



Marcelo da Silva Nunes

Licenciatura em Ciências de Engenharia Biomédica

**Síntese e caracterização de
vitrocerâmicos de fluorcanasite para
utilização em restauração dentária**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Biomédica

Orientador: Regina Monteiro, Professora Doutora, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário António Basto Forjaz Secca

Arguente: Prof. Doutora Maria Margarida Rolim Augusto Lima

Vogal: Prof. Doutora Regina da Conceição Corredeira Monteiro



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro, 2013



Marcelo da Silva Nunes

Licenciatura em Ciências de Engenharia Biomédica

**Síntese e caracterização de
vitrocerâmicos de fluorcanasite para
utilização em restauração dentária**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Biomédica

Orientador: Regina Monteiro, Professora Doutora, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário António Basto Forjaz Secca

Arguente: Prof. Doutora Maria Margarida Rolim Augusto Lima

Vogal: Prof. Doutora Regina da Conceição Corredeira Monteiro



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro, 2013

Síntese e caracterização de vitrocerâmicos de fluorcanasite para utilização em restauração dentária

Copyright © 2013 - Marcelo da Silva Nunes, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologias e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Aos meus pais

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, à minha orientadora Prof.^ª Dr.^ª Regina Monteiro, por me ter aceitado neste tema de dissertação de mestrado, pela sua simpatia, orientação e motivação, por todo o apoio prestado e por me ter dado a conhecer esta excelente área da tecnologia. Adicionalmente, queria agradecer à Prof.^ª Dr.^ª Margarida Lima pela sua constante ajuda, nomeadamente na elaboração de ensaios de DRX, ao Prof. Dr. Rui Silva que, embora sempre com muito trabalho, sempre se disponibilizou para realizar ensaios SEM. Ao Dr. Filipe Oliveira pela disponibilização do equipamento de resistência à flexão, à aluna pós-doc Flávia Almeida pela ajuda na realização dos mesmos testes e à aluna de doutoramento Erica Davim também pela realização de ensaios de DRX.

Aos meus colegas de laboratório, Roque Soares e Andreia Lopes, um muito obrigado, pela sua constante disponibilidade e ajuda proporcionada ao longo deste trabalho.

Agradeço também aos meus colegas de curso pelo companheirismo e bons momentos de convívio que, sem os quais, este percurso não teria sido tão gratificante e aos meus amigos de longa data que de uma forma ou de outra deram também o seu contributo.

Gostaria de agradecer especialmente, à minha namorada Raquel Alves, por todo o apoio e carinho que me proporciona e por acreditar sempre em mim. Por ser a pessoa especial que é, faz-me querer ser melhor a cada dia que passa.

Por fim, e por que os últimos, neste caso, são os primeiros, queria mostrar o meu maior agradecimento aos meus pais, Fátima Lagarto e Domingos Nunes, por todo o esforço que realizaram para que eu concluísse a minha formação académica, fornecendo todo o apoio e motivação para continuar sempre a lutar.

Resumo

Actualmente, um dos materiais mais utilizados em restauração dentária são os materiais vitrocerâmicos, principalmente em restaurações totalmente cerâmicas (all-ceramic), devido à sua aparência natural, biocompatibilidade, elevada resistência ao desgaste e à compressão e baixa condutividade térmica quando comparadas com as restaurações metalocerâmicas.

Comercialmente são utilizados vitrocerâmicos principalmente à base de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) e leucite (KAlSi_2O_6). Em alternativa, estão a ser desenvolvidos os vitrocerâmicos baseados em silicatos de cadeia múltipla, nomeadamente a fluorcanasite ($\text{K}_2\text{Na}_4\text{Ca}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{F}_4$). Este vitrocerâmico apresenta uma resistência mecânica elevada, constituindo portanto uma solução promissora para a restauração dentária, no entanto, apresenta uma durabilidade química baixa, inferior aos materiais já usados comercialmente. É neste contexto que surgiu esta tese de mestrado, tendo como o objectivo principal o desenvolvimento de vitrocerâmicos baseados em fluorcanasite, mantendo as boas propriedades mecânicas e melhorando a durabilidade química.

Foram sintetizados vitrocerâmicos de fluorcanasite com ligeiras variações composicionais e investigado o efeito nas propriedades finais destes. O procedimento consistia em produzir pelo método de fusão blocos de vidro, aos quais se efectuava um tratamento térmico controlado para induzir cristalização e assim obter os vitrocerâmicos. Foram utilizadas diversas técnicas experimentais para caracterizar as propriedades dos materiais estudados, tais como, análise térmica diferencial, difracção de raios X, microscopia electrónica de varrimento, resistência à flexão, microdureza Vickers, durabilidade química, entre outras.

Os resultados deste estudo confirmaram a possibilidade de obter um vitrocerâmico de fluorcanasite com propriedades satisfatórias para uso em restauração dentária.

Palavras-chave: Fluorcanasite; Vitrocerâmico, Cristalização; Restauração dentária; Propriedades mecânicas; Durabilidade química.

Abstract

In the last years, one type of materials mostly used in dental restoration have been glass-ceramics, primarily used in all-ceramic restorations due to their natural appearance, biocompatibility, high compressive strength, abrasion resistance and low thermal conductivity when compared to metal-ceramics restorations.

Lithium disilicate ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) and leucite (KAlSi_2O_6) based glass-ceramics are the most commercially used materials. Alternatively, glass-ceramics based on multiple chain silicates, such as fluorcanasite ($\text{K}_2\text{Na}_4\text{Ca}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{F}_4$), are being developed. This glass-ceramic shows a high mechanical strength, being a new promising solution to dental restoration however, they present a weakness, they have a low chemical durability, lower than the commercial used materials. It's within this context that the subject of this master degree's thesis appears, with the aim of developing fluorcanasite based glass-ceramics, exhibiting good mechanical properties and improved chemical durability.

Different fluorcanasite based glass-ceramics with small variations in the composition have been synthesized and the effects of the compositional changes on the final properties were investigated. The experimental procedure consisted on the production of glasses by melt-quenching-annealing, and the obtained glass samples being heat treated to induce controlled crystallization in order to obtain glass-ceramics. Diverse characterization techniques were used to study the properties of the obtained materials, such as, differential thermal analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, flexural strength and Vickers microhardness measurements and chemical durability evaluation.

The results of this study confirmed the possibility of obtaining a fluorcanasite based glass-ceramic with satisfactory properties to be used in dental restoration.

Keywords: Fluorcanasite; Glass-ceramics; Crystallization; Dental restoration; Mechanical properties; Chemical durability.

Índice

Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xix
Lista de Acrónimos	xxi
Capítulo 1	1
Introdução	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Estrutura da tese	3
Capítulo 2	5
Conceitos Teóricos	5
2.1 Materiais cerâmicos.....	5
2.1.1 Vidro.....	6
2.1.2 Vitrocerâmicos.....	8
2.1.3 Nucleação e cristalização	10
2.2 Biomateriais	12
2.3 Restaurações dentárias.....	13
2.3.1 Classificação das restaurações dentárias	14
2.4 Cerâmicos dentários	15
2.5 Cadeias de silicatos.....	19
2.5.1 Fluorcanasite	21
Capítulo 3	23
Metodologia Experimental	23
3.1 Resumo	23
3.2 Procedimento experimental	24
3.2.1 Preparação da composição inicial.....	24
3.2.2 Fusão	26
3.2.3 Recozimento	27
3.2.4 Tratamento térmico.....	27
3.3 Técnicas de caracterização.....	28
3.3.1 Análise térmica diferencial	28
3.3.2 Difracção de raios X	28
3.3.3 Análise microestrutural.....	29
3.3.4 Método de Marotta	30

3.3.5	Densidade.....	31
3.3.6	Resistência à flexão.....	32
3.3.7	Microdureza Vickers	33
3.3.8	Durabilidade química	34
Capítulo 4	35
Resultados e Discussão	35
4.1 Primeira Fase	35
4.1.1	Resumo.....	35
4.1.2	Preparação das composições	36
4.1.3	Estudo da composição estequiométrica FC0.....	38
4.1.3.1	DTA.....	38
4.1.3.2	Temperatura de máxima nucleação	40
4.1.3.3	DRX.....	42
4.1.3.4	Resistência à flexão.....	46
4.1.3.5	Durabilidade química	46
4.1.3.6	Densidade	46
4.1.3.7	Aparência física.....	47
4.1.3.8	Análise microestrutural	48
4.1.3.9	Interpretação dos resultados da composição FC0	49
4.1.4	Estudo da composição FC1.....	49
4.1.4.1	DTA.....	50
4.1.4.2	DRX.....	50
4.1.4.3	Densidade.....	51
4.1.4.4	Aparência física.....	52
4.1.4.5	Interpretação dos resultados da composição FC1	52
4.1.5	Estudo das composições FC2 e FC3	53
4.1.5.1	DTA.....	53
4.1.5.2	DRX.....	54
4.1.5.3	Densidade.....	54
4.1.5.4	Aparência física.....	55
4.1.5.5	Interpretação dos resultados das composições FC2 e FC3	55
4.1.6	Estudo da composição FCOF	56
4.1.6.1	DTA.....	56
4.1.6.2	DRX.....	57
4.1.6.3	Densidade.....	57

4.1.6.4	Aparência física.....	58
4.1.6.5	Interpretação dos resultados da composição FC0F	58
4.1.7	Estudo da adição de zircónia	58
4.1.7.1	DRX.....	59
4.1.7.2	Aparência Física	60
4.1.7.3	Interpretação dos resultados das composições com adição de zircónia	60
4.1.8	Alteração do peso inicial das composições FC0 e FC3	60
4.1.8.1	DTA.....	61
4.1.8.2	DRX.....	62
4.1.8.3	Análise microestrutural	64
4.1.8.4	Aparência física.....	65
4.1.8.5	Microscópio óptico digital	66
4.1.8.6	Interpretação dos resultados das composições FC0 e FC3 com peso inicial alterado.....	68
4.2	Segunda Fase	69
4.2.1	Resumo.....	69
4.2.2	Preparação das composições	69
4.2.3	Produção dos vidros.....	70
4.2.4	DTA.....	71
4.2.5	DRX.....	72
4.2.6	Aparência física.....	73
4.2.7	Densidade.....	74
4.2.8	Microdureza Vickers	75
4.2.9	Resistência à flexão.....	76
4.2.10	Durabilidade química	77
4.2.11	Interpretação e comparação dos resultados obtidos	78
Capítulo 5	81	
Conclusão	81	
5.1	Conclusão.....	81
5.2	Perspectivas futuras	82
Bibliografia	85	
Apêndice A	89	
Microdureza Vickers.....	89	
Apêndice B	91	
Resistência à flexão.....	91	

Lista de Figuras

Figura 2.1 Representação esquemática de uma estrutura amorfa (a) e de uma estrutura cristalina (b). Adaptado de [6].	6
Figura 2.2 Diagrama representativo do volume específico e da entalpia em função da temperatura no processo de formação de um vidro. Adaptado de [8].	7
Figura 2.3 Representação esquemática da produção de um vidro e de um vitrocerâmico. Adaptado de [9].	9
Figura 2.4 Representação esquemática das taxas de nucleação e de cristalização em função da temperatura. Adaptado de [9].	11
Figura 2.5 Representação esquemática de um tetraedro de silício. Adaptado de [16].	19
Figura 2.6 Representação esquemática de uma cadeia simples de silicatos. Adaptado de [15].	19
Figura 2.7 Representação esquemática de uma cadeia dupla de silicatos. Adaptado de [15].	20
Figura 2.8 Estrutura cristalina da fluorcanasite projectada no plano (010). Os círculos brancos representam os catiões de potássio e os círculos pretos as moléculas de água. Adaptado de [17].	20
Figura 3.1 Esquematização do procedimento experimental.	24
Figura 3.2 Balança digital (à esquerda) e túrbula (à direita).	25
Figura 3.3 Vazamento do fundido (fusão com vazamento em moldes).	26
Figura 3.4 Peça utilizada no ensaio a 4 pontos.	32
Figura 3.5 Equipamento utilizado para os testes de microdureza Vickers.	33
Figura 4.1 Curvas de DTA para o vidro FC0 obtidas a diferentes velocidades de aquecimento.	38
Figura 4.2 Curva de DTA do vidro FC0 (produzido em bloco) obtida a 15 °C/min.	40
Figura 4.3 Curva de DTA do vidro FC0 (produzido em fritas) obtida a 15 °C/min.	41
Figura 4.4 Variação de " $1/T_p - 1/T_{p0}$ " com a temperatura do patamar de nucleação.	42
Figura 4.5 Espectros de DRX das pastilhas de pó de vidro FC0 após tratamento a diferentes temperaturas.	43
Figura 4.6 Comparação entre os resultados de DRX de uma amostra FC0 tratada com patamar e sem patamar de nucleação.	44
Figura 4.7 Espectro de DRX de amostras de FC0 tratadas a 730 °C e a 900 °C.	45
Figura 4.8 Aparência física de um vitrocerâmico FC0 tratado a 730 °C.	48
Figura 4.9 Imagem SEM de um vitrocerâmico FC0 tratado a 900 °C.	48
Figura 4.10 Curva de DTA do vidro FC1 obtida a 15 °C/min.	50
Figura 4.11 Espectro de DRX do vitrocerâmico FC1.	51

Figura 4.12 Aparência física do vitrocerâmico FC1 tratado a 787 °C (à esquerda) e a 900 °C (à direita).....	52
Figura 4.13 Curvas de DTA dos vidros FC2 e FC3.....	53
Figura 4.14 Espectros de DRX dos vitrocerâmicos FC2 e FC3.....	54
Figura 4.15 Aparência física dos vitrocerâmicos FC2 (à esquerda) e FC3 (à direita).....	55
Figura 4.16 Curva de DTA do vidro FCOF.....	56
Figura 4.17 Espectro de DRX do vitrocerâmico FCOF.....	57
Figura 4.18 Aparência física de dois vitrocerâmicos FCOF.....	58
Figura 4.19 Espectros de DRX para os diferentes vitrocerâmicos com adição de zircônia obtidos a 900 °C.....	59
Figura 4.20 Aparência física de quatro vitrocerâmicos contendo adição de zircônia em 0,5, 1, 2 e 4% (apresentados na figura da esquerda para a direita).....	60
Figura 4.21 Curvas de DTA dos vidros FC0 e FC3.....	61
Figura 4.22 Espectro de DRX do vidro FC0.....	62
Figura 4.23 Espectro de DRX do vidro FC3.....	62
Figura 4.24 Espectro de DRX dos vitrocerâmicos FC0 e FC3.....	63
Figura 4.25 Imagens SEM do vitrocerâmico FC0 obtido a T_p	64
Figura 4.26 Imagens SEM do vitrocerâmico FC3 obtido a T_p	64
Figura 4.27 Aparência física dos vitrocerâmicos FC0 (à esquerda) e FC3 (à direita) tratados a T_p	66
Figura 4.28 Imagens obtidas por microscopia óptica do vitrocerâmico FC3 a diferentes ampliações.....	66
Figura 4.29 Imagens obtidas por microscopia óptica com luz transmitida polarizada de uma lâmina de vidro FC0 (à esquerda) e uma lâmina de vidro FC3 (à direita).....	67
Figura 4.30 Aparência física de seis vidros produzidos (dois por cada composição).....	70
Figura 4.31 Curvas de DTA para os vidros FC0, FCA e FCB.....	71
Figura 4.32 Espectros de DRX para os vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB.....	72
Figura 4.33 Aparência física dos três vitrocerâmicos produzidos a partir de FC0, FCA e FCB (da esquerda para a direita) preparados para o teste de resistência à flexão.....	73
Figura 4.34 Valores de densidade dos vidros e vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB.....	74
Figura 4.35 Valores de microdureza Vickers dos vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB.....	75
Figura 4.36 Módulo de ruptura dos vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB.....	76
Figura 4.37 Durabilidade dos vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB.....	77
Figura A.1 Imagem ampliada de um indentador. Adaptado de [33].....	87
Figura A.2 Imagem esquemática de uma indentação. Adaptado de [32].....	87
Figura B.1 Imagem esquemática do teste de resistência à flexão com 4 pontos. Adaptado de [34].....	89

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 Composição química estequiométrica em percentagem molar	25
Tabela 3.2 Lista de todas as fases cristalinas identificadas.....	29
Tabela 4.1 Tabela representativa da composição das várias amostras em percentagem molar.....	36
Tabela 4.2 Temperatura dos picos de cristalização máxima para as diferentes velocidades de aquecimento.....	39
Tabela 4.3 Temperaturas de patamar no ensaio de DTA e correspondentes temperaturas de cristalização máxima	41
Tabela 4.4 Valores de densidade do vidro e vitrocerâmicos FC0.....	47
Tabela 4.5 Valores de densidade do vidro e vitrocerâmico FC1.	51
Tabela 4.6 Valores de densidade dos vidros e vitrocerâmicos FC2 e FC3	54
Tabela 4.7 Valores de densidade do vidro e vitrocerâmico FC0F	57
Tabela 4.8 Composição em percentagem molar das várias amostras	69
Tabela 4.9 Valores de densidade dos vidros e vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB.	74
Tabela 4.10 Valores de microdureza Vickers dos vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB.	75
Tabela 4.11 Módulo de ruptura dos vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB.	76
Tabela 4.12 Durabilidade dos vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB.	77
Tabela 4.13 Tabela comparativa de valores de microdureza Vickers, resistência à flexão, durabilidade química e densidade para diferentes vitrocerâmicos com interesse em restauração dentária [3,18,25,26].	79

Lista de Acrónimos

Al_2O_3	<i>Óxido de alumínio (alumina)</i>
CaF_2	<i>Fluoreto de cálcio</i>
CaO	<i>Óxido de cálcio</i>
CaCO_3	<i>Carbonato de cálcio</i>
DRX	<i>Difracção de raios X</i>
DTA	<i>Análise térmica diferencial</i>
K_2O	<i>Óxido de potássio</i>
Na_2CO_3	<i>Carbonato de sódio</i>
Na_2O	<i>Óxido de sódio</i>
SEM	<i>Microscopia electrónica de varrimento</i>
SiO_2	<i>Dióxido de silício (sílica)</i>
SiO_4	<i>Tetróxido de silício</i>
T_g	<i>Temperatura de transição vítrea</i>
T_p	<i>Temperatura de cristalização máxima</i>
T_x	<i>Temperatura de início de cristalização</i>
ZrO_2	<i>Dióxido de zircónio (zircónia)</i>

Capítulo 1

Introdução

1.1 Enquadramento

A ciência dos materiais dentários envolve o desenvolvimento, caracterização, aplicação e avaliação de materiais utilizados para reparar e substituir dentes. Ao longo dos últimos vinte anos tem havido uma explosão de estudos nesta área, com o aparecimento de novos materiais e procedimentos introduzidos quase semanalmente [1].

Actualmente, um dos materiais mais utilizados na restauração dentária são os materiais vitrocerâmicos. Estes materiais podem ser sintetizados a partir de um vidro base que é sujeito a um tratamento térmico de modo a provocar a sua cristalização. Estes materiais são constituídos por, pelo menos, uma fase cristalina, que se distribui numa ou mais fases vítreas. As suas propriedades são controladas por diversos factores: a composição do vidro base, os agentes nucleantes adicionados e o tipo de tratamento térmico efectuado. Consequentemente, uma ilimitada variedade de vitrocerâmicos pode ser preparada utilizando várias combinações de diferentes cristais e fases vítreas residuais de forma atingir as propriedades desejadas para a aplicação em causa [2].

Inicialmente os vitrocerâmicos surgiram para utilização em restaurações metalocerâmicas, mas recentemente o seu uso foi alterado para as restaurações totalmente cerâmicas (all-ceramic), mais estéticas devido à sua aparência natural, com maior

biocompatibilidade, melhor resistência ao desgaste, maior resistência à compressão e mais baixa condutividade térmica quando comparadas com as restaurações metalocerâmicas [3].

Comercialmente são utilizados vitrocerâmicos principalmente à base de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) e leucite (KAlSi_2O_6). Em alternativa, existem os vitrocerâmicos baseados em silicatos de cadeia múltipla, nomeadamente a fluorcanasite ($\text{K}_2\text{Na}_4\text{Ca}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{F}_4$). Este vitrocerâmico apresenta uma resistência mecânica de elevado valor, sendo uma ótima solução para a restauração dentária, no entanto apresenta um problema, a sua baixa durabilidade química [3].

Foi neste contexto que surgiu esta tese de mestrado, com o objectivo principal de desenvolver um vitrocerâmico baseado em fluorcanasite, mantendo as boas propriedades mecânicas e melhorando as propriedades químicas.

Para tal, foi necessário sintetizar e caracterizar inicialmente o vidro e o vitrocerâmico de fluorcanasite na sua forma estequiométrica e estudar os efeitos das alterações da composição e da metodologia de produção nas suas características. Posteriormente, foram escolhidas as melhores composições, divergentes da composição estequiométrica da fluorcanasite, e foram testadas de forma a encontrar a que produz o vitrocerâmico com as melhores qualidades.

A presente dissertação foi elaborada no Departamento de Ciências dos Materiais (DCM) e CENIMAT/I3N da FCT/UNL, em colaboração com o Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica (DEMaC) da Universidade de Aveiro. Este trabalho serviu também de base à elaboração de um poster apresentado nas “3^{as} Jornadas do CENIMAT”, conferência organizada pelo CENIMAT/I3N e pela Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, realizada no dia 28 de Junho de 2013.

1.2 Estrutura da tese

Esta dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos. Os conceitos teóricos acerca de vidros, vitrocerâmicos, biomateriais, restauração dentária e, inclusive, a evolução dos cerâmicos dentários até à inovação da fluorcanasite, encontram-se no capítulo 2.

No capítulo 3, apresentam-se os materiais utilizados, o procedimento da produção de vidros e vitrocerâmicos e as diferentes técnicas de caracterização.

No capítulo 4, apresentam-se os resultados obtidos, o seu tratamento e a sua discussão. Este capítulo foi dividido em duas partes para facilitar a interpretação dos resultados. Na primeira parte são apresentados os resultados da caracterização dos materiais baseados na fluorcanasite estequiométrica, o cálculo de dados essenciais para o processo de produção e os resultados do estudo dos efeitos de algumas alterações da composição estequiométrica em determinadas características. Na segunda parte, foram escolhidas três composições que foram estudadas a fim de encontrar qual o vitrocerâmico com melhores propriedades, utilizando o método de produção mais satisfatório seleccionado nos testes anteriores.

Finalmente, no capítulo 5, apresentam-se as conclusões da tese, sendo relacionados os resultados obtidos, seleccionada a composição que conduz a melhores propriedades do vitrocerâmico de fluorcanasite e apresentadas algumas perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Conceitos Teóricos

2.1 Materiais cerâmicos

Existem diversos tipos de materiais utilizados em aplicações de engenharia. A maioria dos materiais pode ser classificada em quatro classes principais: metais, polímeros, cerâmicos e compósitos, sendo estes um tipo de materiais combinados entre si [4].

Nesta dissertação são estudados os materiais cerâmicos. Estes são materiais não metálicos e inorgânicos, normalmente preparados por aquecimento seguido de arrefecimento. Nesta classe de materiais incluem-se por exemplo o vidro, a porcelana, o cimento, os tijolos e os vitrocerâmicos. Uma característica importante destes materiais é a sua estrutura interna. Dependendo da estrutura interna e da ordenação atômica estes materiais podem ser classificados como amorfos ou cristalinos [5].

Materiais que possuem os átomos distribuídos aleatoriamente no espaço são considerados como amorfos, ou seja, materiais isotrópicos. Materiais que apresentam os átomos distribuídos periódica e regularmente pelo espaço, ou seja, uma estrutura ordenada segundo orientações, formando uma rede ordenada, são considerados materiais cristalinos, sendo a maioria deles materiais anisotrópicos, à exceção dos que cristalizam no sistema cúbico. Assim, o vidro é um material isotrópico e o vitrocerâmico é um material anisotrópico, sendo ambos materiais base desta dissertação. É importante referir que as propriedades de um material amorfo não dependem da orientação mas, as de um material cristalino já

dependem fortemente da orientação cristalográfica [5]. Na Figura 2.1 é apresentada esquematicamente a configuração de um material amorfo e a de um material cristalino.

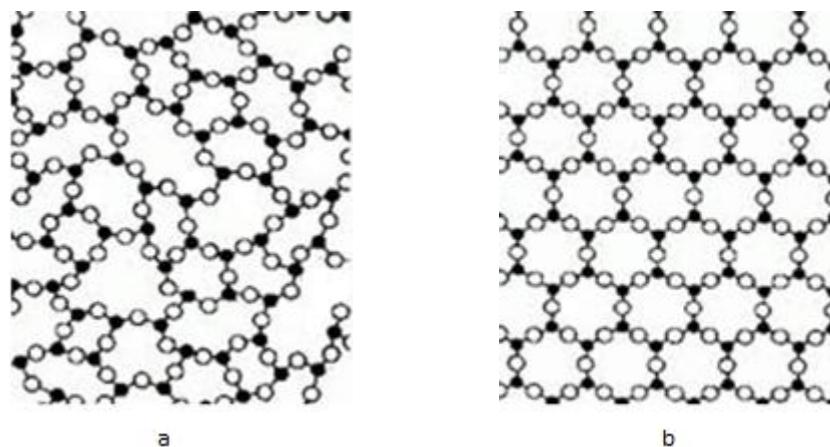


Figura 2.1 Representação esquemática de uma estrutura amorfa (a) e de uma estrutura cristalina (b). Adaptado de [6].

2.1.1 Vidro

O vidro é um material que, exposto à temperatura ambiente, se apresenta como um material sólido mas que, teoricamente, não pode ser considerado como tal visto não apresentar uma estrutura cristalina. Por outro lado, assemelha-se a um líquido, mas possui uma viscosidade extraordinariamente mais elevada que qualquer líquido normal, sendo um material rígido. Considera-se portanto um vidro como um material no *estado vítreo* ou amorfo, também chamado de *sólido não-cristalino* [7].

O vidro é definido como uma substância inorgânica, fisicamente homogênea e de estrutura amorfa. Classifica-se como um material rígido que, à temperatura ambiente é perfeitamente elástico, não apresentando deformação permanente, sendo portanto frágil, isto porque sob uma tensão crescente quebra sem apresentar sinais precursores, exibindo uma fractura catastrófica [8].

O método de produção mais comum é efectuado a partir da fusão de óxidos cerâmicos a que se segue um arrefecimento muito rápido até atingir a condição de rigidez através do aumento contínuo da viscosidade, isto sem formar cristais. Pode ser obtido também por outras técnicas tais como, o método sol-gel, a deposição em fase gasosa ou a irradiação de neutrões sob materiais cristalinos [8]. Pelo processo de fusão é possível seguir duas vias, a fusão em fritas, ou seja, depois da fusão o vidro no estado líquido é vertido em água para arrefecer

bruscamente e ficar totalmente fragmentado (tal como no fabrico de vidrados), e o método de fusão com vazamento em moldes, onde o material fundido é vazado imediatamente num molde (geralmente metálico) onde é arrefecido.

Para melhor compreender a formação de um vidro pelo método de fusão, apresenta-se na Figura 2.2 um diagrama representativo da variação do volume específico e da entalpia do material com a temperatura. Este diagrama ilustra também a diferença da produção entre um material vítreo e um sólido cristalino.

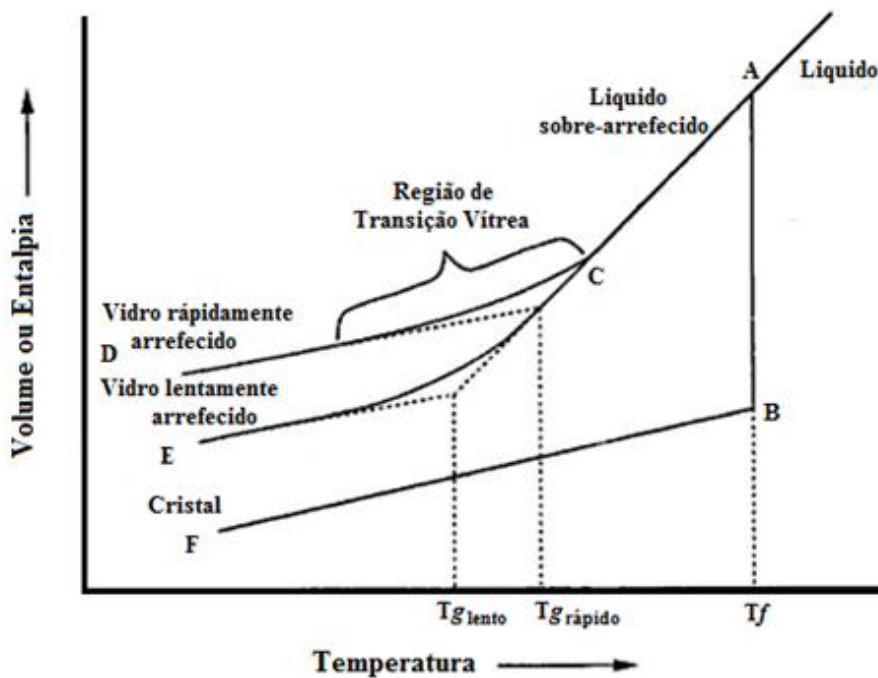


Figura 2.2 Diagrama representativo do volume específico e da entalpia em função da temperatura no processo de formação de um vidro. Adaptado de [8].

Através deste diagrama é possível visualizar que o arrefecimento de uma composição vítrea depois de fundida leva a uma diminuição do seu volume pois, o material atinge níveis de energia menores e portanto diminui a sua entalpia na mesma proporção. Analisando o diagrama em detalhe, e considerando o material fundido durante o arrefecimento, a partir do ponto A (temperatura de fusão do material) deixará de estar no estado líquido, sendo possível seguir dois caminhos: proceder a um decréscimo muito lento da temperatura (próximo das condições de equilíbrio) ou a um decréscimo rápido da temperatura.

Caso se proceda a um arrefecimento muito lento, verifica-se uma mudança do estado líquido para o estado sólido, durante a qual é libertado o calor latente de solidificação ou de cristalização, a temperatura mantém-se (segmento AB), e as moléculas do material organizam-se, ocorrendo uma perda de volume durante o processo de cristalização. Com a diminuição

da temperatura (segmento *BF*) o material continuará a retrair-se mas a uma velocidade inferior. No final obtém-se então um sólido cristalino [8].

No caso de o material ser arrefecido rapidamente, não haverá tempo para se organizar numa rede cristalina e forma-se um material amorfo, o vidro. Neste processo o material passará por várias fases. Quando a temperatura descer abaixo do ponto de fusão o material passa do estado líquido para o estado de líquido sobre-arrefecido, um estado em que o material se encontra num equilíbrio termodinamicamente metaestável, isto porque se encontra abaixo do ponto de fusão mas não contém cristais (segmento *AC*). Continuando o arrefecimento, atinge a região de transição vítrea (ponto *C*), região onde a variação do volume com a temperatura deixa de ser linear pois as moléculas já não conseguem organizar-se à mesma velocidade devido ao aumento da viscosidade, ou seja, esta é a zona em que o material se começa a transformar num sólido não cristalino. Este ponto é atingido a temperaturas mais elevadas ou mais baixas se o material for arrefecido mais rapidamente (segmento *CD*) ou mais lentamente (segmento *CE*) respectivamente, isto porque o valor da viscosidade é influenciado por factores cinéticos, ou seja, para velocidades de arrefecimento maiores, a viscosidade aumentará a uma taxa superior e portanto o material solidificará a uma temperatura maior. Resumindo, é possível obter através de um simples arrefecimento, um material de estrutura amorfa (um vidro) ou um material de estrutura cristalina (um sólido cristalino). Existe também uma forma de levar um vidro a mudar o seu estado amorfo para o estado cristalino e formar um vitrocerâmico, por aplicação de um tratamento térmico controlado ao vidro constituído por duas fases, a nucleação e a cristalização [8].

2.1.2 Vitrocerâmicos

Os vitrocerâmicos são os materiais obtidos através da cristalização controlada do vidro. São formados a partir de um vidro sujeito a um tratamento térmico que provoca a passagem do material do estado amorfo para um estado cristalino de mais baixa energia interna. Tal tratamento é constituído por duas fases complementares: a nucleação e a cristalização. Os vitrocerâmicos são considerados materiais policristalinos de granulometria reduzida, estes contêm pelo menos uma fase vítrea e uma ou mais fases cristalinas dependendo da composição do vidro inicial, dos agentes nucleantes adicionados e do tratamento térmico efectuado. Assim, é possível produzir uma ilimitada variedade de vitrocerâmicos através de várias combinações de diferentes tipos de cristais e fases vítreas residuais de forma a obter as propriedades mais vantajosas para cada tipo de aplicação [2].

Os vitrocerâmicos reúnem as vantagens de ambos os vidros e cerâmicos, têm fácil produção como os vidros e propriedades específicas dos cerâmicos. Em comparação com o vidro normal, apresentam melhores propriedades mecânicas pois, a sua estrutura interna encontra-se mais organizada, o que significa que oferecem uma melhor resistência à fractura [9,10]. Apresentam também uma baixa condutividade eléctrica, uma mínima dilatação térmica, uma baixa condutividade térmica e forte resistência ao choque térmico [10], qualidades essenciais para um material utilizado na restauração dentária. A formação de um vitrocerâmico pode ser visualizada na Figura 2.3.

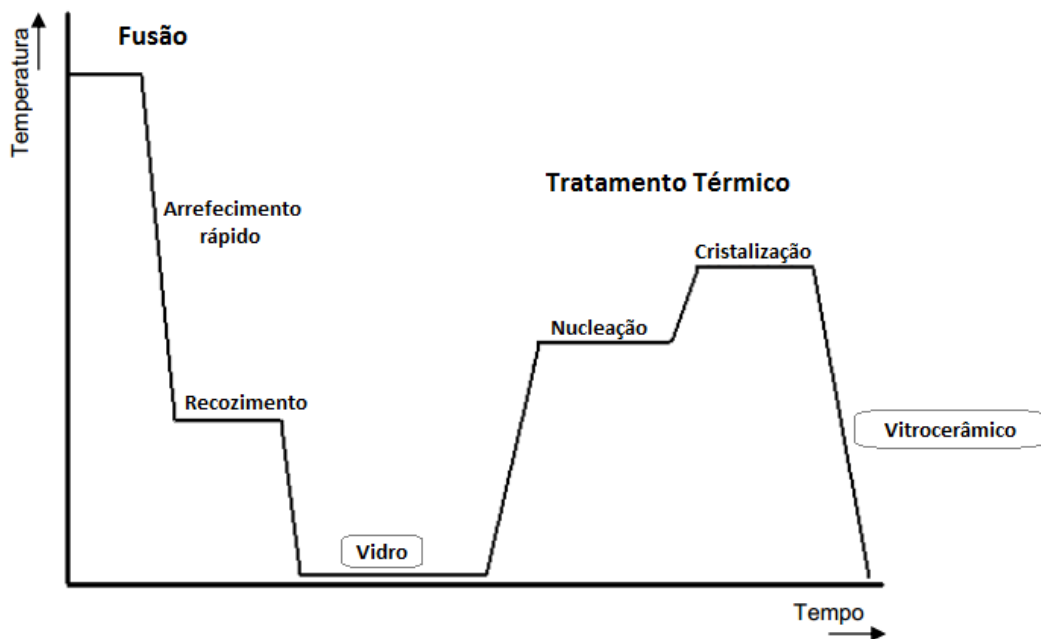


Figura 2.3 Representação esquemática da produção de um vidro e de um vitrocerâmico. Adaptado de [9].

Neste gráfico é possível visualizar o processo de produção de um vitrocerâmico. Inicialmente existe a produção de um vidro através de um arrefecimento rápido de um fundido, a que se segue o processo de recozimento, em que o vidro é tratado a uma temperatura próxima da temperatura de transição vítrea para que se evite a cristalização não controlada e depois arrefecido controladamente até atingir a temperatura ambiente. O processo de recozimento é utilizado sempre que se faz fusão com vazamento de fundido em moldes pois, é necessário remover as tensões internas do vidro causadas pelo arrefecimento brusco. No caso de fusão em fritas, não é feito o recozimento pois o fundido é vertido em água logo após a fusão, sendo obtidos pequenos fragmentos vítreos.

Para produzir o vitrocerâmico, o vidro é então submetido a um tratamento térmico formado por duas fases, a nucleação e a cristalização. O vidro é aquecido num forno até atingir

o primeiro patamar de temperatura, a nucleação, onde permanece algum tempo para que os átomos se reorganizem de modo a formar núcleos de cristalização, sendo seguidamente aquecido até atingir o patamar de cristalização, onde ocorre o crescimento dos cristais formando o vitrocerâmico, sendo posteriormente deixado a arrefecer até à temperatura ambiente [9].

2.1.3 Nucleação e cristalização

Para produzir um vitrocerâmico é necessário aplicar ao vidro um tratamento térmico constituído por duas fases, a nucleação e a cristalização, este tratamento térmico pode ser chamado de “ceramização”.

A primeira fase, a nucleação, é o processo que o vidro sofre quando a determinada temperatura os átomos começam a aproximar-se e a formar núcleos, sendo estas regiões semi-organizadas o ponto de partida para a formação de cristais quando a temperatura de cristalização for atingida. A nucleação pode ocorrer de duas formas, nucleação homogénea e heterogénea. A primeira ocorre quando se formam núcleos por todo o vidro de uma forma aleatória. Já a nucleação heterogénea ocorre quando existem zonas preferenciais de nucleação, podendo estas zonas ser defeitos da superfície, contornos de grãos, bolhas ou partículas de impurezas presentes nos vidros. Estas zonas ou superfícies estranhas também podem ser chamadas de agentes nucleantes [10].

A segunda fase, a cristalização, ocorre a uma temperatura específica superior à temperatura de nucleação, e corresponde ao crescimento de cristais a partir dos núcleos formados na nucleação. Deixando a amostra algum tempo a esta temperatura, haverá formação de vários cristais e o crescimento destes. Finalmente, depois destas duas fases, obtém-se então um vitrocerâmico, formado por uma ou mais fases cristalinas e uma fase vítrea residual (amorfa) [10].

O tratamento térmico compreendendo a nucleação e a cristalização pode ser realizado de duas formas, com *dois passos* ou com um *passo único*. Com *dois passos* significa que o tratamento tem dois patamares de temperatura, um para a nucleação e outro para a cristalização. Com *passo único*, o tratamento térmico só tem um patamar, o de cristalização, o que significa que neste caso a nucleação ocorre não-isotermicamente durante o aquecimento até atingir a temperatura de cristalização ou então acontece simultaneamente com a

cristalização, quando já existem alguns núcleos originados no processo de arrefecimento ocorrido durante a formação do vidro [9].

Na Figura 2.4 é possível visualizar o andamento genérico da taxa de nucleação (representada por *A*) e da taxa de cristalização (representada por *B*) em função do aumento da temperatura. Tendo em conta que o ponto mais alto de cada curva simboliza a temperatura a que cada taxa se encontra no seu nível máximo, é importante que, caso os dois picos sejam muito próximos, seja utilizado um tratamento térmico com um *passo único*, caso estes sejam mais afastados, é então aconselhado um tratamento térmico com *dois passos*. É essencial saber para cada material a temperatura a que ocorre cada uma das taxas máximas de nucleação e de cristalização, para assim se otimizar a qualidade e quantidade de cristais de um vitrocerâmico [10].

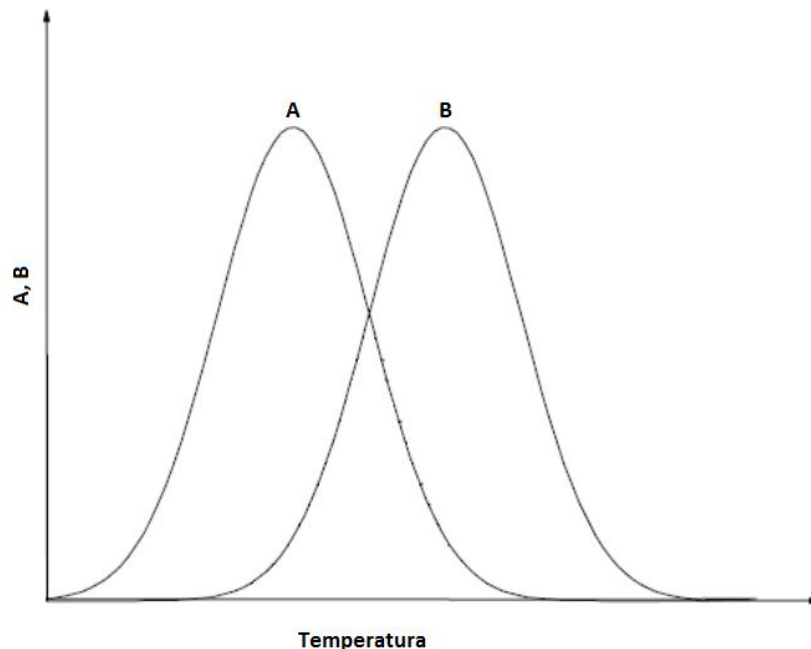


Figura 2.4 Representação esquemática das taxas de nucleação e de cristalização em função da temperatura. Adaptado de [9].

2.2 Biomateriais

Ao utilizar vitrocerâmicos em restaurações dentárias, estamos a considerá-los como biomateriais. A definição de biomateriais foi-se alterando ao longo dos tempos, mas de acordo com a definição mais recente, que inclui todas as anteriores, e apresentada pelo Prof. D. F. Williams em 2009, considera-se que “Um biomaterial é toda a substância que foi projectada para assumir uma forma que, sozinha ou como parte de um sistema complexo, é usada para direccionar, pelo controle de interações com os componentes dos sistemas vivos, o curso de qualquer procedimento terapêutico ou de diagnóstico, em medicina humana ou veterinária” [11].

Tendo isto em conta, conforme a aplicação, cada biomaterial deverá possuir qualidades específicas, no entanto existem quatro pré-requisitos que todos os biomateriais devem seguir [11]:

- **Biocompatibilidade:** Capacidade de resistência ao ataque do sistema biológico sem sofrer degradação, perda de função e sem libertar substâncias lesivas ao hospedeiro, sendo que do mesmo modo o hospedeiro não deve sofrer problemas físicos ou químicos pela presença do material;
- **Biofuncionalidade:** Todas as propriedades físicas e mecânicas que permitem a um biomaterial desempenhar a função desejada;
- **Esterilização:** Capacidade de um biomaterial ser submetido a esterilização sem que seja afectado. Os processos de esterilização incluem radiação gama, gás oxo-etileno e o processo de autoclavagem;
- **Manufatura:** Todo o material deve ser produzido na forma desejada, usando métodos economicamente viáveis e sem comprometer as propriedades deste.

Produzindo um biomaterial que siga estes pré-requisitos, apenas falta que este reaja com o corpo humano conforme o desejado. Todavia, ao aplicar um implante no corpo humano, o tecido em redor deste pode reagir de diversos modos conforme a natureza do biomaterial. Relativamente ao mecanismo de interação tecido-implante é possível classificar o biomaterial em diferentes categorias [11]:

- **Inerte:** Todo o biomaterial que após o implante exerce a mínima interação com o tecido em redor, causando pouca ou nenhuma resposta deste e mantendo-se praticamente inalterado;

- **Poroso:** São biomateriais que têm como objectivo o crescimento celular nos seus poros, sendo normalmente utilizados para regeneração de tecidos ósseos;

- **Bioactivo:** Todo o biomaterial que interage com o tecido, permitindo a formação deste sobre a superfície do implante;

- **Reabsorvível:** Também chamados de materiais biodegradáveis, são materiais que, após a implantação, começam a dissolver-se lentamente, sendo substituídos por tecido fibroso.

No caso em questão, os vitrocerâmicos utilizados em restauração dentária apresentam propriedades bioinertes. Esta propriedade da maioria dos vitrocerâmicos é benéfica pois não existe interesse em reacções entre o meio e o implante para que este resista mais tempo, evitando assim a corrosão.

2.3 Restaurações dentárias

A área da restauração dentária tem por objectivo substituir ou restaurar um dente perdido ou partes perdidas deste. Para isso, é necessário desenvolver e avaliar materiais para resolver estes casos. O termo de “restauração dentária” pode também ser utilizado para falar de um material restaurador odontológico com o objectivo de restaurar a função, integridade e a morfologia de uma estrutura em falta do dente. A estrutura de um dente pode estar danificada devido a diversos motivos, estes podem ser cáries, deterioração de uma antiga restauração, fractura de um dente, entre outros. Para resolver estes problemas é necessário escolher o material certo e a técnica de restauração ideal [12].

2.3.1 Classificação das restaurações dentárias

Devido às condições do meio oral, qualquer material que seja utilizado como restauração dentária, para além das propriedades de um biomaterial, tem que cumprir uma lista de requerimentos que o permitam ambientar ao interior da boca, na reparação ou substituição de tecidos orais [1]:

- **Biocompatível** – não tóxico, não irritante e não alérgico;
- **Mecanicamente estável e durável** – forte e resistente à fractura;
- **Resistente à corrosão ou químicos** – que não deteriore ao longo do tempo;
- **Dimensionalmente estável** – minimamente afectado por temperatura ou solventes;
- **Baixa condutividade térmica e eléctrica** – material isolador;
- **Estético** – aparência semelhante à do tecido oral;
- **Fácil de manipular** – colocação e acabamento com tempo e esforço razoável;
- **Aderente aos tecidos** – união apertada para boa retenção e isolamento;
- **Sem sabor e sem cheiro** – que não seja irritante nem desagradável;
- **Lavável e reparável** – pode ser preservado ou arranjado;
- **Relação custo-benefício** – que seja de acordo com o orçamento do cliente.

Quanto aos materiais utilizados nas restaurações dentárias, estes podem ser divididos em quatro grupos, metais, polímeros, cerâmicos e compósitos. Relativamente ao tipo de restauração, esta pode ser classificada em dois tipos, as restaurações directas, ou seja, quando se insere um material directamente no dente e as restaurações indirectas, ou seja, quando são fabricadas no exterior da boca. Relativamente às restaurações directas, estas podem ser [12]:

- **Amálgamas:** Uma mistura de mercúrio com uma liga de prata que forma um metal sólido para enchimento que endurece automaticamente à temperatura da boca;
- **Compósitos:** Uma mistura de vidro sub-micrónico e acrílico que forma uma restauração sólida com cor de dente. Endurece automaticamente ou através de luz à temperatura da boca. Também pode ser produzido como restauração indirecta;

- **Ionómeros de vidro:** Mistura auto-endurecedora de flúor com vidro em pó e ácido orgânico que forma uma restauração da cor dos dentes com a capacidade de libertar flúor;

- **Ionómeros de resina:** Mistura endurecida automaticamente ou por luz, de flúor com pó de vidro sub-micrónico e resina acrílica, que forma uma restauração da cor dos dentes com capacidade de libertar flúor.

Quanto às restaurações indirectas, estas podem ser [12]:

- **Totalmente de cerâmica:** Materiais cerâmicos, entre os quais, os vitrocerâmicos, utilizados para preenchimento ou coroas dentárias;

- **Metalocerâmicas:** Porcelana fundida numa estrutura de metal para melhorar a força do material, utilizadas para preenchimentos, coroas ou pontes;

- **Ligas de ouro** (altamente nobres): Ligas de ouro, cobre e outros metais com forte dureza e eficácia, utilizadas em preenchimentos, coroas, pontes, *inlays* e *onlays*.

- **Ligas de metais básicos** (não-nobres): Ligas de metais não nobres com aparência prateada utilizadas para a produção de coroas e pontes de alta resistência

Nos anos mais recentes tem havido um aumento no desenvolvimento de materiais esteticamente atraentes como os cerâmicos e as resinas. Isto porque tais materiais mimetizam a aparência dos dentes naturais e são esteticamente mais atraentes nas zonas visíveis da boca. Por outro lado, graças à resistência e durabilidade dos materiais tradicionais, tais como o ouro, ligas metálicas básicas e amálgama dentária, estes continuam a ser úteis, particularmente em restaurações da parte de trás da boca onde os dentes exercem forças extremas devido à mastigação [13].

2.4 Cerâmicos dentários

Os cerâmicos representam um papel muito importante na medicina dentária. O seu primeiro uso foi em 1789, onde foi patenteado o primeiro dente de porcelana por um dentista francês, De Chemant. No entanto, este material não chegou a ser utilizado para produzir comercialmente dentes devido a naquela altura não haver maneira de os ligar a um material de base dentária. Mais tarde, em 1808, Fonzi, um dentista italiano, inventou um dente constituído de porcelana “terrometálica” aplicada a uma estrutura de platina. Já Planteu, um

dentista francês, em 1817, introduziu a utilização destes dentes de porcelana aos Estados Unidos, em Filadélfia, onde em 1822 foi desenvolvido um método de cozedura por Peale e onde também começaram a ser comercializados os dentes de porcelana por Stockon em 1825 [13].

Uns anos mais tarde, em 1837, este tipo de dentes de porcelana foram desenvolvidos por Claudius Ash na Inglaterra, mas só em 1839, com a invenção da borracha vulcanizada, é que foi possível aplicar os dentes de porcelana numa base dentária. Sendo que em 1844, o sobrinho de Stockon fundou a S.S. White Company, empresa que melhorou o design dos dentes de porcelana e os produziu em massa [13].

A toda esta inovação juntou-se Charles Land, patenteando em 1903 a primeira coroa cerâmica, utilizando uma folha de platina como matriz para produzir porcelana de feldspato fundido a altas temperaturas, denominada de PJC (*porcelain jacket crown*). Considera-se como feldspato, toda família de minerais do grupo dos tectossilicatos, constituintes de rochas que formam cerca de 60% da crosta terrestre e cristalizam nos sistemas triclinico ou monoclinico [13].

Tais coroas, embora exibissem excelente estética, tinham baixa resistência à flexão devido a microfissuras internas. Para reduzir este risco de fractura, a partir dos anos 50 foram modificadas, tendo Abraham Weinstein criado a porcelana fundida em metal, denominada de PFM (*porcelain-fused-to-metal*). A ligação entre o metal e a porcelana impedia que as fissuras surgissem. As coroas PFM embora diminuíssem as falhas da porcelana eram menos estéticas devido ao metal opaco diminuir a transmissão de luz. Para melhorar este factor, em 1965, com a adição de alumina (óxido de alumínio) à porcelana feldspática, W. McLean e T.G. Hughes conseguiram desenvolver uma nova versão das coroas contendo entre 40 a 50% de cristais de alumina. Embora tivesse o dobro da resistência mecânica da PJC, só podia ser utilizada nos dentes frontais, devido à menor exigência de esforços, no entanto, este material continuava a ter alguma opacidade [14].

Outra inovação dos anos 50 foi a criação do sistema de coroas moldáveis Dicor[®]. Um vidro endurecido contendo várias formas de mica (minerais do grupo dos filossilicatos que têm divisão basal altamente perfeita). O processo envolvia o uso da técnica de cera perdida que produzia o vidro para a restauração. Depois, este era tratado termicamente para o cristalizar, o que resultava na formação de pequenos cristais distribuídos aleatoriamente, sendo que o tipo de cristais formados iria depender da composição de feldspato utilizado. Exemplos destas diferentes formações cristalinas são a leucite, o vidro de fluoromica, o dissilicato de lítio e os

vitrocerâmicos de apatita. A formação de cristais aumentava a resistência mecânica e a dureza do vitrocerâmico, no entanto, as dificuldades do processo e a grande frequência de fracturas foram factores que levaram a abandonar esta técnica [14].

No final dos anos 80 começou-se a produzir cerâmicos contendo altos níveis de leucite, as fases cristalinas da leucite ajudavam a diminuir a propagação de fissuras. Foi então que surgiram dois novos tipos de materiais, o IPS Empress e o Optimal Pressable Ceramic (OPC), ambos contendo altos níveis de leucite e os primeiros a ser produzidos por prensagem. Este processo era semelhante ao Dicor, em que a restauração era formada em cera, mas depois um lingote era pressionado para um molde usando uma prensa a quente, enquanto as coroas de Dicor eram criadas usando moldagem centrífuga. O processo de prensagem de lingotes tornou-se muito popular devido à estética dos materiais resultantes e ao fácil manuseamento laboratorial. Embora existisse um aumento da resistência dos cerâmicos com a adição da leucite, ainda existiam possíveis fracturas quando utilizados na região posterior [14].

Na mesma altura, foi introduzido o sistema In-Ceram[®] pela empresa Vita, contendo um núcleo dentário cerâmico com 85% de alumina sinterizada e que tinha uma resistência à flexão de 352 Mpa. Mais tarde este sistema foi modificado para melhorar a translucidez e a estética, substituindo-se a alumina por espinela ($MgAl_2O_4$), no entanto, a sua resistência à flexão diminuiu, daí esta restauração ser mais utilizada na região anterior, devido à estética. Outra alteração efectuada pela Vita foi a substituição da composição para alumina e zircónia, o que melhorou a resistência à flexão até 700 MPa, tornando este material utilizável em coroas e pontes superiores [14].

A meio dos anos 90 a Nobel Biocare introduziu os núcleos dentários Procera[®]. Estes foram os primeiros a ser produzidos utilizando produção assistida por computador (CAD/CAM). O cerâmico era constituído por um núcleo constituído por 99,9% de alumina com uma camada superior de cerâmico feldspático [14].

Com a inovação da tecnologia CAD/CAM, surgiu uma nova geração de estruturas cerâmicas constituídas por zircónia. Vários fabricantes introduziram coroas e pontes produzidas por CAD/CAM de blocos pré-sinterizados de zircónia estabilizada com ítrio. Estas estruturas eram cortadas a partir dos blocos e depois sinterizadas durante 11 horas a 1500 °C, o que lhes conferia resistências à flexão de 900 a 1300 MPa. Outros fabricantes, utilizando CAD/CAM, cortavam as estruturas a partir de blocos já sinterizados porque eliminava a ocorrência de retracção, que ocorre durante a sinterização. Ambos os métodos produziam

uma estrutura com resistência suficiente para ser usada como pontes posteriores de unidades múltiplas [14].

Em 1998 a Ivoclar introduziu o material IPS Empress 2, um cerâmico de dissilicato de lítio utilizado como estrutura única e múltipla indicada para a região anterior. Esta estrutura levava uma camada de revestimento especialmente projectada para o dissilicato de lítio. Um estudo de 5 anos revelou um sucesso de 70% quando usado como uma estrutura dentária fixa [14].

Foi também introduzido um vitrocerâmico de leucite, o Authentic[®], produzido a baixa temperatura de fusão e com alta expansão. Este foi posteriormente desenvolvido para se ligar a certas ligas de metal com semelhantes coeficientes de expansão térmica, tendo então aqui sido introduzida a técnica de *press-to-metal*. Mais tarde esta técnica foi adaptada, substituindo o metal por estruturas de zircónia. Foram também desenvolvidos diferentes lingotes de prensagem para serem utilizados por esta técnica [14].

Em 2006 voltou a ser utilizado o dissilicato de lítio, desta vez como lingote prensável e também como bloco de corte parcialmente cristalizado, o IPS e.max CAD. A resistência à flexão deste material provou estar 170% acima dos cerâmicos de leucite. Este material cerâmico podia ser cortado ou moldado e depois prensado para obter os contornos desejados e colorido para obter a cor necessária. Outra opção era, depois de dar forma à coroa, depositar uma camada de vitrocerâmico de apatite [14].

A utilização da tecnologia CAD/CAM para produzir estruturas de zircónia, coroas de dissilicato de lítio com contornos definidos ou o pilar de um implante, facilitou bastante a construção destas estruturas e abriu o mercado para a restauração dentária digital [14].

A tecnologia da cerâmica dentária é uma das áreas com maior crescimento no que respeita ao desenvolvimento e pesquisa de materiais dentários. Durante as últimas duas décadas, numerosos tipos de cerâmicos e métodos de produção foram introduzidos. Estes materiais podem ser formados em várias aplicações dentárias, como em *inlays*, *onlays*, *capas*, pontes e coroas, sendo que alguns são ligados à estrutura dentária através de diversos tipos de cimentos. O futuro das restaurações dentárias apresenta-se promissor pois existe uma grande procura por restaurações com a cor dos dentes naturais, o que leva a um desenvolvimento de materiais cerâmicos e poliméricos para restaurações e a uma diminuição do uso das tradicionais estruturas de metal [13].

Os fabricantes de materiais cerâmicos estão cada vez mais a abandonar as restaurações metalocerâmicas em favor das totalmente cerâmicas. Embora as próteses metalocerâmicas

ainda cubram 70% de todas as restaurações fixas, estas não são aconselhadas como melhor escolha estética para restaurar um dente frontal, isto porque uma coroa totalmente de cerâmica oferece um maior potencial para corresponder à cor dos dentes naturais, no entanto, uma coroa totalmente de cerâmica é mais susceptível a fracturar, especialmente quando utilizada nos dentes posteriores. Contudo, com o desenvolvimento de novos materiais, é possível melhorar a resistência dos materiais utilizados em restaurações totalmente cerâmicas [13]. Um exemplo destes é o vitrocerâmico estudado nesta dissertação, à base de fluorcanasite.

2.5 Cadeias de silicatos

A fluorcanasite ($K_2Na_4Ca_5Si_{12}O_{30}F_4$) define-se como uma cadeia dupla de silicatos. As cadeias de silicatos têm como base minerais de sílica, ou seja, tetraedros de silício (SiO_4)⁻⁴ (Figura 2.5). Trata-se de um grupo aniônico em forma de tetraedro. O ião central Si tem uma carga positiva de +4, enquanto cada oxigénio tem uma carga negativa de -2, sendo que, cada ligação de silício-oxigénio tem metade da energia total da ligação do oxigénio. Esta condição leva os oxigénios a ligar-se a outro ião de silício, ou seja, ligando um tetraedro a outro [15].

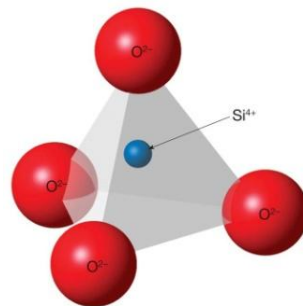


Figura 2.5 Representação esquemática de um tetraedro de silício. Adaptado de [16].

Ligando-se entre si, partilhando átomos de oxigénio, forma-se uma *cadeia simples* (Figura 2.6), em que cada tetraedro partilha dois oxigénios com os tetraedros adjacentes, formando uma cadeia contínua [15].

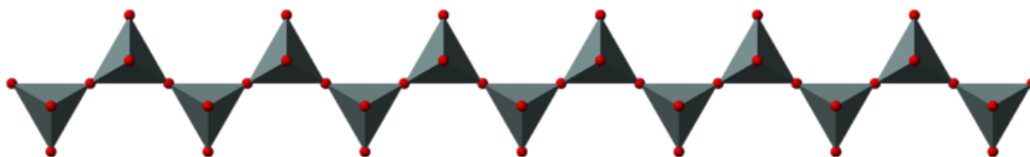


Figura 2.6 Representação esquemática de uma cadeia simples de silicatos. Adaptado de [15].

Quando cada tetraedro de duas *cadeias simples* partilha um terceiro oxigénio, resulta a ligação de duas *cadeias simples*, ou seja, a formação de uma *cadeia dupla*, como apresentado na Figura 2.7 [15]. Conforme as ligações dos tetraedros existem ainda formas mais complexas.

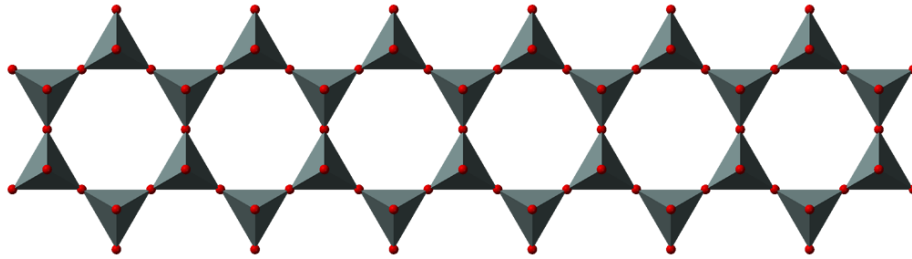


Figura 2.7 Representação esquemática de uma cadeia dupla de silicatos. Adaptado de [15].

A fluorcanasite apresenta uma estrutura em *cadeia dupla*, mas um pouco mais complexa que a anterior. Exibe um sistema cristalino monoclinico e revela uma estrutura similar a outras canasites, esta é apresentada no seu estado natural na Figura 2.8 [17].

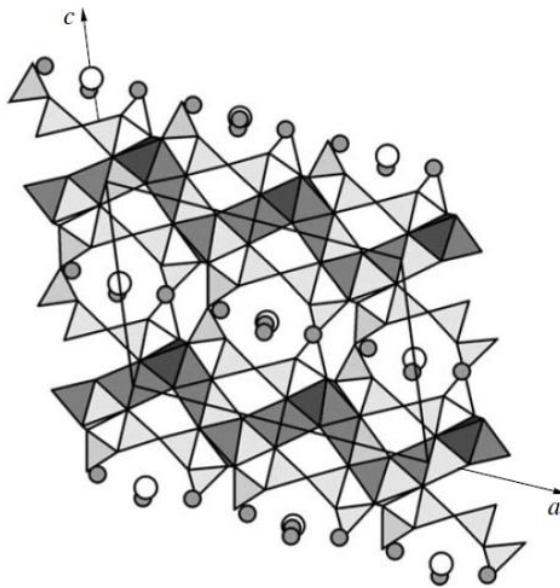


Figura 2.8 Estrutura cristalina da fluorcanasite projectada no plano (010). Os círculos brancos representam os cationes de potássio e os círculos pretos as moléculas de água. Adaptado de [17].

2.5.1 Fluorcanasite

Por volta do final dos anos 70, George H. Beall demonstrou que os vitrocerâmicos baseados em composições de cadeias de silicatos modificadas (enstatite, fluorrichterite de potássio e canasite) tinham uma alta tenacidade à fractura ($3 - 5 \text{ MPa m}^{1/2}$) e uma forte resistência à flexão (200-300 MPa) [3]. Com tais resultados, Beall obteve em 1983 a patente onde descrevia o método de produção de vitrocerâmicos de fluorosilicatos de cálcio com metais alcalinos, onde se integrava a fluorcanasite, uma cadeia dupla de silicatos, de fórmula estequiométrica $60\text{SiO}_2-10\text{Na}_2\text{O}-5\text{K}_2\text{O}-15\text{CaO}-10\text{CaF}_2$ [18]. Tal material, por ter uma microestrutura com inúmeros cristais em forma de lâminas interpenetrantes, voltou a demonstrar bons resultados mais tarde nos anos 90 por Anusavice e Zhang que utilizaram diferentes composições de fluorcanasite e obtiveram resultados de tenacidade à fractura variantes entre 2,7 a 5,0 $\text{MPa m}^{1/2}$ [19,20]. Na mesma altura Johnson et al. obteve resultados de alta resistência à flexão biaxial entre 261 e 280 Mpa [21,22].

Com uma resistência à flexão média superior a 300 MPa, uma tenacidade à fractura em média superior a $5 \text{ MPa m}^{1/2}$, uma cor semelhante aos dentes e biocompatível como material dentário, a fluorcanasite apresentava potencialidade para ser utilizada em restaurações totalmente cerâmicas (*all-ceramic*). Contudo, existia um problema, a sua baixa durabilidade química. Anusavice e Zhang continuaram os seus estudos e demonstraram que a solubilidade química da fluorcanasite não cumpre as normas ISO para a substituição de dentes [23]. A durabilidade química deste material era baixa, atribuindo-se este problema à quantidade de vidro residual existente no sistema depois do processo de ceramização, facto comprovado por Bakel et al. utilizando libertação de iões [24].

Consequentemente, dado que a fluorcanasite na sua forma estequiométrica, desenvolvida por Beall, não revelava uma boa durabilidade química, foram então estudadas, por diversos autores, várias modificações tanto na composição como na técnica de produção com o objectivo de alcançar uma boa durabilidade química, sem que se perdessem as boas propriedades mecânicas.

Recentemente, vários investigadores como Christopher Stokes, Richard van Noort, Sarah Pollington, entre outros, conseguiram obter bons resultados relativos à durabilidade química devido a diversas alterações na composição [3,25], algumas das quais serviram de base às composições exploradas nesta dissertação.

Posteriormente, os vitrocerâmicos de fluorcanasite, uma vez atingidos os requisitos necessários, isto é, elevada resistência mecânica e elevada durabilidade química, podem ser maquinados por tecnologia CAD/CAM para produzir coroas, pontes, implantes dentários, entre outros.

Capítulo 3

Metodologia Experimental

3.1 Resumo

Para a produção de um material vitrocerâmico à base de fluorcanasite com boas propriedades foi necessário testar diferentes metodologias de produção, alterar a composição química do material, as temperaturas de fusão e de cristalização, o tempo de cada tratamento, entre outros.

Ao longo deste trabalho foram efectuadas diversas tentativas até se obter um material com propriedades satisfatórias, isto é, com propriedades superiores ou pelo menos semelhantes às dos vitrocerâmicos relatados nos artigos mais recentes [3,18,25,26]. Para uma melhor interpretação, decidiu-se dividir o trabalho em duas partes. A primeira fase tem por objectivo testar o efeito de diferentes composições iniciais, definir parâmetros de produção e encontrar a técnica adequada para a produção de um vitrocerâmico baseado em fluorcanasite. Na segunda fase, depois de encontrada a melhor técnica de produção, produziram-se 3 composições diferentes, uma estequiométrica para efeitos de comparação e duas outras com as composições químicas mais propícias a boas propriedades (com base na literatura e nos testes da primeira fase), sendo efectuados vários testes de caracterização para identificar qual apresentava os melhores resultados para uma futura aplicação na produção de um material para restauração dentária e comparados os resultados com os estudos mais recentes da área [3,18,25,26].

De qualquer modo, neste capítulo é explicado o protocolo geral para a produção de um vidro e vitrocerâmico de fluorcanasite e explicadas as técnicas de caracterização destes dois. Concisamente, a metodologia base utilizada para a obtenção de vidros e vitrocerâmicos segue as etapas do esquema da Figura 3.1.

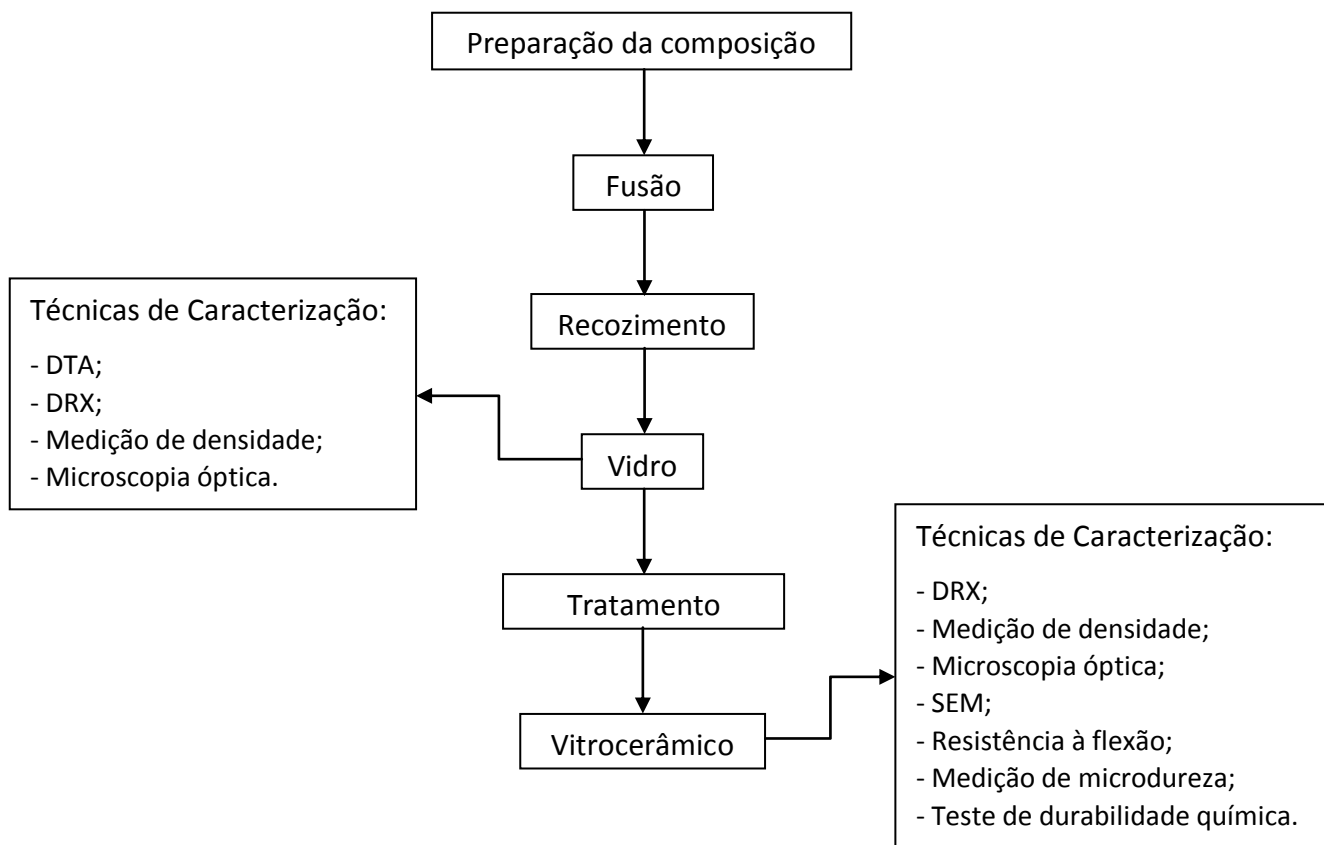


Figura 3.1 Esquematização do procedimento experimental.

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Preparação da composição inicial

Para produzir um vidro e conseqüente vitrocerâmico é necessário preparar inicialmente uma mistura de óxidos, esta deve conter uma composição própria que possibilite a formação de um vidro. A composição deverá estar também na mesma proporção da estrutura cristalina do vitrocerâmico que se deseja obter.

Neste trabalho, tendo por objectivo criar um vitrocerâmico baseado em fluorcanasite, começou-se por preparar uma mistura com a composição estequiométrica, estando esta apresentada na Tabela 3.1, com valores em percentagem molar.

Tabela 3.1 Composição química estequiométrica em percentagem molar.

Amostra	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CaF ₂
FCO	60	15	10	5	10

A partir da composição base, composição estequiométrica, é possível criar um vitrocerâmico de fluorcanasite. Caso seja alterada a quantidade de cada componente, obteremos um material com diferentes características. Durante este trabalho foram preparadas diversas amostras variando a composição química, isto é, aumentando ou diminuindo a percentagem molar de cada componente para se tentar obter uma melhoria nas propriedades do material e se necessário também adicionar outros componentes. Quanto à conversão entre a percentagem molar em percentagem peso, esta é efectuada tendo em atenção a massa molar das matérias-primas utilizadas e dos diferentes óxidos componentes.

Para preparar as misturas utilizou-se uma balança Sartorius, modelo BP110S (Figura 3.2), com uma incerteza de $5,0 \times 10^{-5}$ g, usada para pesar isoladamente cada uma das matérias-primas. Estas foram: SiO₂, CaCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaF₂, Al₂O₃ e ZrO₂. O peso total das misturas preparadas variou entre 14,5 a 70 g conforme o estudo em causa. A mistura preparada foi levada à túbula (Figura 3.2) para misturar homogeneamente todos os compostos durante 1 hora. Depois disto, considerou-se que a mistura estava em boas condições para levar a fundir.



Figura 3.2 Balança digital (à esquerda) e túbula (à direita).

3.2.2 Fusão

Depois de preparada a mistura efectua-se a fusão, sendo necessário utilizar um cadinho refractário para a aquecer. Neste trabalho foram utilizados dois tipos de cadinhos, de platina e de alumina, com capacidades de aproximadamente 15 e 75 g respectivamente.

O processo de fusão é efectuado utilizando um forno eléctrico que atinge altas temperaturas. Leva-se a aquecer a mistura no cadinho a uma certa velocidade até se atingir a temperatura de fusão, permanecendo 1 hora a esta temperatura. A velocidade de aquecimento escolhida foi de 10 °C/min, à semelhança da que foi utilizada noutros trabalhos [3,25]. Quanto à máxima temperatura a atingir, esta deve ser escolhida de forma a conciliar a temperatura de fusão da mistura e uma temperatura que permita o vazamento fácil do fundido para fora do cadinho. Foram seleccionadas diferentes temperaturas para o patamar de fusão, que variaram entre 1200 a 1400 °C conforme o estudo em causa.

Depois do aquecimento à temperatura do patamar, o fundido é derramado para a água caso seja fusão em fritas ou para um molde de latão pré-aquecido a 200 °C caso seja fusão com vazamento em moldes, isto é, para se obter uma peça de vidro. Utiliza-se um ou outro caso consoante o fim que se pretende dar ao vidro. Caso seja só necessário vidro em pó para fazer testes de DTA e DRX utiliza-se fusão em fritas, no caso de se querer produzir o vidro em bloco utiliza-se a fusão com vazamento em moldes. Na Figura 3.3 é possível observar o vazamento do fundido para um molde pré-aquecido (fusão com vazamento em moldes).

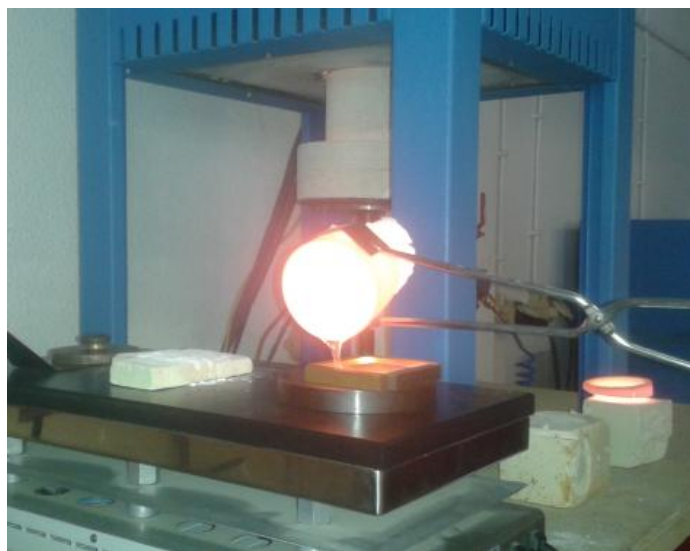


Figura 3.3 Vazamento do fundido (fusão com vazamento em moldes).

3.2.3 Recozimento

O recozimento é um processo necessário aquando da fusão com vazamento em moldes. Depois do fundido ser vazado para o molde pré-aquecido, o vidro obtido tem de ser imediatamente levado para outro forno a fim de ser aquecido a uma temperatura próxima da temperatura de transição vítrea e depois arrefecido lentamente. O processo de recozimento é importante para estabilizar o vidro, de modo a que este não forme microfissuras e consequentemente não estale. Neste trabalho, todo o recozimento foi efectuado do mesmo modo: o vidro acabado de ser vazado era transportado para um novo forno, situado muito próximo do forno de fusão, que se encontrava a uma temperatura de 450 °C, à qual o vidro era mantido durante 1 hora para estabilizar. Esta temperatura é próxima da temperatura de transição vítrea e inferior à temperatura de nucleação para evitar que o material inicie o processo de cristalização, esta temperatura foi determinada no capítulo 4, sendo de igual valor à utilizada na teoria [3,27]. Seguidamente, o vidro era arrefecido a 1 °C/min, uma diminuição lenta da temperatura para que este processo de arrefecimento não cause tensões internas no vidro. Após o recozimento, obteve-se finalmente um vidro pronto a ser tratado termicamente e transformado em vitrocerâmico.

3.2.4 Tratamento térmico

Para transformar um vidro num vitrocerâmico é necessário tratá-lo termicamente de um modo controlado, ou seja, elevá-lo até à temperatura de cristalização. Pormenorizadamente, para cristalizar um vidro, neste trabalho, foi utilizado o seguinte método: o vidro foi aquecido num forno a uma velocidade de 5 °C/min até atingir o patamar de nucleação, onde permaneceu 2 horas a uma temperatura constante para nuclear, tendo seguidamente sido aquecido de novo a 5 °C/min até atingir a temperatura de cristalização. A amostra foi depois arrefecida dentro do forno, à velocidade de arrefecimento normal do forno, visto apenas no recozimento haver necessidade de se fazer um arrefecimento a uma velocidade controlada. A temperatura do patamar de nucleação foi calculada na primeira fase do trabalho e a temperatura do patamar cristalização variou entre 700 e 950 °C, sendo seleccionada essencialmente com base nas temperaturas dos picos de cristalização determinadas nos testes de DTA, efectuados à amostra do estudo em causa.

3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Análise térmica diferencial

Para caracterizar termicamente uma amostra utilizou-se a técnica de análise térmica diferencial (DTA, do inglês differential thermal analysis). Esta técnica permite avaliar o comportamento térmico da amostra com o aumento da temperatura, sendo registada a diferença de temperaturas entre a amostra e um material termicamente inerte à medida que ambos são simultaneamente aquecidos, arrefecidos ou mantidos a temperatura constante (ensaio isotérmico).

O equipamento utilizado foi um LINSEIS STA PT1600 e como referência foram utilizados cadinhos de alumina, sendo os ensaios efectuados numa atmosfera de ar estático. Em cada teste a temperatura variou desde a temperatura ambiente até aos 1000 °C. Quanto à velocidade de aquecimento utilizado neste trabalho, esta variou entre 5 a 30 °C/min, consoante o estudo em causa.

3.3.2 Difracção de raios X

A difracção de raios X (DRX) é uma técnica analítica utilizada para a identificação das fases presentes num material cristalino e para fornecer informação sobre a dimensão de cada célula unitária. Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nos vitrocerâmicos e para estudar o estado de amorficidade dos vidros.

Para efectuar este estudo, a amostra necessita de estar em pó, sendo portanto necessário fazer previamente uma moagem. Depois disto, a amostra em pó pode ser compactada, obtendo-se uma pastilha, ou utilizada mesmo na forma de pó solto para ser analisada por DRX. Nesta técnica, um feixe de radiação X incide na amostra, sendo difractado em direcções específicas conforme a estrutura atómica e molecular dos cristais presentes. Para se identificar o tipo de cristal presente na amostra efectua-se a comparação dos dados obtidos com dados padrões relativos a diversos cristais, ou seja, os picos de difracção com determinada intensidade obtidos para as amostras são comparados com os picos *standard* do cristal que se pretende encontrar. Todos os valores padrões provêm do Centro Internacional para dados de Difracção (ICDD, *International Center for Diffraction Data*) que possui uma base de dados de fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Neste trabalho foram identificadas várias fases cristalinas ao longo das diferentes amostras estudadas. Resumidamente, todas as fases encontradas, as fórmulas químicas e os números das fichas correspondentes encontram-se descritos na Tabela 3.2. Ao longo do trabalho, nos testes de DRX, apenas serão apresentados os nomes das fases cristalinas encontradas.

Tabela 3.2 Lista de todas as fases cristalinas identificadas.

Fase cristalina	Fórmula Química	Nº. de Ficha
Canasite	$(\text{Na},\text{K})_6\text{Ca}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH},\text{F})_4$	00-013-0553
Canasite- α	$\text{K}_3(\text{Na}_3\text{Ca}_5)\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{F}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	00-045-1398
Frankamenite	$\text{K}_{2,87}\text{Na}_{3,14}\text{Ca}_{4,88}(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})\text{F}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{0,78}$	01-087-1149
Combeite	$\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	01-075-1686
Silicato de Cálcio de Sódio	$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$	00-023-0671
Silicato de Sódio	$\text{Na}_2(\text{Si}_3\text{O}_7)$	01-086-0436
Fluoreto de Óxido de Cálcio de Silicato	$\text{Ca}_2\text{SiO}_2\text{F}_2$	00-019-1131
Larnite	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$	01-083-0463
Wollastonite	CaSiO_3	01-084-0655
Pseudowollastonite	$\text{Ca}(\text{SiO}_3)$	01-089-6463
Silicato de Cálcio	CaSiO_3	00-061-0442
Fluorite	CaF_2	00-004-0864
Quartzo	SiO_2	01-079-1911
Coesite	SiO_2	01-075-1381
Óxido de Silício	SiO_2	01-073-3468

Para este trabalho foram utilizados dois equipamentos de DRX, um da FCT-UNL (o Rigaku, modelo DMAX III-C 3KW, que utiliza uma ampola de cobre) e outro da Universidade de Aveiro (o Rigaku, modelo Geigerflex, que também utiliza uma ampola de cobre).

3.3.3 Análise microestrutural

Para caracterizar as amostras a nível microestrutural utilizou-se a microscopia electrónica de varrimento (SEM, do inglês *scanning electron microscopy*), tendo-se utilizado um microscópio Zeiss, modelo DSM 962. O funcionamento desta técnica baseia-se na

irradiação da amostra com um feixe de electrões que varre toda a área seleccionada, formando uma imagem que contém informação sobre a microestrutura do material e sobre a topografia da superfície das estruturas cristalinas presentes.

As amostras analisadas por esta técnica necessitam de uma preparação prévia, esta consiste na montagem das amostras em resina para serem polidas e exibirem uma superfície lisa do interior da amostra. Foi utilizada uma resina e um endurecedor Epofix, da Struers, numa proporção de 5:1, respectivamente e foi utilizado um período de endurecimento de 24 horas para garantir a polimerização da resina. O polimento das amostras envolveu várias etapas, inicialmente efectuou-se um desbaste da amostra utilizando um disco metálico de 125 μm , seguidamente utilizaram-se lixas de carboneto de silício de grau 320, 500, 1000 e 2500, tendo por fim sido efectuado um polimento com pastas de diamante com granulometrias de 15, 6, 3, 1 e 1/4 μm . O polimento foi efectuado numa polideira Phoenix Alpha, da Buehler.

No caso de a amostra ser um vitrocerâmico, depois de polido este ainda era sujeito a um ataque químico com ácido fluorídrico a 5% (v/v) para remover o vidro envolvente dos cristais e possibilitar a sua visualização ao microscópio electrónico de varrimento [26]. O tempo deste ataque químico foi definido conforme o estudo em causa. Algumas amostras foram também analisadas por microscopia óptica. O microscópio utilizado (Leica, modelo DMI 5000M) permite obter imagens utilizando diferentes modos de visualização: *Bright Field*, *Dark Field* e *Differential Interferometry Contrast* (DIC).

3.3.4 Método de Marotta

O Método de Marotta consiste numa metodologia com vista à determinação da temperatura da taxa de nucleação máxima. Esta temperatura é utilizada no patamar de nucleação e é essencial para a obtenção de uma estrutura cristalina homogénea. A metodologia consiste na aplicação de um programa térmico que permite obter taxas de nucleação relativas. Para isso, são escolhidas várias temperaturas intermédias no intervalo entre T_g (temperatura de transição vítrea) e T_p (temperatura do pico de cristalização máxima), visto ser a essas temperaturas que ocorre a máxima nucleação do material, e seguidamente efectuam-se a diferentes amostras vários testes de DTA consoante o número de temperaturas escolhidas [28,29].

Cada um desses testes de DTA é constituído por três etapas, na primeira existe um aquecimento a uma velocidade constante que deve ser igual para todos os ensaios realizados

por este método, na segunda etapa ocorre um patamar de nucleação a uma das temperaturas pré-definidas e na terceira etapa ocorre um novo aquecimento à mesma velocidade até uma temperatura acima de T_p . O tempo do patamar de nucleação pode ser definido consoante o tipo de amostra testada [28,29].

Depois de efectuados os DTAs, os dados são tratados de forma a determinar qual das temperaturas do patamar de nucleação mais influenciou a cristalização do material, ou seja, qual destes patamares provocou a ocorrência de T_p a uma temperatura mais baixa. A expressão “ $1/T_p - 1/T_{p0}$ ” pode ser utilizada para tratar os dados pois relaciona a temperatura T_p dos vários testes com patamar com a temperatura T_p de um teste sem patamar (T_{p0}), obtendo um valor directamente proporcional ao nível de cristalização do material. Assim, a temperatura do patamar que maior valor obteve pela expressão é então utilizada como temperatura de patamar de nucleação no tratamento térmico efectuado na produção do vitrocerâmico [28,29].

3.3.5 Densidade

A densidade de um material é um parâmetro que está directamente relacionado com algumas das suas propriedades. Por exemplo, um determinado cerâmico se for mais denso terá melhores propriedades mecânicas que se estiver menos denso (isto é, com maior porosidade). Quanto aos materiais vitrocerâmicos, onde não existe qualquer porosidade, uma maior densidade está normalmente associada à presença de uma maior fracção de cristais, o que resulta geralmente num aumento de resistência mecânica e principalmente numa melhoria a nível da microdureza.

Para determinar a densidade de um material é utilizado o princípio de Arquimedes. Este princípio baseia-se na medição da massa da amostra seca e imersa em água. Quando a amostra é sujeita a uma força de impulsão, correspondente ao peso da água desviada pela amostra, como existe um balanço hidrostático, é possível pesando um sólido tanto no ar como em água e conhecendo a densidade da água, determinar a densidade da amostra através da Equação 3.1.

$$\rho = \frac{W(a)*\rho(fl)}{W(a)*W(fl)} \quad \text{Equação 3.1}$$

Em que $W(a)$ é o peso da amostra fora de água, $W(m)$ o peso da amostra dentro de água e $\rho(fl)$ a densidade da água à temperatura do ensaio.

3.3.6 Resistência à flexão

Uma das principais características mecânicas de um material cerâmico é a sua resistência à flexão. No caso dos vitrocerâmicos, em particular os usados em restauração dentária, o conhecimento desta propriedade é essencial. Estes materiais não têm um comportamento dúctil e portanto são caracterizados mecanicamente através da determinação da resistência à flexão, ao invés do que acontece por exemplo com os metais, em que é usado o ensaio de tracção para os caracterizar.

Neste trabalho foi utilizado o teste de resistência à flexão aplicado a 4 pontos, estando o seu funcionamento descrito no Apêndice A. Para cada tipo de vitrocerâmico estudado foram preparados 10 provetes, sendo este número utilizado para tentar diminuir o valor do erro associado à dispersão de valores. Foi utilizada a máquina de corte Minitom, da Struers, para cortar 10 barras de vidro com uma dimensão de 30x3x4 mm, estas foram posteriormente tratadas termicamente para se obter os provetes vitrocerâmicos. Para o teste de resistência à flexão foi utilizado o equipamento Zwick-Roell Z020 com uma célula de carga de 2 kN e uma velocidade do ensaio de 0,2 mm/min. A peça específica correspondente ao ensaio de 4 pontos pode ser visualizada na Figura 3.4. Durante o ensaio o provete é inserido nesta peça e esta é colocada entre duas placas de pressão.

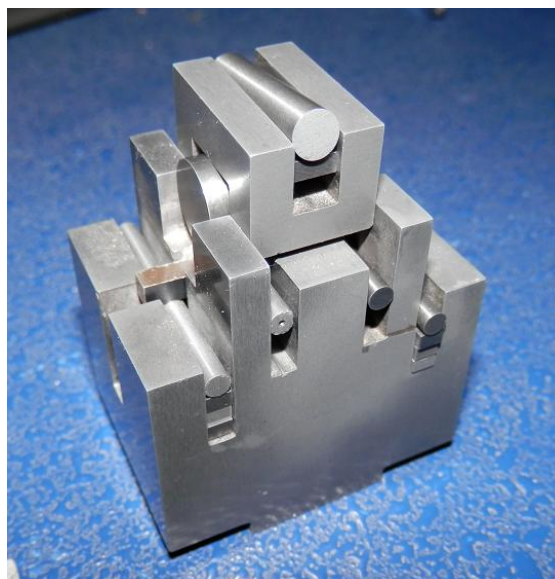


Figura 3.4 Peça utilizada no ensaio a 4 pontos.

3.3.7 Microdureza Vickers

A microdureza de um material define-se como a resistência de um material a uma deformação permanente na sua superfície através da indentação de um material mais duro. Para isso, pode ser utilizado o teste de microdureza Vickers, estando o seu funcionamento descrito no Apêndice B.

Para realizar este teste é necessário utilizar uma amostra polida e montada em resina, isto fará com que a superfície esteja lisa e perpendicular ao indentador que irá provocar a carga. O processo de integração em resina é idêntico ao exemplificado na preparação de amostras para observação em SEM, à excepção do ataque em ácido.

As amostras foram testadas utilizando uma carga de 0,2 kgf durante 10 segundos por cada indentação. Para se obter um valor com erro mínimo foram realizadas 10 medições em cada amostra. O equipamento utilizado foi um microdurómetro ZHV1-M, da Zwick-Roell, que pode ser visualizado na Figura 3.5.



Figura 3.5 Equipamento utilizado para os testes de microdureza Vickers.

3.3.8 Durabilidade química

A durabilidade química é a propriedade que um material tem de resistir a alterações químicas provocadas por agentes externos. Para testar a durabilidade química de um vitrocerâmico, utilizou-se o método *standard*, frequentemente utilizado neste tipo de materiais. Inicialmente cortaram-se as amostras de forma a obter formas geométricas com uma área superficial bem definida, que depois foram mergulhadas numa solução de ácido acético a 4% (v/v), a uma temperatura de 80 °C e durante 16h [3,25,30].

As amostras e a solução são contidas em tubos de ensaio que se encontram mergulhados num banho de água destilada aquecida. Seguidamente ao ataque químico, as amostras são pesadas para determinar a perda de massa. Dividindo o valor da massa perdida pela área superficial obtém-se um valor que corresponde à quantidade de massa perdida em relação ao tamanho da peça. Quanto menor for este valor, melhor é a durabilidade química do material.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Primeira Fase

4.1.1 Resumo

Como referido anteriormente, a primeira fase deste trabalho teve como objectivo encontrar a melhor metodologia para produzir um vitrocerâmico baseado em fluorcanasite contendo as qualidades essenciais para ser usado na produção de um material para uso em restauração dentária.

Nesta fase foram testados os efeitos das alterações à composição inicial da fluorcanasite nos vitrocerâmicos produzidos e foram utilizadas diferentes técnicas experimentais para delinear vários aspectos da técnica de produção dos materiais. Resumidamente, foram obtidos resultados e conclusões necessários para passar à fase seguinte, onde foram testadas as composições mais promissoras na obtenção das melhores propriedades mecânicas e químicas dos vitrocerâmicos.

4.1.2 Preparação das composições

Inicialmente foram preparadas e testadas sequencialmente 9 composições, uma baseada na composição estequiométrica da fluorcanasite (FC0) e as outras preparadas a partir de alterações a esta. Todas as composições foram estudadas de forma a avaliar o seu efeito nas propriedades finais do vitrocerâmico. As diferentes composições, em percentagem molar, são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Tabela representativa da composição das várias amostras em percentagem molar.

Amostra	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CaF ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
FC0	60	15	10	5	10	0	0
FC1	63,20	13,10	6,20	5,50	10	1,20	0,80
FC2	60	15	5	10	10	0	0
FC3	60	15	7,50	7,50	10	0	0
FC0F	59,41	14,85	9,90	4,95	10,89	0	0
FCZ05	59,70	14,93	9,95	4,98	9,95	0	0,50
FCZ1	59,41	14,85	9,90	4,95	9,90	0	0,99
FCZ2	58,82	14,71	9,80	4,90	9,80	0	1,96
FCZ4	57,69	14,42	9,62	4,81	9,62	0	3,85

Cada amostra estudada corresponde a uma composição específica baseada nos resultados publicados recentemente em vários artigos [3,25,26,31], onde é relatado o desempenho de várias amostras de composição semelhante, e tendo sempre presente o objectivo deste trabalho de melhorar o comportamento do vitrocerâmico produzido. Tendo isto em conta, a ordem da formulação das várias composições encontra-se delineada de forma a resolver os problemas dos vitrocerâmicos produzidos pela composição anterior. O fundamento de cada composição teve por base os seguintes aspectos:

- **FC0** – Corresponde à composição estequiométrica da fluorcanasite, esta composição é a base de todas as outras pois, foi a partir desta que se efectuou todas as alterações necessárias para obter as outras composições.

- **FC1** – Esta composição corresponde a diversas alterações em simultâneo baseadas em diferentes artigos [3,25,26] e efectuadas com o objectivo de melhorar tanto as propriedades mecânicas como as químicas. Relativamente a FC0, o conteúdo em SiO₂ foi aumentado dado ter sido reportado que fortalece as propriedades mecânicas do vitrocerâmico [3]. A razão entre sódio e potássio ($[K]/[K+Na]$) foi alterada para 0,47 pois na literatura é referido que o valor desta razão corresponde a uma maior durabilidade química [25]. O teor em CaF₂ ficou inalterado, permanecendo no mínimo necessário, isto porque o aumento deste afecta negativamente a durabilidade química [3]. A adição de Al₂O₃ foi efectuada para melhorar a durabilidade química [26], a de ZrO₂ foi para complementar a função nucleante do CaF₂ [3] e a alteração no teor de CaO foi apenas para adequá-lo à composição.

- **FC2** – Esta composição foi baseada na alteração do rácio entre o sódio e o potássio. Basicamente funcionou para testar o inverso dos teores de sódio e potássio da composição FC0.

- **FC3** – Esta composição corresponde novamente a uma alteração do rácio entre o sódio e o potássio, desta vez testaram-se os teores de sódio e potássio na mesma proporção.

- **FC0F** – Esta composição foi criada tendo por base o facto de o flúor, componente essencial para a cristalização do vidro, evaporar-se facilmente durante a fusão na forma de SiF₄, KF e NaF [31]. Decidiu-se adicionar 1% de flúor (percentagem molar) em excesso à composição inicial, sendo que os valores finais da composição foram recalculados para restabelecer a percentagem molar a um total de 100%.

- **FCZ05, FCZ1, FCZ2 e FCZ4** – A estas composições efectuou-se a introdução da zircónia como agente nucleante. Foram produzidas quatro amostras resultantes da adição em excesso a FC0 de diferentes quantidades de zircónia: 0,5, 1, 2 e 4% em percentagem molar, correspondentes às composições molares FCZ05, FCZ1, FCZ2 e FCZ4, respectivamente.

Inicialmente todos os vidros foram produzidos num cadinho de platina com a possibilidade de conter no máximo cerca de 15 g de mistura de matérias-primas para a fusão. Numa etapa mais avançada do trabalho o peso da mistura inicial foi aumentado utilizando-se cadinhos de alumina com maior capacidade.

4.1.3 Estudo da composição estequiométrica FC0

A partir da composição FC0 foram retirados diversos valores padrão para serem utilizados na técnica de produção geral de vidros e vitrocerâmicos. Os resultados da caracterização das amostras FC0 foram também comparados com os resultados das amostras seguintes.

Foram efectuadas várias fusões desta composição, todas elas com a mesma massa inicial de matérias-primas, aproximadamente 14,5 g. As misturas foram aquecidas a 10 °C/ min até 1350 °C, permanecendo a esta temperatura durante 1 hora. Foram produzidas amostras de vidro na forma de fritas e em blocos consoante os requisitos das técnicas de caracterização utilizadas.

4.1.3.1 DTA

O vidro FC0 em frita foi utilizado para fazer os primeiros testes de DTA. Para isso, a frita de vidro foi previamente moída no moinho de esferas de ágata a 600 rotações por minuto até ficar em pó, sendo depois passado por malhas até obter-se uma granulometria inferior a 33 μm . A partir deste pó realizaram-se testes de DTA a várias velocidades de aquecimento: 5, 10, 15, 20, 25 e 30 °C/min. As curvas de DTA obtidas são apresentadas no gráfico da Figura 4.1.

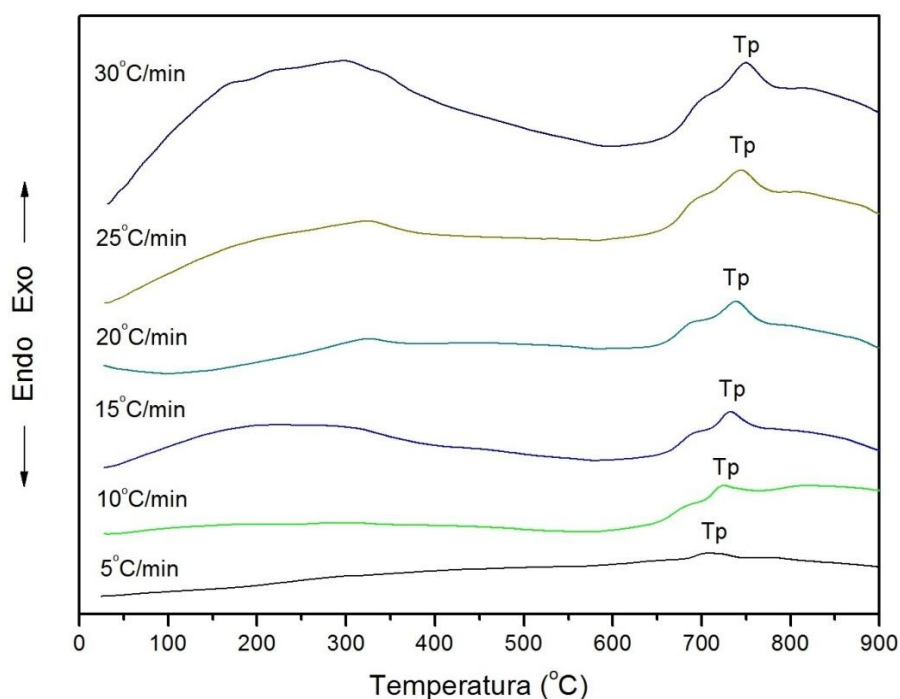


Figura 4.1 Curvas de DTA para o vidro FC0 obtidas a diferentes velocidades de aquecimento.

A partir das curvas de DTA é possível determinar as temperaturas dos picos de cristalização (T_p), correspondendo às temperaturas onde ocorre a cristalização máxima. Os valores estão resumidos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Temperatura dos picos de cristalização máxima para as diferentes velocidades de aquecimento.

Velocidade de aquecimento (°C/min)	Temperatura de cristalização máxima (°C)
5	709
10	723
15	730
20	735
25	743
30	750

Tal como esperado, a temperatura de cristalização máxima aumenta ligeiramente com o aumento da velocidade de aquecimento, isto deve-se ao facto de à medida que a velocidade de aquecimento aumenta o material fica com menos tempo para se organizar, apresentando o seu máximo de cristalização a uma temperatura mais elevada.

Para a realização dos futuros ensaios de DTA foi escolhida a velocidade de aquecimento de 15 °C/min. Esta velocidade permitiu obter um valor de T_p intermédio e apresentou uma curva de DTA mais definida e de fácil interpretação para a recolha de dados.

Posteriormente, para definir a temperatura de patamar de cristalização no tratamento térmico de peças de vidro considerou-se mais adequado efectuar o ensaio de DTA a uma amostra de vidro obtido em bloco, ao invés de um vidro obtido em frita, isto porque as amostras de vidro utilizadas no tratamento térmico para formação de vitrocerâmicos são obtidas por fusão em blocos. Foi então efectuado um DTA a um vidro obtido em blocos, moído e passado por malhas até atingir uma granulometria inferior a 33 μm , com uma velocidade de aquecimento de 15 °C/min. A curva de DTA obtida apresenta-se na Figura 4.2.

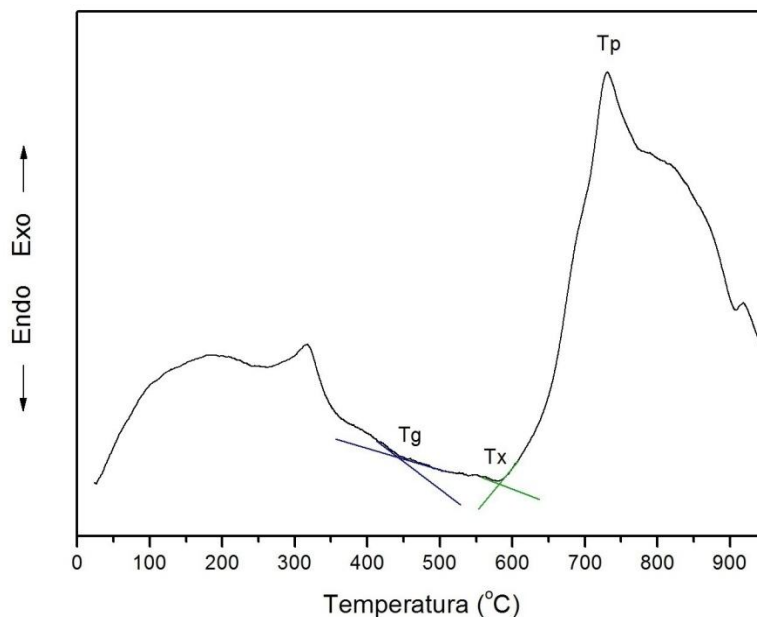


Figura 4.2 Curva de DTA do vidro FCO (produzido em bloco) obtida a 15 °C/min.

Analisando esta curva é possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) com um valor de ~ 450 °C, esta temperatura foi utilizada para efectuar o recozimento dos vidros pois também se encontra de acordo com a teoria [3,27]. É possível determinar também a temperatura de início de cristalização (T_x) a 580 °C e a temperatura do pico de cristalização máxima (T_p) a 730 °C. É importante conhecer o valor de T_p pois ao realizar o tratamento de ceramização a um vidro este deve ser tratado com um patamar de cristalização de temperatura igual ou superior à temperatura de cristalização máxima.

4.1.3.2 Temperatura de máxima nucleação

Para obter um vitrocerâmico a partir de um vidro foi utilizado neste trabalho um tratamento térmico a *dois passos*, por isso, duas temperaturas tiveram de ser definidas, a temperatura do patamar de nucleação e a temperatura do patamar de cristalização. Como a temperatura do patamar de cristalização é indicada para cada amostra pelo pico de cristalização máxima obtido por DTA, apenas é necessário definir a temperatura ideal de nucleação para utilizar no patamar de nucleação.

Para calcular a temperatura do patamar de nucleação utilizou-se o método de Marotta. Para este método foi utilizado vidro em fritas moído até apresentar uma granulometria de 33 μm . Inicialmente efectuo-se um DTA a uma velocidade de aquecimento de 15 °C/min, que se apresenta na Figura 4.3, do qual se escolheu seis diferentes temperaturas para o patamar a

que as amostras permaneceriam. Esta escolha foi efectuada tendo em conta o intervalo em que é previsto que ocorra a nucleação.

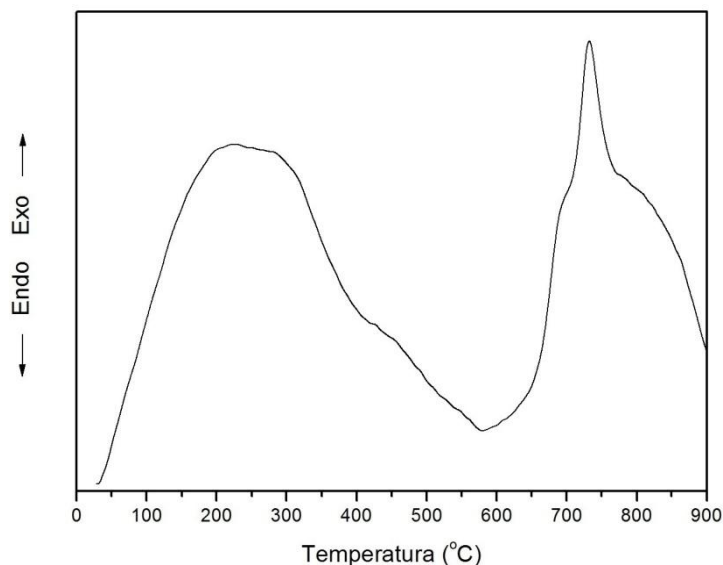


Figura 4.3 Curva de DTA do vidro FC0 (produzido em fritas) obtida a 15 °C/min.

Foram escolhidas como temperaturas de patamar: 475, 500, 525, 550, 575 e 600 °C. Realizaram-se então seis ensaios de DTA a amostras de pó de vidro FC0. Em todos os ensaios houve um aquecimento a 15 °C/min, um patamar de 2 horas à temperatura específica e um novo aumento de temperatura até ultrapassar a T_p . As temperaturas dos picos de cristalização máxima obtidas em cada ensaio apresentam-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Temperaturas de patamar no ensaio de DTA e correspondentes temperaturas de cristalização máxima.

Temperatura de patamar (°C)	Temperatura de cristalização máxima (°C)
475	727
500	728
525	729
550	726
575	730
600	730

Com base nos resultados obtidos, elaborou-se o gráfico apresentado na Figura 4.4 que relaciona as temperaturas do patamar de nucleação com a expressão " $1/T_p - 1/T_{p0}$ ". Esta expressão representa a diferença do inverso da temperatura de cristalização máxima associada ao patamar testado ($1/T_p$) pelo inverso da temperatura de cristalização máxima sem

patamar ($1/T_{p0}$), ou seja, a temperatura de cristalização máxima determinada no DTA efectuado inicialmente (732 °C). Quanto maior for o valor dado por esta expressão melhor é o nível de nucleação do material.

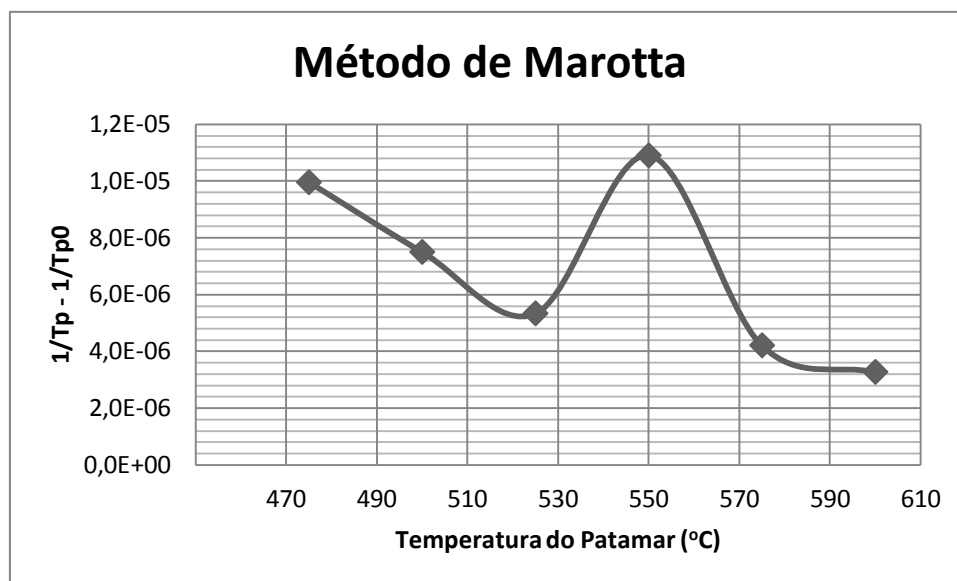


Figura 4.4 Variação de “ $1/T_p - 1/T_{p0}$ ” com a temperatura do patamar de nucleação.

Analisando o gráfico, verifica-se que o maior valor dado pela expressão “ $1/T_p - 1/T_{p0}$ ” foi originado pelo T_p da amostra tratada com um patamar de 550 °C. Como não existia uma linearidade dos dados no gráfico, o ensaio de DTA com um patamar isotérmico a 550 °C foi repetido e o mesmo resultado (726 °C) foi obtido, tendo-se considerado então que esta seria a temperatura adequada para o patamar de nucleação, o que coincide com a temperatura utilizada para o patamar de nucleação em trabalhos anteriores [3]. A temperatura de 550 °C passou então a ser utilizada como temperatura do patamar de nucleação nos futuros tratamentos térmicos dos diversos vidros devido a ter sido obtida a partir da composição padrão, a FCO.

4.1.3.3 DRX

Inicialmente foi efectuado um estudo de DRX à composição FCO utilizando pó obtido de vidro em frita. Foi estudada a evolução da formação de cristais em pastilhas de pó prensadas e tratadas por um tratamento a *passo único* com patamares a diferentes temperaturas. Foram então escolhidas 6 temperaturas a partir da análise das curvas de DTA e utilizadas pastilhas com cerca de 400 mg obtidas por prensagem de pó de vidro moído. O tratamento térmico efectuado foi constituído por um aquecimento a 5 °C/min até atingir a temperatura pretendida

onde permanecia durante uma 1h30. Depois de efectuado o tratamento a cada pastilha, estas foram analisadas por DRX. Os difractogramas obtidos e as fases cristalinas identificadas podem ser observados na Figura 4.5.

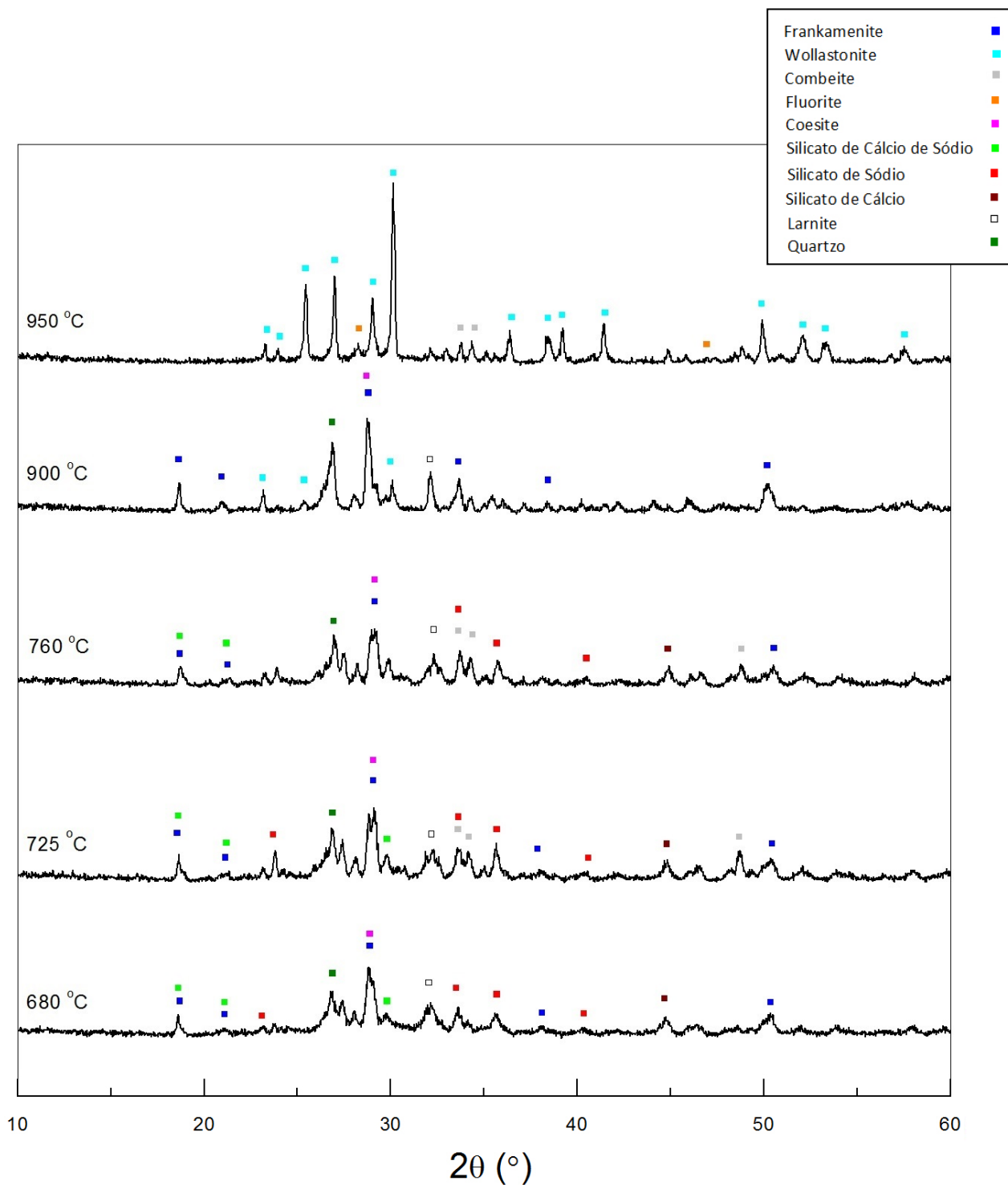


Figura 4.5 Espectros de DRX das pastilhas de pó de vidro FCO após tratamento a diferentes temperaturas.

Analisando os resultados de DRX, observa-se o aumento da intensidade dos picos correspondentes às fases cristalinas presentes com o aumento da temperatura do patamar de tratamento. Existem várias fases cristalinas presentes, todas elas contendo silício, sendo as fases principais a frankamenite e a wollastonite. A frankamenite é detectada logo aos 680 °C e a sua quantidade vai aumentando até 900 °C, a partir desta temperatura a fase predominante é a wollastonite, apresentando os picos de maior intensidade aos 950 °C. É importante salientar que embora não se identifique a presença de fluorcanasite, ou seja, cristais de canasite, já existem cristais semelhantes, os de frankamenite. No entanto, deve-se evitar tratamentos acima dos 900 °C devido ao aparecimento de wollastonite, uma fase indesejada.

Foi também feita a identificação por DRX das fases cristalinas presentes após um tratamento térmico com *dois passos*. Foi efectuado um aquecimento a uma pastilha a 5 °C/min até ao patamar de nucleação de 550 °C, onde permaneceu 2 horas, seguida de um aquecimento à mesma velocidade até ao patamar de cristalização de 900 °C, onde foi mantida durante 2 horas. Os resultados comparados com os obtidos anteriormente, isto é, o tratamento a *passo único*, com o aquecimento à mesma velocidade até atingir os 900 °C e permanecendo 1h30, são apresentados na Figura 4.6.

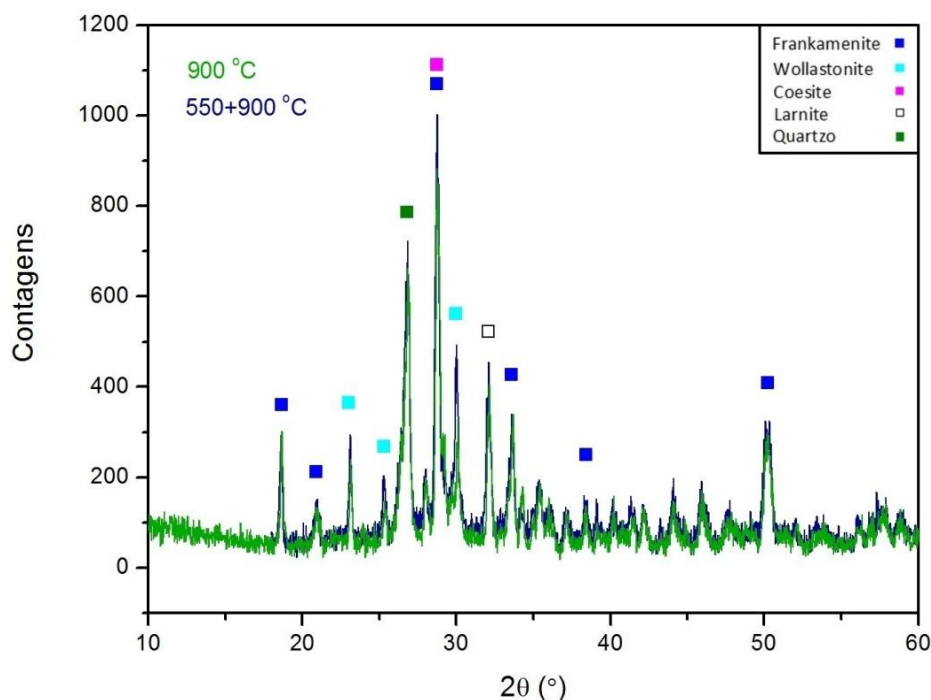


Figura 4.6 Comparação entre os resultados de DRX de uma amostra FCO tratada com patamar e sem patamar de nucleação.

Embora continue a não se identificar a formação de fluorcanasite, existiu um pequeno aumento da intensidade dos picos, o que indica que o uso de patamar de nucleação durante o tratamento térmico aumenta a concentração de cristais na amostra. No entanto, como não foram detectados cristais de fluorcanasite, foi escolhido efectuar testes de DRX a vitrocerâmicos sintetizados a partir de vidro produzido em blocos ao invés de usar pastilhas de pó de frita tratadas termicamente.

Foram então levadas a ceramizar duas amostras de vidro produzido em blocos, ambas tratadas com uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min, um patamar de nucleação a 550 °C, mas uma das amostras tratada com um patamar de cristalização a 900 °C e a outra com um patamar de cristalização igual a T_p (730 °C). Depois disso, as amostras foram moídas e o pó analisado por DRX. Os resultados são apresentados na Figura 4.7.

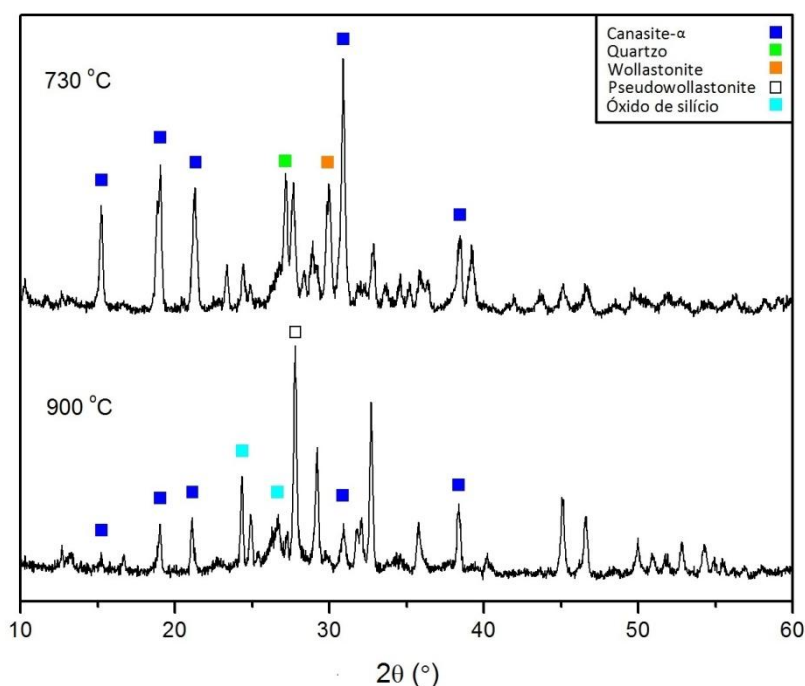


Figura 4.7 Espectro de DRX de amostras de FCO tratadas a 730 °C e a 900 °C.

Verificou-se que desta vez já foi possível detectar cristais de fluorcanasite, na forma de canasite- α ($K_3Na_3Ca_5Si_{12}O_{30}F_4$), e que a amostra tratada a T_p apresentou picos de fluorcanasite de maior intensidade relativamente à amostra tratada a 900 °C. Conclui-se então que futuramente todos os testes de DRX serão efectuados em vitrocerâmicos sintetizados a partir de vidro em blocos e que o tratamento de ceramização deve ser efectuado com um patamar de cristalização igual a T_p .

4.1.3.4 Resistência à flexão

Para o teste de resistência à flexão foi utilizado vidro em blocos, este foi cortado e polido de forma a criar 10 barras de teste. Como por razões de logística, o estudo dos efeitos da temperatura do patamar de cristalização na evolução da cristalização, efectuado por DRX, foi efectuado posteriormente a este teste, as barras foram sujeitas a um patamar de cristalização a 900 °C e não a T_p . Mais concretamente, as barras foram tratadas termicamente a 5 °C/min até ao patamar de nucleação a 550 °C, permanecendo a esta temperatura durante 2 horas, e aquecidas até ao patamar de cristalização a 900 °C por mais 2 horas. Posteriormente ao realizar os testes de resistência à flexão, cada barra fracturou imediatamente, não sendo possível obter nenhum dado significativo. Isto demonstrou que a composição FC0 embora apresente alguns cristais de fluorcanasite encontra-se muito frágil. Tal pode ser devido a várias causas: pode estar associado a alterações da composição devido à evaporação do flúor durante a fusão (sendo este um factor essencial para a cristalização do material); a um tratamento térmico não adequado; ou devido ao diferente coeficiente térmico das fases de quartzo e wollastonite presentes no vitrocerâmico poder ter causado microfissuras.

4.1.3.5 Durabilidade química

Utilizando as barras fracturadas resultantes do teste de resistência à flexão cortaram-se amostras com uma forma geométrica definida de modo a ter uma área superficial facilmente determinada. Foram submersas 10 amostras durante 16 horas em ácido acético a 4% (v/v) e a 80 °C. O valor médio de perda de massa por unidade de área obtido foi de $4416 \pm 764 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Estes resultados indicam uma durabilidade química de baixa qualidade, tal como é reportado na literatura para amostras com a composição de fluorcanasite estequiométrica, o que já era expectável também pelos resultados obtidos nos testes de resistência à flexão que demonstraram uma natureza frágil do material.

4.1.3.6 Densidade

Foram realizados testes de densidade através do método de Arquimedes a um vidro e a dois vitrocerâmicos de FC0, os vitrocerâmicos foram obtidos por um tratamento térmico com uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min, um patamar de nucleação a 550 °C durante 2

horas e diferentes patamares de cristalização (T_p e 900 °C) durante 2 horas. Os resultados da medição apresentam-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Valores de densidade do vidro e vitrocerâmicos FCO.

Amostra	Densidade (g/cm ³)
FCO (vidro)	2,65
FCO (vitrocerâmico a T_p)	2,64
FCO (vitrocerâmico a 900 °C)	2,59

Analisando os dados é possível concluir que ambos os vitrocerâmicos apresentam densidade inferior ao vidro, o que é indicativo de que a formação de cristais aumentou de certa forma a natureza frágil do material, contribuindo para tornar a estrutura “mais aberta”. Seria de esperar que a existência de fases cristalinas aumentasse a densidade do material dado serem mais densas que o vidro (maior empacotamento atômico). O decréscimo da densidade no vitrocerâmico é provavelmente causado pela microfissuração do material devido ao aparecimento dessas fases cristalinas. No entanto, o vitrocerâmico tratado a T_p apresenta um valor de densidade superior ao tratado a 900 °C, o que está de acordo com a melhoria dos resultados obtidos nos testes anteriores para um vitrocerâmico obtido com um patamar de cristalização a T_p comparativamente ao de um vitrocerâmico obtido por tratamento a outra temperatura.

4.1.3.7 Aparência física

Analisando a olho nu um vitrocerâmico FCO obtido por um tratamento térmico com uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min, um patamar de nucleação a 550 °C durante 2 horas e um patamar de cristalização a 730 °C durante 2 horas, foi possível observar que este se encontrava heterogeneamente cristalizado, contendo diferentes zonas de cristalização. Isto causa uma fractura fácil do material pois os diferentes grupos de cristais não estão firmemente coesos, não dando tanta sustentabilidade à amostra como se tivessem homogeneamente cristalizados.

Este problema pode ser devido à formação de cristais de quartzo, identificados por DRX. O quartzo (SiO₂), sílica cristalina, tem um coeficiente de expansão diferente das outras fases cristalinas presentes, o que pode levar à criação de microfissuras durante o processo de

ceramização, devido à ocorrência de diferentes expansões (no aquecimento) e diferentes retracções (no arrefecimento). O aspecto da amostra vitrocerâmica é apresentado na Figura 4.8.



Figura 4.8 Aparência física de um vitrocerâmico FC0 tratado a 730 °C.

4.1.3.8 Análise microestrutural

Foi realizada uma observação por microscopia electrónica de varrimento (SEM) de um vitrocerâmico obtido por um tratamento térmico com uma velocidade de 5 °C/min, um patamar de nucleação a 550 °C durante 2 horas e um patamar cristalização a 900 °C durante 2 horas. Uma das imagens obtidas por SEM é apresentada na Figura 4.9.

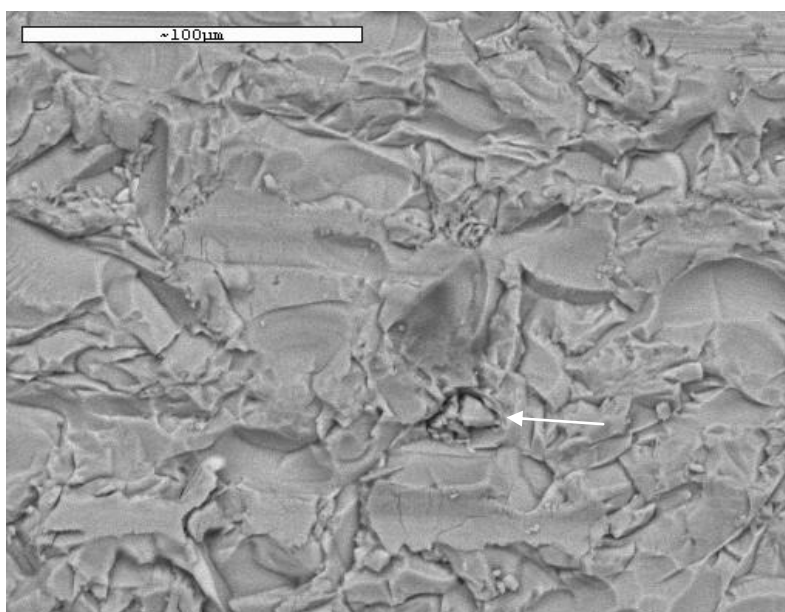


Figura 4.9 Imagem SEM de um vitrocerâmico FC0 tratado a 900 °C.

Analisando a imagem, não é possível verificar formações cristalinas evidentes, existindo uma grande heterogeneidade na estrutura da amostra. Com uma análise mais minuciosa da microestrutura evidencia-se a presença de microfissuras na amostra (indicadas pela seta).

4.1.3.9 Interpretação dos resultados da composição FC0

O estudo da composição estequiométrica FC0 ofereceu vários benefícios ao progresso do trabalho. Foi possível verificar que as fases cristalinas não essenciais surgem a partir dos 900 °C; foi obtido o valor ideal para o patamar de nucleação a utilizar em todas as amostras divergentes da composição estequiométrica; foi comprovado que o tratamento à temperatura de T_p conduz a um material com melhores propriedades que de um material tratado a 900 °C; e que os testes de caracterização devem ser efectuados em amostras obtidas a partir de fusão em blocos. No caso do teste de DRX, este será sempre efectuado a partir de pó obtido por um vitrocerâmico moído ao invés de pastilhas prensadas e tratadas termicamente.

Embora os vitrocerâmicos FC0 apresentassem cristais de fluorcanasite, estes revelaram-se frágeis. Este problema pode ser derivado de vários factores, tais como, a composição inicial, o método de produção ou o tratamento térmico, podendo algum destes processos ter promovido a evaporação do flúor durante a fusão dos óxidos, levando à diminuição do conteúdo em flúor do vidro com um consequente excesso em teor de sílica. Este facto pode ter contribuído para a formação de cristais de quartzo (SiO_2) durante a ceramização, desencadeando uma cristalização heterogénea do material e levando ao aparecimento de microfissuras. Não sendo possível identificar exactamente os factores determinantes para a ocorrência da fragilidade da amostra vitrocerâmica FC0, tentou-se seguidamente ultrapassar este problema através da preparação de outras amostras com modificações na composição inicial.

4.1.4 Estudo da composição FC1

Na composição FC1 foram alterados diversos componentes com o objectivo de melhorar as propriedades do material. Foi aumentado o teor em sílica, modificado o rácio entre sódio e potássio e adicionada alumina e zircónia. Para o estudo de FC1 foi apenas usado vidro produzido em bloco. Foram também utilizados todos os conhecimentos adquiridos no estudo da amostra anterior relativamente ao tratamento térmico a efectuar nesta amostra. Efectuo-

se no entanto uma alteração na técnica de fusão, aumentando-se a temperatura do patamar de fusão para 1400 °C, isto porque este vidro é mais viscoso por conter mais sílica e alumina.

4.1.4.1 DTA

Para os ensaios de DTA utilizou-se vidro em pó com uma granulometria de 33 µm. A curva obtida a 15 °C/min é apresentada na Figura 4.10.

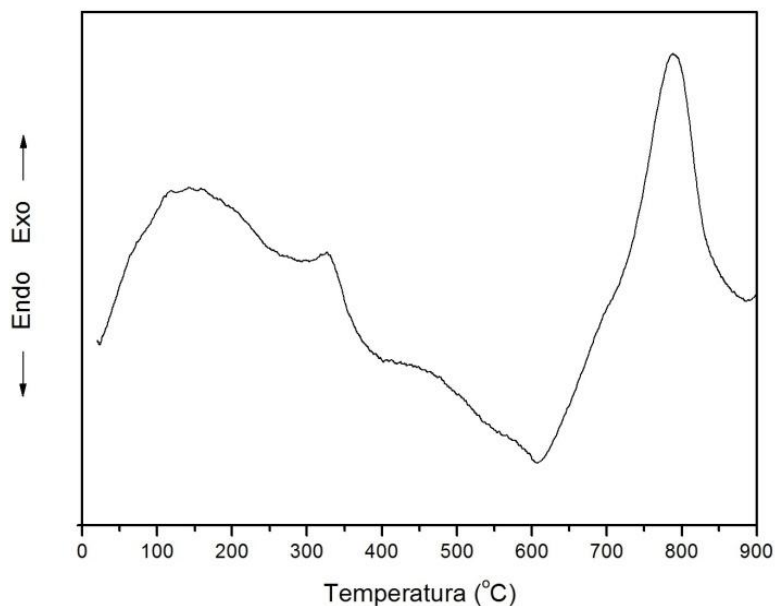


Figura 4.10 Curva de DTA do vidro FC1 obtida a 15 °C/min.

Analisando esta curva de DTA foi possível determinar o valor da temperatura a que ocorre o pico de cristalização máxima, com um valor de 787 °C.

4.1.4.2 DRX

Foi efectuada uma análise de DRX a um vitrocerâmico obtido por um tratamento térmico com uma velocidade de 5 °C/min, um patamar de nucleação a 550 °C durante 2 horas e um patamar de cristalização a T_p (787 °C) durante 2 horas. Os resultados de DRX obtidos encontram-se representados na Figura 4.11.

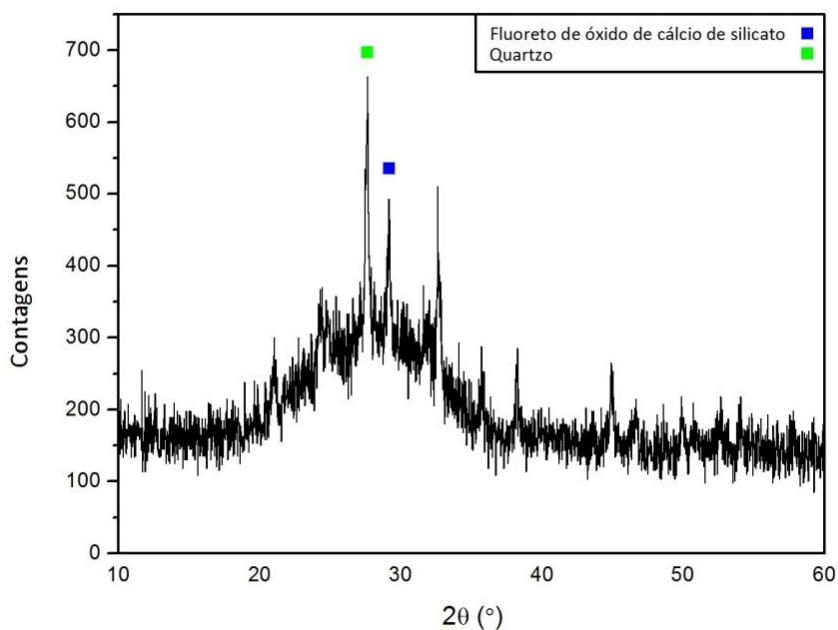


Figura 4.11 Espectro de DRX do vitrocerâmico FC1.

A partir do espectro de DRX foi possível identificar dois tipos de cristais, sendo de notar a presença de uma grande quantidade de material amorfo, pelo aparecimento de uma “bossa” específica dos materiais amorfos ou vítreos, localizada entre os 20 e os 40° (2θ), o que indica que este tipo de composição não cristaliza com facilidade.

4.1.4.3 Densidade

Foram realizadas medições de densidade pelo método de Arquimedes a uma amostra de vidro e a um vitrocerâmico FC1 obtido pelas condições acima referidas. Os resultados apresentam-se na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Valores de densidade do vidro e vitrocerâmico FC1.

Amostra	Densidade (g/cm ³)
FC1 (vidro)	2,62
FC1 (vitrocerâmico a T _p)	2,58

Analisando estes dados, verifica-se que o material vitrocerâmico apresenta uma densidade inferior ao vidro, o que é indicativo do baixo nível de cristalinidade detectado pela análise de DRX, para além da provável existência de microfissuramento devido à presença de quartzo.

4.1.4.4 Aparência física

Analisando a olho nu um vitrocerâmico de FC1, tratado como referido nas secções anteriores (tratado a T_p), foi possível observar que apresentava um aspecto com algum nível de transparência, apresentando também uma heterogeneidade cristalina similar ao vitrocerâmico FC0, tal como pode ser visualizado na Figura 4.12 (lado esquerdo). Para testar se o problema da amorficidade surgia apenas à temperatura T_p , foi produzido outro vitrocerâmico mas, utilizando um patamar de cristalização a 900 °C, de modo a promover a cristalização total do material. O vitrocerâmico obtido pode ser visualizado na Figura 4.12 (lado direito). Tal como o vitrocerâmico FC1 anterior, este também apresentou um aspecto com algum nível de transparência e heterogeneidade cristalina. Com isto foi possível concluir que o nível de amorficidade não estava dependente da temperatura do patamar mas sim provavelmente causado pela composição do material.

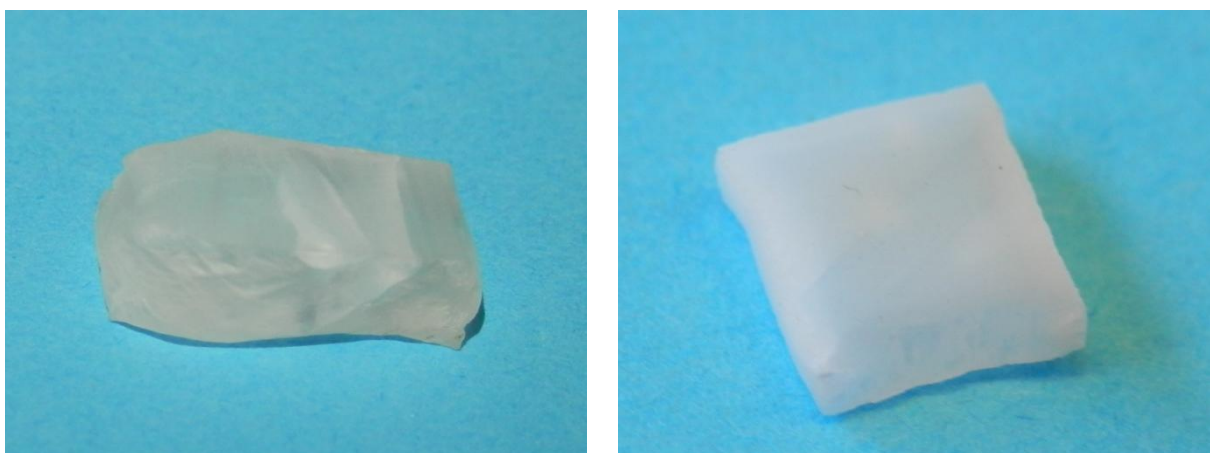


Figura 4.12 Aparência física do vitrocerâmico FC1 tratado a 787 °C (à esquerda) e a 900 °C (à direita).

4.1.4.5 Interpretação dos resultados da composição FC1

Analisando os dados relativos a FC1 conclui-se que este vitrocerâmico embora tenha sido processado com diferentes alterações à composição inicial, consideradas em princípio benéficas, não constituiu um resultado positivo. A amostra teve dificuldade em cristalizar e não formou cristais de fluorcanasite, formando apenas cristais indesejáveis. É possível afirmar que as alterações à composição inicial quando efectuadas simultaneamente deixaram de ser vantajosas, prejudicando as características resultantes do material. Devido às fracas propriedades dos vitrocerâmicos produzidos por esta composição, não foram efectuados testes mecânicos nem testes de durabilidade química, que apenas serão efectuados quando o

material apresentar indícios de ter boas propriedades. Devido a estes resultados, nas amostras seguintes optou-se por apenas alterar um parâmetro na sua composição inicial.

4.1.5 Estudo das composições FC2 e FC3

Outras duas composições estudadas foram a FC2 e a FC3, nestas apenas o rácio entre o sódio e o potássio foi alterado na composição inicial. Os dados destas composições foram tratados em conjunto para uma melhor interpretação e comparação devido a tratarem-se de composições com alterações em teores dos mesmos componentes. Apenas se processaram amostras em bloco, na fusão usou-se uma velocidade de 10 °C/min e a temperatura do patamar de fusão voltou a ser alterada para 1350 °C, já que o teor em sílica era mais baixo.

4.1.5.1 DTA

Efectuaram-se testes de DTA a pó de vidro das duas composições com uma granulometria de 33 µm. As curvas de DTA do vidro FC2 e FC3 obtidas a 15 °C/min são apresentadas na Figura 4.13.

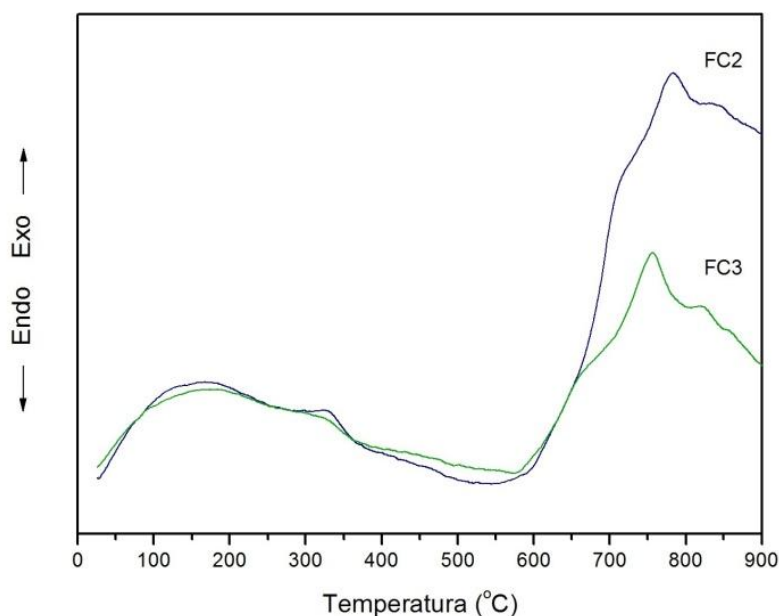


Figura 4.13 Curvas de DTA dos vidros FC2 e FC3.

Analisando as curvas de DTA foi possível determinar a temperatura a que ocorre os picos de cristalização máxima, para a amostra FC2 este ocorreu a 778 °C e para a amostra FC3 ocorreu a 755 °C.

4.1.5.2 DRX

Foram efectuadas análises de DRX a vitrocerâmicos FC2 e FC3 obtidos por um tratamento a 5 °C/min, um patamar de nucleação a 550 °C durante 2 horas e um patamar de cristalização a temperatura T_p correspondente a cada amostra durante 2 horas. Os espectros de DRX obtidos para os vitrocerâmicos FC2 e FC3 são apresentadas na Figura 4.14.

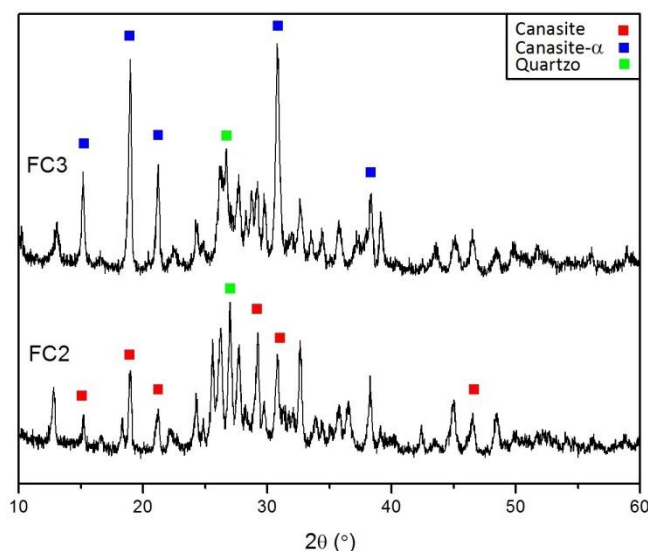


Figura 4.14 Espectros de DRX dos vitrocerâmicos FC2 e FC3.

Os resultados de DRX indicam que ambos os vitrocerâmicos apresentam cristais de fluorcanasite: o FC2 apresenta canasite ($K_2Na_4Ca_5Si_{12}O_{30}F_4$) e o FC3 apresenta canasite- α ($K_3Na_3Ca_5Si_{12}O_{30}F_4$). No entanto, ambas as composições apresentaram cristais de quartzo.

4.1.5.3 Densidade

As densidades dos vidros e vitrocerâmicos FC2 e FC3 foram adquiridas utilizando o método de Arquimedes, sendo que os vitrocerâmicos testados foram obtidos pelas condições acima referidas. Os resultados podem ser observados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Valores de densidade dos vidros e vitrocerâmicos FC2 e FC3.

Amostra	Densidade do vidro (g/cm^3)	Densidade do vitrocerâmico (g/cm^3)
FC2	2,60	2,60
FC3	2,65	2,60

Analisando estes dados, verifica-se que os valores de densidade de ambos os vitrocerâmicos não superaram os dos vidros correspondentes, embora o vitrocerâmico FC2 mantivesse a mesma densidade que o vidro.

4.1.5.4 Aparência física

Efectuando uma análise a olho nu aos vitrocerâmicos FC2 e FC3, obtidos por um tratamento igual ao referido nas secções anteriores, observou-se que ambos apresentavam uma estrutura heterogénea, semelhante a FC0, que lhes conferia um comportamento frágil, provavelmente devido à presença de quartzo. Ambos os vitrocerâmicos podem ser visualizados na Figura 4.15.



Figura 4.15 Aparência física dos vitrocerâmicos FC2 (à esquerda) e FC3 (à direita).

4.1.5.5 Interpretação dos resultados das composições FC2 e FC3

Os resultados anteriores indicaram que ambos os vitrocerâmicos FC2 e FC3 não apresentavam boas qualidades. Os vidros cristalizaram heterogeneamente, resultando em materiais de estrutura frágil. Devido à ocorrência de cristalização heterogénea, não foram realizados testes de resistência mecânica nem testes de durabilidade química.

4.1.6 Estudo da composição FCOF

Para evitar a perda de flúor e a consequente ocorrência de cristalização heterogénea optou-se por processar uma composição com excesso de flúor. Este foi adicionado apenas num excesso de 1% pois, a adição de flúor (CaF_2 , como matéria-prima) provoca a diminuição da durabilidade química dos vitrocerâmicos [3]. Os vidros foram produzidos em bloco e a temperatura do patamar de fusão foi de 1350 °C.

4.1.6.1 DTA

No teste de DTA utilizou-se pó de vidro com uma granulometria de 33 μm e uma velocidade de aquecimento de 15 °C /min. A curva obtida é apresentada na Figura 4.16.

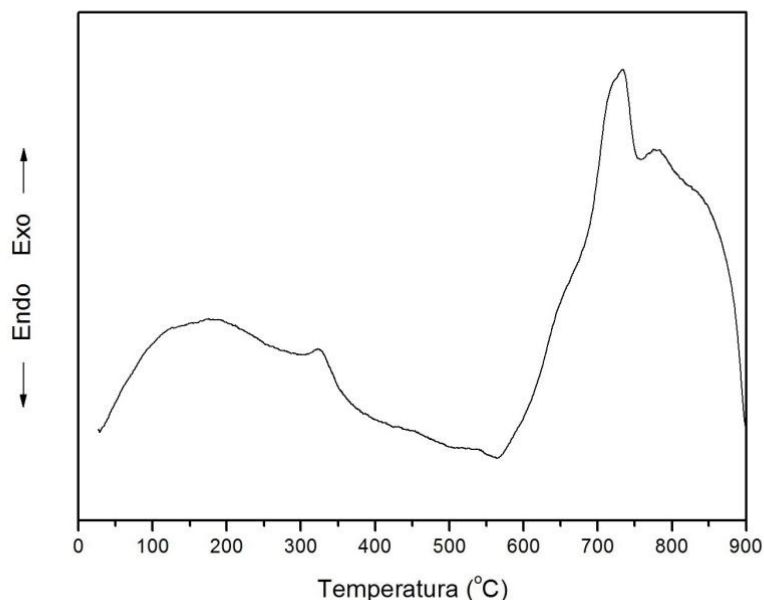


Figura 4.16 Curva de DTA do vidro FCOF.

O resultado de DTA do vidro FCOF indica a presença de dois picos de cristalização máxima, no entanto, apenas foi considerado para o tratamento térmico o pico mais intenso, com uma temperatura de 733 °C.

4.1.6.2 DRX

Foi efectuada uma análise DRX a um vitrocerâmico FCOF obtido por um tratamento térmico a 5 °C/min, um patamar de nucleação a 550 °C durante 2 horas e um patamar de cristalização a T_p (733 °C) durante 2 horas. O espectro obtido encontra-se apresentado na Figura 4.17.

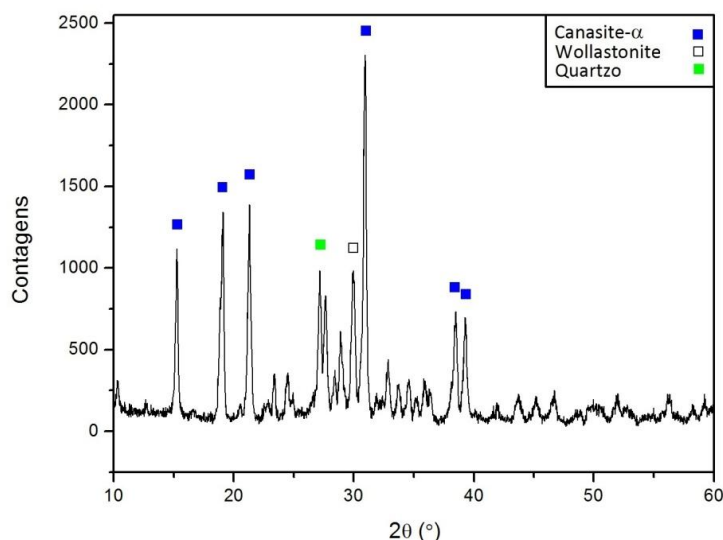


Figura 4.17 Espectro de DRX do vitrocerâmico FCOF.

Neste vitrocerâmico foi possível identificar picos correspondentes a fluorcanasite (canasite- α), no entanto, fases indesejadas como o quartzo e a wollastonite também foram identificadas.

4.1.6.3 Densidade

Pelo método de Arquimedes mediu-se a densidade de um vidro e de um vitrocerâmico FCOF, sendo que o vitrocerâmico foi obtido pelas condições acima referidas. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Valores de densidade do vidro e vitrocerâmico FCOF.

Amostra	Densidade (g/cm ³)
FCOF (vidro)	2,66
FCOF (vitrocerâmico a T_p)	2,64

Analisando os resultados, observa-se que o material vitrocerâmico apresenta uma densidade inferior à do vidro.

4.1.6.4 Aparência física

Fazendo uma análise a olho nu, verifica-se que o vitrocerâmico apresenta uma textura cristalina heterogénea à semelhança dos vitrocerâmicos estudados nas composições anteriores. É possível visualizar a existência de aglomerados de cristais por toda a superfície. Esta heterogeneidade provoca uma fácil fractura do material, considerando-se novamente, que este problema pode ser atribuído à presença de quartzo, tal como indicado nos resultados de DRX. Uma imagem da amostra pode ser visualizada através da Figura 4.18.



Figura 4.18 Aparência física de dois vitrocerâmicos FCOF.

4.1.6.5 Interpretação dos resultados da composição FCOF

A partir dos resultados obtidos, observou-se que a adição de flúor não beneficiou as propriedades do vitrocerâmico, ocorrendo novamente a formação de quartzo e voltando-se a visualizar uma heterogeneidade na textura cristalina dos vitrocerâmicos. Provavelmente esta pequena adição de flúor também evaporou aquando da fusão. Novamente, não se optou por efectuar testes de resistência mecânica nem de durabilidade química devido à fraca qualidade do vitrocerâmico produzido por esta composição.

4.1.7 Estudo da adição de zircónia

Como o aumento de flúor não constituiu uma solução para evitar a cristalização heterogénea dos vitrocerâmicos, decidiu-se adicionar zircónia à composição inicial. A zircónia tem uma função de nucleante quando adicionada na composição dos vidros. O objectivo seria

averiguar se a zircónia complementaria o efeito nucleante do CaF_2 e assim, solucionar o problema da heterogeneidade do material.

Foram criadas quatro composições, cada uma delas contendo a adição de zircónia em 0,5, 1, 2 e 4%. Não foram efectuados testes de DTA, já que a caracterização por DRX e a análise da aparência a olho nu dariam informação preliminar sobre o tipo de cristalização que ocorreu no material. Para o tratamento térmico dos vitrocerâmicos utilizou-se uma temperatura de patamar de cristalização genérica de 900 °C.

4.1.7.1 DRX

A análise por DRX foi efectuada aos quatro vitrocerâmicos das diferentes composições. Estes vitrocerâmicos foram obtidos por um tratamento a 5 °C/min, um patamar de nucleação a 550 °C durante 2 horas e um patamar genérico de cristalização a 900 °C. Os resultados de DRX estão apresentados na Figura 4.19.

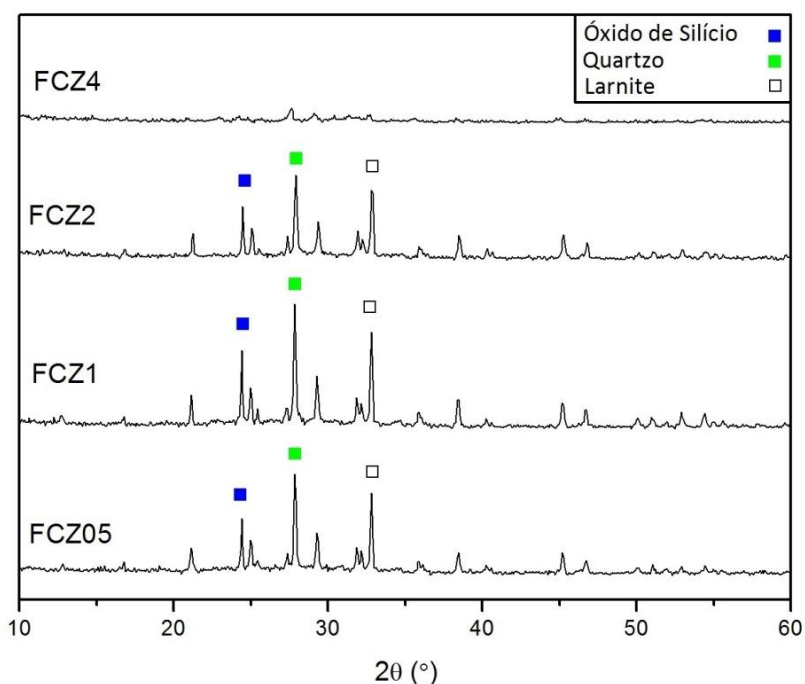


Figura 4.19 Espectros de DRX para os diferentes vitrocerâmicos com adição de zircónia obtidos a 900 °C.

Analisando os resultados dos testes de DRX, verifica-se que as várias adições de zircónia influenciaram muito pouco a formação cristalina, desenvolvendo apenas cristais de óxido de silício, quartzo e larnite. Relativamente ao vitrocerâmico constituído por uma adição de 4% de zircónia revelaram-se apenas mínimas formações cristalinas.

4.1.7.2 Aparência Física

Os quatro vitrocerâmicos produzidos com a adição de zircónia apresentaram todos a mesma estrutura heterogénea específica das amostras testadas anteriormente, apresentando uma fácil fractura. A aparência física destes pode ser visualizada na Figura 4.20.



Figura 4.20 Aparência física de quatro vitrocerâmicos contendo adição de zircónia em 0,5, 1, 2 e 4% (apresentados na figura da esquerda para a direita).

4.1.7.3 Interpretação dos resultados das composições com adição de zircónia

A adição de zircónia à composição inicial não teve o papel esperado de complementar a nucleação do CaF_2 , resultando um vitrocerâmico com uma estrutura heterogénea e com baixa resistência mecânica.

Depois de terem sido testadas diversas modificações à composição inicial das amostras, outro factor teria de ser alterado para se obter um vitrocerâmico de estrutura homogénea. Foi então considerada a possibilidade de alterar alguns pormenores da técnica de produção.

4.1.8 Alteração do peso inicial das composições FC0 e FC3

Nesta fase do trabalho decidiu-se alterar um aspecto da técnica de produção, a quantidade inicial de matérias-primas levadas a fundir. Desta forma, ao contrário de se efectuar uma fusão usando uma mistura de 14,5 g, foi efectuada uma fusão a uma mistura com uma maior massa, ~60 g. Contudo, surgia um problema a este processo, apenas existiam

disponíveis cadinhos de platina para uma carga máxima de 15 g e, para efectuar a fusão de uma maior quantidade tiveram de ser utilizados cadinhos de alumina, existindo alguns disponíveis com uma capacidade de aproximadamente 75 g. Um possível problema com a utilização destes cadinhos é que, a elevada temperatura, o vidro fundido pode corroer a alumina, reagindo com esta, resultando assim uma pequena contaminação da amostra. Assim, para evitar ao máximo tal contaminação, foram efectuadas fusões com um patamar de fusão a 1250 °C.

Tendo isto em conta, foram então investigadas duas composições, a FC0 e a FC3. Foi seleccionada a composição FC0 porque é a composição estequiométrica e a composição base para as restantes amostras estudadas e, foi seleccionada a composição FC3 porque nos resultados anteriormente obtidos verificou-se que existia sempre uma maior produção de cristais de canasite- α ao invés da canasite normal, decidindo-se testar esta composição por ter a mesma composição que o cristal de canasite- α . Neste teste os vidros foram também produzidos em blocos.

4.1.8.1 DTA

Para o teste de DTA utilizou-se pó de vidro com uma granulometria de 33 μm e uma velocidade de aquecimento de 15 °C/min. As curvas obtidas para os vidros FC0 e FC3 apresentam-se na Figura 4.21.

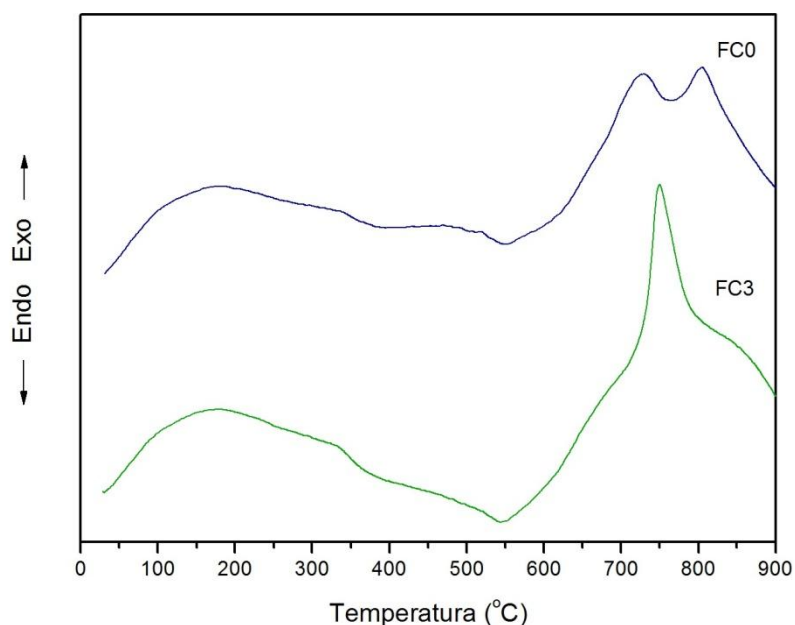


Figura 4.21 Curvas de DTA dos vidros FC0 e FC3.

A amostra FC0 apresentou dois picos de cristalização máxima, um a 728 °C e outro a 805 °C. Quanto à amostra FC3, esta apresentou um pico cristalização máxima a 750 °C.

4.1.8.2 DRX

Inicialmente foram efectuados estudos de DRX aos vidros FC0 e FC3 para verificar o estado de amorficidade destes. Os espectros de DRX para os vidros FC0 e FC3 são apresentados nas Figuras 4.22 e 4.23, respectivamente.

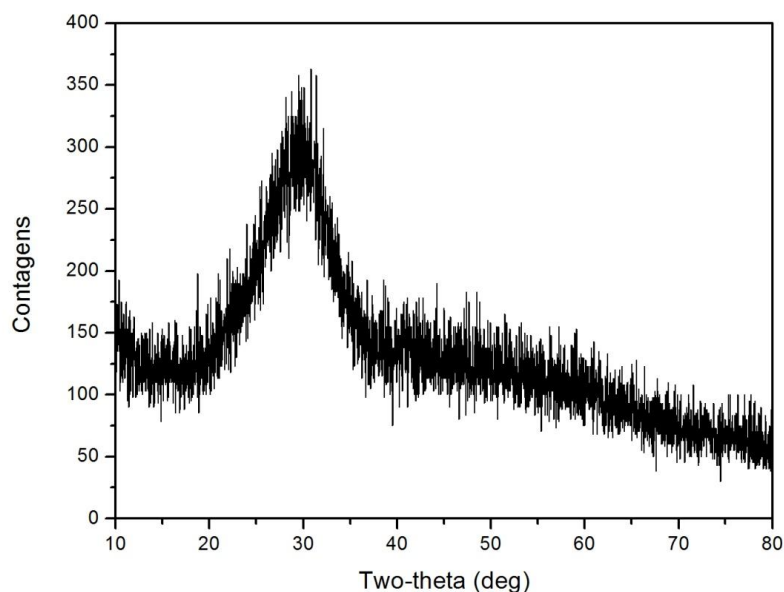


Figura 4.22 Espectro de DRX do vidro FC0.

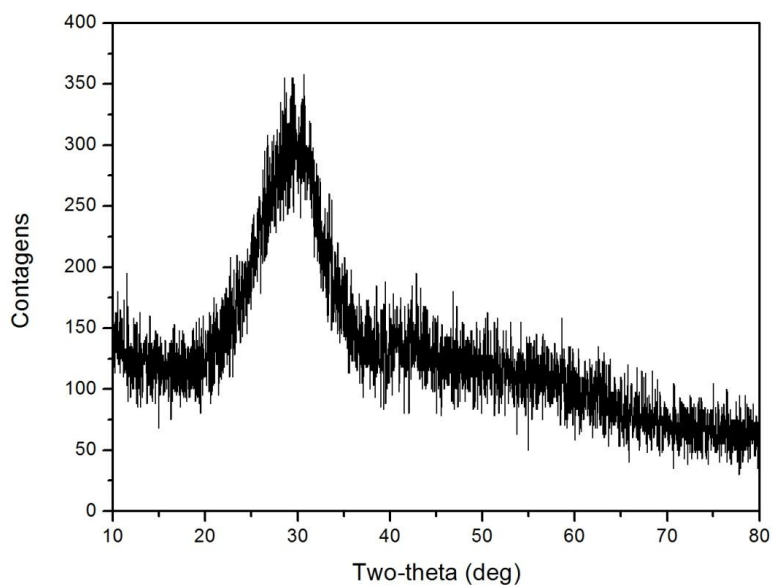


Figura 4.23 Espectro de DRX do vidro FC3.

Observando os espectros de DRX, verifica-se que os vidros produzidos em blocos não apresentam picos de cristalização, revelando uma estrutura amorfa devido à presença de uma “bossa” específica dos materiais amorfos. Caso o vidro não se encontrasse amorfo, isto iria trazer problemas para a ceramização porque já existiriam fases indesejadas que se tinham precipitado durante o processo de fabrico do vidro.

Depois disto, realizaram-se testes de DRX aos vitrocerâmicos FC0 e FC3 obtidos por um tratamento térmico a 5 °C/min, um patamar de nucleação a 550 °C durante 2 horas e um patamar de cristalização a T_p durante 2 horas. Para a temperatura do patamar de cristalização de FC0 foi escolhida a temperatura T_p mais elevada de modo a incluir as fases precipitadas. Os resultados de DRX obtidos para os vitrocerâmicos de FC0 e FC3 são apresentados na Figura 4.24.

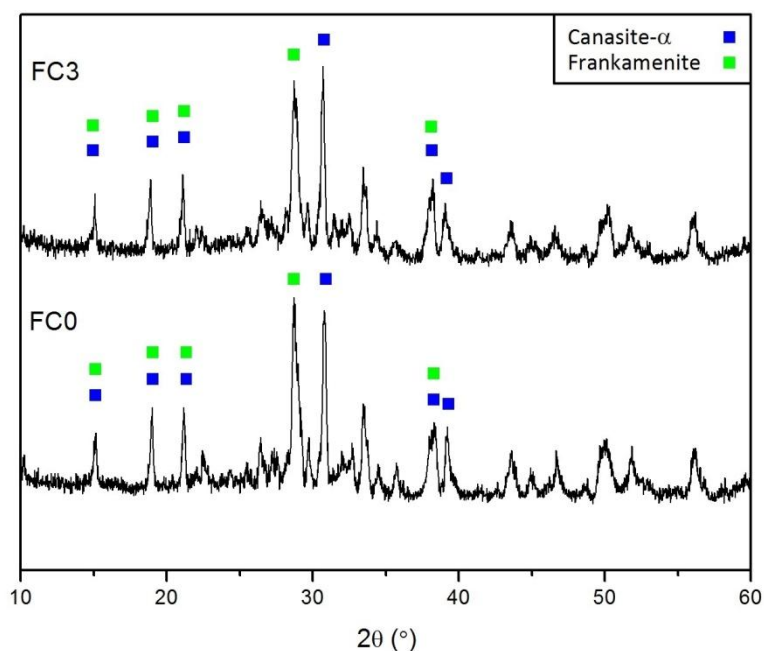


Figura 4.24 Espectro de DRX dos vitrocerâmicos FC0 e FC3.

Os resultados de DRX indicam a formação de canasite- α e frankamenite. Ao contrário dos outros testes, desta vez não foram detectados picos de quartzo ou de outras fases indesejadas. Estes resultados são positivos dado que, a formação de canasite- α demonstra a formação de uma estrutura cristalina de fluorcanasite, não existindo formação de fases indesejadas, apenas frankamenite, uma fase semelhante à fluorcanasite.

Existe a possibilidade dos dois picos de cristalização máxima encontrados na curva de DTA da amostra FC0 corresponderem às fases canasite- α e frankamenite, no entanto, o mesmo não aconteceu com a amostra FC3 que apenas apresentou um pico de cristalização máxima na curva de DTA, entrando em desacordo com a hipótese anterior.

4.1.8.3 Análise microestrutural

Efectuo-se uma observação por microscopia electrónica de varrimento (SEM) aos vitrocerâmicos FC0 e FC3. Estes foram obtidos pelas condições acima referidas. Duas imagens de diferentes zonas do vitrocerâmico FC0 podem ser visualizadas na Figura 4.25 e outras duas zonas do vitrocerâmico FC3 podem ser visualizadas na Figura 4.26.

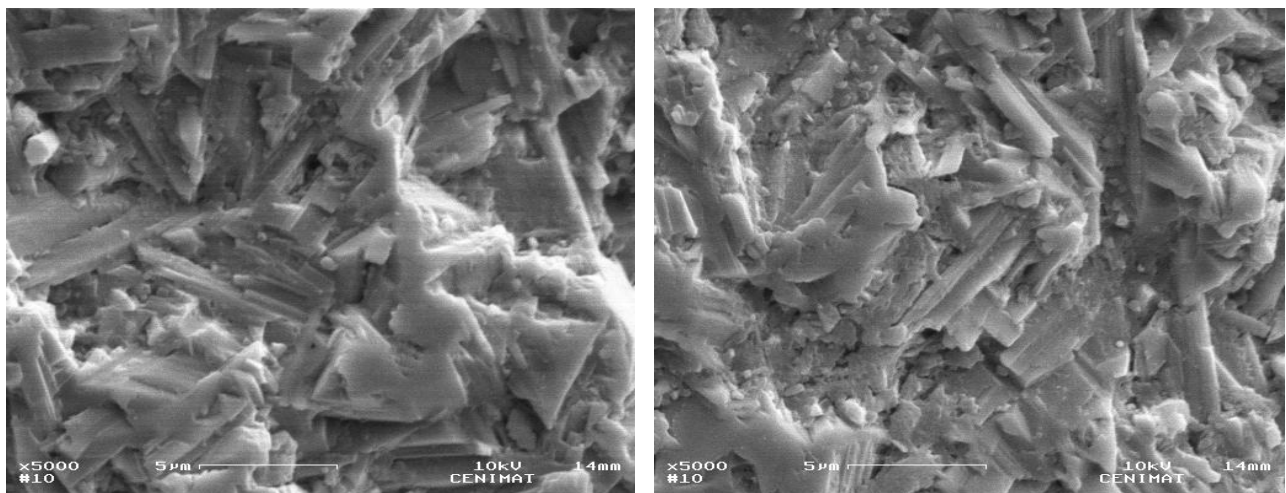


Figura 4.25 Imagens SEM do vitrocerâmico FC0 obtido a T_p .

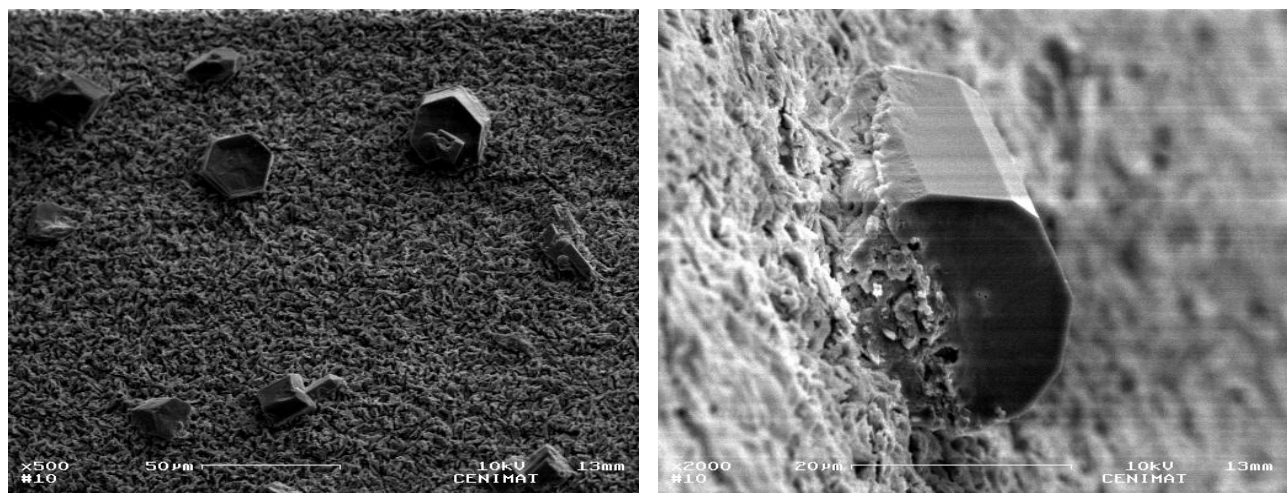


Figura 4.26 Imagens SEM do vitrocerâmico FC3 obtido a T_p .

Na Figura 4.25 é possível visualizar vários cristais em forma de agulhas interligadas que são características dos cristais de fluorcanasite. Por seu lado, na Figura 4.26, apenas são visíveis cristais com formas de prismas hexagonais, sendo possivelmente cristais de quartzo. Comparando estas imagens com as imagens de SEM dos primeiros vitrocerâmicos FC0 produzidos a partir do vidro fundido no cadinho de platina a partir de pequenas quantidades de mistura, nota-se claramente uma melhoria dos aspectos microestruturais da amostra no

sentido em que anteriormente não eram visíveis cristais de fluorcanasite enquanto na microestrutura da Figura 4.25 estão presentes em grande quantidade. Nas primeiras amostras de vitrocerâmicos FC0, os cristais deviam estar numa quantidade inferior e muito dispersos pela matriz vítrea, enquanto nos vitrocerâmicos FC0 preparados segundo a nova metodologia, os cristais existem em concentração maior. Uma explicação alternativa para a não observação de cristais nos primeiros vitrocerâmicos FC0 podia ser que, dada a fraca durabilidade química, os poucos cristais de fluorcanasite existentes teriam sido dissolvidos no ataque com ácido fluorídrico efectuado à amostra para a observação por SEM.

Quanto ao vitrocerâmico FC3, a ausência de cristais de fluorcanasite pode também ser atribuída ao tempo do ataque com ácido fluorídrico na preparação desta amostra para SEM, podendo esta composição ser mais propícia ao desgaste químico que a amostra FC0.

4.1.8.4 Aparência física

Ao analisar a olho nu os vitrocerâmicos FC0 e FC3 obtidos pela metodologia descrita nas secções anteriores é possível verificar que ambos apresentam uma textura cristalina homogénea. Ambos são opacos, não apresentando transparência e oferecem bastante resistência ao tentar quebrá-los manualmente. Isto sugere que a utilização de maiores quantidades de mistura levada a fundir diminui a quantidade de flúor evaporado, dada a menor área exposta de fundido por unidade de massa.

Para além da opacidade e homogeneidade cristalina, na amostra FC3 observavam-se zonas mais densas, com uma cor mais branca e, em certos pontos, estas zonas têm uma forma encurvada. Isto deve-se provavelmente à existência de zonas com densidades diferentes no seio da amostra. A formação de tais zonas seria provavelmente atenuada ou eliminada por utilização de um agitador inserido dentro do cadinho durante a etapa da fusão de modo a distribuir uniformemente o fundido, deixando o vidro homogeneamente denso. Os vitrocerâmicos FC0 e FC3 podem ser visualizados na Figura 4.27.

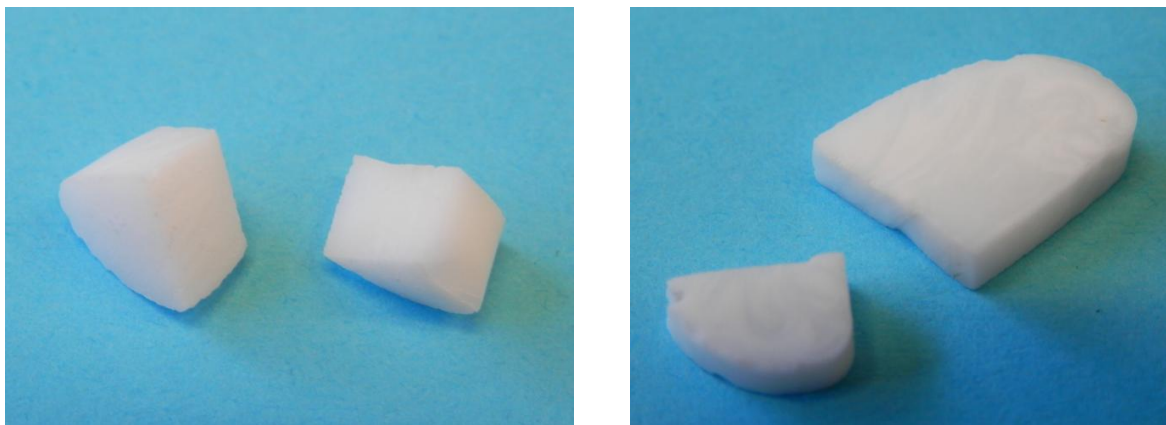


Figura 4.27 Aparência física dos vitrocerâmicos FC0 (à esquerda) e FC3 (à direita) tratados a T_p .

4.1.8.5 Microscópio óptico digital

Para visualizar melhor as zonas mais densas do vitrocerâmico FC3 utilizou-se um microscópio óptico digital, tendo-se obtido as imagens que podem ser visualizadas na Figura 4.28.

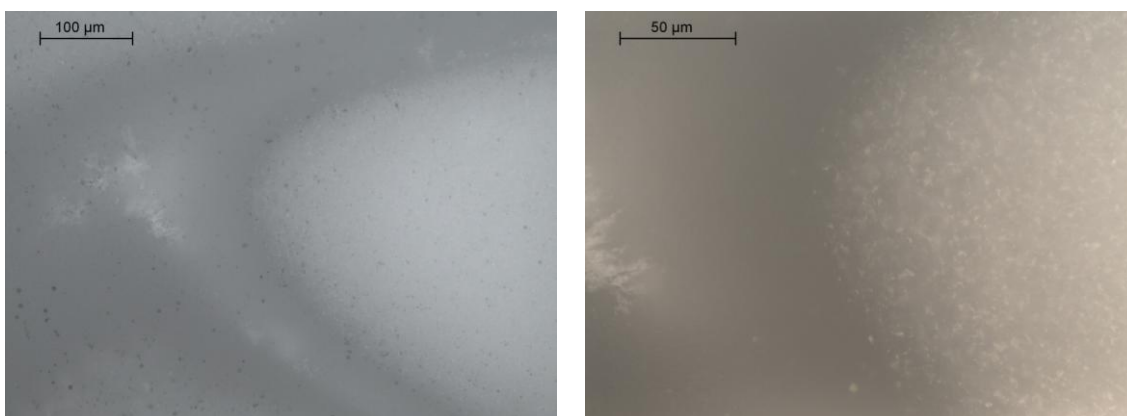


Figura 4.28 Imagens obtidas por microscopia óptica do vitrocerâmico FC3 a diferentes ampliações.

Nas imagens da Figura 4.28 é possível visualizar em pormenor as zonas mais densas do vitrocerâmico FC3, onde são observados vários grupos de possíveis formações cristalinas. Colocam-se duas hipóteses quanto à origem destas formações cristalinas: estas formaram-se apenas no tratamento térmico; ou já existia uma maior concentração de determinados componentes em diferentes zonas do vidro que depois cristalizaram deste modo. A melhor forma de descobrir é analisar o vidro em si.

Para provar se já existiam componentes agrupados em zonas específicas do vidro, foram polidas duas finas lâminas de vidro FC0 e FC3 e observadas ao microscópio óptico com luz transmitida polarizada. As imagens obtidas podem ser visualizadas na Figura 4.29.

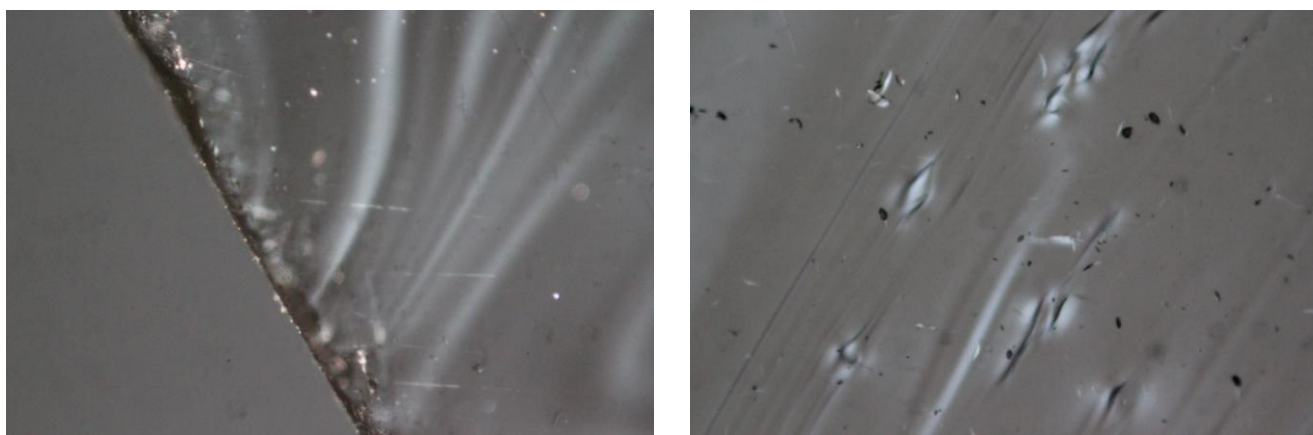


Figura 4.29 Imagens obtidas por microscopia óptica com luz transmitida polarizada de uma lâmina de vidro FC0 (à esquerda) e uma lâmina de vidro FC3 (à direita).

Analisando estas imagens, observam-se em ambos os vidros zonas mais densas, ou seja, os vidros apresentam zonas com maior concentração de certos componentes. Ao contrário também do que se pensava, não foram só observadas zonas mais densas em FC3, como também foram observados em FC0, embora estas zonas sejam mais visíveis no vitrocerâmico FC3.

É possível concluir que as zonas do vitrocerâmico mais opacas não são resultantes apenas do processo de cristalização do vidro, mas sim da heterogeneidade do próprio vidro obtido por fusão. Conclui-se então que, embora o vidro cristalize de um modo homogêneo, o vitrocerâmico apresenta zonas mais concentradas de cristais, características de cristalização heterogênea, devido a localizações específicas de certos elementos durante a formação do vidro. Isto é, o vitrocerâmico apresenta um aspecto homogêneo mas com características de cristalização heterogênea.

Estas zonas de maior densidade também podiam ser zonas já cristalizadas do vidro, embora esta hipótese seja menos viável pois tanto o vidro FC0 como o vidro FC3 mostraram-se amorfos por análise de DRX, o que leva a crer ser mais provável a existência de zonas mais densas do vidro.

4.1.8.6 Interpretação dos resultados das composições FC0 e FC3 com peso inicial alterado

A alteração da quantidade de massa levada a fundir foi fulcral para o sucesso dos resultados. A fusão de óxidos em pequenas quantidades provocava a evaporação rápida do flúor, dada a elevada área exposta por unidade de massa, o que levava a uma cristalização heterogénea do vitrocerâmico. Embora a composição química inicial das composições seja um factor importante para as propriedades finais do vitrocerâmico resultante, tal composição não foi a causa principal do carácter heterogéneo da cristalização no vitrocerâmico.

Uma maneira de se conseguir distribuir uniformemente os óxidos durante a fusão e assim evitar as zonas de maior densidade no vidro, seria através da utilização de um “*stirrer*”, um agitador que mergulharia no fundido contido no cadinho. No entanto, tal equipamento não existe à disposição e a sua utilização poderia eventualmente levar à sua corrosão pelo fundido, com conseqüentes variações composicionais.

Resolvido o principal problema na produção de vitrocerâmicos de fluorcanasite, considerado como a evaporação do flúor, decidiu-se então passar à segunda fase do trabalho, onde foram testadas três composições promissoras de obter bons resultados.

4.2 Segunda Fase

4.2.1 Resumo

Na fase anterior do trabalho foram produzidos vidros por fusão a partir de uma mistura de matérias-primas com uma massa total de 14,5 g mas, concluiu-se ser mais eficaz a fusão de uma mistura com uma massa de 60 g, conseguindo-se assim diminuir a quantidade de flúor evaporado. Nesta segunda fase do trabalho, para diminuir ainda mais a evaporação do flúor, foi utilizada toda a capacidade do cadinho de alumina e preparadas misturas com 70 g. Outros dois aspectos também alterados na técnica de fusão para evitar a evaporação do flúor foi a redução da temperatura de fusão para 1200 °C e a colocação de uma tampa de alumina em cima do cadinho durante a fusão.

Tendo isto em conta, foram estudadas três composições com o objectivo de descobrir qual destas produz o vitrocerâmico com melhores propriedades mecânicas e químicas. Decidiu-se não alterar demasiado as composições para não obter efeitos indesejados como na composição FC1 e assim entender melhor os efeitos provocados por cada componente nos vitrocerâmicos produzidos.

4.2.2 Preparação das composições

Foram preparadas três composições, a estequiométrica e duas divergentes desta, uma com adição de sílica e outra com o rácio entre o sódio e o potássio alterado de forma a aproximar-se de 0,47 pois, é o valor que melhor oferece durabilidade química [25]. As composições iniciais em percentagem molar podem ser visualizadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Composição em percentagem molar das várias amostras.

Amostra	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CaF ₂
FC0	60	15	10	5	10
FCA	61,17	14,56	9,71	4,85	9,71
FCB	60	15	9	6	10

O fundamento de cada composição teve por base os seguintes aspectos:

- **FCO** – Constituída pela composição estequiométrica da fluorcanasite, esta composição foi novamente produzida para testar as alterações causadas pelo facto de se usar uma mistura com o peso inicial de 70 g e para fazer a comparação com as outras duas composições.

- **FCA** – A esta composição foi adicionada 3% de sílica, ou seja, utilizou-se 63% de sílica na composição inicial, sendo recalculados os valores para restabelecer a percentagem molar de um total de 103% para 100%.

- **FCB** – Esta composição foi baseada na alteração do rácio entre o óxido de sódio e o óxido de potássio. Tendo em conta o que foi referido na literatura [25], que um rácio de 0,47 afecta positivamente a durabilidade química, esta composição foi alterada de modo obter um valor próximo deste rácio, mas não muito divergente da composição estequiométrica. Foi então escolhido o rácio de 0,40.

4.2.3 Produção dos vidros

Os vidros foram produzidos por fusão em blocos, sendo produzidos dois blocos de cada composição. Todos os vidros apresentaram transparência e podem ser visualizados na Figura 4.30.



Figura 4.30 Aparência física de seis vidros produzidos (dois por cada composição).

4.2.4 DTA

Para a realização dos ensaios de DTA efectuo-se previamente uma moagem utilizando ambas as amostras de cada vidro com o objectivo de homogeneizar os pós, obtendo-se assim um DTA representativo para cada tipo de vidro. Pormenorizadamente, foram retirados 4 pedaços de cada amostra de vidro, um de cada canto, perfazendo um total de 8, que foram levados a moer até atingirem uma granulometria inferior a 33 μm . As curvas de DTA a 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para os vidros FC0, FCA e FCB podem ser visualizadas na Figura 4.31.

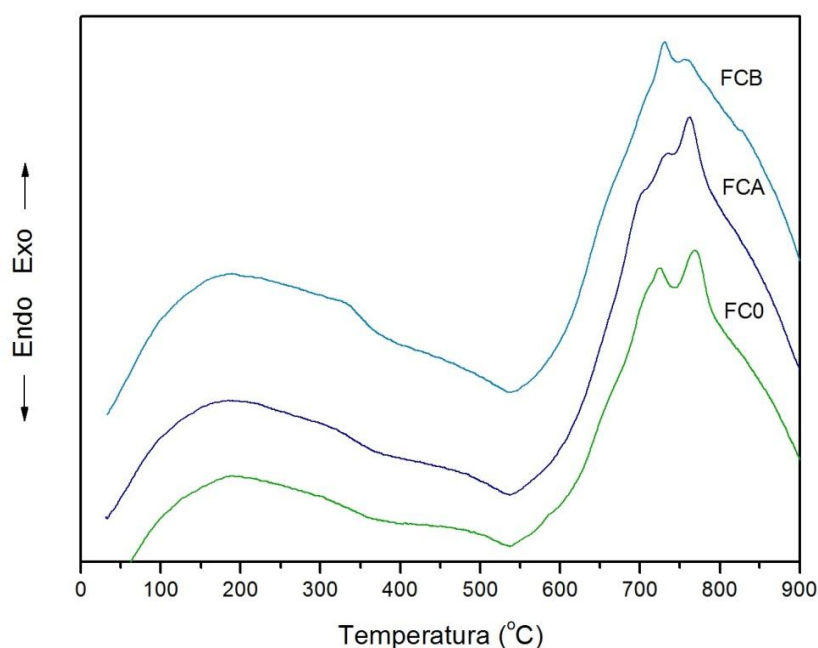


Figura 4.31 Curvas de DTA para os vidros FC0, FCA e FCB.

Através da análise das curvas de DTA foi possível observar pelo menos dois picos de cristalização máxima em cada amostra, no entanto, apenas foi tida em conta para o tratamento térmico a temperatura do pico de maior intensidade, ou seja, para as três diferentes composições vítreas observou-se como temperatura de cristalização máxima: 768 $^{\circ}\text{C}$ para FC0, 762 $^{\circ}\text{C}$ para FCA e 754 $^{\circ}\text{C}$ para FCB.

4.2.5 DRX

Foi efectuada uma análise de DRX aos vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB. Estes foram obtidos por um tratamento térmico a 5 °C/min, um patamar de nucleação a 550 °C durante 2 horas e um patamar de cristalização a T_p durante 2 horas. Os resultados de DRX obtidos para cada vitrocerâmico encontram-se apresentados na Figura 4.32.

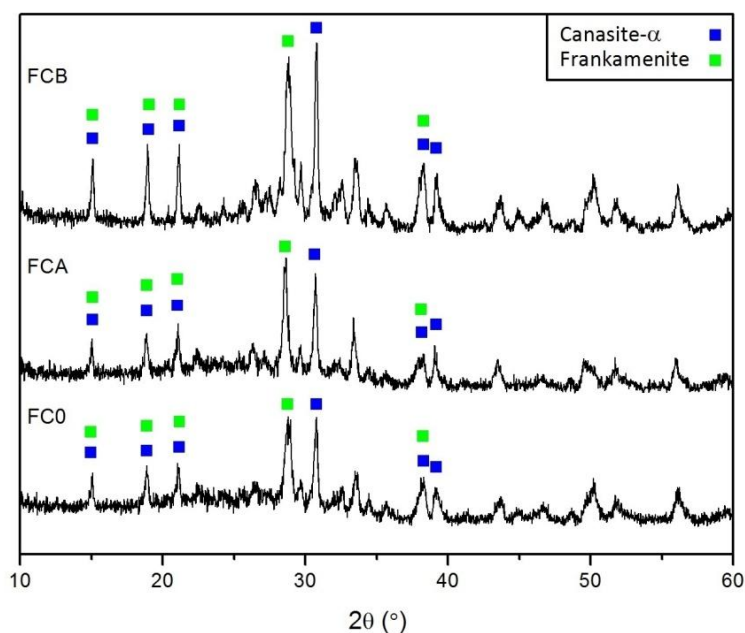


Figura 4.32 Espectros de DRX para os vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB.

Os resultados de DRX indicam a formação de duas fases em todas as amostras, canasite- α e frankamenite. Ambas as fases têm picos muito semelhantes mas é possível distinguir qual delas é a mais predominante pelos picos isolados na zona dos 30°. A intensidade dos picos de difracção correspondentes à canasite- α é superior na amostra FCB relativamente às outras amostras, no entanto, nestas amostras a presença de canasite- α também é bastante evidente.

Existem ainda a possibilidade das fases canasite- α e frankamenite corresponderem aos dois picos visualizados nas curvas de DTA.

4.2.6 Aparência física

Utilizando o tratamento térmico mencionado acima, foram produzidos vitrocerâmicos a partir de cada uma das composições de modo a serem utilizados nos vários testes de caracterização. A aparência física dos vitrocerâmicos pode ser visualizada na Figura 4.33.



Figura 4.33 Aparência física dos três vitrocerâmicos produzidos a partir de FCO, FCA e FCB (da esquerda para a direita) preparados para o teste de resistência à flexão.

Observou-se que todos os vitrocerâmicos apresentaram uma textura homogênea, não havendo formação de diferentes grupos de cristais separados por microfissuras. Porém, as zonas de maior densidade cristalina persistem, visualizando-se algumas zonas mais brancas, principalmente no vitrocerâmico FCB.

4.2.7 Densidade

Foi medida a densidade através do método de Arquimedes dos vidros FC0, FCA e FCB e correspondentes vitrocerâmicos obtidos pelo tratamento térmico relatado nas secções anteriores. Cada valor de densidade apresentado trata-se de uma média de 10 medições realizadas em diferentes amostras. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 4.9 e comparados na Figura 4.34.

Tabela 4.9 Valores de densidade dos vidros e vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB.

Amostra	Densidade do vidro (g/cm ³)	Densidade do vitrocerâmico (g/cm ³)
FC0	2,62	2,61
FCA	2,63	2,57
FCB	2,63	2,59

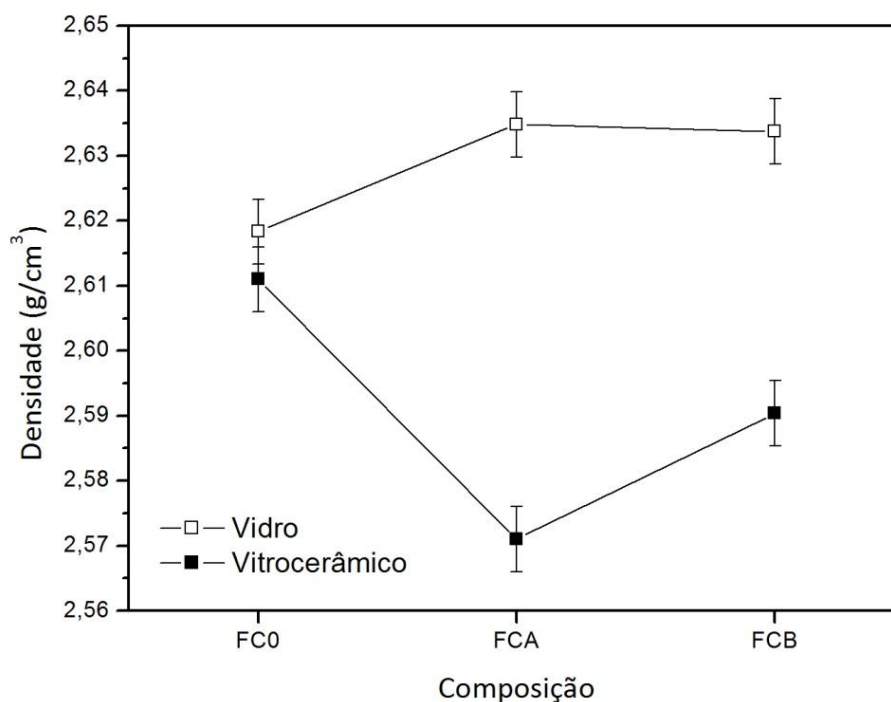


Figura 4.34 Valores de densidade dos vidros e vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB.

Analisando os valores obtidos, verifica-se que nenhum vitrocerâmico superou a densidade dos vidros, embora o vitrocerâmico FC0 tenha quase igualado a densidade do vidro correspondente.

4.2.8 Microdureza Vickers

Foram realizados testes de microdureza Vickers aos vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB obtidos pelo tratamento térmico relatado nas secções anteriores. Cada valor apresentado trata-se de uma média de 10 indentações efectuadas a cada amostra. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 4.10 e comparados na Figura 4.35.

Tabela 4.10 Valores de microdureza Vickers dos vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB.

Amostra	Microdureza Vickers (GPa)
FC0	$5,53 \pm 0,11$
FCA	$5,68 \pm 0,05$
FCB	$5,79 \pm 0,11$

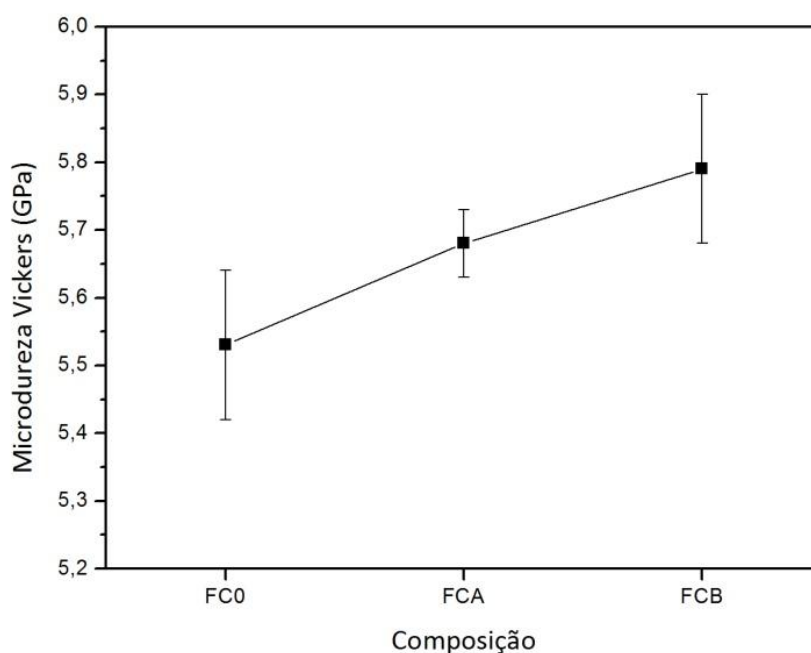


Figura 4.35 Valores de microdureza Vickers dos vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB.

Analisando os resultados, verifica-se uma microdureza Vickers superior para o vitrocerâmico FCB seguido do FCA. No entanto, todas as amostras revelaram valores de microdureza Vickers elevados, próprios de vitrocerâmicos de fluorcanasite.

4.2.9 Resistência à flexão

Foram efectuados testes de resistência à flexão aos vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB obtidos pelo tratamento térmico relatado nas secções anteriores. As amostras em forma de barra utilizadas para o teste de resistência à flexão foram cortadas e polidas ainda no estado vítreo e só depois foram tratadas termicamente. De modo a obter um valor médio foram utilizadas 10 amostras para cada composição. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 4.11 e comparados na Figura 4.36.

Tabela 4.11 Módulo de ruptura dos vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB.

Amostra	Resistência à Flexão (Mpa)
FC0	117 ± 21
FCA	140 ± 21
FCB	37 ± 15

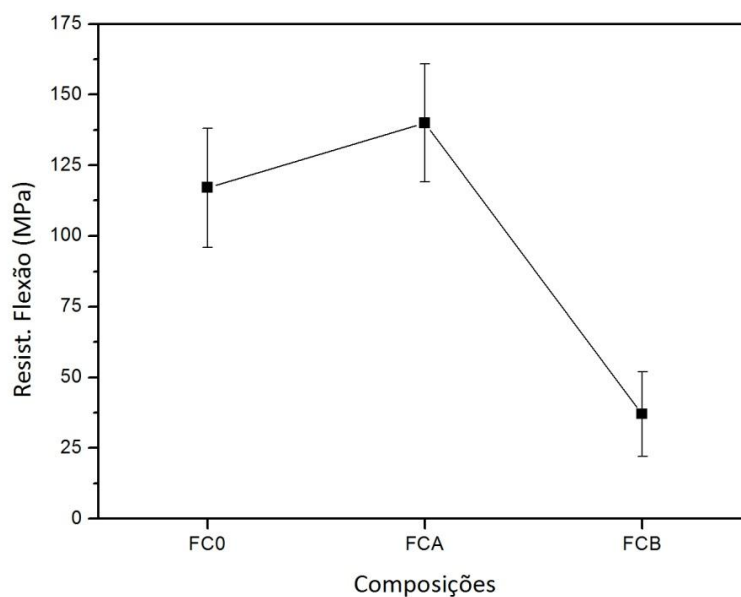


Figura 4.36: Módulo de ruptura dos vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB.

Os testes de resistência à flexão revelaram o vitrocerâmico FCA como o mais resistente, com um valor próximo do vitrocerâmico FC0. Quanto ao vitrocerâmico FCB, este revelou uma resistência à flexão bastante inferior, apresentando fractura em zonas específicas. Considera-se que tal facto deve-se provavelmente às diferentes zonas de densidade observadas na sua aparência física.

4.2.10 Durabilidade química

Foram efectuados testes de durabilidade química aos vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB obtidos pelo tratamento térmico mencionado nas secções anteriores. Foram utilizadas 10 amostras de cada composição de forma a calcular um valor médio da durabilidade química. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 4.12 e comparados na Figura 4.37.

Tabela 4.12 Durabilidade dos vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB.

Amostra	Durabilidade química ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
FC0	2045 ± 223
FCA	1671 ± 117
FCB	2200 ± 357

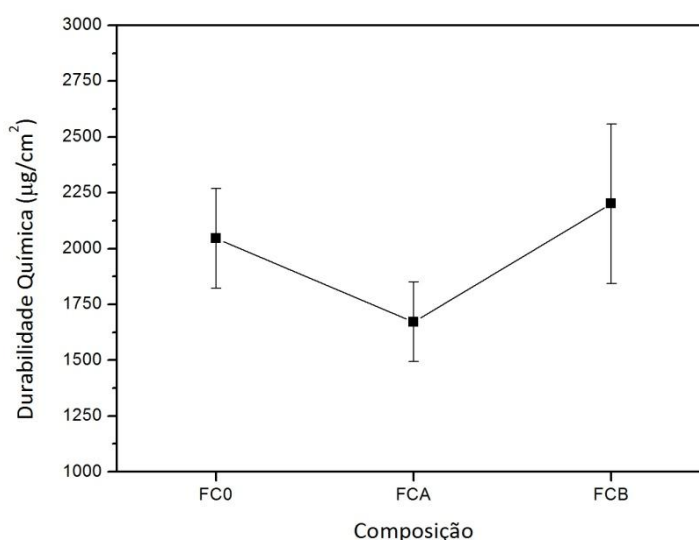


Figura 4.37 Durabilidade dos vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB.

Na interpretação dos resultados de durabilidade química é importante salientar que, quanto menor for o valor obtido, melhor é a durabilidade do material, ou seja, menor foi a perda de massa por unidade de área. Deste modo, verifica-se que o vitrocerâmico FCA foi o mais resistente ao ataque químico do ácido acético e o vitrocerâmico FC0 apresentou um valor de durabilidade química intermédio aos outros dois. Quanto ao vitrocerâmico FCB, este apresentou o pior valor, ao contrário do esperado dado que, a sua composição foi especificamente preparada para melhorar a durabilidade química. Comparando estes resultados com o valor de durabilidade química do vitrocerâmico FC0 produzido na primeira fase do trabalho ($4416 \pm 764 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), estes apresentaram uma melhor durabilidade química com aproximadamente metade do valor.

4.2.11 Interpretação e comparação dos resultados obtidos

O aumento da quantidade de vidro produzido por fusão demonstrou ser um factor essencial na produção de vitrocerâmicos à base de fluorcanasite, evitando a perda de flúor por diminuição da percentagem de área do fundido exposta à atmosfera e, melhorando assim as propriedades dos vitrocerâmicos sintetizados por se alcançar uma melhor ceramização devido ao efeito nucleante do CaF_2 .

Considerando globalmente os resultados obtidos na segunda fase do trabalho é possível afirmar que ambas as amostras FCA e FCB apresentaram boas propriedades em diferentes testes, enquanto a composição FC0 apresentou normalmente resultados intermédios a estes. O vitrocerâmico FCA apresentou os melhores valores de resistência à flexão e de durabilidade química e o vitrocerâmico FCB apresentou os melhores valores de microdureza Vickers.

Foram analisados os resultados obtidos noutros estudos e comparados com os resultados deste trabalho, podendo observar-se na tabela 4.13 os valores para as diferentes propriedades.

Tabela 4.13: Tabela comparativa de valores de microdureza Vickers, resistência à flexão, durabilidade química e densidade para diferentes vitrocerâmicos com interesse em restauração dentária [3,18,25,26].

Vitrocerâmico	Microdureza Vickers (GPa)	Resistência à Flexão (MPa)	Durabilidade química ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Densidade (g/cm^3)
FC0	5,53 ± 0,11	117 ± 21	2045 ± 223	2,61
FCA	5,68 ± 0,05	140 ± 21	1671 ± 117	2,57
FCB	5,79 ± 0,11	37 ± 15	2200 ± 357	2,59
S81 (2+2)	4,35 ± 0,28	99 ± 11	2565 ± 507	-
S81 (2+4)	4,76 ± 0,26	170 ± 24	1377 ± 299	-
S82 (2+2)	5,16 ± 0,24	250 ± 26	722 ± 177	-
S82 (2+4)	5,20 ± 0,14	228 ± 30	1308 ± 290	-
MA-K ⁶ /Na ⁹	-	-	1284 ± 50	-
MA-K ⁷ /Na ⁸	-	-	22 ± 11	-
CAN2	-	282 ± 31	-	-
DICOR	-	90 ± 13	-	-
e.max CAD	5,94 ± 0,19	266 ± 37	37,4 ± 25,2	-
CN	-	-	-	2,59
CK	-	-	-	2,55

Na comparação utilizaram-se os resultados publicados em vários artigos referentes a vitrocerâmicos de fluorcanasite [3,18,25,26] e de dissilicato de lítio [3,26]. Nestes trabalhos, os vitrocerâmicos de fluorcanasite estudados foram designados de: S81 e S82, tratados com patamar de nucleação de 2 horas e patamar de cristalização a variar entre 2 e 4 horas [3]; MA-K⁶/Na⁹ e MA-K⁷/Na⁸, com alterações a nível do rácio entre sódio e potássio [18]; CAN2, com uma adição de 2% em Al₂O₃ [26]; e o CN e CK, com composições K₂Na₄Ca₅Si₁₂O₃₀F₄ (composição estequiométrica) e K₄Na₂Ca₅Si₁₂O₃₀F₄ (igual à composição FC2), respectivamente [25]. Os vitrocerâmicos de dissilicato de lítio utilizados como referência foram: o IPS e.max CAD [3] e o Dicor [26].

Comparando os resultados, temos como principal vantagem a realçar nos vitrocerâmicos sintetizados neste trabalho o elevado valor da microdureza Vickers, as amostras FC0, FCA e FCB superaram os valores dos vitrocerâmicos de fluorcanasite produzidos no artigo mais recente de composições à base de fluorcanasite [3]. Quanto aos valores da resistência à flexão, os vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB apresentaram valores intermédios comparativamente aos relatados na literatura, superando os valores de alguns vitrocerâmicos já estudados mas não alcançando os melhores valores. Os valores de densidade para os vitrocerâmicos analisados neste estudo embora sejam inferiores e em alguns casos iguais aos valores de densidade dos vidros que lhes deram origem, são ligeiramente superiores aos dos vitrocerâmicos das composições CN e CK [25]. Quanto ao principal objectivo, a melhoria da durabilidade química, relativamente a vitrocerâmicos de fluorcanasite já reportados na literatura, verificou-se que a durabilidade química dos vitrocerâmicos produzidos não superou a dos vitrocerâmicos já utilizados comercialmente de dissilicato de lítio, mas superou os valores obtidos para alguns vitrocerâmicos à base de fluorcanasite investigados por outros autores [3].

Pode-se concluir que, embora os vitrocerâmicos FC0, FCA e FCB desenvolvidos no presente estudo não apresentem uma durabilidade química superior à maioria dos vitrocerâmicos de fluorcanasite investigados até à data e já reportados em literatura, estes apresentam valores de determinadas propriedades mecânicas, nomeadamente os de microdureza Vickers, superiores aos publicados, indicando tratar-se de materiais com propriedades muito satisfatórias do ponto de vista da resistência à abrasão. Conclui-se portanto que os vitrocerâmicos produzidos apresentam potencial para serem utilizados em restaurações dentárias.

Capítulo 5

Conclusão

5.1 Conclusão

Durante o estudo de vitrocerâmicos de fluorcanasite várias conclusões podem ser retiradas. Na primeira fase do estudo, em que diferentes alterações de composição foram estudadas, cada uma provocando diferentes efeitos nas propriedades dos vitrocerâmicos produzidos, verificou-se que quando efectuadas demasiadas alterações simultâneas na composição inicial (estequiométrica), os resultados não eram os melhores. Quanto à metodologia de produção dos vitrocerâmicos, esta teve que ser alterada para alcançar melhores resultados, constatando-se que o tratamento térmico mais adequado era a *dois passos* pois, proporcionava uma melhor ceramização do material, sendo que a temperatura do patamar de nucleação que mais influenciava a nucleação do material era a 550 °C e a temperatura do patamar de cristalização que produzia mais cristais era a T_p , à qual correspondia um aumento da intensidade dos picos de DRX da fluorcanasite. No entanto, verificou-se que a alteração mais importante no ponto de vista do procedimento experimental foi a da quantidade de massa levada a fundir. Quando quantidades baixas de matérias-primas eram fundidas, a perda percentual de flúor era superior, o que fazia com que o vidro cristalizasse de uma forma heterogénea devido à falta da acção nucleante do CaF_2 . Consequentemente, surgiam muitos cristais de quartzo (SiO_2) que, devido a ter um coeficiente de expansão térmica diferente das outras fases cristalinas e do vidro residual, causava a formação de microfissuras no interior do vitrocerâmico, apresentando este um aspecto

heterogéneo e resultando num material facilmente quebradiço. Depois de aumentada a quantidade de massa levada à fusão, o problema foi resolvido e o vitrocerâmico produzido já apresentava uma textura cristalina homogénea.

Na segunda fase do trabalho foram estudadas três composições utilizando então a nova metodologia de produção. Os três vitrocerâmicos sintetizados apresentaram boas propriedades mecânicas e químicas. A composição FCA correspondeu à melhor resistência à flexão e à melhor durabilidade química, e a composição FCB correspondeu à melhor microdureza Vickers. Fazendo uma comparação entre as propriedades exibidas pelos vitrocerâmicos de fluorcanasite produzidos neste estudo e as dos estudados por outros autores, verifica-se que os valores das propriedades podem ser considerados relativamente semelhantes. Quanto ao objectivo principal deste trabalho, que consistia em melhorar a durabilidade química, esta foi incrementada ao longo do estudo, atingindo-se no vitrocerâmico FCA um valor considerado promissor, isto é, que com futuros estudos poderá ser melhorado. Conclui-se por fim que, os vitrocerâmicos sintetizados nesta fase do trabalho apresentam potencial para serem utilizados em restaurações dentárias.

5.2 Perspectivas futuras

Num estudo futuro deveria ser alterado o método de fusão, utilizando-se um forno contendo uma peça refractária rotativa que, mergulhando no cadinho, homogeneizaria o fundido. Esta peça rotativa distribuiria uniformemente o fundido, evitando as diferentes zonas de densidade nos vidros. A quantidade de vidro produzido pode também ser alterada, aumentando ainda mais a quantidade de matérias-primas levadas a fundir e subsequentemente testar os efeitos desta alteração nas propriedades do vitrocerâmico. Contudo, tais alterações são totalmente dependentes das facilidades laboratoriais, nomeadamente do tipo de fornos de alta temperatura e das capacidades dos cadinhos existentes. Relativamente às composições estudadas, poderiam ser futuramente exploradas as composições FCA e FCB, alterando a composição química de uma forma gradual de modo a investigar como se alteravam as propriedades do vitrocerâmico. Um outro estudo que podia ser efectuado seria o de aliar as melhores propriedades das composições FCA e FCB, possivelmente juntando as alterações da composição de cada uma destas numa única composição.

Uma vez identificado do ponto de vista de composição, processo de fusão e ceramização, um vitrocerâmico de fluorcanasite com qualidades ótimas, podia ser explorado um outro tipo de estudo, consistindo num processo de tratamento e/ou alteração da composição de modo a alcançar-se diferentes tonalidades do material, semelhantes às dos dentes naturais.

Existem imensos parâmetros que podem ser alterados na produção de vitrocerâmicos, no entanto, espera-se que este estudo contribua para identificar o efeito de alguns deles, ajudando de certo modo a continuação da investigação e do desenvolvimento de vitrocerâmicos à base de fluorcanasite.

Bibliografia

- [1] Ferracane J. L., *“Materials in Dentistry, Principles and Applications”*, 2º ed. Lippincott Williams & Wilkins, 2001.
- [2] El-Meliegy E., Van Noort R., *“Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications”*, Springer, 2012.
- [3] Pollington S., Van Noort R., *“Manufacture, characterization and properties of novel fluorocanase glass-ceramics”*, J. Dentistry, 40 (2012) 1006-1017.
- [4] Bourhis E. L., *“Glass: Mechanics and Technology”*, WILEY-VHC, 2008.
- [5] Messler R. W., Messler Jr. R. W., *“The Essence of Materials for Engineers”*, Jones & Bartlett Learning, LLC, 2011.
- [6] Richardson E., *“Is glass a mineral,” e-education.psu.edu*. The Pennsylvania State University, 2011.
- [7] Fernandes M. H. F. V., *“Introdução à Ciência e Tecnologia do Vidro”*, Universidade Aberta, 1999.
- [8] Shelby J. E., *“Introduction to Glass Science and Technology”*, 2º ed. The Royal Society of Chemistry, 2005.
- [9] Santos R. M. L., *“Vidros Cerâmicos Nanocristalinos Transparentes”*, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, 2008.
- [10] Cadioli L. P., Baitelo L. G., *“Materiais Cerâmicos: Um estudo sobre vitrocerâmico”*, Revista de Ciências Exatas e Tecnologia, Vol. IV, nº 4, 2009.
- [11] Daguano J. K. M. F., *“Biovidros e vitrocerâmicos bioativos do sistema $3CaO.P_2O_5-SiO_2-MgO$ para aplicações biomédicas: processamento e caracterizações estruturais, mecânicas e biológicas”*, Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2011.
- [12] Barret S., Baratz R. S., *“How Dental Restoration Materials Compare”*, quackwatch.org. American Dental Association, 2002.

- [13] Antonson S. A., Norling B. K., *"Phillips' Science of Dental Materials"*, Elsevier, 2003.
- [14] Helvey G., *"A History of Dental Ceramics"*, AEGIS Communications, Vol. 31, Issue 4, 2010.
- [15] Larsen D., *"Silicones 1. Silicate Structures"*, chemwiki.ucdavis.edu. UC Davis, 2010.
- [16] *"Mineral Properties"*, iupui.edu. IUPUI Department of Earth Sciences, 2013.
- [17] Khomyakov A. P., Nechelyustov G. N., *"Fluorcanasite, $K_3Na_3Ca_5Si_{12}O_{30}(F,OH)_4H_2O$, a New Mineral Species from the Khibiny Alkaline Pluton, Kola Peninsula, Russia, and New Data on Canasite"*, *Geology of Ore Deposits*, Vol. 51, No 8, ISSN 1075-7015, 2009.
- [18] Beall G. H., *"Method of making alkali metal, calcium fluorosilicate glass-ceramic articles"*, United States Patent 4,397,670; 1983.
- [19] Anusavice K. J., Zhang N. Z., *"Effect of nucleation temperature on toughness and flexure strength of canasite glass-ceramics"*, *Journal of Dental Research*, 75:395, 1996.
- [20] Anusavice K. J., Zhang N. Z., *"Chemical durability of Dicor and fluorocanasite-based glass-ceramics"*, *Journal of Dental Research*, 77:1553-9, 1998.
- [21] Johnson A., Shareef M. Y., Van Noort R., Walsh J. M., *"Effect of furnace type and ceramming heat treatment conditions on biaxial flexural strength of a canasite glass-ceramic"*, *Dental Materials*, 16:280-4, 2000.
- [22] Johnson A., Shareef M. Y., Walsh J. M., Hatton P. V., *"The effect of casting conditions on the biaxial flexural strength of glass-ceramic materials"*, *Dental Materials*, 14:412-6, 1998.
- [23] Anusavice K. J., Zhang N. Z., *"Clinical durability of fluorocanasite based glass-ceramics"*, *Journal of Dental Research*, Vol. 76, 1443, 1997.
- [24] Bakel A. J., Nole M. K., *"Corrosion mechanisms of a bioceramic"*, Argonne National Laboratory, Chemical Technology Division, 2001.
- [25] Stokes C. W., Van Noort R., Hand R. J. *"Investigation of the chemical solubility of mixed-alkali fluorocanasite forming glasses"*, *J. Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 142-149.

- [26] Zhang N., Anusavice K. J., *"Effect of Alumina on the Strength, Fracture Toughness, and Crystal Structure of Fluorcanasite Glass-Ceramics"*, J. Am. Ceram. Soc., 82 (9) 2509-13, 1999.
- [27] Omar A. A., Hamzawy E. M. A., Farag M. M., *"Crystallization of fluorcanasite-fluorrichterite glasses"*, Ceramics International, 35 (2009) 301-307.
- [28] Davis M. J., Mitra I., *"Crystallization Measurements Using DTA Methods: Applications to Zerodur"*, J. Am. Ceram. Soc., 86 (9) 1540-46, 2003.
- [29] Holand W., Apel E., *"Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass-ceramics"*, J. Non-Crystalline Solids, 352 (2006) 4041-4050.
- [30] Bubb N. L., Wood D. J., *"Reduction of the solubility of fluorcanasite based glass ceramics by additions of SiO₂ and AlPO₄"*, Glass Technology, Vol. 45, 91-3, 2004.
- [31] Likitvanichkul S., Lacourse W. C., *"Effect of fluorine content on crystallization of canasite glass-ceramics"*, Journal of Materials Science, 30:6151-5, 1995.
- [32] Mathers G., *"Hardness Testing"*, twi.co.uk. TWI, 2013.
- [33] Tanaka R., *"Pyramidal diamond anvil impactor on a Vickers hardness tester"*, Photograph, 2012.
- [34] Kopeliovich D., *"Flexural strength tests of ceramics"*, substech.com. Substech, 2012.

Microdureza Vickers

No teste de microdureza Vickers um indentador de diamante é forçado contra a superfície de uma amostra sob uma determinada carga, provocando uma impressão na superfície desta, ou seja, uma indentação. O indentador tem uma geometria piramidal de base quadrada e as suas faces fazem um ângulo de 136° entre si [32]. Uma imagem ampliada deste pode ser visualizada na Figura A.1.



Figura A.1 Imagem ampliada de um indentador. Adaptado de [33].

Após a aplicação da carga é utilizado um microscópio óptico que se encontra acoplado ao equipamento para efectuar a medição da distância das diagonais (d_1) e (d_2) da impressão, sendo depois calculado um valor médio das duas diagonais (d) e calculada a área da superfície resultante da indentação [32]. Uma imagem representativa do processo de indentação é apresentada na Figura A.2.

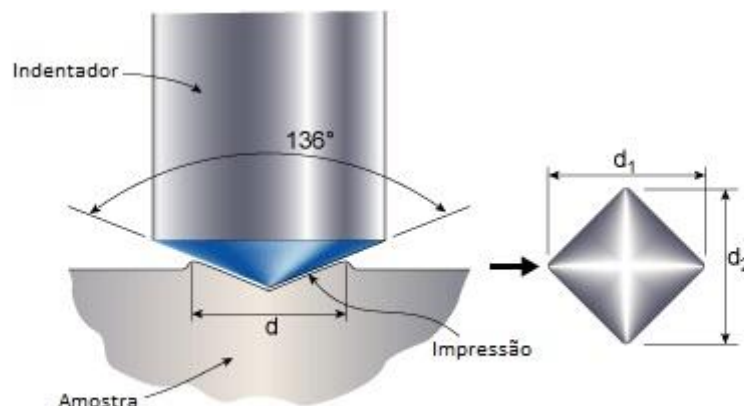


Figura A.2 Imagem esquemática de uma indentação. Adaptado de [32].

Para efectuar o cálculo da área da superfície resultante da indentação utiliza-se a Equação A.1.

$$A = \frac{d^2}{2 \sin(136^\circ/2)} \quad \text{Equação A.1}$$

Através do valor da área é possível obter o valor da microdureza Vickers HV (kgf/mm²) efectuando o rácio entre a carga aplicada e a área (F/A). Este valor é facilmente convertido para GPa multiplicando por 0,009807 [32].

Resistência à flexão

O teste de resistência à flexão pode ser efectuado com 3 pontos de carga ou 4 pontos de carga e a provetes redondos ou rectangulares. Neste trabalho foi utilizado o teste de resistência à flexão efectuado em 4 pontos utilizando provetes rectangulares.

Este teste baseia-se em colocar um provete rectangular sobre dois apoios de suporte distanciados por um comprimento (L) e aplicar uma força de flexão (P) no meio do provete através de dois apoios de carga distanciados entre si por uma distância igual a metade da distância dos apoios de suporte. Um parâmetro importante é a distância entre os apoios de suporte e de carga (a), necessário para o cálculo da resistência à flexão [34]. Um esquema do sistema é apresentado na Figura B.1.

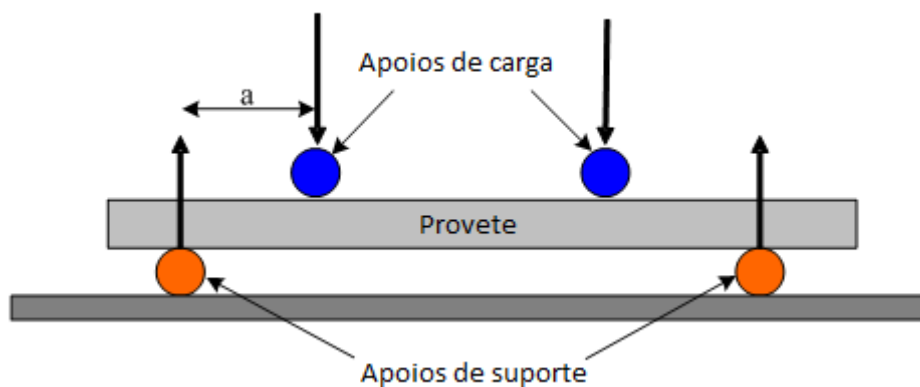


Figura B.1 Imagem esquemática do teste de resistência à flexão com 4 pontos. Adaptado de [34].

A força é aplicada pelos apoios de carga partindo de um valor inicial igual a zero e aumentando até à ruptura do provete. Deste teste é obtido um valor da carga aplicada em função do deslocamento dos apoios de carga. Utilizando o valor da carga de ruptura e os valores das dimensões do provete (largura (b) e altura (h)) pode ser calculado o módulo de ruptura em MPa pela Equação B.1 [34].

$$\sigma = \frac{3 \times F \times a}{b \times h^2}$$

Equação B.1