

UM ESTUDO PRELIMINAR DO DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS VITROCERÂMICOS DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-LiO}_2$ OBTIDOS A PARTIR DE DIFERENTES FONTES DE SÍLICA

J. K. M. F. Daguano¹, F. A. Santos¹, C. Santos¹, L. F. M. Marton¹, R. A. Conte¹,
D. Rodrigues Jr¹, F. C. L. Melo²

¹ Universidade de São Paulo- Escola de Engenharia de Lorena, USP-EEL/DEMAR. Pólo Urbo-Industrial, Gleba AI-6, s/n, Lorena-SP, Brasil, CEP. 12600-000

² Centro Técnico Aeroespacial - Divisão de Materiais, CTA-IAE/AMR, Pça Marechal do Ar Eduardo Gomes, 50, S. J. Campos-SP, CEP. 12228-904

ju_daguano@yahoo.com.br

RESUMO

Nesse trabalho, foram desenvolvidos vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio, para futuro desenvolvimento de materiais dentários, a partir de matéria-prima alternativa com SiO_2 proveniente da casca de arroz. Seu resultado foi comparado com as propriedades de materiais vitrocerâmicos à base de dissilicato de lítio obtidos utilizando sílica cristalina comercial. Técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em amostras recozidas e em amostras tratadas termicamente. Os resultados de difração de raios X realizados nos vidros indicam que materiais amorfos são formados em ambas as composições. Em contrapartida, as amostras submetidas a tratamento térmico apresentam cristalização parcial, sendo que o material fabricado com sílica comercial produz apenas a fase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e o material fabricado com sílica de casca de arroz indica a presença de Li_2SiO_3 e SiO_2 residual.

Palavras-chave: Vitrocerâmicos, materiais dentários, caracterização estrutural, propriedades.

INTRODUÇÃO

O aproveitamento integral de materiais, incluindo a utilização dos resíduos industriais em processos produtivos, seja como matéria-prima ou como fonte de energia, é uma alternativa em ascensão e em desenvolvimento devido aos graves problemas ambientais e econômicos que surgiram com a industrialização. Diminuir a

quantidade de resíduos depositados no meio ambiente, a quantidade de energia gasta e maximizar a geração de produtos nos processos industriais se tornou um mercado lucrativo, ampliando o faturamento e permitindo incluir também os créditos de carbono dos Mecanismos de Desenvolvimento Limpo – MDL⁽¹⁾.

A utilização de fontes alternativas de matérias-primas para o processo de fabricação de vitrocerâmicas tem sido objeto de diferentes estudos^(2,3). Por definição, vitrocerâmicas são obtidas através de um processo de cristalização controlada de sistemas vítreos apropriados (os vidros comuns são amorfos, isto é, não possuem estrutura interatômica ordenada). Portanto são primeiramente formadas como vidros, usando procedimento idêntico ao dos vidros convencionais, dando-se o formato desejado, e resfriando controladamente até temperatura ambiente para posterior reaquecimento, ou então, levando diretamente a temperatura onde a nucleação de cristais ocorre a uma taxa bem característica⁽⁴⁾. Estes materiais oferecem uma resistência superior à dos vidros, podem ser produzidos com grãos de tamanhos uniformes e muito finos, e com ausência de porosidade⁽⁵⁾. Sua utilização em determinadas aplicações se viabiliza devido suas propriedades características: baixos valores de dilatação térmica, altos níveis de translucidez e em alguns casos alta transparência, estabilidade química e valores relativamente altos de resistência mecânica.

Vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio foram as primeiras vitrocerâmicas desenvolvidas por Stookey^(6,7), tendo como base inicial para o desenvolvimento de materiais neste sistema algumas composições derivadas da composição estequiométrica de cristais filossilicatos $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. A formação de vidro e cristalização de fases no sistema binário $\text{SiO}_2\text{-LiO}_2$ tem sido objeto de muitos estudos nos últimos anos⁽⁸⁻¹⁰⁾, com uma atenção particular à composição estequiométrica de 33,33%mol de LiO_2 e 66,67%mol de SiO_2 . A nucleação de vidros à base de dissilicato de lítio com composição exatamente estequiométrica foi estudada em detalhes por diversos autores⁽¹⁰⁻¹³⁾, sendo determinado que o mecanismo de embriões de cristais próximos à temperatura de fusão de vidros com composição estequiométrica foi consagrado como o potencial mecanismo nucleador de fase cristalina. Em adição aos estudos que determinaram os principais mecanismos de nucleação de fase de vitrocerâmicos do sistema $\text{SiO}_2\text{-LiO}_2$, nos anos 80 e 90, grande atenção foi dada à análise microestrutural e a melhorias na durabilidade química⁽¹⁴⁾. Melhorias consideráveis foram obtidas pela utilização de Al_2O_3 e K_2O aos vidros estequiométricos, visando

potencializar o vitrocerâmico para uso como biomaterial na medicina e, especialmente, como material restaurativo em sistemas de próteses dentárias⁽¹⁵⁻¹⁶⁾. Vale salientar que grandes avanços na durabilidade química também foram alcançados pelo desenvolvimento de vitrocerâmicos de composição não-estequiométrica.

O objetivo do presente trabalho é avaliar preliminarmente as propriedades dos vidros à base de silicato de lítio obtido a partir de duas fontes de sílica: sílica comercial de alta pureza e sílica resultante da casca do arroz, obtida via pré-hidrólise ácida seguida de lavagem com água desmineralizada e posterior calcinação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Processamento

Neste estudo foram utilizadas como matérias-primas: óxido de silício, SiO₂, de alta pureza obtido a partir do processamento da casca de arroz; óxido de silício cristalino, SiO₂-quartzo, de alta pureza (Fluka) e carbonato de Lítio, Li₂CO₃ de alta pureza (Synth).

Duas composições estequiométricas de 33,33%mol de LiO₂ e 66,67%mol de SiO₂, a qual corresponde a 19,91% em peso de LiO₂ e 80,09% de SiO₂ foram utilizadas para a obtenção de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio. A Tabela 1 apresenta as principais características das matérias-primas utilizadas nesse trabalho.

Tabela 1 – Características das matérias-primas utilizadas nesse trabalho.

Características	Sílica comercial	Sílica casca de arroz	Carbonato de lítio
Fórmula química	SiO ₂	SiO ₂	Li ₂ CO ₃
Fases Cristalinas	quartzo	amorfo	Li ₂ CO ₃
Área superficial específica (m ² /g)	0,63	122,35	38,11
Perda de massa (TG/ 25°C-950°C)	0,15%	0,98%	16,8%
Pureza (teor SiO ₂)	> 99,5%	> 99%	> 99%
Ca	0,02%	0,04%	0,01%
Fe	0,02%	0,06%	0,002%
K	0,05%	0,02%	--
Na	0,01%	0,02%	--
Pb	0,005%	0,002%	--
Zn	0,005%	0,005%	--
Cl	0,005%	0,005%	--
Cd + Co + Ni	0,015%	--	--

Os pós de Li_2CO_3 , SiO_2 quartzo comercial e SiO_2 amorfo da casca de arroz foram pesados e misturados na composição estequiométrica do $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, usando moinho rotativo de bolas por 1h. Após a moagem, as misturas foram fundidas a 1580°C , com tempo de homogeneização do fundido de 30 minutos, conforme a rampa de aquecimento abaixo:

T. ambiente $\xrightarrow{10^\circ\text{C/min}}$ 300°C $\xrightarrow{10^\circ\text{C/min}}$ 1100°C $\xrightarrow{5^\circ\text{C/min}}$ 1400°C $\xrightarrow{3^\circ\text{C/min}}$ 1580°C

A fusão foi realizada ao ar, utilizando cadinho de mulita/zircônia. Após o tempo e a temperatura previamente listados, o fundido foi vertido em molde de grafite (resfriamento rápido) e, ao atingir consolidação, barras paralelepípidicas com dimensões próximas a $30 \times 10 \times 10 \text{mm}$ foram submetidas a duas diferentes condições de resfriamento: - resfriamento controlado a partir de 650°C em forno tipo mufla, com tempo de permanência de 30 minutos e taxa de resfriamento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, visando à obtenção de um material amorfo; e resfriamento similar ao anterior, a partir de 850°C , pretendendo-se obter a devitrificação do material.

Os blocos após resfriamento foram cortados e uma parte da amostra foi analisada por difração de raios-X e outra parte tiveram sua microestrutura analisada.

Caracterizações

As fases presentes nas matérias-primas, nas amostras vítreas e amostras vitrocerâmicas foram analisadas por difração de raios X, utilizando radiação Cu-K α com varredura entre 10° e 80° , com passo de $0,05^\circ$ e velocidade de 3s/ponto de contagem. Para esta análise as amostras foram fragmentadas até tamanho de partícula de $63\mu\text{m}$. Os picos foram identificados através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS⁽¹⁷⁾.

Os aspectos microestruturais dos materiais desenvolvidos nesse trabalho foram avaliados utilizando microscopia eletrônica de varredura (LEO 1450VP com WDS acoplado). Para observação da microestrutura, as amostras foram lixadas e polidas, e atacadas quimicamente com solução de HF-10%vol. por 10s, sendo então metalizadas e analisadas em sistema de alto vácuo. Os pós de partida foram analisados em sistema de baixo vácuo.

A dureza e a tenacidade à fratura foram determinadas utilizando o método de indentação Vickers, em um microdurômetro modelo MICROMAT 2004. Os ensaios

foram realizados com base nas normas ASTM-C-1327-99⁽¹⁸⁾. Por razões estatísticas, 21 indentações foram realizadas por amostra analisada, usando uma carga de 300gf durante 30s. A tenacidade à fratura foi calculada pelo tamanho da trinca na marca de dureza, seguindo-se a relação proposta por Evans *et.al*⁽¹⁹⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerações iniciais

Uma curva típica⁽²⁰⁾ de DSC obtida a partir de amostra vítrea do sistema SiO₂-LiO₂, é apresentada na Figura 1 e apresenta dois picos de cristalização (picos exotérmicos) presentes a 589°C e 769°C, pertencentes às fases Li₂SiO₃ e Li₂Si₂O₅, respectivamente. A fase cristalina principal deste sistema, a qual foi de interesse neste trabalho, é o dissilicato de lítio (Li₂Si₂O₅) e seu crescimento pode ser iniciado pela cristalização primária do precursor metassilicato de lítio (Li₂SiO₃), por um processo de nucleação heterogênea, segundo a equação abaixo:

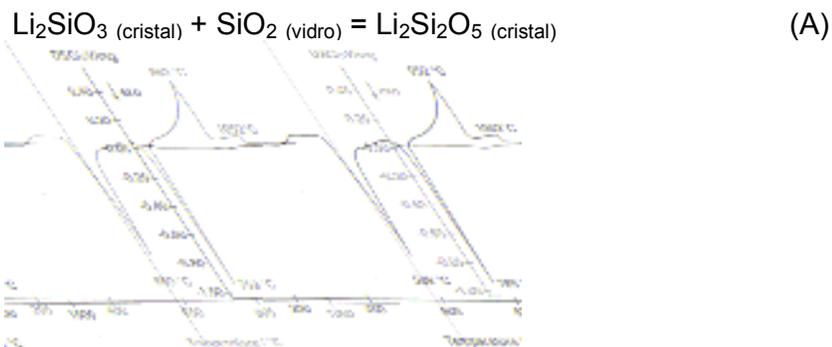


Figura 1 – Curva DSC de vidro obtido do sistema SiO₂-LiO₂⁽²⁰⁾.

Análise de fases cristalinas

Difratogramas de raios X realizados previamente indicaram que os materiais utilizados nesse estudo foram, quartzo (Fluka), um material amorfo (Sílica da casca do arroz) e carbonato de lítio, ratificando a procedência dos materiais.

Os vidros obtidos, posteriormente tratados a 650°C, foram analisados por difração de raios-X e os resultados estão apresentados na Figura 2. Tanto o material obtido a partir da sílica comercial quanto aquele da sílica da casca de arroz possuem característica de material vítreo, devido à ausência de picos cristalinos em seus respectivos difratogramas.

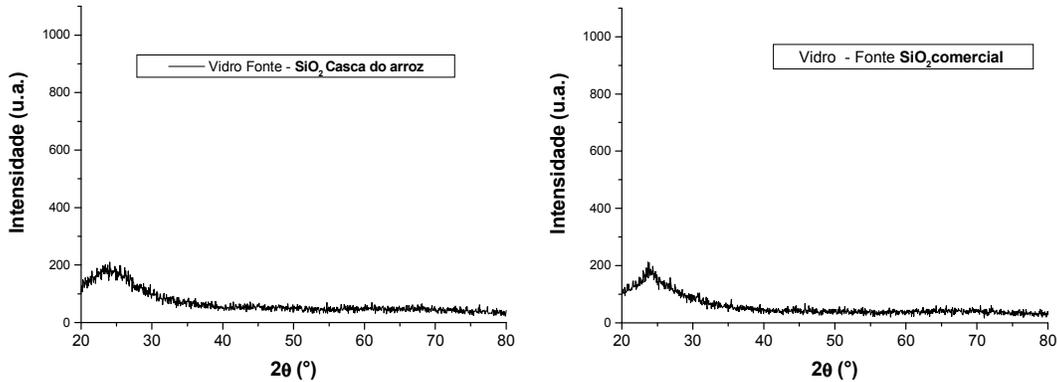


Figura 2 - Análise por difração de Raios-X dos materiais vítreos, com resfriamento controlado a partir de 650°C.

Apesar da análise térmica, Figura 1, indicar processo de nucleação da fase Li_2SiO_3 a 589°C, não foi possível observar a formação de fase cristalina na figura 2, possivelmente devido à cinética de cristalização da fase, já que a temperatura de tratamento escolhida é próxima à sua temperatura de formação, além dos tempos de patamar e taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas nesse trabalho.

Na Figura 3 são mostrados os difratogramas das amostras tratadas a 850°C.

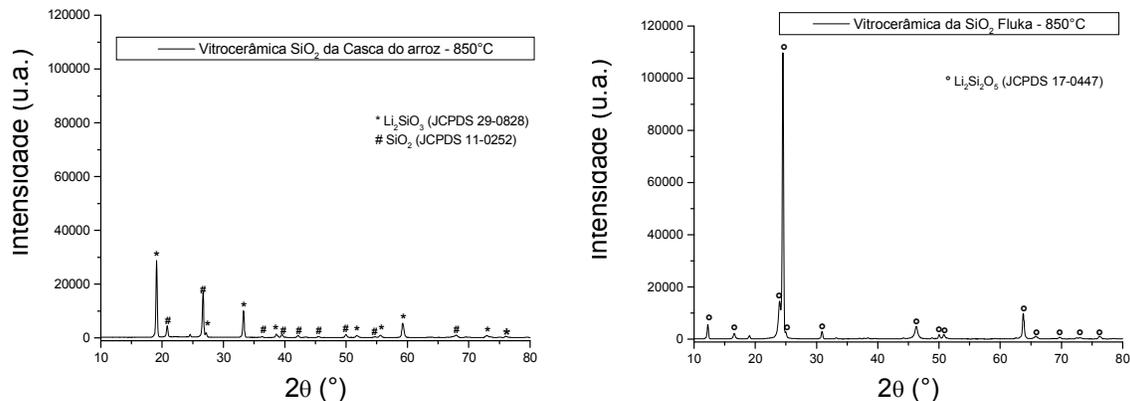


Figura 3 – Análise por difração de Raios-X dos materiais tratados a 850°C.

É notada a formação de material cristalino independente da fonte de sílica utilizada, entretanto as fases cristalinas formadas são diferentes em cada caso. O material vitrocerâmico obtido a partir da casca de arroz apresenta a formação de metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) e de alto quartzo (SiO_2 cristalino), enquanto o vitrocerâmico obtido a partir de sílica comercial apresenta a formação de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), com picos de maior intensidade. Conforme apresentado na Eq. (A), em temperaturas superiores, há indicativos de que essas fases encontradas no

vidro obtido a partir da sílica da casca de arroz, tenderiam a se associar quimicamente formando a fase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Na temperatura e tempo utilizados nesse trabalho para o tratamento térmico, esse vidro não apresentou esse comportamento, fato que pode estar relacionado a uma série de fatores tais como, a promoção de separação de fases no início do processo de resfriamento após fusão, a diferença de pureza das matérias primas, a maior reatividade do pó de SiO_2 da casca de arroz devido à alta área superficial apresentada, a qual permite que a fase líquida se forme em temperaturas inferiores alterando a composição química global do líquido, dentre outros fatores. Porém esses motivos deverão ser seguidos de estudos futuros mais aprofundados.

Análise Microestrutural

As imagens das matérias-primas obtidas por microscopia eletrônica de varredura são apresentadas na Figura 4. Nestas imagens é possível verificar a alta área superficial da casca do arroz.

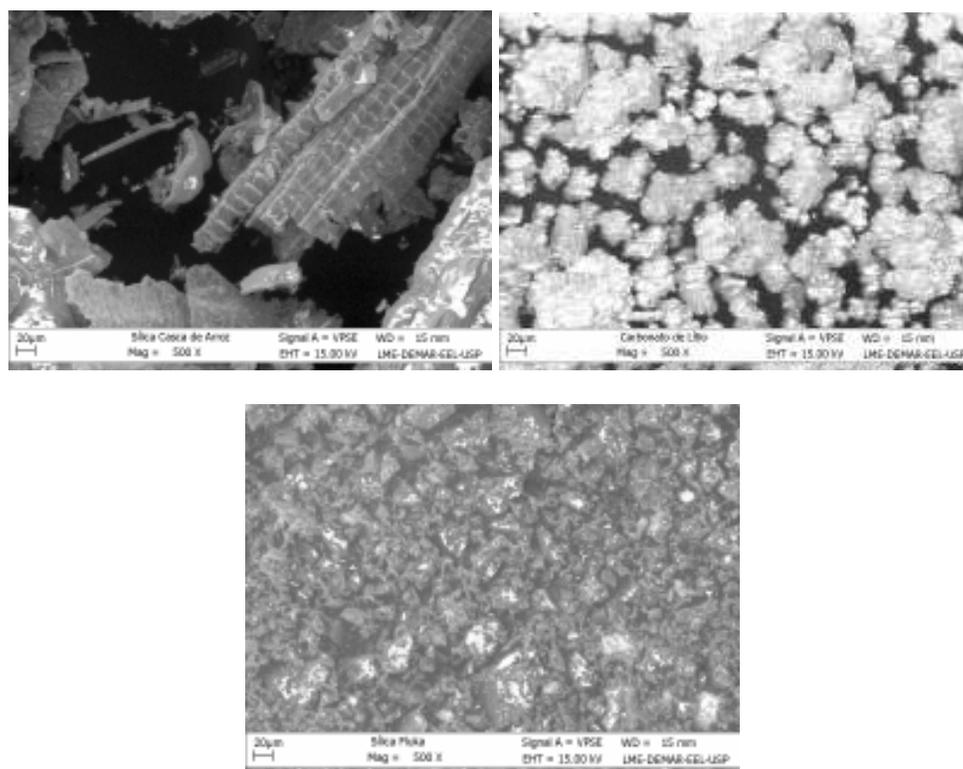


Figura 4 – Microestrutura de matérias-primas utilizadas para obtenção de materiais do sistema $\text{SiO}_2\text{-LiO}_2$.

A Figura 5 apresenta os resultados da caracterização microestrutural dos vidros e vitrocerâmicos obtidos a partir da sílica da casca do arroz.

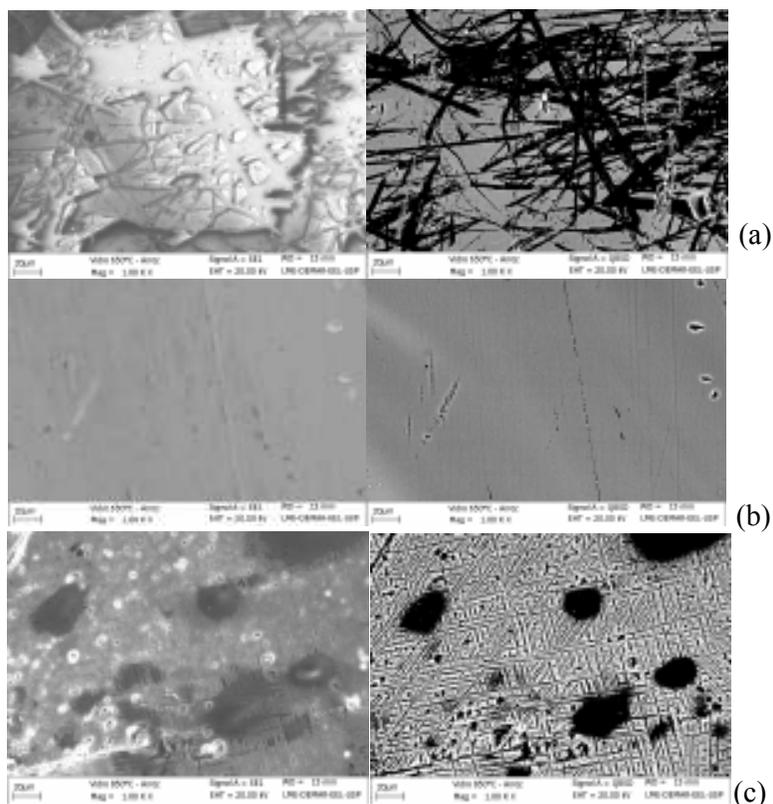


Figura 5 – Microestrutura dos materiais obtidos a partir do sistema $\text{SiO}_2\text{-LiO}_2$. (a) Vidro da sílica da casca do arroz tratado a 650°C , região cristalina. (b) Vidro da sílica da casca do arroz tratado a 650°C , região amorfa. (c) Vitrocerâmico da sílica da casca do arroz tratado a 850°C .

São observadas duas regiões distintas para o vidro tratado a 650°C , sendo a região mostrada na Figura 5-a, com princípio de nucleação heterogênea (região escura da micrografia obtida utilizando-se elétrons retroespalhados), e uma outra região mostrada na Figura 5-b, onde pode ser observada apenas uma matriz vítrea. A estrutura apresentada na Figura 5-c corresponde ao material vitrocerâmico, onde estão presentes duas fases cristalinas, SiO_2 na forma de agulhas escuras e intercaladas com regiões claras de Li_2SiO_3 .

As microestruturas do vidro e do vitrocerâmico obtidos a partir da sílica comercial são apresentadas na Figura 6 abaixo.

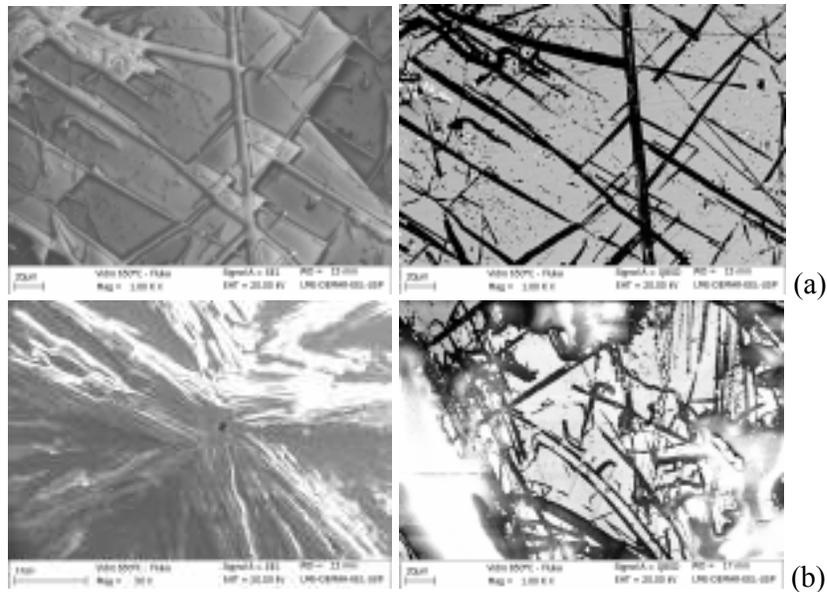


Figura 6 – Microestrutura dos materiais obtidos a partir do sistema $\text{SiO}_2\text{-LiO}_2$. (a) Vidro obtido a partir da sílica comercial tratado a 650°C , (b) Vitrocerâmico obtido a partir da sílica comercial tratado a 850°C .

No vidro obtido a 650°C , Figura 6-a, é observado o início de cristalização da fase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (região escura da micrografia obtida por elétrons retroespalhados), de forma mais organizada do que ocorreu com o vidro da sílica da casca do arroz. Além disso, o vidro obtido da sílica comercial não apresentou mais regiões totalmente amorfas, como o vidro da sílica alternativa. As micrografias obtidas para a vitrocerâmica não foram conclusivas, já que o ataque químico realizado não se mostrou eficiente, não revelando a microestrutura.

Propriedades Mecânicas

Os resultados de dureza e tenacidade à fratura obtidos neste trabalho são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas dos materiais desenvolvidos nesse trabalho.

Amostra	Dureza Vickers (HV)	Tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
Vidro 650°C - Comercial	445 ± 25	$2,05 \pm 0,20$
Vidro 650°C - Casca de arroz	490 ± 35	$2,02 \pm 0,25$
Vitrocerâmico 850°C - Comercial	465 ± 58	$2,40 \pm 0,15$
Vitrocerâmico 850°C - Casca de arroz	520 ± 60	$2,09 \pm 0,35$

Há um relativo aumento da dureza em ambas as amostras, quando os materiais sofrem cristalização parcial. O arranjo cristalino produzido pela cristalização durante a formação de vitrocerâmicas, leva a um aumento considerável na tenacidade a fratura. A cristalização das amostras fabricadas com SiO₂ comercial de alta pureza promove um aumento de cerca de 17% na tenacidade à fratura das cerâmicas, devido a formação da fase Li₂Si₂O₅, conforme identifica-se no difratograma, Figura 3, e micrografias, Figura 6. No caso das amostras produzidas com SiO₂ a tenacidade não apresenta aumentos consideráveis, provavelmente devido a presença de fases indesejáveis, as quais podem estar gerando tensões residuais e microtrincas que podem afetar negativamente nas propriedades desses materiais.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos vidro e vitrocerâmicos a base de dissilicato de lítio, através de diferentes fontes de sílica, sendo uma sílica comercial de alta pureza e alto custo, e uma alternativa (sílica da casca do arroz), de baixo custo. As vitrocerâmicas da sílica comercial, obtidas por tratamentos térmicos a 850°C apresentaram a fase de interesse, dissilicato de lítio (Li₂Si₂O₅), enquanto que as vitrocerâmicas preparadas com sílica alternativa apresentaram a formação de fases intermediárias, metassilicato de lítio (Li₂SiO₃) e quartzo. Este comportamento pode ser considerado em função da possível separação de fase que ocorreu no material, devido a uma não-estequiometria do sistema e/ou condições de aquecimento e resfriamento. Os resultados de propriedade mecânica apenas sugerem que a vitrocerâmica obtida a partir da sílica comercial mostram um melhor comportamento. Controle mais eficiente da composição química da matéria-prima alternativa e ajustes eficientes dos parâmetros de processamento permitirão verificar a similaridade destes materiais, visando a obtenção de vitrocerâmicas similares, para usos como material dentário, reduzindo o custo final do produto.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CTA (Centro Técnico Aeroespacial) pelo uso dos fornos de fusão e a FAPESP pela concessão de bolsas de estudo.

REFERÊNCIAS

- [1] MACIEL, F. MDL e o mercado de carbono – Desenvolvimento sustentável. [S 1]
- [2] KNISS, C.T.; KUHNEN, N.C.; RIELLA, H.G.; NEVES, E.; BORBA, C.D.G. Estudo do efeito da quantidade de óxido de ferro em cinzas pesadas de carvão mineral na obtenção de vitrocerâmicos. *Química Nova*, vol. 25, nº6, 926-930, 2002.
- [3] SIQUEIRA, E.J.; et al. Preparation and characterization of ceramic composites derived from rice husk ash and polysiloxane. *Ceram. Int.* (2008), doi:[10.1016/j.ceramint.2007.10.013](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.10.013)
- [4] STRNAD, Z. *Glass-Ceramic Materials: Glass Science and Technology*. Elsevier Science Publishing Company, vol. 8, New York, 1986.
- [5] HOLAND, W.; BEALL, G. *Glass-Ceramic Technology*. American Ceramic Society, Ohio, 2002.
- [6] STOOKEY, S.D. Chemical Machining of Photosensitive Glass. *Ind. Eng. Chem.*, 45, 115-18, 1953.
- [7] STOOKEY, S.D. Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice. *Ind. Eng. Chem.*, 51, 805-808, 1959.
- [8] ZHENG, X.; WEN, G.; SONG, L.; HUANG, X.X. Effects of P₂O₅ and heat treatment on crystallization and microstructure in lithium disilicate glass ceramics. *Acta Materialia* 56, 549–558, 2008.
- [9] HOLAND, W.; RHEINBERGER, V.; APEL, E.; HOEN, C. Principles and phenomena of bioengineering with glass-ceramics for dental restoration. *Journal of the European Ceramic Society* 27, 1521–1526, 2007.
- [10] ZANOTTO, E.D. Metastable Phases in Lithium Disilicate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 219, 42-48, 1997.
- [11] McMILLAN, P.W., *Glass-Ceramics*, 2nd Ed., Academic Press, New York, 1979.
- [12] JAMES, P.F. Kinetics of Crystal Nucleation in Silicate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 73, 517-40, 1985.
- [13] OTA, R.; MASHIMA, N.; WAKASUGI, T.; FUKUNAGA. Nucleation of Li₂O-SiO₂ Glasses and Its Interpretation Based on a New Liquid Model. *J. Non-Cryst. Solids*, 219, 70-74, 1997.
- [14] SCHMIDT, A.; FRISCHAT, G.H. Atomic Force Microscopy of Early Stage Crystallization in Li₂O-SiO₂ Glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 38, 161-66, 1997.
- [15] BARRETT, J.M.; CLARK, D.E., HENCH, L.L. *Glass-Ceramic Dental Restoration*. U.S. Pat. Nº 4, 189-325, 1980.
- [16] WU, J.M., CANNON, W.R., PANZERA, C. *Cartable Glass-Ceramic Composition Useful Dental Restorative*. U.S. Pat. Nº4, 515-634, 1985.
- [17] JCPDS (Powder Diffraction File Search Manual), International Centre for Diffraction Data: Pennsylvania, 1981.

- [18] ASTM: C1327-99, "Standard test method for vickers indentation hardness of advanced ceramics", pp. 1-8, 1999.
- [19] EVANS, A. G., CHARLES, E. A., Fracture Toughness Determination by Indentation, J. Am. Ceram. Soc., v. 59, n. 7-8, pp. 371-372, Jul/Aug. 1976.
- [20] SCHWEIGER, M.; HOLAND, W.; FRANK, M.; DRESCHER, H.; RHEINBERGER, V. IPS EMPRESS 2: A new pressable high strength glass-ceramic for esthetic all ceramic restoration. Quint. Dent. Technol., 21, 73-79, 1998.

PRELIMINARY STUDY IN DEVELOPMENT OF GLASS-CERAMIC BASED ON SiO_2 - LiO_2 SYSTEM, STARTING OF DIFFERENT SiO_2 STARTING-POWDERS

ABSTRACT

In this work, lithium disilicate glass-ceramics were developed starting of the rice ash- SiO_2 and Li_2CO_3 powders. The results were compared with glass ceramics based on the lithium disilicate obtained by commercial SiO_2 powders. Glass were melted at 1580°C , and annealed at 850°C . X-Ray diffraction and scanning electron microscopy were used for characterization of the materials, and hardness and fracture toughness were evaluated using Vickers indentation method. Glasses with amorphous structure were obtained in both materials. After annealing, "rice-ash" samples presented Li_2SiO_3 and residual SiO_2 as crystalline phases. On the other side, commercial SiO_2 -Samples presented only $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ as crystalline phases and the better results of hardness and fracture toughness.

Key-words: glass-ceramics, dental materials, characterization, properties.