

Produção de Compósito Moscovita-Vidro Feldspático: Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise de Difração de Raios-X

F.P.F.Costa¹, T.Ogasawara¹, S.F. Santos¹, S.C.A. França², C.N Barbato²

¹UFRJ-COPPE/PEMM, Av. Horácio Macedo, 2030 – Bl. F sala F207 CT/UFRJ,
Rio de Janeiro-RJ, CEP 21941-972

E-mail: fefapaes@yahoo.com.br

²CETEM/MCT

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi encontrar as condições de sinterização da mistura vidro + moscovita para produzir um bloco denso de compósito destinado à confecção de prótese dentárias por usinagem CAD-CAM. Cada 20g de frita continha: 15,55g de feldspato Armil; 0,53g de Al_2O_3 ; 1,56g de Na_2CO_3 ; 0,5g de bórax; 1,74g de K_2CO_3 ; 0,13g de CeO_2 . Pó de frita abaixo de 350 malhas Tyler foi misturado com mica para dar: 0%, 10%, 20% e 100% de moscovita, prensado (5600 libras) em forma de cilindros de 16mm de diâmetro e sinterizada a vácuo no forno Vacumat (VITA) a 850°C, 900°C, 950°C, 1.000°C, 1.050°C, 1.100°C e 1.150°C. Foram realizadas análises de difração de raios-X e análises da superfície das amostras com o microscópio eletrônico de varredura. Temperatura para alta densidade final dependeu da mistura: 850°C (frita pura); 1050°C (10% de mica) e 1150°C (20% de mica); mica pura degradou-se.

Palavras-chave: compósito moscovita-vidro feldspático, vidro feldspático, vitrocerâmica dental, mica moscovita, leucita.

INTRODUÇÃO

As vitrocerâmicas feldspáticas são largamente usadas na Odontologia devido às suas boas propriedades ⁽¹⁾. (HÖLAND *et al.*, 2007) Elas possuem uma matriz vítrea contendo grãos policristalinos dispersos nesta estrutura e a matéria-prima

básica é o feldspato. Estes cristais dispersos podem ser leucita, dissilicato de lítio, apatita, mica, entre outros.

Existem atualmente variados tipos de processamento para a confecção de restaurações de cerâmica pura, dentre eles a moldagem por injeção a quente, a infiltração por vidro em cerâmicas parcialmente sinterizadas e a usinagem de blocos cerâmicos ⁽²⁾. Este último será abordado no presente trabalho. (AL-SHAMMERY *et al.*, 2004)

As cerâmicas usináveis podem ser desgastadas para formar inlays, onlays e facetas por meio de equipamentos especiais. A tecnologia CAD/CAM consiste em projeto e fabricação assistidos por computador, onde um modelo de um preparo dentário é levado a um “*scanner*” e a imagem é processada pelo computador. A restauração é desenhada com o auxílio de um software (CAD), em seguida é confeccionada a partir de blocos cerâmicos através de uma fresadeira controlada por computador (CAM). De acordo com o estudo de JEDYNAKIEWICZ *et al.* (2001), a usinagem utilizando brocas abrasivas é um indutor em potencial de microtrincas na peça cerâmica, podendo diminuir substancialmente a resistência desta ⁽³⁾. Um dos mecanismos para aumentar a tenacidade à fratura é a deflexão de trincas, descrito no estudo de GUAZZATO *et al.* (2004) ⁽⁴⁾. Os autores descreveram que este mecanismo ocorre quando uma trinca é desviada de sua trajetória através de tensões residuais, presença de segunda fase ou contornos de grão. A reorientação da trajetória da trinca provoca uma dispersão de energia e a propagação da trinca diminui, o que corresponde ao aumento da tenacidade à fratura do material. Neste estudo, os autores compararam a resistência, tenacidade à fratura e a microestrutura de três vitrocerâmicas prensadas a quente (IPS-Empress, Empress 2 e uma cerâmica experimental) e uma cerâmica à base de alumina infiltrada por vidro (InCeram Alumina). Os autores concluíram que a presença de fase cristalina nas vitrocerâmicas aumentou a resistência e a tenacidade à fratura destas, pois serviram como defletores de trincas.

Os insucessos das restaurações clínicas de cerâmica pura ocorrem principalmente devido à sua fragilidade e baixa tenacidade à fratura. Estas duas características inerentes a este material favorecem a propagação rápida de trincas que levam a fratura frágil do material (THOMPSON *et al.*, 1996) ⁽⁵⁾.

A disponibilidade de materiais cerâmicos usináveis existentes atualmente é grande, porém materiais usináveis utilizando blocos pré-sinterizados é

substancialmente limitada a uma vitrocerâmica de fluormica-tetrassilícica disponível sob o nome de Dicor MGC (Dentsply – retirada do mercado) e aos blocos porosos de alumina e espinélio disponível sob o nome de Vita Mark II. A usinabilidade em Dicor MGC está associada à presença da fluormica-tetrassilícica, devido à clivagem dos grãos de mica, que favorece a usinagem sem danificar a superfície da peça.

A mica é um termo genérico aplicado ao grupo de minerais alumino-silicatos complexos que possui estrutura lamelar. O grupo das micas possui minerais conhecidos, tais como: biotita, flogopita, moscovita, entre outros ⁽⁶⁾. (CAVALCANTE *et al.*, 2005)

O tipo de mica utilizada no presente trabalho foi a mica moscovita, a fim de melhorar a usinabilidade da cerâmica estudada agindo como um tenacificador. Esta mica é produzida pela natureza e está presente em larga escala no território brasileiro, sendo um material de baixo custo e de fácil acesso, podendo diminuir o impacto ambiental causado pelo seu rejeito na natureza. Além disso, a mica moscovita por ser de fácil acesso, também poderia diminuir os gastos para a confecção de peças cerâmicas odontológicas, tornando-se um material mais viável para a população brasileira.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais visados para a produção do compósito mica moscovita-vidro feldspático são: feldspatos e mica moscovita da região do Borborema-Seridó (PB/RN) que já se encontram em uso pelo PEMM/COPPE/UFRJ em parceria com CETEM/MCT há vários anos.

A composição química da frita de vidro feldspático está na tabela 1 abaixo:

Tabela 1: Composição química da frita de vidro

Matérias-primas	Peso em kg (total 20×10^{-3} kg)
Feldspato Armil	$15,55 \times 10^{-3}$
Al_2O_3	$0,53 \times 10^{-3}$
Na_2CO_3	$1,56 \times 10^{-3}$
K_2CO_3	$1,74 \times 10^{-3}$
Bórax	$0,50 \times 10^{-3}$
CeO_2	$0,13 \times 10^{-3}$

As matérias-primas para a produção da frita foram pesadas em uma balança de precisão em bateladas de 20×10^{-3} kg. Após a pesagem das matérias-primas foi realizada a homogeneização dos pós em um moinho de bolas por 24 horas. Depois de homogeneizado, o pó foi vertido em um cadinho refratário e levado à mufla a 1200°C (CETEM/MCT) por três horas para a ocorrência da fusão, em seguida foi resfriado bruscamente para haver a vitrificação do material. As fritas obtidas foram cominuídas em um gral de ágata até uma granulometria inferior a $45\mu\text{m}$, alternando-se moagem e peneiramento usando uma peneira de aço inox de 325 malhas Tyler. As fritas moídas foram misturadas para as seguintes proporções de mica moscovita: 0% (frita pura), 10% de mica, 20% de mica e 100% (mica pura). Para a produção dos blocos foi utilizada uma matriz cilíndrica de aço inox contendo 16mm de diâmetro interno. Para a realização da prensagem a frio, foi utilizada uma prensa hidráulica aplicando $24,9 \times 10^3$ N e foram utilizados 4×10^{-3} kg de cada material. As sinterizações a vácuo foram realizadas em 7 temperaturas diferentes, como mostrado na tabela 2:

Tabela 2: Temperaturas de sinterização realizadas

	850°C 20°C/min	900°C 22°C/min	950°C 23°C/min	1.000°C 25°C/min	1.050°C 26°C/min	1.100°C 28°C/min	1.150°C 29°C/min
Frita Pura	X	X	X				
Frita 10% mica	X	X	X	X	X	X	
Frita 20% mica	X	X	X	X	X	X	X
Mica Pura	X	X	X	X	X	X	X

Cada bloco confeccionado foi analisado no microscópio eletrônico de varredura (*LEICA*, modelo F440, em modo de alto vácuo) e depois moído para ser analisado no difratômetro de Raios-X (difratômetro da marca *BRUKER-AXS D5005*, radiação $\text{CoK}\alpha$ 35kV/40mA).

RESULTADOS

A Tabela 3 abaixo apresenta as características macroscópicas externas dos blocos sinterizados de diferentes composições de mistura (frita de vidro + mica moscovita) para as diferentes temperaturas de sinterização. Cabe assinalar que no caso do bloco de frita pura, a sinterização a 850°C já forneceu um produto sinterizado bem denso (exceto microporos internos), com o bloco sinterizado exibindo sinais de abaulamento por escoamento viscoso. Por isso, sinterizações de blocos de frita pura em temperaturas superiores a 850°C foram feitas (850 , 900 e 950°C), mas somente para análise de difração de raios-X e não para microscopia. Blocos com 30% de mica + frita de vidro só foram feitos para sinterização na mais alta temperatura estudada, uma vez que um bloco com apenas 10% de mica + frita de vidro resultou numa macro-estrutura muito desagregada quando sinterizada em temperatura baixa (850°C).

Tabela 3: Micrografias (com aumento de 50X) dos blocos sinterizados.

T. Sint. (°C)	Frita Pura	Frita + 10% Mica Moscovita	Frita + 20% Mica Moscovita	Frita + 30% Mica Moscovita	Mica Moscovita Pura
850					
900					
950					
1000					
1050					
1100					
1150					

A tabela 3 permite notar que o bloco de frita + 10% de mica moscovita adquire alta densidade e coesão após sinterização a 1050°C, mas quando sinterizado a 1100°C apresenta nítido abaulamento da sua superfície cilíndrica externa, ou seja, esta composição já se escoou viscosamente durante a queima a esta temperatura. Diferentemente, um bloco contendo 20% de mica moscovita + frita de vidro ainda mantém a integridade cilíndrica externa na sinterização a 1100°C, o mesmo acontecendo com o bloco de mica pura que, gradualmente adquire densificação e integridade crescente à medida que a temperatura de sinterização sobe acima de 950°C. Após sinterização a 1150°C, não só as composições de frita de vidro com 20% e 30% de mica moscovita, mas também o bloco integralmente composto de mica moscovita se apresentam altamente densos.

A Tabela 4 abaixo apresenta as características microestruturais dos mesmos blocos acima considerados:

Tabela 4: Micrografias (com aumento de 2.000X) dos blocos sinterizados.

T.Sint (°C)	Frita pura	Frita + 10% Mica Moscovita	Frita + 20% Mica Moscovita	Frita + 30% Mica Moscovita	Mica Moscovita Pura
850					
900					
950					
1000					
1050					
1100					
1150					

A Fig. acima mostra claramente que em temperatura de sinterização igual ou superior a 1050°C o bloco de (frita de vidro + 10% mica moscovita) tem

microestrutura densa por causa da continuidade da matriz vítrea onde os grãos de moscovita se integram praticamente sem porosidade. Os blocos contendo 20 e 30% de mica moscovita só adquirem esta microestrutura densa em temperatura de sinterização de 1150°C. A microestrutura do bloco de mica pura adquire microestrutura gradualmente mais densa acima de 1100°C, mas após sinterizado a 1150°C ainda possui substancial microporosidade.

A Figura 1 apresenta os difratogramas de blocos de frita pura sinterizados em temperaturas de 850, 900 e 950°C. Pode-se observar que os tamanhos dos picos mais intensos da leucita aumentam com a elevação da temperatura de sinterização na faixa de 850 a 950°C.

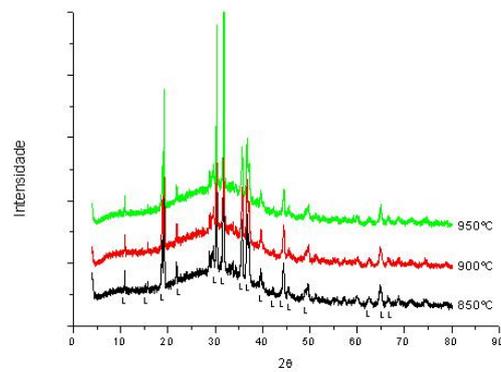


Figura 1

As figuras 2 e 3 a seguir apresentam os difratogramas de raios-X para os blocos de mica moscovita pura sinterizados em temperaturas na faixa de 850 a 1150°C. Pode-se observar que a mica moscovita pura não é estável em temperaturas superiores a 1050°C, pois o gráfico das temperaturas de 1100 e 1150°C apresenta-se com ausência de picos, mostrando um material amorfo. Mudando a escala deste gráfico é possível visualizar picos muito pequenos correspondentes ao quartzo, considerados irrelevantes. Com isto, pode-se concluir que a mica moscovita pura se decompõe gradativamente em vidro feldspático e quartzo.

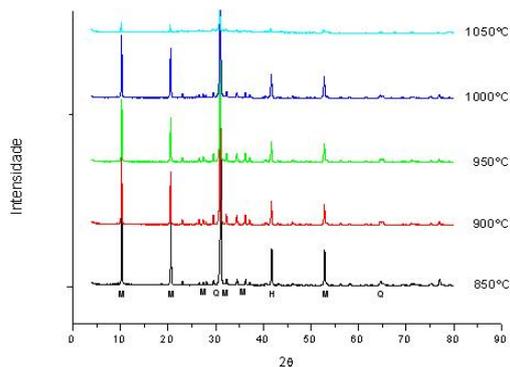


Figura 2

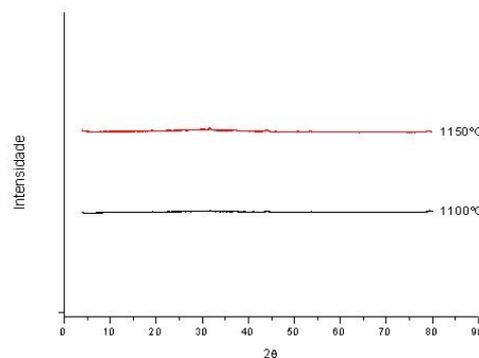


Figura 3

A Figura 4 a seguir apresenta os difratogramas de raios-X de blocos de frita de vidro + 10% de mica moscovita sinterizados em temperaturas de 850 a 1100°C. Pode-se observar que os tamanhos dos picos mais intensos da leucita crescem gradualmente com a elevação da temperatura de sinterização, enquanto que os picos mais intensos da mica moscovita decrescem na mesma faixa de temperatura e a 1100°C só remanescem resquícios desta fase; assim, 1050°C constitui a máxima temperatura de sinterização para este teor de mica moscovita em vidro feldspático para que ainda remanesce detectável presença de mica moscovita no compósito final.

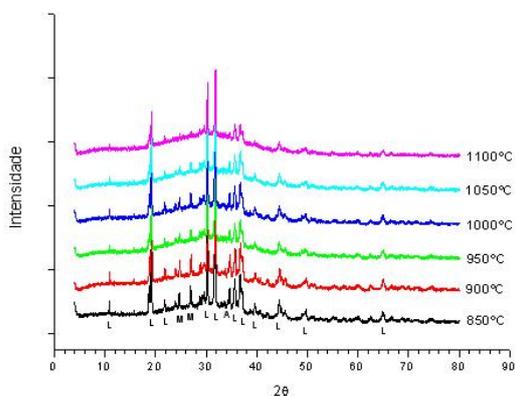


Figura 4

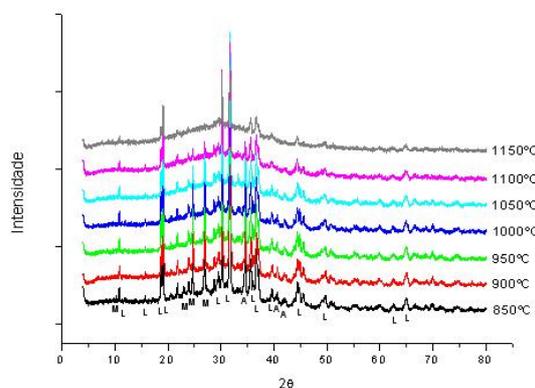


Figura 5

A Figura 5 apresenta o difratograma de raios-X de blocos de frita de vidro + 20% de mica moscovita sinterizados em temperaturas no intervalo de 850 a 1150°C. Aqui também, os picos mais intensos da leucita crescem gradualmente com a elevação da temperatura de sinterização, enquanto que o oposto acontece com os picos da mica moscovita que se restringe a apenas resquícios no produto sinterizado a 1150°C, estabelecendo 1100°C com a temperatura de sinterização para que o compósito final ainda tenha detectável quantidade de fase mica moscovita.

A Figura 6 a seguir apresenta o difratograma de bloco de frita de vidro + 30% de mica moscovita sinterizado a 1150°C. Podem ser notados enormes picos de leucita e os picos mais intensos da mica moscovita são perfeitamente detectáveis.

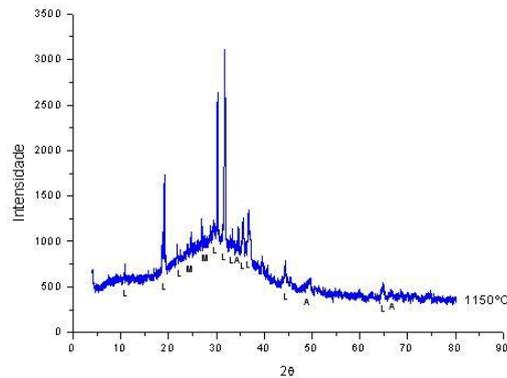


Figura 6

DISCUSSÃO

Ficou claro que blocos de (frita de vidro feldspático + mica moscovita) só conseguem manter a integridade macroscópica externa em sinterização a 1100 e a 1150°C quando o teor de mica moscovita for superior a 10%, a densificação interna sendo melhor para 20% de mica do que para 30% de mica no produto sinterizado a 1100°C. Isto mostra que a obtenção de um compósito denso (frita de vidro + moscovita) contendo 50 a 70% de mica só deverá ser possível mediante sinterização a vácuo sob aplicação de uma pressão mecânica compressiva.

Observou-se nos difratogramas de raios-X de blocos de frita de vidro + 10% de mica moscovita sinterizados em temperaturas de 850 a 1100°C que os tamanhos dos picos mais intensos da leucita crescem gradualmente com a elevação da temperatura de sinterização, enquanto que os picos mais intensos da mica moscovita decrescem na mesma faixa de temperatura e a 1100°C só remanescem resquícios desta fase; assim, 1050°C constitui a máxima temperatura de sinterização para este teor de mica moscovita em vidro feldspático para que ainda remanesce detectável presença de mica moscovita no compósito final. Analogamente, viu-se no difratograma de raios-X de blocos de frita de vidro + 20% de mica moscovita sinterizados em temperaturas no intervalo de 850 a 1150°C que os picos mais intensos da leucita crescem gradualmente com a elevação da temperatura de sinterização, enquanto que o oposto acontece com os picos da mica moscovita que se restringe a apenas resquícios no produto sinterizado a 1150°C, estabelecendo

1150°C como a temperatura de sinterização para que o compósito final ainda tenha detectável quantidade de fase mica moscovita. Por fim, viu-se no difratograma de bloco de frita de vidro + 30% de mica moscovita sinterizado a 1150°C os enormes picos de leucita e os picos mais intensos da mica moscovita são perfeitamente detectáveis.

Reunindo todos os resultados interativamente, conclui-se que a interdispersão de cristais de mica moscovita na matriz de vidro feldspático leucítico permite estabilizar a mica moscovita em temperaturas bem superiores (até 1150°C aqui) à temperatura máxima de estabilidade da mica moscovita pura (neste trabalho igual a 1050°C).

CONCLUSÕES

- A cristalização da leucita aumenta gradualmente com o aumento da temperatura de sinterização de blocos de compósito (frita de vidro feldspático + mica moscovita) até 1150°C.

- Blocos de Frita feldspática + mica moscovita (até 30%) podem ser densificados em temperaturas entre 1050 e 1150°C, mas com teores elevados de moscovita será necessário contar com a ajuda de uma pressão mecânica durante a sinterização a vácuo para alcançar plena densificação do compósito.

- Mica moscovita em blocos de compósito (frita de vidro + mica moscovita) consegue manter-se estável até uma temperatura substancialmente superior àquela do limite de estabilidade da moscovita pura porque a oclusão proporcionada pelo vidro feldspático dificulta cineticamente a liberação da água de decomposição da mica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 - HÖLAND, W., RHEINBERGER, V., APEL, E., VAN'T HOEN, C. Principles and phenomena of bioengineering with glass-ceramics for dental restoration, **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, n. 2-3, p. 1521-1526, 2007.

2 - AL-SHAMMERY, H.A.O., WOOD, D.J., BUBB, N.L., YOUNGSON, C.C. Novel machinable mica based glass ceramics for dental applications, **Glass Technology**, v.45, n.2, p. 88-90, 2004.

- 3 - JEDYNAKIEWICZ, N.M., MARTIN, N. The effect of surface coating on the bond strength of machinable ceramics, **Biomaterials**, v.22, n.7, p. 749-752, 2001.
- 4 - GUAZZATO, M., ALBAKRY, M., RINGER, S.P., SWAIN, M.P. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics, **Dental Materials**, v.20, n.5, p. 441-448, 2004.
- 5 - THOMPSON, J.Y., BAYNE, S.C., HEYMANN, H.O. Mechanical properties of a new mica-based machinable glass ceramic for CAD/CAM restorations, **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.76, n.6, p. 619-623, 1996.
- 6 - CAVALCANTE, P.M.T., BALTAR, C.A.M., SAMPAIO, J.A., Mica, capítulo 25, 531-543, CT2005-138-00 Comunicação Técnica elaborada para edição do livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações, 2005.

Production of Muscovite-Feldspathic Glass Composite: Scanning Electron Microscopy and X-ray Diffraction Analysis

ABSTRACT

The objective of this work was to find the sintering conditions for the feldspathic glass + muscovite mixture to produce a dense composite block for manufacturing dental prosthesis by using CAD-CAM. Each 20g of the glass-frit had : 15.55g of Armil-feldspar; 0.53g of Al_2O_3 ; 1.56g of Na_2CO_3 ; 0.5g of borax; 1.74g of K_2CO_3 ; 0.13g of CeO_2 . Frit's powder finer than 350 Tyler mesh was mixed with 0 wt%, 10 wt%, 20 wt% and 100 wt% of muscovite pressed cylinders (5600 pounds force) 16mm in diameter and sintered under vacuum Vacumat (VITA) furnace at 850°C, 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C and 1150°C. X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy were carried out. The necessary temperature for high densification depended on the composition of the mixture: 850°C (for pure frit); 1050°C (for 10 wt% mica) and 1150°C (for 20 wt% mica); pure mica degraded during sintering.

Key-words: muscovite-feldspathic glass composite, dental glass-ceramics, feldspathic glass, muscovite mica, leucite.