



Roque Gonçalo Saldanha Soares

Licenciatura em Engenharia Biomédica

**Desenvolvimento de um Biomaterial
Cerâmico Baseado no Sistema
 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ para Restauração Dentária**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Biomédica

Orientador: Prof. Dr. Regina Monteiro, PhD, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário António Basto Forjaz Secca
Arguente: Prof. Doutora Maria Helena Figueira Vaz Fernandes
Vogal: Prof. Doutora Regina da Conceição Corredeira Monteiro



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Junho de 2012



UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Desenvolvimento de um Biomaterial Cerâmico
Baseado no Sistema $Li_2O - SiO_2$ para Restauração
Dentária

Roque Gonçalo Saldanha Soares

Lisboa, 2012

Desenvolvimento de um Biomaterial Cerâmico Baseado no
Sistema $Li_2O - SiO_2$ para Restauração Dentária

Orientador: Prof. Dr.^a Regina Monteiro

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de
Lisboa para complementar os requerimentos para a obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Biomédica.

Departamento de Física

Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa

Junho de 2012

Copyright

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e 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.

Agradecimentos

Ao longo deste trabalho de investigação, tive o apoio de pessoas que merecem toda a minha gratidão pelo contributo activo no trabalho ou pela estabilidade emocional proporcionada.

O meu primeiro e maior reconhecimento vai para a Professora Regina Monteiro por quem desenvolvi uma enorme admiração e respeito. Não se limitando a orientar uma dissertação, instaurou em mim uma enorme motivação e contagiou-me com valores científicos. Alargando amplamente os meus horizontes no contexto da investigação. O seu apoio específico contribuiu em larga escala para a qualidade do projecto.

Agradeço, de igual forma à minha colega de Laboratório Andreia Lopes, pela sua constante disponibilidade, sugestões, críticas e acima de tudo amizade, que foram determinantes para a qualidade do meu trabalho.

Quero mostrar a minha gratidão para com a Professora Margarida Lima, pelo apoio prestado no decorrer da investigação, nomeadamente na realização e interpretação de ensaios de DRX. Não poderia deixar de agradecer também ao Professor João Pedro Veiga pelo auxílio prestado nos ensaios de FRX, ao Professor Rui Silva nas análises SEM e ao Engenheiro João Canejo nos ensaios de resistência à flexão.

Gostaria de agradecer a todos os meus amigos, não só aos de longa data, mas também aos que me acompanharam durante todo o percurso académico, pelo espírito de entajuda e companheirismo nos melhores e piores momentos, pelos quais também acabei por desenvolver enormes laços de amizade que de certeza perdurarão para toda a vida: Teresa, Bia, Luís, Igor Ramos, Raquel, Diogo Carvalho, Daniela Grácio, Mariana, Ricardo, Igor Santos, Gonçalo, Diogo Tendeiro e Daniela Moniz.

Por fim, mas não por último, quero agradecer aos meus pais, ao meu irmão, à minha cunhada e aos novos membros da família, as minhas sobrinhas, por todo o incentivo, carinho e alegrias, que me deram para que eu pudesse concluir o curso. Mas acima de tudo, quero agradecer à minha querida mãe, a D. Otilia, a quem dedico este trabalho, por toda a sua dedicação prestada

nos meus momentos mais difíceis.

A todos um muito Obrigado!

Resumo

Nos últimos anos, têm vindo a ser desenvolvidos vários materiais cerâmicos com excelentes propriedades mecânicas, químicas e estéticas, com vista à substituição das tradicionais restaurações metalo-cerâmicas. Alguns desses materiais são os vidros cerâmicos baseados no sistema $Li_2O - SiO_2$.

O principal objectivo deste trabalho foi a produção de vidros cerâmicos baseados no sistema $Li_2O - SiO_2$ pela via da tecnologia de pós, em que os pós de vidro, preparados por moagem de fritas vítreas obtidas por fusão e arrefecimento rápido, eram submetidos a um processo de sinterização e cristalização formando então o vidro cerâmico.

Durante as diferentes etapas do procedimento experimental foram utilizadas várias técnicas de caracterização, tais como análise térmica diferencial para determinar as temperaturas correspondentes a modificações estruturais no vidro, difracção de raios-X para identificar as fases cristalinas presentes nos materiais sintetizados e microscopia electrónica de varrimento para investigar a microestrutura dos vidros cerâmicos resultantes. Foram desenvolvidos vidros cerâmicos com diferentes composições, diferindo essencialmente pela razão SiO_2/Li_2O . Os vidros cerâmicos desenvolvidos foram também caracterizados em termos das suas propriedades físicas e térmicas (densidade e coeficiente de expansão térmica linear), propriedades mecânicas (resistência à flexão e microdureza) e durabilidade química.

Os resultados demonstraram a possibilidade de obter um vidro cerâmico com propriedades satisfatórias para aplicação em restauração dentária. Contudo, tais propriedades poderão ainda ser melhoradas em resultado de futura investigação.

Palavras-chave: Vidros cerâmicos; Dissilicato de lítio; Cristalização; Sinterização; Restauração dentária; Microestrutura; Propriedades mecânicas.

Abstract

In recent years, several ceramic materials with excellent mechanical, chemical and aesthetic properties have been developed, in order to replace the traditional porcelain fused to metal restorations. Some of these materials are glass-ceramics based on the system $Li_2O - SiO_2$.

The main objective of this work was the production of glass-ceramics based on the $Li_2O - SiO_2$ system through a powder technology route, in which glass powders, prepared by ball milling of glass frits obtained by melting and quenching, were subjected to a process of sintering and crystallization, then forming the glass-ceramic.

During the different steps of the experimental procedure several techniques of characterization were used, such as differential thermal analysis to determine the temperatures corresponding to structural changes in the glass, X-ray diffraction to identify the crystalline phases present in the synthesized materials and scanning electron microscopy to investigate the microstructure of the resulting glass-ceramics.

Glass-ceramics with different compositions were developed, differing mainly in the SiO_2/Li_2O ratio. These were also characterized in terms of their physical and thermal properties (density and coefficient of thermal expansion), mechanical properties (bending strength and microhardness) and chemical durability.

The results demonstrated the possibility of obtaining a glass-ceramic with satisfactory properties for use in dental restoration. However, such properties might be further improved as a result of future research.

Keywords: Glass-ceramics; Lithium disilicate; Crystallization; Sintering; Dental restoration; Microstructure; Mechanical properties.

Conteúdo

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Conteúdo	xi
Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xix
Lista de Abreviaturas	xxi
1 Enquadramento e Objectivos	1
2 Fundamento Teórico	3
2.1 Materiais amorfos e cristalinos	3
2.1.1 Vidros	4
2.1.2 Vidros cerâmicos	5
2.2 Mecanismo de cristalização	6
2.2.1 Nucleação	7
2.2.1.1 Nucleação homogénea	8
2.2.1.2 Nucleação heterogénea	10
2.2.2 Crescimento e cinética de cristalização	12
2.2.3 Cristalização de vidros baseados no sistema $Li_2O - SiO_2$	17
2.3 Sinterização	19
2.3.1 Sinterização por escoamento viscoso	20
2.3.1.1 Modelos teóricos	21
2.4 Biomateriais	24

2.4.1	Classificação dos biomateriais	25
2.4.1.1	Bioinertes	25
2.4.1.2	Bioactivos	26
2.4.1.3	Absorvíveis	26
2.4.2	Sistemas biocerâmicos utilizados em restauração dentária	26
2.4.2.1	Porcelanas e restaurações metalo-cerâmicas	27
2.4.2.2	Vidros cerâmicos	29
2.4.2.3	Zircónia estabilizada com ítria	31
3	Procedimento Experimental	33
3.1	Preparação dos vidros cerâmicos	34
3.1.1	Preparação das composições	34
3.1.2	Preparação dos vidros	35
3.1.3	Moagem e selecção das amostras	35
3.1.4	Prensagem	35
3.1.5	Tratamentos térmicos	36
3.2	Técnicas de caracterização	36
3.2.1	Difracção de raios-X	36
3.2.2	Fluorescência de raios-X	37
3.2.3	Análise térmica diferencial	37
3.2.4	Análise microestrutural	38
3.2.5	Retracção e densidade	38
3.2.6	Resistência à flexão	39
3.2.7	Microdureza Vickers	39
3.2.8	Durabilidade química	40
3.2.9	Coefficiente de expansão térmica linear	40
4	Apresentação e Discussão dos Resultados	43
4.1	Caracterização das amostras vítreas e dos vidros cerâmicos	43
4.1.1	Aparência física	43
4.1.2	Composição química	45
4.1.3	Caracterização térmica	46
4.1.4	Identificação das fases cristalinas	49
4.1.5	Caracterização microestrutural	52
4.1.5.1	Microscopia Óptica	52

CONTEÚDO

4.1.5.2	Microscopia electrónica de varrimento	53
4.1.6	Cinética de cristalização	56
4.1.6.1	Determinação da energia de activação	59
4.1.6.2	Determinação do índice de Avrami	61
4.2	Propriedades dos vidros cerâmicos	63
4.2.1	Propriedades físicas	63
4.2.2	Propriedades mecânicas	67
4.2.2.1	Resistencia à flexão	67
4.2.2.2	Microdureza Vickers	68
4.2.3	Durabilidade química	69
4.2.4	Coefficiente de expansão térmica linear	71
5	Conclusões e Perspectivas Futuras	73
5.1	Conclusões	73
5.2	Perspectivas futuras	74
	Bibliografia	81
	Apêndices	83
A	Difracção e Fluorescência de raios-X	83
A.1	Difracção de raios-X	83
A.2	Fluorescência de raios-X	84
B	Análise Térmica Diferencial	85
C	Microscopia Electrónica de Varrimento	87
D	Ensaio Mecânicos	89
D.1	Resistência à flexão	89
D.2	Microdureza Vickers	91

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática de estruturas: cristalina (a) e amorfa (b). Adaptado de [1].	3
2.2	Diagrama representativo do volume específico de um óxido formador de vidro em função da temperatura. Adaptado de [2].	4
2.3	Representação esquemática da produção de um vidro cerâmico. Adaptado de [5].	6
2.4	Representação esquemática do processo de nucleação. Adaptado de [9].	7
2.5	Representação da energia livre (G) em função da temperatura na região de transição de fase. Adaptado de [9].	8
2.6	Varição total da energia livre em função do raio de um núcleo esférico. Adaptado de [2].	9
2.7	Nucleação sobre uma superfície. Adaptado de [2].	10
2.8	Afinidade entre os núcleos e o substracto, em função do ângulo θ . Adaptado de [2].	11
2.9	Varição da taxa de nucleação (I) e da taxa de crescimento de cristais (U) com a temperatura. Adaptado de [9].	12
2.10	Estágios de sinterização: (1) Formação da área de contacto, (2) Diminuição do volume de poros e (3) Formação da porosidade fechada. Adaptado de [40].	21
2.11	Exemplos de modelos de Scherer. Adaptado de [44].	23
2.12	Fotomicrografia de uma porcelana aluminosa. Adaptado de [52].	28
2.13	Precepitação de leucite na matriz vítrea. Adaptado de [50].	29
2.14	Propagação de uma fissura num vidro cerâmico de dissilicato de lítio. Adaptado de [50].	30
2.15	Fotomicrografia de um vidro cerâmico do sistema IPS Empress 2 [®] , revelando a presença de cristais aciculares de dissilicato de lítio. Adaptado de [52].	31
3.1	Esquematisação do procedimento experimental	33
4.1	Aparência física dos vidros antes do tratamento térmico.	43

4.2	Aparência física dos vidros cerâmicos após tratamento térmico a 900°C.	44
4.3	Representação esquemática da estrutura cristalina do dissilicado de lítio ($Li_2Si_2O_5$). Adaptado de [62].	44
4.4	Diagrama de equilíbrio de fases dos sistema $Li_2O - SiO_2$. Adaptado de [62]. . .	45
4.5	Espectros de DRX dos pós de vidro das composições SLA e SLK1.	46
4.6	Curvas de DTA para o vidro SLA a 10 e 15°C/min.	47
4.7	Curvas de DTA para os vidros SLK1, SLK2, SLK3 e SLK4 obtidas a 10°C/min.	48
4.8	Espectro de DRX para a amostra SLA, tratada a 750 °C, 800 °C e 850 °C	50
4.9	Espectros de DRX para a amostra SLK1, tratada a 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C e 925 °C.	50
4.10	Espectro de DRX para as amostras SLK1, SLK2, SLK3 e SLK4, tratadas a 900 °C.	51
4.11	Imagens por microscopia óptica, nos modos DIC (a) e (b), e BF (c) do vidro cerâmico SLK1 obtido às temperaturas indicadas.	52
4.12	Imagens por microscopia óptica, nos modos DIC dos vários vidros cerâmicos in- dicados, obtidos a 900°C	53
4.13	Imagens de SEM do vidro ceramico SLK1, tradado a 800°.	53
4.14	Imagens de SEM do vidro ceramico SLK1, tradado a 850 °C.	54
4.15	Imagens de SEM do vidro ceramico SLK1, tradado a 900 °C.	54
4.16	Imagens de SEM do vidro ceramico SLK2, tradado a 900°.	55
4.17	Imagens de SEM do vidro ceramico SLK3, tradado a 900 °C.	55
4.18	Imagens de SEM do vidro ceramico SLK4, tradado a 900°C.	55
4.19	Curva de DTA do pico exotérmico correspondente à formação de LS do vidro SLK1, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. Representa-se o traçado da area A_T entre T_i e T	56
4.20	Fracção de fase cristalizada em função da temperatura para os vidros SLK1 e SLK4, tratados a diferentes velocidades de aquecimento. As fases a que corres- pondem os dados são indicadas.	57
4.21	Velocidade de cristalização em função da temperatura para os vidros SLK1 e SLK4, tratados a diferentes velocidades. As fases a que correspondem os dados são indicadas.	58
4.22	Variação de $\ln(\beta/T_p^2)$ (à esquerda) e de $\ln(\beta)$ (à direita) com $1/T_p$ para as fases indicadas.	60
4.23	$\ln[-\ln(1 - \chi)]$ vs. $\ln(\beta)$ a três temperaturas fixas, para as fases mencionadas. . .	62
4.24	Retracção e densidade para as varias composições vítreas tratadas a 900 °C. . . .	64

LISTA DE FIGURAS

4.25	Retracção e densidade em função da temperatura para os compactos de pós vítreos em forma de discos (■&□) e de barras (▲&△).	65
4.26	Variação da retracção e da densidade com a temperatura para a amostra SLK1 (Inclui-se também o valor da densidade obtida para a amostra SLK4 tratada a 900 °C).	66
4.27	Comparação entre a densidade e resistência à flexão para o vidro cerâmico SLK1 tratado 800°C, 850°C e 900°C e SLK4 a 900°C.	67
4.28	Microdureza Vickers para os vários vidros cerâmicos, obtidos por tratamento térmico dos vidros iniciais a 900 °C	68
4.29	Evolução do processo de corrosão em meio ácido para os vários vidros cerâmicos, obtidos por tratamento térmico dos vidros a 900°C.	70
4.30	$\log(w)$ em função de $\log(t)$ para determinação do parâmetro s	70
4.31	Coefficiente de expansão térmica (CTE), determinado experimentalmente e teoricamente segundo os factores de Appen entre 20°C e 450°C, para os vários vidros cerâmicos das várias composições, obtidos a partir dos vidros iniciais por tratamento térmico a 900°C.	71
A.1	Esquema ilustrativo do fenómeno de difracção de raios-X [69].	84
B.1	Diagrama esquemático do compartimento da amostra num sistema de análise térmica diferencial. Adaptado de [69].	86
B.2	Curva de DTA típica de um vidro.	86
C.1	Representação esquemática do tipo de interacções no SEM. Adaptado de [71].	88
D.1	Ensaio de flexão em três apoios. Adaptado de [60].	89
D.2	Ensaio de flexão em quatro apoios. Adaptado de [60].	90
D.3	Ensaio de dureza Vickers:(a) indentações Vickers; (b) medição da indentação das diagonais. Adaptado de [60].	92
D.4	Espaçamento entre indentações:(a) sem fissuras; (b) com fissuras. Adaptado de [60].	93
D.5	Defeitos de impressão durante o ensaio Vickers. Adaptado de [73].	93
D.6	Dimensões das diagonais e das áreas das respectivas impressões. Adaptado de [73].	94

Lista de Tabelas

2.1	Valores do expoente de Avrami (n) e da dimensionalidade de crescimento de cristal (m) para os diferentes mecanismos de cristalização.	17
3.1	Composição das amostras estudadas e respectivas cargas preparadas.	34
3.2	Condições de operação utilizadas nos ensaios de DRX para caracterizar as amostras tratadas termicamente.	37
3.3	Factores dilatométricos molares segundo Appen. Adaptado de [61].	41
4.1	Valores das temperaturas T_g , T_x , T_{p1} e T_{p2} . Inclui-se o valor de $T_x - T_g$ utilizado como medida do grau de estabilidade dos vidros.	47
4.2	Fases cristalinas presentes nos vários vidros cerâmicos investigados, obtidos a diferentes temperaturas.	52
4.3	Valores da energia de activação para a cristalização das fases LS e LD, segundo Kissinger [20] e Mahadevan et al. [25].	58
4.4	Valores da velocidade de cristalização máxima e do expoente cinético para as diferentes velocidades de aquecimento.	61
4.5	Valores da fracção cristalizada χ e do expoente cinético associado, n , para as diferentes velocidades de aquecimento, a três temperaturas constantes.	63
4.6	Propriedades físicas e mecânicas de diferentes vidros cerâmicos baseados no sistema $Li_2O - SiO_2$, obtidos a várias temperaturas.	68
4.7	Valores de microdureza Vickers para vários vidros cerâmicos	69
4.8	Valores de durabilidade química de vários vidros cerâmicos, determinados ao fim de 16h segundo a norma ISO 6872 [66].	71

Lista de Abreviaturas

Al_2O_3	Óxido de alumínio (alumina)
CTE	Coefficiente de expansão térmica
DRX	Difracção de raios-X
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
DTA	Análise térmica diferencial
E_c	Energia de activação para a cristalização
FRX	Fluorescência de raios-X
K_2O	Óxido de potássio
LAS	Alumino-silicato de lítio
LD	Dissilicato de lítio
Li_2O	Óxido de lítio
LS	Metassilicato de lítio
m	Dimensionalidade de crescimento de cristal
n	Parâmetro de Avrami
P_2O_5	Pentóxido de oxigénio
SiO_2	Dióxido de silício (sílica)
SEM	Microscopia electrónica de varrimento
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea

LISTA DE ABREVIATURAS

T_p	Temperatura de cristalização
T_x	Temperatura de início de cristalização
Y_2O_3	Óxido de ítrio (íttria)
ZrO_2	Dióxido de zircónio (zircónia)
α	Coefficiente de expansão térmica linear
β	Velocidade de aquecimento

Capítulo 1

Enquadramento e Objectivos

O presente trabalho de investigação, realizado no Departamento de Ciências dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, encontra-se inserido no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Biomédica da mesma Faculdade, visando o processamento e a caracterização de um biocerâmico baseado no sistema $Li_2O - SiO_2$, possível de ser aplicado como material para restauração dentária.

Os biocerâmicos têm tido progressivamente uma maior importância na restauração dentária, substituindo as ligas metálicas que eram utilizadas para esse fim. O desenvolvimento destes biocerâmicos, pela sua não-toxicidade, biocompatibilidade, resistência à corrosão e a esforços mecânicos tem-se revelado como um tópico de grande relevância na área dos Biomateriais. O desenvolvimento de vidros cerâmicos baseados no sistema $Li_2O - SiO_2$, tem atraído bastante interesse nas últimas décadas, devido à capacidade de conseguirem reunir as propriedades desejadas para este tipo de aplicação.

O objectivo principal deste trabalho consiste no desenvolvimento de vidros cerâmicos a partir de vidros em que as composições têm uma razão molar SiO_2/Li_2O ligeiramente superior à razão estequiométrica do dissilicato de lítio, $2SiO_2 : Li_2O$. Os vidros cerâmicos foram processados pela técnica de sinterização de compactos de pós de vidro, em que estes pós foram preparados por moagem de fritas vítreas obtidas por fusão e arrefecimento rápido sendo posteriormente prensados e submetidos a um tratamento térmico controlado. O vidro cerâmico é obtido a partir da cristalização controlada do vidro, resultando num material com propriedades distintas do vidro original, sendo em princípio mais resistente e com uma melhor durabilidade química. O processo de sinterização dos pós vítreos e a cristalização ocorrem por efeito do tratamento térmico, e o processo de cristalização envolve duas etapas: a nucleação e o crescimento cristalino.

A partir de um sistema com uma razão molar próxima de $2SiO_2 : Li_2O$, prevê-se a obtenção da fase cristalina dissilicato de lítio, $Li_2Si_2O_5$ (LD), com formação da fase preliminar

metassilicato de lítio, Li_2SiO_3 (LS). Os vidros com uma composição constituída apenas pelo sistema binário $Li_2O - SiO_2$ e com uma razão estequiométrica de 2:1 ($2SiO_2 : Li_2O$), exibem algumas características desfavoráveis em termos das suas propriedades mecânicas e químicas, sendo portanto comum adicionar em quantidades controladas óxidos modificadores e intermediários que aumentam a durabilidade química (ex: K_2O e Al_2O_3), agentes nucleantes (ex: P_2O_5 e ZrO_2) e ainda elevar a razão estequiométrica aumentando o teor em SiO_2 . Os vidros cerâmicos característicos por possuírem a fase LD exibem tipicamente uma microestrutura com cristais "entrelaçados", conferindo ao produto final uma alta resistência mecânica.

Portanto, de acordo com o que tem sido referido por diversos autores, é esperado que vidros cerâmicos contendo a fase cristalina LD, derivados do sistema $SiO_2 - Li_2O - Al_2O_3 - K_2O - P_2O_5 - ZrO_2$, e tendo uma razão molar (SiO_2/Li_2O) igual a 2,39 e a 3,39, tal como os desenvolvidos no presente trabalho, se apresentem promissores para serem aplicados em restauração dentária.

Capítulo 2

Fundamento Teórico

2.1 Materiais amorfos e cristalinos

Os materiais podem ser classificados como amorfos ou cristalinos, dependendo da forma como os átomos estão distribuídos na sua estrutura isto é, de acordo com a sua ordenação atômica. Os materiais amorfos possuem os átomos distribuídos aleatoriamente no espaço, sendo isotrópicos, ou seja, as suas propriedades são independentes da orientação. Os materiais cristalinos possuem os átomos distribuídos periodicamente e regularmente no espaço formando uma rede ordenada, e podem ser anisotrópicos, com as suas propriedades dependendo fortemente da orientação cristalográfica [1]. A Figura 2.1 mostra uma representação esquemática dos dois tipos de estrutura relacionadas com o ordenamento atômico, onde (a) corresponde a uma estrutura ordenada a longa distância (cristalina) e (b) corresponde a uma estrutura ordenada apenas a curta distância (vítrea ou amorfa).

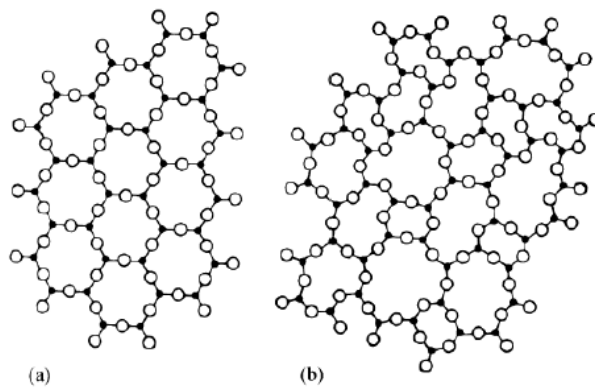


Figura 2.1: Representação esquemática de estruturas: cristalina (a) e amorfa (b). Adaptado de [1].

2.1.1 Vidros

Um vidro é definido com um material amorfo, caracterizado por ter apenas ordem estrutural a curta distância. É geralmente preparado a partir da fusão de óxidos, mas pode ser obtido a partir de outras técnicas, como por exemplo, sol-gel ou deposição em fase gasosa. Quando um óxido fundido arrefece, geralmente observa-se que existe um ponto no qual ocorre solidificação devido à cristalização. Contudo, para a preparação de um vidro é necessário promover o arrefecimento do fundido de maneira a ultrapassar o ponto de solidificação por cristalização, e para isso, o arrefecimento deve ser rápido de modo a evitar a ordenação cristalográfica. O material resultante, está num estado metastável, uma vez que possui uma energia livre maior do que se fosse arrefecido em condições de equilíbrio, resultando num material no estado cristalino [2,3].

A Figura 2.2 representa a variação do volume específico com a temperatura para um óxido formador de vidro, sendo indicadas também algumas das temperaturas características, e especificados o estado líquido, cristalino e vítreo. O segmento *a* corresponde ao estado líquido estável resultante da fusão dos óxidos. No intervalo *ab* ocorre um decréscimo no volume específico do líquido devido à redução da temperatura e a uma menor agitação molecular. O ponto *b* corresponde à temperatura de fusão, T_f , e no intervalo *bc* ocorre uma enorme redução de volume, ocorrendo o processo de cristalização do material. A partir do ponto *c*, correspondendo à temperatura de solidificação, a fase cristalina está em equilíbrio estável, podendo ainda retrair com o arrefecimento, mas a uma taxa bastante menor.

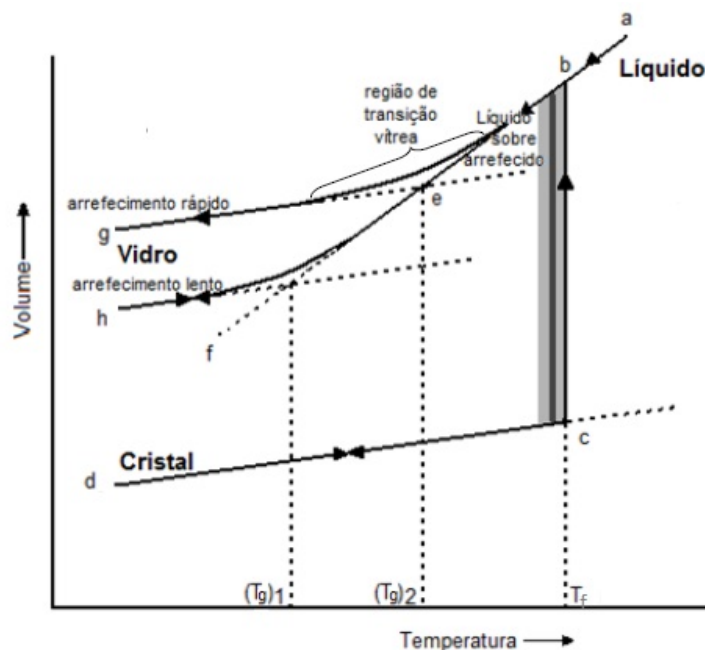


Figura 2.2: Diagrama representativo do volume específico de um óxido formador de vidro em função da temperatura. Adaptado de [2].

2.1. MATERIAIS AMORFOS E CRISTALINOS

Porém, considerando que se procede a um sobrearrefecimento a partir da fase líquida a , ao passar pelo ponto b , não irá haver a formação de cristais, pois não existe tempo suficiente para as moléculas se deslocarem e organizarem, obtendo-se no intervalo be um estado líquido sobrearrefecido, e ocorrendo uma pequena diminuição do volume como resultado do arranjo estrutural do líquido para um estado de menor energia. Contudo, este volume é bastante maior que o volume ocupado pela fase cristalina durante o arrefecimento lento. Com a diminuição da temperatura, as moléculas tornam-se cada vez menos móveis e a viscosidade do sistema aumenta rapidamente. Conseqüentemente, os grupos moleculares já não se conseguem organizar para alcançar o volume característico da temperatura correspondente (segmento bf), e então o comportamento do volume perde a linearidade seguindo as curvas g e h , dependentes da velocidade de arrefecimento. Quando o material atinge esta zona de baixa temperatura é rígido, e comporta-se essencialmente como um sólido. Este é designado pelo *estado vítreo*.

A curva que une os pontos correspondentes ao estado líquido sobrearrefecido até ao estado em que o material se começa a comportar como um sólido é denominada a região de transição vítrea. De salientar que a transição para o estado vítreo não ocorre a uma única temperatura bem definida mas sim para uma gama de temperaturas. No entanto, é comum associar um valor de temperatura de transição vítrea (T_g), como medida de caracterização do próprio vidro, que assume diferentes valores conforme a taxa de arrefecimento [2].

2.1.2 Vidros cerâmicos

Os vidros cerâmicos são materiais policristalinos, contendo uma fase vítrea, que são preparados a partir da cristalização controlada de um vidro precursor, obtido normalmente por fusão e arrefecimento. Este conceito pressupõe a formação de uma fase cristalina, na forma de pequenos cristais, a partir de uma fase vítrea (que pode ser equiparada a uma matriz, tomando como analogia um material compósito), onde o número de cristais formados, a sua velocidade de crescimento e o seu tamanho final são controlados por um tratamento térmico adequado. Assim os vidros cerâmicos podem então apresentar ambas as fases (cristalina e amorfa), dependendo da quantidade de cristais existentes no volume de material [4].

Tal como representado esquematicamente na Figura 2.3, a obtenção de um vidro cerâmico envolve inicialmente a preparação de um vidro normal, ou seja, através do sobrearrefecimento de um fundido, que possui uma composição formadora de vidro. Posteriormente a esse arrefecimento é comum realizar-se um patamar de recozimento para eliminar algumas tensões internas que se possam ter formado devido ao arrefecimento brusco. Na etapa de ceramização, o vidro é aquecido para que no seu interior se desenvolvam as fases cristalinas. Este processo de cristaliza-

ção deve ser controlado e pode ser realizado de duas formas: através de um tratamento térmico de dois passos; ou de um passo único. O tratamento térmico de dois passos (mostrado na etapa de ceramização na Figura 2.3) é realizado quando as etapas de nucleação e de crescimento de cristais ocorrem separadamente, e o método de um passo único (método adoptado neste trabalho) é utilizado quando a nucleação ocorre simultaneamente com o crescimento de cristais, considerando a existência de alguns núcleos originados durante o processo de arrefecimento ou durante o aquecimento até à temperatura a que ocorre o crescimento de cristais [4].

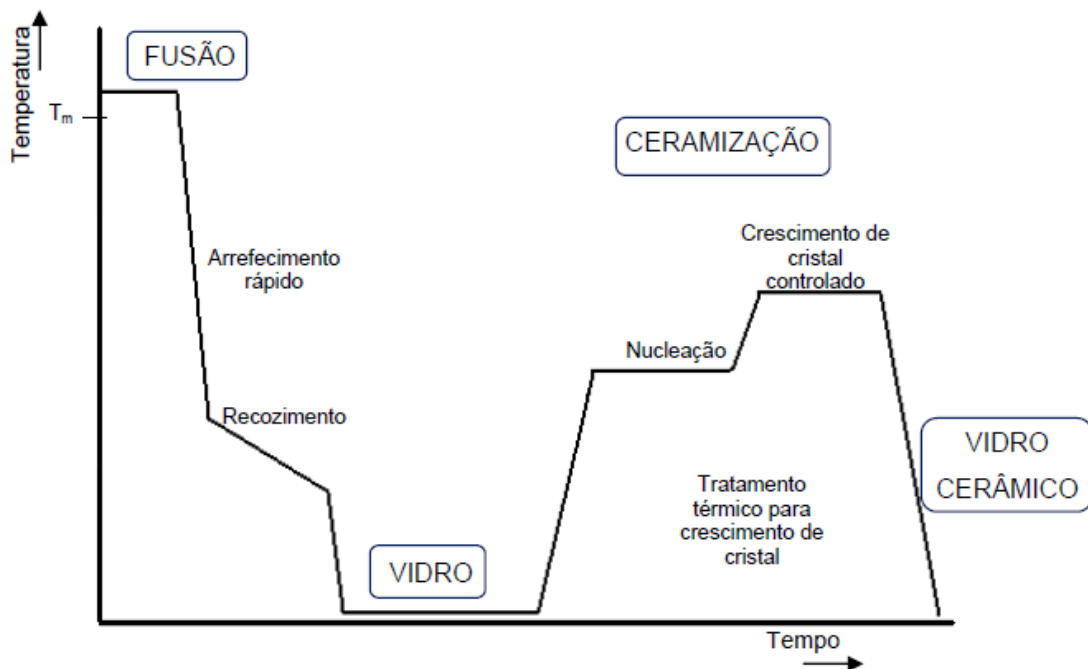


Figura 2.3: Representação esquemática da produção de um vidro cerâmico. Adaptado de [5].

Quando um vidro é aquecido até à região de T_g , onde a viscosidade do material é da ordem de $10^{12} Pa.s$, a mobilidade atômica no seu interior aumenta. O tratamento térmico é realizado a temperaturas entre T_g e T_f do respectivo vidro, sendo a viscosidade suficientemente baixa para permitir o movimento atômico, e portanto o crescimento de cristais.

2.2 Mecanismo de cristalização

Tendo em conta a teoria clássica, o processo de cristalização é realizado por um tratamento térmico controlado e envolve a formação numa primeira fase de uma quantidade significativa de núcleos (nucleação), seguida de uma fase de crescimento de cristal [4, 6]. O tratamento térmico promove uma cristalização controlada do vidro, transformando-o num vidro cerâmico, que é um material que em princípio contém melhores propriedades mecânicas, químicas e térmicas do que o vidro precursor [6, 7].

2.2. MECANISMO DE CRISTALIZAÇÃO

A cristalização, ou desvitrificação, pois o fenómeno é oposto à formação de vidro, pode ocorrer à superfície ou em volume. Se a cristalização se iniciar na superfície do vidro e avançar do exterior para o interior, denominar-se-á de cristalização superficial, se ocorrer a partir de núcleos dispersos propagando-se a toda a massa vítrea, então designar-se-á de cristalização volúmica [8].

2.2.1 Nucleação

A nucleação é a formação de uma nova fase no interior de uma fase já existente e separada desta por uma superfície bem definida que serve de início para o desenvolvimento de regiões ordenadas (núcleos) [6]. Um núcleo é a forma mais incipiente de um cristal. Devido à energia térmica imposta ao sistema, os átomos entram em movimento e vibração, formando-se inicialmente aglomerados (embriões) de uma nova fase, que podem vir a servir como centro de nucleação (Figura 2.4). Quando os átomos de um líquido se juntam para formarem um aglomerado, ocorrem dois efeitos sobre a energia do sistema que devem ser considerados: primeiro a diminuição da energia livre de volume devido ao arranjo atómico sob uma forma cristalina, e segundo, o aumento na energia de superfície, causada pela separação de fases, onde de um lado da interface se tem uma estrutura cristalina bem organizada, enquanto do outro lado da interface existe uma fase líquida desordenada [2].

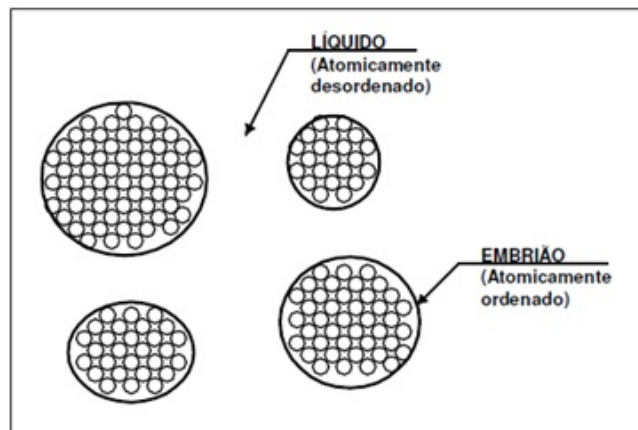


Figura 2.4: Representação esquemática do processo de nucleação. Adaptado de [9].

Tendo em conta a representação da Figura 2.5, e do ponto de vista termodinâmico, cada uma das fases representa um local de mínimo para a função de energia livre, onde a fase que devia predominar deveria ser a de menor energia livre. No entanto, é possível passar lentamente pela temperatura de transição de fase sem que ocorra a mudança de fase devido a uma "memória" da fase anterior, existindo sempre uma barreira para passar de um mínimo de energia para outro de menor valor. Existem perturbações que facilitam a transição de fase ao promover a energia

necessária para romper essa barreira, mas é na ausência dessas perturbações que é possível atingir um grande nível de saturação, onde a nova fase se desenvolve dentro da antiga, estando o sistema então em condições de ocorrer o fenómeno da nucleação [9].

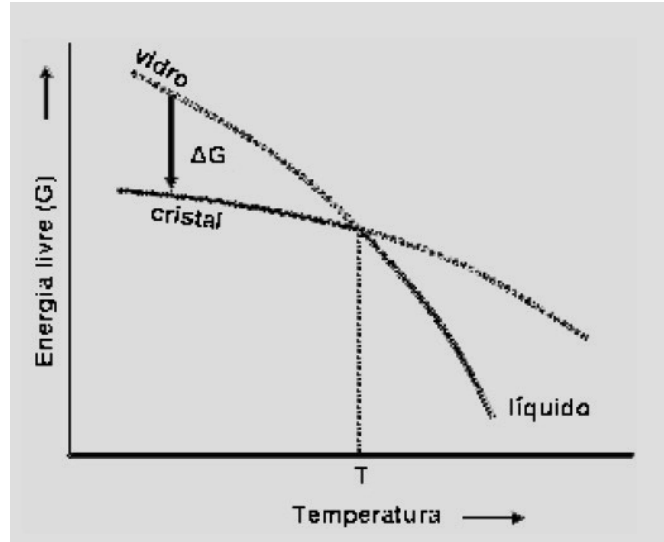


Figura 2.5: Representação da energia livre (G) em função da temperatura na região de transição de fase. Adaptado de [9].

A nucleação de átomos da nova fase pode ser classificada como nucleação homogénea ou heterogénea. Considera-se nucleação homogénea, aquela que ocorre por todo o vidro sem que a formação de núcleos se dê em locais preferenciais, sendo a probabilidade de agrupamento de átomos igual por todo o material, e existindo a formação de núcleos com estrutura e composição química idêntica à fase cristalina. Quando a nucleação ocorre com maior probabilidade em superfícies pre-existentes, ou junto defeitos, ou ainda junto de agentes nucleantes, esta é heterogénea, ocorrendo então a formação de núcleos em zonas preferenciais [2, 8].

2.2.1.1 Nucleação homogénea

Se um aglomerado (embrião) for aproximado a uma esfera de raio r , o primeiro termo que contribui para a energia total do sistema vem dado por $4\pi r^3 \Delta G_x / 3$, onde ΔG_x é a variação de energia livre por unidade de volume de líquido transformado em cristal ("energia livre de cristalização"), que toma valores negativos abaixo de T_f [2]. O segundo termo é dado por $4\pi r^2 \gamma_{XL}$, onde γ_{XL} é a energia de superfície da interface núcleo-líquido. O trabalho realizado para formar um núcleo homogéneo, W_{hom} , é então dado pela equação da variação total de energia livre [2]:

$$W_{hom} = \Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_x + 4\pi r^2 \gamma_{XL} \quad (2.1)$$

2.2. MECANISMO DE CRISTALIZAÇÃO

e está representado em função do raio de um núcleo esférico na Figura 2.6. Inicialmente, quando o raio r é pequeno, o termo correspondente à criação de uma nova superfície domina sobre o termo da diminuição de energia livre de volume, e desta forma a energia tende a aumentar. Isto quer dizer que pequenos conjuntos de átomos (embriões) não são estáveis e tendem a dissolver-se de novo. Para valores superiores de r , o termo correspondente à energia livre de volume devido ao ordenamento atômico domina e conduz à nucleação estável. Algures no meio, num ponto r^* , a energia, W_{hom} , atinge um valor máximo W^*_{hom} . Neste ponto a probabilidade de sobrevivência de um embrião é de 50%, e a partir daqui um embrião pode ser chamado de núcleo [2].

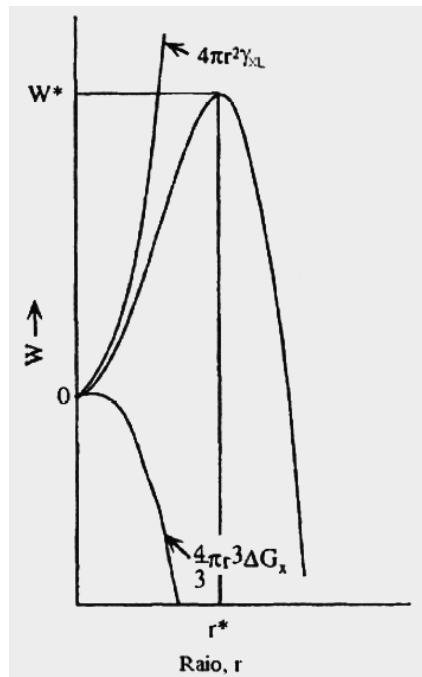


Figura 2.6: Variação total da energia livre em função do raio de um núcleo esférico. Adaptado de [2].

O raio crítico para a formação do núcleo, r^* pode ser determinado através da diferenciação da energia W_{hom} em relação a r e igualando a zero [2]. Considerando $r = r^*$, obtém-se:

$$\frac{dW_{hom}}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_x + 8\pi r \gamma_{XL} = 0 \quad (2.2)$$

$$r^* = \frac{2\gamma_{XL}}{\Delta G_x} \quad (2.3)$$

Conjugando as Equações 2.2 e 2.3 obtém-se o valor máximo, W^*_{hom} (que pode ser chamado de "trabalho de nucleação") dado por [2]:

$$W^*_{hom} = \frac{16\pi\gamma_{XL}^3}{3(\Delta G_x)^3} \quad (2.4)$$

2.2.1.2 Nucleação heterogénea

A nucleação heterogénea envolve a formação de núcleos cristalinos de uma nova fase à superfície de interfaces pre-existentes. A cristalização de vidros cerâmicos tem como objectivo, tipicamente, promover uma cristalização em volume e, como tal, os locais de nucleação devem estar uniformemente distribuídos por todo o vidro precursor. Assim, em sistemas onde a nucleação homogénea não ocorre ou só ocorre a taxas de nucleação muito baixas é comum adicionar uma pequena quantidade de substâncias, que actuam como agentes nucleantes, possibilitando assim que se desenvolva uma cristalização em volume, com uma taxa de nucleação mais elevada. Um dos mecanismos que ocorre durante a acção dos agentes nucleantes é a nucleação heterogénea, que é explicada pela diminuição da barreira termodinâmica de nucleação. Assumindo a formação de um núcleo cristalino numa superfície pre-existente de uma fase sólida dentro do líquido sobreaquecido e que esse núcleo tem a forma de uma cúpula esférica de raio r (Figura 2.7), então o termo da energia de volume para este núcleo é dado por $V_x(\Delta G_x)$, onde V_x é o volume do núcleo [2]. Quanto ao termo correspondente à energia de superfície virá [2]:

$$A_{XL} \gamma_{XL} + (\pi r^2 \sin^2 \theta)(\gamma_{XS} - \gamma_{LS}) \quad (2.5)$$

onde θ é o ângulo de contacto entre a superfície e o núcleo, γ_{XS} é a energia de superfície da interface núcleo-superfície, γ_{XL} é a energia de superfície da interface núcleo-líquido, γ_{LS} é a energia de superfície da interface líquido-superfície, e A_{XL} é a área de superfície na fronteira líquido-núcleo.

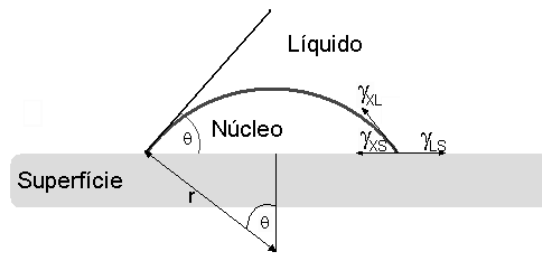


Figura 2.7: Nucleação sobre uma superfície. Adaptado de [2].

Se $\gamma_{LS} > \gamma_{XS}$, então, através da Equação 2.5, é possível verificar que a energia de superfície do sistema líquido-núcleo-superfície é sempre menor que $A_{XL} \cdot \gamma_{XL}$ (que representa a energia de superfície de um cristal nucleado de forma homogénea). A variação de energia da rede para a nucleação heterogénea, W_{het} , é então dada por [2]:

$$W_{het} = V_x \Delta G_x + A_{XL} \gamma_{XL} + (\pi r^2 \sin^2 \theta)(\gamma_{XS} - \gamma_{LS}) \quad (2.6)$$

2.2. MECANISMO DE CRISTALIZAÇÃO

sendo

$$A_{xL} = 2\pi r^2(1 - \cos \theta) \text{ e } V_x = \frac{\pi r^3}{3}(1 - \cos \theta)^2(2 + \cos \theta) \quad (2.7)$$

Pelo balanço de forças representado na Figura 2.7 vem que:

$$\gamma_{LS} = \gamma_{XS} + \gamma_{XL} \cos \theta \quad (2.8)$$

Diferenciando W_{het} em relação a r e igualando a zero, determina-se novamente o valor do raio crítico:

$$r^* = -\frac{2\gamma_{XL}}{\Delta G_x} \quad (2.9)$$

que corresponde ao valor obtido para a nucleação homogênea. No entanto, ao substituir a Equação 2.9 na Equação 2.6 vem:

$$W_{het}^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{XL}}{3(\Delta G_x)^2} \right) \left(\frac{(1 - \cos \theta)^2(2 + \cos \theta)}{4} \right) = W_{hom}^* \left(\frac{(1 - \cos \theta)^2(2 + \cos \theta)}{4} \right) \quad (2.10)$$

Podem então ser considerado os seguintes casos (ver Figura 2.8):

$$\begin{aligned} \theta &= 0^\circ \rightarrow W_{het}^* = 0 \\ \theta &= 90^\circ \rightarrow W_{het}^* = \frac{W_{hom}^*}{2} \\ \theta &= 180^\circ \rightarrow W_{het}^* = W_{hom}^* \end{aligned} \quad (2.11)$$

Ou seja, o valor de W_{het}^* é sempre inferior a W_{hom}^* para ângulos de contacto inferiores a 180° , sendo que neste caso limite os dois mecanismos de nucleação correspondem a valores de energia iguais [2].

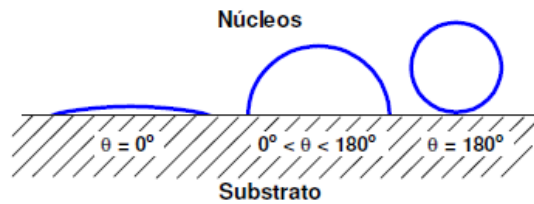


Figura 2.8: Afinidade entre os núcleos e o substrato, em função do ângulo θ . Adaptado de [2].

2.2.2 Crescimento e cinética de cristalização

Após a formação de núcleos estáveis na matriz vítrea, começa a ocorrer o crescimento dos cristais [8]. A quantidade de núcleos e a fracção de fase cristalina que se formam dependem da temperatura a que são efectuados os tratamentos térmicos [10]. A Figura 2.9 mostra a variação da taxa de nucleação (I) e da taxa de crescimento de cristais (U) com a temperatura, em que I e U indicam, respectivamente, o número de núcleos produzidos na unidade de volume num determinado instante, e a velocidade com que ocorre o crescimento de cristais. Acima de T_f o líquido permanece numa fase instável. Existe uma zona crítica entre T_1 e T_2 , que possibilita o crescimento de cristais. Se a gama de temperaturas correspondente a este intervalo for pequena, não ocorre cristalização, e o sistema continuará no estado amorfo. Se as taxas I e U forem grandes e houver uma sobreposição razoável, haverá possibilidade de ocorrer cristalização completa. Se no intervalo de temperaturas a taxa I for pequena e U grande, ocorre um pequeno número de cristais dentro da fase amorfa. Finalmente, se a taxa I for grande e a taxa U pequena, o resultado será um material parcialmente cristalino com grãos muito pequenos. Este processo pode tornar-se complexo devido à possível formação de várias fases cristalinas em simultâneo, sendo neste caso a composição do cristal diferente da matriz vítrea, o que indica a variação contante da composição da interface líquido-cristal [9].

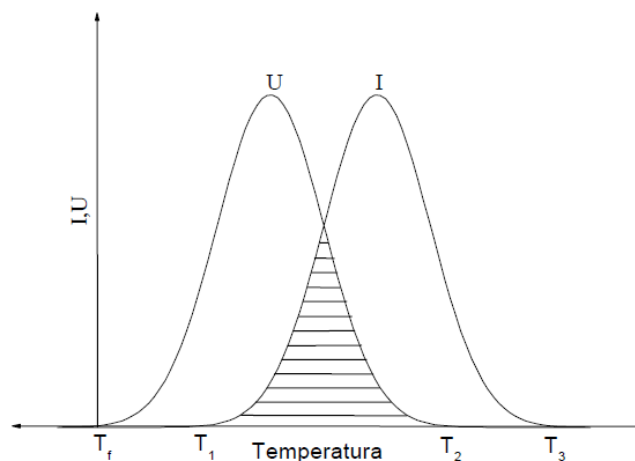


Figura 2.9: Variação da taxa de nucleação (I) e da taxa de crescimento de cristais (U) com a temperatura. Adaptado de [9].

A velocidade de crescimento da nova fase é geralmente controlada pela cinética da interface líquido-cristal [8]. Os estudos sobre a cristalização de um vidro por efeito térmico podem ser realizados de várias maneiras e o processo de cristalização pode ser interpretado por vários modelos teóricos, em que a aplicação de cada um deles depende do tipo de material amorfo a ser estudado [11, 12]. O estudo da cinética de cristalização neste tipo de materiais pela técnica de

2.2. MECANISMO DE CRISTALIZAÇÃO

calorimetria diferencial de varrimento (DSC) tem sido amplamente apresentado e discutido na literatura [13–15]. Em medições calorimétricas dois métodos básicos podem ser utilizados para investigar as transformações termicamente activadas no estado sólido: o método isotérmico e o método não isotérmico. Nas últimas décadas tem havido um forte interesse, quer do ponto de vista teórico quer prático, na aplicação destes métodos de análise experimental para o estudo de transformações de fase [11,15].

No método isotérmico, a amostra é aquecida rapidamente até uma temperatura acima de T_g , e o calor que evolui durante o processo de cristalização é registado em função do tempo. Neste regime, os vidros cristalizam a uma temperatura constante. No método não isotérmico, a amostra é aquecida a uma taxa fixa e o calor é novamente registado, desta vez em função da temperatura ou do tempo [11]. A cinética de cristalização tem sido estudada intensivamente usando o modelo clássico de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [16,17], em que a fracção de volume cristalizada χ , é descrita em função do tempo t de acordo com a seguinte expressão [18]:

$$\chi(t) = 1 - \exp [-(Kt)^n] \quad (2.12)$$

onde n é o expoente de Avrami, que depende do mecanismo e da dimensionalidade do crescimento de cristais e K é definido como a taxa de reacção efectiva, que normalmente assume uma dependência com a temperatura de acordo com a equação de Arrhenius [18]:

$$K = K_0 \exp (-E_c/RT) \quad (2.13)$$

onde E_c é a energia de activação para a transformação de fase ou para a cristalização e K_0 é o factor de frequência. O processo de cristalização geralmente é bem caracterizado quando é possível determinar os três parâmetros cinéticos: E_c , n e K_0 . Com base no modelo clássico definido por JMA, vários autores [11–15,18,19] desenvolveram diferentes métodos para calcular aqueles parâmetros. Contudo, o modelo de JMA assume que os núcleos estão distribuídos uniformemente e que a velocidade de crescimento de cristal depende da temperatura e não do tempo, sendo então válido apenas em condições isotérmicas [14]. Muitos dos estudos da cinética de cristalização foram realizados sob a hipótese de que a temperatura é constante durante a reacção de cristalização, o que significa que o modelo de JMA é aplicável nos dados experimentais obtidos através de técnicas isotérmicas [18]. Porém os ensaios experimentais isotérmicos são geralmente muito demorados, sendo os ensaios realizados a uma velocidade de aquecimento constante uma forma mais rápida de se estudar uma transformação, o que torna a técnica não isotérmica mais atractiva.

Para materiais vítreos, submetidos a uma velocidade de aquecimento constante, é comum utilizar-se a teoria formal da cinética de transformação para a nucleação heterogénea. Neste caso, designado frequentemente na literatura por "*site saturation*" [15], assume-se que, no intervalo de temperatura de crescimento de cristal, a velocidade de nucleação é próxima de zero, ou seja, o crescimento efectua-se a partir de um número fixo de núcleos [15]. A partir desta condição, pode rescrever-se a Equação 2.12 em termos da taxa de crescimento do cristal, U , da seguinte forma [19]:

$$x = 1 - \exp \left[-gN_0 \left(\int^t U(t') dt' \right)^m \right] \quad (2.14)$$

onde N_0 é o número de núcleos pré-existentes por unidade volume, g é um factor geométrico e m é um expoente que depende da dimensionalidade do crescimento do cristal. No caso designado de ("*site saturation*"), $n = m$ [19]. Assumindo também para U uma temperatura segundo a equação de Arrhenius, $U = U_0 e^{E_c/RT'}$, e ainda uma velocidade de aquecimento constante β , $\beta = dT/dt'$, a Equação 2.14 vem [19]:

$$\begin{aligned} x &= 1 - \exp \left[-gN_0 U_0^n \beta^n \left(\int_{T_0}^T e^{-E_c/RT} dT' \right)^n \right] \\ &= 1 - \exp(-qI^n) \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde T_0 é a temperatura inicial do processo não isotérmico [15]. Usando a substituição $z' = E_c/RT'$, o integral I , segundo Vázquez et al. [13], pode ser representado por uma série alternada, onde é possível usar apenas o primeiro termo da série, pois a eliminação dos restantes não causa um erro significativo, obtendo-se:

$$I = \left(\frac{E_c}{R} \right) e^{-z'} z'^{-2} = RT^2 E_c^{-1} \exp \left(-\frac{E_c}{RT} \right) \quad (2.16)$$

Se for assumido que $T_0 \ll T$, então y_0 pode ser considerado infinito [13]. Este pressuposto é justificável para qualquer tratamento térmico que comece a uma temperatura onde o crescimento cristalino ainda é insignificante, ou seja, abaixo de T_g [19]. Substituindo a Equação 2.16 na 2.15, a fracção de volume cristalizada é expressa por [15]:

$$x = 1 - \exp \left(-Q \frac{K_V T^2}{\beta} \right) \quad (2.17)$$

onde $Q = gN_0(R/E_c)^n$ e K_V é uma constante da taxa de reacção. Derivando a Equação 2.17 em ordem ao tempo, a taxa de cristalização vem dada por:

2.2. MECANISMO DE CRISTALIZAÇÃO

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Q_n}{\beta} (1-x) \left(\frac{K_V T^2}{\beta} \right)^{(n-1)} \left(2\beta T K_V + T^2 \frac{dK_V}{dt} \right) \quad (2.18)$$

e o máximo da taxa de cristalização é dado por: $d^2x/dt^2 = 0$, obtendo-se assim a relação:

$$\begin{aligned} y_p &= -\ln(1-x_p) = Q \left(\frac{(K_V)_p T_p^2}{\beta} \right)^n \\ &= 1 - \frac{2}{n} \left(1 + \frac{E_c}{RT_p} \right) \left(2 + \frac{E_c}{RT_p} \right)^{-2} \end{aligned} \quad (2.19)$$

onde o índice p corresponde à velocidade de cristalização máxima.

Considerando que na maioria das reacções de cristalização, $1 \ll E/RT_p \ll 25$ [15], a Equação 2.19 pode ser escrita como $Q^{1/n}(K_V)_p T_p^2/\beta = 1$ [15], e pode ainda ser escrita na forma logarítmica [15]:

$$\ln \left(\frac{T_p^2}{\beta} \right) = \frac{E_c}{RT_p} - \ln q \quad (2.20)$$

em que:

$$q = Q^{1/n} K_{V0} \quad (2.21)$$

onde T_p é a temperatura em que ocorre a cristalização máxima.

Este é um dos modelos disponíveis para analisar os dados obtidos por DSC e, nomeadamente, para determinar a energia de activação para a cristalização, E_c , uma vez conhecida a velocidade de aquecimento β utilizada no ensaio de DSC e o valor da temperatura correspondente ao máximo do pico de cristalização (T_p). É o modelo mais frequentemente utilizado, sendo conhecido como modelo de Kissinger [20]. A Equação 2.20 mostra uma relação linear, que permite calcular os parâmetros cinéticos E_c e q . Ao mesmo tempo, se a expressão $Q^{1/n}(K_v)_p T_p^2/\beta = 1$ for introduzida na Equação 2.18 obtém-se [15]:

$$n = \left(\frac{dx}{dt} \right)_p \frac{RT_p^2}{0,37\beta E_c} \quad (2.22)$$

sendo então possível calcular, para cada velocidade de aquecimento, o expoente cinético, n . O valor médio determinado para diferentes taxas de aquecimentos, pode ser considerado como o valor mais provável do expoente citado. No entanto, Matusita e Sakka [21] contestam a total aplicabilidade destes métodos para a determinação dos parâmetros cinéticos, E_c e n , pois são apenas válidos quando o crescimento do cristal ocorre a partir de número fixo de núcleos "site

saturation" [15].

De acordo com a expressão de JMA para a cinética de transformação (Equação 2.12), e no seguimento do método de Matusita e Sakka [21], desenvolvido novamente para um tratamento não isotérmico, a temperatura varia em função do tempo, t , da velocidade de aquecimento, β , e da temperatura inicial, T_0 , de acordo com a seguinte expressão [22]:

$$T = T_0 + \beta t \quad (2.23)$$

onde T é a temperatura após o tempo t . Calculando t a partir da última expressão, e substituindo na Equação 2.12, vem:

$$x = 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{K(T - T_0)}{\beta} \right]^n \right\} \quad (2.24)$$

que expressa de uma forma logarítmica, vem:

$$\ln[-\ln(1 - x)] = n \ln K(T - T_0) - n \ln \beta \quad (2.25)$$

É então possível calcular o parâmetro cinético, n , para uma temperatura arbitrária T , não sendo necessariamente T_p , a partir da seguinte expressão, definida como equação de Ozawa [23]:

$$\frac{d(\ln[-\ln(1 - x)])}{d(\ln \beta)} = -n \quad (2.26)$$

Esta equação permite determinar correctamente os valores do expoente de Avrami, mesmo quando se forme um número considerável de núcleos durante o processo de cristalização do vidro.

Através do estudo realizado por Matusita e Sakka [21], tem-se confirmado que a aplicação da equação de Kissinger está limitada aos casos nos o número de núcleos não varia durante a cristalização ($m = n$). Surge então a equação de Kissinger modificada, que permite determinar correctamente a energia de activação, mesmo se durante o tratamento térmico ocorrer nucleação durante a cristalização [24]:

$$\ln \left(\frac{T_p^2}{\beta^n} \right) = \frac{mE_c}{RT_p} + const. \quad (2.27)$$

Esta equação permite igualmente obter os valores de E_c , mas também os valores dimensionalidade de crescimento de cristal (m) e do expoente de Avrami (n). Mahadevan et al. [25], demonstraram que quando um número de núcleos apreciável se formava durante o ensaio de DSC, o parâmetro m era definido, tipicamente, em função de n , tomando o valor de $m=n-1$. A Tabela 2.1 reúne os valores de n e m , correspondentes a diferentes mecanismos de cristalização.

2.2. MECANISMO DE CRISTALIZAÇÃO

Tabela 2.1: Valores do expoente de Avrami (n) e da dimensionalidade de crescimento de cristal (m) para os diferentes mecanismos de cristalização.

Nº de núcleos	Mecanismos de Cristalização	n	m
Constante	Volúmica		
	3 dimensões	3	3
	2 dimensões	2	2
	1 dimensão	1	1
	Superficial	1	1
Variável durante a cristalização	Volúmica		
	3 dimensões	4	3
	2 dimensões	3	2
	1 dimensão	2	1
	Superficial	1	1

2.2.3 Cristalização de vidros baseados no sistema $Li_2O - SiO_2$

O sistema $Li_2O - SiO_2$ tem atraído grande interesse desde a investigação fundamental realizada por Stookey em 1959 [26], sobre os flossilicatos laminados de dissilicato de lítio, $Li_2Si_2O_5$ (LD). Stookey [26] investigou a nucleação e cristalização controlada de vidros com composição estequiométrica, e obteve um produto final caracterizado por possuir melhores propriedades mecânicas que o vidro base. Desde então, muitos estudos têm sido realizados com vista ao desenvolvimento de vidros cerâmicos de LD, a partir de uma variedade de sistemas de óxidos. As investigações que se seguiram a esse estudo fundamental podem ser agrupadas em dois tipos: as que visam a obtenção de vidros cerâmicos a partir de vidros do sistema binário $Li_2O - SiO_2$, e as que visam obter vidros cerâmicos a partir de vidros de sistemas de multicomponentes [27].

Um dos principais objectivos da investigação com o sistema binário tem sido a caracterização dos mecanismos de nucleação e de formação de LD, utilizando vidros tendo uma composição com uma razão estequiométrica próxima da razão de $Li_2O : 2SiO_2$. A cristalização deste tipo de vidros ocorre homogeneamente em volume, sem alteração da composição, cristalizando mais facilmente (sem a adição de agentes nucleantes) que outros sistemas de vidros. Portanto, é um vidro que serve de modelo para o estudo de materiais vitrocerâmicos mais complexos [28]. Contudo, pela nucleação e cristalização de vidros de LD com uma composição exatamente igual à estequiométrica ($Li_2O : 2SiO_2$) têm resultado vidros cerâmicos que exibem algumas características desfavoráveis em termos das suas propriedades mecânicas e químicas, impedindo a sua aplicação em várias áreas tecnológicas.

Em contrapartida, vidros cerâmicos de LD, derivados de composições não estequiométricas, provaram ser potenciais candidatos para diferentes aplicações funcionais e estruturais, onde se

inclui por exemplo as restaurações dentárias. De acordo com Höland e Beal [27], o termo "não estequiométrico" indica que a razão molar de SiO_2/Li_2O no sistema se afasta de 2:1, podendo tornar-se num sistema consideravelmente mais complexo com a adição de componentes adicionais e agentes nucleantes.

Deubener et al. [29] descobriram, numa primeira fase, a formação de um precursor metastável não estequiométrico e uma reacção não estacionária durante a nucleação e a cristalização. Observaram que em vidros cerâmicos contendo alumina (Al_2O_3), a cristalização de LD ocorria predominantemente através do precursor, o metalissicato de lítio, Li_2SiO_3 (LS), e verificaram então que o crescimento de LD aumentava enquanto a fase LS diminuía, devido à seguinte reacção no estado sólido:



O papel dos óxidos de alumínio e de potássio (Al_2O_3 e K_2O) na cristalização de vidros com uma razão molar SiO_2/Li_2O compreendida no intervalo 3.13-4.88, superior à da estequiométrica de LD tem sido investigado muito recentemente [30, 31]. A durabilidade química, que é de grande importância para materiais dentários, foi melhorada através da adição de Al_2O_3 e K_2O à composição do vidro LD, ou por desenvolvimento de vidros cerâmicos com uma composição não estequiométrica em relação ao LD [30, 32].

A introdução de SiO_2 em excesso relativamente à estequiometria de um vidro de LD, juntamente com aditivos, tais como ZrO_2 , Al_2O_3 , ZnO , CaO , K_2O , P_2O_5 , tem sido sugerida por Echeverria [33] e Beall [34] para o desenvolvimento de vidros cerâmicos de LD destinados a várias aplicações. Seguidamente, foi descoberto que o P_2O_5 tinha um papel crucial na formação da fase LD e na sua cristalização. O P_2O_5 , presente como agente nucleante, em quantidades de 1,5-2,5(% mol) resultou na obtenção de vidros cerâmicos com uma microestrutura com cristais "entrelaçados" tendo um tamanho de grão bastante fino, o que confere ao produto uma alta resistência mecânica [35]. Geralmente, pequenas alterações na composição dos vidros de silicatos de lítio podem ter efeitos sobre a sequência de cristalização e a morfologia das fases formadas. Foi observado que a adição de P_2O_5 ao vidro de LD contribuía para induzir a separação da fase amorfa e ao mesmo tempo aumentar a taxa de nucleação dos cristais [35]. A incorporação de TiO_2 , para além de P_2O_5 , também afecta grandemente a morfologia e a evolução das fases, e consequentemente as propriedades térmicas e físicas de vidros cristalizados obtidos a partir de vidros do sistema $Li_2O - SiO_2$ com baixo teor em Al_2O_3 [36]. Headley e Loehman [37] concluíram que para um vidro base do sistema $SiO_2 - Li_2O - Al_2O_3 - K_2O - B_2O_3$ a nucleação de LS, LD e cristobalite era catalisada por um mecanismo de nucleação heterogénea, e que pequenas

2.3. SINTERIZAÇÃO

adições de P_2O_5 promoviam uma cristalização volúmica.

Num outro estudo [38], foi verificado que o agente nucleante convencional, ZrO_2 , incorporado no vidro $Li_2O - SiO_2$, reforça a polimerização da rede de silicato e promove a separação da fase amorfa antes da cristalização. Recentemente, foi demonstrado que a adição de uma pequena quantidade de MnO_2 e V_2O_5 (menos de 1% em peso, no total) pode diminuir a taxa de arrefecimento crítica do fundido de LD e assim aumentar a tendência para a formação de vidro durante o arrefecimento rápido. A ocorrência deste fenómeno foi atribuída às seguintes razões possíveis [30]:

- aumento da viscosidade do fundido e portanto, da barreira cinética para a cristalização.
- aumento da energia de superfície da interface entre os cristais de silicato de lítio e o fundido residual, aumentando assim a barreira de energia de superfície para a formação dos núcleos.

De acordo com Vogel [39], uma fase líquida do sistema $Li_2O - SiO_2$, que contenham menos de 30%mol de Li_2O , leva à formação de vidros opalescentes ou opacos durante o arrefecimento devido à separação de fases. Estudos realizados por microscopia electrónica de transmissão (TEM) revelaram uma microestrutura em que estão presentes fases imiscíveis consistindo em zonas com uma fase rica em lítio numa matriz vítrea rica em SiO_2 , indicando portanto a ocorrência de separação de fases. Além disso, em composições com 14-16%mol de Li_2O , foi encontrado LD nessas zonas imiscíveis. Isto sugere que, o aumento do conteúdo de Li_2O no vidro reduz a tensão superficial entre as duas fases, o que favorece a entrada do Li_2O na fase rica em SiO_2 , promovendo a homogeneidade.

2.3 Sinterização

De uma forma simplificada, a sinterização pode ser considerada como um processo térmico de densificação de um compacto de pós. A sinterização é favorecida pela temperatura e pela elevada reactividade dos pós, que será tanto maior quanto mais elevada for a área de superfície específica. O resultado do tratamento térmico é o aumento da densidade do compacto, em que a força motriz para a consolidação dos pós está associada à redução da energia de superfície, e tem como efeitos práticos o decréscimo da porosidade, a retracção e o aumento da resistência mecânica. Durante a sinterização de pós, a matéria pode ser transportada por diferentes mecanismos, onde se incluem a evaporação e condensação, a difusão em volume, a difusão à superfície e o escoamento viscoso. Podem distinguir-se essencialmente três processos de sinterização: sinterização no estado sólido, sinterização em presença de fase líquida, e sinterização por escoamento viscoso, também designada de vitrificação. Estes processos dependem da composição dos pós,

da temperatura e em particular da quantidade de fase líquida formada durante o tratamento térmico. Em geral, a cinética destes processos será tanto mais rápida quanto mais finas forem as partículas. No entanto, a consolidação torna-se mais difícil quanto mais reduzida for a quantidade de líquido formado. Genericamente, o processo de sinterização de um compacto de pós, desde o estado verde até totalmente sinterizado, pode ser dividido em três estágios de acordo com a evolução da forma e a localização dos poros, conforme representado esquematicamente na Figura 2.10 [8]:

1. **Estágio inicial:** em que as partículas individualizadas do compacto verde começam a ligar-se entre si com desenvolvimento de colos entre elas. Normalmente este estágio termina quando é atingida uma retracção linear de cerca de 3 – 5%, a que corresponde uma densidade relativa de cerca de 65%.
2. **Estágio intermédio:** durante este estágio os poros formam uma rede de canais entre as partículas interligadas. Este estágio termina quando a densidade relativa atinge cerca de 94%, isto é, quando os poros abertos dão lugar a poros fechados.
3. **Estágio final:** durante este estágio, toda a porosidade se torna isolada, e o aumento da densidade do compacto já não é tão elevado como nos estágios anteriores. O número de poros tende a diminuir; contudo, se os poros contiverem gases com baixa solubilidade na matriz, ou se houver coalescência de poros, pode ocorrer aumento do tamanho médio dos poros, resultando no aumento de volume do corpo, afectando assim a densidade final do compacto sinterizado.

2.3.1 Sinterização por escoamento viscoso

O escoamento viscoso é o mecanismo de densificação dominante para um grande número de produtos cerâmicos, inclusivé para alguns cerâmicos técnicos. Este mecanismo é dominante na sinterização da grande maioria dos sistemas silicatados e de pós de vidro, pelo que os conceitos relacionados com este tipo de sinterização serão mais extensivamente desenvolvidos.

Durante o tratamento térmico, um compacto de pós que densifica por escoamento viscoso pode sofrer transformações físicas e reacções químicas que conduzem à formação de uma fase líquida viscosa em quantidades suficientes para preencher completamente os poros intersticiais entre as partículas. O aparecimento desta fase líquida viscosa pode ocorrer quando a temperatura excede a temperatura de fusão de um dos componentes, após a temperatura eutética de uma mistura, ou após a temperatura de transição vítrea de uma fase amorfa. Os poros que existam dispersos são eliminados por escoamento da fase viscosa devido às forças de tensão superficial

2.3. SINTERIZAÇÃO

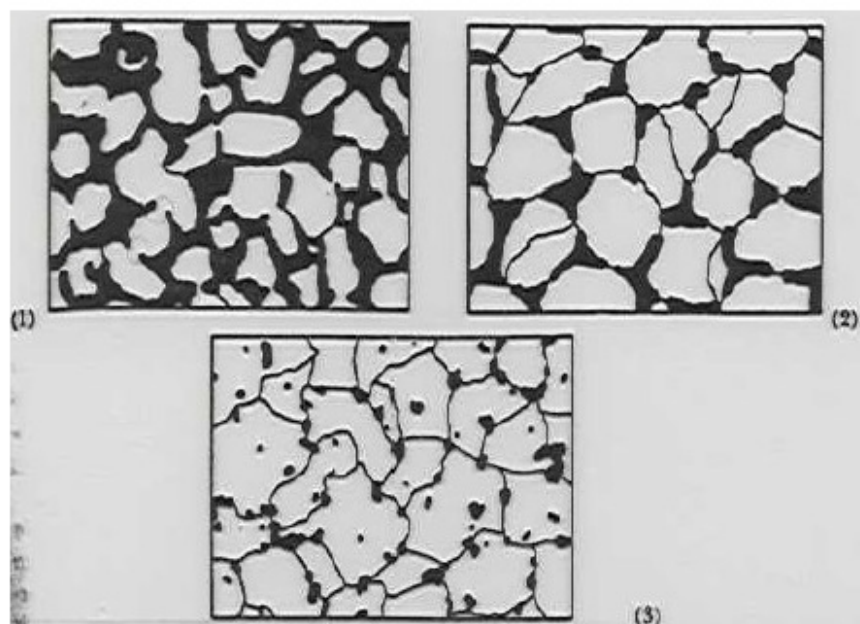


Figura 2.10: Estágios de sinterização: (1) Formação da área de contacto, (2) Diminuição do volume de poros e (3) Formação da porosidade fechada. Adaptado de [40].

nas interfaces entre o líquido e os poros. A cinética de sinterização neste caso é controlada essencialmente pelas propriedades reológicas do líquido [40].

A densificação final obtida pode ser limitada por gases aprisionados em poros fechados, por heterogeneidades existentes na mistura dos pós e não eliminadas nas etapas subsequentes do processo, ou ainda, devido a heterogeneidades criadas na consolidação dos corpos em verde, por exemplo, a existência de microaglomerados. As heterogeneidades do compacto resultam em variações locais da retracção durante a sinterização e, além de impedirem a remoção total da porosidade, provocam defeitos no corpo sinterizado, tais como empenos ou distorção da forma final [40].

2.3.1.1 Modelos teóricos

Geralmente, durante o tratamento térmico com vista à sinterização de pós vítreos ocorre também a cristalização superficial das partículas, e conseqüentemente, a viscosidade do sistema aumenta, impedindo a completa densificação por escoamento viscoso, originando um corpo poroso e parcialmente cristalizado. Isto acontece devido à elevada área superficial disponível para a nucleação.

Frenkel [41], foi o primeiro autor a propôr um modelo para descrever a sinterização de materiais viscosos. Segundo Frenkel, a retracção volúmica $\Delta V/V_0$ de um compacto, constituído pelo empacotamento de partículas esféricas de vidro, com uma energia de superfície γ , e viscosidade

η , varia linearmente com o tempo de sinterização de acordo com a relação [8]:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 3 \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{9\gamma}{4\eta r_0} t \quad (2.29)$$

em que V_0 e L_0 são respectivamente o volume e o comprimento iniciais do compacto, ΔV e ΔL são, respectivamente, as variações de volume e comprimento do compacto durante o tempo de sinterização t , e r_0 é o raio inicial das partículas esféricas. Contudo, este modelo tem algumas restrições:

- só pode ser aplicado no estágio inicial da retracção linear do corpo (10% inicial);
- considera que as partículas são esféricas;
- assume que a variação na distância entre o centro de duas esferas está relacionada com a retracção linear do compacto.

Segundo a mesma teoria, a densidade relativa do compacto ao fim do tempo de sinterização t , é descrita pela seguinte equação [42]:

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\rho_g} \left(1 - \frac{3\gamma t}{8\eta r_0} \right)^{-3} \quad (2.30)$$

em que ρ_0 é a densidade volúmica do compacto em verde e ρ_g a densidade volúmica do vidro.

A teoria de Frenkel [41] foi modificada por outros autores, que consideraram que durante a sinterização do compacto por escoamento viscoso, o raio das partículas de vidro se mantinha inalterado, mas que o numero de pontos de contacto entre as partículas esféricas dependia da densidade em verde do compacto. No entanto, o modelo modificado não reproduzia totalmente a variação da retracção linear com o tempo para alguns dos sistemas reais estudados. Os desvios encontrados entre os valores previstos e os experimentais foram atribuídos à existência de pequenos aglomerados, os quais sinterizavam mais rapidamente que o resto do compacto [8].

Mackenzie e Shuttleworth [43], desenvolveram um modelo para o estágio final da sinterização, em que consideraram a existência de poros esféricos, monodispersos, inseridos numa matriz vítrea, sendo a velocidade de densificação dada por:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma}{2r_0\eta} (1 - \rho) \quad (2.31)$$

Os modelos até então descritos deixavam uma lacuna quanto à previsão das densidades relativas entre 80 e 90%. Scherer [44], propôs um modelo capaz de resolver este problema e explicar a etapa intermédia, tendo substituído as partículas esféricas individuais por cadeias de partículas, que podem ser consideradas aproximadamente como cilindros interligados, formando um arranjo de células cúbicas (ver Figura 2.11).

2.3. SINTERIZAÇÃO

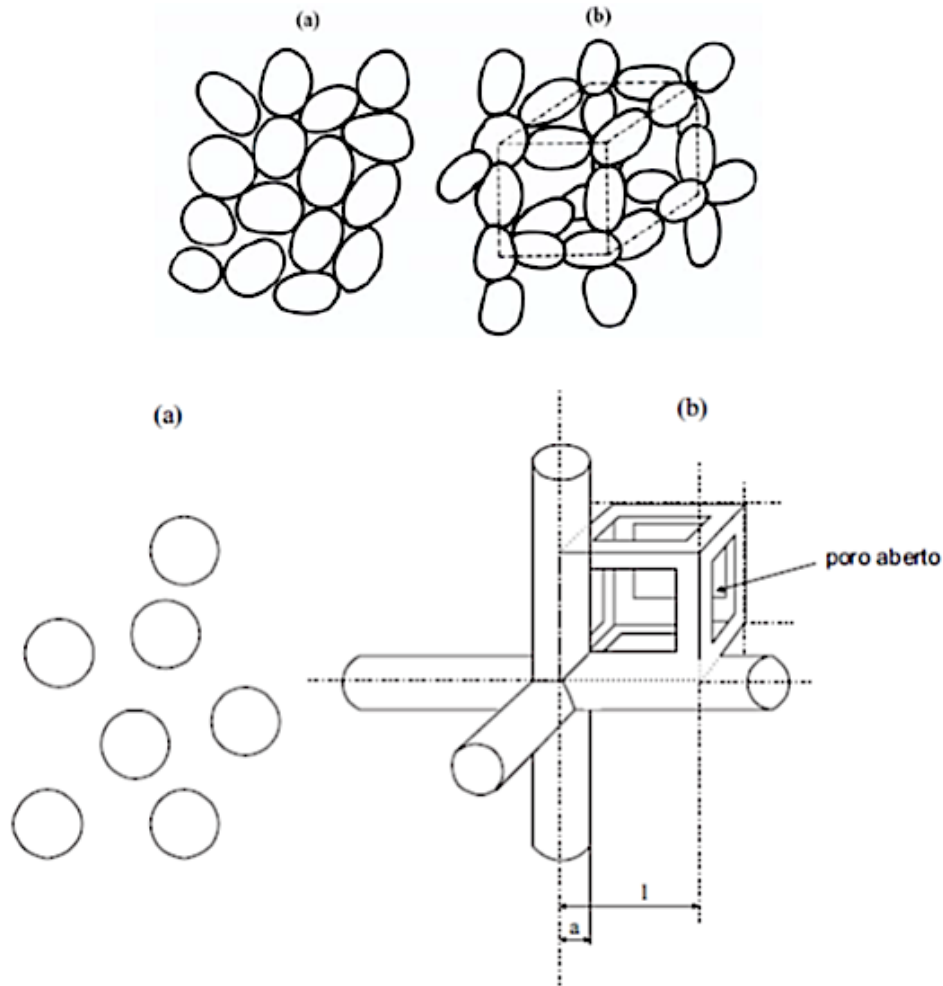


Figura 2.11: Exemplos de modelos de Scherer. Adaptado de [44].

Em situações reais, os compactos de pós de vidro não possuem uma distribuição monodispersa das partículas, tal como considerado nos modelos acima referidos. Assim, Geiss [45] considerou que num compacto de partículas polidispersas, as partículas menores sinterizam mais rapidamente, atingindo o segundo estágio de sinterização descrito por Mackenzie-Schuttelworth [43], enquanto as partículas maiores ainda se encontram no primeiro estágio de sinterização, descrito por Frenkel [41].

Com base nesta consideração, Prado e Zanotto [46], propuseram o modelo de *clusters*, tendo considerado que no corpo em verde, as partículas menores formam aglomerados nos espaços abertos deixado pelas partículas maiores, e portanto sinterizam mais rápido. Logo, num compacto de partículas polidispersas com uma fracção ν_r de partículas de raio r , a cinética de densificação a uma dada temperatura seria dada pela seguinte expressão [46]:

$$\rho(t) = \frac{\sum [\rho_f(r, t) \xi_r \theta_f(t_{0,8} - t) + \rho_{ms}(r, t) \theta_{ms}(t - t_{0,8})] \nu_r}{\sum [\nu_r \xi_r \theta_f(t_{0,8} - t) + \theta_{ms}(t - t_{0,8})]} \quad (2.32)$$

em que ξ_r , é um factor que corresponde à tendência para a formação de colos entre as partículas,

que pode ser calculado a partir da distribuição de tamanho das partículas, ρ_f é uma função relacionada com o primeiro estágio de sinterização descrito por Frenkel e ρ_{ms} é uma função relacionada com o estágio de Mackenzie-Schuttelworth. Desta forma, a densidade é calculada a partir da soma das densidades relativas para cada partícula de raio r em função do tempo de sinterização, t . Para cada aglomerado, ou *cluster*, a transição entre o estágio de Frenkel e o de Mackenzie-Shuttleworth é feita utilizando uma função degrau, que depende de θ_f e θ_{ms} . Então, durante a ocorrência do primeiro estágio, $t < t_{0,8}$, $\theta_f(t_{0,8} - t) = 1$, $\theta_{ms}(t_{0,8} - t) = 0$. Na ocorrência do segundo estágio, $t > t_{0,8}$, $\theta_f(t_{0,8} - t) = 0$, $\theta_{ms}(t_{0,8} - t) = 1$.

Porém, a grande maioria dos pós de vidro tem tendência a cristalizar superficialmente quando tratados termicamente, e qualquer parte ainda não sinterizada que cristalize impede a posterior sinterização por escoamento viscoso. Müller [42] assumiu que, indiferentemente do modelo de sinterização, a velocidade de densificação deveria diminuir proporcionalmente com a fracção cristalizada da superfície. Neste caso, a densificação isotérmica seria [42]:

$$\frac{d\rho_c}{dt} = \frac{d\rho}{dt} \cdot (1 - \chi) \quad (2.33)$$

onde ρ_c é a densidade do compacto, que cristaliza parcialmente durante a sinterização, e χ é a fracção de fase cristalina, calculada a partir da Equação 2.33, de acordo com a teoria de JMA.

É de notar que, a teoria até agora desenvolvida, relativamente à sinterização de pós vítreos é baseada em modelos idealizados [46]. Na prática, a adaptação desta teoria a sistemas reais envolve certas dificuldades. Mesmo revestida de uma simplicidade aparente, a sinterização de pós de vidro e de compósitos de matriz vítrea, ainda necessita que no futuro sejam realizados estudos mais aprofundados.

2.4 Biomateriais

O termo biomaterial foi definido na conferência de Chester, em 1991, como "um material de origem natural ou sintética, destinado a contactar com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar, ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do organismo" [47]. Um biomaterial, que pode ser de origem natural ou sintética, permanece durante um período de tempo indeterminado em contacto com diversos tecidos vivos. Os biomateriais devem ser isentos de produzir qualquer resposta biológica adversa local ou sistémica e devem ser resistentes à corrosão e ao desgaste. Contudo, estão dependentes dos pré-requisitos da aplicação necessária, sendo em alguns casos completamente opostos, por exemplo, um implante ósseo de tipo *scaffold*, necessita

2.4. BIOMATERIAIS

de ser biodegradável, pois é substituído pelo tecido celular durante um certo tempo, mas por sua vez, os componentes de válvulas cardíacas precisam de ser resistentes ao desgaste e não degradáveis com o tempo. Assim, é necessário ter em conta as seguintes características [48]:

- **Biocompatibilidade:** característica pela qual o material, usando como implante deve resistir ao meio adverso provocado pelo sistema biológico, sem sofrer degradação e sem libertar substâncias nocivas. Ao mesmo tempo, o sistema em que é implementado não deve sofrer alterações físicas ou químicas pela presença do material, devendo este ser, não-tóxico, não-carcinogénico, não-antigénico e não-mutagénico.
- **Biofuncionalidade:** característica pela qual o biomaterial deve possuir as propriedades físicas e mecânicas necessárias à função a que se destina, sendo capaz de substituir e desempenhar as funções do sistema lesado.
- **Esterilização:** característica correspondendo à possibilidade do material de ser submetido à esterilização, mantendo as suas propriedades. As técnicas de esterilização incluem por exemplo, o uso da radiação gama e o processo de autoclavagem.
- **Processamento:** característica correspondente à possibilidade do implante poder ser conformado na forma desejada, usando métodos economicamente viáveis, sem comprometer as propriedades do material, sendo esta uma das principais dificuldades na produção do dispositivo.

2.4.1 Classificação dos biomateriais

Os biomateriais utilizados clinicamente induzem diferentes respostas no tecido e, em função do tipo de interface (tecido/implante) desenvolvida podem ser classificados em [48, 49]:

2.4.1.1 Bioinertes

São materiais que são tolerados pelo organismo, exercendo a mínima interação possível com o tecido envolvente, e que praticamente não libertam nenhum tipo de componente, nem induzem resposta local do sistema imunológico. No entanto, esses materiais tendem a ser envolvidos por uma cápsula fibrosa que os isolam do meio vivo. A espessura da camada fibrosa depende de muitos factores tais como, as condições do implante, o tipo de tecido e a carga mecânica existente na interface.

Os cerâmicos são quimicamente muito estáveis e portanto, muito pouco prováveis de ter uma resposta biológica adversa. Os cerâmicos bioinertes mais utilizados como biomateriais são os cerâmicos à base de alumina e de zircónia.

2.4.1.2 Bioactivos

O termo bioactividade é definido como sendo a propriedade de formar tecido sobre a superfície de um biomaterial e estabelecer uma interface capaz de suportar cargas funcionais. Os materiais bioactivos são aqueles que induzem uma resposta específica na interface implante/tecido, permitindo uma melhor ligação entre o material e o tecido vivo. A interação entre implante/tecido ocorre com a ausência da camada fibrosa.

Quando o material bioactivo é implantado no corpo, uma série de reacções bioquímicas e biofísicas ocorrem na interface implante/tecido. Essas reacções eventualmente resultam numa ligação de natureza química e não física.

Em função da similaridade química entre tais materiais e a parte mineral óssea, os tecidos ósseos são capazes de se ligar aos biomateriais, permitindo a osteocondução através de recobrimento com células ósseas. Quando estão em contacto com o tecido ósseo, os materiais bioactivos formam uma camada de apatite biologicamente activa sobre a sua superfície, e ligam-se ao tecido através desta camada. Este é o principal mecanismo de ligação entre um material artificial bioactivo e o tecido ósseo.

As classes de materiais cerâmicos que cumprem este papel são os vidros bioactivos e os cerâmicos à base de fosfato de cálcio (hidroxiapatite).

2.4.1.3 Absorvíveis

São os materiais que, após certo período de tempo em contacto com os tecidos, acabam sendo degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. Tais materiais são extremamente interessantes em aplicações clínicas devido a ser desnecessária uma nova intervenção cirúrgica para a retirada do material de implante.

São exemplos desses materiais os fosfatos tricálcio (TCP), o ácido poliláctico e os polímeros biodegradáveis.

2.4.2 Sistemas biocerâmicos utilizados em restauração dentária

Hoje em dia, pode-se observar, na odontologia, uma procura cada vez mais acentuada de procedimentos a que não são alheias preocupações do ponto de vista da estética, devido à população assumir a necessidade de possuir um sorriso harmonioso. Além disso, existem ainda algumas situações, em que ocorre a destruição da estrutura do dente, e estes devem então ser restaurados ou substituídos. Estes factores conduziram ao aprimoramento e desenvolvimento de materiais restauradores com características funcionais e estéticas compatíveis com os dentes naturais [50].

Os cerâmicos tornaram-se os materiais de eleição para a execução de trabalhos de restauração

2.4. BIOMATERIAIS

e protéticos, pois são os materiais sintéticos que mais se aproximam das características naturais dos dentes, devido principalmente às suas propriedades físicas, químicas, ópticas e biológicas, como: baixa condutividade térmica e eléctrica, boa resistência à abrasão, estabilidade química, uma estética superior quando comparados com outros materiais dentários (resinas compostas e metais) e ainda para além disso, apresentam grande estabilidade no meio bucal e são biocompatíveis. Porém, são susceptíveis de fracturar com tensões relativamente baixas, tendo havido utilização bastante restrita no passado dada a sua baixa resistência mecânica.

A capacidade de osteointegração autónoma dos vidros cerâmicos dentários (bioactividade) seria em princípio desejada. Todavia, na prática é dificilmente conciliável com os restantes requisitos, em particular com a elevada resistência à corrosão (baixa solubilidade) que estes materiais devem possuir em ambiente fisiológico. Por esta razão, os vidros cerâmicos, que gozam actualmente a preferência do mercado de materiais para restauração dentária, são praticamente bioinertes [51].

2.4.2.1 Porcelanas e restaurações metalo-cerâmicas

A primeira aplicação de um cerâmico com fins odontológicos aconteceu em 1774, quando o farmacêutico, Aléxis Duchateau, considerou a possibilidade da substituição das dentaduras feitas em marfim por outras confeccionadas em porcelana [52]. Foi então verificado nessa altura, que este material poderia ser utilizado para reproduzir a estrutura mineral dos dentes [52]. Além disso, existiam outras propriedades em comum nestes materiais: biocompatibilidade (decorrendo da estabilidade química), fragilidade e uma grande dureza superficial. No entanto, estas restaurações de porcelana podiam causar abrasão nos dentes antagonistas, pois o esmalte dentário tem uma dureza superficial menor do que a porcelana. Adicionalmente, apesar da porcelana ter uma resistência à compressão alta (350 a 550MPa), a tensão de ruptura é muito baixa (20 a 60MPa), restringindo seu uso somente para áreas de baixos requisitos do ponto de vista de acção mastigatória [52]. Outra grande desvantagem das porcelanas como material de reconstrução dentária, é a sensibilidade à formação de microfissuras na superfície. Durante o fabrico da porcelana, particularmente no processo de arrefecimento, a superfície arrefece mais rapidamente que o interior, ficando a camada superficial rígida, enquanto o interior ainda está a retrair. Desta forma, a superfície ficará em compressão, e o interior em tracção. Se a alteração dimensional for suficientemente elevada (mesmo para uma porcelana com um coeficiente de expansão térmica relativamente baixo), a parte interna do material que está sob tracção irá fracturar para aliviar a tensão criada pelo gradiente térmico, resultando no aparecimento de microfissuras à superfície, que em última instância levarão à fractura da peça [52].

Para a resolver este problema, foi proposta a utilização de subestruturas mais resistentes. E em 1956, as porcelanas foram substituídas por restaurações de metalo-cerâmica, já que a estrutura metálica conferia maior resistência mecânica, e a porcelana que a revestia conferia uma estética satisfatória [53]. Ainda hoje, a solução de usar uma restauração metalo-cerâmica continua a ser a mais utilizada em próteses fixas. As principais desvantagens das restaurações metalo-cerâmicas são originadas pela presença da estrutura metálica, já que a existência de materiais metálicos, susceptíveis de sofrer corrosão no meio bucal, tem levantado dúvidas quanto à segurança da sua utilização do ponto de vista da toxicidade. Por outro lado, o metal presente neste tipo de restaurações pode afectar a estética pela diminuição da transmissão de luz [53]. A primeira alteração significativa do ponto de vista das propriedades mecânicas das cerâmicas odontológicas "livres de metal" (*metal-free*) ocorreu em 1965, quando McLean e Hughes propuseram o reforço de uma porcelana através do aumento do conteúdo de óxido de alumínio, alumina (Al_2O_3), designado então o material resultante como porcelana aluminosa [52]. Este material é constituído por um vidro feldspático e por cerca de 40 a 50% de cristais de alumina. Na Figura 2.12 apresenta-se uma fotomicrografia típica de uma porcelana aluminosa. As partículas de alumina dispersas na matriz vítrea conferem uma resistência mecânica muito superior e são muito eficientes quanto à prevenção da propagação de fissuras, agindo como um estabilizador da estrutura [52]. Deste modo, conseguiram atingir-se valores de resistência à flexão satisfatórios, indicando o êxito em uso clínico deste material, sem haver necessidade de usar uma subestrutura metálica. O valor máximo da resistência à flexão para as porcelanas feldspáticas era de 60MPa, enquanto que para as porcelanas aluminosas aumentava para 120-150MPa. Porém, a adição de alumina causava uma diminuição da translucidez, conferindo uma opacidade maior que a dos vidros feldspáticos [52].

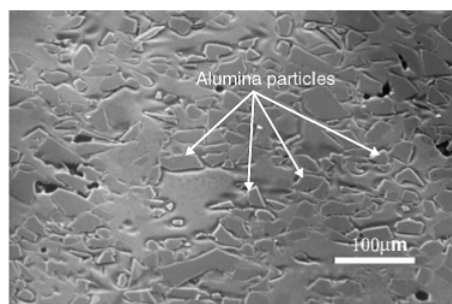


Figura 2.12: Fotomicrografia de uma porcelana aluminosa. Adaptado de [52].

2.4. BIOMATERIAIS

2.4.2.2 Vidros cerâmicos

Nos últimos vinte anos, foram desenvolvidos novos sistemas cerâmicos que melhoraram a dureza e a estética do material, através da utilização de vidros cerâmicos e de compósitos que incorporam cristais cerâmicos como reforço, utilizados nas restaurações dentárias totalmente cerâmicas ("*all-ceramic*" restorations). Surgiram assim então os vidros cerâmicos de leucite ($KA_2Si_2O_6$), que apresentam esta fase cristalina numa matriz vítrea de feldspato. Na Figura 2.13 apresenta-se uma microestrutura de um vidro cerâmico que possui uma matriz vítrea contendo dispersos cristais de leucite. A formação dessa fase cristalina conduziu a uma diferenciação na composição do vidro residual e na microestrutura resultante, e, com uma adequada distribuição da fase cristalina na matriz vítrea resulta uma melhoria da resistência mecânica, situando-se esta acima dos 120MPa. Desde então, têm sido executadas restaurações dentárias de boa qualidade, utilizando materiais cerâmicos baseados em leucite e revestidos com um vidrado adequado, obtendo-se também resultados estéticos muito favoráveis [50, 52].

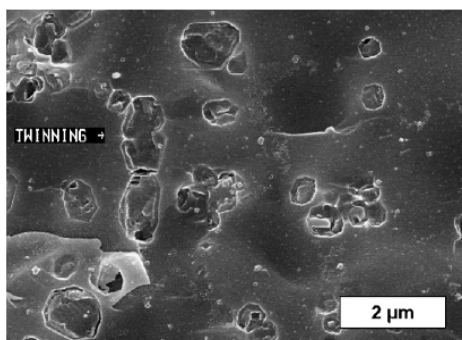


Figura 2.13: Precepitação de leucite na matriz vítrea. Adaptado de [50].

Para superar algumas dificuldades inerentes ao processamento de materiais cerâmicos (em especial a retracção que ocorre durante a sinterização), foram desenvolvidas novas técnicas: a moldagem por injeção, e a prensagem a quente ("*hot pressing*"). Utilizando esta metodologia obtém-se uma subestrutura cerâmica parcialmente sinterizada, pelo emprego de um processo de enchimento por barbotina, a que se segue uma sinterização parcial, antes de ser efectuada a infiltração do vidro. É um método que utiliza a técnica da cera perdida, na qual um modelo de cera da subestrutura a ser produzida é previamente incluído num molde refractário. A cera é queimada, sendo depois removida, e criando espaço para o seu preenchimento subsequente com o vidro cerâmico [50, 52].

As propriedades excepcionais das vitrocerâmicas de leucite foram apresentadas pela primeira vez pela Ivoclar Vivadent que patentou e comercializa estes materiais com a designação de sistema IPS Empress®. Essas propriedades incluíam uma translucidez natural, grande resistência

de tenacidade à fractura e boa resistência ao desgaste. Devido a estas características favoráveis e à técnica de moldagem especificamente desenvolvida, os vidros cerâmicos IPS Empress[®] foram utilizados, entre 1991 e 2007, em *inlays* e *onlays* (restaurações internas e externas), especialmente para a região dos dentes anteriores [54]. Estudos controlados clinicamente por Fradeani e Redemagni [55], têm revelado uma taxa de sucesso superior a 95% para estes materiais na prática clínica, conseguindo alcançar uma duração no ambiente bucal até cerca de 11 anos.

Mais recentemente, foi desenvolvido também outro tipo de vidros cerâmicos, com base no sistema $Li_2O - SiO_2$, que têm sido comercializados com a designação de IPS Empress 2[®]. As propriedades mecânicas alcançadas para estes materiais são superiores às do sistema reforçado por leucite, já que apresentam uma resistência à flexão de 350 a 450MPa e uma resistência à fractura aproximadamente três vezes superior [50, 52].

A fase cristalina é formada por dissilicato de lítio ($Li_2Si_2O_5$), LD, que chega a constituir 70% do volume do material. O LD tem uma microestrutura não usual, que consiste de cristais aciculares com orientação aleatória. Esta textura é ideal do ponto de vista de resistência, porque os cristais alongados ao se ramificarem ou individualizarem, têm a capacidade de orientar as microfissuras. Então, a propagação das microfissuras é contida pelos cristais de dissilicato de lítio, promovendo assim um aumento substancial na resistência mecânica [50]. Na Figura 2.14 apresenta-se uma fotomicrografia em que se observa a propagação de uma fissura num vidro cerâmico de LD.

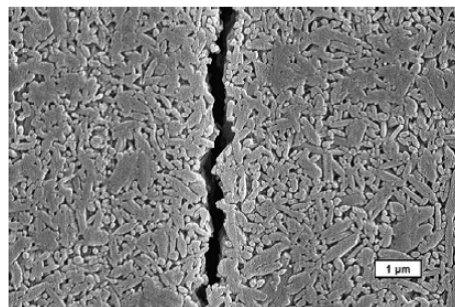


Figura 2.14: Propagação de uma fissura num vidro cerâmico de dissilicato de lítio. Adaptado de [50].

Estudos sobre o comportamento à fractura dos vidros cerâmicos de LD, conduzidos por Apel et al. [56] e Höland et al. [57] mostraram claramente uma resistência mecânica e uma tenacidade de fractura elevadas para estes vidros cerâmicos comparativamente a outros. Foi também verificado ser uma característica dos vidros cerâmicos de LD com essas propriedades, a existência de uma microestrutura particular em que os cristais estão entrelaçados "interlocking structure", tal como é apresentado na Figura 2.15.

Este sistema dos vidros cerâmicos de LD resulta em materiais altamente translúcidos, dada

2.4. BIOMATERIAIS

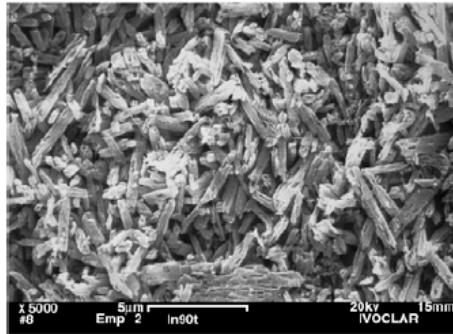


Figura 2.15: Fotomicrografia de um vidro cerâmico do sistema IPS Empress 2[®], revelando a presença de cristais aciculares de dissilicato de lítio. Adaptado de [52].

a compatibilidade óptica entre a matriz vítrea e a fase cristalina, o que minimiza a dispersão da luz quando esta passa pelo material.

O método de produção é o mesmo que o anteriormente referido (*hot-pressing*), porém a uma temperatura de 920° C, menor do que para o sistema reforçado por leucite. Contudo, para os vidros cerâmicos feldspáticos reforçados por leucite, o material de recobrimento é idêntico ao material base, não ocorrendo uma diferença do coeficientes de expansão linear superior a 10⁻⁶/°C [52]. Para os vidros-cerâmicos de LD, foi necessário desenvolver um vidro de recobrimento específico, um vidro cerâmico de apatite estratificada. A fase cristalina é formada por fluorapatite ($Ca_{10}(PO_4)6F_2$), e representa o material mais próximo ao esmalte dentário alguma vez obtido [52].

2.4.2.3 Zircónia estabilizada com ítria

Com o objectivo de aumentar a durabilidade, e também para o fabrico de pontes dentárias e coroas na região molar, foram investigados novos materiais com a finalidade de aumentar a resistência mecânica e a tenacidade de fractura. Foi então desenvolvido outro tipo de cerâmicos, em particular a zircónia (ZrO_2) dopada com ítria (Y_2O_3). Este tipo de cerâmicos à base de zircónia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP) tornaram-se uma opção viável para a produção de restaurações totalmente cerâmicas [50].

As cerâmicas de zircónia são as únicas que exibem uma propriedade física chamada "dureza transformacional"(transformational toughening). A zircónia é um material com propriedades mecânicas favoráveis, devido à capacidade de transformação da fase tetragonal em monoclinica. A zircónia pura, à temperatura e pressão ambientais, encontra-se na fase monoclinica. Com o aumento da temperatura para 1170°C, passa para a fase tetragonal. A transformação para a fase monoclinica, dá-se com o arrefecimento, estando associada a um aumento de volume de 4% [58]. O óxido de ítria, ítria (Y_2O_3), é adicionado à zircónia (ZrO_2), normalmente em teores

de 3mol%, com o objectivo de manter e estabilizar a fase tetragonal à temperatura ambiente. Um dos principais factores que controlam a retenção da fase tetragonal à temperatura ambiente são as características microestruturais, e portanto, existe um tamanho de grão crítico abaixo do qual a transformação da fase tetragonal para monoclinica não acontece espontaneamente. Foi demonstrado que a fase tetragonal é retida para uma composição de 2 a 3%mol de Y_2O_3 . A estabilização na fase tetragonal é responsável pela tenacidade à fractura elevada da Y-TZP. Este material não possui fase vítrea, tem uma microestrutura policristalina, o que evita o fenómeno da sua degradação ou destabilização pela saliva e conseqüentemente a propagação de fissuras. Em relação à maioria dos sistemas cerâmicos, apresenta uma resistência à flexão mais elevada, podendo variar entre 900 a 1200MPa [50].

As restaurações dentárias feitas com este tipo de cerâmicos, são maquinadas e confeccionadas a partir de blocos, que são fresados por meio de um sistema CAD-CAM, projecto assistido por computador (CAD, "computer aided design") e fabricação assistida por computador (CAM, "computer aided manufacture").

Como as cerâmicas de (ZrO_2) são brancas e opacas, um dos dos objectivos é atingir propriedades ópticas adequadas, que sejam comparáveis às dos dentes naturais. Foi efectuado um estudo por Bondioli et al. [59] para tentar transmitir a cor do dente a este tipo de cerâmicos, sem ser necessário o revestimento posterior pela fluorapatite vitrocerâmica, incorporando numa amostra de Y-TZP, um pequeno teor de iões Pr^{3+} , através da adição de óxido de praseodímio, Pr_2O_3 . O estudo por microanálise com espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX) evidenciou a presença dos elementos Zr , Y e O , não se detectando praseodímio (Pr). Esta observação indica que o Pr podia estar distribuído de maneira homogénea na amostra, de maneira que o conteúdo de Pr estivesse abaixo do limite de detecção do método utilizado. Além disso, não ocorreu o crescimento irregular de cristais na amostra, tendo sido produzida uma microestrutura homogénea [50].

Capítulo 3

Procedimento Experimental

O desenvolvimento experimental deste trabalho foi relativamente extenso. De maneira a facilitar a sua compreensão, e para uma visualização das diferentes etapas envolvidas, encontra-se esquematizado na Figura 3.1.

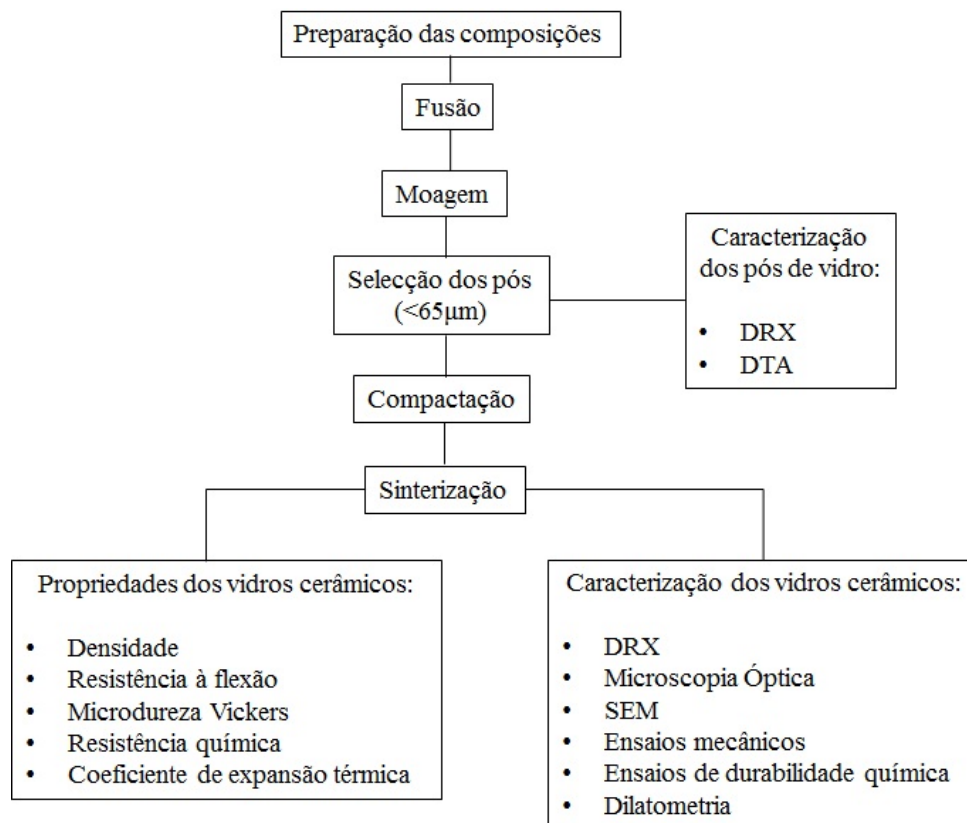


Figura 3.1: Esquematização do procedimento experimental

3.1 Preparação dos vidros cerâmicos

3.1.1 Preparação das composições

Foram consideradas cinco composições para servirem de base à obtenção dos diferentes tipos de vidros-cerâmicos. Começou-se por preparar duas composições (SLA e SLK, cf. Tabela 3.1), com uma razão molar entre a sílica e o óxido de lítio de 2,39 ($2,39SiO_2 : Li_2O$). Decidiu-se escolher uma composição nominal, que estivesse incluída dentro da gama de composições utilizadas na produção dos blocos de cerâmica pela Ivoclar Vivadent, tendo por base o estudo de Höland et al. [57], e tentando, assim, garantir alguma viabilidade no processo de síntese dos vidros cerâmicos. A diferença entre as composições SLA e SLK1 assenta essencialmente no teor em Al_2O_3 , que está ausente na composição SLK1, sendo então possível estudar a influência da presença de um pequeno teor deste óxido nas características finais dos vidros cerâmicos com uma razão molar SiO_2/Li_2O igual a 2,39.

Com a finalidade de se avaliar a influência da presença dos agentes nucleantes (ZrO_2 e P_2O_5) nas características dos vidros cerâmico, preparou-se uma outra composição, designada de SLK2, em que tais óxidos estavam ausentes, e também sem a adição de Al_2O_3 .

Por fim, com o objectivo de se estudar a influência da razão molar $SiO_2 : Li_2O$ e novamente o efeito de Al_2O_3 , prepararam-se novas composições (SLK3 e SLK4, cf. Tabela 3.1), ambas com uma razão molar $3,39SiO_2 : Li_2O$, estando a alumina presente apenas em SLK4.

As matérias primas utilizadas como reagentes foram SiO_2 (BDH), Li_2CO_3 (Sigma-Aldrich), K_2CO_3 (BDH), Al_2O_3 (BDH), P_2O_5 (Sigma-Aldrich), todas elas com uma pureza $> 99\%$. Procedeu-se à homogeneização das cargas num misturador apropriado (Turbula® T2F) durante aproximadamente, 15 min que foram então colocadas em cadinhos de alumina com uma capacidade apropriada (10g e 30g). Os cadinhos disponíveis com maior capacidade eram os que podiam conter 30g da mistura de pós, e por conseguinte, para preparar uma quantidade suficiente dos vidros SLK1 repetiu-se o processo de fusão por quatro vezes, tendo no final adicionado o vidro obtido.

Tabela 3.1: Composição das amostras estudadas e respectivas cargas preparadas.

Vidros	Razão $SiO_2 : Li_2O$	Composições nominais (mol. %)						Cargas (g)
		SiO_2	Li_2O	K_2O	Al_2O_3	P_2O_5	ZrO_2	
SLA	2,39	66,43	27,76	1,85	1,87	0,71	1,38	10
SLK1	2,39	67,70	28,29	1,89	0,00	0,72	1,40	120
SLK2	2,39	69,17	28,90	1,93	0,00	0,00	0,00	30
SLK3	3,39	74,06	21,85	1,93	0,00	0,73	1,43	30
SLK4	3,39	72,66	21,44	1,89	1,89	0,72	1,40	30

3.1. PREPARAÇÃO DOS VIDROS CERÂMICOS

3.1.2 Preparação dos vidros

Os vidros foram preparados pela fusão das matérias-primas, colocando os cadinhos num forno (TermoLab[®]) do tipo elevador vertical e aquecendo as misturas até dois patamares de temperatura distintos. O primeiro patamar, a 800 °C durante 60 min, teve como objectivo promover a remoção do CO_2 libertado nas reacções de decomposição do Li_2CO_3 e do K_2CO_3 (calcinação). O segundo patamar, a 1450 °C durante 2h, tinha então como objectivo a fusão da mistura.

Ao retirar o cadinho do forno, o vidro era vazado rapidamente em água, para a formar as fritas de vidro. Logo de seguida, o cadinho era colocado num forno do tipo mufla (TermoLab[®]), previamente aquecido a 500 °C, onde ficava durante cerca de 1h e era depois deixado arrefecer dentro do forno para evitar o choque térmico, de forma a atenuar o fissuramento do cadinho.

3.1.3 Moagem e selecção das amostras

A frita era decantada, seca numa estufa até à evaporação total da água presente, e posteriormente moída num moinho (Fritsch[®]) de esferas de ágata, por via húmida, em etanol absoluto, durante 2h. Os pós de vidro obtidos eram colocados numa estufa até à secagem total.

Com o objectivo de se obterem pós com uma granulometria específica ($<65\mu m$), fizeram-se passar por uma tela com um tamanho de malha apropriado ($65\mu m$), guardando-os de seguida em frascos de plástico num exsiccador até serem posteriormente utilizados.

3.1.4 Prensagem

A partir dos pós de vidro, foram feitos compactos de forma cilíndrica, num molde de 13mm de diâmetro, usando uma prensa hidráulica (SPECAC[®]), utilizando prensagem uniaxial com uma pressão de 111MPa, aplicada durante 30s. A conformação dos compactos apresentou frequentemente dificuldades, pois alguns ao serem retirados do molde apresentavam-se fissurados. Para evitar o problema, preparou-se uma solução de 5% (v/v) de álcool polivinílico em água morna, que foi adicionada 2,5% (p/p) ao pó de vidro, o que permitiu obter compactos com uma maior resistência em verde.

Para obter amostras adequadas a alguns ensaios específicos, conformaram-se os pós com a forma de barras rectangulares, num molde de 35mm de comprimento e 4,5mm de largura, utilizando prensagem uniaxial a uma pressão de 93MPa, aplicada durante 30s numa prensa hidráulica (HERZOG[®]).

De modo a tentar reduzir o atrito entre as paredes dos moldes de aço duro (cilíndrico e rectangular) e as partículas dos pós, antes de cada prensagem lubrificava-se a matriz do molde e os punções por ácido esteárico.

3.1.5 Tratamentos térmicos

De modo a obter vidros cerâmicos por sinterização dos compactos de pós de vidro e pela cristalização dos vidros com formação de fases cristalinas, foram realizados diferentes tratamentos térmicos a temperaturas que foram seleccionadas com base nos resultados de análise térmica diferencial, técnica descrita na Secção 3.2.3. Os tratamentos térmicos foram efectuados num forno TermoLab[®], onde os compactos de pós de vidro foram tratados durante 1h às seguintes temperaturas: 750, 800, 850, 900, 925 e 950 °C que foram atingidas a uma velocidade de aquecimento de 2 °C/min. Observando as principais modificações a nível de retracção, decidiu-se sinterizar posteriormente a 800, 850 e 900 °C, durante 1h, utilizando a mesma velocidade de aquecimento, 2 °C/min, tratamento que foi aplicado quer aos discos quer às barras produzidas com os pós de vidro.

Foi feito ainda um tratamento térmico a uma amostra de vidro (não moido, em "bulk") de cada uma das composições, que foi colocada no forno a 900 °C, durante 1h, aquecida também a 2 °C/min, deixando-a depois arrefecer dentro do forno até à temperatura ambiente.

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Difracção de raios-X

A Difracção de raios-X (DRX) utilizou-se para identificar as fases cristalinas presentes nas amostras sinterizadas e também para avaliar a amorficidade dos pós de vidro após moagem.

As análises de DRX foram efectuadas num difractómetro Rigaku, modelo DMAX III-C 3KW, com ampola de Cu e monocromador de grafite no percurso do feixe difractado.

As condições de utilização encontram-se descritas na Tabela 3.2. O princípio de funcionamento desta técnica de caracterização encontra-se sumariado no Apêndice A.1.

A identificação das fases cristalinas foi realizada através da comparação dos dados relativos à posição e intensidade dos picos de difracção das amostras com o conjunto de dados de padrões fornecidos pelo Centro Internacional para Dados de Difracção (ICDD, International Center for Diffraction Data) utilizando-se fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Tabela 3.2: Condições de operação utilizadas nos ensaios de DRX para caracterizar as amostras tratadas termicamente.

Condições de excitação da ampola	Tensão (kV)	40
	Corrente do filamento (mA)	30
Modo		Descontínuo
Varrimento	Incremento (2θ)	0,08°
	Gama angular (θ°)	10-60
	Velocidade ($^\circ/min$)	2

3.2.2 Fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica rápida e não destrutiva, que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra) mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente. O princípio de funcionamento desta técnica encontra-se resumido no Apêndice A.2.

As análises químicas por FRX, foram realizadas num espectrómetro de raios-X por dispersão em comprimento de onda (Panalytical Axios) de 4,0kW. As condições de ensaio foram as seguintes: intensidade de corrente entre 36 e 60mA; diferença de potencial a variar entre 60 e 100kV; utilização de vários cristais analisadores, consoante os elementos em análise. Foi analisada uma pequena porção de pó de vidro das várias composições, de modo a ter uma análise qualitativa de cada óxido constituinte.

3.2.3 Análise térmica diferencial

Para caracterizar termicamente as amostras de vidro recorreu-se à análise termica diferencial (DTA). Esta é uma técnica que permite registar a diferença de temperaturas entre uma amostra e um material termicamente inerte à medida que estes são aquecidos ou arrefecidos a uma velocidade uniforme, ou mantidos a uma temperatura constante (ensaio isotérmico).

Os ensaios de DTA foram realizados num equipamento LINSEIS STA PT1600, a diferentes velocidades de aquecimento, usando cadinhos de alumina como referência, sob atmosfera de ar. Utilizaram-se amostras de pó de vidro com uma massa de 50,0mg. A temperatura variou desde a temperatura ambiente até 1100 °C, a uma velocidade de 10 °C/min.

Realizaram-se ensaios a diferentes taxas de aquecimento, 2, 5, 10 e 15 °C/min, até 900 °C, para o estudo da cinética de cristalização. O princípio de funcionamento desta técnica está descrito no Apêndice B.

3.2.4 Análise microestrutural

A caracterização microestrutural das amostras foi feita por microscopia electrónica de varrimento (SEM), estando o seu principio de funcionamento descrito no Apêndice C. Utilizou-se um microscópio Zeiss[®], DSM 962. Para a análise por SEM utilizaram-se 3 grupos de amostras sinterizadas: em fractura, polidas e um último grupo de polidas e atacadas com ácido fluorídrico a 2% (v/v) durante 7min. Para o polimento das amostras realizaram-se montagens a frio, feitas com resina e endurecedor Epofix, Struers[®], sendo a proporção de 9:1, respectivamente, após endurecerem durante um periodo de 24 horas. Inicialmente fez-se um desbaste num disco metálico de 125 μ m, usando uma polideira Phoenix Alpha (Buehler[®]), depois desbaste com lixas de carboneto de silício (220, 320, 500 e 1000 μ m) e posteriormente um polimento com pasta de diamante de diferentes granulometrias (6 e 3 μ m). Por último, as amostras foram recobertas com carbono e então observadas no SEM.

Adicionalmente, fez-se também uma análise morfológica da rugosidade e da porosidade ao nível da superfície das amostras polidas num microscópio óptico Leica DMI 5000M nos modos Bright Field (BF), Dark Field (DF) e Differential Interferometry Contrast (DIC).

3.2.5 Retracção e densidade

Através da medição do diâmetro, com uma craveira, dos compactos cilindricos em verde (l_i) e tratados termicamente (l_f), determinou-se a retracção linear(%) pela razão entre a variação dos diâmetros e o diâmetro inicial (Equação 3.1):

$$\frac{\Delta l}{l_i} = \frac{l_i - l_f}{l_i} \times 100(\%) \quad (3.1)$$

Determinou-se também a densidade das amostras tratadas termicamente, com base no principio de Arquimedes, por imersão em água destilada. Para o efeito, as amostras foram pesadas imediatamente após serem retiradas da estufa (m_{seco}), na condição de imersas no líquido (m_{imersa}) e saturadas após retiradas da água ($m_{saturada}$). A densidade foi então calculada a partir dos valores das massas assim medidos, e da densidade da água à temperatura ambiente, a partir da Equação 3.2:

$$\rho = \frac{m_{seco}}{m_{saturada} - m_{imersa}} \rho_{\text{água}} \quad (3.2)$$

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.6 Resistência à flexão

O ensaio de resistência à flexão é um ensaio de caracterização de resistência mecânica particularmente aplicado em materiais frágeis ou de elevada dureza, como no caso dos cerâmicos estruturais, pois para esses materiais, devido à baixa ductilidade, não são usados outros tipos de ensaios mecânicos, como por exemplo a tração. No entanto, para materiais frágeis, os resultados obtidos pelo ensaio de flexão apresentam grande dispersão, de modo que nestes casos devem realizar-se sempre vários ensaios para estabelecer um valor médio.

A determinação do módulo de rotura das diversas amostras tratadas termicamente, foi efectuada através do ensaio da resistência à flexão em 4 pontos, numa máquina de ensaios mecânicos de tração/compressão Shimadzu AG-50kNG, com auxílio de um acessório para ensaio à flexão baseado no modelo 642.85 da MTS. O ensaio foi realizado a uma velocidade de 0,2mm/min e foram utilizados entre 5 a 10 provetes para cada amostra. A descrição desta técnica encontra-se mais detalhada no Apêndice D.1.

3.2.7 Microdureza Vickers

Uma propriedade característica de um material sólido, particularmente com interesse em materiais cerâmicos, é a dureza. Esta propriedade pode ser definida como uma medida da resistência do material a uma deformação permanente na sua superfície, pela indentação ou penetração por outro material sólido.

No presente trabalho, utilizou-se o método de ensaio microdureza Vickers. Em 1925, Smith e Sandland desenvolveram um método de ensaio que ficou conhecido como ensaio de dureza Vickers, por possibilitar medir qualquer valor de dureza, desde os materiais mais duros até os mais macios [60]. A descrição mais pormenorizada desta técnica encontra-se no Apêndice D.2.

Os ensaios de microdureza foram realizados em amostras polidas (previamente impregnadas em resina), pois o teste deve ser executado sobre superfícies lisas. O equipamento utilizado para a medição da microdureza Vickers foi um microdurómetro ZHV1-M da Indentec-Zwick/Roell. Na realização deste trabalho aplicou-se uma carga de 0,2kgf durante 10s para cada indentação, à temperatura ambiente. Após o ensaio, mediu-se o tamanho das duas diagonais impressas na amostra, por um dispositivo existente no próprio equipamento, tendo sido realizadas 10 medições para cada amostra.

3.2.8 Durabilidade química

Os ensaios de durabilidade química foram realizados pela imersão das amostras cilíndricas tratadas a 900 °C, numa solução de ácido acético a 4%, a uma temperatura de 80 °C, durante 1, 4, 8, 16 e 32h. O teste foi realizado em 5 amostras de cada composição, que foram colocadas, individualmente, em tubos de ensaio. Ao fim de cada estágio as amostras foram secas na estufa, determinando-se a massa.

3.2.9 Coeficiente de expansão térmica linear

Os vidros, como a maioria dos sólidos, dilatam ou expandem por aquecimento. Essa dilatação é devida ao aumento da amplitude das vibrações térmicas moleculares por efeito do calor, o que provoca um maior distanciamento entre os seus constituintes estruturais. Esta variação dimensional, característica de cada material, é definida por um parâmetro designado de coeficiente de expansão térmica ou coeficiente de dilatação térmica. Pode referir-se ao volume, à superfície, ou a uma dimensão apenas linear (coeficiente de expansão térmica linear, α) [61].

Quando a temperatura de um corpo sólido se eleva de T a $T + \Delta T$, o comprimento l aumenta de valor Δl . O coeficiente de expansão térmica linear médio entre as duas temperaturas é dado pela relação [61]:

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (3.3)$$

Este parâmetro pode definir-se como o alongamento sofrido pela unidade de comprimento quando a temperatura se eleva de um grau. O valor do coeficiente de expansão térmica linear (α) pode ser determinado experimentalmente. Para tal, aqueceram-se as amostras em forma de barra com um comprimento aprox. de 13mm e previamente tratadas a 900 °C, num dilatómetro Adamel, modelo D.I.24, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, num intervalo de temperatura entre a temperatura ambiente e 400 °C. O CTE, tal como muitas outras propriedades, é uma propriedade aditiva, sendo por isso válida a relação:

$$\alpha \times 10^7 = \frac{a_i m_i}{100} \quad (3.4)$$

em que a_i corresponde à percentagem molar de cada componente do vidro e m_i é o respectivo factor dilatométrico. Os factores dilatométricos foram deduzidos a partir do tratamento estatístico de numerosos resultados experimentais, obtidos para determinadas gamas de composições em certos tipos de vidros, sendo por isso restrita a sua validade [61]. Os factores de Appen, são os mais habitualmente utilizados e aplicam-se a vidros silicatados, estando apresentados na

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Tabela 3.3 os factores dilatométricos referentes aos componentes dos vidros cerâmicos estudados neste trabalho [61].

Tabela 3.3: Factores dilatométricos molares segundo Appen. Adaptado de [61].

Componente	$m_{i(20^{\circ}C-400^{\circ}C)} \times 10^7$
SiO_2	$m_{SiO_2} \times 10^7 = 105 - a_{SiO_2}$
Li_2O	270
K_2O	425
Al_2O_3	-30
P_2O_5	140
ZrO_2	-60

Capítulo 4

Apresentação e Discussão dos Resultados

4.1 Caracterização das amostras vítreas e dos vidros cerâmicos

4.1.1 Aparência física

As amostras de vidro obtidas do cadinho após fusão e recozimento, apresentavam-se transparentes e incolores tal como se pode observar através da Figura 4.1, o que indica que o processo de fusão adoptado, com uma duração de 2h, a 1500°C para o vidro SLA, e a 1250°C para os restantes, foi eficiente, pois à vista desarmada os vidros apresentavam uma aparência bastante homogénea. Em algumas amostras observava-se uma fracção volúmica relativamente reduzida de microbolhas indicativas de uma afinagem eficiente.

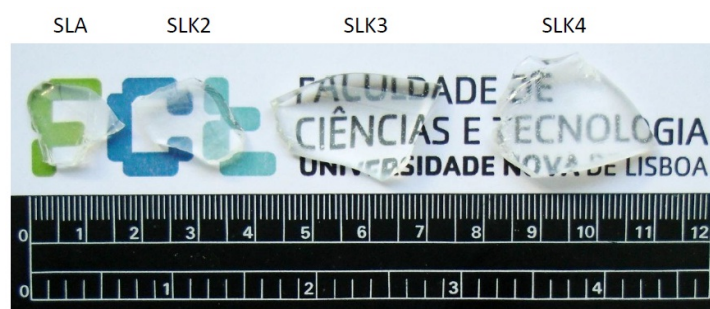


Figura 4.1: Aparência física dos vidros antes do tratamento térmico.

Após o tratamento térmico a 900°C , as amostras mudaram completamente de aspecto, tal como é ilustrado na Figura 4.2, apresentando-se opacas, com uma cor branca, mas ainda exibindo características opalescentes e translúcidas, pois a superfície do vidro cerâmico apresenta um certo brilho, capaz de reflectir a luz. A mudança radical nas propriedades ópticas das amostras do vidro após o tratamento térmico deve-se à formação de estruturas cristalinas, que se

organizam e interagem entre si de múltiplas formas. De acordo com o que já foi referido anteriormente, ocorreu o rearranjo de uma estrutura isotrópica em anisotrópica, o que faz com que as propriedades se alterem devido às diversas formações cristalinas, que constituem a estrutura do vidro cerâmico. Consequentemente ocorre uma dispersão da luz quando esta interage com o vidro cerâmico, não permitindo a sua transmissão, ao contrário do que se passava na estrutura vítrea. Na Figura 4.3 é apresentada esquematicamente uma das possíveis estruturas cristalinas da fase dissilicato de lítio presente nestes vidros cerâmicos.



Figura 4.2: Aparência física dos vidros cerâmicos após tratamento térmico a 900°C .

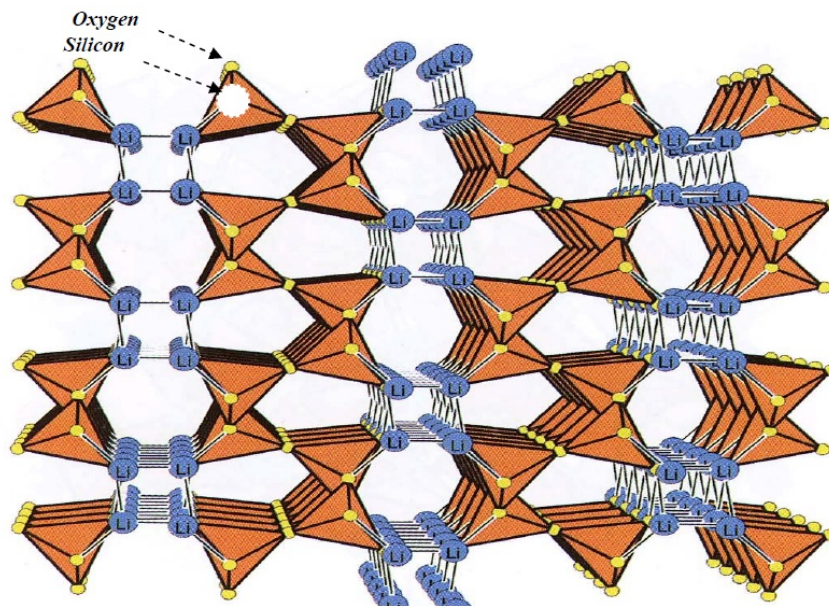


Figura 4.3: Representação esquemática da estrutura cristalina do dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Adaptado de [62].

Alguns autores [30,31] verificaram que, uma amostra vítrea com uma composição do sistema binário simples ($\text{Li}_2\text{O} - 3,35\text{SiO}_2$), se apresentava, após fusão a 1550°C durante 1 h, turva e nebulosa depois do arrefecimento. Por SEM, observaram a existência de microgotículas representativas da imiscibilidade das fases. Adicionando pequenas quantidades de K_2O e Al_2O_3 ao sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, concluíram através de observações microestruturais, que a alumina possui uma forte tendência para reduzir a separação de fases [30,31].

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS E DOS VIDROS CERÂMICOS

Neste trabalho não foi considerada a preparação de vidros cerâmicos a partir de amostras vítreas "em bulk", mas pela via alternativa da tecnologia de pós, em que compactos de pós vítreos eram tratados termicamente promovendo a sinterização/cristalização.

4.1.2 Composição química

Os pós de vidro foram caracterizados quimicamente, a fim de se avaliar a sua composição química após a fusão e moagem. Para a primeira composição vítrea, produzida num cadinho de 10g a 1500 °C, os resultados obtidos por análise de FRX revelaram uma percentagem em excesso (cerca de 30%) de Al_2O_3 , em relação à presente inicialmente. Presumiu-se que tal fosse devido à reacção do fundido com a alumina do cadinho, contaminando a amostra. De facto, verificou-se que o cadinho estava a ser corroído durante a fusão e o vazamento ainda fazia com que o cadinho fissurasse facilmente durante o arrefecimento.

De maneira a tentar contornar o problema, decidiu-se fazer cargas maiores em cadinhos de 30g, pois anteriormente, a quantidade de vidro fundido que escorria do cadinho era bastante reduzida, e reduziu-se também a temperatura de fusão para 1250 °C, pois atendendo ao diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário $Li_2O - SiO_2$ apresentado na Figura 4.4, verifica-se que a essa temperatura já se obtém fase líquida para uma composição $Li_2O - 2SiO_2$. Ao realizar o vazamento do fundido correspondente à segunda composição (SLK1), verificou-se que o fluxo de vidro que escorria era maior, e ao retirar o cadinho do forno mufla observou-se que este já não partia. Perante os resultados obtidos por uma nova análise química por FRX da amostra de vidro, constatou-se que a percentagem de Al_2O_3 em excesso era mínima (<3%, isto é, dentro do erro espectável). Foi então adoptada esta metodologia nas restantes fusões, devido ao êxito obtido.

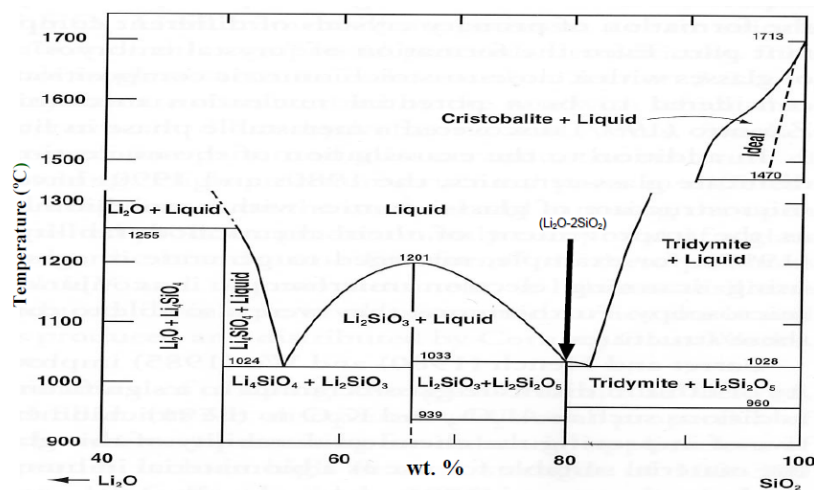


Figura 4.4: Diagrama de equilíbrio de fases dos sistema $Li_2O - SiO_2$. Adaptado de [62].

Ao avaliar o estado de amorficidade dos pós de vidro SLA e SLK1 por DRX, verificou-se que eles estavam no estado amorfo, já que não foi detectada a presença de quaisquer picos característicos de estruturas cristalinas (Figura 4.4), tratando-se então de composições totalmente vítreas. Tendo em conta a observação deste facto para estas duas composições, presumiu-se que, embora não se tenham efectuado análises DRX para as restantes composições, estas também estariam no estado amorfo, devido ao rápido arrefecimento provocado após a fusão, e à homogeneidade de aspecto das fritas obtidas.

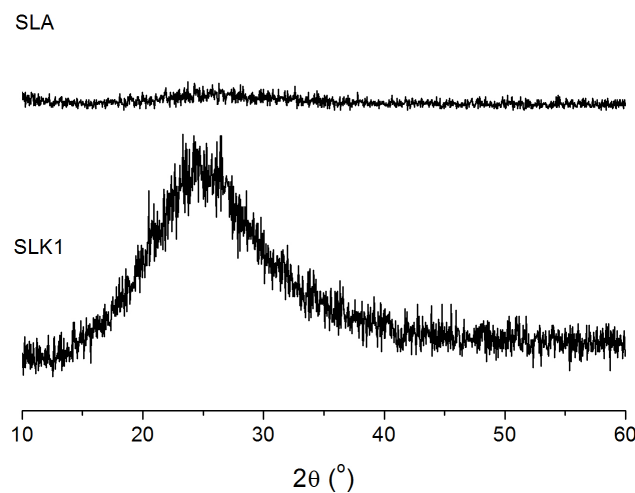


Figura 4.5: Espectros de DRX dos pós de vidro das composições SLA e SLK1.

4.1.3 Caracterização térmica

Através da Figura 4.6 podemos determinar as temperaturas de transição estrutural características da composição SLA, a duas velocidades de aquecimento (10 e 15 °C/min). A primeira alteração, correspondendo a uma pequena variação do declive das curvas, entre 450-470 °C, pode ser representativa da temperatura de transição vítrea, T_g . Os picos exotérmicos, bem pronunciados, com máximo (T_p) por volta de 685 °C, correspondem à cristalização do vidro. Centrado a cerca de 970°C (T_f) aparecem os picos endotérmicos, representativos da fusão. Os valores de T_g e de T_x (início de cristalização) foram determinados pelo método da intersecção das tangentes às curvas nos pontos considerados.

Foram também realizados ensaios de DTA para as restantes composições, mas apenas até uma temperatura máxima de 800 °C, pois após o ensaio anterior, executado até à fusão da composição, verificou-se que o cadinho contendo a amostra estava fissurado, o que poderia não só pôr em risco o equipamento como indiciar a corrosão do cadinho contaminando a amostra.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS E DOS VIDROS CERÂMICOS

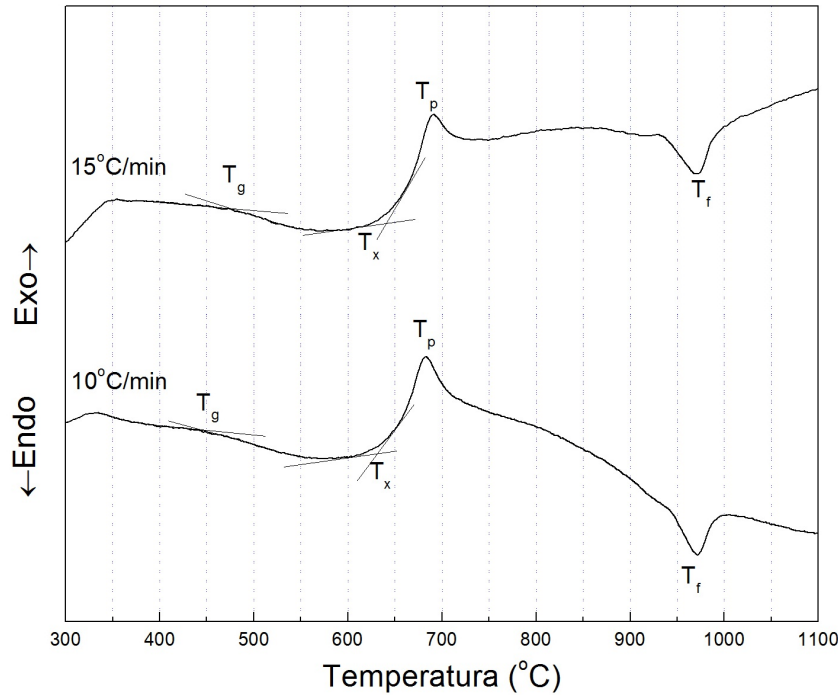


Figura 4.6: Curvas de DTA para o vidro SLA a 10 e 15 °C/min.

Tabela 4.1: Valores das temperaturas T_g , T_x , T_{p1} e T_{p2} . Inclui-se o valor de $T_x - T_g$ utilizado como medida do grau de estabilidade dos vidros.

Composição	Razão	$T_g(^{\circ}C)$	$T_x(^{\circ}C)$	$T_x - T_g(^{\circ}C)$	$T_{p1} (^{\circ}C)$	$T_{p2} (^{\circ}C)$
SLK1	2,39	440	534	94	639	770
SLK2	2,39	434	513	79	576	716
SLK3	3,39	453	566	113	676	771
SLK4	3,39	467	591	124	708	817

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.7, observou-se que apareciam dois picos exotérmicos característicos da cristalização (com máximos em T_{p1} e T_{p2}), e que ao aumentar a razão $SiO_2 : Li_2O$ os picos ocorriam a temperaturas mais elevadas. Houve a necessidade de realizar o ensaio para a composição SLK4 até uma temperatura superior (900 °C). Para além de se avaliar o comportamento de cristalização, também se avaliou o índice de estabilidade dos vidros, correspondente ao intervalo de temperatura ($T_x - T_g$), que está indicado na Tabela 4.1.

Verificou-se que o aumento do teor em SiO_2 (aumento da razão molar $SiO_2 : Li_2O$ de 2,39 para 3,39) provocava um aumento do intervalo entre T_g e T_x , designado na literatura como "working window", e levava à ocorrência dos picos de cristalização a temperaturas superiores, observando-se assim o aumento do índice de estabilidade do vidro. De facto, segundo Plotnikov et al. [63], este aumento deve-se à substituição de Li_2O por SiO_2 , pois a força da ligação $Si - O$ é superior à da ligação $Li - O$. Observa-se também um aumento da temperatura dos picos de cristalização do vidro SLK2 em comparação com SLK1, e dos picos de cristalização do

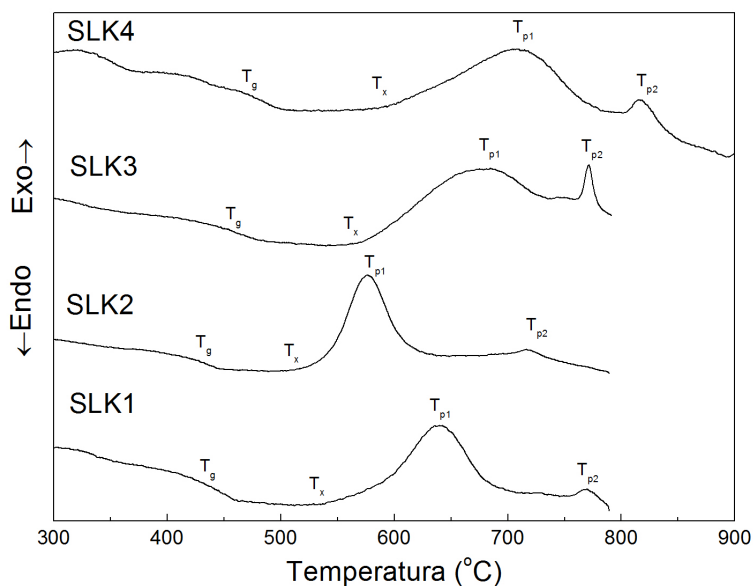


Figura 4.7: Curvas de DTA para os vidros SLK1, SLK2, SLK3 e SLK4 obtidas a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

vidro SLK3 em comparação com SLK4. Tal facto deve-se possivelmente à presença de Al_2O_3 . Avaliando a contribuição dos componentes que distinguem as composições SLK e SLK2 (Al_2O_3 e agentes nucleantes, P_2O_5 e ZrO_2), segundo Wen et al. [64] e Apel et al. [38] que estudam, respectivamente, a influência dos teores de P_2O_5 e ZrO_2 em vidros baseados no sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, a presença de baixos teores de agentes nucleantes pouco contribui para a variação dos picos de cristalização. Presume-se assim, que o aumento da temperatura dos picos de cristalização se deva à presença de alumina, pois observando também a diferença de resultados obtidos para as composições SLK3 e SLK4, em que o único factor que as distingue é a presença de Al_2O_3 na composição SLK4, pode-se concluir então que a presença de Al_2O_3 contribui para o aumento da temperatura de cristalização, promovendo o aumento da estabilidade do vidro. A tendência do pico de cristalização para se deslocar para temperaturas mais elevadas com a adição de Al_2O_3 , também pode ser atribuída ao papel estrutural da alumina, devido à formação de unidades $(\text{AlO}_{4/2})^-$, que são maiores que os tetraedros $(\text{SiO}_4)^{-4}$, pois o raio iónico de Al^{3+} ($0,53\text{\AA}$) é superior ao raio iónico da espécie Si^{4+} ($0,40\text{\AA}$). Isto leva a um aumento da viscosidade dos vidros, reduzindo ainda mais a mobilidade dos diferentes iões e complexos iónicos que participam no processo de cristalização [30].

Geralmente, a ordem desejada para os fenómenos que decorrem no processo de densificação de pós de vidro, é que a sinterização preceda a cristalização. Portanto, um vidro que possui um largo intervalo entre T_g e T_x , estará possivelmente bem sinterizado. Quando o início da cristalização ocorre antes do vidro densificar totalmente, a densificação será impedida pela for-

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS E DOS VIDROS CERÂMICOS

mação da fase cristalina, que aumenta a viscosidade da matriz. A partir dos resultados obtidos nos ensaios de DTA, onde se verificou que os picos de cristalização (T_{p1} e T_{p2}) se deslocaram para temperaturas superiores com o aumento da razão molar SiO_2/Li_2O e com a presença de Al_2O_3 , pode prever-se um aumento de densificação dos compactos de pós vítreos das diferentes composições experimentais de acordo com a seguinte ordem: $SLK2 < SLK < SLK3 < SLK4$.

4.1.4 Identificação das fases cristalinas

Os espectros de DRX obtidos para as amostras sinterizadas foram comparados com as fichas JCPDS, para identificação das fases cristalinas presentes. Nas Figuras 4.8 a 4.10 são apresentados espectros de difracção de raios-X com a indicação das fases cristalinas identificadas. Pela Figura 4.8, verifica-se que, para a composição SLA tratada a três diferentes temperaturas, as fases cristalinas predominantes eram o metassilicato de lítio, Li_2SiO_3 (LS), e o alumino-silicato de lítio (LAS) na forma de $Li_2Al_2Si_3O_{10}$ e de $LiAlSi_2O_6$ (espodumena), não se verificando a presença de LD. Este facto dever-se-á muito provavelmente ao enorme teor de alumina presente na amostra, causado pela já referida contaminação devida à corrosão do cadinho, e que impediu a formação da fase dissilicato de lítio (LD). Segundo Tulyaganov et al. [32], observa-se que é possível a formação de LD e LAS simultaneamente, em vidros cerâmicos baseados no sistema $Li_2O - SiO_2$, mas na presença de pequenas concentrações de alumina, podendo este óxido contribuir para melhorar as propriedades mecânicas, químicas e estéticas dos vidros cerâmicos. A formação de LD conjuntamente com LAS não se verificou no presente caso, pelo que a composição SLA foi então abandonada devido à apreciável contaminação com Al_2O_3 .

Com o objectivo de avaliar a evolução da formação das fases com o aumento da temperatura, procedeu-se à análise por DRX da composição SLK tratada a cinco temperaturas diferentes, que variavam entre o final do 1º pico exotérmico (750 °C) e o final do 2º pico exotérmico (925 °C). Observando a Figura 4.9, para 750 °C identificou-se como fase predominante LS, o que permitiu associar ao primeiro pico de cristalização com um máximo em T_{p1} a reacção de formação da fase cristalina primária, LS. Também se detectou a presença de LD mas em menor quantidade, o que indica que esta fase poder-se-ia estar a formar, e com o aumento da temperatura, verificou-se que a fase LS diminuía enquanto a fase LD aumentava, sendo essa alteração desde logo notória a 800 °C. Este facto pode ser justificado pela já referida Equação 4.1, referente à formação da fase LD através da fase precursora de LS, pela seguinte transformação de estado sólido:



É possível então aferir, a partir da Figura 4.7, que o aparecimento do 2º pico de cristalização

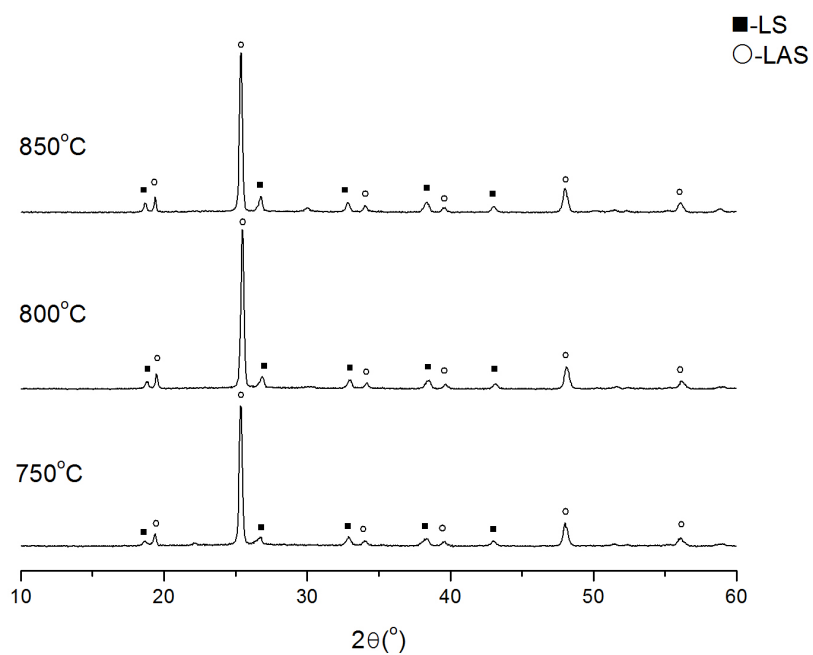


Figura 4.8: Espectro de DRX para a amostra SLA, tratada a 750 °C, 800 °C e 850 °C

como máximo em T_{p2} , se deve à reacção anterior, associando-se à cristalização da fase LD, que ocorre entre os 750 °C e 800 °C.

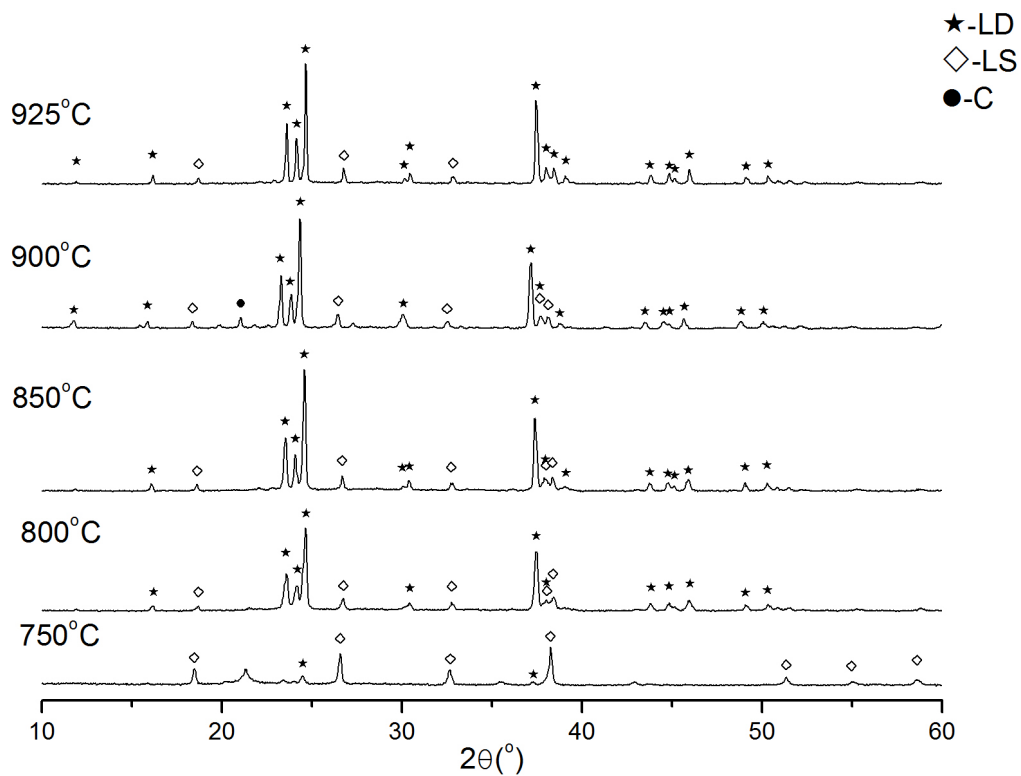


Figura 4.9: Espectros de DRX para a amostra SLK1, tratada a 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C e 925 °C.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS E DOS VIDROS CERÂMICOS

Com o aumento sucessivo da temperatura até 925°C, observa-se que a fase predominante continua a ser LD, detectando-se a uma pequena presença de cristobalite a 900°C. Este facto deve-se, segundo Fernandes et al. [30], a um excesso de sílica presente, que não contribui para a reacção apresentada na Equação 4.1, e que acaba então por cristalizar na forma de cristobalite (C). A 925°C já não se detecta a presença dessa fase de SiO_2 , presumindo que essa fase cristalina, também possa reagir com LS ainda presente, originando LD, através da reacção entre as seguintes fases cristalinas [64]:



Os resultados obtidos pela análise por DRX para as restantes composições, após tratamento térmico a 900 °C, e realizada com o intuito de avaliar as fases cristalinas finais, estão apresentadas na Figura 4.10. Verifica-se que para além de todas as composições possuírem de forma proeminente a fase LD, as amostras SLK1 e SLK2 ainda possuem LS, e as amostras SLK3 e SLK4 possuem diferentes fases cristalinas de SiO_2 : tridimite (T), cristobalite (C) e quartzo (Q). Presume-se que estas últimas ocorram devido ao facto de haver SiO_2 em excesso, mas como neste caso, LS já não está presente, não há possibilidade de haver a formação adicional de LD [30].

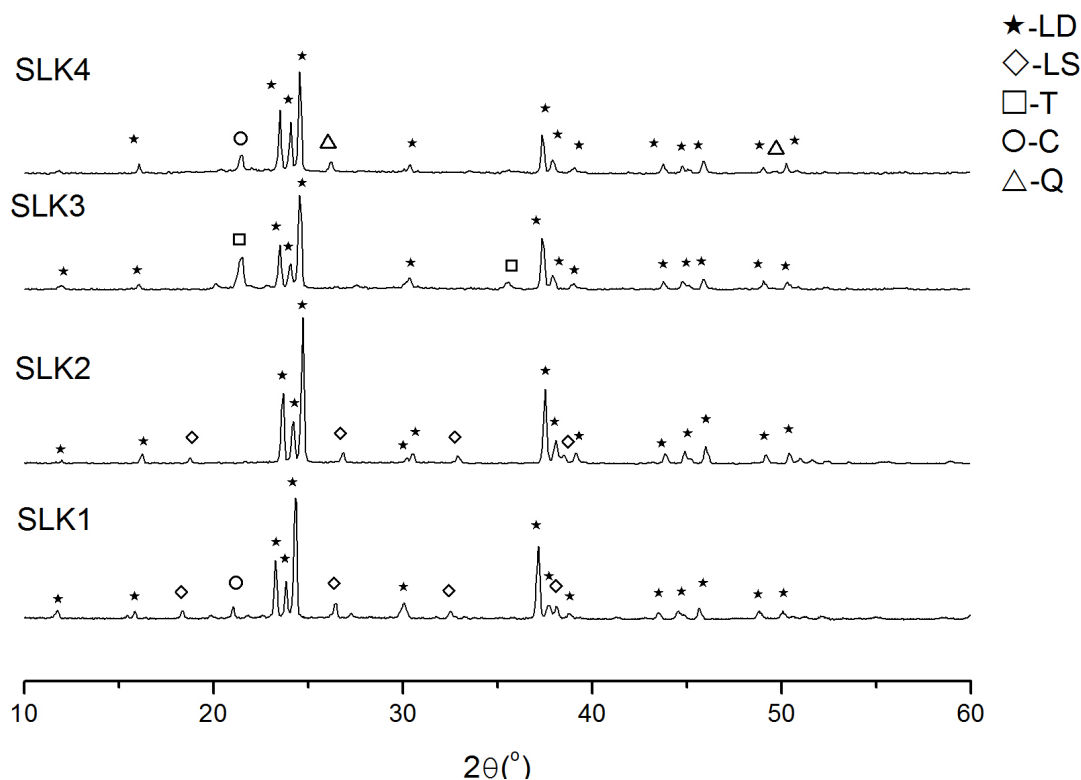


Figura 4.10: Espectro de DRX para as amostras SLK1, SLK2, SLK3 e SLK4, tratadas a 900 °C.

Pode-se então concluir, comparando as amostras SLK1 com SLK2, e SLK3 com SLK4, que o aumento da razão molar SiO_2/Li_2O (amostras SLK3 e SLK4), levou ao consumo do LS disponível, na reacção de estado sólido, transformando-se em LD. Na Tabela 4.2 encontram-se resumidas as fases cristalinas presentes nas várias amostras tratadas a diferentes temperaturas.

Tabela 4.2: Fases cristalinas presentes nos vários vidros cerâmicos investigados, obtidos a diferentes temperaturas.

Composição	Razão	750°C	800°C	850°C	900°C	925°C
SLK1	2,39	LS, LD	LD,LS	LD,LS	LD,LS,Q	LD,LS
SLK2	2,39	-	-	-	LD,LS	-
SLK3	3,39	-	-	-	LD,C,T	-
SLK4	3,39	-	-	-	LD,C,Q	-

4.1.5 Caracterização microestrutural

4.1.5.1 Microscopia Óptica

Com base nas observações feitas por microscopia óptica (Figura 4.11), avaliaram-se as características da amostra SLK1, em termos de porosidade e rugosidade, em função da temperatura. Para a amostra tratada a 800 °C (a), observou-se uma superfície bastante porosa, em que os poros, correspondentes às zonas mais escuras, tinham um tamanho médio entre 20 e 60 μ m. Observou-se também que a superfície se apresentava bastante rugosa, pois a sua morfologia era bastante irregular e pouco uniforme. A amostra tratada a 850 °C (b), também apresentava uma estrutura idêntica à amostra anterior, mas com menor porosidade, observando-se poros mais pequenos, com tamanho médio entre 10 e 40 μ m. Por fim, avaliando a amostra tratada a 900 °C (c), verifica-se um aspecto bastante distinto das anteriores, possuindo uma superfície bem mais lisa e uma porosidade relativamente menor, com poros tendo um tamanho máximo até 30 μ m.

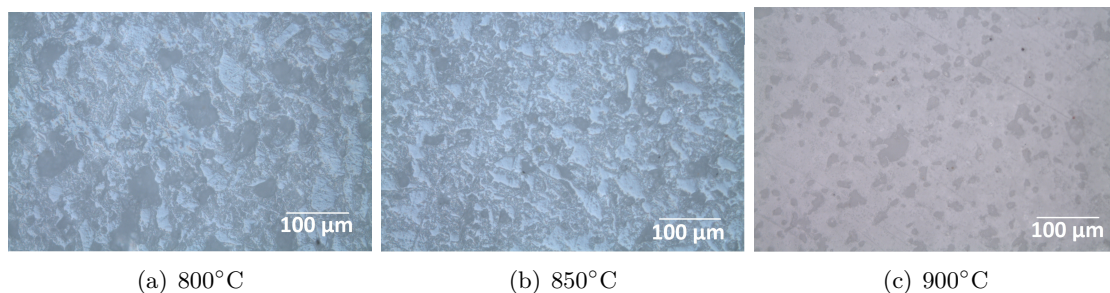


Figura 4.11: Imagens por microscopia óptica, nos modos DIC (a) e (b), e BF (c) do vidro cerâmico SLK1 obtido às temperaturas indicadas.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS E DOS VIDROS CERÂMICOS

A partir da Figura 4.12, podem compararam-se as microestruturas para as amostras das várias composições, tratadas a 900°C. As amostras com menor quantidade de poros e por sua vez, com menor rugosidade, eram as que apresentavam a razão molar de 3,39, contendo poros que iam no máximo até um tamanho de 15µm. Comparando apenas estas duas últimas, observa-se que a amostra SLK4 é a que tem um menor número de poros. Poder-se-á prever ainda que estas duas amostras sejam aquelas que se apresentem mais densas e assim com melhores propriedades mecânicas.

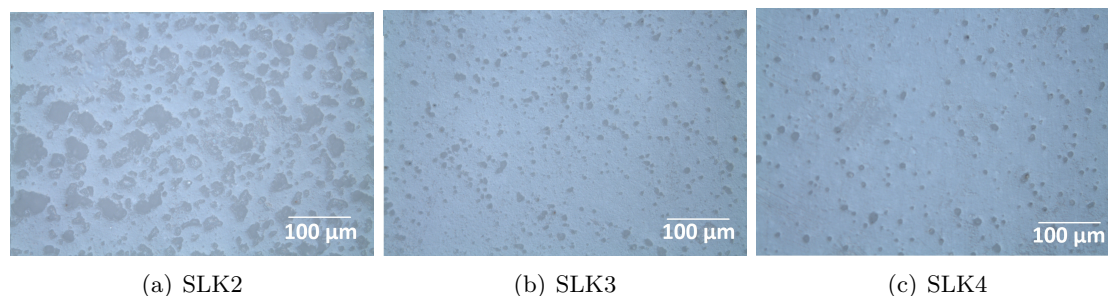


Figura 4.12: Imagens por microscopia óptica, nos modos DIC dos vários vidros cerâmicos indicados, obtidos a 900°C

4.1.5.2 Microscopia electrónica de varrimento

A análise por SEM, das amostras da composição SLK1 tratadas a 800 °C, 850 °C e 900 °C, revela uma microestrutura com uma textura laminada contendo cristais individuais aguçados sobre uma matriz vítrea (Figuras 4.13, 4.14 e 4.15).

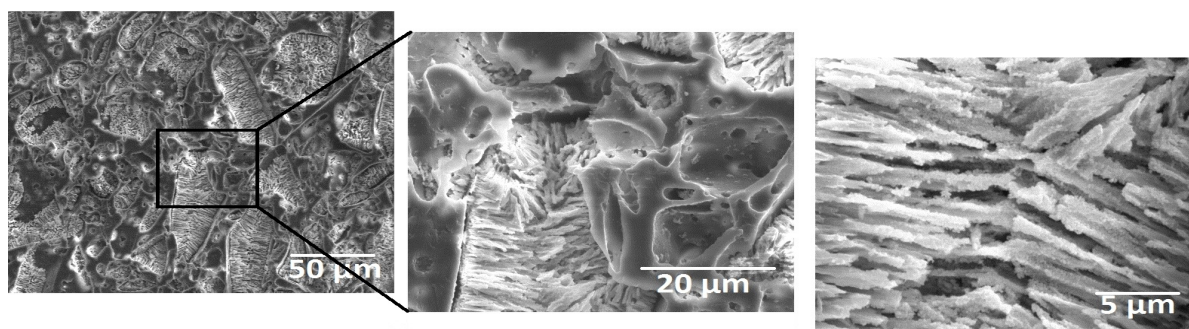


Figura 4.13: Imagens de SEM do vidro ceramico SLK1, tratado a 800°.

Observa-se que a quantidade de fase vítrea vai diminuindo, originando a fase cristalina. Aparentemente, com o aumento da temperatura, a fase cristalina vai sofrendo um crescimento e rearranjo estrutural de modo a formar estruturas fibrosas orientadas, que podem crescer até cerca de 10µm no máximo, e que corresponderão ao crescimento dos cristais da fase LD. Este pressuposto está de acordo com as observações feitas por Fernandes et al [30], que concluíram que o aumento do tamanho dos cristais de LD ocorria através da nucleação, em forma de

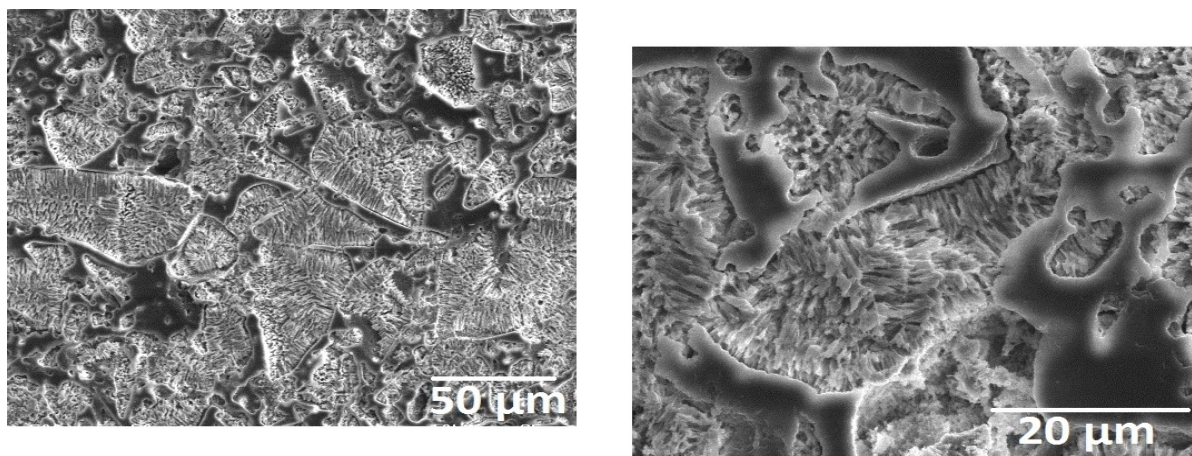


Figura 4.14: Imagens de SEM do vidro ceramico SLK1, tratado a 850 °C.

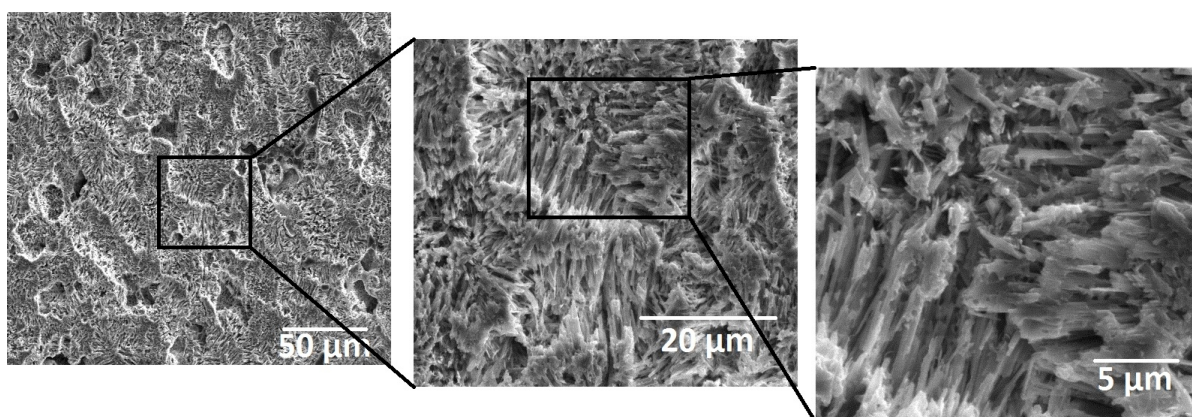


Figura 4.15: Imagens de SEM do vidro ceramico SLK1, tratado a 900 °C.

varetas individualizadas, porque cada ponto da superfície da fibra em crescimento pode actuar como um local de nucleação para a formação de uma nova haste. A característica principal da microestrutura do vidro cerâmico tratado a 900 °C é o "entrelaçamento" dos microcristais de LD em regiões já sem a fase vítrea, onde eles se juntam entre si formando cadeias intermináveis.

A microestrutura dos vidros cerâmicos com a composição SLK2, tratados a 900°C (Figura 4.16), apresenta estrutura um tanto idêntica à da SLK1, tratada a 900°C, mas contém uma fase amorfa superficial em maior quantidade, indicando possivelmente uma menor taxa cristalização para este vidro, que é devida, provavelmente, à formação de um menor número de núcleos, já que a cristalização ocorre mais cedo (cf. os resultados de DTA, Figura 4.7).

Comparando as microestruturas das amostras SLK3 e SLK4, também tratadas a 900 °C (Figuras 4.17 e 4.18), com as das amostras anteriores, observam-se, algumas características diferentes. A morfologia dos cristais alongados de LD também é caracterizada por um crescimento radial, sendo compostos por microcristais mais arredondados de variadas formas, contudo, observa-se agora que o comprimento dos fibras tem no máximo 5µm para a composição SLK3, sendo menores ainda para a composição SLK4. Na microestrutura para esta composição (Figura

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS E DOS VIDROS CERÂMICOS

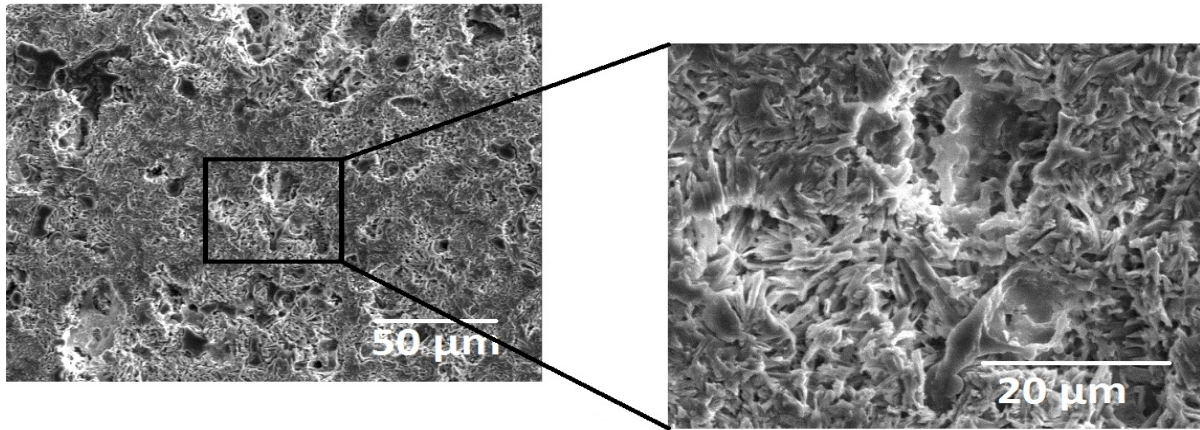


Figura 4.16: Imagens de SEM do vidro ceramico SLK2, tratado a 900°.

4.18), observa-se uma espécie de aglomeração dos cristais, que se apresentam com as mais variadas formas. Segundo Wen et al. [64], este tipo de crescimento dos cristais é favorável a uma maior densificação, pois tem a capacidade de ocupar um maior número de espaços vazios.

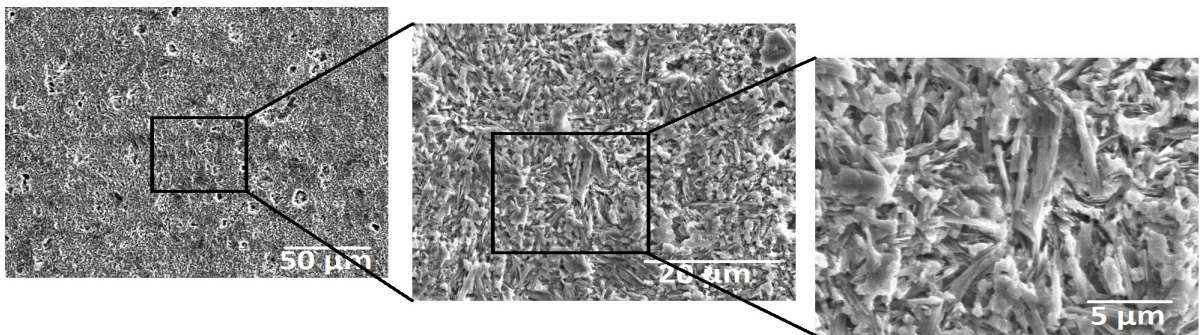


Figura 4.17: Imagens de SEM do vidro ceramico SLK3, tratado a 900 °C.

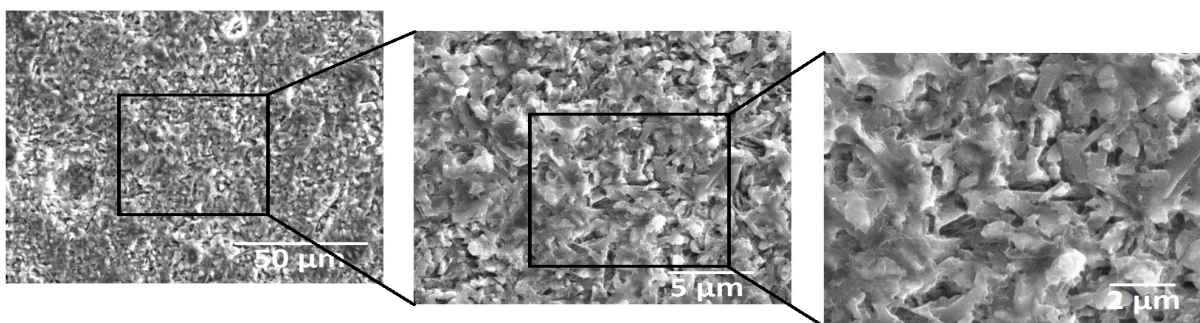


Figura 4.18: Imagens de SEM do vidro ceramico SLK4, tratado a 900°C.

4.1.6 Cinética de cristalização

Para caracterizar a cinética de cristalização dos vidros estudados, foi utilizado o método de análise não isotérmico, de acordo com Vázquez et al. [15], que consiste na análise dos resultados dos picos representativos da cristalização obtidos por DTA para os vários vidros, variando as velocidades de aquecimento utilizadas em cada ensaio. Este estudo foi realizado para o primeiro pico exotérmico (cristalização da fase LS) do vidro SLK1 e para os dois picos exotérmicos (cristalização da fase LS e LD) do vidro SLK4 (Figuras 4.20 e 4.21).

Foram determinados os principais parâmetros associados à cinética de cristalização: a energia de activação para a cristalização (E_c), o índice de Avrami (n) e a dimensionalidade de crescimento de cristal (m). Estes parâmetros permitem identificar se a cristalização ocorre em volume ou à superfície e qual a sua dimensionalidade.

Com base no DTA representativo da cristalização do vidro SLK1 a uma velocidade de aquecimento, $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$, exemplificando para o pico de cristalização T_{p1} (Figura 4.19), foi calculado o valor de χ (fracção volúmica de vidro cristalizado) através da razão das áreas A_T/A , onde A é a área total do pico de cristalização entre T_i e T_f , que representam, respectivamente, o início e o fim de cristalização, e A_T é a área parcial entre T_i e T (definida arbitrariamente). Os gráficos representativos da fracção volúmica cristalizada em função da temperatura mostram uma curva sigmóide típica para as diferentes velocidades de aquecimento, tal se apresenta na Figura 4.20.

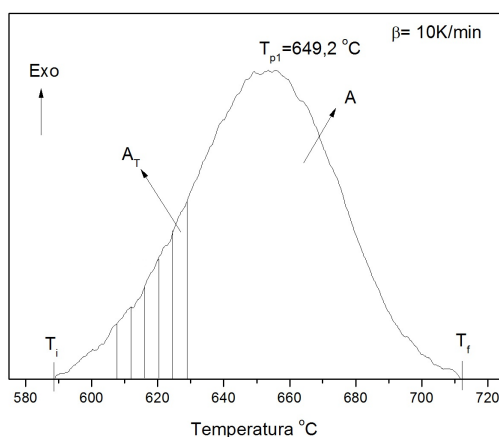


Figura 4.19: Curva de DTA do pico exotérmico correspondente à formação de LS do vidro SLK1, a uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Representa-se o traçado da área A_T entre T_i e T .

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS E DOS VIDROS CERÂMICOS

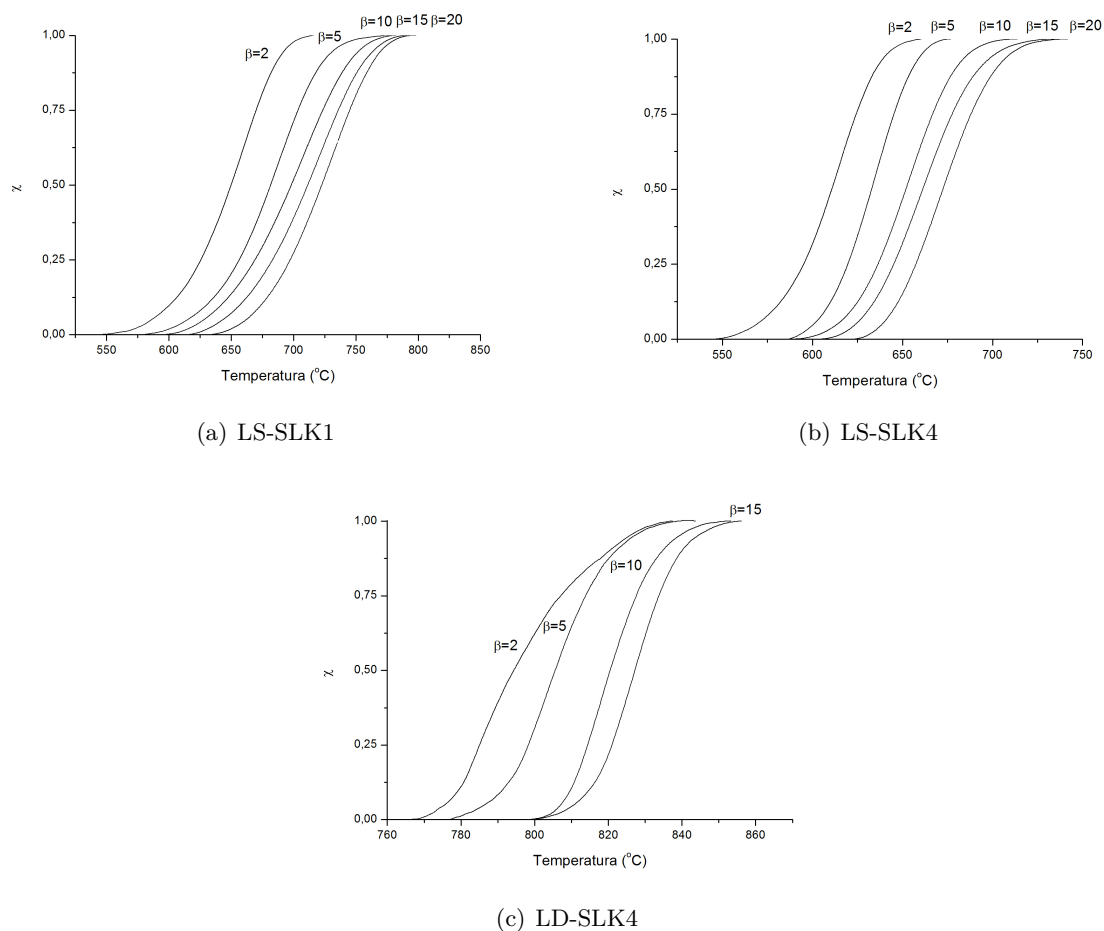


Figura 4.20: Fração de fase cristalizada em função da temperatura para os vidros SLK1 e SLK4, tratados a diferentes velocidades de aquecimento. As fases a que correspondem os dados são indicadas.

Observa-se que, para os varios valores de β , o comportamento de cristalização dos vidros, com formação da fase LS, se aproxima mais de uma curva sigmoide típica do que no caso de formação da fase LD, o que pode fazer prever que a curva do pico de cristalização desta fase possui uma maior irregularidade. Devido a este facto, não se conseguiu determinar a área da curva da cristalização da fase LD a uma velocidade de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, por se apresentar bastante mal definida.

A teoria base para a interpretação dos resultados de DTA é prevista pela teoria formal da cinética de transformação desenvolvida por JMA [16,17]. A razão entre a ordenada da curva de DTA e a área total do pico dá-nos a velocidade de cristalização correspondente, $(d\chi/dt)$, o que torna possível, a partir dos picos exotérmicos, construir as curvas apresentadas na Figura 4.21.

Observa-se que a temperatura de cristalização máxima aumenta com a velocidade de aquecimento (Tabela 4.3).

A cristalização máxima nos ensaios de DTA ou DSC corresponde à temperatura à qual a velocidade de transformação do fluido viscoso em cristais se torna máxima. Quando a fase cris-

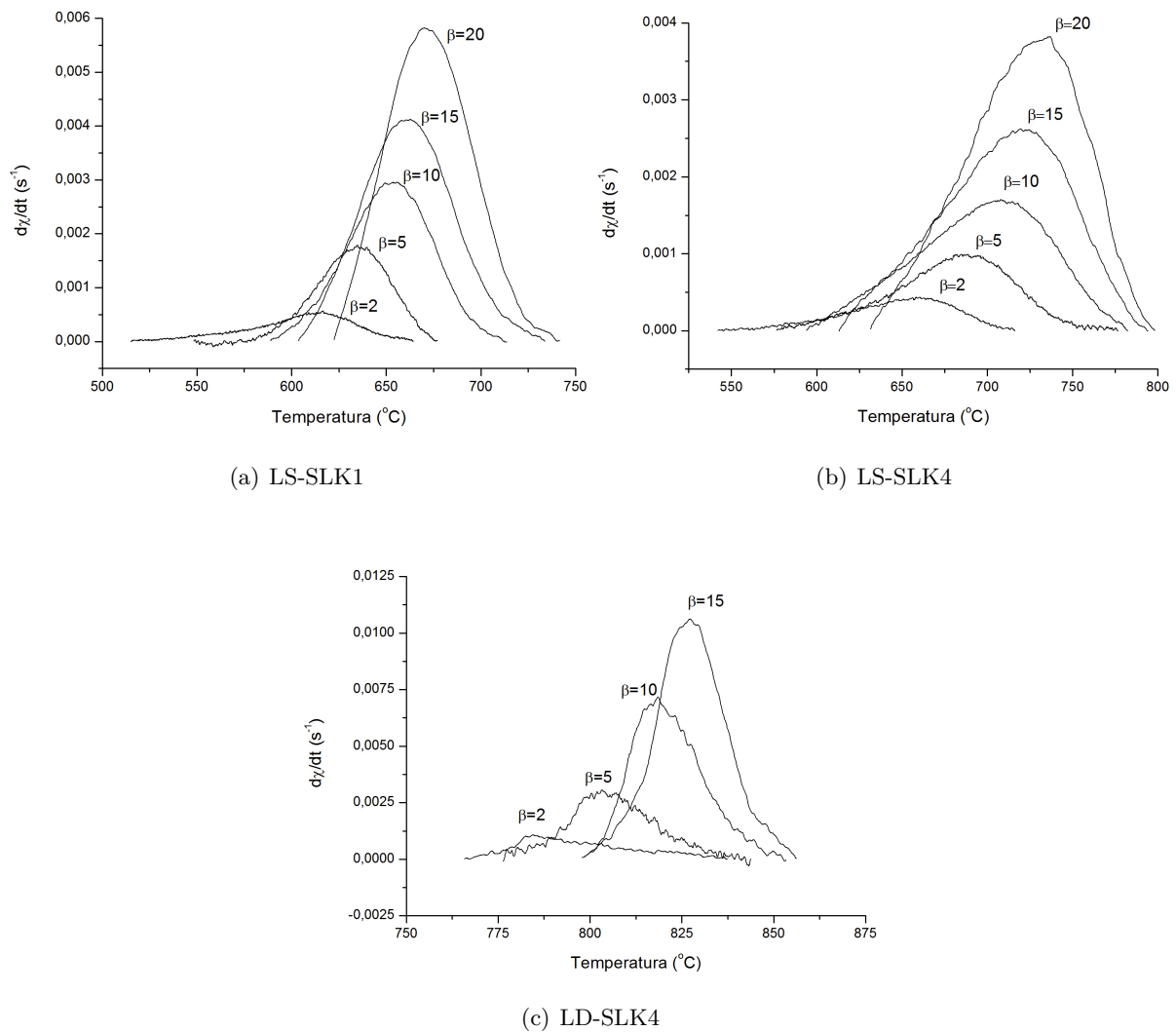


Figura 4.21: Velocidade de cristalização em função da temperatura para os vidros SLK1 e SLK4, tratados a diferentes velocidades. As fases a que correspondem os dados são indicadas.

Tabela 4.3: Valores da energia de activação para a cristalização das fases LS e LD, segundo Kissinger [20] e Mahadevan et al. [25].

β ($Kmin^{-1}$)	SLK1			SLK4					
	LS			LS			LD		
	$T_p(^{\circ}C)$	$E_c(kJmol^{-1})$		$T_p(^{\circ}C)$	$E_c(kJmol^{-1})$		$T_p(^{\circ}C)$	$E_c(kJmol^{-1})$	
		[20]	[25]		[20]	[25]		[20]	[25]
2	617			658			784		
5	635			681			803		
10	649	294	309	708	217	233	819	440	458
15	658			719			827		
20	670			736			833		

talina tem a mesma composição que a fase viscosa, a velocidade de transformação irá depender da densidade dos locais de cristalização. No entanto, quando a composição da fase cristalina é diferente da fase viscosa, como no presente caso, a velocidade de transformação será controlada

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS E DOS VIDROS CERÂMICOS

pela taxa de difusão através do fluido viscoso e do número de locais de cristalização para os quais a difusão poderá ocorrer. Se o número de locais de nucleação aumentar, por exemplo, utilizando velocidades de aquecimento mais baixas, o máximo do pico irá ocorrer a uma temperatura à qual a viscosidade é mais elevada, isto é, a uma temperatura mais baixa. Em relação à regularidade das curvas, a cristalização da fase LD é bastante mais irregular, tal como referido anteriormente.

4.1.6.1 Determinação da energia de activação

Usando o método de Kissinger [20], de acordo com a seguinte equação [12]:

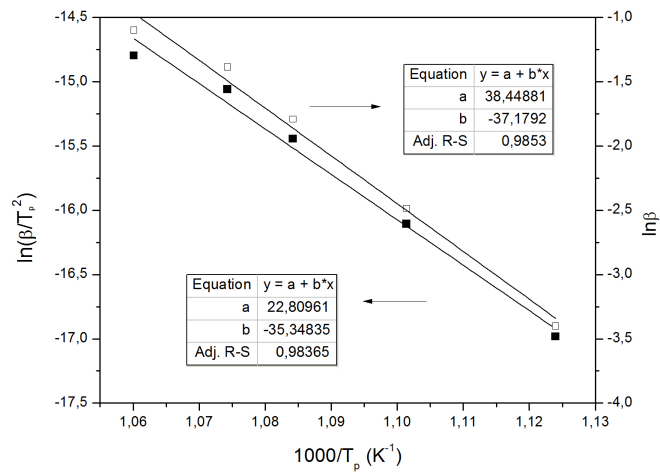
$$\ln(\beta/T_p^2) = -E_c/RT_p + const. \quad (4.3)$$

determinou-se a energia de activação para a cristalização da fase LS no vidro SLK1 e também para a cristalização das fases LS e LD no vidro SLK4. O valor de E_c foi obtido a partir da relação entre as várias velocidades de aquecimento, β , e as correspondentes temperaturas para as quais foram ocorrendo os picos de cristalização, T_p . A Figura 4.22 apresenta, $\ln(\beta/T_p^2)$ em função de $1/T_p$. Os valores de E_c foram obtidos a partir do declive da recta de regressão linear e estão resumidos na Tabela 4.3. Segundo El-Oyoun [12], quando a variação de $1/T_p^2$ em função de $\ln \beta$ é muito menor do que a variação de $1/T_p$ com $\ln(\beta)$, tal como acontece no presente caso, uma forma aproximada da Equação 4.3 pode ser descrita da seguinte forma:

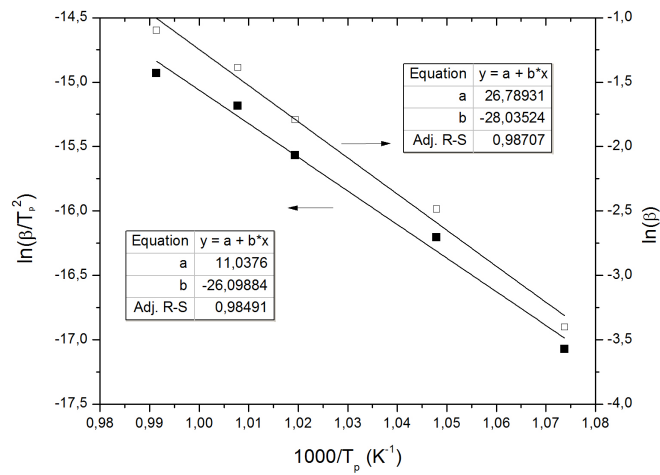
$$\ln(\beta) = -E_c/RT_p + const. \quad (4.4)$$

A partir da variação de $\ln(\beta)$ com $1/T_p$ (Figura 4.22, $\ln(\beta)$ na ordenada do lado direito), calcularam-se novamente os valores de E_c , incluídos também na Tabela 4.3.

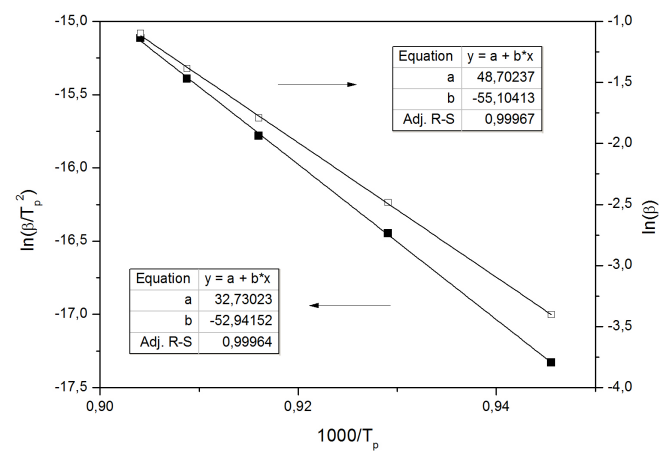
A energia de activação necessária para a cristalização da fase LS no vidro SLK1 é menor do que a necessária para a cristalização da fase LS no vidro SLK4, indicando a eficiência do aumento da razão molar SiO_2/Li_2O na composição do vidro, pois apesar da cristalização de SLK4 ocorrer a uma temperatura superior, a energia necessária para que a cristalização ocorra é menor. Por seu lado, para a composição SLK4, a energia de activação para a cristalização de LD é superior à energia de activação para a cristalização de LS, ocorrendo a cristalização da fase LD a uma temperatura superior.



(a) LS-SLK1



(b) LS-SLK4



(c) LD-SLK4

Figura 4.22: Variação de $\ln(\beta/T_p^2)$ (à esquerda) e de $\ln(\beta)$ (à direita) com $1/T_p$ para as fases indicadas.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS E DOS VIDROS CERÂMICOS

4.1.6.2 Determinação do índice de Avrami

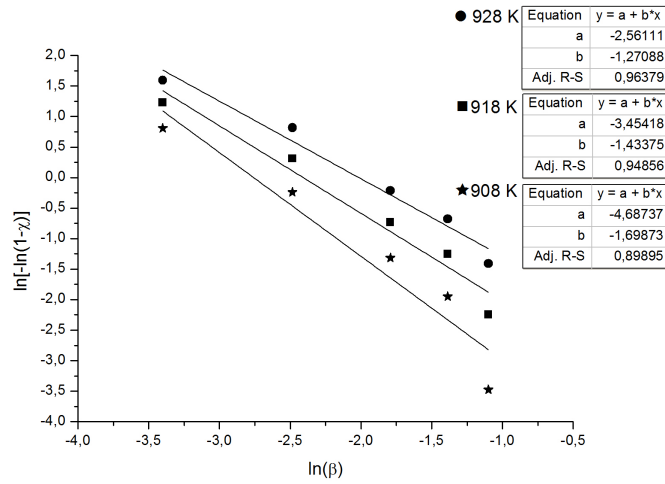
A partir dos valores experimentais de $(d\chi/dt)_p$ para as fases LS e LD, presentes na Tabela 4.4, e dos valores da energia de activação, foi possível determinar, através da Equação 2.22, o expoente cinético, n , para cada uma das velocidades de aquecimento, cujos valores estão também registados na Tabela 4.4. Para o caso do vidro SLK1, o valor médio de n , foi de $\bar{n} = 1,16 \pm 0,12$ para a formação da fase LS, e para o vidro SLK4, $\bar{n} = 1,10 \pm 0,10$ para a fase LS e $\bar{n} = 2,32 \pm 0,51$ para a fase LD. Tendo em conta o erro experimental, pode-se então considerar $\bar{n} \simeq 1$ para a formação da fase LS em ambos os vidros, e $\bar{n} \simeq 2$ para a formação da fase LD no vidro SLK4. Segundo Goel et al. [19], considerando que um vidro que sofre um arrefecimento rápido possui um número constante de núcleos, propuseram que, quando $n = 1$, o expoente cinético é consistente com o mecanismo de cristalização superficial, com crescimento do cristal a uma dimensão, o que é verificado para a fase LS, e que quando $n = 2$, ocorre uma cristalização volúmica, com crescimento do cristal a duas dimensões, tal como é verificado para a fase LD. Assumindo então que o número de núcleos é constante, foi possível reduzir a Equação de Kissinger modificada (2.27) à Equação 4.3, considerando $n = m$.

Tabela 4.4: Valores da velocidade de cristalização máxima e do expoente cinético para as diferentes velocidades de aquecimento.

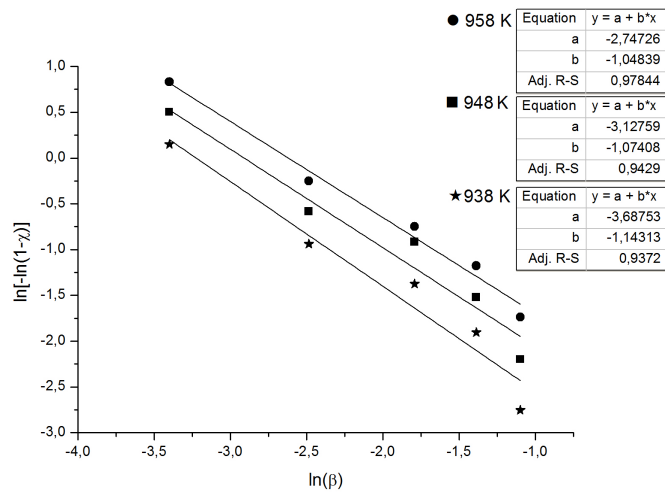
β ($Kmin^{-1}$)	SLK1			SLK2					
	LS			LS			LD		
	$10^3(d\chi/dt)_p(s^{-1})$	n	\bar{n}	$10^3(d\chi/dt)_p(s^{-1})$	n	\bar{n}	$10^3(d\chi/dt)_p(s^{-1})$	n	\bar{n}
2	0,57	1,03		0,43	1,17		1,07	1,84	
5	1,79	1,36		0,99	1,12		3,06	2,17	
10	2,96	1,15	1,16	1,59	0,95	1,10	7,17	2,62	2,32
15	4,12	1,09		2,62	1,07		10,63	2,63	
20	5,82	1,19		3,82	1,21		-	-	

O mecanismo de cristalização (ou índice de Avrami), característica da cinética de cristalização dos vidros SLK1 e SLK4, também pode ser calculada através da Equação de Ozawa [23], Equação 2.26, sendo o seu valor obtido através do declive da recta de regressão linear de $\ln[-\ln(1 - \chi)]$ vs. $\ln(\beta)$ a uma temperatura constante arbitrária, tal como se apresenta na Figura 4.23. A partir de três temperaturas constantes foram deduzidos os valores de n presentes na Tabela 4.5. Os erros experimentais associados à determinação dos declives das rectas para o caso da formação da fase LD são superiores aos dos casos da fase LS, pois como os valores de $\ln[-\ln(1 - \chi)]$ são determinados a partir dos valores de χ do gráfico (c) da Figura 4.20, e como já foi referido que estes são um pouco irregulares, é de esperar um erro maior na determinação dos valores de n pelo método de Osawa para a fase LD.

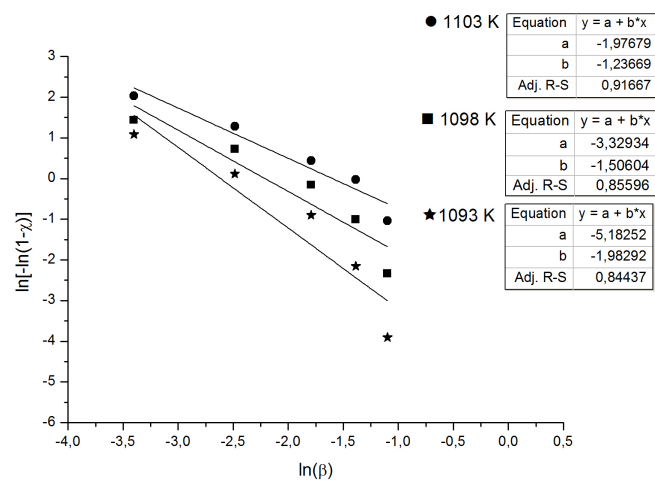
CAPÍTULO 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS



(a) LS-SLK1



(b) LS-SLK4



(c) LD-SLK4

Figura 4.23: $\ln[-\ln(1-\chi)]$ vs. $\ln(\beta)$ a três temperaturas fixas, para as fases mencionadas.

4.2. PROPRIEDADES DOS VIDROS CERÂMICOS

Com algum erro experimental associado, estes valores são comparáveis aos anteriores. Confirma-se que a formação da fase LS ocorre por cristalização superficial a uma dimensão, $\bar{n} \simeq 1$, e a formação da fase LD, ocorre por cristalização volúmica a duas dimensões, $\bar{n} \simeq 2$.

Tabela 4.5: Valores da fracção cristalizada χ e do expoente cinético associado, n , para as diferentes velocidades de aquecimento, a três temperaturas constantes.

β	SLK1				SLK4							
	LS				LS				LD			
	T	χ	$\ln[-\ln(1-\chi)]$	n	T	χ	$\ln[-\ln(1-\chi)]$	n	T	χ	$\ln[-\ln(1-\chi)]$	n
2	908 K	0,894	0,809	1,70	938 K	0,688	0,151	1,14	1093 K	0,948	1,084	1,98
5		0,544	-0,241			0,324	-0,938			0,675	0,117	
10		0,235	-1,319			0,223	-1,377			0,334	-0,900	
15		0,133	-1,948			0,138	-1,905			0,109	-2,159	
20		0,031	-3,475			0,062	-2,752			-	-	
2	918 K	0,967	1,229	1,43	948 K	0,808	0,501	1,07	1098 K	0,985	1,435	1,51
5		0,745	0,311			0,427	-0,586			0,872	0,722	
10		0,381	-0,735			0,330	-0,915			0,574	-0,158	
15		0,248	-1,256			0,196	-1,523			0,307	-1,004	
20		0,100	-2,249			0,105	-2,200			-	-	
2	928 K	0,993	1,593	1,27	958 K	0,900	0,834	1,05	1103 K	1,000	2,028	1,24
5		0,896	0,816			0,540	-0,253			0,973	1,281	
10		0,554	-0,214			0,378	-0,747			0,788	0,438	
15		0,398	-0,678			0,265	-1,177			0,623	-0,024	
20		0,217	-1,407			0,161	-1,740			-	-	

De facto, tendo em conta as imagens de SEM e os resultados de DRX, constata-se que a microestrutura acicular observada para a fase cristalina identificada no vidro cerâmico SLK1, tratado a 800 °C, é característica de um crescimento cristalino preferencial a uma dimensão. Apesar de a essa temperatura já se ter iniciado a formação da fase LD, como se verificou que o crescimento de cristais de LS ocorria a uma dimensão, $\bar{n} = \bar{m} \simeq 1$, é provável que a microestrutura observada seja característica da fase LS, pois aos 900 °C esta fase ainda está presente e a microestrutura laminada ainda se mantém. A microestrutura apresentando cristais mais arredondados, observada para o vidro cerâmico SLK4 obtido a 900°C, é característica de um crescimento cristalino de pelo menos a duas dimensões, o que está de acordo com o valor de $\bar{n} = \bar{m} \simeq 2$ calculado para a cristalização do vidro SLK4, com formação da fase LD, aferindo-se assim que a microestrutura característica deste vidro cerâmico é característica da fase LD, pelo facto acrescido de se verificar que a esta temperatura já não existe a fase LS.

4.2 Propriedades dos vidros cerâmicos

4.2.1 Propriedades físicas

Os resultados da retracção linear e densidade, apresentados na Figura 4.24, obtidos para os vidros cerâmicos das várias composições, em forma de disco, após tratamento térmico a 900°C,

mostram que os compactos SLK3 e SLK4 foram aqueles que mais retraíram e densificavam, ambos atingindo uma densidade de $2,37 \pm 0,01 \text{g/cm}^3$. A observação por microscopia óptica está de acordo com estes resultados, pois a elevada porosidade apresentada pelas amostras SLK1 e SLK2 (ver Figuras 4.11 e 4.12), corresponde a amostras de baixa densidade ($2,26 \pm 0,02 \text{g/cm}^3$ e $2,18 \pm 0,01 \text{g/cm}^3$, respectivamente, para SLK1 e SLK2). Estes resultados indicam que o aumento da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ está associado a um aumento da taxa de retracção e por sua vez de densificação, tendo-se portanto verificado uma estrutura menos porosa nas amostras SLK3 e SLK4. Pois segundo a Tabela 4.1, os vidros com maior intervalo de estabilidade (SLK3 e SLK4) cristalizam a uma temperatura superior, logo tendem a sinterizar antes de cristalizar, mas nos vidros com um intervalo de estabilidade pequeno (SLK1 e SLK2), a cristalização dá-se a uma temperatura relativamente baixa, impedindo que se atinjam densificações elevadas, ficando estes vidros cerâmicos mais porosos e por conseguinte menos densos. Para além da influência da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$, a presença de Al_2O_3 pode também ter afectado o comportamento térmico das amostras, pois o vidro SLK2, sem qualquer adição de Al_2O_3 , foi aquele que apresentou a menor densidade, quando sinterizado nas mesmas condições que os vidros das outras composições. Do mesmo modo, Fernandes et al. [30], verificaram que vidros à base de $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ incorporando na composição Al_2O_3 e K_2O apresentavam uma retracção máxima de $18,0 \pm 0,3\%$ a que correspondia uma densidade de ($2,36 \pm 0,01 \text{g/cm}^3$), valores superiores aos obtidos para outro vidro composto apenas pelo sistema binário ($\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$), em que a retracção era de $5,2 \pm 0,1\%$ e a densidade, de $2,14 \pm 0,04 \text{g/cm}^3$ [30].

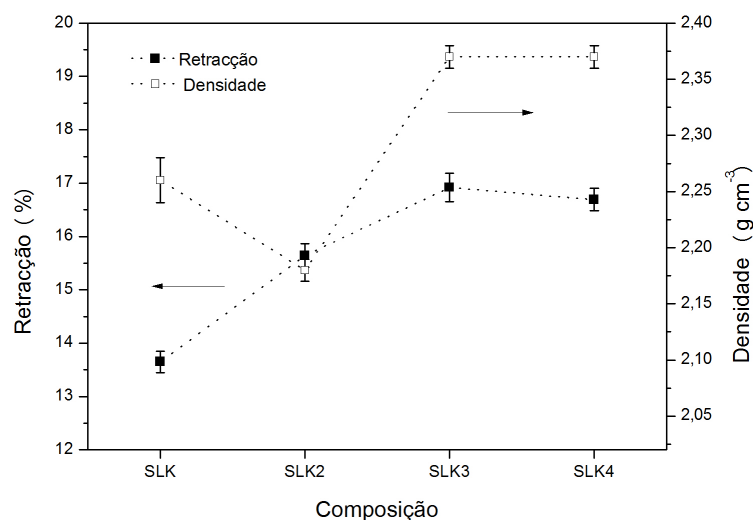


Figura 4.24: Retraccção e densidade para as varias composições vítreas tratadas a $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2. PROPRIEDADES DOS VIDROS CERÂMICOS

Uma vez que foram sinterizadas amostras geometricamente distintas (discos cilíndricos e barras rectangulares) compararam-se os valores de retracção e densidade após tratamento térmico. Tais compactos em verde tinham sido obtidos pela aplicação de uma carga de 1,5T, mas como as áreas de superfície das amostras eram diferentes, pois provinham de diferentes moldes, eram compactadas a diferentes pressões (111MPa no caso dos discos e 93MPa para as barras). Através da Figura 4.25, observa-se que amostras com ambas as formas apresentavam, após tratamento térmico final, valores de retracção e de densidade semelhantes, em particular para a máxima temperatura a que tinham sido submetidas. Concluiu-se assim que, os valores finais obtidos para a retracção e densidade das amostras não diferem, se as peças forem conformadas com diferentes formas.

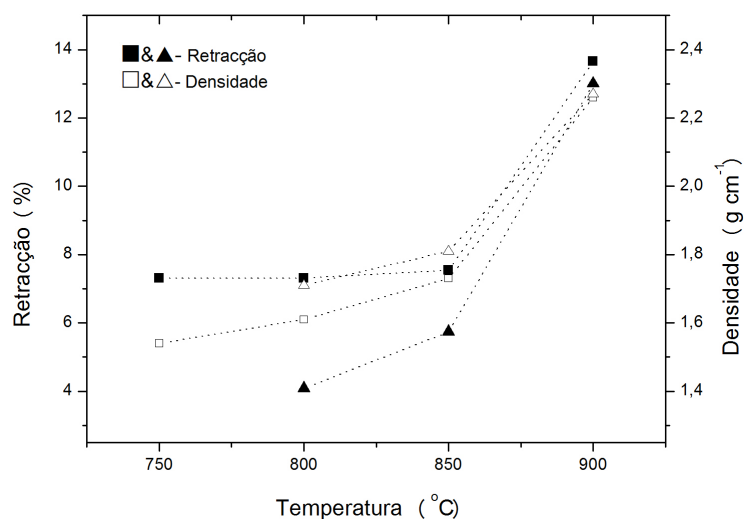


Figura 4.25: Retraccção e densidade em função da temperatura para os compactos de pós vítreos em forma de discos (■&□) e de barras (▲&△).

Avaliando a variação da retracção e da densidade com a evolução da temperatura para amostras do vidro cerâmico SLK1, em forma de barras rectangulares (Figura 4.26), observa-se um andamento semelhante em toda a gama de temperaturas, com um aumento de retracção e de densidade muito acentuado de 850°C para 900°C. Os compactos de pós vítreos exibiam baixos valores de retracção e de densidade quando tratados a 800°C. Por acção do tratamento térmico a 850°C, o volume total do sistema diminui, possivelmente quando a fase amorfa (rica em SiO_2) reage com a fase entretanto precipitada (LS, $Li_2O.SiO_2$) formando uma nova fase (LD, $Li_2O.2SiO_2$). De facto, através da Figura 4.9, onde se apresentam os resultados de DRX, observa-se um aumento da fracção LD, entre 800°C e 850°C.

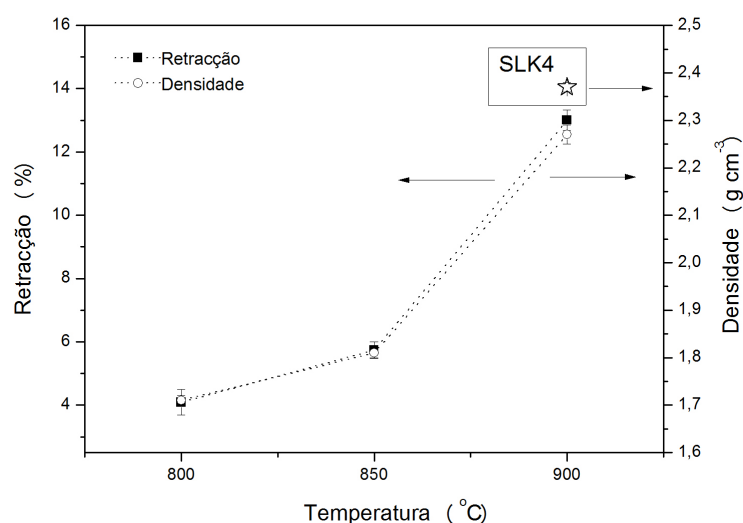


Figura 4.26: Variação da retracção e da densidade com a temperatura para a amostra SLK1 (Inclui-se também o valor da densidade obtida para a amostra SLK4 tratada a 900 °C).

O aumento acentuado da retracção e da densidade verificado entre 850°C e 900°C, apesar da sinterização ocorrer concorrentemente com a cristalização do vidro, pode dever-se à existência ainda de uma quantidade significativa de fase vítrea, cuja viscosidade diminui com o aumento da temperatura, o que facilitará o escoamento levando a um acentuado aumento de retracção e de densificação entre 850°C e 900°C.

O mesmo comportamento foi observado para a amostra SLK4, estando o valor da densidade após o tratamento à mais alta temperatura também incluído na Figura 4.26. Presume-se que, após a formação de LS, a fase amorfa seja constituída maioritariamente por sílica. Sabendo à partida, que a sílica entre os componentes presentes, é o mais viscoso e o que possui menor tensão superficial [61], com a diminuição da quantidade de sílica amorfa, devido ao seu consumo na formação da fase LD ($LS + S \rightarrow LD$), de acordo com as Equações 2.29 e 2.30 a retracção ($\Delta L/L_0$) e a densidade (ρ) aumentam devido à diminuição da viscosidade (η) do sistema com o aumento da temperatura.

Uma prova da existência de excesso de sílica no vidro cerâmico SLK1 e também nos restantes, é a presença de fases de sílica cristalina a 900°C, cristobalite, no caso de SLK1 e quartzo e tridimite nos restantes vidros cerâmicos (cf. a Figura 4.10). Foi também feito um tratamento térmico dos vidros a 925°C, mas a esta temperatura as amostras já se apresentavam deformadas, tendo sido utilizadas apenas para identificar por DRX as fases cristalinas presentes. Observações feitas por microscopia óptica revelaram que a retracção e consequentemente a densidade aumentavam com a temperatura de tratamento térmico enquanto que a porosidade diminuía.

4.2. PROPRIEDADES DOS VIDROS CERÂMICOS

4.2.2 Propriedades mecânicas

4.2.2.1 Resistência à flexão

Os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à flexão (Figura 4.27), mostraram que o vidro cerâmico SLK1 se ia tornando mais resistente com o aumento da temperatura a que o vidro inicial tinha sido submetido. O vidro tratado a 800°C apresentava uma resistência à flexão de 15 ± 3 MPa, que aumentou gradualmente com a temperatura, apresentando um grande acréscimo entre 850° e 900°C atingindo um valor de 133 ± 11 MPa para o vidro cerâmico obtido à temperatura máxima. Por sua vez, a amostra SLK4, tratada a 900°C, apresentou valores de resistência à flexão superiores (165 ± 11 MPa), tal como se apresenta também na Figura 4.27. Este resultado é expectável, pois como esta amostra era a que apresentava maiores valores de retracção e de densidade (ver Figura 4.26), era de esperar que fosse a mais resistente mecanicamente. A elevada resistência mecânica verificada para o vidro cerâmico SLK4 deve-se principalmente à microestrutura característica, constituída de cristais interligados que, tal como já foi referido, resultam após o tratamento térmico à mais alta temperatura.

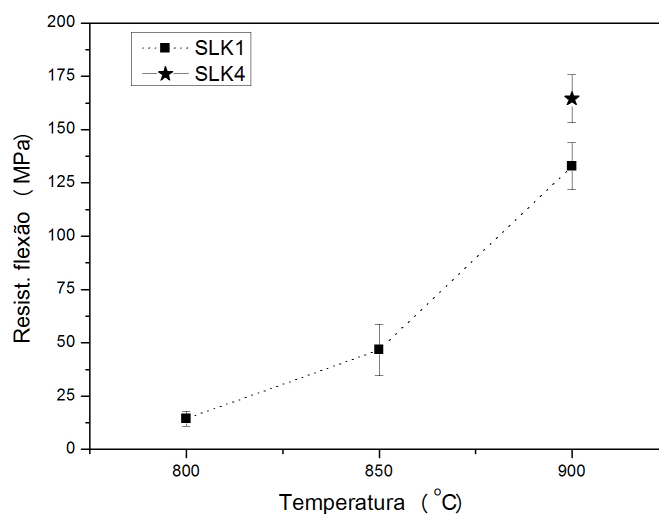


Figura 4.27: Comparação entre a densidade e resistência à flexão para o vidro cerâmico SLK1 tratado 800°C, 850°C e 900°C e SLK4 a 900°C.

Considera-se que a principal razão para um desempenho mecânico mais fraco do vidro cerâmico SLK1 foi a baixa densificação atingida devido ao início precoce do processo de cristalização em comparação com o vidro cerâmico SLK4. O processo de sinterização dos compactos de pó do vidro SLK1 ocorre num intervalo mais estreito ($T_x - T_g$) comparativamente com o que acontece com a composição SLK4, sendo a densificação inibida no vidro SLK1 pela formação prematura da fase LD. Apesar disso, considera-se também, que embora a capacidade de sinterização da

amostra SLK4, fosse bastante aceitável, não foi possível impedir que a sinterização fosse parcialmente inibida pela cristalização. Na Tabela 4.6 apresentam-se resumidas as propriedades de alguns vidros cerâmicos obtidos a partir de sistemas composicionais semelhantes, também por um processo de síntese por tecnologia de pós. Verifica-se que, o vidro cerâmico SLK4 obtido a 900°C no presente trabalho, apresenta uma densidade semelhante à do vidro 1 obtido à mesma temperatura por Tulyaganov et al. [32] e superior a todos os outros, e apresenta uma resistência à flexão superior aos vidros cerâmicos obtidos por Tulyaganov et al. [32] e inferior aos vidros obtidos por Fernandes et. al [30].

Tabela 4.6: Propriedades físicas e mecânicas de diferentes vidros cerâmicos baseados no sistema $Li_2O - SiO_2$, obtidos a várias temperaturas.

Fonte	Tulyaganov et al. [32]		Fernandes et al. [30]			Presente trabalho	
Amostras	1	2	G1	G2	G3	SLK1	SLK4
Densidade							
800°C	2,38 ± 0,01	2,35 ± 0,01	2,28 ± 0,05	2,35 ± 0,01	2,19 ± 0,03	1,71 ± 0,01	-
850°C	2,37 ± 0,01	2,35 ± 0,01	2,34 ± 0,01	2,36 ± 0,01	2,25 ± 0,01	1,81 ± 0,01	-
900°C	2,38 ± 0,01	2,30 ± 0,01	2,33 ± 0,01	2,35 ± 0,01	2,36 ± 0,01	2,27 ± 0,02	2,37 ± 0,01
Retracção							
800°C	15,6 ± 0,1	14,5 ± 0,2	17,0 ± 0,3	16,9 ± 0,1	12,6 ± 0,1	4,1 ± 0,4	-
850°C	15,7 ± 0,1	14,9 ± 0,1	17,9 ± 0,2	17,1 ± 0,1	15,9 ± 0,3	5,7 ± 0,3	-
900°C	15,6 ± 0,3	14,6 ± 0,1	18,1 ± 0,1	17,2 ± 0,1	18,0 ± 0,3	13,0 ± 0,3	16,7 ± 0,2
Res. flexão							
800°C	105 ± 11	105 ± 17	114 ± 2	158 ± 5	81 ± 8	15 ± 3	-
850°C	130 ± 13	134 ± 14	134 ± 4	187 ± 14	216 ± 3	47 ± 12	-
900°C	117 ± 11	155 ± 10	189 ± 8	195 ± 9	224 ± 4	133 ± 11	165 ± 11

4.2.2.2 Microdureza Vickers

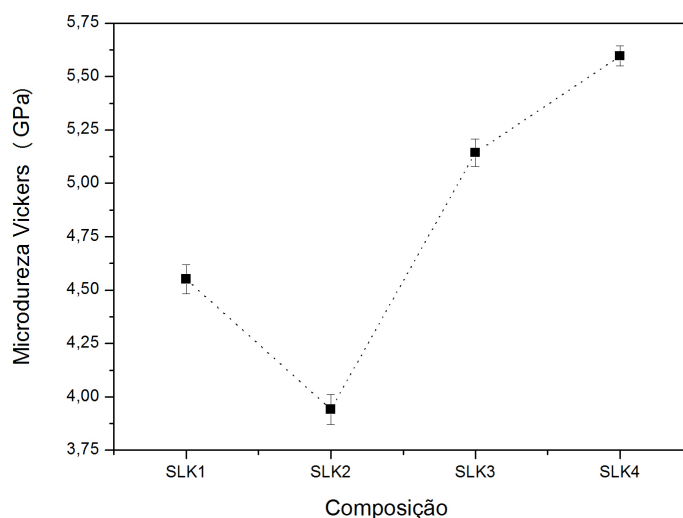


Figura 4.28: Microdureza Vickers para os vários vidros cerâmicos, obtidos por tratamento térmico dos vidros iniciais a 900 °C

4.2. PROPRIEDADES DOS VIDROS CERÂMICOS

A microdureza foi outra propriedade mecânica determinada nas amostras obtidas a 900 °C. Analisando a Figura 4.28 observa-se um andamento semelhante ao verificado anteriormente com a variação da densidade com a composição para os vidros tratados a 900°C (Figura 4.24). As amostras SLK3 e SLK4, apresentam maior dureza que as restantes, e o vidro cerâmico SLK4 é o que apresenta um valor de microdureza mais elevado. Este resultado sugere que a adição de um pequeno teor de Al_2O_3 (1,89%mol), proporcionou ao sistema as condições físico-químicas para que após tratamento térmico do vidro a 900°C resultasse um material mais denso e portanto com uma maior dureza. O vidro cerâmico resultante SLK4, apresenta uma dureza que pode ser comparada à de certos sistemas comerciais. Os valores de microdureza para diferentes vidros cerâmicos estão resumidos na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Valores de microdureza Vickers para vários vidros cerâmicos

Microdureza Vickers (GPa)		
Tulyaganov [32]	3	$5,27 \pm 0,48$
	4	$5,34 \pm 0,40$
Ivoclar Vivadent	IPS Empress®	$6,94 \pm 0,79$
Jeneric/Pentron	OPC®3G TM	$5,77 \pm 0,20$
Presente trabalho	SLK3	$5,14 \pm 0,06$
	SLK4	$5,60 \pm 0,05$

4.2.3 Durabilidade química

A durabilidade química dos cerâmicos sintetizados neste trabalho foi avaliada pelo estudo da perda de massa por unidade de superfície. Foi então calculada a razão (w) entre a perda de massa (μg) e a área superficial de cada amostra cilíndrica (cm^2) e investigada a variação de w com o tempo, t , de cada ciclo, numa determinada solução química. Este estudo foi realizado seguindo a metodologia relatada por Romero et al. [65]. Através da Figura 4.29, verifica-se que a taxa de corrosão dos vidros cerâmicos SLK1 e SLK2, vai diminuindo com o tempo, podendo ser descrito por um comportamento logarítmico, pois verifica-se que o erro associado à regressão logarítmica é mínimo. Por sua vez, a taxa de corrosão apresentada pelos vidros cerâmicos SLK3 e SLK4 é praticamente constante com o tempo, sendo muitíssimo reduzida para a amostra SLK3 e praticamente nula para a amostra SLK4.

O processo global de corrosão de um vidro cerâmico pode ser interpretado por diferentes mecanismos [65]. Se no início do processo, w aumenta rapidamente com o tempo, como aconteceu para os vidros cerâmicos SLK1 e SLK2, então $w \propto t^s$, onde s é constante. Se o valor de s for próximo de 0,5, o processo de corrosão é controlado principalmente por difusão iônica, e se for próximo de 1, indica que a matriz vítrea se está a dissolver [65]. A Figura 4.30 apresenta a

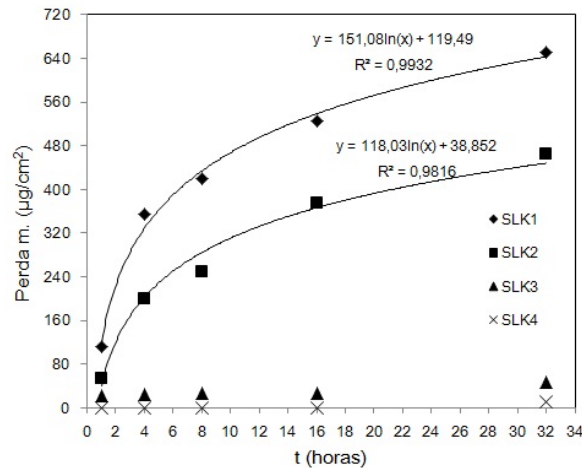


Figura 4.29: Evolução do processo de corrosão em meio ácido para os vários vidros cerâmicos, obtidos por tratamento térmico dos vidros a 900°C .

variação de $\log(w)$ com $\log(t)$, a partir da qual foi calculado o valor de s , correspondendo ao declive da recta de regressão linear. O declive tem o valor de 0,49 para o caso do vidro cerâmico SLK1 e de 0,62 para o caso do vidro cerâmico SLK2, o que indica que a degradação da fase amorfa destes vidros cerâmicos pode considerar-se como não sendo significativa [65].

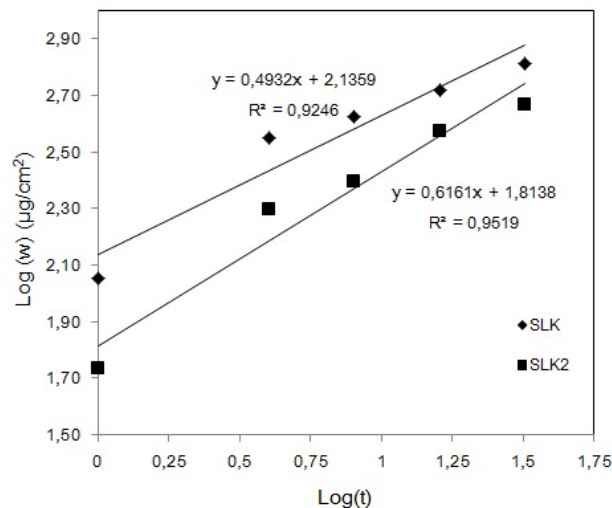


Figura 4.30: $\log(w)$ em função de $\log(t)$ para determinação do parâmetro s .

Na Tabela 4.8, apresenta-se um resumo dos valores de durabilidade química de vários vidros cerâmicos, após o ciclo das 16h, e determinados segundo a norma ISO 6872 [66]. É de salientar a resistência ao ataque químico das amostras SLK3 e SLK4 em comparação à resistência dos restantes sistemas cerâmicos, particularmente a durabilidade química do vidro cerâmico SLK4, que após 16h de ensaio apresenta um desgaste particularmente nulo.

4.2. PROPRIEDADES DOS VIDROS CERÂMICOS

Tabela 4.8: Valores de durabilidade química de vários vidros cerâmicos, determinados ao fim de 16h segundo a norma ISO 6872 [66].

Durabilidade Química ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		$t = 16h$
Tulyaganov et al. [32]	3	100
	4	390
Ivoclar Vivadent [32]	IPS Empress [®]	122
	IPS Empress2 [®]	50
Presente trabalho	SLK3	27
	SLK4	$\simeq 0$

4.2.4 Coeficiente de expansão térmica linear

Tendo em conta os resultados apresentados na Figura 4.31, pode considerar-se uma proximidade de valores e um comportamento semelhante para o coeficiente de expansão térmica linear (CTE), determinado experimentalmente e calculado segundo os factores de Appen para as várias composições (α_{20-450}), sendo as variações mais acentuadas para o caso dos valores experimentais.

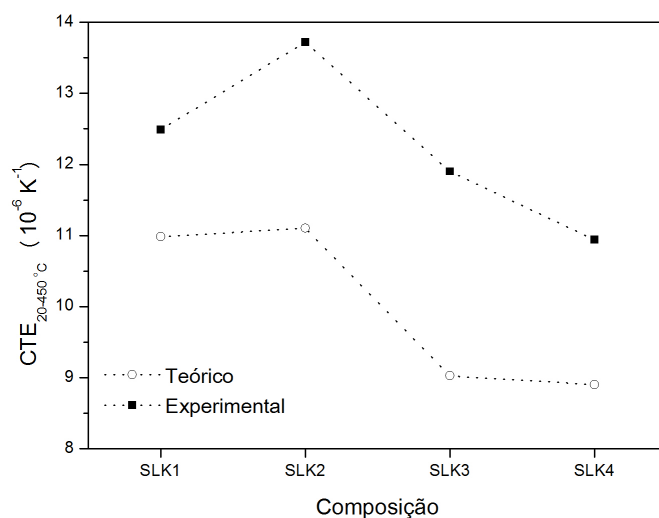


Figura 4.31: Coeficiente de expansão térmica (CTE), determinado experimentalmente e teoricamente segundo os factores de Appen entre 20°C e 450°C, para os vários vidros cerâmicos das várias composições, obtidos a partir dos vidros iniciais por tratamento térmico a 900°C.

Observa-se uma diminuição acentuada de α_{20-450} para as composições que apresentam uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ superior (SLK3 e SLK4), ou seja, para aquelas que possuem um maior teor em sílica. Um vidro de sílica pura, constituído por tetraedros $[\text{SiO}_4]$ em que os quatro vértices estão partilhados, tem uma coesão reticular muito elevada, e a forma como um vidro expande ao ser aquecido depende das suas características reticulares. Por isso, as dimensões de um vidro de sílica são pouco afectadas pela temperatura, tendo um coeficiente de dilatação

linear médio apenas de $5 \times 10^{-7} K^{-1}$. Este facto justifica então os resultados obtidos para as composições SLK3 e SLK4, que são as que apresentam um valor de CTE menor.

Ainda se observa uma ligeira diminuição no valor de CTE para a composição SLK4 ($\alpha_{20-450} = 10,9$), relativamente à composição SLK3 ($\alpha_{20-450} = 11,9$), o que se deve provavelmente à presença de um pequeno teor (1,89%mol) de Al_2O_3 na composição SLK4. Segundo Fernandes et al. [30], os tetraedros $(AlO_{4/2})^-$ substituem directamente os tetraedros de $[SiO_4]$ na rede, e simultaneamente tendem a suprimir a imiscibilidade de fases e a diminuir o CTE dos vidros. A carga das unidades de $(AlO_{4/2})^-$ é compensada por catiões alcalinos (K^+, Li^+) presentes na vizinhança de cada tetraedro, a fim de manter a neutralidade de carga local.

Os valores calculados teoricamente segundo os factores de Appen são sempre inferiores aos valores determinados experimentalmente dado que para naquele cálculo se considerou que a estrutura correspondente às diferentes composições era amorfa. Isto não corresponde à realidade, já que nos vidros cerâmicos está presente uma fase amorfa residual e uma fase cristalina formada durante o tratamento térmico, sendo o CTE da fase cristalina superior ao da fase amorfa com a mesma composição [67].

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas Futuras

5.1 Conclusões

Nos vários vidros cerâmicos produzidos, foi detectada a ocorrência da reacção de estado sólido entre a sílica e o metassilicado de lítio com formação de LD, a fase cristalina desejável dadas as propriedades que em princípio confere aos vidros cerâmicos resultantes.

O encurtamento do intervalo de estabilidade ($T_x - T_g$) dos vidros SLK1 e SLK2, com uma razão molar SiO_2/Li_2O de 2,39, comparativamente ao intervalo de estabilidade dos vidros SLK3 e SLK4, com razão 3,39, levou à formação precoce de uma apreciável fracção da fase LD. Consequentemente, os vidros SLK1 e SLK2, resultaram em vidros cerâmicos menos densos após o tratamento térmico e por isso apresentaram baixa resistência mecânica e química, e um CTE mais elevado. Por sua vez o vidro cerâmico SLK3 e principalmente o SLK4, apresentaram propriedades mecânicas e químicas bastantes satisfatórias, com valores de resistência à flexão, microdureza e durabilidade química comparáveis às de outros vidros cerâmicos baseados no sistema $Li_2O - SiO_2$ e produzidos por diversos autores em que, inclusivamente, alguns destes sistemas cerâmicos, já se encontram comercializados. É importante também concluir que a alumina desempenha um papel crucial na sinterização e cristalização dos pós vítreos, pois o vidro SLK4 distingue-se do SLK3 por conter alumina, o que resultou numa melhoria de certas propriedades finais (durabilidade química e microdureza) do vidro cerâmico SLK4, pelo possível facto do intervalo de estabilidade ter aumentado, e portanto, o vidro ter cristalizado a uma temperatura em que já tinha ocorrido uma maior densificação.

Relativamente à microestrutura e ao dimensionamento do crescimento cristalino, os vidros cerâmicos SLK1 e SLK2 apresentaram cristais laminados e alongados, característicos do crescimento do cristal preferencialmente a uma dimensão. Por sua vez, os vidros cerâmicos SLK3 e SLK4 possuíam uma microestrutura característica do crescimento a duas dimensões, pois os

cristais apresentavam-se com formas mais variadas e arredondadas, principalmente no vidro cerâmico SLK4. Estas observações estão de acordo com os resultados obtidos pelo estudo da cinética de cristalização dos vidros, em que foi determinado o índice de Avrami: $n \simeq 1$, correspondente a um mecanismo de cristalização em superfície, associado ao crescimento de LS, fase predominante no vidro cerâmico SLK1, e que confere, uma microestrutura laminar; e $n \simeq 2$, para a cristalização em volume do vidro SLK4, com crescimento a duas dimensões de cristais de LD, o que está de acordo com a microestrutura contendo cristais arredondados, característica do vidro cerâmico SLK4, em que os cristais estão interligados.

Verificou-se que o vidro cerâmico SLK4, processado em condições tais que apresentava uma microestrutura mais densa que a dos restantes vidros cerâmicos e contendo exclusivamente cristais de dissilicato de lítio (LD) interligados, apresentava as melhores propriedades mecânicas, térmicas e químicas, de entre as diferentes composições estudadas.

5.2 Perspectivas futuras

Em trabalhos futuros as técnicas de processamento experimental poderão ser melhoradas e poder-se-á estudar a influência de novas composições.

A caracterização granulométrica dos pós de vidro (avaliação do tamanho médio e distribuição de tamanho das partículas) seria útil, podendo ser estudada a influência do tamanho de partícula no comportamento de sinterização e cristalização dos pós vítreos.

A utilização da técnica de prensagem a quente, para promover a sinterização com aplicação de pressão dos pós vítreos, poderia conduzir a uma maior e mais rápida densificação das amostras durante a etapa de sinterização, resultando assim num aumento da resistência mecânica.

Para uma melhor caracterização mecânica, poderiam ser efectuados testes conducentes à avaliação da tenacidade à fractura, e realizar testes que simulassem a mastigação, num equipamento apropriado, para avaliar o desgaste das amostras.

Poderiam ser executados testes de toxicidade pela caracterização *in vitro*, efectuados através da incorporação dos vidros cerâmicos em soluções de SBF, com composições semelhantes ao plasma humano, ou pelo menos em saliva simulada.

Uma outra sugestão para completar a caracterização dos biocerâmicos estudados, seria avaliar a translucidez destes, analisando a sua cor através de um colorímetro, e a sua reflectância, já que são materiais destinados a aplicações onde há preocupações do ponto de vista da estética.

De maneira a melhorar os resultados experimentais, seria interessante desenvolver novas composições a partir dos mesmos compostos. Ainda no âmbito do presente trabalho, poder-se-ia aumentar a razão $SiO_2 : Li_2O$ e verificar qual a razão ideal para atingir melhores propriedades

5.2. PERSPECTIVAS FUTURAS

mecânicas, e variar ainda o teor de alumina avaliando a durabilidade química.

Poder-se-á, obviamente, variar o teor dos restantes componentes do sistema estudado, e investigar ainda a influência de outros componentes alternativos, que permitam a obtenção de vidros cerâmicos com base no sistema estudado ($LiO_2 - SiO_2$) com excelentes propriedades mecânicas, químicas e ópticas para serem aplicados em restauração dentária.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Bibliografia

- [1] Callister, W.D.: *Ciência and Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- [2] Varshneya, A.K.: *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Academic Press, 1994.
- [3] Buchner, S.: *Efeito de altas pressões na estrutura e nas propriedades da vitrocerâmica dissilicato de lítio*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- [4] Strnad, Z.: *Glass-ceramic materials: liquid phase separation, nucleation, and crystallization in glasses*. Elsevier, 1986.
- [5] Fortes, L. M. A.: *Preparation and Characterization of New Er^{3+} – Doped TeO_2 - Based Glasses*. Tese de Doutorado, Universidade Técnica de Lisboa - Instituto Superior Técnico, 2006.
- [6] McMillan, P.W.: *Glass-ceramics*. Academic Press, 1979.
- [7] Goncalves, M. C., L. F. Santos e R. M. Almeida: *Rare-earth-doped transparent glass ceramics*. Comptes Rendus Chimie, 5(12), 2002.
- [8] Lima, M. M. R. A.: *Sinterização e cristalização de um vidro de borossilicato - Efeito da adição de alumina*. Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Nova de Lisboa, 2003.
- [9] Acácio, M. A.: *Estudo dos processos de nucleação e cristalização em vidros boratos*. Tese de Mestrado, Universidade Estadual Paulista - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2006.
- [10] James, P.: *Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses*. Journal of Non Crystalline Solids, 73, 1985.
- [11] Aly, K. A., A. A. Othman e A. M. Abousehly: *Effect of Te additions on the glass transition and crystallization kinetics of $(Sb_{15}As_{30}Se_{55})_{100-x}Te_x$ amorphous solids*. Journal of Alloys and Compounds, 467, 2009.
- [12] El-Oyoun, M. A.: *Crystallization kinetics of the chalcogenide $Bi_{10}Se_{90}$ glass*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 61(10), 2000.
- [13] Vázquez, J., C. Wagner, P. Villares e R. Jiménez-Garay: *A theoretical method for determining the crystallized fraction and kinetic parameters by DSC, using non-isothermal techniques*. Acta Materialia, 44(12), 1996.
- [14] Vázquez, J., D. G. G. Barreda, P. L. López-Aleman, P. Villares e R. Jiménez-Garay: *An alternative method for analyzing the non-isothermal glass-crystal transformation kinetics: Application to the crystallization of some alloys of Ge – Sb – Se and Sb – As – Se glassy systems*. Journal of Alloys and Compounds, 421, 2006.

- [15] Vázquez, J., C. Wagner, P. Villares e R. Jiménez-Garay: *Glass transition and crystallization kinetics in $Sb_{0.18}As_{0.34}Se_{0.48}$ glassy alloy by using non-isothermal techniques*. Journal of Non-Crystalline Solids, 235-237:548–553, 1998.
- [16] Johnson, W. A. e R. F. Mehl. *Trans AIME*, 135(8):416, 1939.
- [17] Avrami, M.: *Kinetics of phase change I,II,III*. Journal of Chemical Physics, 7, 1939.
- [18] Soltan, A. S.: *Calorimetric study of the chalcogenide glass $Se_{77}Te_{20}Sb_3$* . Physica B: Condensed Matter, 307, 2001.
- [19] Goel, A., E. R. Shaaban, F. C. L. Melo, M. J. Ribeiro e J. M. F. Ferreira: *Non-isothermal crystallization kinetic studies on $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$ glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 353, 2007.
- [20] Kissinger, H. E.: *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. Analytical Chemistry, 29(11):1702–1706, 1957.
- [21] Matusita, K. e S. Sakka: *Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis criterion on application of Kissinger plot*. Journal of Non Crystalline Solids, 38, 1980.
- [22] Costa, B.: *Non-isothermal study of the devitrification kinetics of fluorindate glasses*. Journal of Non Crystalline Solids, 273, 2000.
- [23] Ozawa, T.: *Kinetics of non-isothermal crystallization*. Polymer, 12(3):150–158, 1971.
- [24] Loiseau, P., D. Caurant, O. Majerus, N. Baffier e C. Fillet: *Crystallization study of TiO_2 , ZrO_2 - rich $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ glasses Part I: Preparation and characterization of zirconolite based glass ceramics*. Journal of Materials Science, 38:843–852, 2003.
- [25] Mahadevan, S., A. Giridhar e A.K. Singh: *Calorimetric measurements on As-Sb-Se glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 88(1):11–34, 1986.
- [26] Stookey, S. D.: *Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice*. Industrial and Engineering Chemistry, 51(7):805–808, 1959.
- [27] Höland, W. e G.H. Beall: *Glass-ceramic technology*. American Ceramic Society, 2002.
- [28] Jacquin, J. R. e M. Tomozawa: *Crystallization of lithium metasilicate from lithium disilicate glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 190(3):233 – 237, 1995.
- [29] Deubener, J., R. Brückner e M. Sternitzke: *Induction time analysis of nucleation and crystal growth in di- and metasilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 163(1):1 – 12, 1993.
- [30] Fernandes, H. R., D. U. Tulyaganov, A. Goel, M. J. Ribeiro, M. J. Pascual e J. M. F. Ferreira: *Effect of Al_2O_3 and K_2O content on structure, properties and devitrification of glasses in the $Li_2O - SiO_2$ system*. Journal of the European Ceramic Society, 30(10):2017 – 2030, 2010.
- [31] Fernandes, H. R., D. U. Tulyaganov, I. K. Goel e J. M. F. Ferreira: *Crystallization Process and Some Properties of $Li_2O - SiO_2$ Glass-Ceramics Doped with Al_2O_3 and K_2O* . Journal of the American Ceramic Society, 91(11):3698–3703, 2008.
- [32] Tulyaganov, D. U., S. Agathopoulos, I. Kansal, P. Valério, M. J. Ribeiro e J. M. F. Ferreira: *Synthesis and properties of lithium disilicate glass-ceramics in the system $SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O - Li_2O$* . Ceramics International, 35(8):3013 – 3019, 2009.

BIBLIOGRAFIA

- [33] Echeverria, L. M.: *New lithium disilicate glass-ceramics*. Bol. Soc. Esp. Ceram., 5:183–188, 1992.
- [34] Beall, G. H.: *Glass-ceramics: recent development and application*. Ceram. Trans., 10:241–266, 1993.
- [35] Clausbruch, S. C., M. Schweiger, W. Höland e V. Rheinberger: *The effect of P_2O_5 on the crystallization and microstructure of glass-ceramics in the $SiO_2-Li_2O-K_2O-ZnO-P_2O_5$ system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 263-264(0):388 – 394, 2000.
- [36] Arvind, A., A. Sarkar, V. K. Shrikhande, A. K. Tyagi e G. P. Kothiyal: *The effect of TiO_2 addition on the crystallization and phase formation in lithium aluminum silicate (LAS) glasses nucleated by P_2O_5* . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69(11):2622 – 2627, 2008.
- [37] Headley, T.J. e R.E. Loehman: *Crystallization of a Glass-Ceramic by Epitaxial Growth*. Journal of the American Ceramic Society, 67(9):620–625, 1984.
- [38] Lin, C. C., P. Shen, H. M. Chang e Y. J. Yang: *Composition dependent structure and elasticity of lithium silicate glasses: Effect of ZrO_2 additive and the combination of alkali silicate glasses*. Journal of the European Ceramic Society, 26(16):3613 – 3620, 2006.
- [39] Vogel, W.: *Structure and crystallization of glasses*. Pergamon Press, 1971.
- [40] Guedes, A. M. S.: *Compósitos Laminados de Matriz Vitrocerâmica Reforçados por Plaquetas: o Sistema $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2/SiC$* . Tese de Mestrado, Universidade Técnica de Lisboa - Instituto Superior Técnico, 1999.
- [41] Frenkel, J.: *Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension*. Journal of Physics, 9(5):385 – 391, 1945.
- [42] Prado, M. O., E. D. Zanotto e R. Müller: *Model for sintering polydispersed glass particles*. Journal of Non-Crystalline Solids, 279(2-3):169 – 178, 2001.
- [43] Mackenzie, J. K. e R. Shuttleworth: *A Phenomenological Theory of Sintering*. Proceedings of the Physical Society. Section B, 62(12):833, 1949.
- [44] Scherer, G. W.: *Sintering of Low-Density Glasses: I, Theory*. Journal of the American Ceramic Society, 60(5-6):236–239, 1977.
- [45] Giess, E. A., J. P. Fletcher e L. W. Herron: *Isothermal Sintering of Cordierite-Type Glass Powders*. Journal of the American Ceramic Society, 67(8):549–552, 1984.
- [46] Prado, M. O., C. Fredericci e E. D. Zanotto: *Non-isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda-lime-silica glass beads*. Journal of Non-Crystalline Solids, 331(1-3):157 – 167, 2003.
- [47] Doherty, P.J. e European Society for Biomaterials: *Biomaterial-tissue interfaces: proceedings of the Ninth European Conference on Biomaterials, Chester, U.K., September 9-11, 1991*. Advances in biomaterials. Elsevier, 1992.
- [48] 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.
- [49] Hench, L.L. e J. Wilson: *An Introduction to Bioceramics*. World Scientific, 1993.

- [50] Höland, W., V. Rheinberger, E. Apel, C. Ritzberger, F. Rothbrust, H. Kappert, F. Krumeich e R. Nesper: *Future perspectives of biomaterials for dental restoration*. Journal of the European Ceramic Society, 29(7):1291 – 1297, 2009.
- [51] Queiroz, C. M. G. A.: *Cristalização de Biomateriais Vitrocerâmicos e Mineralização em Meio Fisiológico Simulado*. Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 2005.
- [52] Anusavice, K.J.: *Phillips' Science of Dental Materials - E-Book*. Elsevier Health Sciences, 2003.
- [53] Frizzas, D. G.: *Avaliação da resistência da união entre duas cerâmicas odontológicas e o titânio comercialmente puro em função de diferentes tratamentos de superfície do metal*. Tese de Doutorado, Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto - USP, 2006.
- [54] Höland, W., V. Rheinberger, E. Apel, C. Hoen, M. Höland, A. Dommann, M. Obrecht, C. Mauth e U. Graf-Hausner: *Clinical applications of glass-ceramics in dentistry*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 17:1037–1042, 2006.
- [55] Fradeani, M. e M. Redemagni: *An 11-year clinical evaluation of leucite-reinforced glass-ceramic crowns: a retrospective study*. Quintessence international Berlin Germany 1985, 33(7):503–510, 2002.
- [56] Apel, E., J. Deubener, A. Bernard, M. Höland, R. Müller, H. Kappert, V. Rheinberger e W. Höland: *Phenomena and mechanisms of crack propagation in glass-ceramics*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 1(4):313 – 325, 2008.
- [57] Höland, W., E. Apel, C. Hoen e V. Rheinberger: *Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass-ceramics*. Journal of Non-Crystalline Solids, 352(38-39):4041 – 4050, 2006.
- [58] Miagava, J.: *Estudo da Sinterização Rápida de Pós Nanométricos de Zircônia-Magnésia*. Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo-Escola Politécnica, 2009.
- [59] Bondioli, F., C. Leonelli, T. Manfredini, A. M. Ferrari, M. C. Caracocha, P. C. Rivas e A. M. Rodríguez: *Microwave-Hydrothermal Synthesis and Hyperfine Characterization of Praseodymium-Doped Nanometric Zirconia Powders*. Journal of the American Ceramic Society, 88(3):633–638, 2005.
- [60] Mata, P.: *Caracterização de compósitos cerâmica-cortiça*. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2008.
- [61] Fernandes, M. H. F. V.: *Introdução á ciência e tecnologia do vidro*. Universidade Aberta, 1999.
- [62] Mahmoud, M.: *Crystallization of Lithium Disilicate Glass Using Variable Frequency Microwave Processing*. Tese de Doutorado, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 2007.
- [63] Plotnikov, E. N., S. I. Lopatin e V. L. Stolyarova: *Application of the Sanderson Method to the Calculation of Bonding Energies in Oxide Glass-Forming Systems*. Glass Physics and Chemistry, 29:517–521, 2003.
- [64] Wen, G., X. Zheng e L. Song: *Effects of P_2O_5 and sintering temperature on microstructure and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics*. Acta Materialia, 55(10):3583 – 3591, 2007.

BIBLIOGRAFIA

- [65] Romero, M., M.S. Hernandez-Crespo e J.M.A. Rincon: *Leaching behaviour of a glassy slag and derived glass ceramics from arc plasma vitrification of hospital wastes*. *Advances in Applied Ceramics*, 108(1):67–71, 2009.
- [66] Geneva: International Organization for Standardization: *International Organization for Standardization.ISO 6872:2008(E):Dentistry-ceramic materials*, 2008.
- [67] Navarro, J.M.F.: *El Vidrio*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003.
- [68] Moraes, M.: *Microestrutura and propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias*. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, 2004.
- [69] Júnior, E.: *Estudo da cinética de cristalização de vidros teluretos $20Li_2O - 80TeO_2$* . Tese de Mestrado, USP-Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2005.
- [70] Pires, S.: *Estudo Comparativo da Resistência à Compressão do Betão em Provetes Normalizados e em Estrutura Betonada*. Tese de Mestrado, Unviversidade Nova de Lisboa-Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2011.
- [71] Conde, L.: *Polímeros naturais para aplicações biomédicas*. Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2011.
- [72] Cardoso, M.G.: *Preparação and caracterização de filmes finos de $CuInSe_2$ para células solares*. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2007.
- [73] Gomes, D.: *Dureza Vickers [online] <http://www.scribd.com/gomesdouglas2004/d/3969882-Aula-13-Dureza-Vickers> [16 Abril 2012]*.

Apêndice A

Difracção e Fluorescência de raios-X

A.1 Difracção de raios-X

A difracção de raios-X (DRX) representa o fenómeno de interacção entre um feixe de raios-X e os electrões dos átomos do material que constitui a amostra. A técnica consiste na incidência de um feixe monocromático de raios-X na amostra e na detecção dos fotões dos feixes difractados. Quando os raios-X atingem certos planos cristalográficos em ângulos específicos ocorre uma interferência construtiva. Logo, num material onde os átomos estejam orientados periodicamente no espaço (característica das estruturas cristalinas), o fenómeno da difracção de raios-X (interferência construtiva) ocorre nas direcções que satisfazem a condição de Bragg (Equação A.1) [68]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{A.1})$$

onde θ é o ângulo entre o feixe difractado e o plano cristalográfico; λ é o comprimento de onda dos raios-X; n é um múltiplo inteiro do comprimento de onda, e d é a distância interplanar dos planos que difratam o feixe. A Figura A.1 mostra uma representação esquemática do fenómeno de difracção de raios-X.

O feixe difractado é normalmente expresso através de picos que se destacam da linha de base, e são registados num espectro de intensidade em função do ângulo 2θ (ou d), constituindo o padrão difractométrico ou difractograma.

As intensidades obtidas em ângulos 2θ , representadas através dos picos nos difractogramas, correspondem à difracção do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem a mesma distância interplanar, com os respectivos índices de Miller, hkl . As

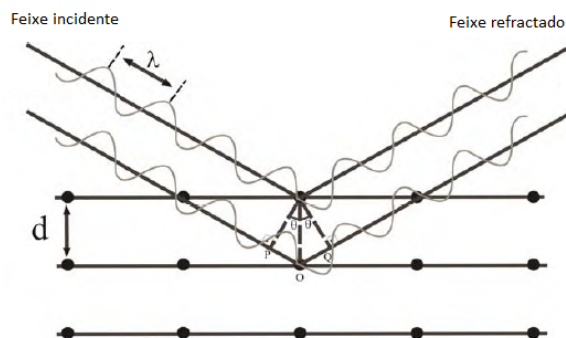


Figura A.1: Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X [69].

informações obtidas de cada pico são: intensidade, posição angular (2θ) ou distância interplanar (d) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo a sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difractados [68].

A.2 Fluorescência de raios-X

O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se no facto de os elementos químicos emitirem radiação característica quando sujeitos a excitação apropriada, provocada por uma fonte de radiação (ampola de raios-X). A intensidade das linhas espectrais emitidas por cada elemento constituinte duma amostra, ao ser submetido à radiação proveniente da ampola, dá uma medida da sua concentração na amostra, visto que cada elemento emite linhas espectrais com diferentes comprimentos de onda [70]. Como a intensidade dos raios-X fluorescentes é proporcional à concentração de cada um desses elementos, estes podem ser quantificados.

O equipamento a ser utilizado é dotado de um sistema de analisador com cristais monocromadores, cujo princípio de funcionamento é a difração de raios-X, aplicando novamente a lei de Bragg (Equação A.1).

Apêndice B

Análise Térmica Diferencial

A análise térmica diferencial (DTA) é caracterizada pela medida das mudanças nas propriedades físicas da amostra em função da temperatura, enquanto está sujeita a tratamento térmico. As variações de temperatura que ocorrem durante estas alterações são detectadas por um método diferencial, ou seja, além da amostra a ensaiar, existe ainda uma amostra de referência com a qual se compara o andamento da temperatura à medida que um perfil térmico é imposto pelo sistema. A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente um cadinho vazio. À medida que aumenta a temperatura local, a temperatura da amostra (T_a) e da referência (T_r) irão manter-se iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a variação for exotérmica, a amostra irá libertar calor e T_a será maior que T_r por um curto período de tempo. No caso da variação ser endotérmica, T_a será temporariamente menor que T_r [69].

A Figura B.1 apresenta um diagrama do compatimento da amostra (A) e da referência (R) com fontes de aquecimento individuais, em que a temperatura e a energia são monitorizadas e geradas por filamentos de platina idênticos, que atuam como termômetros resistivos.

A resposta obtida por este tipo de análise é um gráfico com eventos térmicos, caracterizados por picos ou vales para mudanças de primeira ordem e mudanças abruptas de inclinação para transições de fase de segunda ordem. As curvas obtidas podem fornecer a mais variada informação, no entanto, existem três transições que são as mais típicas na análise de amostras vítreas e que estão representadas na Figura B.2: em (a) está registada uma transição de segunda ordem, que se deve à transição vítrea do material e à qual corresponde a temperatura de transição vítrea (T_g); em (b) está identificada uma transição de primeira ordem, que corresponde à cristalização do vidro, tendo um pico exotérmico que indica a temperatura em que ocorre a taxa máxima de formação de uma fase (T_p); em (c) ocorre uma transição de primeira ordem, endotérmica (pico

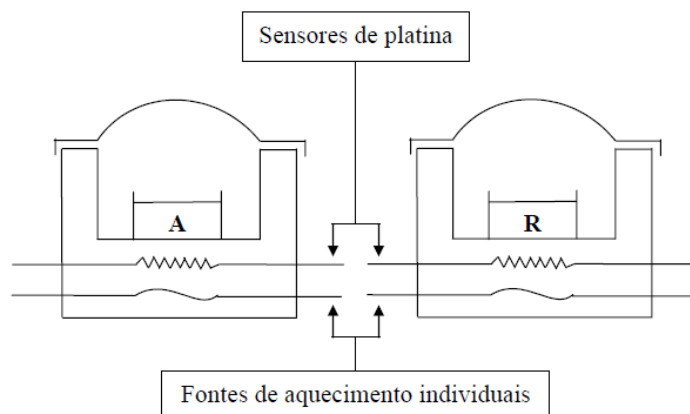


Figura B.1: Diagrama esquemático do compartimento da amostra num sistema de análise térmica diferencial. Adaptado de [69].

endotérmico) que representa a temperatura de fusão (T_f) de uma determinada fase cristalina presente na amostra. Na Figura B.2 estão ainda representadas as temperaturas características T_x e T_{if} que representam, respectivamente, a temperatura de início de cristalização e de início de fusão.

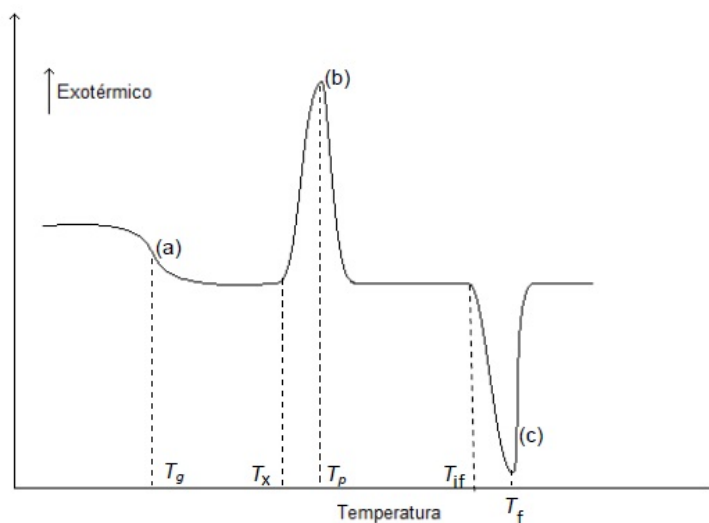


Figura B.2: Curva de DTA típica de um vidro.

Existe também uma técnica alternativa, conhecida como calorimetria diferencial de varrimento (DCS), em que as curvas obtidas por meio desta técnica são similares às do DTA, porém, representam a quantidade de energia eléctrica fornecida ao sistema, e não apenas a variação de temperatura. Desta forma, as áreas sob os picos serão proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação.

Apêndice C

Microscopia Electrónica de Varrimento

A microscopia electrónica de varrimento (SEM) tornou-se uma das técnicas mais importantes na caracterização morfológica de materiais pela sua capacidade de obter imagens com aparência tridimensional, tais como imagens da superfície de uma grande variedade de materiais, e deste modo, é bastante útil para o exame da estrutura da superfície da amostra. O principal uso do SEM destina-se à obtenção de imagens com elevada resolução da superfície de uma amostra, numa gama de ampliações que permite a observação e caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos numa escala micrométrica(μm) ou nanométrica(nm). No SEM a área da amostra a ser observada é irradiada com um feixe de electrões que varre a área seleccionada, formando a imagem, e obtendo-se informação quer sobre a topografia da superfície da estrutura cristalina, quer sobre a microestrutura do material em estudo. Assim, como resultado da interacção do feixe de electrões com a superfície da amostra, uma série de partículas e radiações são emitidas (Figura C.1), tais como electrões secundários, electrões retrodifundidos, raios-X característicos, electrões Auger, etc.

O SEM caracteriza-se por uma coluna optoelectrónica (canhão de electrões e sistema de redução do feixe de electrões), por uma unidade de varrimento, por uma câmara de vácuo (onde se situa o porta amostras), por um sistema de detectores e por um sistema de visualização de imagem. Embora se apresente com uma construção física bastante mais complexa e robusta, o microscópio electrónico tem, na globalidade, uma estrutura algo semelhante à do microscópio óptico: há uma fonte de iluminação (canhão de electrões), um sistema condensador, que permite variar a intensidade de iluminação, uma lente objectiva (que fornece uma primeira ampliação

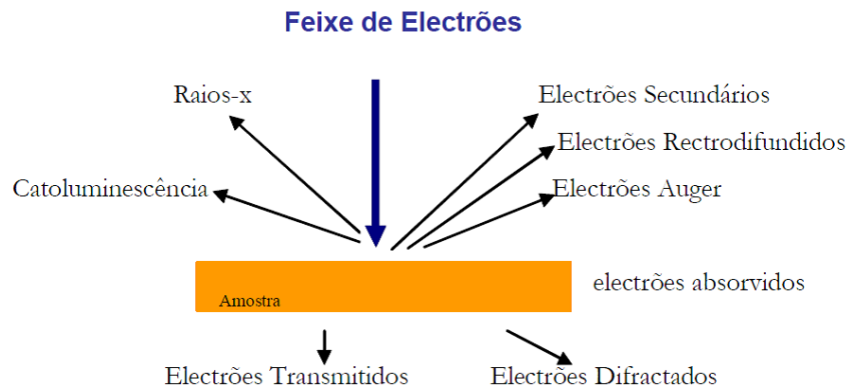


Figura C.1: Representação esquemática do tipo de interações no SEM. Adaptado de [71].

do objecto) e um sistema que forma a imagem final e a projecta [72].

Um feixe de electrões é produzido no canhão de electrões e o seu diâmetro é reduzido através da passagem por várias lentes electromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de electrões focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra. São emitidos, como resultado do bombardeamento por electrões, raios-X característicos. A análise da radiação X característica pode conter informação qualitativa e quantitativa, permitindo obter a composição química da amostra em causa. Esta análise pode ser realizada em toda a zona visível da amostra ou localizada num diâmetro mínimo de aproximadamente $1\mu\text{m}$ permitindo a identificação de fases e defeitos composicionais [72].

Apêndice D

Ensaio Mecânicos

D.1 Resistência à flexão

O ensaio de resistência à flexão consiste em apoiar um corpo de prova específico em dois pontos distanciados de um comprimento (L), designados por apoios, e aplicar lentamente uma força de flexão (P) no centro destes. A carga aplicada parte de um valor inicial igual a zero e aumenta lentamente até à ruptura do provete. É então obtido a partir do ensaio, o valor da carga aplicada em função do deslocamento do ponto central. Se no ensaio o provete for colocados nos apoios e for aplicada uma carga no centro da distância entre os apoios, ou seja, existirem três pontos de carga, o ensaio é chamado de ensaio de flexão em três pontos (Figura D.1). Se o ensaio consistir na aplicação da carga em dois pontos equidistantes dos apoios, o ensaio é designado por ensaio de flexão em quatro pontos (Figura D.2) [60].

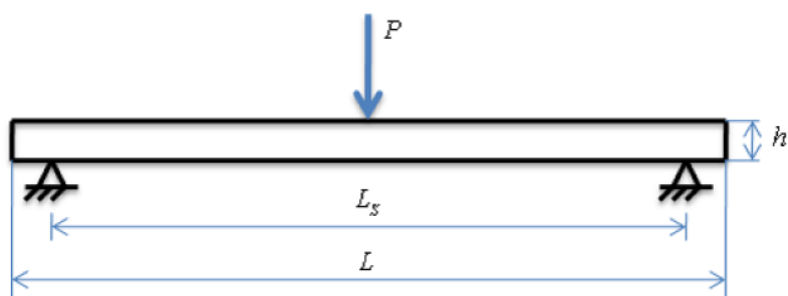


Figura D.1: Ensaio de flexão em três apoios. Adaptado de [60].

Os resultados dos ensaios de flexão são afectados, sobretudo em materiais frágeis, por diversos factores como a velocidade de aplicação da carga durante o ensaio, o comprimento do vão entre os apoios e as dimensões da secção transversal do provete. Em provetes com a mesma secção e

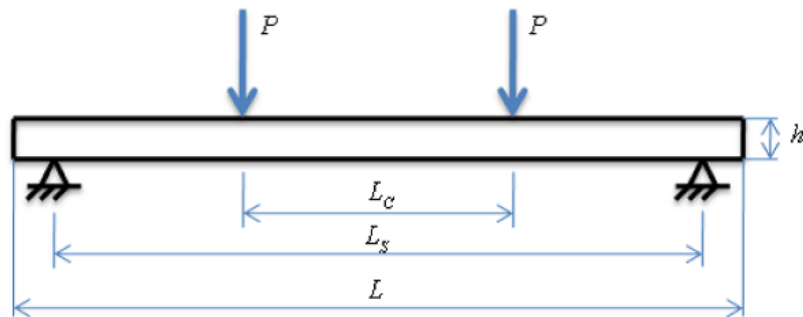


Figura D.2: Ensaio de flexão em quatro apoios. Adaptado de [60].

dimensão, quanto menor for a distância entre apoios, mais elevado é o módulo de rotura obtido. Também um ensaio com uma força aplicada no centro conduz a valores de resistência à flexão mais elevados. A configuração do ensaio em três pontos expõe apenas uma porção muito pequena da amostra à tensão máxima. Portanto, a resistência à flexão em três pontos costuma ser muito maior do que a resistência à flexão em quatro pontos. De qualquer modo, a flexão em quatro pontos é preferida e recomendada para muitos fins de caracterização. A geometria de quatro pontos permite expor um maior volume do material à carga flectora máxima, minimizando a introdução de erros experimentais tais como, um esmagamento localizado e o efeito em cunha (que podem ocorrer na geometria de três pontos).

A resistência mecânica de materiais frágeis está relacionada com o volume de material que está sob tensão, bem como com a área específica do provete que está sob tensão. Consequentemente, as resistências medidas variam de acordo com o teste realizado. Na prática, verifica-se que a tensão de fractura obtida em testes de tracção simples é inferior à tensão encontrada em testes de flexão. Durante o ensaio de flexão, a tensão varia de um valor máximo na superfície até zero no eixo neutro e, portanto, a área e o volume de material submetidos à tensão máxima são menores, resultando em valores de resistência maiores. Finalmente, do mesmo modo que na tracção e na compressão, quanto maior for a velocidade de aplicação da força, mais elevada é a resistência à flexão [68].

O provete utilizado num ensaio de flexão pode ter uma secção qualquer, contudo as circulares ou rectangulares são as mais utilizadas por facilitarem os cálculos. O seu comprimento, bem como as distâncias entre os apoios e de carregamento encontram-se normalizados.

A partir deste ensaio pode-se determinar o módulo da rotura, σ , para provetes de secção rectangular, recorrendo à Equação D.1:

$$\sigma = \frac{3 \times F_{m\acute{a}x} \times L}{2 \times b \times h^2} \quad (\text{D.1})$$

D.2 Microdureza Vickers

Um dos primeiros ensaios utilizados para caracterizar amostras minerais quanto à dureza foi idealizado por Mohs. Este baseou-se na capacidade de um mineral "riscar" a superfície de outro. Apesar de ser um teste grosseiro, ainda é amplamente utilizado em ensaios de revestimentos cerâmicos. A medição de dureza é uma técnica que possibilita a medida da resistência de um material a uma deformação plástica (deformação permanente). É medida pela pressão de indentação, a qual pode ser obtida pela razão entre a carga de indentação aplicada, P , e a área da impressão superficial residual, A , deixada na superfície da amostra. Desta forma, para um estudo dimensional elementar, a dureza, H pode ser calculada usando a Equação D.2:

$$H = \frac{P}{A} \quad (\text{D.2})$$

Devido ao reflexo da dureza no comportamento e nas aplicações possíveis de um dado material, e também porque se podem definir relações entre a dureza e outras propriedades mecânicas relevantes, desenvolveram-se diversos métodos fiáveis e expeditos para a sua medição. Os mais utilizados são os ensaios por penetração Brinell, Vickers, Knoop e Rockwell, o que os distingue é a carga utilizada na indentação e a forma do indentador, que pode ser cônica, piramidal ou esférica. Os métodos obedecem todos ao mesmo princípio, segundo o qual a dureza de um material é obtida por meio da penetração (ou indentação) por uma ponta dura (indentador) na superfície do material sob condições de carga pré estabelecidas. Quando é feita a remoção da carga, após um certo período de tempo, a superfície da amostra é analisada através de microscopia para determinar a área da impressão residual plástica [73].

No ensaio de microdureza Vickers um indentador de diamante de geometria piramidal de base quadrada, com um ângulo entre as suas faces de 136° , é forçado contra a superfície da amostra, sob uma determinada carga.

A impressão produzida na superfície da amostra é observada no microscópio óptico, ao qual o indentador está acoplado. A área dessa impressão é calculada pela medição das suas diagonais (d_1) e (d_2), formadas pelos vértices oposto da base da pirâmide, com o auxílio do microscópio. Através da seguinte relação:

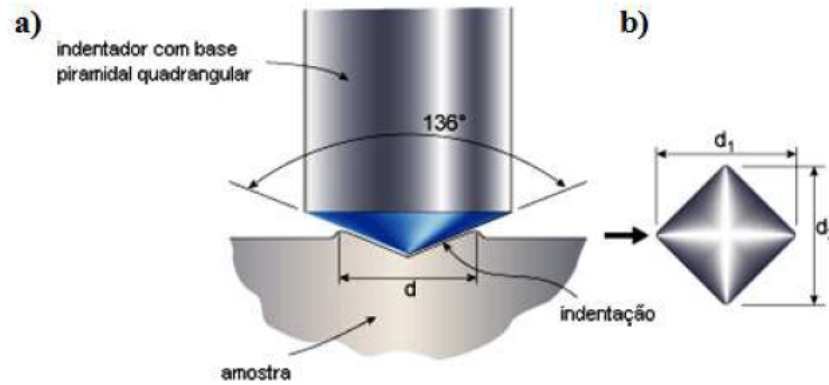


Figura D.3: Ensaio de dureza Vickers:(a) identações Vickers; (b) medição da indentação das diagonais. Adaptado de [60].

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (\text{D.3})$$

em que d corresponde à diagonal média, é possível calcular a área da pirâmide de base quadrada, A , através da seguinte fórmula:

$$A = \frac{d^2}{2 \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad (\text{D.4})$$

Substituindo a expressão D.4 na expressão D.2, obtém-se assim o valor da dureza Vickers, HV :

$$HV = \frac{1,8544 \times F}{d^2} \quad (\text{D.5})$$

Na fórmula anterior, se a força for expressa em quilograma-força (kgf), d deve ser expresso em mm, podendo a dureza ainda ser convertida para GPa multiplicando por $9,8 \times 10^{-3}$. A microdureza Vickers envolve o mesmo procedimento prático que o ensaio Vickers, só que utiliza cargas menores que 1kgf. A carga pode ter valores tão pequenos como 10gf [73].

No processo de impressão, o trabalho externo aplicado pelo indentador é consumido na deformação e no processo de fractura do material. O trabalho é convertido numa componente de energia de deformação, proporcional ao volume da pirâmide Vickers, e numa componente de energia superficial, proporcional à área de contacto da pirâmide. À medida que a carga de teste aumenta, as indentações tornam-se maiores, isto significa que um maior volume de material é deformado e gera-se um aumento na área de impressão, e a dureza diminui até que se atinja uma transição para a dureza constante. As explicações para a diminuição da dureza com o aumento da

D.2. MICRODUREZA VICKERS

carga baseiam-se em erros devido às medidas experimentais e/ou erros relacionados com factores estruturais intrínsecos das amostras, tais como: a recuperação elástica da impressão quando a carga é removida, a qual é proporcionalmente mais acentuada para pequenas impressões; e a presença de microfissuras causadas pela indentação.

A análise do material, em termos de dureza, tem de ser efectuada em vários sítios no material. Para que essa análise seja a mais correcta, é necessário estabelecer distâncias de segurança, para que as fissuras provocadas pela indentação, de comprimento c (Figura D.4), não se aproximem das fissuras originadas pelas indentações vizinhas. A distância entre cada indentação é fundamental, para que a avaliação de dureza do material seja a mais correcta.

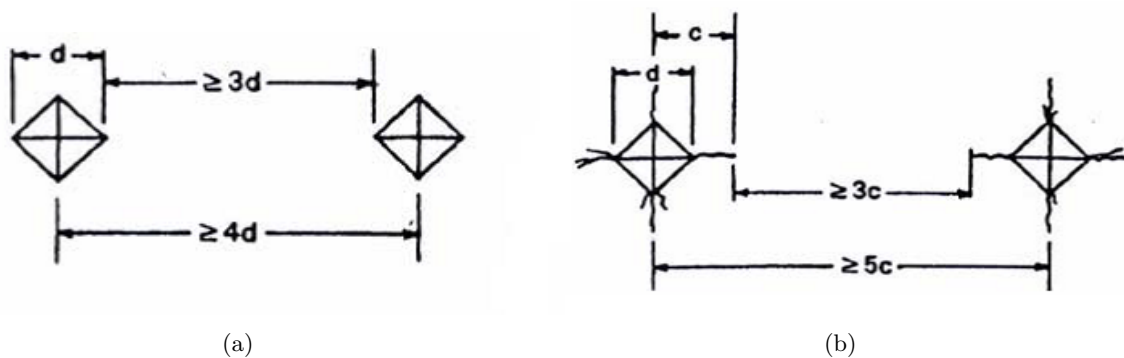


Figura D.4: Espaçamento entre indentações:(a) sem fissuras; (b) com fissuras. Adaptado de [60].

Uma impressão perfeita, no ensaio Vickers, deve apresentar os lados retos. Entretanto, podem ocorrer defeitos de impressão, devidos ao afundamento ou à aderência do metal em volta das faces do penetrador.

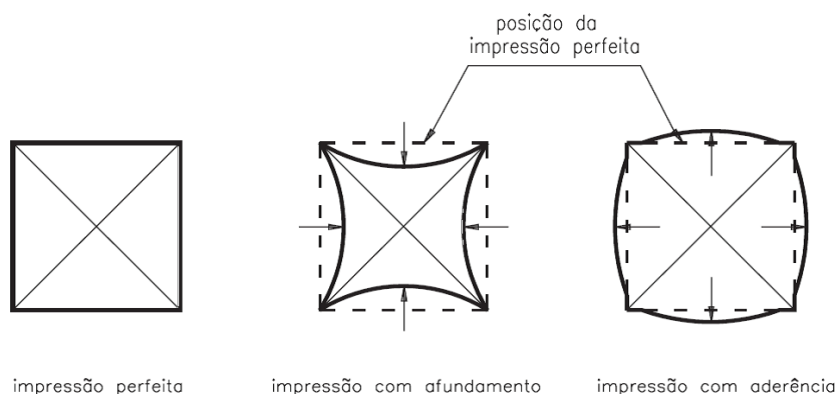


Figura D.5: Defeitos de impressão durante o ensaio Vickers. Adaptado de [73].

Quando ocorrem esses defeitos, embora as medidas das diagonais sejam iguais, as áreas de impressão são diferentes (Figura D.6).

Como o cálculo do valor da dureza Vickers utiliza a medida da média de duas diagonais,

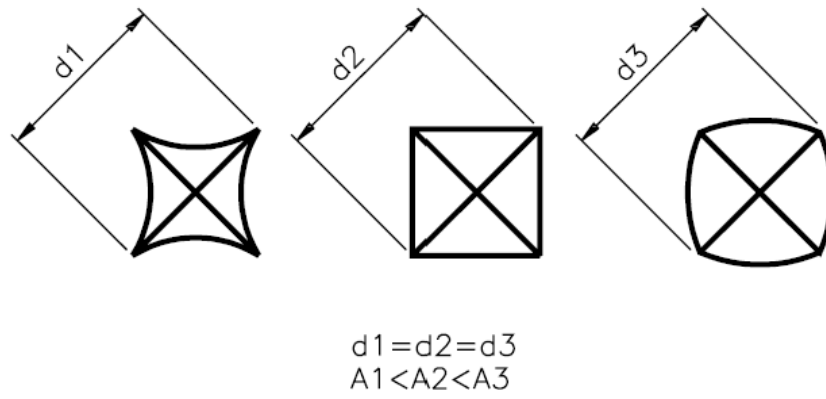


Figura D.6: Dimensões das diagonais e das áreas das respectivas impressões. Adaptado de [73].

esses erros afectam o resultado da dureza: o valor da dureza será maior em relação ao real nos casos de afundamento e será menor que o real, nos casos de aderência. É possível corrigir esses defeitos aumentando ou diminuindo o valor da carga do ensaio, dependendo do material e do tipo de defeito apresentado [73].