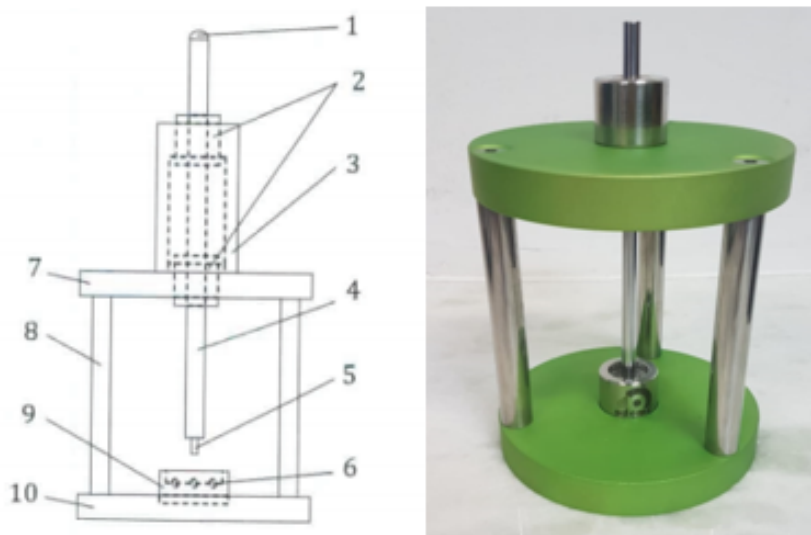


Figura 11 – Esquema do dispositivo de flexão biaxial, onde os números correspondem a: e fotografia do dispositivo usado

A partir das forças máximas de fratura e com o auxílio dos modelos propostos na norma ISO 6872:2015 foram calculados os módulos de ruptura (equações 7, 8 e 9).

$$\sigma_F = [-0,2387P(X-Y)]/b^2$$

$$X = (1+\nu) \ln(r_2/r_3)^2 + [(1-\nu)/2] (r_2/r_3)^2$$

$$Y = (1+\nu)[1 + \ln(r_1/r_3)^2] + (1-\nu)(r_1/r_3)^2$$

Onde:

" σ_F " é o módulo de ruptura, em MPa;

"P" é a força máxima suportada pelo corpo de prova, em N;

" ν " é o coeficiente de Poisson; " r_1 " é o raio do círculo composto pelas esferas do suporte, em mm;

" r_2 " é o raio da área carregada, em mm;

" r_3 " é o raio do corpo de prova, em mm;

"b" é a espessura do corpo de prova na região de origem da fratura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO VIDRO PRECURSOR

4.1.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Mostra-se na Figura 12 uma das curvas obtidas na análise por calorimetria diferencial de varredura do vidro precursor particulado. Dois picos de transformação de fases foram observados. O primeiro pico a 642°C corresponde a cristalização e formação da fase de metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) a partir da reação de SiO_2 com Li_2O . A cristalização inicia com a nucleação dos cristais de fosfato de lítio conforme proposta na literatura (YUAN, 2013). Com a continuidade do aquecimento, é observado um segundo pico, que inicia a 808°C (on-set), o qual apresenta maior intensidade a 817°C e seu off-set ocorre a 826°C . Este segundo pico corresponde à temperatura de formação de dissilicato de lítio. Estes resultados foram semelhantes por WANG, et al., os quais utilizaram a mesma composição química do vidro sintetizado no presente trabalho.

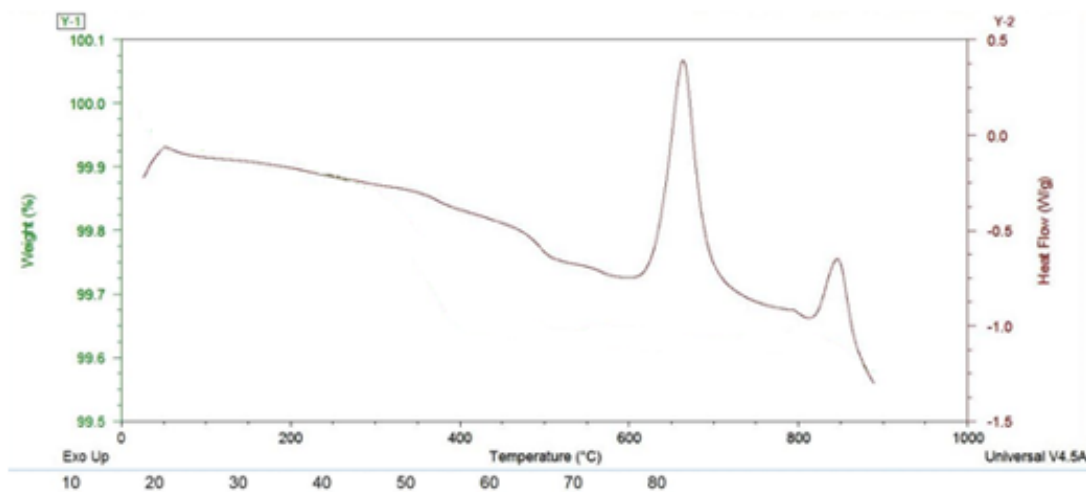


Figura 12 – Curva da análise de DSC do vidro precursor moído.

4.1.2 MORFOLOGIA

Conforme descrito anteriormente, após a fusão e moagem do vidro precursor, o mesmo foi peneirado até a peneira de $25\mu\text{m}$. Na figura 12 são apresentadas as morfologias dos fragmentos dos pós após a moagem. Pode-se observar partículas assimétricas, aspecto compatível com lascas de vidro e com grande variação de tamanho de partículas. O maior tamanho foi de $25\mu\text{m}$, limitado pela última peneira.

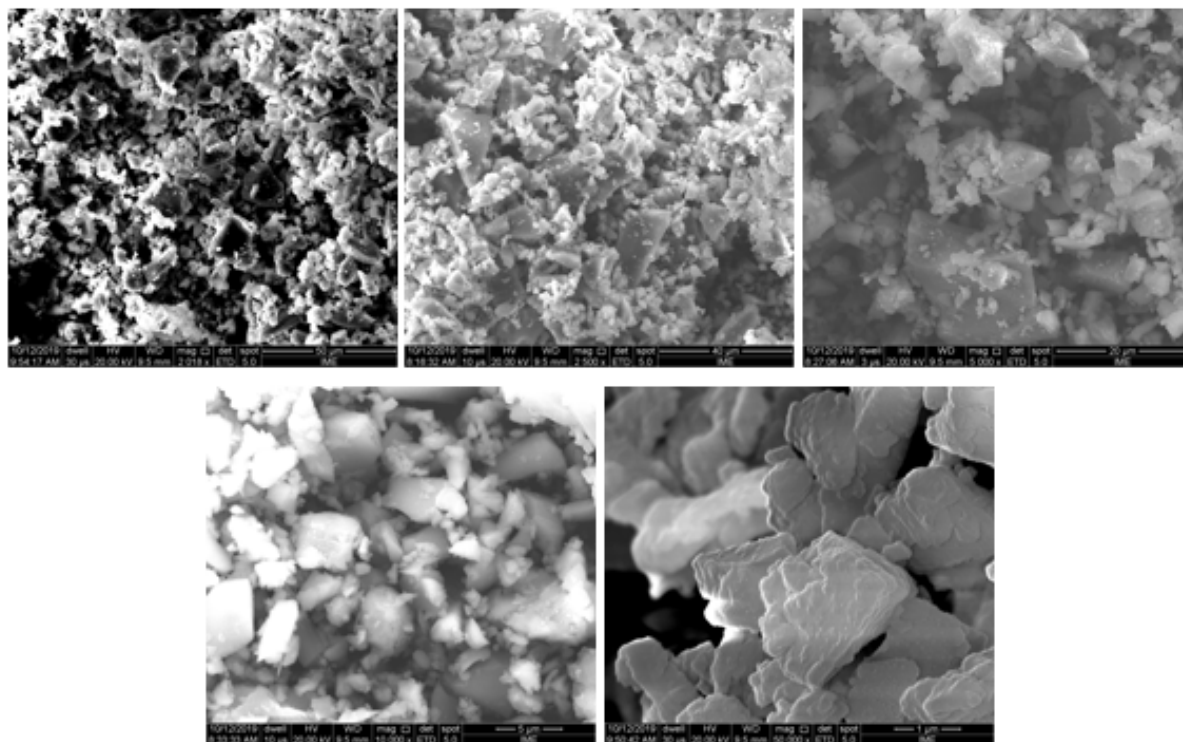


Figura 13 – Espectros de difração de raios-X das amostras submetidas a sinterização a 840°C e aquecimento no patamar intermediário de 660°C por 12h.

A morfologia tem grande importância para o processo de compactação e densificação, conforme será mostrado posteriormente.

4.1.3 ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA

Na figura 14 é mostrado o difratograma de raios-X da amostra do vidro precursor. Pode-se observar somente a presença de fase amorfa. A natureza amorfa do vidro foi semelhante a do vidro monolítico citado por Li et al..

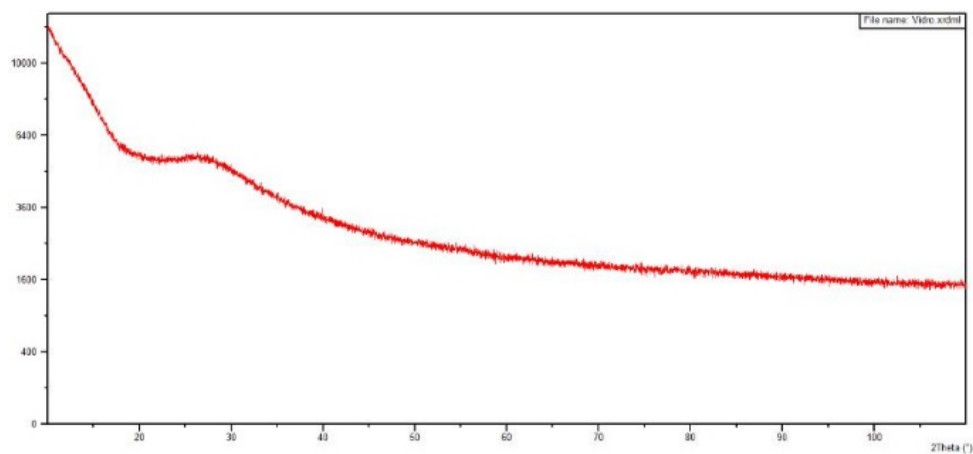


Figura 14 – Morfologia das partículas do vidro precursor após a moagem.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS VITROCERAMICOS SINTERIZADOS

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA

Mostra-se na figura 15 os difratogramas das amostras do vidro precursor após tratamento térmico a 660°C durante 12h. Este tratamento térmico foi realizado para identificar possível formação da fase intermediária Li_2SiO_3 . Como esperado, nota-se que o difratograma apresenta o pico característico da cristalização da fase Li_2SiO_3 . Observa-se ainda, a presença de halo denunciando que o material apresenta quantidade considerável de fase amorfa.

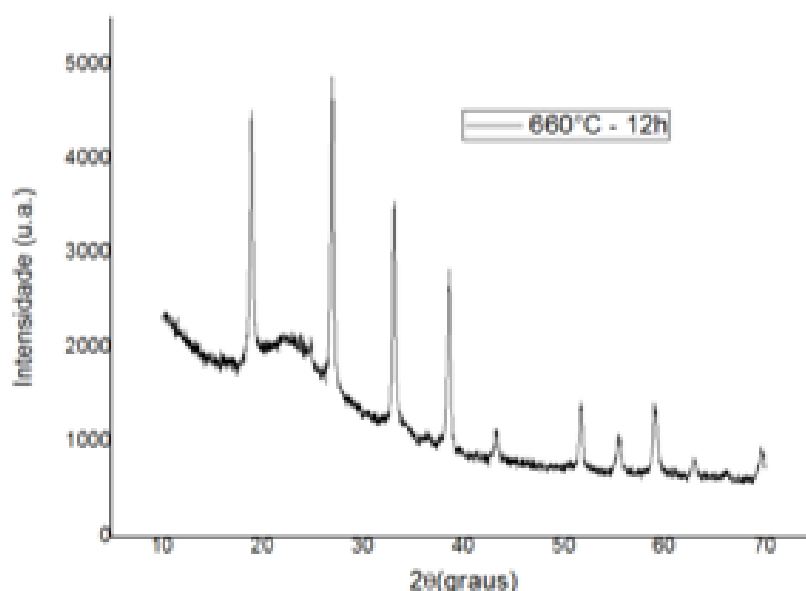


Figura 15 – Espectro de difração de raios-X das amostras submetidas a tratamentos térmicos a 660°C durante 12h.

Mostra-se na Figura 16 os difratogramas de raios-X das amostras sinterizadas nas condições sem patamar intermediário para a maximização do percentual de metassilicato de lítio. Na tabela 4 são apresentados os parâmetros de rede calculados.

Analisando-se o difratograma da figura 16 é possível observar que o aquecimento a 840°C durante somente 5 minutos, ocorre a presença de picos cristalinos de metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) e um halo típico que indica grande concentração de fase amorfa residual.

As amostras sinterizadas a 840°C por 15 minutos e por 60 minutos indicam a formação da fase de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) e a fase residual de metassilicato de lítio. Com o aquecimento durante tempos superiores (180 minutos), o metassilicato de lítio é totalmente convertido em dissilicato de lítio. Este resultado indica que o patamar

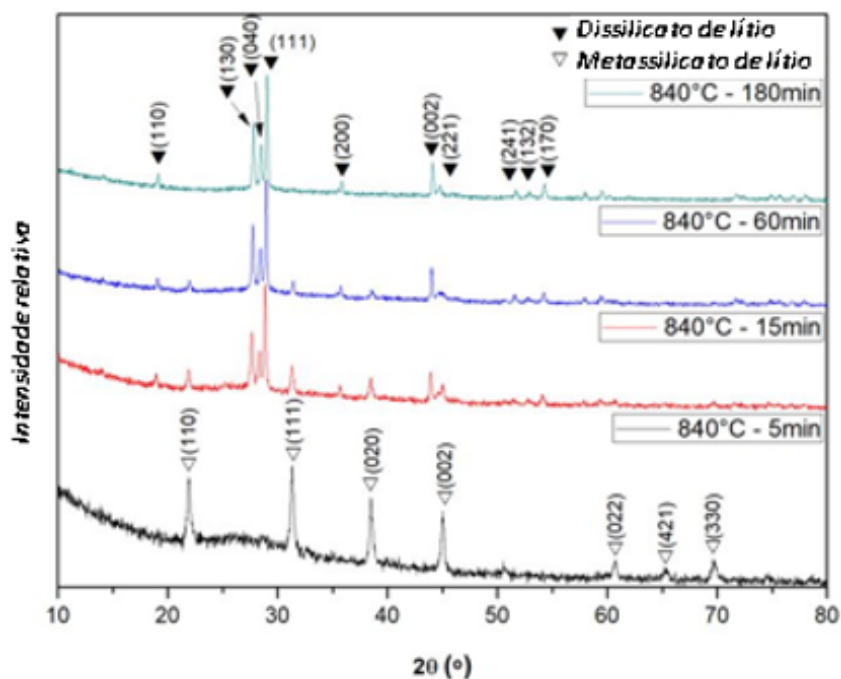


Figura 16 – Espectros de difração de raios-X das amostras submetidas a tratamentos térmicos sem o patamar intermediário de 660°C durante 12h e com diferentes tempos no patamar a 840°C.

Quadro 4 – Parâmetros de rede e porcentagem das fases das amostras tratadas a 840°C com diferentes tempos de patamar.

Parâmetros de Rede	840°C por 5 min.	840°C por 15 min.	840°C por 60 min.	840°C por 180 min.
Metassilicato de Lítio (Li_2SiO_3) (Ortorrômico)	a-9,369(6)Å b-5,428(8)Å c-4,664(7)Å V=237,28 Å ³	a-9,408(2)Å b-5,417(5)Å c-4,666(9)Å V=237,72 Å ³	a-9,410(8)Å b-5,417(5)Å c-4,669(1)Å V=238,05 Å ³	X
Dissilicato de Lítio ($Li_2Si_2O_5$) (Ortorrômico)	X	a-5,834(9)Å b-14,611(9)Å c-4,779(7)Å V=407,52 Å ³	a-5,836(7)Å b-14,616(7)Å c-4,781(6)Å V=407,94 Å ³	a-5,835(0)Å b-14,620(2)Å c-4,780(3)Å v=407,81 Å ³
Porcentagem das fases cristalinas	100% Metassilicato de Lítio	23,7% Li_2SiO_3 76,3% $Li_2Si_2O_5$	12,4% Li_2SiO_3 87,6% $Li_2Si_2O_5$	100% Dissilicato de Lítio

Fonte: Autor.

de isoterma possibilita a reação química que associa o metassilicato de lítio com o SiO_2 formando dissilicato de lítio.

Os resultados do refinamento de Rietveld (tabela 4) reforçam a quantificação das fases, demonstrando que à 840°C as amostras que não foram aquecidas no patamar intermediário para a nucleação de metassilicato de lítio, necessitam de tempos superiores

a 60 minutos para a total conversão de metassilicato em dissilicato de lítio.

Na figura 17 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras sinterizadas a 840°C com patamar intermediário de 660°C por 12h. O objetivo foi maximizar a formação do metassilicato de lítio. Na análise dos resultados do refinamento de Rietveld para este grupo de amostras pode-se observar que não apresentam variações entre os tempos de tratamento.

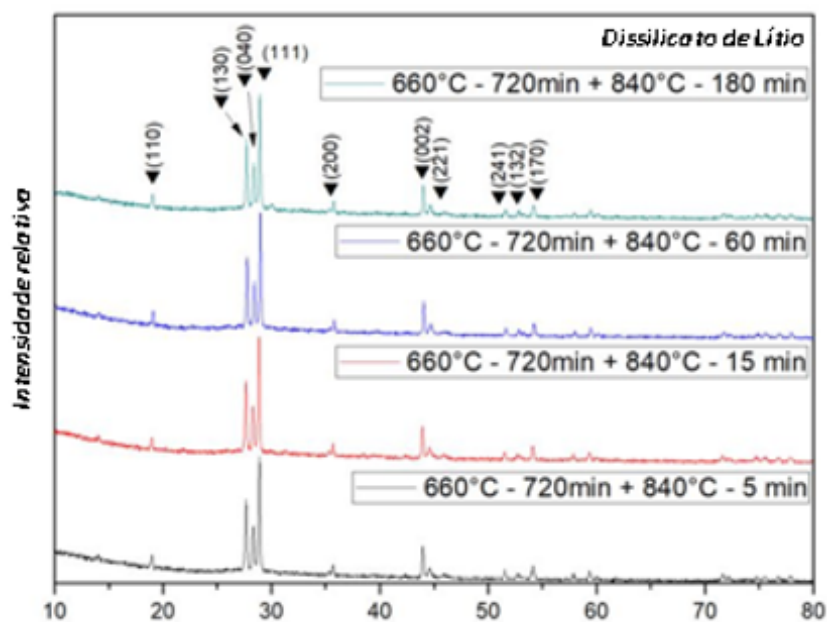


Figura 17 – Espectros de difração de raios-X das amostras submetidas a sinterização a 840°C e aquecimento no patamar intermediário de 660°C por 12h.

Nos difratogramas das amostras que foram submetidas a ciclos de tratamento térmico com o patamar de 660°C (Figura 16), seguido de aquecimento a 840°C , pode-se observar que todas as amostras apresentaram exclusivamente a fase cristalina $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Não foi possível identificar alterações nos parâmetros de rede até a ordem de $0,001 \text{ \AA}$. As amostras deste grupo apresentaram características cristalográficas semelhantes e os parâmetros de rede foram: $a = 5,84 \text{ \AA}$; $b = 14,6 \text{ \AA}$; $c = 4,78 \text{ a } 4,79 \text{ \AA}$ e $\text{vol} = 406,8 \text{ a } 408,4 \text{ \AA}^3$.

Os parâmetros de rede calculados no presente trabalho foram próximos aos apresentados por ZHAO et al, em 2019. Os parâmetros apresentado por ZHAO et al., para o metassilicato de lítio foram: $a = 9,36 \text{ \AA}$, $b = 5,40 \text{ \AA}$, $c = 4,68 \text{ \AA}$ e para o dissilicato de lítio foram: $a = 5,82 \text{ \AA}$, $b = 14,66 \text{ \AA}$ e $c = 4,79 \text{ \AA}$. Em outro trabalho, Wang et al., em 2018 produziram dissilicato de lítio e encontraram parâmetros de rede com valores próximos aos do presente trabalho (dissilicato de lítio: $a = 5,683 \text{ \AA}$, $b = 14,648 \text{ \AA}$ e $c = 4,784 \text{ \AA}$).

A morfologia observada dos cristais pode ser associada ao fato que o crescimento dos cristais de dissilicato de lítio ao longo do eixo c é mais estável e rápido, criando assim

crystalis alongados. Este crescimento anisotrópico dos crystalis ocorre em temperaturas superiores a 780°C (WANG, 2018).

A variação do tamanho de cristalito em função do tempo de patamar a 840°C utilizando os resultados dos refinamentos de Rietveld são apresentados na Figura 18. Na figura 19 são apresentados os gráficos com espectros após a análise de Rietveld. Quanto maior o tamanho dos cristalitos, maior será a resistência da rede de crystalis por ele formada, produzindo assim um material com melhores propriedades mecânicas

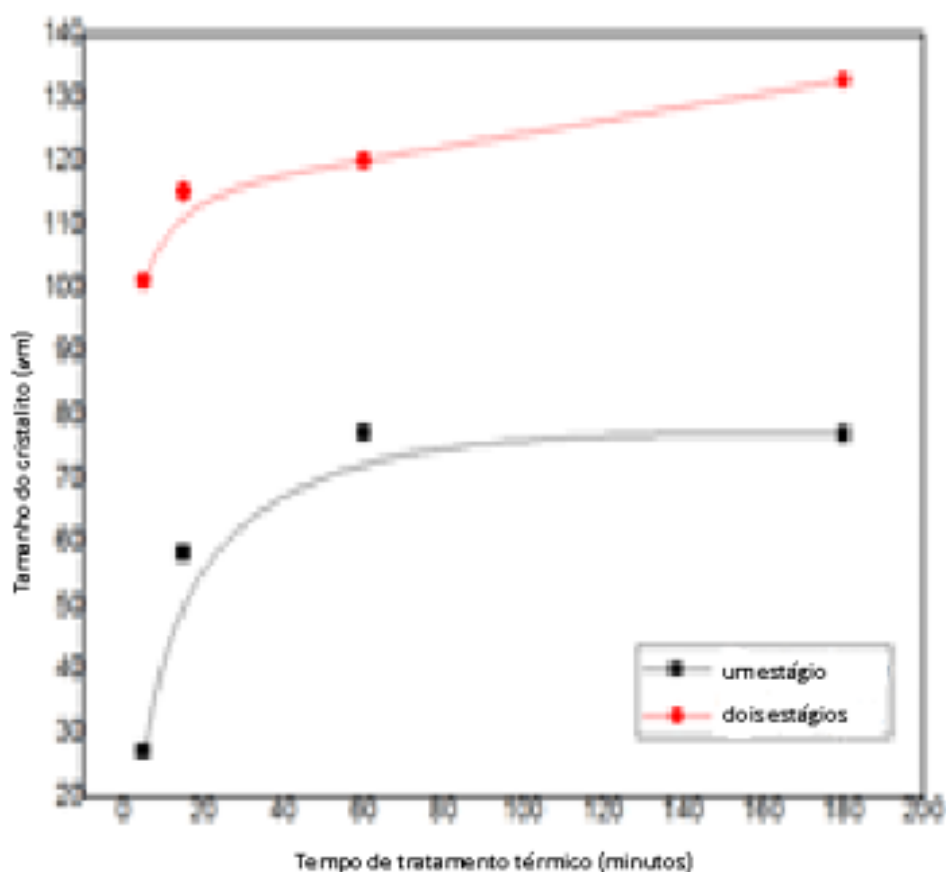


Figura 18 – Variação do tamanho dos cristalitos do $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ das amostras sinterizadas com e sem patamar intermediário de 660°C -12h.

Analisando a figura 18, observa-se que o tamanho de cristalino da fase de dissilicato de lítio, necessita da ordem de somente 10 minutos durante a sinterização para alcançar um tamanho relativamente estável, independente do uso ou não de patamares intermediários de cristalização a 660°C -12h. Porém, é possível notar que a sinterização direta a 840°C com menor tamanho de cristalito, quando comparadas com materiais com nucleação de metassilicato de lítio a 660°C -12h. A sobreposição dos difratogramas (Figura 18a, 18b e 18c) indica a similaridade para as diferentes condições de sinterização.

Nas condições de tratamento em dois estágios não foi possível observar variações dos parâmetros de rede até a ordem de $0,001 \text{ \AA}$. Portanto, foi considerado que não

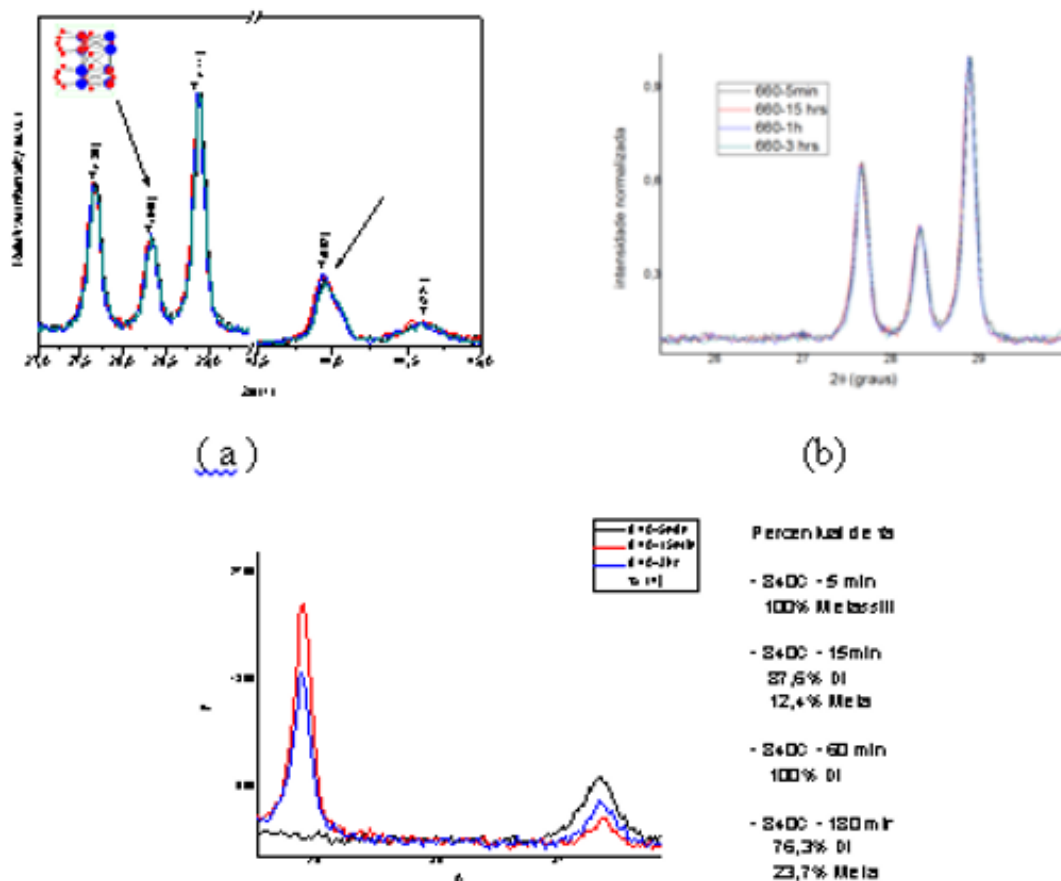


Figura 19 – Espectros dos picos de difração nas regiões de cristalização das amostras com e sem patamar das fases de metassilicato de lítio e dissilicato de lítio.

existem fenômenos representativos a nível cristalográfico nestas amostras. Do ponto de vista quantitativo, todas as amostras submetidas ao ciclo de dois estágios apresentam exclusivamente a fase cristalina $Li_2Si_2O_5$.

4.2.2 DENSIFICAÇÃO

Na figura 20 são apresentados os resultados dos cálculos das densidades relativas (os valores foram obtidas através do método de Arquimedes), em função do patamar intermediário e dos tempos no patamar a $840^{\circ}C$.

Pode-se observar na figura 20 uma grande diferença entre a densificação dos dois grupos de vitrocerâmicas estudadas. Entre as principais observações destacam:

- As amostras sinterizadas sem serem aquecidas no patamar intermediário apresentam densidade relativa entre 55% e 60% da densidade teórica ($2,53g/cm^3$),
- As amostras sinterizadas a $840^{\circ}C$ e que permaneceram durante 12h a $660^{\circ}C$ no patamar intermediário de cristalização do metassilicato de lítio possuem densidade relativa entre $86,6\pm 2,1\%$ (5 minutos) e $93,2\pm 0,3\%$ (180 minutos),

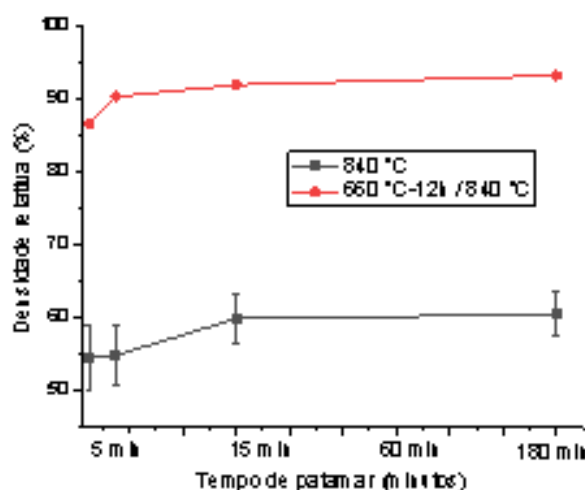


Figura 20 – Variação da densidade relativa em função do tempo no patamar a 840°C.

- Com base nos resultados encontrados pode-se inferir que o processo de sinterização a 840°C com taxa constante de aquecimento permite que ocorra o início da nucleação do metassilicato de lítio. Esta temperatura, com base no resultado de DSC (Figura 12) é da ordem de 640°C.

- O aquecimento contínuo material à 840°C, fez com que partes das partículas de vidro se cristalizassem diretamente em dissilicato de lítio com variações consideráveis de viscosidade de vidro precursor e a cristalização na superfície é o principal mecanismo. Neste caso, a sinterização por fluxo viscoso, que é a principal responsável pela densificação das partículas de vidro ficasse comprometida.

- Quando as partículas de vidro compactadas são submetidas à cristalização de metassilicato de lítio na etapa intermediária a 660°C durante 12h, novos fenômenos ocorrem durante a sinterização. Nesta temperatura, a cristalização do metassilicato de lítio é favorecida, como demonstrado pela análise de DSC. Por estar próximo do offset do pico de cristalização (640°C) e por apresentar tempo longo de cristalização e crescimento de sítios de Li_3PO_4 , e conseqüentemente, cristalização de metassilicato de lítio. A cristalização ocorre em todo o volume das partículas, uma vez que o vidro é considerado homogêneo e os íons de P^{+4} estão dispersos na sua composição. Com o favorecimento dos sítios no volume das partículas e não apenas na sua superfície, o tempo de 12 h contribuiu para que o volume total das partículas formasse metassilicato de lítio, alterando assim a composição química, a viscosidade e morfologia marginal das partículas. Essa associação de fatores, pode vir a alterar a difusibilidade das partículas e permitir um aumento da densificação do corpo sinterizado como um todo.

4.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Nas Figuras 21 a 24 são apresentadas as morfologias das amostras sinterizadas a 840°C em diferentes tempos.

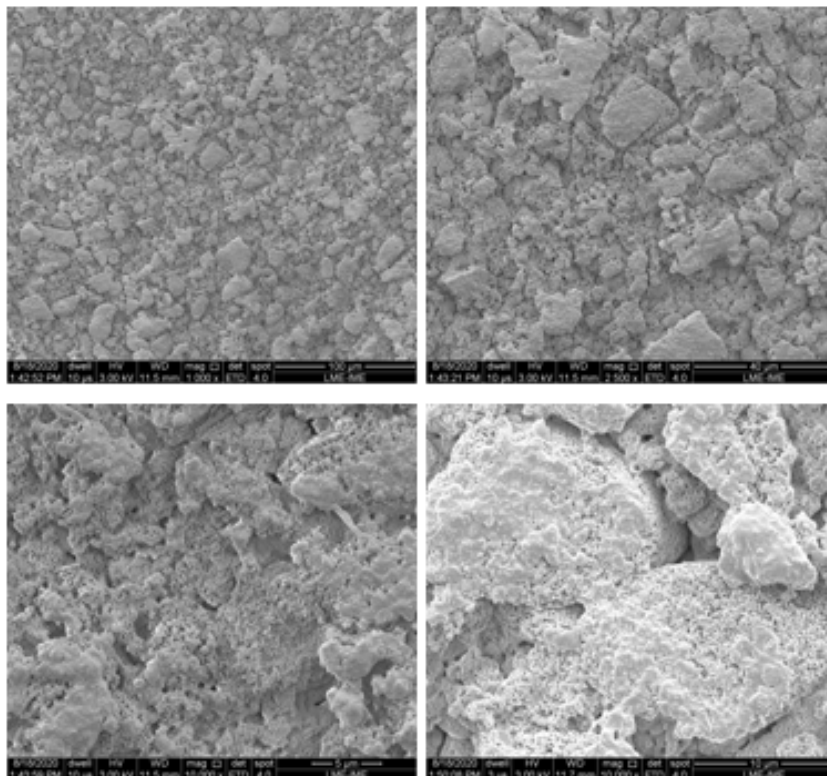


Figura 21 – Morfologias das amostras sinterizadas a 840°C durante 5 min.

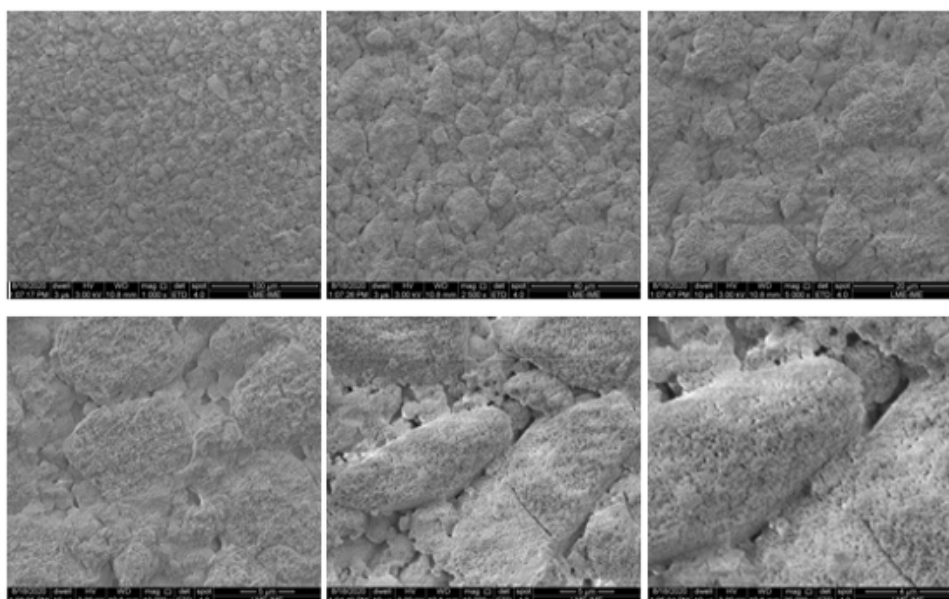


Figura 22 – Morfologias das amostras sinterizadas a 840°C durante 15 min.

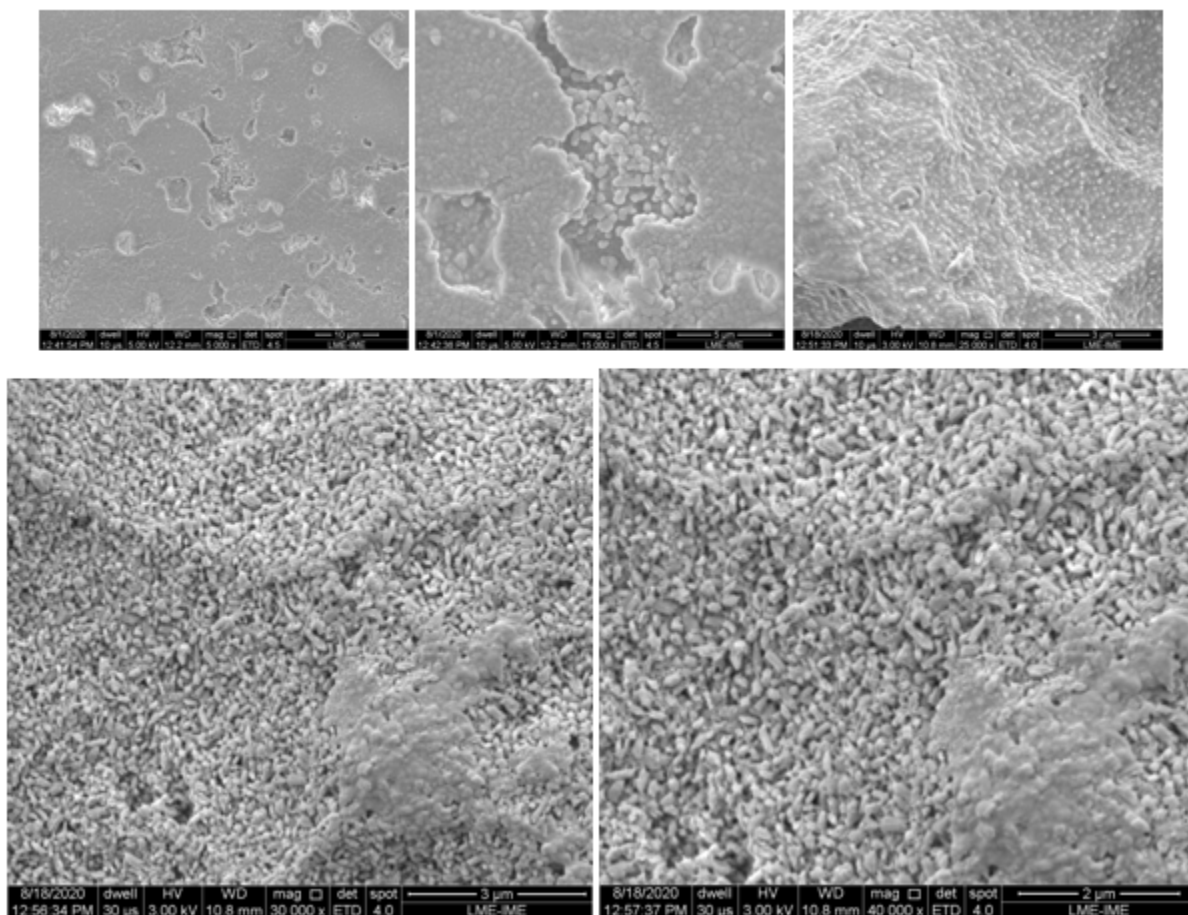


Figura 23 – Morfologias das amostras sinterizadas a 840°C durante 60 min.

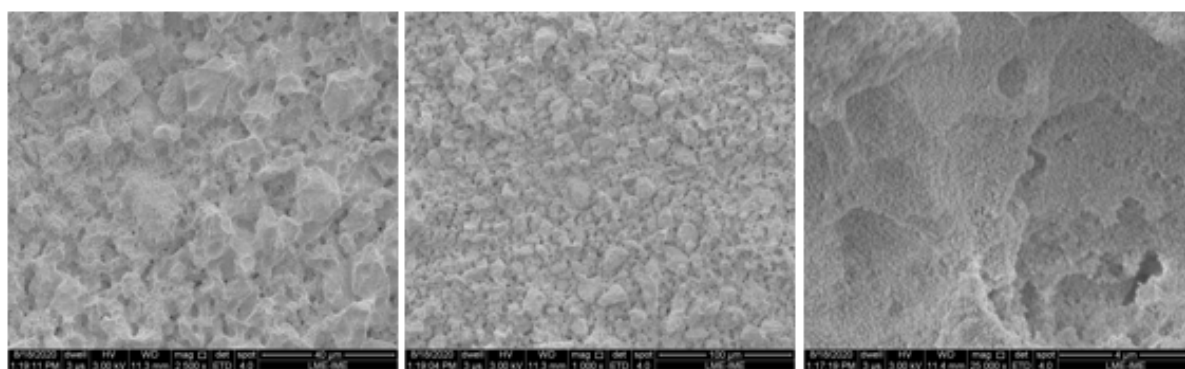


Figura 24 – Morfologias das amostras sinterizadas a 840°C durante 180 min.

Foi possível observar que a microestrutura das amostras é formada de cristais com pequeno alongamento, independente da condição de sinterização. Observa-se ainda um material composto de matriz com grande número de poros e com partículas que não apresentam densificação eficiente. Os resultados indicam que há coerência com os resultados da densidade relativa.

Nas Figuras 25 à 28 são apresentadas as morfologias das amostras do grupo em

que durante a sinterização ocorreu o aquecimento no patamar intermediário de 660°C durante 12h.

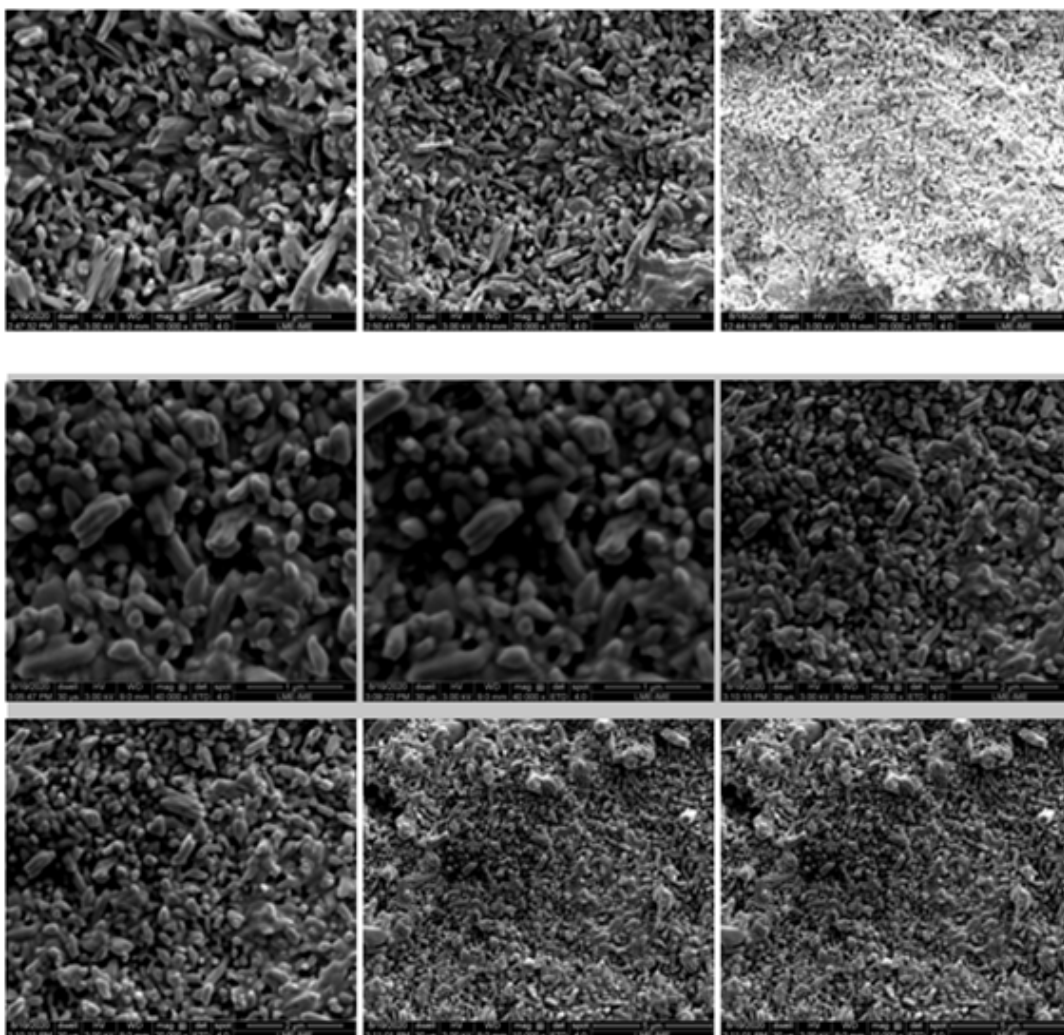


Figura 25 – Morfologias das amostras sinterizadas a 840°C durante 5 min e com a permanência no patamar intermediário a 660°C durante 12h

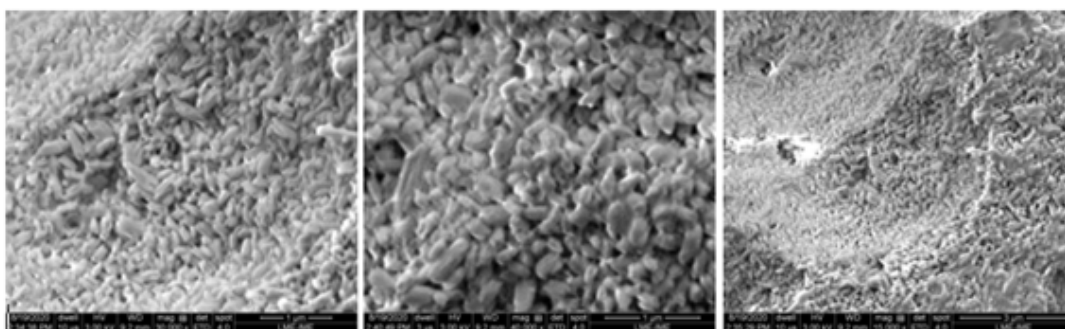


Figura 26 – Morfologias das amostras sinterizadas a 840°C durante 15 min e com a permanência no patamar intermediário a 660°C durante 12h.

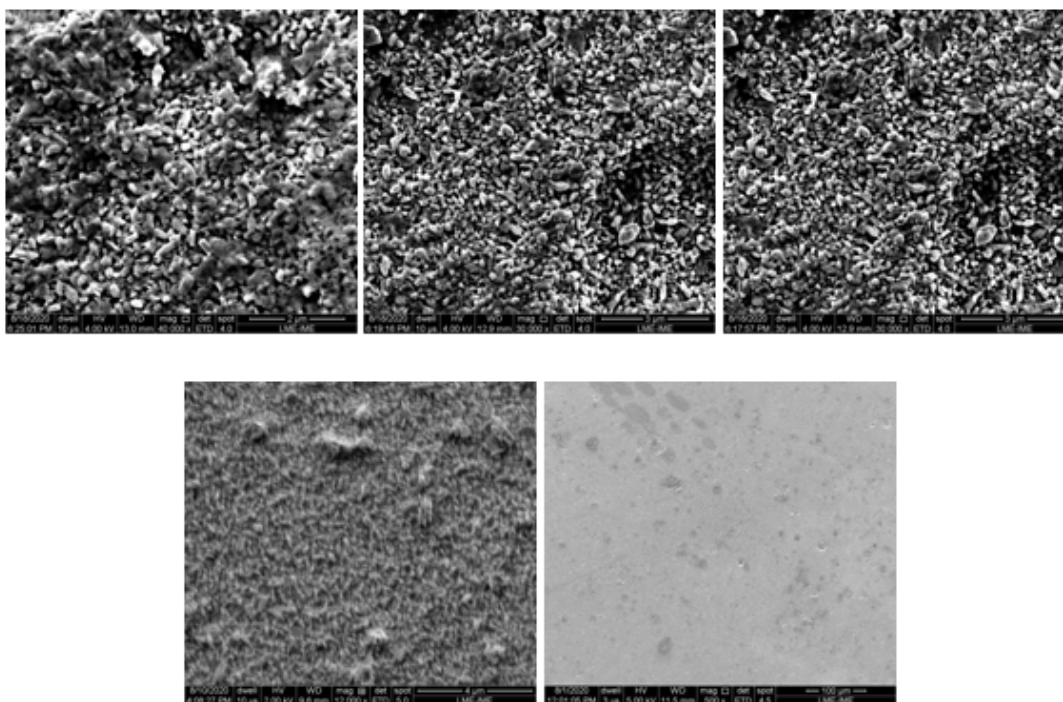


Figura 27 – Morfologias das amostras sinterizadas a 840°C durante 60 min e com a permanência no patamar intermediário a 660°C durante 12h.

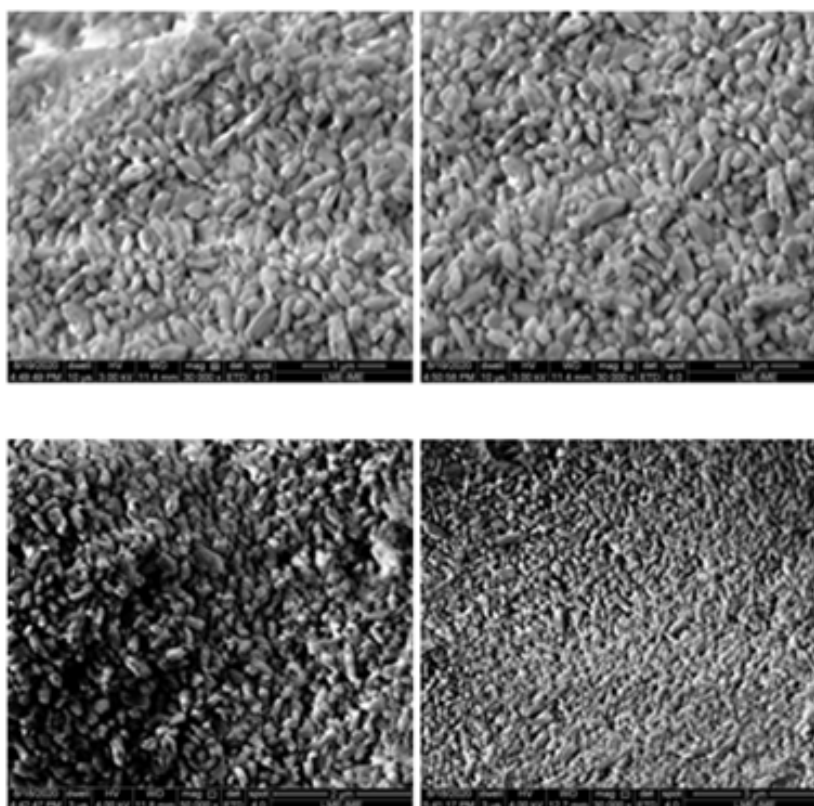


Figura 28 – Morfologias das amostras sinterizadas a 840°C durante 180 min e com a permanência no patamar intermediário a 660°C durante 12h.

Pode-se observar que as amostras do vitrocerâmico sinterizadas a 840°C e com a permanência no patamar intermediário a 660°C durante 12h apresentam cristais de dissilicato de lítio alongados e distribuídos de forma aleatória na matriz vítrea. O tamanho dos cristais, a razão de aspecto e a porosidades varia em função da composição do material. (ZHAO, 2019).

É possível observar ainda uma redução do percentual da porosidade do material. As cerâmicas sinterizadas por tempos de patamar maiores (60 ou 180 min) possuem os grãos mais alongados, o que melhora sensivelmente a tenacidade a fratura devido à ativação de mecanismos de deflexão das trincas durante sua propagação.

4.2.4 RUGOSIDADE SUPERFICIAL

A rugosidade superficial é um parâmetro importante que influencia nas propriedades mecânicas das vitrocerâmicas. Nos quadros 5 e 6 são apresentados os valores dos parâmetros da rugosidade medidos por interferometria 3D. Na Figura 29 são apresentados exemplos dos perfis 3D das superfícies polidas das amostras usadas nos ensaios mecânicos.

Quadro 5 – Parâmetros da rugosidade das amostras do grupo A e B. Mesmas amostras usadas nos ensaios de dureza e flexão biaxial.

Amostra	Ra	PV	rms	Peak	Rz	Valley	R3z	SRmax ISO
A	μm	μm	μm	nm	nm	nm	nm	nm
1	0.049	45.510	0.256	39998.49	30882.40	-5511.34	27876.68	41325.03
2	0.068	44.812	0.270	11434.73	18882.28	-33377.39	13600.67	44812.12
3	0.070	22.621	0.189	13883.89	17766.51	-8737.37	19333.74	22039.48
4	0.051	45.841	1.148	23704.62	39051.63	-22136.31	38585.66	41874.30
5	0.186	58.893	0.858	26105.54	33381.14	-32787.64	30655.40	54889.23
6	0.077	52.084	0.322	19583.74	28208.19	-32500.21	22865.34	48060.89
Range	0.203	36.272	0.959	28563.75	21285.12	27866.05	24984.99	32849.75
Mean	0.117	44.960	0.507	22451.84	28028.69	-22508.38	25486.25	42166.84
StdDev	0.082	12.207	0.397	10254.91	8334.26	12667.39	8831.97	11040.85
B	μm	μm	μm	nm	nm	nm	nm	nm
1	1.084	60.132	1.757	29930.52	45973.74	-30201.16	42260.16	60131.68
2	1.180	63.763	1.983	35886.69	58611.39	-27876.13	60476.46	63273.90
3	1.087	60.116	1.890	33598.20	49507.03	-26517.91	46848.27	52058.75
4	0.996	67.300	1.493	33737.43	57308.18	-33562.99	59009.50	59331.10
5	1.319	68.051	2.392	36760.15	62340.52	-31290.92	65223.26	64295.19
Range	0.323	7.935	0.899	6829.62	16366.78	7045.08	22963.09	12236.44
Mean	1.133	63.872	1.903	33982.60	54748.17	-29889.82	54763.53	59818.12
StdDev	0.123	3.786	0.330	2644.22	6774.62	2782.85	9734.70	4809.63

Fonte: Autor.

Quadro 6 – Parâmetros da rugosidade das amostras do grupo C e D. Mesmas amostras usadas nos ensaios de dureza e flexão biaxial.

Amostra	Ra	PV	rms	Peak	Rz	Valley	R3z	SRmax ISO
C	µm	µm	µm	nm	nm	nm	nm	nm
1	4.073	70.985	6.081	38903.02	69270.81	-32081.69	69925.75	65308.33
2	4.204	71.375	6.217	36932.30	68461.49	-34442.68	67564.68	68736.67
3	3.171	87.248	5.175	37772.16	73504.99	-49475.74	70997.74	87247.90
4	3.348	72.334	5.161	39440.01	71501.45	-32893.91	71442.70	65768.80
5	3.308	72.137	5.180	38943.52	69588.39	-33193.81	69337.25	65486.83
Range	1.033	16.263	1.056	2507.71	5043.50	17394.05	3878.02	21939.57
Mean	3.621	74.816	5.563	38398.20	70465.43	-36417.56	69853.62	70509.71
StdDev	0.479	6.972	0.537	1022.05	2032.51	7348.89	1528.50	9461.37
Amostra	Ra	PV	rms	Peak	Rz	Valley	R3z	SRmax ISO
D	µm	µm	µm	nm	nm	nm	nm	nm
1	1.305	71.009	3.090	37200.53	68927.46	-33808.00	68534.30	65075.80
2	1.003	80.805	2.677	51130.55	68235.70	-29674.77	66192.84	78897.08
3	1.551	127.258	3.218	36357.81	77957.41	-90900.05	64764.65	118889.84
4	0.930	71.999	2.948	36347.85	66790.13	-35650.88	65422.74	66140.60
5	2.150	79.271	4.055	44275.39	69731.16	-34995.60	67717.49	79270.99
Range	1.219	56.249	1.379	14782.70	11167.28	61225.28	3769.64	53814.04
Mean	1.388	86.068	3.198	41062.43	70328.37	-45005.86	66526.41	81654.86
StdDev	0.493	23.427	0.520	6537.68	4399.43	25760.59	1571.90	21882.01

Fonte: Autor.

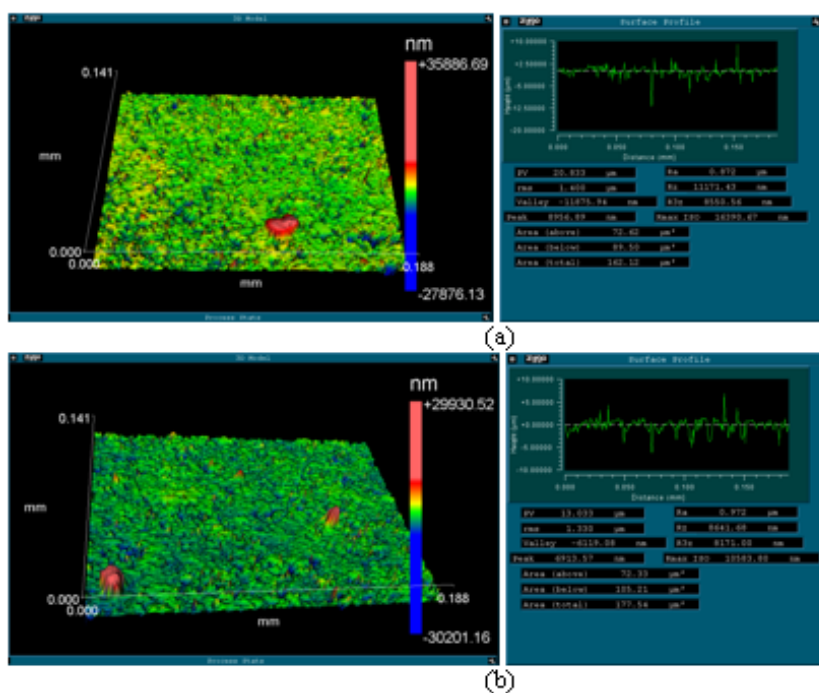


Figura 29 – Exemplo dos perfis 3D de rugosidade para diferentes grupos de amostras sinterizadas: a) 840°C durante 60 min, b) 840°C durante 180 min.

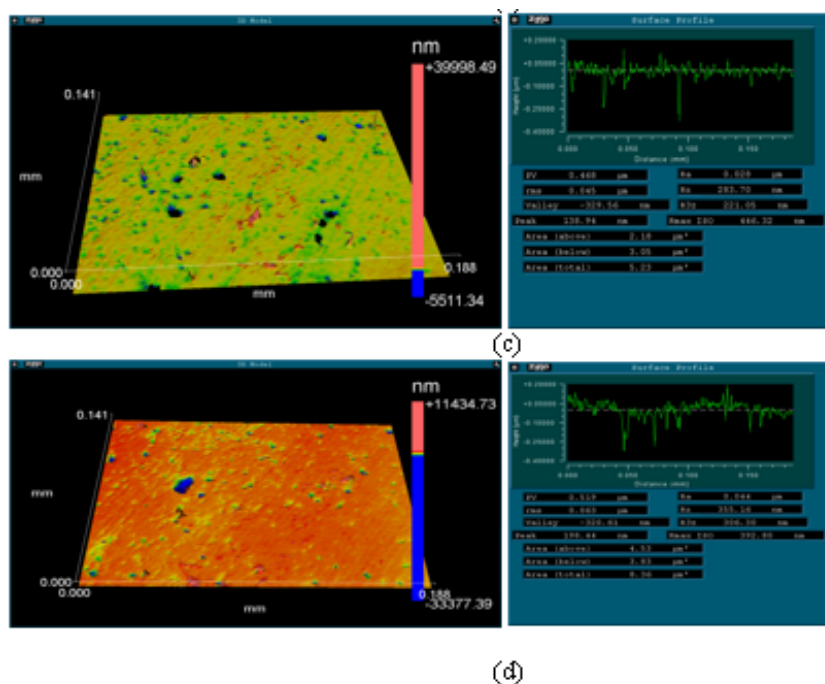


Figura 30 – Exemplo dos perfis 3D de rugosidade para diferentes grupos de amostras sinterizadas: c) 660 durante 12h e permanência a 840°C durante 60min, d) 660 durante 12h e permanência a 840°C durante 180 min.

As amostras sinterizadas a 840°C (60 min e 180 min), apresentaram valores dos parâmetros de rugosidade superior em relação ao grupo de amostras sinterizadas com o aquecimento no patamar intermediário a 660°C durante 12h. Este comportamento está coerente com a baixa densidade relativa apresentada nas amostras do grupo que foi sinterizado a 840°C com o aquecimento direto. Nestas amostras o percentual de porosidade está na ordem de 30 a 40%, o que reflete na menor rugosidade Ra, bem como nos altos valores do parâmetro PV referente a variação máxima entre pico e vale da superfície do material.

4.2.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Na Figura 31 são apresentados os resultados de dureza Vickers das vitrocerâmicas sinterizadas em diferentes condições.

Pode-se observar um comportamento similar entre os valores da dureza e da densidade relativa. O grupo de amostras aquecidas diretamente na temperatura de sinterização à 840°C, independentemente do tempo no patamar, apresentaram dureza inferior ao grupo de amostras que foram submetidas a tratamentos térmicos intermediários a 660°C -12h. Como as análises cristalográficas indicam a presença de $Li_2Si_2O_5$ ou de Li_2SiO_3 como fase cristalina em todas condições de sinterização, os valores de dureza são relacionados à porosidade presente, indicada pela menor densidade relativa do grupo sinterizado a 840°C

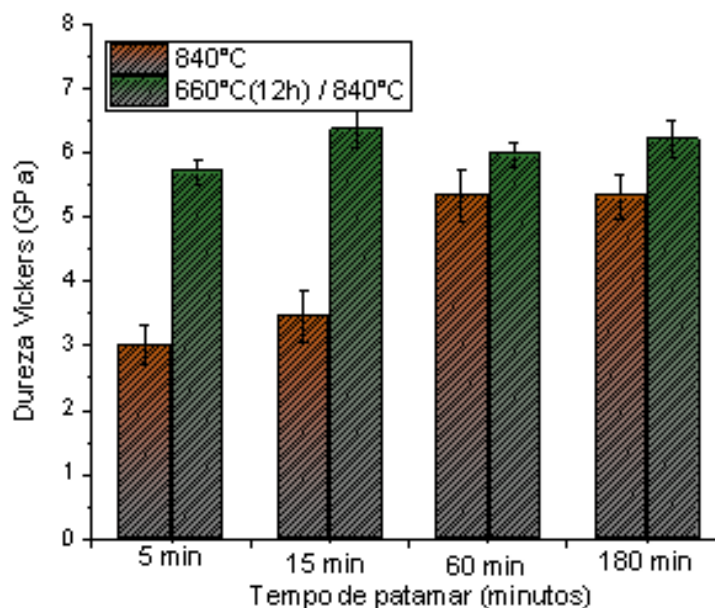


Figura 31 – Variação da dureza Vickers das amostras sinterizadas em função do patamar de sinterização.

com o aquecimento direto sem patamar intermediário.

Os valores da tenacidade à fratura, bem como da resistência a flexão biaxial das amostras sinterizadas são resumidos na Tabela 6.

Quadro 7 – Dureza Vickers, tenacidade à fratura e resistência a flexão biaxial das amostras sinterizadas.

Condições de sinterização	Tempo de patamar (MPa)	Dureza Vickers (GPa)	Tenacidade à fratura	Resistência à flexão biaxial "sm" (MPa)
840°C	5	3,01±0,3	–	–
	15	3,47±0,4	–	–
	60	5,34±0,4	–	17±7
	180	5,32±0,3	0,56±0,2	74,5±18
660°C -12h / 840°C	5	5,70±0,2	1,26±0,2	–
	15	6,36±0,3	1,44±0,3	–
	60	5,97±0,2	1,58±0,1	110±23
	180	6,21±0,3	1,77±0,2	135±27

Fonte: Autor.

A presença de poros nas amostras sinterizadas a 840°C sem patamar intermediário, dificulta sensivelmente as medições de tenacidade a fratura pela técnica de indentação Vickers. Como a densidade relativa está em torno de 50 a 60%, não foi possível detectar os valores nas condições de sinterização no patamar durante 5 min, 15min ou 60 min.

As amostras sinterizadas a 840°C - 180 min, apresentam valores baixos de tenacidade a fratura, inferiores a $0,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$. As morfologias das amostras apresentadas na Figura 22 indicam a presença de cristais de dissilicato de lítio com um pequeno alongamento e razão de aspecto próxima a 2-3, porém a baixa densificação permite afirmar que a sua fragilidade é resultante do alto índice de poros presente no material. Isto pode ser confirmado pelos baixos valores de resistência a flexão, da ordem de 74 MPa. Os valores de tenacidade à fratura do grupo de amostras sinterizadas a 840°C por diferentes tempos, porém com patamar intermediário de cristalização de Li_2SiO_3 foram entre 1,2 e 1,7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$. A densidade relativa da ordem de 86,6 a 83,2%, reflete ainda na redução da resistência a flexão das vitrocerâmicas sinterizadas nestas condições, que possuem valores de 110 MPa e 135 MPa, para patamares de 60 min e 180 min, respectivamente. Não foram medidos os valores para as condições de sinterização com patamares de 5min e 15min dos grupos investigados no presente trabalho.

Os resultados obtidos dos valores da resistência à fratura e da tenacidade podem ser explicados com base em dados da literatura. A maioria das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio é produzida ou por fusão de óxidos seguido por um resfriamento lento ou por sinterização de partículas de um vidro precursor. A diferença entre as duas rotas está no mecanismo de cristalização, na fundição a cristalização é por volume enquanto na sinterização a cristalização é superficial. Em ambos os processos temos uma alta densidade de nucleação e cristais com tamanhos muito reduzidos (menores que 5 micra) (HÖLAND, 2006, HUANG, 2014 JAMES, 1995, ZHAO, 2019). Tais cristais possuem uma grande área interfacial entre os cristais cerâmicos e a matriz vítrea, essa interface age como local concentrador de tensões e pode vir a ser o local de origem de trincas, assim como pode atuar como um “caminho” para a propagação de trincas. (JAMES, 1997, ZHAO, 2019), por isso as vitro-cerâmicas são caracterizadas como materiais com baixa tenacidade à fratura (ZHAO, 2019).

Estruturas de rede de cristais formadas por cristais alongados aumentam a tenacidade à fratura. Os cristais alongados atuam com “wiskers” de compositos cerâmicos, aumentando a dureza do material. Estes cristais alongados atuam na deflexão de trincas e na interrupção da sua propagação [ZHAO, 2019, ZHAO, 2014], fatores como tamanho e forma dos cristais e sua distribuição tridimensional são fatores que influenciam na tenacidade à fratura (LIEN, 2015, ZHAO, 2014).

Os valores da resistência a flexão apresentados nesse trabalho são inferiores aos usualmente observados em vitrocerâmicas obtidas por fusão e cristalização do dissilicato de lítio, que estão da ordem de 280 MPa a 370 MPa. A baixa densificação do material é o motivo para este resultado discrepante com os valores da cerâmica obtida por sinterização.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais obtidos no presente trabalho pode-se concluir que o ciclo de tratamento térmico com pré-aquecimento a 660°C durante 12 horas antes da sinterização a 840°C influencia em todas as propriedades quantificadas (morfologia, densidade, dureza e tenacidade à fratura), destacando-se que:

- Os resultados de DSC mostraram que o vidro aquecido a 642°C sofre a transformação de fase para o metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) e com aquecimento a 817°C ocorre a formação para dissilicato de lítio (Li_2SiO_5).
- A difração de raios-X indicou que as amostras de vidro aquecidas a 660°C durante 12 horas apresentam transformação parcial para Li_2SiO_3 e com o aquecimento 840°C durante 180 minutos ocorre a transformação para dissilicato de lítio.
- O pré-aquecimento 660°C antes da sinterização a 840°C reduz a concentração de porosidades.
- A densidade das amostras aquecidas a 660°C durante 12 horas foi entre 55 e 60%, a qual foi inferior ao das amostras sinterizadas a 840°C com pré-aquecimento (86,6 e 93,2%).
- As amostras sinterizadas a 840°C apresentam maior rugosidade do que as amostras somente aquecidas a 660°C .
- Os menores valores de dureza foram das amostras aquecidas diretamente na temperatura de sinterização durante 5 minutos ($3,01 + 0,3$ HV) e 15 minutos ($3,47 + 0,4$ HV).
- Os maiores valores da dureza foram das amostras pré-aquecidas a 660°C durante 12 horas e sinterizadas a 840°C durante 15 minutos ($6,36 + 0,3$ HV) e 180 minutos ($6,21 + 0,3$ HV).
- As amostras pré-aquecidas a 660°C durante 12 horas e sinterizadas a 840°C apresentaram a maior tenacidade à fratura ($1,77 + 0,3$ MPam^{1/2}) e resistência à flexão ($135 + 27$ MPa).
- As amostras com estruturas de rede de cristais formadas por cristais alongados aumentam a tenacidade à fratura, uma vez que estes cristais atuam com “wiskers” de compositos cerâmicos, aumentando a dureza do material.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar as propriedades físicas e as propriedades mecânicas em temperaturas de sinterização superiores a $840^{\circ}C$.
- Analisar o efeito das taxas de aquecimento na densificação e nas propriedades deste material.
- Analisar a influência do tamanho das partículas na sinterabilidade e nas propriedades deste material vitrocerâmico.

REFERÊNCIAS

- 1 WANG, F.; LI, K.; NING, C. Sintering properties of sol-gel derived lithium disilicate glass ceramics. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 87, 08 2018.
- 2 RITZBERGER, C.; SCHWEIGER, M.; HÖLAND, W. Principles of crystal phase formation in ivoclar vivadent glass-ceramics for dental restorations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 432, 04 2015.
- 3 DEUBENER, J.; MONTAZERIAN, M.; KRÜGER, S.; PEITL, O.; ZANOTTO, E. Heating rate effects in time-dependent homogeneous nucleation in glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 474, 08 2017.
- 4 QIN, Y. Influence of SiO_2 contents on the microstructure and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics by reaction sintering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 512, p. 148–154, 03 2019.
- 5 KELLY, J.; DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, v. 24, p. 289–98, 04 2008.
- 6 MIYAZAKI, T.; NAKAMURA, T.; MATSUMURA, H.; BAN, S.; KOBAYASHI, T. Current status of zirconia restoration. *Journal of prosthodontic research*, v. 57, 10 2013.
- 7 GOHARIAN, P.; NEMATİ, A.; SHABANIAN, M.; AFSHAR, A. Properties, crystallization mechanism and microstructure of lithium disilicate glass-ceramic. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 356, p. 208–214, 02 2010.
- 8 LI, X.; LI, D.; MENG, M.; WEI, R.; HE, L.; ZHANG, S. Significant strengthening of a lithium disilicate glass by Li^+/Na^+ exchange at substantially lowered temperature. *Ceramics International*, v. 45, 07 2019.
- 9 LIEN, W.; ROBERTS, H.; PLATT, J.; VANDEWALLE, K.; HILL, T.; CHU, T.-M. Microstructural evolution and physical behavior of a lithium disilicate glass-ceramic. *Dental Materials*, v. 31, 06 2015.
- 10 ALP, G. Çakmak; SUBAŞI, G.; SEGHI, R.; JOHNSTON, W.; YILMAZ, B. Effect of shading technique and thickness on color stability and translucency of new generation translucent zirconia. *Journal of Dentistry*, v. 73, 03 2018.
- 11 MANSOUR, F. A.; KARPUKHINA, N.; GRASSO, S.; WILSON, R.; REECE, M.; CATTELL, M. The effect of spark plasma sintering on lithium disilicate glass-ceramics. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, v. 31, 07 2015.
- 12 YUAN, K.; WANG, F.; GAO, J.; SUN, X.; DENG, Z.; WANG, H.; CHEN, J.-H. Effect of sintering time on the microstructure, flexural strength and translucency of lithium disilicate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 362, p. 7–13, 02 2013.
- 13 CHAVALI, R.; NEJAT, A. H.; LAWSON, N. C. Machinability of cad-cam materials. *J Prosthet Dent*, v. 118(2), p. 194–199, 08 2017.

- 14 PARK, J.; AKARSU, M. K.; OZTURK, A. Production and characterization of yttria stabilized zirconia ceramic blocks for dental applications. In: . [S.l.: s.n.], 2016.
- 15 ARDLIN, B. J. Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: Chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, v. 18, p. 590–5, 01 2003.
- 16 DEVILLE, S.; CHEVALIER, J.; FANTOZZI, G.; BARTOLOMÉ, J.; REQUENA, J.; MOYA, J.; TORRECILLAS, R.; DÍAZ, L. Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomaterial implants. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, p. 2975–2982, 12 2003.
- 17 GAHLERT, M.; KNIHA, H.; WEINGART, D.; SCHILD, S.; GELLRICH, N.-C.; BORMANN, K.-H. A prospective clinical study to evaluate the performance of zirconium dioxide dental implants in single-tooth gaps. *Clinical oral implants research*, v. 27, 04 2015.
- 18 WENDLER, M.; BELLI, R.; PETSCHERT, A.; MEVEC, D.; HARRER, W.; LUBE, T.; DANZER, R.; LOHBAUER, U. Chairside cad/cam materials. part 2: Flexural strength testing. *Dental Materials*, v. 33, 11 2016.
- 19 DENRY, I.; KELLY, J. Emerging ceramic-based materials for dentistry. *Journal of dental research*, v. 93, 10 2014.
- 20 CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. *1.6 Zirconia as a Biomaterial*. [S.l.: s.n.], 2017.
- 21 LAXMAN, R. P.; T, R.; AJAY; GITHANJALI; ANJANA, R. Prosthetic rehabilitation of a failed mandibular fixed partial denture with an implant supported fixed prosthesis: a case report. *Journal of Pierre Fauchard Academy (India Section)*, v. 24(3), p. 104–107, 2013.
- 22 MADFA, A.; KADIR, M. A.; KASHANI, J.; SAIDIN, S.; SULAIMAN, E.; JAMALUDIN, M.; GHAHNAVYEH, R. R.; ABDULLAH, B.; ABDULLAH, H.; KASIM, N. Stress distributions in maxillary central incisors restored with various types of post materials and designs. *Medical Engineering & Physics*, v. 36, p. 962–7, 05 2014.
- 23 LI, R.; CHOW, T.; MATINLINNA, J. Ceramic dental biomaterials and cad/cam technology: State of the art. *Journal of prosthodontic research*, v. 58, 08 2014.
- 24 ABO-MOSALLAM, H.; MAHDY, E. Crystallization behavior and properties of fluorocanaseite-lithium disilicate glasses for potential use in dental application. *Ceramics International*, v. 45, 07 2019.
- 25 HUANG, S.; HUANG, Z.; GAO, W.; CAO, P. Structural response of lithium disilicate in glass crystallization. *Crystal Growth & Design*, v. 14, p. 5144–5151, 10 2014.
- 26 LI, D.; GUO, J.; WANG, X.; ZHANG, S.; HE, L. Effects of crystal size on the mechanical properties of a lithium disilicate glass-ceramic. *Materials Science and Engineering: A*, v. 669, 05 2016.
- 27 ELBATAL, H.; MANDOUH, Z.; ZAYED, H.; MARZOUK, S.; ELKOMY, G.; HAMDAD, A. Thermal, structure and morphological properties of lithium disilicate glasses doped with copper oxide and their glass-ceramic derivatives. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 358, p. 1806–1813, 08 2012.

- 28 HEADLEY, T.; LOEHMAN, R. Crystallization of a glass-ceramic by epitaxial growth. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 67, p. 620 – 625, 10 2006.
- 29 HÖLAND, W.; APEL, E.; RITZBERGER, C.; RHEINBERGER, V. Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 72, p. 4041–4050, 09 2006.
- 30 MINH, D. Q.; HUYNH, M. Effects of Nd_2O_3 on the crystallization and properties of glass ceramic in $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ system. *Vietnam Journal of Science and Technology*, v. 55, p. 238, 03 2018.
- 31 ZHAO, T.; QIN, Y.; WANG, B.; YANG, J. Improved densification and properties of pressureless-sintered lithium disilicate glass-ceramics. *Materials Science and Engineering A*, v. 620, p. 399–406, 01 2015.
- 32 JAMES, P. Glass ceramics: New compositions and uses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 181, p. 1–15, 02 1995.
- 33 SOARES, R.; MONTEIRO, R.; LIMA, M.; SILVA, R. Crystallization of lithium disilicate-based multicomponent glasses - effect of silica/lithia ratio. *Ceramics International*, v. 41, p. 317–324, 01 2015.
- 34 ZANOTTO, E.; JAMES, P. Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 74, p. 373–394, 11 1985.
- 35 KOLAY, S.; BHARGAVA, P. Phase and microstructural evolution in lithium silicate glass ceramics with externally added nucleating agent. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 102, 07 2019.
- 36 LI, B.; WANG, S.; FANG, Y. Effect of Cr_2O_3 addition on crystallization, microstructure and properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 693, 09 2016.
- 37 FERNANDES, H.; TULYAGANOV, D.; GOEL, A.; RIBEIRO, M.; PASCUAL, M.; FERREIRA, J. Effect of Al_2O_3 and K_2O content on structure, properties and devitrification of glasses in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ system. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 30, p. 2017–2030, 08 2010.
- 38 STOOKEY, S. Catalyzed crystallization of glass in theory and practice. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 51, 07 1959.
- 39 RAHEEM, Z. *materials-science-and-engineering-8th-edition-callister*. [S.l.: s.n.], 2019.
- 40 JAMES, P.; IQBAL, Y.; JORDERY, S.; LEE, W. Crystallization of silicate and phosphate glasses. *Journal of Non-crystalline Solids - J NON-CRYST SOLIDS*, v. 219, p. 17–29, 10 1997.
- 41 FERNANDES, H.; TULYAGANOV, D.; FERREIRA, J. The role of P_2O_5 , TiO_2 and ZrO_2 as nucleating agents on microstructure and crystallization behaviour of lithium disilicate based glass. *Journal of Materials Science*, v. 48, p. 765–773, 08 2013.
- 42 ZHANG, P.; LI, X.; YANG, J.; XU, S. Effect of heat treatment on the microstructure and properties of lithium disilicate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 402, p. 101–105, 10 2014.

- 43 RIELLO, P.; CANTON, P.; COMELATO, N.; POLIZZI, S.; VERITÀ, M.; FAGHERAZZI, G.; HOFMEISTER, H.; HOPFE, S. Nucleation and crystallization behavior of glass-ceramic materials in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system of interest for their transparency properties. *Journal of Non-crystalline Solids - J NON-CRYST SOLIDS*, v. 288, p. 127–139, 08 2001.
- 44 CHU, C. Y.; BAR, K.; SINGH, J.; POEPPPEL, R.; BILLONE, M. Relationship between fabrication parameters and structural characteristics of sintered lithium orthosilicate. *Fusion Engineering and Design*, v. 8, 04 1989.
- 45 SERBENA, F.; MATHIAS, I.; FOERSTER, C.; ZANOTTO, E. Crystallization toughening of a model glass-ceramic. *Acta Materialia*, v. 86, p. 216–228, 01 2015.
- 46 THIEME, K.; RUESSEL, C. Nucleation inhibitors-the effect of small concentrations of Al_2O_3 , La_2O_3 or TiO_2 on nucleation and crystallization of lithium disilicate. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, p. 3969–3979, 12 2014.
- 47 GONGJIAN, W.; ZHENG, X.; SONG, L. Effects of P_2O_5 and sintering temperature on microstructure and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. *Acta Materialia*, v. 55, p. 3583–3591, 06 2007.
- 48 ZHENG, X.; GONGJIAN, W.; SONG, L.; HUANG, X. Effects of P_2O_5 and heat treatment on crystallization and microstructure in lithium disilicate glass ceramics. *Acta Materialia*, v. 56, p. 549–558, 02 2008.
- 49 BISCHOFF, C.; ECKERT, H.; APEL, E.; RHEINBERGER, V.; HÖLAND, W. Phase evolution in lithium disilicate glass-ceramics based on non-stoichiometric compositions of a multi-component system: Structural studies by ^{29}Si single and double resonance solid state nmr. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, v. 13, p. 4540–51, 03 2011.
- 50 KHATER, G.; IDRIS, M. Role of TiO_2 and ZrO_2 on crystallizing phases and microstructure in Li , Ba aluminosilicate glass. *Ceramics International*, v. 33, p. 233–238, 03 2007.
- 51 ZHAO, H.; ZHANG, J.; CHEN, H.; LIANG, T.; WEI, M. The effects of La_2O_3 doping on the photosensitivity, crystallization behavior and dielectric properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ photostructurable glass. *Ceramics International*, v. 44, 08 2018.
- 52 XIAO, Z. Microstructure and properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ glass-ceramics. *The Open Materials Science Journal*, v. 5, p. 45–50, 05 2011.
- 53 PENDOLA, M.; CARTER, J. Crystal modification on lithium disilicate glass ceramics sintered using microwaves. *International journal of odontostomatology*, v. 11, p. 461–466, 12 2017.
- 54 ZHAO, T.; QIN, Y.; ZHANG, P.; WANG, B.; YANG, J. High-performance, reaction sintered lithium disilicate glass-ceramics. *Ceramics International*, v. 40, p. 12449–12457, 09 2014.
- 55 DITTMER, M.; RITZBERGER, C.; SCHWEIGER, M.; RHEINBERGER, V.; WÖRLE, M.; HÖLAND, W. Phase and microstructure formation and their influence on the strength of two types of glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 384, p. 55–60, 01 2014.

-
- 56 APEL, E.; RITZBERGER, C.; RHEINBERGER, V.; HöLAND, W. Influence of zro2 on the crystallization and properties of lithium disilicate glass-ceramics derived from a multi-component system. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 1571–1577, 12 2007.
- 57 BELLI, R.; WENDLER, M.; CICONI, M. R.; LIGNY, D. D.; PETSCHERT, A.; WERBACH, K.; PETERLIK, H.; LOHBAUER, U. Fracture anisotropy in texturized lithium disilicate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 481, 12 2017.
- 58 THEOCHAROPOULOS, A.; CHEN, X.; WILSON, R.; HILL, R.; CATTELL, M. Crystallization of high-strength nano-scale leucite glass-ceramics. *Dental Materials*, v. 29, p. 1149–1157, 09 2013.
- 59 SINTHUPRASIRT, P.; NOORT, R.; MOOREHEAD, R.; POLLINGTON, S. Evaluation of a novel multiple phase veneering ceramic. *Dental Materials*, v. 31, 02 2015.
-