

**BRUNO GALVÃO SIMBA**

**CARACTERIZAÇÃO DA VITROCERÂMICA DE  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  EM FUNÇÃO DO  
TRATAMENTO TÉRMICO E DA ANÁLISE DA USINAGEM**

**BRUNO GALVÃO SIMBA**

**CARACTERIZAÇÃO DA VITROCERÂMICA DE  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  EM FUNÇÃO DO  
TRATAMENTO TÉRMICO E DA ANÁLISE DA USINAGEM**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Valério Ribeiro  
Co-orientador: Prof. Dr. Claudinei dos Santos

Guaratinguetá - SP  
2019

S588C Simba, Bruno Galvão  
Caracterização da vitrocerâmica de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  em função do tratamento térmico e da análise da usinagem / Bruno Galvão Simba – Guaratinguetá, 2019  
188 f. : il.  
Bibliografia: f. 133-147

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2019.  
Orientador: Prof. Dr. Marcos Valério Ribeiro  
Co-orientador: Prof. Dr. Claudinei dos Santos

1. Vitrificação (Cerâmica) 2. Cristalização. 3. Sistema CAD/CAM.  
4. Usinagem. I. Título.

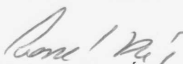
CDU 666.3.053(043)

**BRUNO GALVÃO SIMBA**


ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
CURSO: DOUTORADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

  
Prof. Dr. Ivonete Ávila  
Coordenadora

**BANCA EXAMINADORA:**

  
Prof. Dr. MARCOS VALERIO RIBEIRO  
Orientador / UNESP-FEG

  
Prof. Dr. JOSÉ VITOR CÂNDIDO DE SOUZA  
UNESP/FEG

  
Prof. Dr. MANOEL CLEBER DE SAMPAIO ALVES  
UNESP/FEG

  
Prof. Dr. TALES FERREIRA VILLELA  
UFF/Volta Redonda

  
Prof. Dr. KURT STRECKER  
UFSJ/São João Del Rei

Março de 2019

À minha mãe,  
Maria de Lourdes Rodrigues.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos.

Aos meus orientadores, Professor Marcos Valério Ribeiro e Professor Claudinei dos Santos pelo interesse, apoio e incentivos constantes.

Ao Professor Paulo Atsushi Suzuki da USP-EEL pelo apoio na discussão das análises cristalográficas.

Ao Professor Luís Rogério de Oliveira Hein da UNESP-FEG pela ajuda na obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Rodrigo Xavier de Freitas, do consultório Rodrigo de Freitas Implantes, pela disponibilização do forno utilizado nos tratamentos térmicos realizados neste trabalho.

Ao Johan Alexander Cortes Suarez pela ajuda na fragmentação das vitrocerâmicas.

Ao Manuel Fellipe Rodrigues Pais Alves e ao Leonardo Queiroz Bueno Campos pela ajuda na preparação cerâmografica das amostras, bem como nos ensaios de Arquimedes.

Ao Marcel Yuzo Kondo pela ajuda nos ensaios de dureza.

Ao Mauricio de Oliveira Filho pela ajuda na obtenção das imagens de microscopia óptica.

Ao Heraldo Elias Salomão dos Santos pela ajuda nas análises de rugosidade.

Ao Renato Honório Gonçalves, técnico da USP-EEL, pela ajuda nos ataques com ácido fluorídrico.

Ao Fábio Yukimitsu Domingues, gerente de produto da Dentsply/Sirona, pela disponibilização dos sistemas CAD/CAM utilizados neste trabalho.

Ao Roberto Hasso Natterer, especialista de produto CAD/CAM da Dentsply/Sirona, pela ajuda nos ensaios de usinagem realizados neste trabalho.

À todos os professores da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, sempre cordiais, atenciosos e disponíveis, que contribuem na minha formação e me auxiliaram na realização deste trabalho.

Às funcionárias da Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá pela dedicação, presteza e principalmente pela vontade de ajudar.

Aos funcionários e técnicos da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá pela dedicação e alegria no atendimento.

Aos meus amigos e parentes pelos bons momentos de convívio e cooperação ao longo do curso.

À área comercial da empresa IVOCLAR VIVADENT, pela concessão de descontos para a aquisição das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

À CAPES pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).



“A disciplina é a mãe do sucesso.”

Ésquilo

## RESUMO

O dissilicato de lítio,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , é um material vitrocerâmico muito utilizado na fabricação de próteses dentárias, possui grande destaque por ser biocompatível e devido suas propriedades estéticas, químicas e mecânicas, permite a confecção de próteses a partir da usinagem *CAD/CAM* (*COMPUTER-AIDED DESIGN / COMPUTER-AIDED MANUFACTURING*), com elevada precisão dimensional e a possibilidade de restauração imediata em pacientes. Os materiais comerciais são disponibilizados com estrutura  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (metassilicato de lítio) cujas características são: alta usinabilidade e baixa tenacidade à fratura. Após a usinagem das próteses, o material sofre tratamento térmico visando à conversão do  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  em  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (dissilicato de lítio), fase de melhor tenacidade e excelente apelo estético. A compreensão desta transformação de fase, seus efeitos na usinabilidade e nas propriedades mecânicas é de interesse tecnológico e científico, pois o material será utilizado como prótese dentária após este processamento. Este trabalho visou à avaliação do  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  em relação as propriedades químicas, físicas e mecânicas quando submetido a diferentes tratamentos térmicos. Foram empregados métodos de caracterização por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), massa específica aparente, além da determinação da dureza, tenacidade à fratura, constantes elásticas e resistência à flexão biaxial sob diferentes condições de tratamento térmico. Também foram analisados a distribuição de partículas das ferramentas utilizadas no processo de usinagem e os parâmetros de rugosidade  $R_a$ ,  $R_z$  e  $R_t$  das superfícies usinadas. Os resultados indicaram que as amostras sem tratamento térmico apresentaram 43,47% de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e 56,53% de fase amorfa em sua composição. Nessa condição, o material apresenta excelente usinabilidade, com tenacidade à fratura de  $1,30 \pm 0,02 \text{ MPa.m}^{1/2}$ , módulo de elasticidade de 82,3 GPa e resistência à flexão biaxial de  $166,3 \pm 22,5 \text{ MPa}$ . A realização de tratamentos térmicos em temperaturas de 820-840 °C, por diferentes tempos, promove uma redução do teor de fase amorfa e aumento do módulo de elasticidade, refletido no leve aumento da tenacidade à fratura. Ganhos consideráveis de resistência à flexão biaxial são relacionados às condições de tratamento térmico onde apenas o  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  e a fase residual amorfa são encontrados (840 °C-7 min), pois nas condições de tratamento térmico onde as fases  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  (cristobalita) e fase amorfa coexistem, as características dessas fases promovem tensões residuais, que inibem o aumento da resistência à flexão biaxial.

**PALAVRAS-CHAVE:** Dissilicato de lítio.  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Sistema *CAD/CAM*. Vitrocerâmica. Cristalização. Propriedades Mecânicas. Usinagem *CAD/CAM*. Odontologia.

## ABSTRACT

The lithium disilicate,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , is a glass-ceramic material widely used in the manufacture of dental prostheses and the main features are its biocompatibility, aesthetic, chemical and mechanical properties which allows the preparation of prostheses from CAD/CAM (COMPUTER-AIDED DESIGN / COMPUTER-AIDED MANUFACTURING) systems, with high dimensional accuracy and the possibility of immediate restoration in patients. The commercial materials are available with  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  structure (lithium metasilicate) whose characteristics are: high machinability and low fracture toughness. After the machining of the prostheses, the material undergoes heat treatment aiming at the conversion of  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  into  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (lithium disilicate), phase of better fracture toughness and excellent aesthetic appeal. The understanding of this phase transformation, its effects on machinability and mechanical properties is of technological and scientific interest, since the material will be used as a dental prosthesis after that processing. This work aimed at the evaluation of  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  in relation to chemical, physical and mechanical properties when submitted to different heat treatments. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and apparent specific mass were used for characterization and hardness, fracture toughness, elastic constants, and biaxial flexure strength were investigated under different heat treatment conditions. The particle distribution of the tools used in the machining process and the roughness parameters  $R_a$ ,  $R_z$  and  $R_t$  of the machined surfaces also were analyzed. The results indicated that the not heat treated samples presented 43.47% of  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  and 56.53% of amorphous phase in their composition. In that condition, the material exhibits excellent machinability, with fracture toughness of  $1.30 \pm 0.02 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , Young modulus of 82.3 GPa and biaxial flexure strength of  $166.3 \pm 22.5 \text{ MPa}$ . Heat treatments at temperatures of 820-840 °C for different times, promotes a reduction of the amorphous phase content and increasing on Young modulus, reflected in the slight rise on the fracture toughness. Considerable gains in biaxial flexure strength are related to the heat treatment conditions where as only  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  and amorphous residual phase are found (840 °C-7 min), because heat treatment conditions where as  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  (cristobalite) and amorphous phases coexist, the characteristics of these phases promote residual stresses, which inhibit the increase of biaxial flexure strength.

**KEYWORDS:** Lithium disilicate.  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . CAD/CAM system. Glass-ceramic. Crystallization. Mechanical Properties. CAD/CAM machining. Dentistry.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 - Silicato em camadas, dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ).....	26
Figura 3.2 - Diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ , (% em peso <i>versus</i> temperatura em °C).....	27
Figura 3.3 - (a) Curva de DSC de um vidro-base do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ não estequiométrico. Picos de cristalização do $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ (a 589 °C) e do $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (a 769 °C). (b) Microestrutura de uma vitrocerâmica de dissilicato de lítio após prensagem a quente. ....	34
Figura 3.4 - Crescimento epitaxial do $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ (LS) (a) e do $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ( $\text{LS}_2$ ) (b) no $\text{Li}_3\text{PO}_4$ (LP), conforme Headley e Loehmann (1984). ....	36
Figura 3.5 - Diagrama esquemático da formação de fases na vitrocerâmica de dissilicato de lítio em um vidro-base. ....	38
Figura 3.6 - Micrografia de um vidro do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ após tratamento térmico de 650 °C/20 min. Microestrutura do metassilicato de lítio e matriz nanocristalina de dissilicato de lítio. Polido, atacado com vapor de HF 30% por 10 segundos. ....	48
Figura 3.7 - Micrografia da vitrocerâmica do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ , aquecida a 780 °C por 2 h (superfície polida, atacada com vapor de HF 40% por 10 segundos, com deposição de Au). As áreas atacadas mostraram cristais de $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ e $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e a cristobalita também foi precipitada (determinada por DRX). ....	49
Figura 3.8 - Micrografia do vidro do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ após tratamento térmico de 650 °C/20 min e 850 °C/10 min. Microestrutura do dissilicato de lítio, superfície de fratura, atacado com vapor de HF 30% por 30 segundos.....	52
Figura 3.9 - Micrografia do vidro do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ após tratamento térmico de 700 °C/20 min e 850 °C/10 min. Microestrutura composta de cristais de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , dissilicato de lítio, fraturado, atacado com vapor de HF 30% por 30 segundos. ....	52
Figura 3.10 - Micrografia do vidro do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ , tratado termicamente a 500 °C/10 min, 740 °C/20 min, 850 °C/10 min (superfície fraturada, atacada com vapor de HF 40% por 10 segundos, com deposição de Au). O $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ representa a fase cristalina principal com uma microestrutura interconectada de uma vitrocerâmica de alta resistência e translúcida.....	53
Figura 3.11 - Micrografias de uma vitrocerâmica de dissilicato de lítio, superfícies atacadas com HF 5% em volume durante 15 segundos e metalizadas (a) 650 °C-3 h e 830 °C-3 h e (b) 650 °C-72 h e 830 °C-3 h.....	54

Figura 3.12 - Micrografias da vitrocerâmica de dissilicato de lítio IPS e.max <sup>®</sup> CAD do sistema SiO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ZrO <sub>2</sub> -ZnO-K <sub>2</sub> O, (a) 90 °C/min até 750 °C e 30 °C/min até 840 °C por 7 min, (b) 90 °C/min até 820 °C e 30 °C/min até 840 °C por 7 min (ciclo recomendado pelo fabricante) e (c) 90 °C/min até 820 °C e 30 °C/min até 840 °C por 14 min. ....	55
Figura 4.1 - Diagrama representativo das atividades desenvolvidas no trabalho.....	60
Figura 4.2 - Bloco da vitrocerâmica IPS e.max <sup>®</sup> CAD para tecnologia CAD/CAM utilizados neste trabalho.....	61
Figura 4.3 - Geometrias dos corpos de prova cortados para diferentes ensaios de caracterização. (a) 3 mm x 4 mm x 5 mm, DRX, MEV, dureza/tenacidade à fratura, (b) 1,4 mm x 4 mm x 18 mm, módulo de elasticidade/módulo de cisalhamento/coeficiente de Poisson e (c) $\phi$ 12 mm x 1,2 mm, resistência à flexão biaxial. ....	62
Figura 4.4 - Máquina de corte IsoMet <sup>®</sup> 1000, da marca Buehler <sup>TM</sup> . ....	63
Figura 4.5 - Curvas representativos dos diferentes ciclos de tratamentos térmicos aplicados nas amostras de metassilicato de lítio. ....	64
Figura 4.6 - Forno com elevador e sistema de vácuo, modelo KotaPress <sup>®</sup> , utilizado para a realização dos tratamento térmicos.....	65
Figura 4.7 - Moinho vibratório de uma bola da Minutem <sup>®</sup> modelo MLW-KM1 utilizado na fragmentação das amostras.....	66
Figura 4.8 - Difrátômetro de raios X, modelo XRD-6100 <sup>®</sup> da Shimadzu <sup>TM</sup> . ....	67
Figura 4.9 - Difratograma representativo do método usado por Krimm e Tobolsky (1951)...	68
Figura 4.10 - Politriz automática EcoMet <sup>®</sup> 250 Pro/AutoMet <sup>®</sup> 250 Power Head da marca Buehler <sup>TM</sup> . ....	70
Figura 4.11 - Politriz semi-automática Aropol <sup>®</sup> 2V da marca Arotec <sup>TM</sup> . ....	71
Figura 4.12 - Microscópio eletrônico de varredura Zeiss <sup>TM</sup> , modelo EVO LS15 <sup>®</sup> .....	72
Figura 4.13 - Dispositivo utilizado na realização do ensaio de Arquimedes conforme ASTM B962 (2015).....	73
Figura 4.14 - Microdurômetro modelo 401 MVD da Wilson <sup>TM</sup> Instruments. ....	75
Figura 4.15 - (a) Distância entre as indentações e (b) esboço geométrico do indentador Vickers. ....	76
Figura 4.16 - Exemplos de indentações: (a) aceitáveis e (b) inaceitáveis.....	77
Figura 4.17 - (a) Trincas do tipo Palmqvist e (b) trincas do tipo semi-circular. ....	78
Figura 4.18 - (a) Equipamento Sonelastic <sup>®</sup> e seus principais dispositivos e (b) ilustração do equipamento usando um corpo de prova na forma de barra. ....	78
Figura 4.19 - Arranjo esquemático do dispositivo do pistão sobre três esferas. ....	81

Figura 4.20 - Gráfico criado para a determinação do módulo de Weibull.....	84
Figura 4.21 - (a) Central de usinagem inLab MC X5 <sup>®</sup> , da Sirona <sup>TM</sup> utilizada nos ensaios de usinagem. (b) Conjunto de ferramentas utilizado no processo de usinagem. ....	85
Figura 4.22 - (a) Suporte de até seis blocos e (b) exemplo do toque da ferramenta antes do início do processo de usinagem para a captura da posição. ....	86
Figura 4.23 - (a) Microscópio óptico Primo Star <sup>®</sup> , da Zeiss <sup>TM</sup> e (b) microscópio eletrônico de varredura TM 3000 <sup>®</sup> , da Hitachi <sup>TM</sup> .....	87
Figura 4.24 - Dispositivo do rugosímetro SurfTest <sup>®</sup> da Mitutoyo <sup>TM</sup> .....	88
Figura 4.25 - Valor da média aritmética da rugosidade <i>Ra</i> .....	89
Figura 4.26 - Altura total do perfil de rugosidade. ....	89
Figura 4.27 - Altura máxima do perfil de rugosidade.....	90
Figura 5.1 - Evolução dos difratogramas experimentais sob diferentes tratamentos térmicos no intervalo $2\theta = 15-40^\circ$ . ....	92
Figura 5.2 - Evolução do índice de cristalinidade e da quantidade de material amorfo (fase vítrea) nas amostras sob diferentes condições de tratamento térmico. ....	93
Figura 5.3 - (a) Percentual de cada fase sob diferentes condições de tratamento térmico.....	95
Figura 5.4 - Comportamento da massa específica aparente obtida pelo princípio de Arquimedes e da densidade relativa para os diferentes tratamentos térmicos. ....	98
Figura 5.5 - Micrografias das superfícies das amostras lixadas, polidas e atacadas com HF 2% durante 90 segundos. (a) sem tratamento térmico, (b) 820 °C-0 min (c) 820 °C-1,5 min, (d) 820 °C-3,5 min, (e) 820 °C-7 min, (f) 820 °C-9 min, (g) 840 °C-7 min e (h) 840 °C-7 min (HF 9% durante 30 segundos). ....	99
Figura 5.6 - (a) Comportamento da dureza Vickers e da quantidade de material amorfo e (b) comportamento da dureza Vickers e da tenacidade à fratura para os diferentes tratamentos térmicos estudados. ....	106
Figura 5.7 - (a) Comportamento da tenacidade à fratura e da quantidade de material amorfo, e (b) comportamento da tenacidade à fratura e da relação <i>c/a</i> para os diferentes tratamentos térmicos estudados. ....	107
Figura 5.8 - Gráfico representativo da frequência de ressonância <i>versus</i> amplitude detectada para os cálculos da determinação do módulo de elasticidade, módulo de cisalhamento e coeficiente de Poisson. ....	111
Figura 5.9 - (a) Comportamento do módulo de elasticidade e do módulo de cisalhamento e (b) comportamento do módulo de elasticidade e do coeficiente de Poisson para os diferentes tratamentos térmicos estudados. ....	113

Figura 5.10 - Diagrama de Weibull das amostras sem tratamento térmico, 820 °C-7 min, 830 °C-7 min e 840 °C-7 min. ....	114
Figura 5.11 - Evolução da resistência à flexão biaxial média e do módulo de Weibull para os diferentes tratamentos térmicos estudados. ....	115
Figura 5.12 - Imagens de microscopia óptica das ferramentas diamantadas utilizadas na usinagem dos blocos de dissilicato de lítio. Ferramentas usadas (lado esquerdo), ferramentas semi-novas (centro) e ferramentas novas (lado direito). (a-c) <i>Diamond 2.2</i> ( $\phi$ 2,2 mm x 19 mm), (d-f) <i>Diamond 1.2</i> ( $\phi$ 1,7 mm x 18 mm) e (g-i) <i>Diamond 1.4</i> ( $\phi$ 1,4 mm x 17 mm)....	120
Figura 5.13 - Imagens de MEV das ferramentas diamantadas utilizadas na usinagem dos blocos de dissilicato de lítio. Ferramentas usadas (lado esquerdo), ferramentas semi-novas (centro) e ferramentas novas (lado direito). (a-c) <i>Diamond 2.2</i> ( $\phi$ 2,2 mm x 19 mm), (d-f) <i>Diamond 1.2</i> ( $\phi$ 1,7 mm x 18 mm) e (g-i) <i>Diamond 1.4</i> ( $\phi$ 1,4 mm x 17 mm).....	121
Figura 5.14 - Curvas comparativas da distribuição de tamanhos das partículas de diamante das ferramentas utilizadas no desbastes (ferramentas <i>Diamond 2.2</i> ) dos blocos de dissilicato de lítio para diferentes estados de uso. ....	122
Figura 5.15 - Curvas comparativas da distribuição de tamanhos das partículas de diamante das ferramentas utilizadas no semi-acabamento (ferramentas <i>Diamond 1.2</i> ) dos blocos de dissilicato de lítio para diferentes estados de uso. ....	123
Figura 5.16 - Curvas comparativas da distribuição de tamanhos das partículas de diamante das ferramentas utilizadas no acabamento (ferramentas <i>Diamond 1.4</i> ) dos blocos de dissilicato de lítio para diferentes estados de uso. ....	124
Figura 5.17 - Perfis de rugosidade em triplicata da amostra usinada na condição sem tratamento térmico utilizando as ferramentas usadas. ....	126
Figura 5.18 - Perfis de rugosidade em triplicata da amostra usinada na condição sem tratamento térmico utilizando as ferramentas semi-novas. ....	127
Figura 5.19 - Perfis de rugosidade em triplicata da amostra usinada na condição 820 °C-1,5 min utilizando as ferramentas semi-novas. ....	128

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com excelente estabilidade química (% em peso). .....	30
Tabela 3.2 - Propriedades mecânicas da vitrocerâmica do tipo A de acordo com a Tabela 3.1. ....	32
Tabela 3.3 - Faixa de composições da vitrocerâmica de dissilicato de lítio produzida por prensagem a quente, à aproximadamente 920 °C.....	33
Tabela 4.1 - Composição química da vitrocerâmica IPS e.max <sup>®</sup> CAD segundo informações do fabricante. ....	61
Tabela 4.2 - Efeito da temperatura na densidade da água.....	74
Tabela 4.3 - Configurações para medição de rugosidade. ....	88
Tabela 5.1 - Percentual de fases presentes para os tratamentos térmicos aplicados.....	94
Tabela 5.2 - Massas específicas, teórica, calculada pelo refinamento cristalográfico de Rietveld, obtidas pelo princípio de Arquimedes e densidade relativa das amostras sob diferentes condições de tratamento térmico. ....	96
Tabela 5.3 - Valores de dureza Vickers, tenacidade à fratura e relação <i>c/a</i> das amostras sob diferentes condições de tratamento térmico. ....	105
Tabela 5.4 - Valores do módulo de elasticidade, módulo de cisalhamento e coeficiente de Poisson das amostras para os diferentes tratamentos térmicos estudados. ....	112
Tabela 5.5 - Propriedades mecânicas das amostras para os diferentes tratamentos térmicos estudados. ....	114



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
BL3	Bleach 3
CAD	Computer-Aided Design
CAM	Computer-Aided Manufacture
CET	Coeficiente de Expansão Térmica
DRX	Difração de Raios X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential Thermal Analysis
HV	Hardness Vickers
IC	Índice de Cristalinidade
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ISO	International Standard Organization
JMA	Johnson-Mehl-Avrami
LP	(Lithium Phosphate) $\text{Li}_3\text{PO}_4$
LS	(Lithium Silicate) $\text{Li}_2\text{SiO}_3$
LS <sub>2</sub>	(Lithium Disilicate) $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
LT	Low Translucency
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	Microscopia de Força Atômica
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

## LISTA DE SÍMBOLOS

$E$	energia de ativação da cristalização, energia de ativação para o crescimento de cristais
$n$	índice de crescimento de cristais
$x$	fração volumétrica da fase cristalizada
$t$	tempo
$n$	expoente de Avrami
$k$	constante da taxa de reação
$T$	temperatura absoluta
$\nu$	fator de frequência
$R$	constante universal dos gases perfeitos
$T_P$	temperatura máxima do pico de cristalização
$\alpha$	taxa de aquecimento
$\Delta T$	largura total do pico exotérmico na metade da intensidade máxima
$T_g$	temperatura de transição vítrea
$\gamma$	energia de interface
$Q^4$	unidades vítreas
$\sigma$	tensão, resistência à flexão biaxial (MPa)
$A_c$	área cristalina difratada
$A_a$	área amorfa difratada
$K_{IC}$	tenacidade à fratura
$\phi$	diâmetro
$W_p$	percentual de fase “ $p$ ” (em peso) na mistura de “ $n$ ” fases
$S$	fator de escala Rietveld
$Z$	número de fórmulas químicas por célula unitária
$M$	massa de cada fórmula química
$V$	volume da célula unitária
$\mu\text{m}$	micrometro
$\rho$	massa específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$W_1$	massa da amostra seca (g)
$\rho_{H_2O}$	massa específica da água na temperatura ambiente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$W_2$	massa da amostra imersa (g)
$W_S$	massa do suporte imerso (g)
GPa	giga Pascal
$P$	carga (N)
N	Newton
$d$	comprimento médio das diagonais da indentação
$E$	módulo de elasticidade (GPa)
$H$	dureza (GPa)
$a$	parâmetro de indentação (mm)
$l$	parâmetro de indentação (mm)

$m$	massa da barra (g)
$b$	largura da barra (mm)
$L$	comprimento da barra (mm)
$f_f$	frequência fundamental para a barra em modo flexional (Hz)
$T_1$	fator de correção
$G$	módulo de cisalhamento (Pa)
$t$	espessura da barra (mm)
$f_t$	frequência fundamental para a barra em modo torcional (Hz)
$R$	fator de correção
$\nu$	coeficiente de Poisson
$P$	carga máxima (N)
$r_1$	raio do círculo do suporte (mm)
$r_2$	raio da ponta do punção (mm)
$r_3$	raio do corpo de prova (mm)
$b$	espessura do corpo de prova (mm)
$m$	módulo de Weibull
$P_F$	probabilidade de falha
$\sigma_0$	resistência característica de Weibull
$N$	número de corpos de prova no lote
$Ra$	média aritmética dos desvios do perfil de rugosidade
$Rt$	altura total do perfil de rugosidade
$Zp$	altura do pico mais alto
$Zv$	profundidade do vale mais profundo
$Rz$	altura máxima do perfil de rugosidade
$\sigma_{médio}$	resistência à flexão média
$\sigma_{min}$	resistência à flexão mínima
$\sigma_{máx}$	resistência à flexão máxima
min	minuto
MPa	mega Pascal
$T_f$	temperatura de fusão
$T_p$	temperatura de pico exotérmico
°C	graus Celsius

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>23</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>24</b>
3.1	VITROCERÂMICAS - FUNDAMENTOS .....	24
3.2	O SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ .....	26
3.2.1	Composições estequiométricas .....	26
3.2.2	Composições não estequiométricas de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (estudos precursores).....	28
3.2.3	Sistemas $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ não estequiométricos - prensagem a quente.....	32
3.2.4	Nucleação heterogênea e micro-imiscibilidade .....	35
3.2.5	Fundamentos da formação de fases/cristalização .....	36
3.2.6	Os sistemas de dissilicato de lítio na odontologia.....	39
3.2.7	Sistema <i>Empress</i> <sup>®</sup> (vitrocerâmicas prensadas a quente).....	41
3.2.8	Conceitos da fabricação de blocos de dissilicato de lítio.....	43
3.2.9	Sistema <i>e.max</i> <sup>®</sup> CAD (usinagem <i>CAD/CAM</i> ).....	44
3.2.10	Composição e mecanismos de cristalização do metassilicato de lítio e do dissilicato de lítio odontológico .....	46
3.2.11	Metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ).....	47
3.2.12	Cristalização em dois estágios e efeitos na microestrutura .....	49
3.2.13	Importância dos aditivos na composição química e nas propriedades do dissilicato de lítio.....	55
3.2.14	Reações de formação.....	56
3.2.14.1	Dissilicato de lítio - $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .....	56
3.2.14.2	Ortofosfato de lítio - $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .....	58
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>60</b>
4.1	MATERIAIS .....	60
4.1.1	Bloco de metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) .....	60
4.2	MÉTODOS.....	62
4.2.1	Cortes dos corpos de prova.....	62
4.2.2	Tratamentos térmicos .....	63

<b>4.2.3</b>	<b>Fragmentação das amostras .....</b>	<b>65</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Análise de fases.....</b>	<b>66</b>
4.2.4.1	Índice de cristalinidade .....	67
4.2.4.2	Refinamento de Rietveld.....	69
<b>4.2.5</b>	<b>Preparação cerâmográfica.....</b>	<b>69</b>
4.2.5.1	Análise microestrutural .....	71
<b>4.2.6</b>	<b>Massa específica aparente.....</b>	<b>72</b>
<b>4.2.7</b>	<b>Dureza Vickers.....</b>	<b>74</b>
<b>4.2.8</b>	<b>Tenacidade à fratura.....</b>	<b>76</b>
<b>4.2.9</b>	<b>Módulo de elasticidade, módulo de cisalhamento e coeficiente de Poisson via excitação por impulso de vibração .....</b>	<b>78</b>
4.2.9.1	Cálculo do módulo de elasticidade (flexional).....	79
4.2.9.2	Cálculo do módulo de cisalhamento (torcional).....	79
4.2.9.3	Cálculo do coeficiente de Poisson .....	80
<b>4.2.10</b>	<b>Ensaio de flexão biaxial (teste do pistão sobre três esferas) .....</b>	<b>80</b>
4.2.10.1	Estatística de Weibull.....	82
<b>4.2.11</b>	<b>Ensaio de usinagem .....</b>	<b>84</b>
<b>4.2.12</b>	<b>Caracterização das ferramentas.....</b>	<b>86</b>
<b>4.2.13</b>	<b>Caracterização das superfícies usinadas .....</b>	<b>87</b>
4.2.13.1	Parâmetros de rugosidade.....	88
4.2.13.2	Média aritmética dos desvios do perfil de rugosidade $Ra$ .....	89
4.2.13.3	Altura total do perfil de rugosidade $Rt$ .....	89
4.2.13.4	Altura máxima do perfil de rugosidade $Rz$ .....	90
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>91</b>
5.1	ANÁLISE DE FASES.....	91
<b>5.1.1</b>	<b>Índice de cristalinidade.....</b>	<b>92</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Análise quantitativa de fases (refinamento de Rietveld) .....</b>	<b>93</b>
5.2	MASSA ESPECÍFICA APARENTE E DENSIDADE RELATIVA .....	96
5.3	ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	98
5.4	DUREZA VICKERS E TENACIDADE À FRATURA.....	105
5.5	CONSTANTES ELÁSTICAS .....	110
5.6	RESISTÊNCIA À FLEXÃO BIAxIAL E ESTATÍSTICA DE WEIBULL.....	114

5.7	IMPACTO DAS MUDANÇAS ESTRUTURAIS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO DISSILICATO DE LÍTIO .....	117
<b>5.7.1</b>	<b>Análise da diferença de expansão térmica .....</b>	<b>117</b>
<b>5.7.2</b>	<b>Análise da tensão residual.....</b>	<b>117</b>
<b>5.7.3</b>	<b>Análise do índice de cristalinidade / teor de fase amorfa .....</b>	<b>119</b>
<b>5.7.4</b>	<b>Análise da microestrutura .....</b>	<b>119</b>
5.8	ANÁLISE DAS FERRAMENTAS .....	120
5.9	ANÁLISE DE RUGOSIDADE .....	125
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>130</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>132</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>133</b>
	<b>ANEXO A.....</b>	<b>148</b>
	<b>ANEXO B.....</b>	<b>163</b>
	<b>ANEXO C.....</b>	<b>170</b>
	<b>ANEXO D.....</b>	<b>178</b>
	<b>ANEXO E.....</b>	<b>182</b>
	<b>ANEXO F .....</b>	<b>183</b>
	<b>ANEXO G .....</b>	<b>185</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio ( $LS_2$ ),  $Li_2Si_2O_5$ , desempenham um papel de destaque como próteses dentárias, devido às suas propriedades mecânicas e características estéticas (ANUSAVICE, 2003; LI; CHOW; MATINLINNA, 2014). Este material vitrocerâmico é obtido a partir de vidros do sistema  $SiO_2$ - $Li_2O$ , contendo adições de óxidos como  $K_2O$ ,  $P_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZnO$  e  $MgO$ , entre outros, em sua composição química (ELSAKA; ELNAGHY, 2016; HUANG *et al.*, 2013). Ao fundir estes óxidos, obtêm-se vidros que, após um tratamento térmico secundário realizado a temperaturas acima de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , cristalizam o metassilicato de lítio (LS) de fase metaestável,  $Li_2SiO_3$ , mantendo uma fase amorfa residual de aproximadamente 30-40% em volume (ALI *et al.*, 2014; HÖLAND *et al.*, 2000). Esta fase cristalina, juntamente com a fase residual amorfa, confere ao material boa usinabilidade e, portanto, é utilizado em larga escala na fabricação de coroas unitárias e facetas desenvolvidas pela usinagem *CAD/CAM* (*COMPUTER-AIDED DESIGN / COMPUTER-AIDED MANUFACTURING*) - Desenho e Usinagem Auxiliados por Computador.

Apesar da boa usinabilidade do metassilicato de lítio,  $Li_2SiO_3$ , associado a uma fase vítrea residual (30-40%), o material apresenta baixa tenacidade à fratura e resistência à flexão biaxial, tornando-se inadequado para próteses dentárias. Portanto, vitrocerâmicas recém usinadas requerem um tratamento térmico a temperaturas entre  $820$  e  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , dependendo da composição química do vidro, para promover a transição do  $Li_2SiO_3$  para  $Li_2Si_2O_5$  com uma consequente melhoria da tenacidade à fratura ( $0,9$  a  $1,7\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) e resistência à flexão ( $275$  a  $400\text{ MPa}$ ) (ELSAKA; ELNAGHY, 2016; TULYAGANOV *et al.*, 2009; WEN; ZHENG; SONG, 2007). Esse tratamento térmico é de particular interesse, pois a nova fase  $Li_2Si_2O_5$ , associada à fase residual amorfa, é responsável pelas características mecânicas e ópticas das próteses que serão utilizadas pelos pacientes. Os cristais de dissilicato de lítio,  $Li_2Si_2O_5$ , são alongados e conferem ao material alta resistência à flexão e tenacidade à fratura, devido aos mecanismos de tenacificação e deflexão de trincas (GOHARIAN *et al.*, 2010; LIEN *et al.*, 2015).

Na prática, variações de temperatura na ordem de  $20\text{ }^\circ\text{C}$  podem ser observadas entre diferentes fornos de laboratórios odontológicos, ou mesmo dentro da câmara de tratamento térmico de tal forno. Por sua vez, essa falta de controle preciso da temperatura pode dificultar uma transição completa  $LS \rightarrow LS_2$ , com efeitos prejudiciais nas propriedades mecânicas. Portanto, devido à importância tecnológica da transformação de fase, é importante estudar

essa transição, em função das fases cristalinas, com seus respectivos efeitos nas propriedades físicas e mecânicas.



## 2 OBJETIVOS

Estudar a cristalização da vitrocerâmica de metassilicato de lítio na região de cristalização completa do  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , correlacionando suas propriedades mecânicas, com suas fases cristalinas, material amorfo residual e microestruturas.

Os objetivos secundários para a realização desta tese podem ser citados:

- 1 - investigação da transformação de fase  $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .
- 2 - determinação das propriedades mecânicas (dureza, tenacidade à fratura, constantes elásticas e resistência à flexão biaxial) para diferentes tratamentos térmicos.
- 3 - avaliação preliminar da usinabilidade do material para diferentes tratamentos térmicos com foco na análise das ferramentas e acabamento superficial do material usinado.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 VITROCERÂMICAS - FUNDAMENTOS

Vitrocerâmicas podem ser produzidas pela fusão de vidros e pela subsequente conversão parcial em cerâmicas de cristais finos e fase residual amorfa, a partir de um tratamento térmico adequado (BURNEET; DOUGLAS, 1971). As propriedades das vitrocerâmicas, podem ser modificadas de uma forma previsível, pela alteração da composição química e/ou por um tratamento térmico adequado (BURNEET; DOUGLAS, 1971; JAMES, 1995). As fases cristalinas finais dependem da composição do vidro, do tipo de agente nucleante, dos ciclos de aquecimento e patamares de temperaturas dos tratamentos térmicos utilizados. Em outras palavras, as propriedades da vitrocerâmica são determinadas pela cristalização controlada das fases precipitadas dos vidros e das suas microestruturas, que dependem da composição do vidro de origem, bem como do tratamento térmico e da adição de agentes nucleantes (BARBIERI; LEONELLI; MANFREDINI, 1997; ARNAULT; GERLAND; RIVIERI, 2000; HÖLAND; BEALL, 2002; RIELLO; CANTO; COMELATO, 2001).

Ao desenvolver um novo tipo de vitrocerâmica, é muito importante controlar a cristalização do vidro. Em relação à cinética, quando as fases vítreas se transformam em fase(s) cristalina(s), é necessário superar uma certa barreira de energia, que é chamada energia de ativação da cristalização “ $E$ ”. A energia de ativação, “ $E$ ”, é um dos parâmetros cinéticos importantes para julgar a capacidade de cristalização de qualquer composição vítrea: quanto menor essa energia, mais fácil para os vidros cristalizarem. De forma semelhante, o índice de crescimento de cristais “ $n$ ” também pode ser aplicado para descrever bem a capacidade de cristalização de quaisquer vidros. Quanto maior o índice de crescimento do cristal “ $n$ ”, mais fácil é a cristalização. Quando o índice “ $n$ ” é menor que três, o mecanismo de cristalização na superfície será dominante; quando “ $n$ ” é superior a três, espera-se que ocorra o mecanismo de cristalização no volume (AUGIS; BENNETT, 1978; AVRAMI, 1939; JOHNSON; MEHL, 1939; KISSINGER, 1956; OZAWA, 1971).

As tecnologias de DTA (*Differential Thermal Analysis*) e DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) são métodos térmicos amplamente utilizados para o estudo da cinética de cristalização isotérmica e, mais comumente, a não-isotérmica de vidros (AVRAMI, 1939; JOHNSON; MEHL, 1939; OZAWA, 1971). A Equação (3.1) de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) pode ser aplicada para descrever o processo de crescimento de cristais num vidro:

$$\ln(1-x) = (kt)^n \quad (3.1)$$

onde  $x$  é a fração volumétrica da fase cristalizada no tempo  $t$ ,  $n$  é o expoente de Avrami relativo ao mecanismo de cristalização e  $k$  é a constante da taxa de reação, relacionada à temperatura absoluta  $T$ , pela equação do tipo de Arrhenius (AVRAMI, 1939; JOHNSON; MEHL, 1939; OZAWA, 1971), em que:

$$k = \nu^{-E/RT} \quad (3.2)$$

onde  $\nu$  é o fator de frequência,  $R$  constante universal dos gases perfeitos e  $E$  é a energia de ativação para o crescimento de cristais. Correlacionando as Equações (3.1) e (3.2), a cinética de cristalização não isotérmica do vidro pode ser descrita pela seguinte expressão (KISSINGER, 1956):

$$\ln(T_p^2/\alpha) = E/RT_p + \ln(E/R\nu) \quad (3.3)$$

onde  $T_p$  é a temperatura máxima do pico de cristalização nas curvas de DTA ou DSC,  $\alpha$  é a taxa de aquecimento do DTA ou DSC,  $R$  é a constante universal dos gases perfeitos e  $E$  é a energia de ativação para o crescimento de cristais. Os valores de  $E$  podem ser determinados pela Equação (3.3), pela plotagem de  $\ln(T_p^2/\alpha)$  versus  $1/T_p$ . O expoente de Avrami  $n$  pode ser determinado pela equação de Augis-Bennett (1978):

$$n = 2,5R(T_p)^2/(E \cdot \Delta T) \quad (3.4)$$

onde  $\Delta T$  é a largura total do pico exotérmico na metade da intensidade máxima. Como foi mencionado, o índice de crescimento de cristais “ $n$ ” também pode ser aplicado para descrever bem a capacidade de cristalização de qualquer vidro.

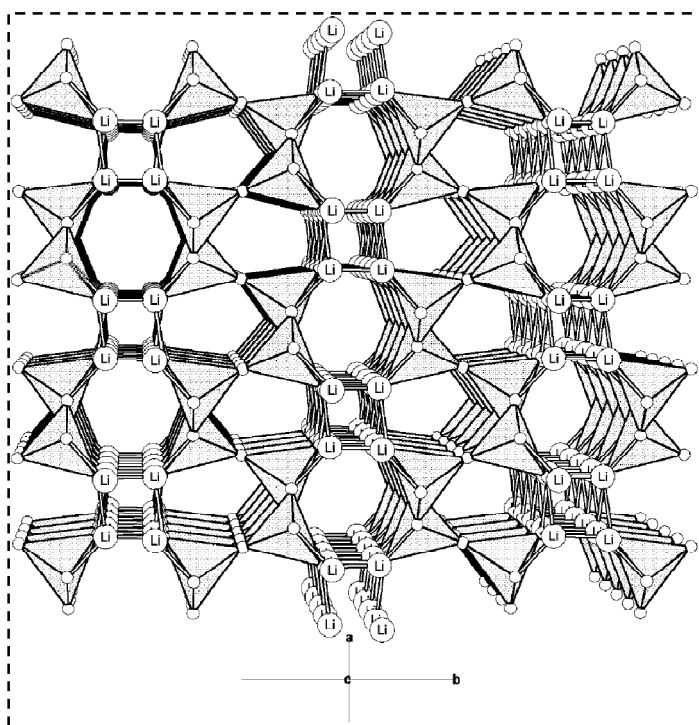
## 3.2 O SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$

### 3.2.1 Composições estequiométricas

A vitrocerâmica de dissilicato de lítio foi a primeira vitrocerâmica que Stanley Donald Stookey (1953, 1959) desenvolveu. A pesquisa fundamental conduzida por Stookey forneceu a base para o desenvolvimento em larga escala de vitrocerâmicas numa variedade de sistemas químicos. Além disso, outros sistemas de materiais baseados no dissilicato de lítio também foram desenvolvidos a partir de suas descobertas.

A base inicial para o desenvolvimento de um material no sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ , cuja fase cristalina principal é o dissilicato de lítio,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , é baseada em composições derivadas da composição estequiométrica do  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , cuja estrutura é mostrada na Figura 3.1:

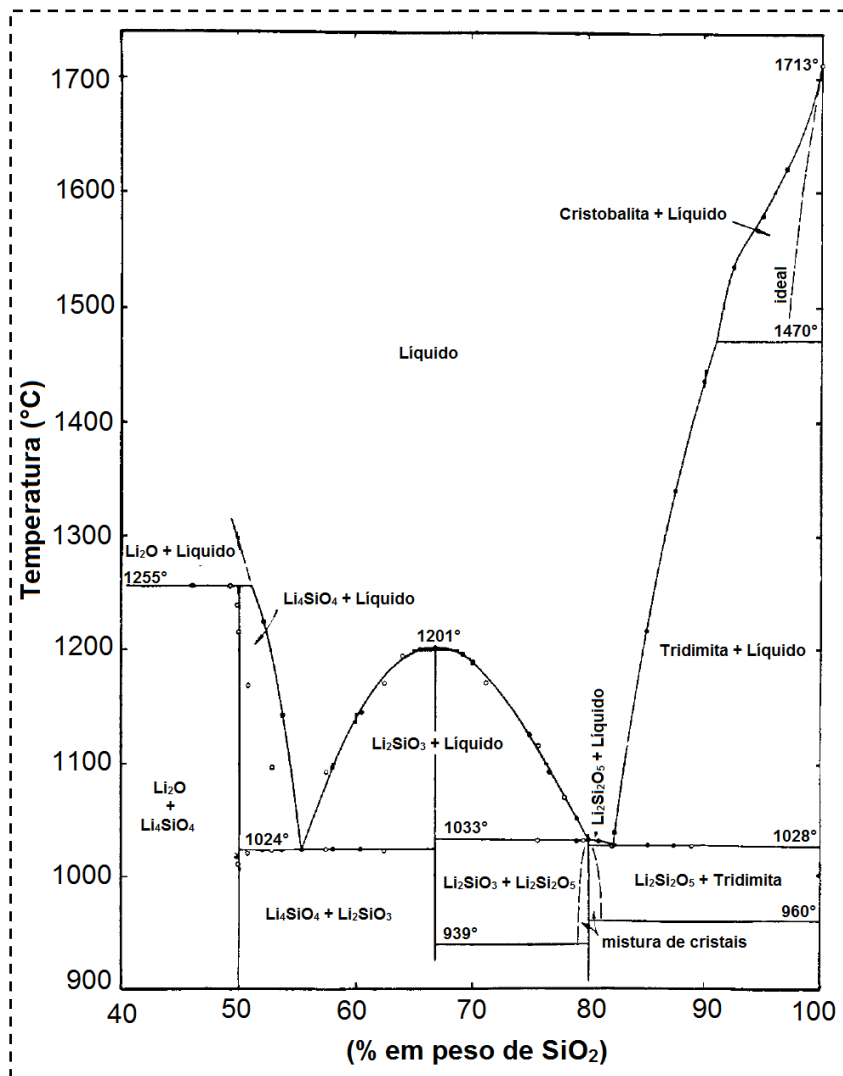
Figura 3.1 - Silicato em camadas, dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ).



Fonte: Höland; Beall, (2002).

Como mostrado pelo diagrama de fases binário na Figura 3.2, a fase cristalina de dissilicato de lítio, é um composto que funde congruentemente a 1033 °C (LEVIN; ROBBINS; McMURDIE, 1964). A transformação polimórfica da fase cristalina foi observada a aproximadamente 939 °C.

Figura 3.2 - Diagrama de fases  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ , (% em peso *versus* temperatura em  $^\circ\text{C}$ ).



Fonte: Kracec, (1930).

A formação do vidro e o comportamento cristalino nos vidros do binário  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  foram estudados em detalhe por Levin, Robbins e McMurdie (1964). A composição estequiométrica (% em peso) de 19,91% de  $\text{Li}_2\text{O}$  e 80,09% de  $\text{SiO}_2$  recebeu atenção particular. As investigações revelaram a existência de uma opacidade em vidros-base contendo entre 5% mol e quase a quantidade estequiométrica de  $\text{Li}_2\text{O}$  no dissilicato de lítio. Vogel (1971) determinou que este fenômeno ocorre com a separação do vidro em fases vítreas (imiscibilidade de vidros). Estes resultados mostraram claramente que os processos de separação de fases provavelmente desenvolvem uma função na nucleação de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio. Se as vitrocerâmicas são produzidas a partir de vidros-base com a composição estequiométrica exata, a separação de fases não ocorre.

A nucleação de vidros-base com a composição estequiométrica das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio produzidas foi examinada em detalhe por McMillan (1979) e James (1985), que conduziram estudos nesta área. Mesmo assim, por muitos anos após as descobertas fundamentais de Stookey (1953, 1959), os mecanismos de nucleação não haviam sido completamente determinados. É importante observar neste ponto que, antes da cristalização do  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , a formação de cristais primários de diferentes composições desempenha uma importante função. Mesmo a formação de “embriões de cristais” acima do ponto de fusão dos vidros com uma composição de dissilicato de lítio perto da estequiométrica foi considerado ser um mecanismo de nucleação potencial (OTA *et al.*, 1997). Zanotto (1997) descobriu uma fase metaestável nos vidros de dissilicato de lítio.

Além de estudos relacionados ao mecanismo de nucleação das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio nas décadas de 80 e 90, esforços foram concentrados na análise da microestrutura das vitrocerâmicas com uma composição estequiométrica, assim como melhorias na estabilidade química. Schmidt e Frischat (1997), por exemplo, avançaram na produção de imagens de várias estruturas pelo uso de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) em conjunção com a MFA (Microscopia de Força Atômica). Além disso, eles também foram capazes de controlar a formação destas estruturas.

Barret, Clark e Hench (1980) melhoraram a estabilidade química das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio para uma extensão significativa pela incorporação de adições de diferentes óxidos, tais como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , para vidros-base estequiométricos. O objetivo de melhorar a estabilidade química desta vitrocerâmica foi tornar o material adequado para uso como um biomaterial na medicina humana, em particular, como um material restaurador na odontologia.

### 3.2.2 Composições não estequiométricas de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (estudos precursores)

Composições não estequiométricas implica que a relação molar  $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{O}$  desvia bastante de 2:1 e que o sistema é levado a se tornar consideravelmente mais complexo com numerosos componentes adicionais.

A pesquisa fundamental em certos vidros perto da composição estequiométrica do dissilicato de lítio foi realizada por Stookey (1959). Ele incorporou íons de metal, tais como os de prata,  $\text{Ag}^+$ , em vidros, como agentes de nucleação, para o controle da cristalização de vidros-base. A seguinte composição (% em peso) é típica: 80% de  $\text{SiO}_2$ , 4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10,5% de  $\text{Li}_2\text{O}$ , 5,5% de  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,02% de  $\text{CeO}_2$  e 0,04% de  $\text{AgCl}$ .

A exposição à luz ultravioleta inicia a seguinte reação:



A prata neutra é formada por esta reação. Durante o subsequente tratamento térmico dos vidros a aproximadamente 600 °C, colóides de prata metálica são formados (BEALL, 1992). Esta prata coloidal forma núcleos heterogêneos com tamanhos aproximados de 80 Å, para a subsequente cristalização de uma fase cristalina primária de metassilicato de lítio,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . O metassilicato de lítio possui uma estrutura de silicato em cadeia. A cristalização deste componente ocorre dendriticamente, como será detalhado posteriormente.

Stookey (1959) e McMillan (1979) descobriram propriedades adicionais nestas vitrocerâmicas, bastante promissoras para aplicações industriais do material, tais como alta resistência à flexão entre 100-300 MPa (HING; McMILLAN, 1966; BOROM; TURKALO; DOREMUS, 1975) e tenacidade à fratura entre 2-3  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (MECHOLSKY, 1982).

Embora conservando, e em certos casos, otimizando as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas particularmente vantajosas do dissilicato de lítio com uma composição estequiométrica, novas vitrocerâmicas não estequiométricas demonstram evolução nas propriedades químicas.

Beall (1993) e Echeverría (1992) alcançaram resultados notáveis no desenvolvimento de uma nova vitrocerâmica à base de dissilicato de lítio. O novo material era distinguido dos outros pelas três características a seguir:

1) Primeiro, as proporções particulares de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Li}_2\text{O}$ , que são responsáveis para a formação da fase cristalina principal.

2) Segundo, os agentes de nucleação.

3) Terceiro, os componentes da matriz vítrea. Os componentes químicos foram selecionados para conferir boa estabilidade química. Composições típicas são mostradas na Tabela 3.1. De acordo com estas composições, o teor de vidro residual pode ser dividido nos seguintes grupos de composição:

• Vidro chkalovita com excesso de  $\text{SiO}_2$  (Tipos A, B e C na Tabela 3.1). O composto cristalino de chkalovita tem fórmula química  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{ZnO}\cdot 2\text{SiO}_2$ . Neste caso, entretanto, o cristal não se forma, e a fase vítrea é mantida. Portanto, deve ser escrito como  $R_2\text{O}\cdot\text{ZnO}\cdot n\text{SiO}_2$ , onde  $R = \text{Na, K}$ , e  $n$  pode variar entre 2 e 10.

• Vidro de feldspato de potássio (Tipo D). Uma vitrocerâmica com uma matriz vítrea similar ao do feldspato,  $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ , pode conter 10-20% em peso de fase vítrea.

• Vidro de feldspato alcalino terroso com excesso de  $\text{SiO}_2$  (Tipo E e F). Trinta a cinquenta por cento em peso de uma matriz vítrea de aluminossilicato do tipo  $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$  onde  $R = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$  e  $n = 2$  pode ser incorporada por feldspatos alcalinos terrosos.

Tabela 3.1 - Composição de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com excelente estabilidade química (% em peso).

Vidros	A	B	C	D	E	F
$\text{SiO}_2$	69,3	76,3	75,3	74,2	68,6	71,8
$\text{ZrO}_2$	-	-	-	-	2,01	2,4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	3,54	8,56	8,95
$\text{ZnO}$	5,28	2,92	1,9	-	-	-
$\text{CaO}$	-	-	-	-	1,01	3,83
$\text{Li}_2\text{O}$	15,4	13,4	17,4	15,4	11,2	10,7
$\text{K}_2\text{O}$	6,05	3,38	2,2	3,25	-	-
$\text{P}_2\text{O}_5$	3,84	3,84	2,9	3,37	4,18	4,37

Fonte: Höland; Beall, (2002).

O excesso de  $\text{SiO}_2$  na matriz vítrea (acima daquela da composição estequiométrica do  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) dos três tipos de vitrocerâmicas (chkalovita com excesso de  $\text{SiO}_2$ , feldspato de potássio e feldspato alcalino terroso com excesso de  $\text{SiO}_2$ ) é de aproximadamente 10% em peso. Os três tipos de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio contêm  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Com base nas diferentes composições dos vidros, a temperatura ótima para o tratamento térmico dos vidros-base é diferente. A temperatura de início da nucleação numa vitrocerâmica característica de matriz vítrea tipo chkalovita é de aproximadamente 500 °C. A temperatura de nucleação ótima para uma vitrocerâmica com uma matriz vítrea de feldspato é maior, de aproximadamente 650 °C.

Além de conter cristais de dissilicato de lítio, a vitrocerâmica contendo aluminossilicato alcalino terroso (Tipo E e F) também contém cristobalita  $\text{SiO}_2$ ; wolastonita,  $\text{CaSiO}_3$ ; e  $\beta$ -espodumeno,  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ . Assim maiores teores cristalinos são alcançados nesta vitrocerâmica.

Os seguintes pontos em relação aos mecanismos de nucleação e cristalização destas vitrocerâmicas contendo  $\text{P}_2\text{O}_5$  devem ser resumidos antes da formação da microestrutura individual dos produtos vitrocerâmicos finais e das propriedades resultantes:



- A estrutura do composto cristalino  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  foi estudada por Liebau (1961), Dupree, Holland e Mortuza (1990), e Smith *et al.* (1990). Sua morfologia típica de vitrocerâmica é refletida na sua estrutura de camadas, por exemplo, tabular ou em ripas laminares.

- A fase silicato em camadas do dissilicato de lítio,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , é a fase cristalina principal. Além disso, o crescimento do dissilicato de lítio deve ser iniciado pela cristalização primária do silicato em cadeia precursor, metassilicato de lítio,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ .

- A nucleação pode ser iniciada por processos de separação de fases: numa vitrocerâmica especial para aplicações de vedação, aquecida a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  e adicionalmente tratada a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  por 15 min e  $820\text{ }^\circ\text{C}$  por 20 min, a formação de cristais de metafosfato de lítio,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , ocorre como fase cristalina primária. O dissilicato de lítio cresce no  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  baseado em interações epitaxiais (HEADLEY; LOEHMAN, 1984).

A microestrutura destas vitrocerâmicas é caracterizada por cristais bastante clivados e agregados cristalinos interligados. O tamanho dos cristais pode ser controlado pela seleção do tratamento térmico, enquanto a composição permanece a mesma. Após quatro horas de tratamento térmico a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , os cristais medem aproximadamente  $3\text{ }\mu\text{m}$  de comprimento. Quando tratado a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por quatro horas eles medem menos de  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Além disso, estas vitrocerâmicas são caracterizadas por propriedades especiais, tais como translucidez, alta resistência à flexão de 300-400 MPa, e tenacidade à fratura de aproximadamente  $3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

As boas propriedades mecânicas dessas vitrocerâmicas não estequiométricas resultam da alta fração de fase cristalina de aproximadamente 80% em peso e da microestrutura característica. Após testes de resistência à flexão, os cristais alongados interligados exibem uma fratura escalonada, o que indica que os cristais interligados redirecionam o caminho da fratura, por um mecanismo denominado deflexão de trincas e fratura intergranular, proporcionando a tenacificação da vitrocerâmica. Como resultado, o crescimento da trinca encontra um alto grau de resistência, que inibe sua propagação. Na avaliação da resistência à flexão em relação à composição química, a vitrocerâmica com matriz vítrea de feldspato apresentou os maiores valores.

O coeficiente de expansão térmica (CET) também pode ser controlado pela matriz vítrea e pela microestrutura. Para uma matriz vítrea do tipo feldspática ( Tipo D, E ou F ), são alcançados valores de CET de  $8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ; para um vidro resultante da K-chkalovita são atingidos valores de até  $12 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ .

Para a fabricação bem sucedida de vitrocerâmicas do tipo A-E (Tabela 3.2), Echeverría (1992) desenvolveu um processo em que um efeito de “auto-esmaltação” é produzido durante a cristalização da vitrocerâmica a temperaturas entre  $650$  e  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . A alta

qualidade da superfície da vitrocerâmica permite ao material ser utilizado numa variedade de aplicações. Além de produzir uma superfície lisa e brilhante, o procedimento também é muito econômico.

Tabela 3.2 - Propriedades mecânicas da vitrocerâmica do tipo A de acordo com a Tabela 3.1.

<b>Vidros</b>	Resistência à flexão (MPa)	Tenacidade à fratura (MPa.m <sup>1/2</sup> )
<b>A</b>	197	2,83
<b>B</b>	190	2,29
<b>C</b>	234	3
<b>D</b>	217	3,3
<b>E</b>	153	-

Fonte: Höland; Beall, (2002).

### 3.2.3 Sistemas SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O não estequiométricos - prensagem a quente

Utilizando um procedimento especial de prensagem a quente, Schweiger *et al.* (1998) e Frank *et al.* (1998) desenvolveram uma vitrocerâmica de dissilicato de lítio processada em pó. Para melhorar as propriedades viscosas para o procedimento de prensagem a quente à aproximadamente 920 °C, componentes tais como La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, e pigmentos foram adicionados aos componentes principais SiO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, e ZnO. O processo de fabricação e as reações e mecanismos envolvidos no desenvolvimento destas vitrocerâmicas são resumidos a seguir:

- Vidros, no intervalo de composições citadas na Tabela 3.3, são fundidos e posteriormente moídos em pó.

- Os aditivos, tais como pigmentos, são adicionados ao pó de vidro. Um processo de sinterização é iniciado durante o tratamento térmico a temperaturas de aproximadamente 500-800 °C para produzir uma vitrocerâmica bruta na forma de um tarugo cilíndrico.

- Este tarugo é transformado num estado viscoso de aproximadamente 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> Pa.s num aparato especial de prensagem a quente, tal como o forno EP 500<sup>®</sup>, da empresa Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein. Em seguida, ocorre a prensagem à aproximadamente 920 °C por 5-15 min, para formar um corpo vitrocerâmico. Esta vitrocerâmica do tipo dissilicato de lítio não necessita de tratamento térmico adicional. O produto vitrocerâmico final contém fases cristalinas principais de Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Tabela 3.3 - Faixa de composições da vitrocerâmica de dissilicato de lítio produzida por prensagem a quente, à aproximadamente 920 °C.

Composição	% em peso
SiO <sub>2</sub>	57-80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1-6
MgO	0-5
ZnO	0-8
K <sub>2</sub> O	0-13
Li <sub>2</sub> O	11-19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-11
Aditivos	0-6
Corantes	0-8

Fonte: Ivoclar Vivadent, (2005).

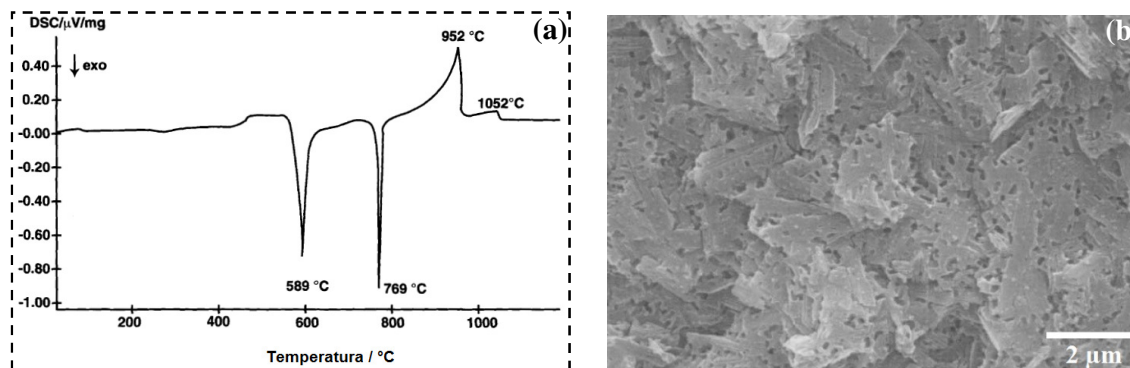
- Devido aos mecanismos assumidos, a nucleação deve ser iniciada pelo P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

- O mecanismo de cristalização preferencial é o da cristalização no volume. No entanto, as reações de superfície não podem ser negligenciadas quando se considera a cristalização e nucleação na compactação de pós e subsequente sinterização e cristalização.

Deve ser observado que os mecanismos de reação em pós de vidros/vitrocerâmicas são normalmente de uma natureza bastante complexa. Jacquin e Tomozawa (1995) abordaram o complexo processo de sinterização e as várias formas de controle na fabricação de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio.

- Em vitrocerâmicas de sistemas não estequiométricos multi-componentes (contendo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a cristalização da fase cristalina principal de Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, entretanto, claramente ocorre a partir da fase precursora de metassilicato de lítio, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, como mostrado pela curva de DSC (Figura 3.3a) na análise térmica e sua respectiva microestrutura (Figura 3.3b).

Figura 3.3 - (a) Curva de DSC de um vidro-base do sistema SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O não estequiométrico. Picos de cristalização do Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (a 589 °C) e do Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a 769 °C). (b) Microestrutura de uma vitrocerâmica de dissilicato de lítio após prensagem a quente.



Fonte: (a)-(b) Schweiger *et al.*, (1999).

•Por outro lado, reações complexas correspondentes e de estado sólido secundárias foram estudadas numa vitrocerâmica de dissilicato de lítio sem adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com composição de 63,2% em mol de SiO<sub>2</sub>, 29,1% de Li<sub>2</sub>O, 2,9% de K<sub>2</sub>O, 3,3% de ZnO, 1,5% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (HÖLAND *et al.*, 2000a). Os cristais de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> foram formados após a cristalização do Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, uma característica também confirmada em vidros de composição similar (HOLLAND *et al.*, 1998). Portanto o mecanismo de nucleação pode ser baseado em gradientes composicionais abruptos. Os cristais de Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram precipitados ainda em baixas temperaturas (aproximadamente 520 °C) em comparação com o Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. A intensidade do crescimento do dissilicato de lítio aumentou a 680 °C após a dissolução do Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e do SiO<sub>2</sub>/cristobalita (fase intermediária). Assim, a reação básica de estado sólido da transformação pode ser descrita como:



•As propriedades desta vitrocerâmica prensada a quente são caracterizadas pela alta resistência à flexão, de aproximadamente 350 MPa, tenacidade à fratura, de aproximadamente 3,3 MPa.m<sup>1/2</sup>, e translucidez (SCHWEIGER *et al.*, 2000). Basicamente, as características microestruturais de cristais alongados são as grandes responsáveis pelas propriedades obtidas.

### 3.2.4 Nucleação heterogênea e micro-imiscibilidade

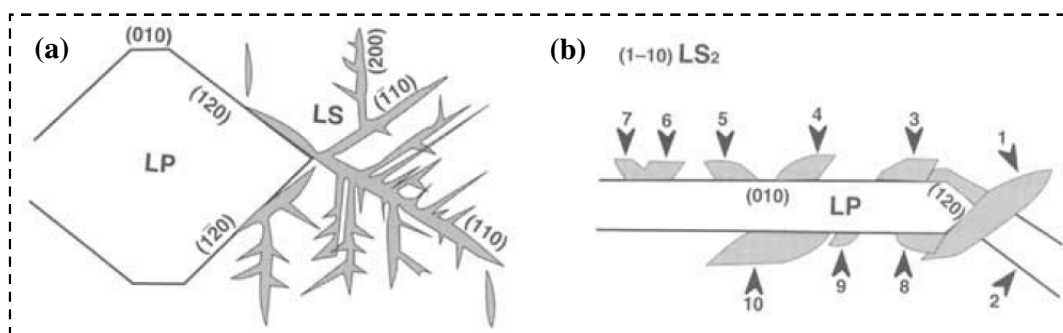
Baseado no desenvolvimento de vidros foto-sensitivos, Stookey (1959), com sucesso usou metais tais como ouro, prata e cobre como agentes nucleantes heterogêneos para atingir a cristalização no volume de vidros-base. Os metais foram incorporados no vidro-base na forma iônica, por exemplo,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ . Núcleos metálicos, por exemplo,  $\text{Au}^0$ ,  $\text{Ag}^0$ , na presença de  $\text{Ce}^{3+}$  foram reduzidos no vidro com luz ultravioleta. No processo,  $\text{Ce}^{3+}$  foi oxidado para  $\text{Ce}^{4+}$ . Os núcleos cristalinos, por exemplo, metassilicato de lítio, então cresceram heterogêneamente nos núcleos metálicos do sistema vítreo  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O}$ .

Um efeito epitaxial baseado em parâmetros de rede semelhantes (McMILLAN, 1979) apresentou uma explicação teórica para a ação da nucleação favorável de metais. Além disso, a deformação (tensão) mecânica estava presente na interface substrato-vidro, produzindo uma alta energia interfacial, uma vez que os coeficientes de expansão térmica do metal e dos novos núcleos eram substancialmente diferentes. Como resultado, a catalização da nucleação poderia também ser esperada.

Assim, desde os estudos iniciais de Stookey (1959), o princípio da nucleação heterogênea foi, com sucesso, aplicado no desenvolvimento de poucas vitrocerâmicas. Para produzir vitrocerâmicas de dissilicato de lítio, Barrett, Clark e Hench (1980) e McCracken, Clark e Hench (1982), por exemplo, incorporaram adições heterogêneas de metal nos vidros-base. O metal preferido nos vidros desenvolvidos por Barrett, Clark e Hench (1980) foi a platina. Foi adicionada na matéria-prima na forma de  $\text{PtCl}_6$  de 0,003% até aproximadamente 0,01% em peso. A fase cristalina principal formou-se no núcleo  $\text{Pt}^0$ . Este tipo de vitrocerâmica foi desenvolvido para aplicações odontológicas.

Headley e Loehmann (1984) descobriram o crescimento epitaxial do metassilicato de lítio e do dissilicato de lítio nos cristais de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  numa vitrocerâmica especial. De acordo com a aplicação proposta, a vitrocerâmica foi tratada termicamente a 1000 °C por 20 minutos antes da cristalização para o objetivo de vedação. Esta não é a forma normal de processamento de vitrocerâmicas. O tratamento térmico adicional a 650 e 820 °C resultou no crescimento epitaxial do metassilicato de lítio e do dissilicato de lítio no  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , como mostrado na Figura 3.4. A 650 °C o metassilicato de lítio foi formado na superfície do  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (Figura 3.4a), e a 820 °C o dissilicato de lítio foi precipitado epitaxialmente (Figura 3.4b). O crescimento epitaxial foi determinado por difração de elétrons. O desajuste dos planos atômicos destes tipos de cristais ficou no intervalo de -5,3 e +3,8%. Portanto, este desajuste está dentro do intervalo aceitável para crescimento epitaxial de  $\pm 15\%$ .

Figura 3.4 - Crescimento epitaxial do  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (LS) (a) e do  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ( $\text{LS}_2$ ) (b) no  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (LP), conforme Headley e Loehmann (1984).



Fonte: (a)-(b) Headley; Loehman, (1984).

O agente nucleante  $\text{P}_2\text{O}_5$  com aproximadamente 1% em mol em vidros com composição estequiométrica serão discutidos inicialmente. Existem diferentes explicações para o efeito nucleante do  $\text{P}_2\text{O}_5$  no dissilicato de lítio. Supõe-se que o  $\text{P}_2\text{O}_5$ , assim como o  $\text{TiO}_2$ , reduz a energia de interface ( $\gamma$ ) entre os núcleos e a matriz vítrea. James e McMillan (1971) mostraram a formação de uma fase contendo lítio antes da cristalização do dissilicato de lítio, que foi sugerida como  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Como resultado, é provável que o  $\text{P}_2\text{O}_5$  inicie a separação de microfases, que por sua vez, induz a formação de uma fase transiente. A cristalização do dissilicato de lítio foi iniciada por esta fase transiente.

A formação primária do fosfato de lítio,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , também desempenha uma função significativa na vitrocerâmica multicomponente do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ . Além disso, elevados teores de  $\text{ZrO}_2$  de 15 até aproximadamente 30% em peso também têm uma influência maior na nucleação. Por causa das altas taxas de difusão dos íons  $\text{Li}^+$ , a separação de fase primeiramente ocorre no vidro, e os cristais de fosfato de lítio e zircônia crescem a altas velocidades. Além disso, a presença de interações epitaxiais não devem ser desconsideradas deste processo (HÖLAND; FRANK; RHEINBERGER, 1995).

### 3.2.5 Fundamentos da formação de fases/cristalização

Analisando a relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$  de 2,36 de um vidro, próximo a do dissilicato de lítio estequiométrico, os cristais de metassilicato de lítio nucleiam-se e precipitam-se antes do dissilicato de lítio, o que é diferente do trajeto de cristalização do componente binário estequiométrico  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ . Isso ocorre porque a viscosidade do vidro é aumentada com a

incorporação de outros óxidos, como  $ZrO_2$  e  $Al_2O_3$  (IQBAL *et al.*, 1998; LIN *et al.*, 2006; FERNANDES; TULYAGANOV, 2013).

O metassilicato de lítio possui maior facilidade de organização e nucleação do que o dissilicato de lítio, a estrutura de unidades de silicato em cadeia (isto é, metassilicato de lítio) é mais simples do que aquela de unidades de silicato em camada (isto é, dissilicato de lítio) (JAMES; IQBAL; JAIS, 1997). Quando o tempo de permanência é suficientemente longo, pode ocorrer uma alteração significativa no relaxamento estrutural do vidro, deste modo poucos cristais de dissilicato de lítio começam a precipitar depois de aquecidos durante 72 horas a 650 °C. Entretanto, precipita-se também um pouco de  $SiO_2$  cristalino (cristobalita). Quando tratado subsequentemente a 830 °C durante 3 horas, acompanhado da dissolução do metassilicato de lítio, numerosos cristais de dissilicato de lítio formam-se via a reação de estado básica  $Li_2SiO_3 + SiO_2 \rightarrow Li_2Si_2O_5$  (GOHARIAN *et al.*, 2010).

O crescimento dos cristais de metassilicato de lítio é um resultado da cinética de crescimento do cristal; o tamanho médio dos cristais aumenta com o prolongamento do tempo de permanência. A 830 °C, o dissilicato de lítio nucleia-se frequentemente nos locais onde as dendritas de metassilicato de lítio cresceram (ELBATAL *et al.*, 2012). Cristais de metassilicato de lítio maiores podem ter maior eficiência e fornecer mais locais de nucleação para o dissilicato de lítio, o que pode refinar os cristais de dissilicato de lítio, de modo que cristais de metassilicato de lítio maiores podem levar a cristais de dissilicato de lítio menores.

Nos princípios de formação de fases cristalinas nas vitrocerâmicas, dois mecanismos fundamentalmente diferentes de nucleação e cristalização são identificados: primeiro, nucleação interna e cristalização por heterogeneidades, fases amorfas ou nano-cristalinas para precipitação, por exemplo dissilicato de lítio ( $Li_2Si_2O_5$ ) e em segundo, nucleação e cristalização superficial por meio da ativação de superfície controlada para precipitação, por exemplo leucita ( $KAlSi_2O_6$ ) (RITZBERGER; SCHWEIGER; HÖLAND, 2016).

O objetivo da nucleação e cristalização controlada interna no sistema vitrocerâmico de dissilicato de lítio é obter uma microestrutura cristalina interligada, que irá conferir ao produto final propriedades mecânicas e ópticas desejáveis. A pesquisa fundamental em vitrocerâmicas (HÖLAND; BEALL, 2012) mostra que esses processos podem ser controlados, selecionando a composição química e parâmetros de processo apropriados, como temperatura e tempo.

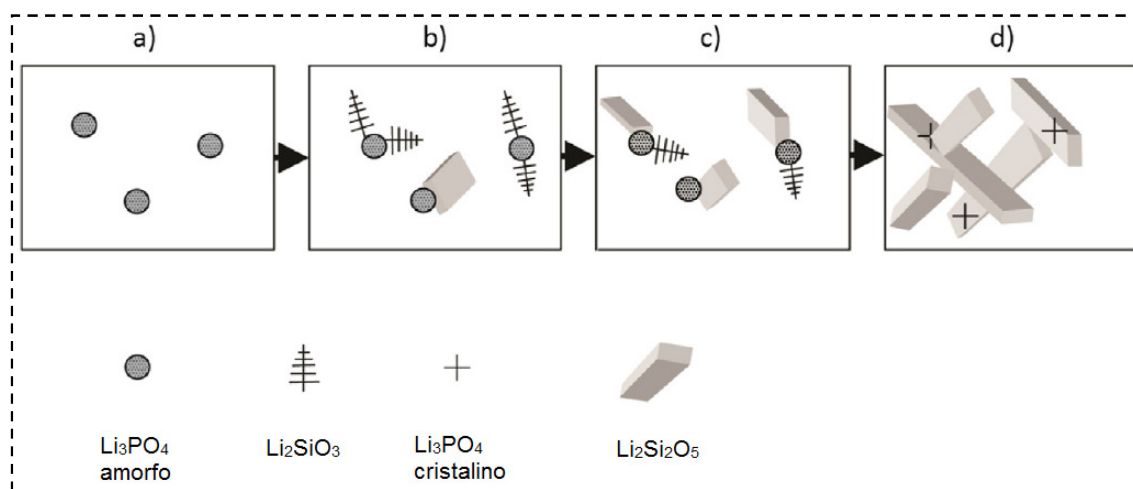
Uma descoberta inesperada foi feita no desenvolvimento do dissilicato de lítio para restaurações odontológicas. Em contraste com outras vitrocerâmicas de silicato de lítio, que são formadas através da nucleação de fases cristalinas e iniciação do crescimento cristalino

epitaxial de uma fase cristalina estranha no substrato, o metassilicato de lítio e o dissilicato de lítio também podem ser formados por nucleação e cristalização amorfa ou em nano-escala nos contornos de fase (Figura 3.5) (HÖLAND; BEALL, 2012).

Esta reação é típica para a vitrocerâmica da seguinte composição (% em peso): 64-73 SiO<sub>2</sub>, 13-17 Li<sub>2</sub>O, 0,5-5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2-5 K<sub>2</sub>O, 2-5 de agente nucleante (de preferência P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e aditivos de até 4 de ZrO<sub>2</sub> e pequenas quantidades de ZnO e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HÖLAND *et al.*, 2006; HÖLAND; BEALL, 2012). Höland *et al.* (2006, 2012) realizaram pesquisas adicionais sobre nucleação e formação de fases na faixa de composição mencionada e determinaram a temperatura máxima de nucleação em 525 °C usando o método Marotta (MAROTTA; BURI; BRANDA, 1981). Ray *et al.* (1990, 2005) e Cabral *et al.* (2013) desenvolveram teorias fundamentais relacionadas à determinação das curvas de nucleação e taxa de resfriamento crítico nos sistemas da vitrocerâmica de silicato de lítio usando análise térmica (medições de DTA e DSC).

A Figura 3.5 mostra claramente o processo de nucleação heterogênea por meio de fases amorfas, desde a cristalização do metassilicato de lítio até a formação de dissilicato de lítio.

Figura 3.5 - Diagrama esquemático da formação de fases na vitrocerâmica de dissilicato de lítio em um vidro-base.



Fonte: (a)-(d) Höland; Beall, (2012).

Um vidro-base monolítico que é produzido num processo de fusão de vidros é usado neste processo. Um tratamento térmico inicial pouco acima da  $T_g$  é usado para controlar o número e o tamanho dos núcleos (Figura 3.5a). Quando a temperatura é aumentada, o



contorno da fase contendo fosfato amorfo atua como um centro de nucleação heterogêneo e ponto de partida de formação do metassilicato de lítio e do dissilicato de lítio (Figura 3.5b). Em altas temperaturas, acima de 700 °C, o metassilicato de lítio começa a se dissolver. O teor da fase cristalina de dissilicato de lítio aumenta ao mesmo tempo (Figura 3.5c). O metassilicato de lítio deixa de existir em temperaturas acima de 800 °C. No estado cristalizado final, o dissilicato de lítio representa a fase cristalina principal (Figura 3.5d). Além do dissilicato de lítio, uma fase cristalina secundária de ortofosfato de lítio,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , é formada em aproximadamente 800 °C.

Bischoff *et al.* (2011) descobriram que numa reação de estado sólido numa temperatura de aproximadamente 850 °C, unidades vítreas  $Q^4$  formam um teor maior de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  cristalino do que no início do tratamento térmico. Os estudos realizados por Höland *et al.* (2007), Bischoff *et al.* (2011) e Höland e Beall (2012) mostram claramente, no entanto, que o  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  cristalino só se forma em altas temperaturas. Em resumo, o processo de cristalização (Figuras 3.5b-d) pode ser descrito da seguinte forma: a cristalização interna paralela do  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e do  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (mas numa fração de volume cristalino muito menor do que o  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) começa a ocorrer a temperaturas muito baixas, de aproximadamente 550 °C. O  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  começa a crescer mais rápido em aproximadamente 720 °C, como resultado de uma reação de estado sólido do  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (cristalino) +  $\text{SiO}_2$  (amorfo)  $\rightarrow$   $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (cristalino) (HÖLAND; BEALL, 2012).

### 3.2.6 Os sistemas de dissilicato de lítio na odontologia

Apesar dos enormes esforços na aplicação de materiais metálicos na odontologia, desde a década de 90, esforços para desenvolver biomateriais para odontologia restauradora têm se concentrado na produção de sistemas totalmente cerâmicos (RHEINBERGER, 1997). Um importante marco nesse sentido foi alcançado no desenvolvimento da vitrocerâmica contendo dissilicato de lítio. Esta vitrocerâmica é particularmente adequada para a fabricação de próteses dentárias anteriores unitárias (SCHWEIGER *et al.*, 1999; HÖLAND *et al.*, 2000). Um agente nucleante comum para este tipo de vitrocerâmica é o pentóxido de fósforo,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , que promove nucleação heterogênea e produz uma morfologia interconectada de cristais alongados após tratamento térmico (HARPER; McMILLIAN, 1972; HÖLAND; BEALL, 2002; HÖLAND *et al.*, 2006; WEN; ZHENG; SONG, 2007; ZHENG *et al.*, 2008).

As vitrocerâmicas à base de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  são constituídas por matrizes vítreas e fases cristalinas, normalmente fabricadas por cristalização termicamente controlada de vidros

monolíticos (SERBENA *et al.*, 2015). Elas combinam as propriedades da cerâmica cristalina com as dos vidros, assim, na odontologia protética, devem possuir propriedades mecânicas ajustáveis, combinadas com translucidez e biocompatibilidade (HÖLAND *et al.*, 2007a; THEOCHAROPOULOS *et al.*, 2013; SINTHUPRASIRT *et al.*, 2015).

As vitrocerâmicas utilizadas na odontologia são, na maioria das vezes, à base de sílica,  $\text{SiO}_2$ , ou vários silicatos. Os silicatos consistem em tetraedros de Si ( $\text{SiO}_4^-$ ) como unidades de construção. O uso de próteses totalmente cerâmicas em tratamentos restauradores tornou-se popular e muitas dessas restaurações podem ser fabricadas por métodos tradicionais de laboratório (prensagem a quente) e por usinagem *CAD/CAM* (CHRISTENSEN; GALAN; MOSHER, 2006; LIU; ESSIG, 2008; MIYAZAKI *et al.*, 2013; TAKABA *et al.*, 2013). Os métodos tradicionais (artesaniais) de fabricação cerâmica têm sido descritos como demorados, sensíveis à técnica e imprevisíveis devido às muitas variáveis, e a técnica *CAD/CAM* pode ser uma boa alternativa para os dentistas e laboratórios (MIYAZAKI *et al.*, 2013). Além disso, os blocos fabricados industrialmente são mais homogêneos, com falhas mínimas, e as restaurações *CAD/CAM* foram desenvolvidas para concorrer favoravelmente com outras opções restauradoras (HICKEL; MANHART, 2001; MANHART *et al.*, 2004).

As restaurações odontológicas estéticas indiretas, formalmente fornecidas principalmente como pós (revestimentos vítreos) ou pastas (resinas compostas), agora encontram seu caminho para o usuário num estado pré-processado pronto para uso, seja nas geometrias de blocos (cubos) ou *blanks* (discos). A mudança na forma em que os materiais restauradores são disponibilizados para processamento, constituiu um passo natural, decorrente do desenvolvimento e estabelecimento da tecnologia *CAD/CAM* na odontologia. Atualmente, a maioria dos materiais é totalmente produzido num ambiente industrial ideal, garantindo padrões de qualidade dificilmente alcançados em condições laboratoriais/clínicas. Seus processamentos divergem das técnicas aditivas tradicionais, na medida em que blocos e/ou *blanks* são usinados até a forma final usando a rota subtrativa.

A primeira vitrocerâmica para aplicações odontológicas foi baseada na mica tetrasilica,  $\text{KMg}_{2,5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$  (DICOR<sup>®</sup>, Corning Inc./Dentsply Int.) (MALAMENT; GROSSMAN, 1987). Este tipo de vitrocerâmica foi utilizada para produzir restaurações odontológicas por tecnologia de injeção (prensagem a quente). Outras investigações e melhorias neste sistema de material levaram a um produto que pode ser processado usando a tecnologia *CAD/CAM*.

### 3.2.7 Sistema Empress® (vitrocerâmicas prensadas a quente)

A evolução da tecnologia cerâmica tem contribuído enormemente para a melhoria da qualidade dos materiais odontológicos. A aplicação de processamento e fabricação eficientes pode resultar em materiais odontológicos restauradores com baixo custo de produção, alta estética e bom desempenho mecânico e químico a longo prazo após a implantação (HÖLAND; BEALL, 2002; WASSEL; WALLS; STEELE, 2002).

O sistema SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O atraiu grande interesse devido à pesquisa fundamental de Stookey (1953) sobre a composição estequiométrica do dissilicato de lítio, Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (HÖLAND; BEALL, 2002). Desde então, muitos estudos abrangentes (McMILLAN; 1979; HEADLEY; LOEHMAN, 1984; JAMES, 1985; RAY *et al.*, 1996; OTA *et al.*, 1997; ZANOTTO, 1997) levaram ao desenvolvimento das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio a partir de uma variedade de sistemas. A estabilidade química, que é de grande importância para os materiais odontológicos, foi melhorada através da adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>O ao vidro estequiométrico de dissilicato de lítio (BARRETT; CLARK; HENCH, 1980), ou pelo desenvolvimento de vitrocerâmicas com composições não estequiométricas (em relação ao dissilicato de lítio) (HÖLAND; BEALL, 2002). A introdução de SiO<sub>2</sub> em excesso no vidro de dissilicato de lítio estequiométrico, juntamente com aditivos, tais como ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, CaO, K<sub>2</sub>O e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, foi sugerido por Echeverria (1992) e Beall (1989, 1993) para o desenvolvimento de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio para várias aplicações. Mais tarde, foi descoberto que o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> desempenha um papel crucial na transformação e cristalização do dissilicato de lítio (SCHWEIGER, 2000; VON CLAUSBRUCH *et al.*, 2000). O P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, como agente nucleante em quantidades de 1,5 - 2,5% em mol, resulta em vitrocerâmicas com microestruturas de cristais alongados interconectados, conferindo aos produtos finais elevada resistência mecânica.

Como já mencionado, um processamento em pó de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio num sistema de múltiplos componentes com um amplo intervalo de composição de (% em peso) 57-80 de SiO<sub>2</sub>, 11-19 de Li<sub>2</sub>O, 0-13 de K<sub>2</sub>O, 0-5 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-8 de ZnO, 0,1-6 de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e 0,1-11 de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, foi cuidadosamente investigado pela empresa Ivoclar Vivadent<sup>TM</sup>, para produzir o material IPS Empress® 2 (HÖLAND, 1998). O IPS Empress® 2 é produzido de forma semelhante à vitrocerâmica IPS Empress® através da prensagem a quente. Höland *et al.* (2000), Frank *et al.* (1998) e Schweiger *et al.* (1998) relataram suas propriedades. Esta vitrocerâmica de dissilicato de lítio (65% em volume) tem uma microestrutura muito densa, que compreende cristais de tamanho médio de 1-2 µm além de elevada razão de aspecto,

contidos numa matriz vítrea. A vitrocerâmica IPS Empress<sup>®</sup> 2 de alta resistência, possui relativa translucidez e é adequada para uso como material de estrutura, totalmente cerâmico, para coroas dentárias e pontes de até três elementos para dentes anteriores (HÖLAND *et al.*, 2000).

As vitrocerâmicas de dissilicato de lítio foram introduzidas comercialmente primeiramente na comunidade odontológica em 1998 pela Ivoclar Vivadent<sup>™</sup>. Desde a sua criação, a investigação odontológica sobre as vitrocerâmicas de dissilicato de lítio baseou-se no produto comercial IPS Empress<sup>®</sup> 2 (Ivoclar Vivadent<sup>™</sup>, Schaan, Liechtenstein). Este produto contém aproximadamente 65% da fração volumétrica de dissilicato de lítio, 34% da fração volumétrica de vidro residual e 1% da fração volumétrica de porosidade após tratamentos térmicos (GUAZZATO *et al.*, 2004).

Ao contrário do sistema binário SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O de dissilicato de lítio desenvolvido por Stookey (1959), o IPS Empress<sup>®</sup> 2 foi derivado de um sistema multi-componentes, formulado a partir de composições SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (HÖLAND *et al.*, 2006; HÖLAND; BEALL, 2012). Imagens de MEV do IPS Empress<sup>®</sup> 2 revelaram que as microestruturas do dissilicato de lítio contêm cristais alongados com um comprimento médio e diâmetro de 5,2 e 0,8 µm, respectivamente (GUAZZATO *et al.*, 2004). Ao contrário do IPS Classic<sup>®</sup>, para o qual a devitrificação não controlada da leucita ocorria apenas na superfície (HÖLAND; FRANK; RHEINBERGER, 1995; HÖLAND *et al.*, 2007a), a cristalização controlada do IPS Empress<sup>®</sup> 2 assegurou que a nucleação e o crescimento cristalino do dissilicato de lítio se propagassem uniformemente em toda a estrutura do volume durante os tratamentos térmicos (HÖLAND; FRANK; RHEINBERGER, 1995; HÖLAND *et al.*, 2006; HÖLAND *et al.*, 2007a; HÖLAND; BEALL, 2012). A nucleação no IPS Empress<sup>®</sup> 2 foi obtida com a ajuda de aditivos especiais (por exemplo, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>) (BEALL, 1992; ZHENG *et al.*, 2008).

Além disso, esses aditivos podem alterar a composição e a temperatura eutética da vitrocerâmica IPS Empress<sup>®</sup> 2 (XIAO *et al.*, 2011). De acordo com Headley e Loehman (1984), a baixa temperatura, o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se acumula e forma os núcleos cristalinos de ortofosfato de lítio, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Em seguida, o metassilicato de lítio, dissilicato de lítio e cristobalita podem ser cristalizados por crescimento epitaxial no ortofosfato de lítio.

O crescimento de cristais de dissilicato de lítio também pode ser afetado por um ciclo de aquecimento com um ou dois estágios: O ciclo de aquecimento com dois estágios envolve tipicamente o primeiro e o segundo tratamento térmico, para nucleação e depois para a cristalização, respectivamente (BOROM; TURKALO; DOREMUS, 1975; HEADLEY;

LOEHMAN, 1984; BEALL, 1992; ZHENG *et al.*, 2008; XIAO *et al.*, 2011).

O estágio inicial de tratamento térmico é importante para estabelecer um ajuste cinético favorável para a estabilização do metassilicato de lítio (BOROM; TURKALO; DOREMUS, 1975).

O segundo estágio de tratamento térmico, usualmente numa faixa de temperatura mais alta do que a inicial, fornece a energia térmica para induzir o crescimento do dissilicato de lítio e desestabilizar termodinamicamente o metassilicato de lítio (BOROM; TURKALO; DOREMUS, 1975). De acordo com Borom, Turkalo e Doremus (1975), o crescimento dos cristais de dissilicato de lítio não é dependente dos núcleos cristalinos de metassilicato de lítio. Em vez disso, o metassilicato de lítio compete cineticamente com dissilicato de lítio, mas diminui lentamente, uma vez que é termodinamicamente menos estável que o dissilicato de lítio a altas temperaturas. Em contraste, Zheng *et al.* (2008) sugerem uma interdependência entre o metassilicato de lítio e o dissilicato de lítio, onde o dissilicato de lítio pode crescer epitaxialmente no metassilicato de lítio. Pesquisas anteriores argumentam que um ciclo de aquecimento com dois estágios precipita cristais de dissilicato de lítio em maior quantidade e maiores do que um ciclo de aquecimento com um único estágio (BOROM; TURKALO; DOREMUS, 1975; WEN; ZHENG; SONG, 2007; ZHENG *et al.*, 2008; BISCHOFF *et al.*, 2011). Mesmo que o ciclo de aquecimento com um estágio possa exigir menos tempo total de processamento, tende a faltar o enriquecimento térmico apropriado para a maturação dos cristais de dissilicato de lítio (ZHENG *et al.*, 2008; BISCHOFF, 2011).

Com o advento da tecnologia CAD/CAM e a eliminação progressiva do IPS Empress<sup>®</sup> 2, novas gerações de blocos de vitrocerâmicas foram introduzidos para acomodar a facilidade de usinagem, maximizar a eficiência de corte e prolongar a vida útil das ferramentas de usinagem. Hoje, a inserção de uma prótese de IPS e.max<sup>®</sup> CAD envolve três etapas de fabricação: fusão industrial dos blocos, usinagem do CAD e tratamento térmico final para enriquecimento da cristalização do dissilicato de lítio.

### 3.2.8 Conceitos da fabricação de blocos de dissilicato de lítio

Primeiro, de acordo com o fabricante, as composições do vidro (principalmente SiO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO e K<sub>2</sub>O) são fundidas incongruentemente, resfriadas bruscamente e recozidas para se formar blocos azuis, que possuem cristalização parcial, os blocos IPS e.max<sup>®</sup> CAD (IVOCLAR VIVADENT, 2005). O tom azul, adquirido a partir de corantes adicionados, é a evidência de que o bloco sofreu uma transformação parcialmente

amorfa/cristalina e significa sua prontidão para o segundo processo, a usinagem do *CAD*. Neste estado parcialmente cristalizado, este material intermediário possui uma resistência e dureza de leve para moderada, e pode ser facilmente usinado por qualquer sistema *CAD/CAM* popular.

O segundo processo pode ser convenientemente feito num consultório odontológico privado. Após a usinagem, o material usinado é então transformado via tratamento térmico em atmosfera controlada de dois estágios numa prótese dentária que contém tanto fase vítrea como cristais de dissilicato de lítio. Diferentes parâmetros de aquecimento podem perturbar a força motriz para o crescimento do dissilicato de lítio e podem alterar a percentagem global de vidro residual (BOROM; TURKALO; DOREMUS, 1975; GAO *et al.*, 2011; ALBAKRY; GUAZZATO; SWAIN, 2003, 2003a). Teoricamente, as próteses de vitrocerâmicas, contendo uma fase vítrea residual extra, têm maior probabilidade de afetar adversamente um número de propriedades, incluindo capacidade de carga, resistência a ataques ácidos e tenacidade à fratura (BEALL, 1992). Em contraste, amplificando a cristalização, diminui-se o coeficiente de expansão térmica, melhora-se a resistência ao choque térmico e aumenta a resistência da prótese (DENRY *et al.*, 1996; TINSCHERT *et al.*, 2001; CHEN *et al.*, 2011).

A exploração sobre como um bloco *CAD/CAM* comercial "multi-componentes" se cristaliza tem sido muito limitada (HUANG *et al.*, 2013). Uma investigação mais aprofundada na descrição da interação entre tratamentos térmicos e estrutura cristalina exibida por esses materiais pode oferecer dicas sobre como seus comportamentos de escala atômica podem transcender para reduzir ou para reforçar suas propriedades de material macroscópico. Mais importante ainda, o esclarecimento sobre por que o metassilicato de lítio tende a evoluir para formar o dissilicato de lítio precisa ser abordado, de modo que suas propriedades clínicas desejadas possam ser deliberadamente manifestadas através da manipulação de tratamentos térmicos.

### **3.2.9 Sistema e.max<sup>®</sup> CAD (usinagem CAD/CAM)**

O desenvolvimento de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) permitiu a cobertura de um amplo intervalo de indicações odontológicas, desde casos com próteses unitárias, até pequenas pontes de três elementos na região anterior (IPS Empress<sup>®</sup> 2). Produtos como os IPS e.max<sup>®</sup> Press e CAD, Ivoclar Vivadent<sup>™</sup>, que apresentam propriedades mecânicas aprimoradas ( $\sigma > 300 \text{ MPa}$  e  $K_{IC} \approx 2,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) foram introduzidos a partir de 2006. Os blocos *CAD* são usinados com equipamentos *CAD/CAM* industriais numa

fase intermediária, de metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ). Uma vez que a restauração foi usinada e experimentada na boca do paciente, a vitrocerâmica de metassilicato de lítio é transformada na vitrocerâmica de dissilicato de lítio por meio de tratamento térmico em aproximadamente 840-850 °C. Numerosos estudos clínicos provaram a confiabilidade e o desempenho clínico do dissilicato de lítio processado pela tecnologia de injeção (prensagem a quente) (SORENSEN; SULTAN; CONDON, 1999; THOMPSON; REKOW, 2008; ANUSAVICE; ESQUIVEL-USPSHAW, 2009; GEHRT *et al.*, 2013; GÜB *et al.*, 2013) e CAD/CAM (REICH *et al.*, 2010, 2014; KERN; SASSE; WOLFART, 2012; REICH; SCHIERZ, 2013).

Como já foi visto, Stookey (1959) descobriu o mecanismo de nucleação e cristalização controlada de vidros e desenvolveu um produto final que foi caracterizado por melhores propriedades mecânicas que o vidro-base. Além disso, Deubener, Brükner e Sternitzke (1993) descobriram inicialmente uma fase precursora não-estequiométrica metaestável com reação de estado sólido não estacionária durante a nucleação e cristalização.

Estendendo o sistema binário, Headley e Loehmann (1984) promoveram a cristalização no volume por pequenas adições de  $\text{P}_2\text{O}_5$  num vidro-base  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ . Este vidro foi tratado termicamente a 1000 °C-20 min e foi formado  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Durante o tratamento térmico subsequente, a 650 °C/15 min, foram precipitados o metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) e a 820 °C/20 min o dissilicato de lítio e a cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ) na matriz vítrea. Os autores concluíram que a nucleação do metassilicato de lítio, dissilicato de lítio e cristobalita foram catalisadas pelo mecanismo de nucleação heterogênea com o princípio epitaxial. McMillan, Phillips e Partridge (1966), Simmons, Uhlmann e Beall (1982), bem como Ray e Day (1990) estudaram a taxa de nucleação de um vidro contendo  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

A vitrocerâmica comercial IPS e.max<sup>®</sup> CAD é disponibilizada em blocos com a fase precursora de metassilicato de lítio parcialmente cristalizada, com pigmentação azulada. O uso de um tratamento térmico de um ou dois estágios (dependendo do forno utilizado), resulta em cristais alongados de dissilicato de lítio na forma de plaquetas com tamanho médio de 2 µm de comprimento, orientados aleatoriamente, distribuídos de forma homogênea, numa fase vítrea residual de aproximadamente 30% em volume. Esta vitrocerâmica apresenta uma microestrutura interligada, composta por cristais de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  orientados aleatoriamente, com o eixo *c* entre 1-2 µm, revelados pela dissolução parcial do vidro de dissilicato de lítio circundante (BELLI *et al.*, 2017). A fase  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  presente nos blocos pré-cristalizados desaparece, dando lugar completamente a uma fase majoritária de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , uma fração restante de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  e vidro residual.

Os blocos estão disponíveis nas tonalidades A-D e “alvejado”, bem como em 3 translúcências (uma das quais é de opacidade média) e são fornecidos num estado pré-cristalizado, chamado de estado azul. A cerâmica azul contém núcleos de metassilicato e dissilicato de lítio, e exibe uma resistência à flexão de  $130\pm 30$  MPa. Neste estado, o bloco pode ser facilmente usinado, após o qual a restauração é recristalizada num forno de infraestruturas cerâmicas a  $840-850$  °C sob vácuo durante 20-25 minutos. Durante este tratamento térmico, o metassilicato de lítio é dissolvido, o dissilicato de lítio se cristaliza e a cerâmica é esmaltada ao mesmo tempo. O bloco também muda de azul para a tonalidade e translucidez escolhida. Neste estado, a cerâmica contém 70% em volume de cristais de aproximadamente  $1,5$   $\mu\text{m}$  de tamanho e a resistência aumenta para 360 MPa (CULP; McLAREN, 2010). Estudos de laboratório mostraram que coroas dentárias totalmente anatômicas produzidas com IPS e.max<sup>®</sup> CAD podem ser resistentes à fadiga em cargas cíclicas (GUESS, 2010) e que a carga de fratura é significativamente maior que a do ProCAD<sup>®</sup> e Empress<sup>®</sup> CAD (ASAI, 2010). O material foi recomendado para uso na fabricação de *inlays*, *onlays*, facetas, coroas anteriores e posteriores e coroas suportadas por implante (TYSOWSKY, 2009).

### **3.2.10 Composição e mecanismos de cristalização do metassilicato de lítio e do dissilicato de lítio odontológico**

Na composição química das vitrocerâmicas de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  são introduzidos vários óxidos para desenvolver propriedades específicas de interesse odontológico. Fernandes *et al.* (2008) descobriram que a adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$  poderia melhorar a estabilidade química, densificação e resistência mecânica. O  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{P}_2\text{O}_5$  são utilizados como agentes nucleantes eficientes, contribuindo para uma microestrutura interligada de cristais finos nas vitrocerâmicas, que pode levar a uma alta resistência mecânica pela ativação de mecanismos de tenacificação por deflexão de trincas (CLAUSBRUCH, 2000; KHATER; IDRIS, 2007).

No caso do tratamento térmico, a cristalização nos vidros multicomponentes ocorre em dois estágios de tratamento térmico (HÖLAND *et al.*, 2006): no primeiro o metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) é cristalizado no vidro e no segundo se transforma em dissilicato de lítio, acredita-se que esta transformação siga a reação de estado sólido:  $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (GOHARIAN *et al.*, 2010). O tratamento térmico em ambos os estágios tem uma influência significativa na precipitação cristalina final, nas espécies cristalinas e no teor. Borom, Turkalo e Doremus (1975) estudaram o efeito das diferentes rotas de aquecimento na microestrutura



do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  e verificaram que o teor de dissilicato de lítio e o tamanho do cristal permaneciam constantes com o aumento do tempo. Zheng *et al.* (2008) estudaram tratamentos com um estágio e dois estágios no vidro  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  e descobriram que o tratamento com dois estágios era favorável ao crescimento de cristais de dissilicato de lítio estáveis. Burgner *et al.* (2000) aqueceram o vidro  $34,5\text{Li}_2\text{O-65,6SiO}_2$  (% em mol) por mais de 100 horas e verificaram que a fase metassilicato de lítio não persistia em longos tempos no vidro de dissilicato de lítio.

O mecanismo de nucleação e a formação das fases cristalinas, tanto no sistema binário  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  (JAMES, 1985), como nos vidros multi-componentes de dissilicato de lítio (ZANOTTO; JAMES, 1985), após tratamento térmico, foram extensivamente investigados. No sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  binário, uma ou mais fases metaestáveis se formam antes do dissilicato de lítio (ZANOTTO, 1997; IQBAL *et al.*, 1998; BURGNER *et al.*, 2000). Enquanto que para os vidros multi-componentes de dissilicato de lítio, a formação da fase cristalina é mais complicada e em grande parte afetada pelos aditivos adicionados aos vidros (VON CLAUSBRUCH *et al.*, 2000; RIELLO *et al.*, 2001; KHATER; IDRIS, 2007).

Um processo de cristalização comum sugerido na literatura é o seguinte: primeiro o metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) cristaliza no vidro e então reage com o  $\text{SiO}_2$  para formar o dissilicato de lítio, basicamente a reação de estado  $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  numa temperatura mais alta, conforme apresentado anteriormente. No caso dos vidros dopados com  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Headley e Loehman (1984) verificaram que as fases de silicato apresentaram crescimento epitaxial em núcleos de fosfato de lítio,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , cristalizados, mas os resultados de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) obtidos por Bischoff, Eckert e Apel (2011) negaram o modelo de crescimento epitaxial, e em vez disso sugeriram que a nucleação do metassilicato de lítio e dissilicato de lítio são ambas iniciadas no contorno das fases, entre as espécies de fosfato amorfo e a matriz vítrea. Entretanto, mais detalhes sobre a relação entre o metassilicato de lítio e o dissilicato de lítio, e como a microestrutura foi afetada pela transformação de fase cristalina, não foram revelados por estes pesquisadores.

### 3.2.11 Metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ )

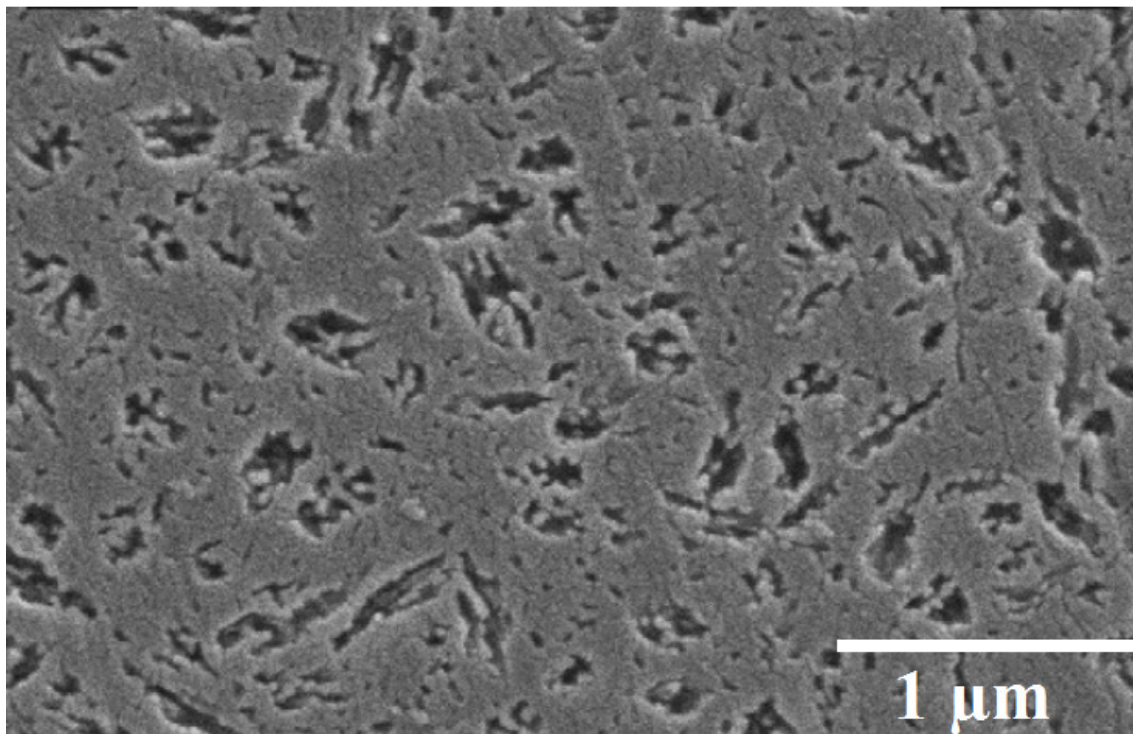
As energias de ativação efetivas das formações do  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  ( $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ ) ( $381 \pm 8,20$  kJ/mol) e do  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ( $\text{Li}_2\text{O-2SiO}_2$ ) ( $667 \pm 29,0$  kJ/mol) (LIEN *et al.*, 2015), são as barreiras mínimas de energia que devem ser superadas para que a nucleação e cristalização do metassilicato de lítio e dissilicato de lítio dentro de um bloco de IPS e.max<sup>®</sup> CAD ocorra.

Nos vidros do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$  com a composição do dissilicato não-estequiométrico, o  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e o  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  cristalizam a temperaturas acima de  $520\text{ }^\circ\text{C}$ , formando fases cristalinas preliminares coexistentes. Os cristais de dissilicato de lítio estão inicialmente na faixa nanométrica (Figura 3.7). O crescimento agúdo do  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  só se estabelece acima de  $780\text{ }^\circ\text{C}$  (HÖLAND *et al.*, 2006).

Quando a cristalização do metassilicato ocorre a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , mais metassilicato se cristaliza. Isto também é visível na reação de cristalização do dissilicato a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Vidros com elevado teor de metassilicato após o primeiro estágio de cristalização, possuem mais dissilicato após o segundo estágio de cristalização.

Imagens de MEV (Figura 3.6), após estágio de cristalização a  $650\text{ }^\circ\text{C}/20$  minutos, mostraram uma fase principal de metassilicato e uma matriz nanocristalina de dissilicato.

Figura 3.6 - Micrografia de um vidro do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  após tratamento térmico de  $650\text{ }^\circ\text{C}/20$  min. Microestrutura do metassilicato de lítio e matriz nanocristalina de dissilicato de lítio. Polido, atacado com vapor de HF 30% por 10 segundos.



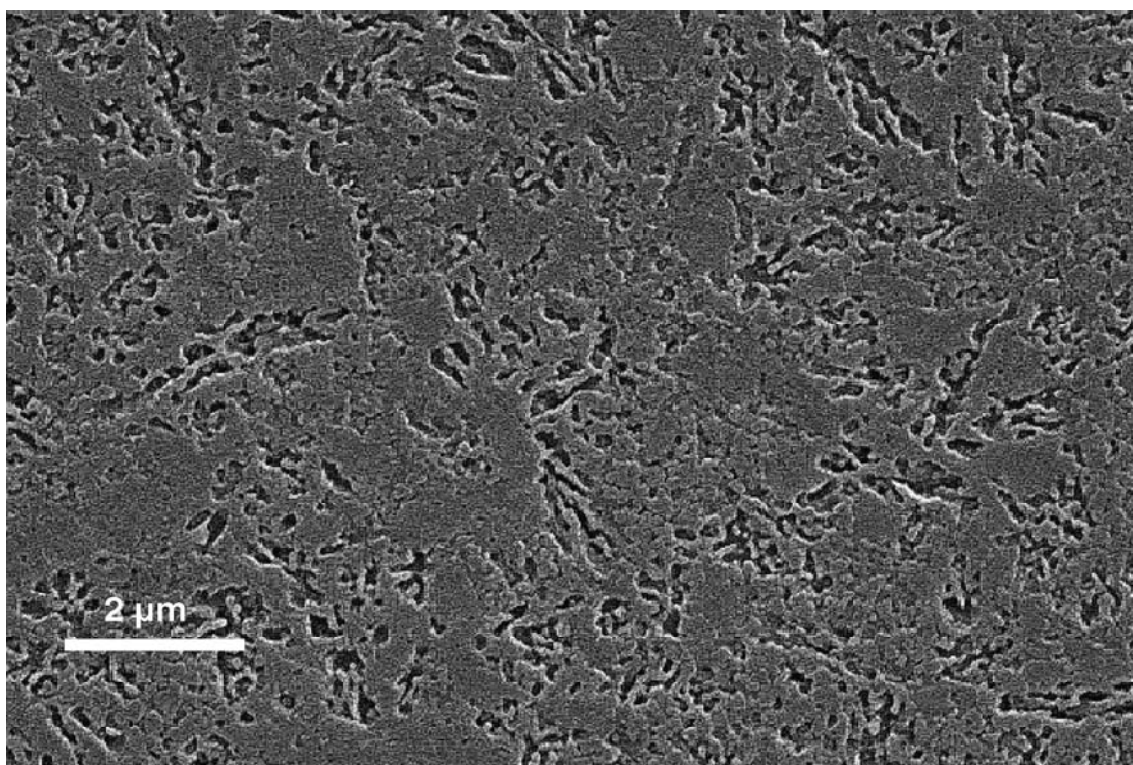
Fonte: Apel *et al.*, (2007).

A Figura 3.7 apresenta áreas de metassilicato de lítio (áreas atacadas), cristais de dissilicato de lítio e cristobalita numa matriz vítrea, após tratamento térmico de um vidro do

sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  a  $780\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h. Um grande número de cristais de dissilicato de lítio são evidentes com um tamanho muito pequeno de  $0,3\text{-}0,8\text{ }\mu\text{m}$ .

Como o metassilicato de lítio pode ser mais facilmente dissolvido em HF do que a matriz vítrea de silicato, a morfologia dendrítica pode ser atribuída à dissolução dos cristais de metassilicato de lítio. Quando aquecidos a  $830\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 minutos, os cristais de metassilicato de lítio decompõem-se e transformam-se em cristais de dissilicato de lítio.

Figura 3.7 - Micrografia da vitrocerâmica do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ , aquecida a  $780\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h (superfície polida, atacada com vapor de HF 40% por 10 segundos, com deposição de Au). As áreas atacadas mostraram cristais de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  e a cristobalita também foi precipitada (determinada por DRX).



Fonte: Höland *et al.*, (2006).

### 3.2.12 Cristalização em dois estágios e efeitos na microestrutura

No vidro de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ , a formação da fase cristalina é submetida a um processo de dois estágios, amplamente afetados pelos aditivos dos vidros. Em temperaturas baixas, inferiores a  $780\text{ }^\circ\text{C}$ , a fase principal é o metassilicato de lítio, enquanto que a uma temperatura relativamente mais elevada o

dissilicato de lítio é a fase dominante. Cristais de dissilicato de lítio com diferentes morfologias são obtidos a partir da decomposição do metassilicato de lítio. Isso significa que o processo de cristalização e crescimento do metassilicato de lítio determinará as propriedades da vitrocerâmica afetando a microestrutura dos cristais de dissilicato de lítio (ZHANG *et al.*, 2014).

O processo de cristalização do IPS e.max<sup>®</sup> CAD começa com a condensação e crescimento de núcleos dentro da matriz vítrea. Quando a temperatura é gradualmente aumentada de 530 para 590 °C, o metassilicato de lítio continua a ser a fase predominante sem nenhum novo tipo de precipitado cristalino. Outros estudos relataram a presença de uma mistura de metassilicato de lítio e ortofosfato de lítio numa faixa de temperatura de 500-560 °C, onde as precipitações de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  atuam como as primeiras nanopartículas ou sítios de cristalização antes do surgimento do dissilicato de lítio (HÖLAND *et al.*, 2006; HEADLEY; LOEHMAN, 1984).

Headley e Loehman (1984) mostraram que o sucesso do crescimento cristalino do dissilicato de lítio foi fortemente influenciado pela capacidade epitaxial dos núcleos de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , cuja montagem foi construída por acúmulo, com a aglomeração de agentes nucleantes como o  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ , e  $\text{ZrO}_2$  em conjunto com a condição de aquecimento apropriada.

Finalmente, foi observado uma estrutura estável do dissilicato de lítio ao longo do intervalo de 750-840 °C, enquanto o metassilicato de lítio é consumido. Geralmente, o crescimento relativamente rápido do dissilicato de lítio ocorre apenas quando a formação máxima do metassilicato de lítio termina (HÖLAND *et al.*, 2006). É necessário menos energia térmica em favor do crescimento dos cristais de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , enquanto uma quantidade maior de energia térmica é necessária para superar a energia de ativação abrupta da reação vítrea/cristalina, de modo que o crescimento do  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  possa ocorrer.

Em estudo sobre a formação das fases cristalinas nas vitrocerâmicas de dissilicato de lítio, Höland *et al.* (2006) afirmam que adições de  $\text{P}_2\text{O}_5$  permitiram o controle da cristalização no volume. A nucleação foi catalisada por fases na escala nanométrica de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , visualizadas por MEV de alta resolução. O  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  muito provavelmente reage como catalisador heterogêneo, agindo epitaxialmente, tanto nos cristais de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  como nos de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Este mecanismo demonstrou que após a nucleação do metassilicato de lítio e do dissilicato de lítio, esta última fase cresce como nanocristais aglomerados, porém permanece em uma quantidade relativamente pequena. Em contraste, o metassilicato de lítio cresce rapidamente e decompõe-se a 780-820 °C resultando num aumento agudo da fase dissilicato de lítio. Este foi o resultado de uma reação de estado sólido com fase vítrea rica em  $\text{SiO}_2$ .

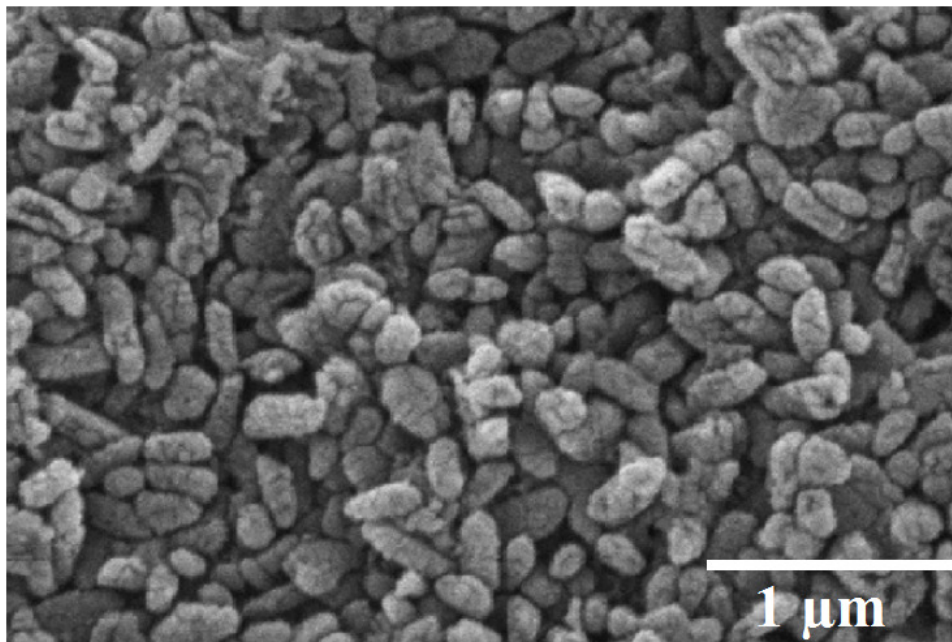
Numa reação paralela, a cristobalita foi formada como uma fase preliminar. As vitrocerâmicas de dissilicato de lítio derivadas do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ , com microestrutura cristalina altamente interligada, demonstram propriedades como resistência à flexão de  $726 \pm 63$  MPa, registrada em ensaios de flexão biaxial, combinado com um efeito translúcido.

Como mostrado num estudo separado (HÖLAND; BEALL, 2002), a nucleação, a formação de fases cristalinas e a reação em estado sólido é caracterizada pela nucleação heterogênea do  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  no  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . As fases primárias são  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , que por sua vez crescem com graus diferentes. Uma alta intensidade de precipitação de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  é determinada a  $850^\circ\text{C}$ .

A temperaturas acima de  $520^\circ\text{C}$ , inicia-se a cristalização do metassilicato de lítio,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , que atinge seu máximo a  $750^\circ\text{C}$  e dissolve-se acima de  $780^\circ\text{C}$ . É acompanhada pela cristalização do dissilicato de lítio formado primariamente. O teor de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  permanece muito baixo até uma temperatura de aproximadamente  $750^\circ\text{C}$ . Depois disso o crescimento agudo do dissilicato de lítio começa, e atinge na faixa de temperatura de  $800\text{-}900^\circ\text{C}$ , seu máximo (APEL *et al.*, 2007).

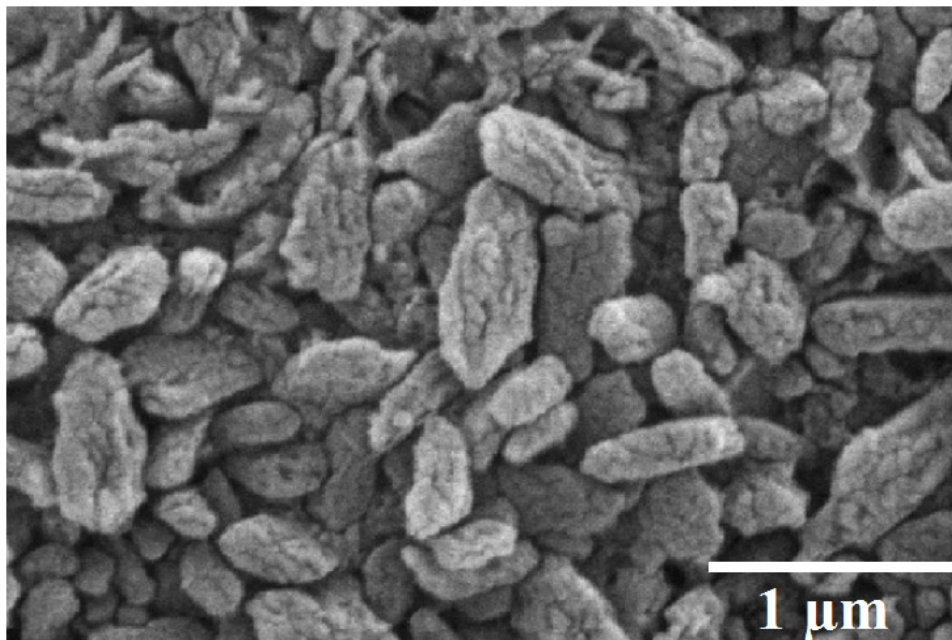
As Figuras 3.8 e 3.9 mostram a microestrutura dissilicato de lítio do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$  após cristalização a  $850^\circ\text{C}/10$  min. Os cristais longos de dissilicato resultam da maior temperatura de cristalização do metassilicato de  $700^\circ\text{C}$ . O teor cristalino é bastante elevado (aproximadamente 75% em volume) e a matriz residual de vidro, relativamente pequena (aproximadamente 25% em volume). Esta fase não é observada na microestrutura, pois foi eliminada no ataque ácido ao qual a superfície da amostra foi submetida.

Figura 3.8 - Micrografia do vidro do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$  após tratamento térmico de  $650\text{ }^\circ\text{C}/20\text{ min}$  e  $850\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}$ . Microestrutura do dissilicato de lítio, superfície de fratura, atacado com vapor de HF 30% por 30 segundos.



Fonte: Apel *et al.*, (2007).

Figura 3.9 - Micrografia do vidro do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$  após tratamento térmico de  $700\text{ }^\circ\text{C}/20\text{ min}$  e  $850\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}$ . Microestrutura composta de cristais de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , dissilicato de lítio, fraturado, atacado com vapor de HF 30% por 30 segundos.

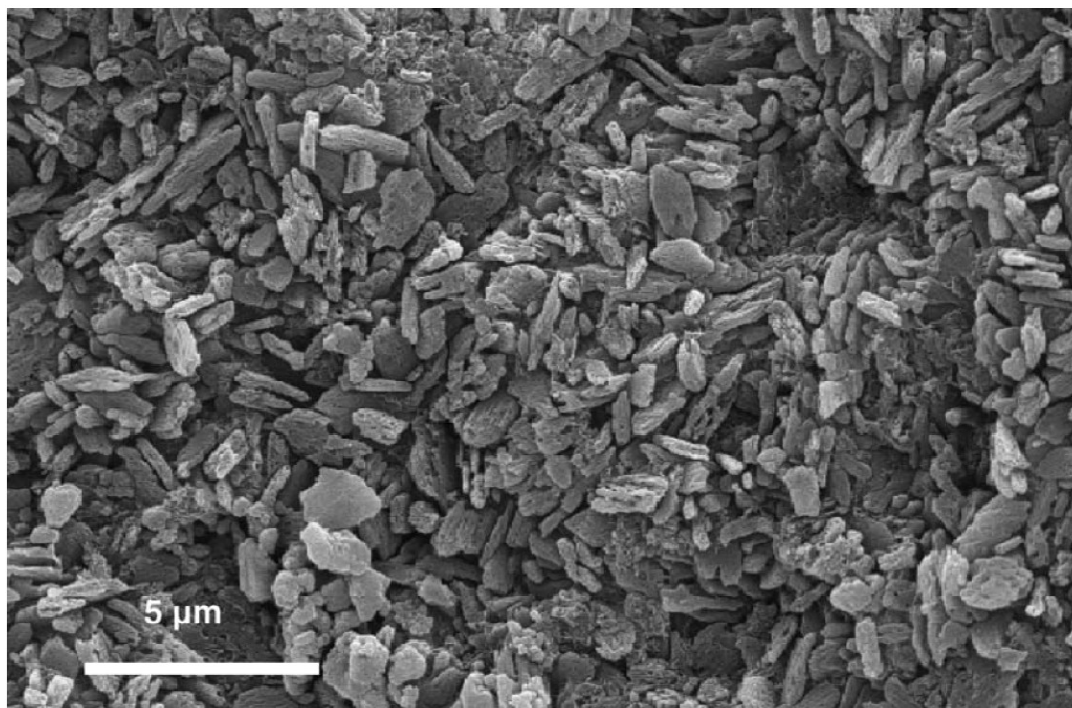


Fonte: Apel *et al.*, (2007).

A Figura 3.10 representa uma micrografia de um vidro do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ , preparado com um tratamento térmico de três estágios, isto é, tratamento térmico a  $520\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}$ ;  $740\text{ }^\circ\text{C}/20\text{ min}$  e  $850\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}$ . A transição da fase cristalina metassilicato de lítio para dissilicato de lítio foi completada. Portanto, o dissilicato de lítio representa a fase cristalina principal. O  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  é a fase residual. Os cristais de dissilicato de lítio com morfologia de plaquetas cresceram até  $2\text{ }\mu\text{m}$  em comprimento (Figura 3.10).

A morfologia da microestrutura da vitrocerâmica é significativa para as propriedades resultantes, entretanto, o grau particularmente elevado de ligações cruzadas dos cristais é que cria uma microestrutura interconectada, e favorece a deflexão de trincas durante o processo de fratura (HÖLAND *et al.*, 2006).

Figura 3.10 - Micrografia do vidro do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ , tratado termicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}$ ,  $740\text{ }^\circ\text{C}/20\text{ min}$ ,  $850\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}$  (superfície fraturada, atacada com vapor de HF 40% por 10 segundos, com deposição de Au). O  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  representa a fase cristalina principal com uma microestrutura interconectada de uma vitrocerâmica de alta resistência e translúcida.



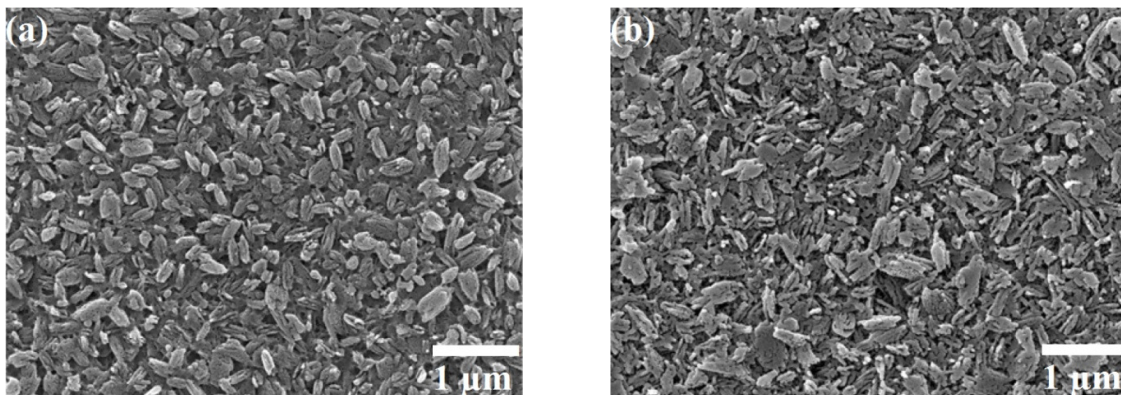
Fonte: Höland *et al.*, (2006).

Em estudo sobre os efeitos dos tratamentos térmicos num vidro de dissilicato de lítio do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ , Zhang *et al.* (2014) afirmaram que a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , o

metassilicato de lítio é predominante e não existe alteração significativa na composição cristalina até que o tempo de aquecimento atinja 72 horas, quando surge um pouco de sílica cristalina (cristobalita) e dissilicato de lítio. O metassilicato de lítio desaparece completamente e o dissilicato de lítio é formado, atuando como fase cristalina principal após tratamento térmico a 830 °C durante 3 horas. Existem pequenas quantidades de SiO<sub>2</sub> como fase residual.

O comprimento médio dos cristais de metassilicato de lítio aumenta continuamente até atingir 12,39 µm quando tratado térmicamente a 650 °C-48 h e diminui para 7,56 µm quando tratado térmicamente a 650 °C-72 h, enquanto o tamanho do dissilicato de lítio mostra uma tendência oposta, diminuindo ligeiramente de 0,43 µm quando tratado térmicamente a 650 °C-3 h e 830 °C-3 h (Figura 3.11a) para apenas 0,32 µm quando tratado térmicamente a 650 °C-48 h e 830 °C-3 h e aumenta novamente para 0,39 µm quando tratado térmicamente a 650 °C-72 h e 830 °C-3 h (Figura 3.11b). Isto é, quanto maiores cristais de metassilicato de lítio formados a 650 °C, menores os cristais de dissilicato de lítio formados a 830 °C.

Figura 3.11 - Micrografias de uma vitrocerâmica de dissilicato de lítio, superfícies atacadas com HF 5% em volume durante 15 segundos e metalizadas (a) 650 °C-3 h e 830 °C-3 h e (b) 650 °C-72 h e 830 °C-3 h.



Fonte: (a)-(b) Zhang *et al.*, (2014).

De uma forma geral, a microestrutura do dissilicato de lítio comercial (IPS e.max<sup>®</sup> CAD) é claramente observada como cristais tipo placas (Figura 3.12), e suas orientações são aleatórias, fazendo com que as propriedades globais do volume se comportem de maneira isotrópica.



Figura 3.12 - Micrografias da vitrocerâmica de dissilicato de lítio IPS e.max<sup>®</sup> CAD do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2\text{-ZnO-K}_2\text{O}$ , (a) 90 °C/min até 750 °C e 30 °C/min até 840 °C por 7 min, (b) 90 °C/min até 820 °C e 30 °C/min até 840 °C por 7 min (ciclo recomendado pelo fabricante) e (c) 90 °C/min até 820 °C e 30 °C/min até 840 °C por 14 min.



Fonte: (a)-(c) Lien *et al.*, (2015).

### 3.2.13 Importância dos aditivos na composição química e nas propriedades do dissilicato de lítio

Como já foi apresentado, os vidros de dissilicato de lítio têm sido extensivamente estudados (IQBAL *et al.*, 1999; VON CLAUSBRUCH *et al.*, 2000; HÖLAND *et al.*, 2006; WEN; ZHENG; SONG, 2007; ZHENG; WEN; SONG, 2008) e aplicados clinicamente em restaurações odontológicas. As propriedades físicas e mecânicas desejadas podem ser alcançadas através de um procedimento de tratamento térmico controlado. O processo térmico controla a formação e transformação de fase, a microestrutura e a cristalinidade, e dessa forma, as propriedades da vitrocerâmica. No desenvolvimento de vidros multicomponentes de dissilicato de lítio, o pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) é um aditivo comum para promover a cristalização num grande intervalo de vidros, por exemplo os sistemas  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O-MgO-SiO}_2$  e  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Desde sua descoberta, tem ocorrido um grande número de investigações sobre como o  $\text{P}_2\text{O}_5$  afeta os processos de nucleação e cristalização no vidro (HARPER; JAMES; MCMILLAN, 1970; HAMMETTER; LOEHMAN, 1987; JAMES *et al.*, 1997; IQBAL *et al.*, 1999; VON CLAUSBRUCH *et al.*, 2000; HÖLAND *et al.*, 2006; ZHENG; WEN; SONG, 2008; BISCHOFF *et al.*, 2011). Uma hipótese aceita é que o  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ou  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , promovem separação de fases nos vidros de  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  (IQBAL *et al.*, 1999). Conforme descrito por Wen, Zheng e Song (2007) e Zheng, Wen e Song (2008), esses vidros, na maioria dos casos, contém ainda outros óxidos, tais como ZnO ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Em estudo sobre a influência da  $\text{ZrO}_2$  na cristalização e propriedades da vitrocerâmica de dissilicato de lítio do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ , Apel *et al.* (2007) afirmam que

a zircônia influencia a cristalização do  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , dificultando o crescimento do cristal. Com o aumento do teor de  $\text{ZrO}_2$ , os cristais de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  se tornam menores. Com o aumento da temperatura de cristalização, o crescimento dos cristais de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  pode ser melhorado (Figura 3.9). Os autores observaram que a translucidez da vitrocerâmica é ajustada pela adição de  $\text{ZrO}_2$ .

### 3.2.14 Reações de formação

#### 3.2.14.1 Dissilicato de lítio - $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

O mecanismo de reações dos pós utilizados para a síntese da vitrocerâmica de dissilicato de lítio, é complexo (HÖLAND; BEALL, 2002; JACQUIN; TOMOZAWA, 1995). Em vitrocerâmicas contendo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a cristalização predominante do  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ocorre a partir do metassilicato de lítio precursor ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ). Na composição vítrea sem a adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 63,2 (% em mol) de  $\text{SiO}_2$ , 29,1 de  $\text{Li}_2\text{O}$ , 2,9 de  $\text{K}_2\text{O}$ , 3,3 de  $\text{ZnO}$  e 1,5 de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , tanto o metassilicato de lítio como o dissilicato de lítio, formam-se como fases cristalinas primárias a cerca de 600 °C (VON CLAUSBRUCH *et al.*, 2000). O crescimento do dissilicato de lítio aumenta em 680 °C, devido à reação de estado sólido descrita na reação 3.7:



As características de usinabilidade do metassilicato de lítio motivaram a produção de vitrocerâmicas no intervalo de composição de 64-73 (% em peso) de  $\text{SiO}_2$ , 13-17 de  $\text{Li}_2\text{O}$ , 0,5-5 de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2-5 de  $\text{K}_2\text{O}$  e 2-5 de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , para processamento via *CAD/CAM*, onde a usinagem é aplicada no estágio inicial de produção, quando a cristalização do metassilicato de lítio é predominante. Um novo tratamento térmico provoca a cristalização do dissilicato de lítio, de acordo com a reação 3.7, resultando em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio de alta resistência (HÖLAND *et al.*, 2007a; TULYAGANOV *et al.*, 2009).

Enquanto Ray e Day (1990) estabeleceram o máximo de nucleação do sistema binário  $\text{SiO}_2$ - $\text{Li}_2\text{O}$  em aproximadamente 450 °C, Höland *et al.* (2006) encontraram um máximo numa faixa mais ampla e elevada (500-540 °C) para vitrocerâmicas do sistema  $\text{SiO}_2$ - $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ . Conforme já foi visto, a formação da fase preliminar em vidros de dissilicato de lítio com vários componentes é decisiva para o processo de crescimento dos cristais da fase cristalina principal de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . O metassilicato de lítio, assim como a cristobalita, são

determinantes como fases cristalinas preliminares para o surgimento do  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  na forma de cristais alongados.

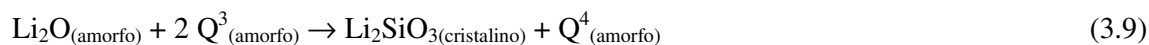
Descobertas (HÖLAND *et al.*, 2006) mostram que as reações de estado sólido mais significativas para a formação controlada de cristais de dissilicato de lítio não ocorrem durante o processo de crescimento a altas temperaturas de 850 °C (a temperatura inicialmente assumida para a maior taxa de crescimento de cristais). Em vez disso, o controle da formação da fase preliminar encontra-se no intervalo de temperaturas de nucleação, e mais ainda no processo de maximização de formação do metassilicato de lítio. Com base nesta reação de estado sólido de formação de metassilicato de lítio de alto teor, ocorre a transição para um crescimento elevado de dissilicato de lítio.

A fase  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  é distribuída quase uniformemente por todo o volume da vitrocerâmica e, portanto, é possível a nucleação do metassilicato de lítio,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . Mas com base no contato muito próximo entre as fases de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  e os aglomerados de nanocristais de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , também é possível a nucleação de cristais de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  por  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .

Após a nucleação, os cristais de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  crescem na forma de nanocristais, aglomerados, mas permanecem numa quantidade relativamente pequena. Por outro lado, o metassilicato de lítio cresce rapidamente e decompõe-se completamente a 820 °C acarretando num aumento considerável da fase de dissilicato de lítio,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Isto pode ser resultado de uma reação de estado sólido com a fase vítrea rica em  $\text{SiO}_2$ . Numa reação paralela, a cristobalita é formada como uma fase preliminar (HÖLAND *et al.*, 2006).

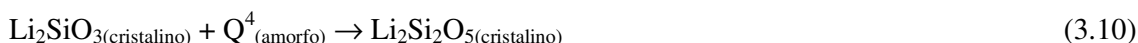
A evolução das fases cristalinas na vitrocerâmica IPS e.max<sup>®</sup> CAD segue as descrições de Höland *et al.* (2006) para sistemas vítreos multicomponentes de dissilicato de lítio contendo  $\text{P}_2\text{O}_5$  como agente nucleante, e cristalização controlada no volume, do  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

O metassilicato de lítio, a fase predominante nos blocos pré-cristalizados, possui menor energia de ativação e se forma a temperaturas mais baixas (550-750 °C), seguindo as reações 3.8 e 3.9:



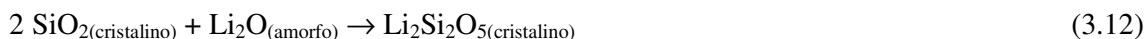
e serve para fortalecer parcialmente os blocos para usinagem, e como precursor para a futura cristalização dos cristais de dissilicato de lítio.

As fases encontradas no IPS e.max<sup>®</sup> CAD pré-cristalizado e cristalizado concordam bem com os difratogramas observados por Lien *et al.* (2015) em diferentes intervalos de temperatura, nos quais o metassilicato de lítio se dissolve completamente acima de 780 °C, e o dissilicato de lítio se cristaliza até 840 °C. A ausência de Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no IPS e.max<sup>®</sup> CAD pré-cristalizado aponta para um tratamento térmico abaixo de 730 °C, temperatura onde a transformação Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> → Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> começa (HÖLAND *et al.*, 2006; LIEN *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2014), conforme a reação 3.10:



levando ao desaparecimento dos picos de difração do metassilicato de lítio após o tratamento térmico final de cristalização.

A cristobalita, encontrada por Lien *et al.* (2015) após o tratamento térmico de cristalização do IPS e.max<sup>®</sup> CAD, fornece um mecanismo adicional para a precipitação do Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para composições com mais de 3% em mol de agente nucleante P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (WEN; ZHENG; SONG, 2007). O consumo total da cristobalita pode ocorrer de acordo com a reação 3.11. Além disso, a fase cristalina cristobalita, não só atua como um formador de Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (reação 3.12), como também consome os cristais precipitados de Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> para formar cristais de Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (reação 3.11), criando duas fontes de dissilicato de lítio (GOHARIAN *et al.*, 2010).

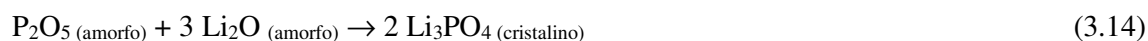


#### 3.2.14.2 Ortofosfato de lítio - Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

O ortofosfato de lítio cristaliza rapidamente em vidros de dissilicato de lítio contendo o agente nucleante P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em temperaturas tão baixas como 476 °C, conforme estudos de Iqbal *et al.* (1999):



O  $P_2O_5$  é um agente nucleante eficaz no sistema  $SiO_2$ - $Li_2O$ . Como foi indicado na literatura, o vidro do sistema  $SiO_2$ - $Li_2O$  puro não tem tendência para a separação de fases amorfas, mas com pequenas adições de  $P_2O_5$ , ocorrerá a separação de fases (WEN; ZHENG; SONG, 2007; HÖLAND *et al.*, 2006; JAMES, 1970, 1989; MATUSITA; TASHIRO, 1973; VOGEL, 1971). Assim, as fases ricas em Li e Si podem formar-se, e o  $P_2O_5$  pode reagir com  $Li_2O$  em regiões ricas em Li para formar os núcleos de cristais de  $Li_3PO_4$  que atuam como sítios de nucleação (WEN, ZHENG, SONG, 2007) conforme a reação 3.14.



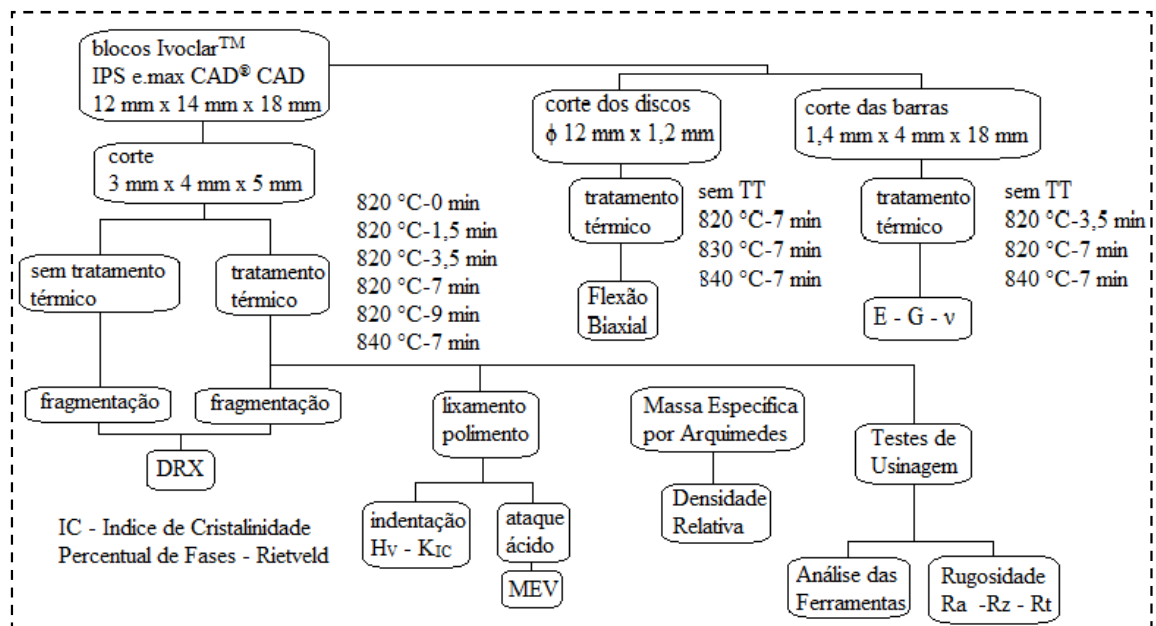
Conforme descrito na literatura (WEN; ZHENG; SONG, 2007; HÖLAND *et al.*, 2006; KISSINGER, 1956; AUGIS, 1978; JAMES, 1989), no início, o  $Li_2SiO_3$  precipita-se nos núcleos de cristais de  $Li_3PO_4$  nas regiões ricas em Li, e o crescimento do  $Li_2Si_2O_5$  ocorre à custa do consumo de  $Li_2SiO_3$ , conforme a reação 3.15.



## 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção são apresentados os procedimentos experimentais adotados para a realização deste trabalho. A Figura 4.1 apresenta o diagrama representativo das atividades desenvolvidas neste trabalho.

Figura 4.1 - Diagrama representativo das atividades desenvolvidas no trabalho.



Fonte: Autor.

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Bloco de metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ )

Para a realização deste trabalho, foi utilizado como material a ser investigado, o metassilicato de lítio comercial na forma de bloco (Figura 4.2), com dimensões de 12 mm x 14 mm x 18 mm, comercialmente denominado de IPS e.max<sup>®</sup> CAD LT BL3/C14. Este material é fabricado pela empresa Ivoclar Vivadent<sup>™</sup> (Liechtenstein), e é utilizado na fabricação de próteses fixas ou móveis, via usinagem CAD/CAM. Conforme informações disponibilizadas pelo fabricante, os blocos são constituídos por quartzo, óxido de lítio, óxido de fósforo, óxido de alumínio e óxido de potássio, entre outros.

Os blocos IPS e.max<sup>®</sup> CAD são inicialmente fundidos numa só peça na forma de blocos de vidro transparente. O processo de cristalização parcial leva à formação de cristais de metasilicato de lítio,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , que são responsáveis pelas propriedades de processamento favoráveis do material (boa usinabilidade), resistência razoável para o processo de usinagem e alta estabilidade.

Figura 4.2 - Bloco da vitrocerâmica IPS e.max<sup>®</sup> CAD para tecnologia CAD/CAM utilizados neste trabalho.



Fonte: Ivoclar Vivadent, (2005).

A cor apresentada por estes blocos vitrocerâmicos é devido aos íons de coloração polivalentes, que exibem um estado de oxidação diferente na fase cristalina intermediária em relação ao estado totalmente cristalizado. A maioria dos blocos são “azuis/roxos” no estado parcialmente cristalizado, e a cor e a opacidade referente aos dentes naturais é alcançada com tratamento térmico de cristalização.

Tabela 4.1 - Composição química da vitrocerâmica IPS e.max<sup>®</sup> CAD segundo informações do fabricante.

Composição padrão	(% em peso)
$\text{SiO}_2$	57-80
$\text{Li}_2\text{O}$	11-19
$\text{K}_2\text{O}$	0-13
$\text{P}_2\text{O}_5$	0-11
$\text{ZrO}_2$	0-8
$\text{ZnO}$	0-8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0-5
$\text{MgO}$	0-5
Óxidos corantes	0-8

Fonte: Ivoclar Vivadent, (2005).

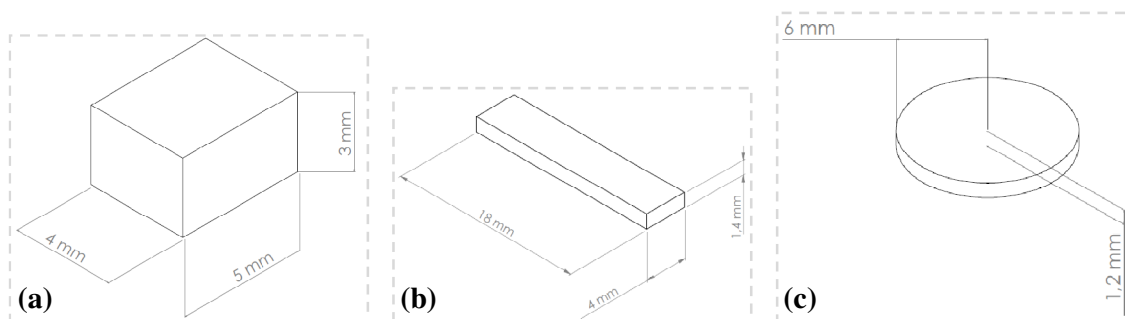
## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Cortes dos corpos de prova

Para a realização dos tratamentos térmicos e caracterizações, as amostras foram cortadas na forma de blocos retangulares, barras e discos (Figura 4.3). Os cortes foram realizados em uma máquina de corte de precisão, da marca Buehler<sup>TM</sup>, modelo IsoMet<sup>®</sup> 1000 (Figura 4.4), com disco diamantado, utilizando rotação entre 200 e 250 rpm com o uso de fluido refrigerante.

Para a obtenção dos corpos de prova na forma de discos (Figura 4.3c), os blocos da vitrocerâmica IPS e.max<sup>®</sup> CAD foram transformados em cilindros ( $\phi 12$  mm x 18 mm) via torneamento e posteriormente cortados em fatias de 1,2 mm.

Figura 4.3 - Geometrias dos corpos de prova cortados para diferentes ensaios de caracterização. (a) 3 mm x 4 mm x 5 mm, DRX, MEV, dureza/tenacidade à fratura, (b) 1,4 mm x 4 mm x 18 mm, módulo de elasticidade/módulo de cisalhamento/coeficiente de Poisson e (c)  $\phi 12$  mm x 1,2 mm, resistência à flexão biaxial.



Fonte: Autor.

Após o processo de corte, as amostras retangulares de 1,4 mm x 4 mm x 18 mm (Figura 4.3b) e as amostras na forma de discos de  $\phi 12$  mm x 1,2 mm (Figura 4.3c) foram lixadas e polidas para atender as recomendações das normas dos ensaios utilizados para a obtenção das constantes elásticas e da resistência à flexão biaxial.



Figura 4.4 - Máquina de corte IsoMet® 1000, da marca Buehler™.



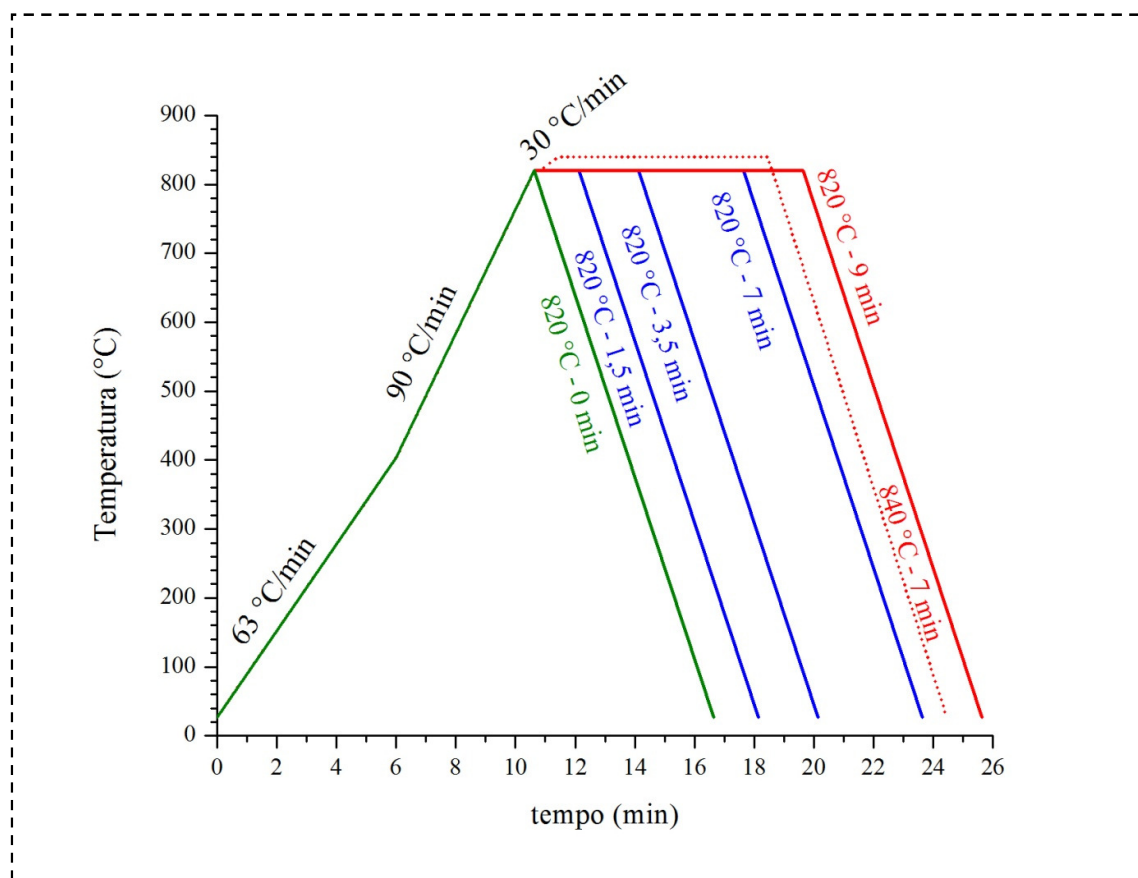
Fonte: Buehler, (2005).

#### 4.2.2 Tratamentos térmicos

Após o processo de cortes, as amostras foram tratadas termicamente, com o interesse de identificar as transformações de fases existentes no material. Foi utilizado como parâmetro inicial na escolha dos tratamentos térmicos, as indicações do fabricante do produto, além de estudos anteriores (SANTOS, 2013).

As curvas que representam os ciclos de tratamentos térmicos aplicados neste trabalho podem ser observadas na Figura 4.5.

Figura 4.5 - Curvas representativas dos diferentes ciclos de tratamentos térmicos aplicados nas amostras de metassilicato de lítio.



Fonte: Autor.

Todos os ciclos de tratamentos térmicos foram realizados em baixo vácuo (20 kPa), a partir da temperatura de 403 °C até a temperatura final de tratamento. O ciclo de aquecimento representado pela curva tracejada na Figura 4.5 atingiu a temperatura máxima de 840 °C e os demais 820 °C. Entre a temperatura ambiente e 403 °C, a taxa de aquecimento foi de 63 °C/min, entre 403 °C e 820 °C, a taxa foi de 90 °C/min e entre 820 °C e 840 °C, a taxa foi de 30 °C/min. Para a realização destes tratamentos térmicos foi empregado o forno modelo KotaPress® (Figura 4.6), da Kota™ Equipamentos, que faz uso de elevador e sistema de vácuo.

Figura 4.6 - Forno com elevador e sistema de vácuo, modelo KotaPress<sup>®</sup>, utilizado para a realização dos tratamento térmicos.

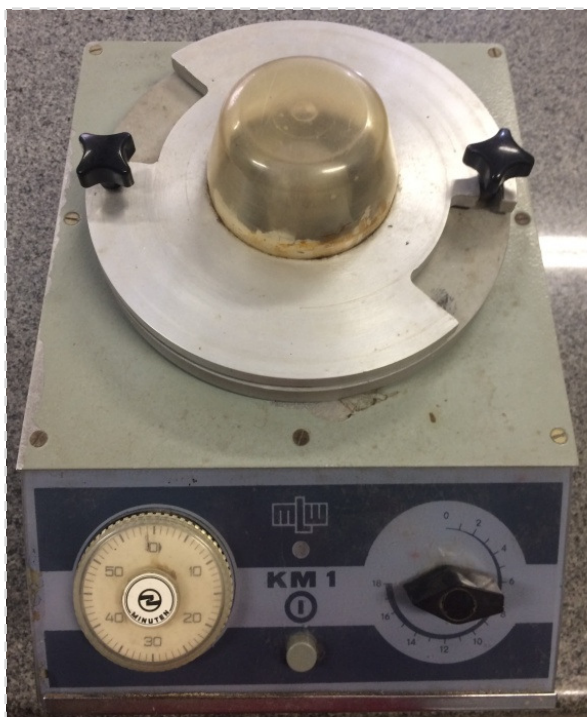


Fonte: Autor.

### 4.2.3 Fragmentação das amostras

As amostras sem tratamento térmico e as tratadas termicamente foram fragmentadas para adequação das mesmas ao uso da técnica de difração de raios X. Para a obtenção dos materiais na forma de pó foi utilizado o moinho vibratório de uma bola Minutem<sup>®</sup> - MLW-KM1 (Figura 4.7), o qual possui uma meia esfera côncava e uma bola, ambos de aço temperado, para o processo de moagem. Antes do processo de fragmentação, o moinho foi limpo com areia comum e álcool. Após a fragmentação, os pós foram peneirados para assegurar a mesma faixa granulométrica ( $< 32 \mu\text{m}$ ).

Figura 4.7 - Moinho vibratório de uma bola da Minutem<sup>®</sup> modelo MLW-KM1 utilizado na fragmentação das amostras.



Fonte: Autor.

#### 4.2.4 Análise de fases

Os ensaios de difração de raios X foram realizados para a identificação das fases presentes nas amostras. Para estes experimentos, as seguintes condições foram adotadas em um equipamento da marca Shimadzu<sup>TM</sup>, modelo XRD-6100<sup>®</sup> (Figura 4.8): tensão de 40 kV; corrente de 30 mA; utilizou-se um tubo de  $\text{CuK}_\alpha$  (cobre); com passo angular de  $0,02^\circ$  e 0,6 segundos de contagem por ponto; ângulo ( $2\theta$ ) variando de 10 a  $90^\circ$ .

Figura 4.8 - Difratorômetro de raios X, modelo XRD-6100<sup>®</sup> da Shimadzu<sup>TM</sup>.



Fonte: Autor.

Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente e as amostras estavam na forma de pó ( $< 32 \mu\text{m}$ ) compactado, com o volume de pó constante em todas as análises. Além disso, para eliminar os efeitos da variação de incidência de raios X nos resultados, a abertura do feixe foi padronizada.

As fases presentes nas amostras foram identificadas por comparação entre os difratogramas experimentais e a base de dados *ICDD (International Centre for Diffraction Data)* utilizando o software *Crystallographica Search-Match (Oxford Cryosystems)* (SIEGRIST, 1997).

#### 4.2.4.1 Índice de cristalinidade

Para avaliar o efeito na cristalização para as condições sem tratamento térmico, de tratamento térmico a  $820 \text{ }^\circ\text{C}$  por (0, 1,5, 3,5 7 e 9 min) e  $840 \text{ }^\circ\text{C}$ -7 min, a cristalinidade das amostras foi estimada e comparada. Para tanto foi tomado como base o método usado por

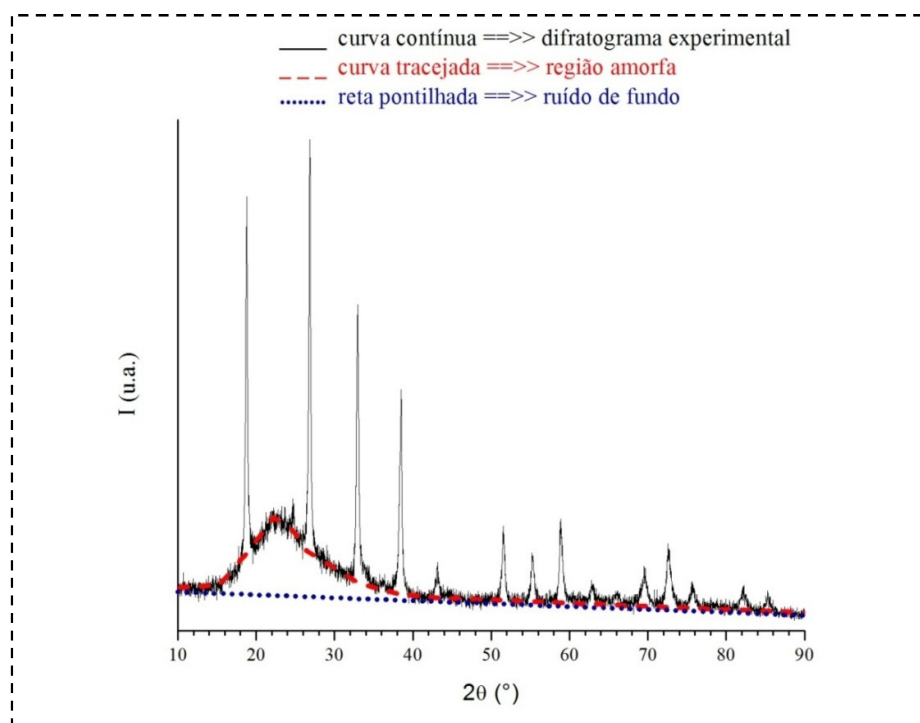
Krimm e Tobolsky (1951), no qual é possível quantificar a cristalinidade através da razão entre a área cristalina difratada ( $A_c$ ) e a área total difratada ( $A_T = \text{área cristalina} + \text{área amorfa}$ ), conforme a Equação 4.1:

$$IC = \left( \frac{A_c}{A_c + A_a} \right) \cdot 100 \quad (4.1)$$

Sendo  $IC$  o índice de cristalinidade (%),  $A_c$  é a área cristalina difratada e  $A_a$  é a área amorfa difratada.

A Figura 4.9 exemplifica o método utilizado por Krimm e Tobolsky (1951) para quantificação de fase cristalina ou índice de cristalinidade ( $IC$ ) em um material. A região delimitada pela linha pontilhada e a linha do difratograma da vitrocerâmica (linha contínua), corresponde à área total difratada, que é a soma da área cristalina difratada ( $A_c$ ) mais a área amorfa difratada ( $A_a$ ). Para determinar apenas a área cristalina difratada, delimita-se a região entre a linha tracejada e a linha do difratograma (linha contínua). Para o cálculo das áreas, foi utilizado o software Origin<sup>®</sup>, da OriginLab<sup>™</sup> Corporation.

Figura 4.9 - Difratograma representativo do método usado por Krimm e Tobolsky (1951).



Fonte: Autor.

Neste ponto, é necessário fazer uma ressalva, sabe-se que o método usado por Krimm e Tobolsky (1951) não permite uma quantificação absoluta. Para tal seria necessário recorrer a outros métodos, por exemplo, ao uso de padrões internos e à combinação de técnicas químicas e microscópicas, mas devido à complexidade do sistema de vidros estudado, o qual apresenta fases transientes, isto não foi realizado.

#### 4.2.4.2 Refinamento de Rietveld

Para a realização dos cálculos relacionados ao refinamento de dados pela técnica de Rietveld, foi utilizado o software FullProf, que permite comparar os difratogramas experimentais com os padrões de cada fase detectada. O refinamento permite que alguns parâmetros sejam ajustados, dentre as principais correções possíveis utilizando esta técnica, estão as relacionadas aos parâmetros de rede das diferentes estruturas cristalinas ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ), parâmetros relacionados à forma dos picos, ruído de fundo e ao deslocamento  $2\theta$ . Nos cálculos realizados foi adotado como forma dos picos o tipo pseudo-Voigt.

O percentual de fases cristalinas num material multifásico pode ser calculado pela Equação 4.2, conforme descrição de Hill e Howard (1987).

$$W_p = \frac{S_p \cdot (Z \cdot M \cdot V) \cdot 100}{\sum_{i=1}^n S_i \cdot (Z \cdot M \cdot V)} \quad (4.2)$$

Sendo:

$W_p$  = percentual de fase “ $p$ ” (em peso) na mistura de “ $n$ ” fases;

$S$  = fator de escala Rietveld;

$Z$  = número de fórmulas químicas por célula unitária;

$M$  = massa de cada fórmula química;

$V$  = volume da célula unitária.

#### 4.2.5 Preparação cerâmográfica

Amostras características de cada condição estudada neste trabalho receberam lixamento na sequência de 32 e 16  $\mu\text{m}$  (lixas diamantadas), com 150 rotações por minuto e 36 N de força para cada amostra. O equipamento utilizado nesta etapa foi a politriz automática

EcoMet<sup>®</sup> 250 Pro/AutoMet<sup>®</sup> 250 Power Head (Figura 4.10) da marca Buehler<sup>™</sup>. A direção de lixamento foi modificada em 90° na mudança de lixas.

Figura 4.10 - Politriz automática EcoMet<sup>®</sup> 250 Pro/AutoMet<sup>®</sup> 250 Power Head da marca Buehler<sup>™</sup>.

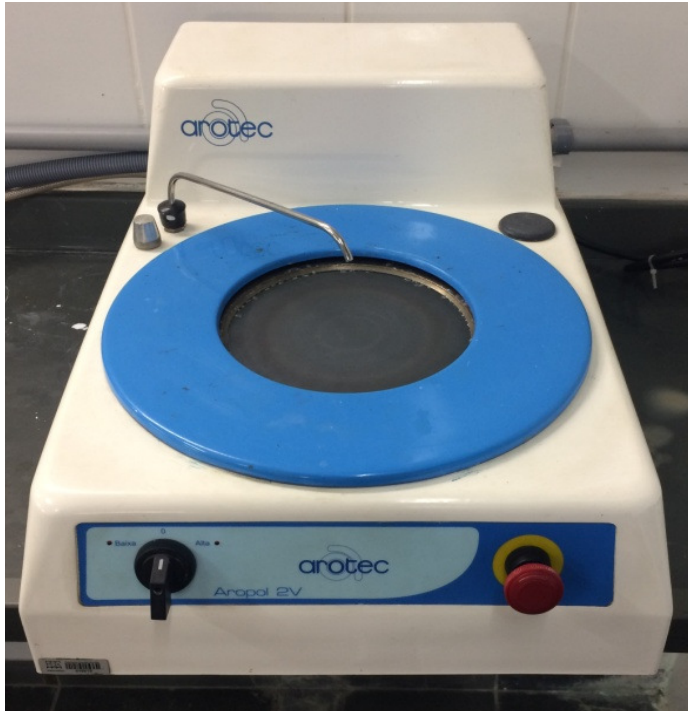


Fonte: Autor.

Imediatamente, após lixamento, aplicou-se polimento com utilização de suspensões de alumina, sucessivamente na sequência de 15, 9, 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ ; novamente modificando a posição das amostras em 90° a cada troca de pano de polimento e suspensão. As inversões de direções no acabamento superficial tiveram como objetivo principal atingir condições de ranhuras mínimas (superfície espelhada). O equipamento utilizado nesta etapa foi a politriz semi-automática Aropol<sup>®</sup> 2V (Figura 4.11) da marca Arotec<sup>™</sup>.



Figura 4.11 - Politriz semi-automática Aropol<sup>®</sup> 2V da marca Arotec<sup>™</sup>.

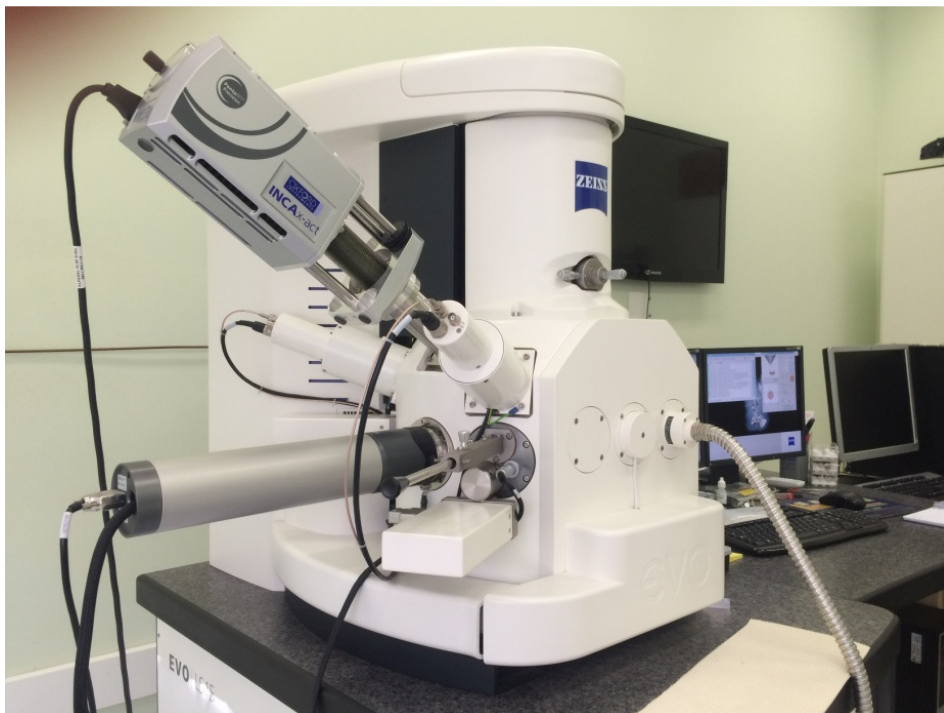


Fonte: Autor.

#### 4.2.5.1 Análise microestrutural

Foram realizadas análises microscópicas dos materiais não tratados e tratados termicamente, via microscopia eletrônica de varredura, MEV, utilizando o microscópio eletrônico Zeiss<sup>™</sup>, modelo EVO LS15<sup>®</sup> (Figura 4.12).

Figura 4.12 - Microscópio eletrônico de varredura Zeiss™, modelo EVO LS15®.



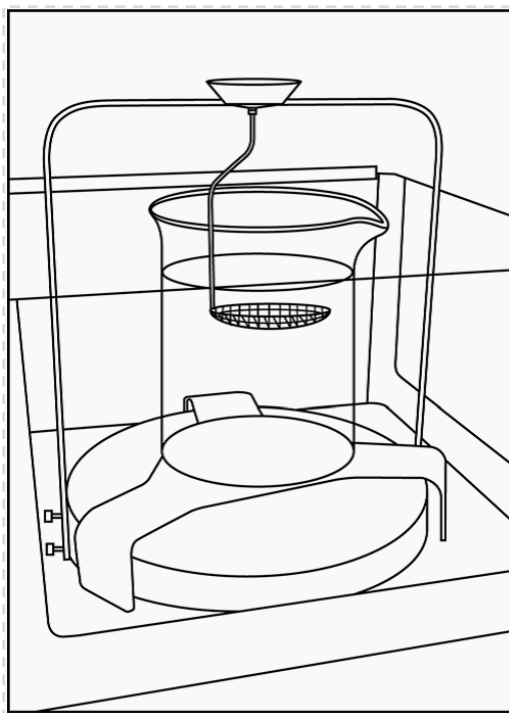
Fonte: Autor.

Para revelação dos contornos dos cristais, as superfícies polidas foram submetidas a ataque químico, utilizando soluções de ácido fluorídrico (HF) 2 e 9% em volume, por tempos de 30 à 150 segundos, e posteriormente lavadas para a limpeza superficial, permitindo assim, a revelação microestrutural dos materiais.

#### 4.2.6 Massa específica aparente

Para a determinação das massas específicas aparentes das vitrocerâmicas, foi utilizado o princípio de Arquimedes. Os ensaios de Arquimedes foram baseados na norma ASTM B962 (2015). Utilizou-se como líquido saturante a água. O equipamento utilizado foi uma balança analítica da marca Ohaus™, modelo Discovery®, com precisão de  $\pm 0,0001$  g. A Figura 4.13 apresenta uma imagem ilustrativa do dispositivo de ensaio, bem como a própria balança.

Figura 4.13 - Dispositivo utilizado na realização do ensaio de Arquimedes conforme ASTM B962 (2015).



Fonte: ASTM B962, (2015).

O cálculo da massa específica das amostras referentes às diferentes condições de tratamento térmico foi executado a partir de dez medições, e os valores foram obtidos pela aplicação da Equação 4.3.

$$\rho_{\text{Arquimedes}} = \frac{W_1 \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{W_1 - (W_2 - W_S)} \quad (4.3)$$

Sendo:

$\rho_{\text{Arquimedes}}$  = massa específica das amostras tratadas ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$W_1$  = massa da amostra seca (g)

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  = massa específica da água na temperatura ambiente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),

$W_2$  = massa da amostra imersa (g),

$W_S$  = massa do suporte imerso (g).

O valor da massa específica da água ( $\rho_{H_2O}$ ) foi obtido utilizando a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Efeito da temperatura na densidade da água.

Temperatura (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
15	0,9991
16	0,9989
17	0,9988
18	0,9986
19	0,9984
20	0,9982
21	0,9980
22	0,9978
23	0,9975
24	0,9973
25	0,9970
26	0,9968
27	0,9965
28	0,9962
29	0,9959
30	0,9956

Fonte: Taylor; Opperman, (1990).

#### 4.2.7 Dureza Vickers

A metodologia utilizada para a determinação dos valores de dureza das amostras seguiu a norma ASTM C1327 (2015), a qual fornece o método de ensaio padrão para a obtenção da dureza Vickers de cerâmicas avançadas. Foram realizadas dez impressões Vickers nas superfícies de cada uma das amostras, aplicando carga de indentação de 9,8 N durante trinta segundos, em microdurômetro da marca Wilson<sup>TM</sup> Instruments, modelo 401 MVD (Figura 4.14).

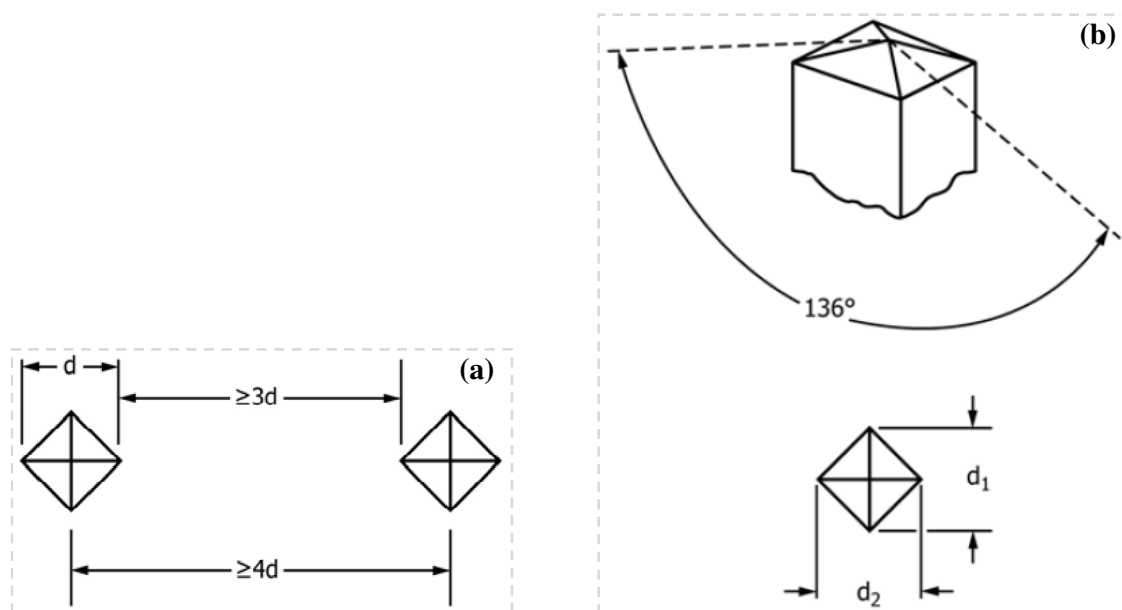
Figura 4.14 - Microdurômetro modelo 401 MVD da Wilson™ Instruments.



Fonte: Autor.

As impressões foram realizadas de tal forma que a distância entre os centros de cada uma das impressões fossem superior a quatro vezes a diagonal da indentação ( $4d$ ) (Figura 4.15a), evitando qualquer possibilidade de interferência do campo de tensões da indentação anterior na nova indentação. As diagonais de impressão foram medidas utilizando o microscópio óptico e analisador de imagens acoplado ao microdurômetro, com aumento de cem vezes. O indentador tem um ângulo entre as faces opostas de  $136^\circ$  (Figura 15b).

Figura 4.15 - (a) Distância entre as indentações e (b) esboço geométrico do indentador Vickers.



Fonte: (a)-(b) ASTM C1327, (2015).

Após a medição das diagonais de impressão, foram calculados os valores da dureza Vickers do material (GPa), conforme a Equação 4.5:

$$H_V = 0,0018544 \left( \frac{P}{d^2} \right) \quad (4.5)$$

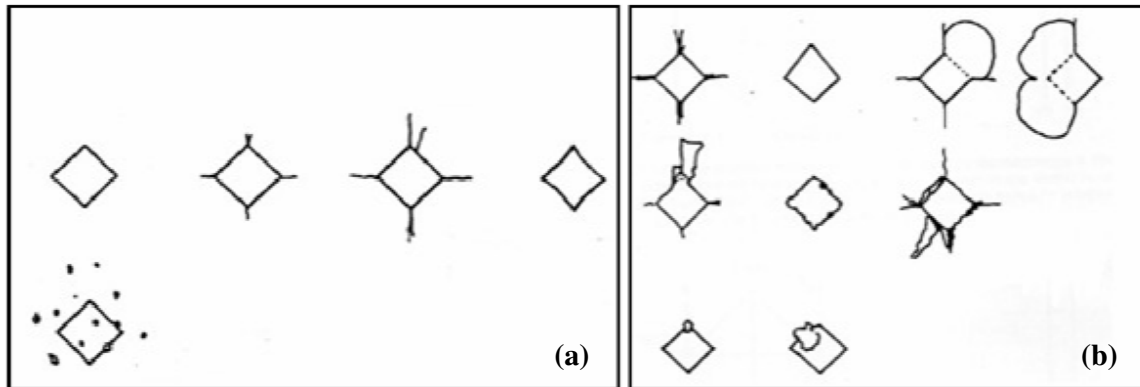
Sendo:  $P$ , a carga aplicada (N),  $d$ , o comprimento médio das diagonais da indentação (mm) e  $0,0018544$  é a constante geométrica do indentador piramidal de diamante.

#### 4.2.8 Tenacidade à fratura

Cada impressão Vickers apresenta dois pares de trincas radiais. Nos cálculos, foram utilizados para cada amostra, pelo menos dez indentações, ou vinte pares de trincas aceitáveis, ou seja, aquelas que não apresentaram interações com imperfeições de polimento e desvios de trajetória de trincas nucleadas a partir dos vértices das indentações, como mostra Figura 4.16.

A medida do comprimento das trincas foi realizada respeitando o tempo máximo de sessenta segundos após a indentação, buscando evitar o crescimento lento de trinca após a impressão, iniciado pelo campo de tensão que atua após o carregamento.

Figura 4.16 - Exemplos de indentações: (a) aceitáveis e (b) inaceitáveis.



Fonte: (a)-(b) ASTM C1327, (2015).

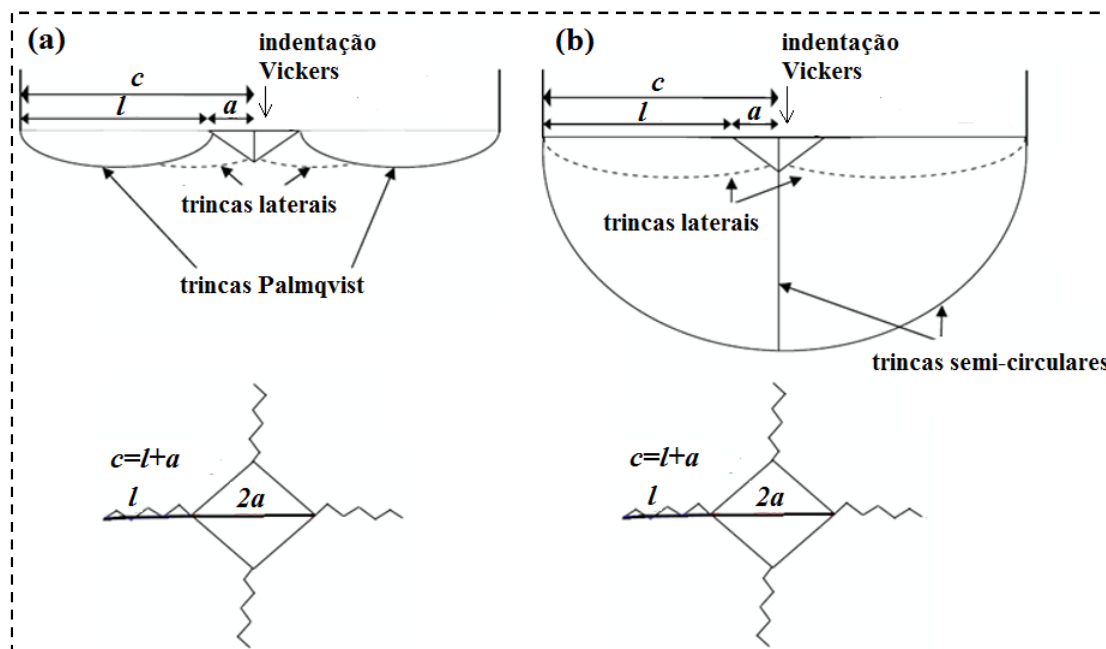
Para a escolha da equação utilizada para determinar a tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) por indentação, foi levada em consideração a relação  $c/a$  proposta por Niihara (1983). De acordo com Niihara (1983), se  $c/a < 3,5$  o comportamento das trincas apresentadas é do tipo Palmqvist, e a tenacidade à fratura pode ser calculada de acordo com a Equação 4.6:

$$K_{IC} = 0,0084 \cdot \left(\frac{E}{H_V}\right)^{0,4} \cdot \left[\frac{P}{l(a \cdot l^{1/2})}\right] \quad (4.6)$$

Sendo que  $E$  é o módulo de Elasticidade (GPa),  $H$  é a dureza (GPa),  $P$  é a carga de indentação aplicada (N),  $a$  e  $l$  são parâmetros de indentação (mm).

A Figura 4.17 apresenta a diferença entre as trincas do tipo Palmqvist, adotada neste trabalho (Figura 4.17a), e as trincas do tipo semi-circulares (Figura 4.17b).

Figura 4.17 - (a) Trincas do tipo Palmqvist e (b) trincas do tipo semi-circular.

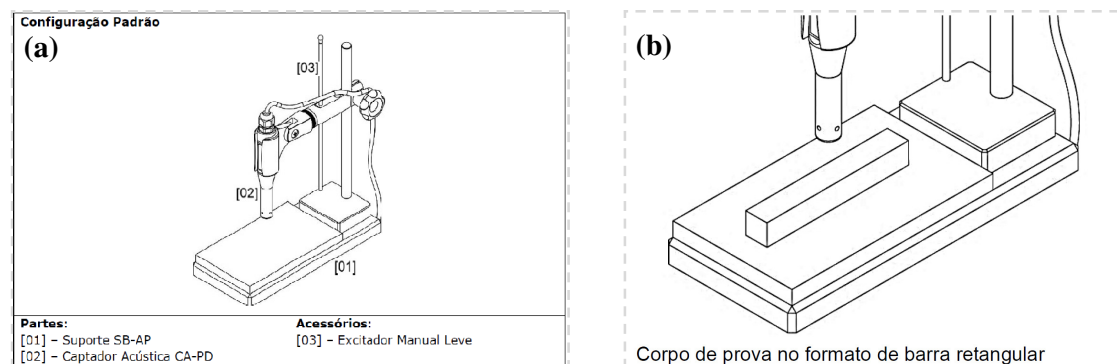


Fonte: (a)-(b) Moradkhani *et al.*, (2013).

#### 4.2.9 Módulo de elasticidade, módulo de cisalhamento e coeficiente de Poisson via excitação por impulso de vibração

Para a determinação do módulo de elasticidade, módulo de cisalhamento e coeficiente de Poisson, foram utilizados os procedimentos descritos na norma ASTM E1876 (2015), que utiliza a técnica da excitação por impulso de vibração. Para as medições destas propriedades foi utilizado o equipamento Sonelastic<sup>®</sup> (Figura 4.18) da ATCP<sup>TM</sup> Engenharia Física.

Figura 4.18 - (a) Equipamento Sonelastic<sup>®</sup> e seus principais dispositivos e (b) ilustração do equipamento usando um corpo de prova na forma de barra.



Fonte: (a)-(b) ATCP<sup>TM</sup> Engenharia Física, (2015).



#### 4.2.9.1 Cálculo do módulo de elasticidade (flexional)

A determinação do módulo de elasticidade (flexional), conforme a norma ASTM E1876 (2015), é obtido pela Equação 4.7:

$$E = 0,9465 \left( \frac{mf_f^2}{b} \right) \left( \frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (4.7)$$

Onde:

$E$  = módulo de elasticidade (Pa)

$m$  = massa da barra (g)

$b$  = largura da barra (mm)

$L$  = comprimento da barra (mm)

$f_f$  = frequência fundamental para a barra em modo flexional (Hz)

$T_1$  = fator de correção

#### 4.2.9.2 Cálculo do módulo de cisalhamento (torcional)

A determinação do módulo de cisalhamento (torcional), conforme a norma ASTM E1876 (2015), é obtido pela Equação 4.8:

$$G = \frac{4Lf_t^2}{bt} R \quad (4.8)$$

Onde:

$G$  = módulo de cisalhamento (Pa)

$m$  = massa da barra (g)

$b$  = largura da barra (mm)

$L$  = comprimento da barra (mm)

$t$  = espessura da barra (mm)

$f_t$  = frequência fundamental para a barra em modo torcional (Hz)

$R$  = fator de correção.

#### 4.2.9.3 Cálculo do coeficiente de Poisson

A determinação do coeficiente de Poisson ( $\nu$ ), conforme a norma ASTM E1876 (2015), é obtido pela Equação 4.9:

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (4.9)$$

Onde:

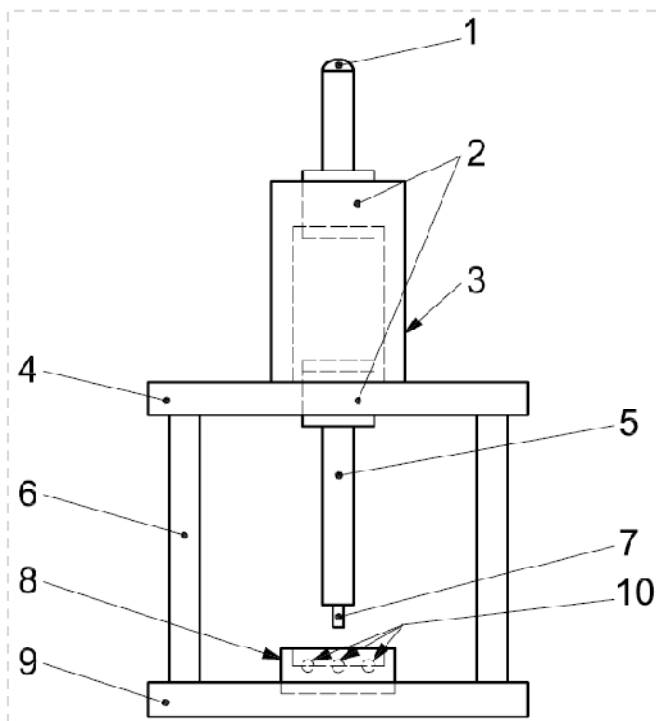
E = módulo de elasticidade (GPa)

G = módulo de cisalhamento (GPa)

#### 4.2.10 Ensaio de flexão biaxial (teste do pistão sobre três esferas)

O ensaio de flexão biaxial foi realizado conforme a norma ISO 6872 (2015). Foi utilizada a máquina de ensaios mecânicos universal EMIC<sup>TM</sup>, modelo DL 10000<sup>®</sup>. A velocidade do carregamento foi 1 mm/min. O arranjo do ensaio de resistência por flexão biaxial (Figura 4.19) utiliza como apoio dos corpos de prova, três esferas de aço temperado, com diâmetros de 3,5 mm, posicionadas 120° uma da outra, sobre um círculo de apoios com diâmetro de 10 mm. Os corpos de prova foram posicionados concentricamente sobre os apoios e a carga foi aplicada com um punção de ponta plana, com diâmetro de 1,4 mm, sobre o centro dos corpos de prova.

Figura 4.19 - Arranjo esquemático do dispositivo do pistão sobre três esferas.



Fonte: ISO 6872, (2015).

em que:

- 1 - esfera de aço com diâmetro de 12,5 mm;
- 2 - mancais de precisão;
- 3 - suporte do mancal superior;
- 4 - placa superior;
- 5 - punção de aço temperado, barra de precisão;
- 6 - três barras de separação;
- 7 - aço temperado, ponta de precisão com diâmetro de 1,4 mm;
- 8 - suporte das amostras;
- 9 - placa inferior;
- 10 - três esferas de aço com diâmetros de 3,5 mm, posicionadas 120° uma da outra, sobre um círculo com diâmetro de 10 mm.

Foram preparados 15 corpos de prova na forma de discos (Figura 4.3c), com espessura de 1,2 mm e diâmetro de 12 mm, para cada condição analisada. Os corpos de prova foram lixados com lixa diamantada, com tamanho de partícula de 30 a 40  $\mu\text{m}$ , e polidos com

suspensão de diamante, com tamanho de partícula de 15 a 20  $\mu\text{m}$ . As faces opostas dos corpos de prova ficaram planas e paralelas ( $\pm 0,05$  mm). Após a preparação, os corpos de prova foram limpos com água corrente, garantindo que todas as impurezas da preparação foram removidas.

Foi utilizado um filme de polietilino, com espessura de 0,05 mm, entre as esferas do apoio e o corpo de prova e outro filme entre a ponta do pistão e o corpo de prova, para distribuir eventuais tensões.

A resistência à flexão biaxial,  $\sigma$  (MPa), foi determinada conforme a Equação 4.10:

$$\sigma = \frac{-0,2387P(X-Y)}{b^2} \quad (4.10)$$

em que:

$\sigma$  - tensão máxima de tração central (MPa);

$P$  - carga máxima que causa a fratura (N);

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

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

em que:

$\nu$  - coeficiente de Poisson, 0,25;

$r_1$  - raio do círculo do suporte (mm);

$r_2$  - raio da ponta do punção (mm);

$r_3$  - raio do corpo de prova (mm);

$b$  - espessura do corpo de prova (mm).

#### 4.2.10.1 Estatística de Weibull

Os valores de resistência de materiais cerâmicos não são normalmente distribuídos nas proximidades da média, mas frequentemente distorcidos na região de alta resistência. Distribuições mais gerais, como a distribuição de dois parâmetros de Weibull, podem adaptar tanto a distribuição de dados assimétricos como normais.

A função da distribuição de dois parâmetros de Weibull relaciona a probabilidade cumulativa de falha ( $P_F$ ), de uma área (ou volume), sob tensão de tração, para dois parâmetros estabelecidos, (i) módulo de Weibull,  $m$ , e (ii) a resistência característica de Weibull,  $\sigma_0$ , conforme a Equação 4.11:

$$P_F = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (4.11)$$

O módulo de Weibull ( $m$ ) é o parâmetro que descreve a forma (incluindo a largura) da distribuição de resistência como uma função da probabilidade de falha ( $P_F$ ). Se ( $m$ ) é similar, mas inversamente relacionado com o desvio padrão de uma distribuição normal, por exemplo, considerando o mesmo  $\sigma_0$ , quanto menor o módulo de Weibull, mais largo é o espalhamento dos dados.

A resistência característica de Weibull ( $\sigma_0$ ) é a resistência quando a probabilidade de falha é de 63,2% para um ensaio e configuração de carga particular.

O módulo e a resistência característica de Weibull são estabelecidos a partir de dados de resistência à flexão ( $\sigma$ ), através da ordem de classificação estatística dos valores.

As resistências dos corpos de prova de um lote (mínimo de 15 e preferivelmente 30) são classificadas em ordem crescente, e atribui-se para cada corpo de prova uma probabilidade de falha baseado em sua classificação conforme a Equação 4.12:

$$P_F = \frac{i-0,5}{N} \quad (4.12)$$

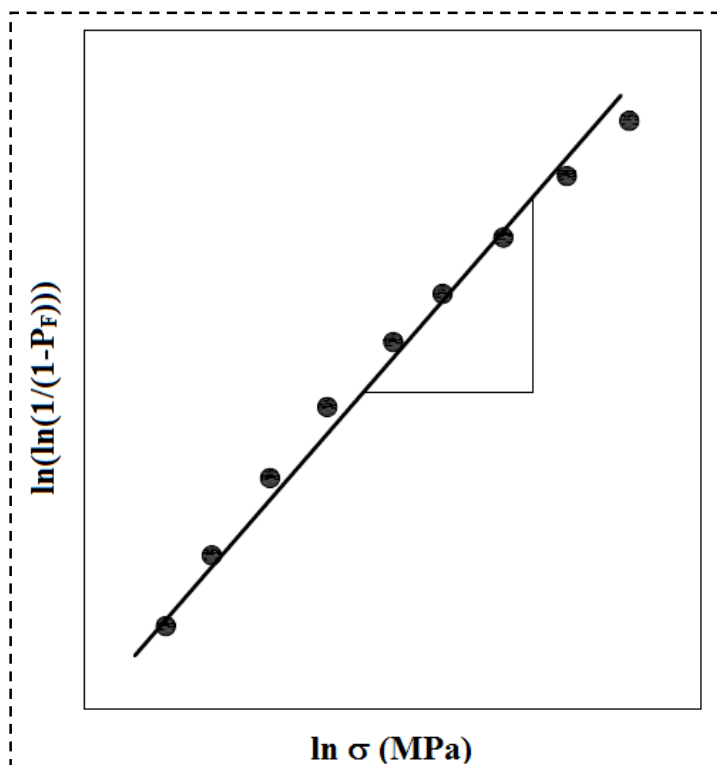
Sendo:

$i = 1, 2, 3, 4, \dots, n$ ;

$N =$  número de corpos de prova no lote.

As variáveis  $P_F$  e  $\sigma$  são transformadas em  $\ln(\ln(1/(1-P_F)))$  e  $\ln \sigma$ , respectivamente. Isto é, o logaritmo neperiano do logaritmo neperiano de  $1/(1-P_F)$ , e o logaritmo neperiano de  $\sigma$ . A partir disso, um gráfico de  $\ln(\ln(1/(1-P_F)))$  nas ordenadas (eixo  $y$ ) e o  $\ln \sigma$  correspondente nas abscissas (eixo  $x$ ) é construído (Figura 4.20).

Figura 4.20 - Gráfico criado para a determinação do módulo de Weibull.



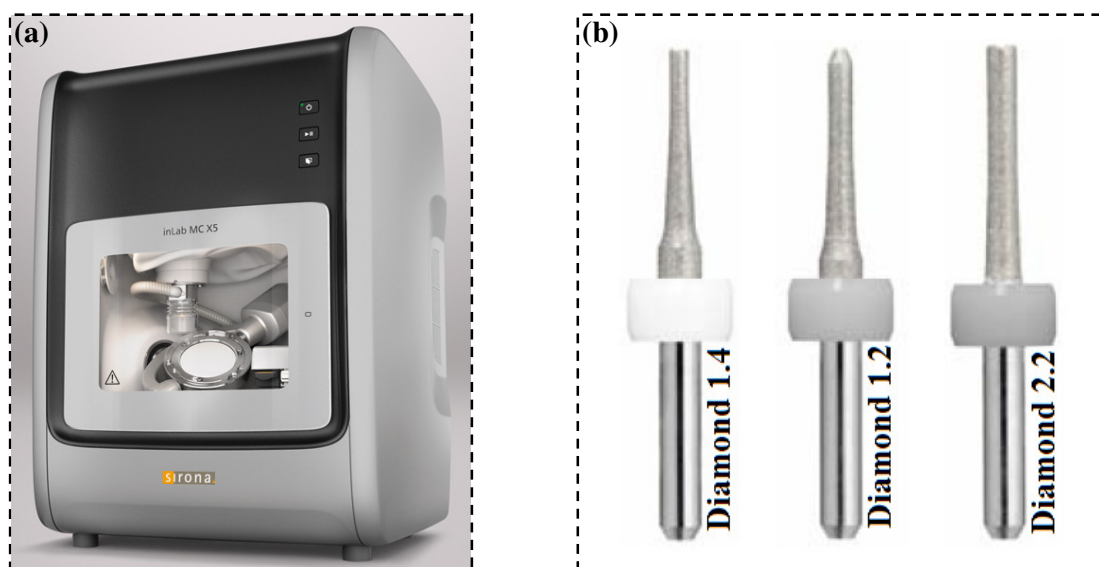
Fonte: ISO 6872, (2015).

Para a obtenção do módulo de Weibull calcula-se a regressão linear dos dados, por exemplo,  $y = m \cdot x + \text{constante}$ . A regressão deve ser feita de modo que os quadrados dos desvios verticais dos dados da reta sejam minimizados. Em outras palavras, regressão da função logarítmico neperiano duplo das probabilidades *versus* logarítmico neperiano da tensão. O módulo de Weibull ( $m$ ) é igual ao coeficiente angular da reta da regressão linear. A resistência característica de Weibull ( $\sigma_0$ ) é calculada pelo ajuste em  $y = 0$ . Para  $y = 0$ ,  $x$  é o logarítmico neperiano da resistência característica e é calculado tirando o expoente de  $x$ , por exemplo  $\sigma_0 = e^x$  (em  $\sigma = \sigma_0$ ,  $P_F = 63,2\%$ ).

#### 4.2.11 Ensaios de usinagem

Os ensaios de usinagem foram realizados na central de usinagem inLab MC X5<sup>®</sup> (Figura 4.21a), da Dentsply/Sirona<sup>™</sup>. O equipamento funciona com três diferentes ferramentas (Figura 4.21b) para a usinagem de vitrocerâmicas dissilicato de lítio e o processo de usinagem ocorreu com a utilização de fluido refrigerante, conforme orientações do fabricante, para a usinagem de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio.

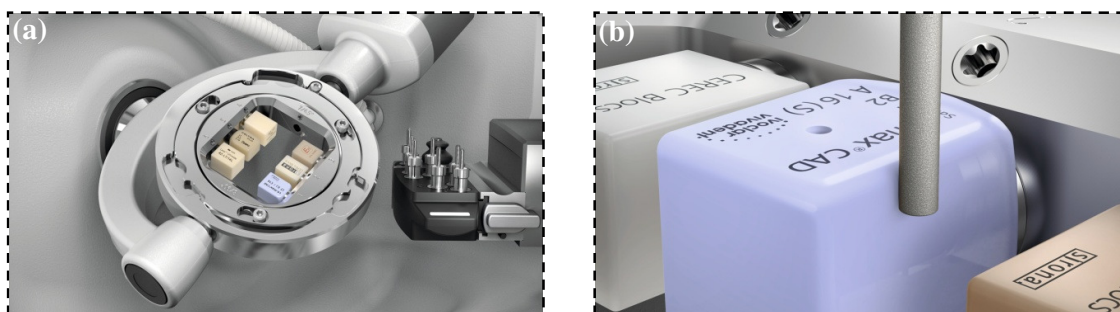
Figura 4.21 - (a) Central de usinagem inLab MC X5<sup>®</sup>, da Sirona<sup>™</sup> utilizada nos ensaios de usinagem. (b) Conjunto de ferramentas utilizado no processo de usinagem.



Fonte: (a)-(b) Sirona, (2015).

A inLab MC X5<sup>®</sup> de cinco eixos é uma unidade de produção universal para atender aos requisitos de laboratórios odontológicos para produção de alto custo benefício, que processa desde uma grande variedade de materiais, tais como: zircônia, polímeros, compósitos, ceras e metais sinterizados, e também vitrocerâmicas. A usinagem pode ser via úmida ou seca, dependendo do material e da indicação. O equipamento processa discos com dimensões padronizadas (diâmetros de 98,5 mm por até 30 mm de espessura) e blocos. Um suporte especial para vários blocos pode acomodar até seis blocos de diferentes materiais (Figura 4.22a), proporcionando maior produtividade, com restaurações de múltiplos elementos. O equipamento é capaz de capturar a posição dos blocos com grande precisão por meio do toque da ferramenta antes do início do processo de usinagem (Figura 4.22b) e fazer um uso mais econômico dos materiais. O trocador de ferramentas é totalmente automatizado e aceita até seis ferramentas por processo. O magazine de ferramentas é específico para cada material e gerenciado no software inLab CAM. O gerenciamento inteligente da ferramenta otimiza a vida útil das ferramentas e reduz o tempo de inatividade. Dependendo do processamento, via úmido ou seco, diferentes ferramentas são usadas. As geometrias e revestimentos de corte das ferramentas diamantadas e brocas de carbeto cementado são otimizadas para diferentes indicações e materiais, e proporcionam bons resultados e margens de superfície.

Figura 4.22 - (a) Suporte de até seis blocos e (b) exemplo do toque da ferramenta antes do início do processo de usinagem para a captura da posição.



Fonte: (a)-(b) Dentsply Sirona, (2017).

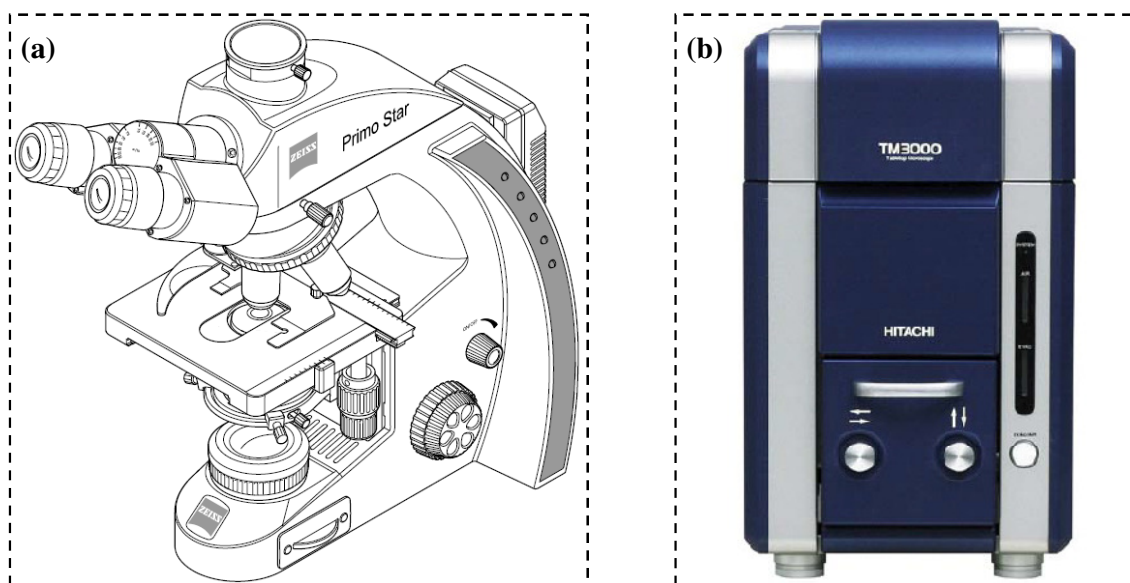
#### 4.2.12 Caracterização das ferramentas

Para a caracterização das ferramentas foi utilizado o microscópio óptico Primo Star<sup>®</sup>, da Zeiss<sup>™</sup> (Figura 4.23a) e o microscópio eletrônico de varredura TM 3000<sup>®</sup>, da Hitachi<sup>™</sup> (Figura 4.23b), na realização das imagens das superfícies das ferramentas. As imagens de MEV foram então tratadas com o software ImageJ com o interesse de determinar o tamanho médio das partículas de diamante, bem como suas distribuições em cada ferramenta para cada condição estudada.

O software ImageJ é uma ferramenta útil para a análise de imagens, sendo possível controlar e isolar diferentes regiões de uma imagem através da intensidade das cores, e nesse caso quantificar a área de cada uma das partículas de diamante presentes nas ferramentas. Uma vez que a área de cada partícula é conhecida, os dados podem ser tratados e analisados.



Figura 4.23 - (a) Microscópio óptico Primo Star<sup>®</sup>, da Zeiss<sup>™</sup> e (b) microscópio eletrônico de varredura TM 3000<sup>®</sup>, da Hitachi<sup>™</sup>.

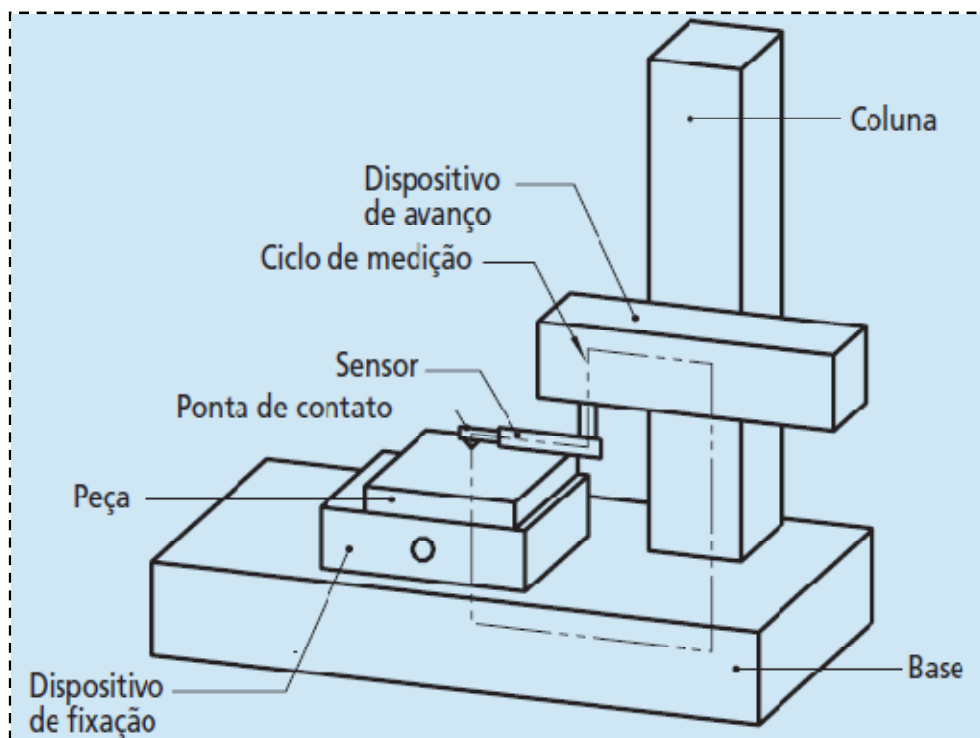


Fonte: (a) Zeiss, (2006) e (b) Hitachi, (2011).

#### 4.2.13 Caracterização das superfícies usinadas

Para a aferição da rugosidade nas superfícies usinadas foi utilizado rugosímetro SurfTest<sup>®</sup>, da Mitutoyo<sup>™</sup>. A Figura 4.24 apresenta o dispositivo do equipamento utilizado nas varreduras. O ensaio consiste basicamente no deslocamento de uma ponta de contato sobre a superfície da amostra e um perfil de rugosidade é criado.

Figura 4.24 - Dispositivo do rugosímetro SurfTest<sup>®</sup> da Mitutoyo<sup>™</sup>.



Fonte: Mitutoyo, (2016).

#### 4.2.13.1 Parâmetros de rugosidade

Para a determinação dos parâmetros de rugosidade foi utilizada a Tabela 4.3, conforme a norma ISO 4287 (1997).

Tabela 4.3 - Configurações para medição de rugosidade.

Perfis não periódicos		Condições de medição		
Fresamento, afiação, lapidação		$r_{ip}$ - máximo raio de ponta da agulha		
		$lr$ - comprimento de amostragem		
		$ln$ - comprimento de avaliação		
$Rt, Rz$ ( $\mu\text{m}$ )	$Ra$ ( $\mu\text{m}$ )	$r_{ip}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_c = lr$ (mm)	$ln$ (mm)
> 0,025 ... 0,1	> 0,006 ... 0,002	2	0,08	0,4
> 0,1 ... 0,5	> 0,02 ... 0,1	2	0,25	1,25
> 0,5 ... 10	> 0,1 ... 2	2*	0,8	4
> 10 ... 50	> 2 ... 10	5	2,5	12,5
> 50 ... 200	> 10 ... 80	10	8	40

\*Quando  $Rz > 3 \mu\text{m}$  ou  $Ra > 0,5 \mu\text{m}$  um raio de ponta da agulha ( $r_{ip}$ ) =  $5 \mu\text{m}$  pode ser usado.

Fonte: Mitutoyo, (2016).

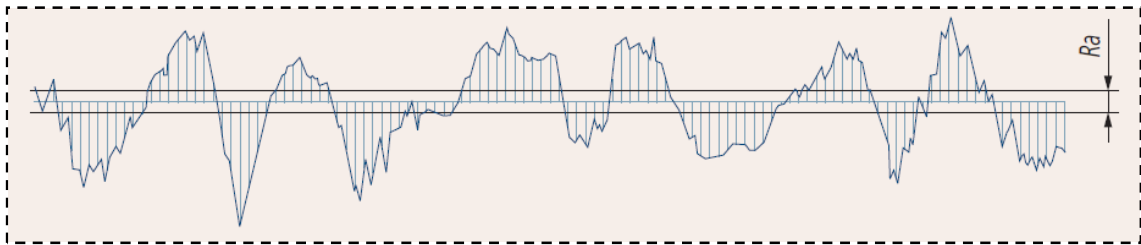
#### 4.2.13.2 Média aritmética dos desvios do perfil de rugosidade $Ra$

O parâmetro  $Ra$  é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas  $Z(x)$  dentro do comprimento de amostragem (Figura 4.25).

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (4.13)$$

Para  $l = l_r$  (Comprimento da amostragem (mm))

Figura 4.25 - Valor da média aritmética da rugosidade  $Ra$ .



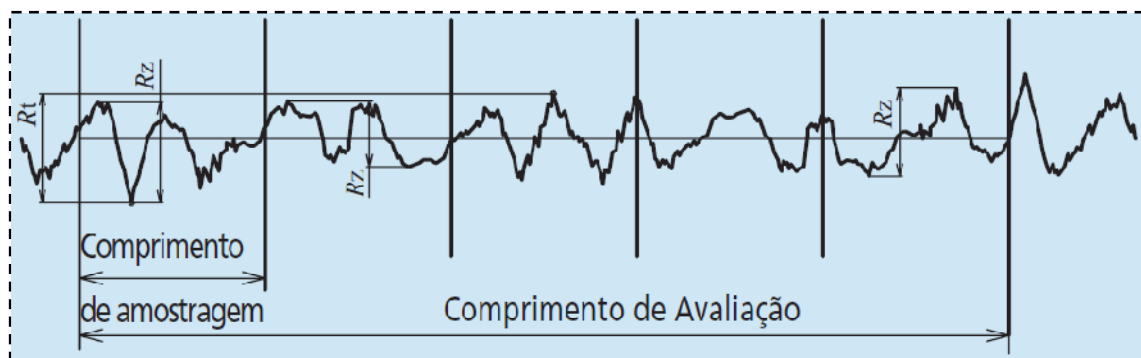
Fonte: Mitutoyo, (2016).

O valor da média aritmética da rugosidade  $Ra$  dificilmente é afetado por picos ou vales individuais, pois trata-se do valor médio de todo o perfil. É, portanto, de menor importância.

#### 4.2.13.3 Altura total do perfil de rugosidade $Rt$

O parâmetro  $Rt$  é a diferença entre a altura  $Z_p$  do pico mais alto e a profundidade  $Z_v$  do vale mais profundo dentro do comprimento de avaliação  $ln$  (Figura 4.26).

Figura 4.26 - Altura total do perfil de rugosidade.

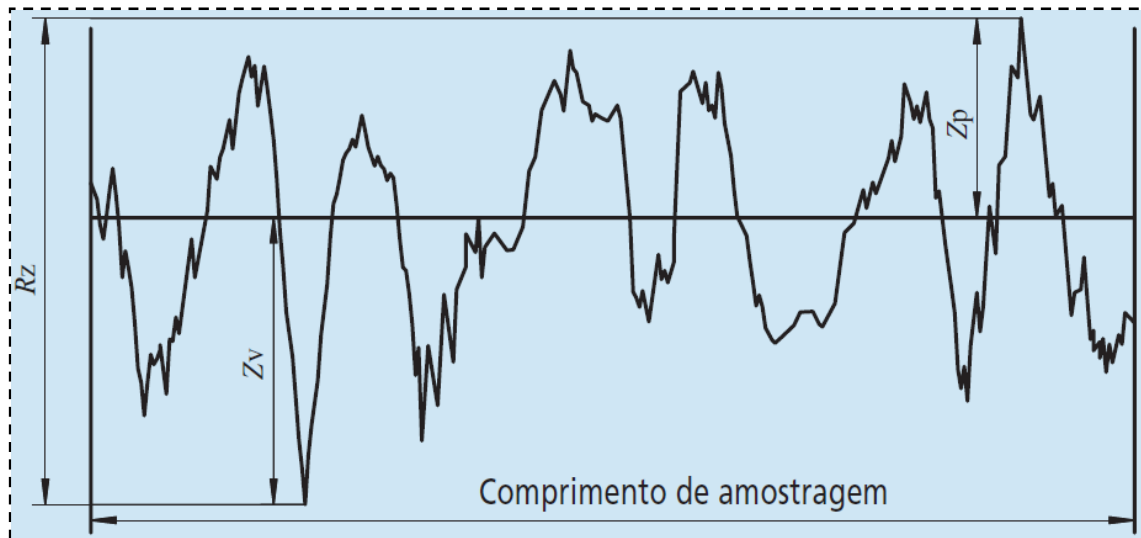


Fonte: Mitutoyo, (2016).

#### 4.2.13.4 Altura máxima do perfil de rugosidade $R_z$

O parâmetro  $R_z$  é a soma da altura do pico mais alto ( $Z_p$ ) e a maior profundidade de vale ( $Z_v$ ) dentro do comprimento de amostragem (Figura 4.27).

Figura 4.27 - Altura máxima do perfil de rugosidade.



Fonte: Mitutoyo, (2016).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE DE FASES

A observação dos difratogramas experimentais permite a constatação de como ocorre a transição do metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) para dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ). Durante esta transição ocorre a cristalização e posterior dissolução da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) na forma de cristobalita.

As amostras sem tratamento térmico e as amostras tratadas a  $820\text{ }^\circ\text{C}$  sem tempo de permanência apresentaram como fase cristalina o metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ). Já as amostras tratadas térmicamente a  $820\text{ }^\circ\text{C}$ , por 1,5, 3,5 e 7 minutos apresentaram o metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) e o dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), além da cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ). Quanto às amostras tratadas térmicamente a  $820\text{ }^\circ\text{C}$  por 9 minutos, e a tratada a  $840\text{ }^\circ\text{C}$  por 7 minutos exibiram como fase cristalina o dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ).

Os difratogramas experimentais, referentes aos diferentes tratamentos térmicos realizados (Figura A1 e Figuras A2 a-g, Anexo A) foram comparados com aqueles da base de dados *ICDD* (Figura A3, Anexo A) utilizando o software *Crystallographica Search-Match* (Oxford Cryosystems) e as fases indexadas (Figura A4, Anexo A).

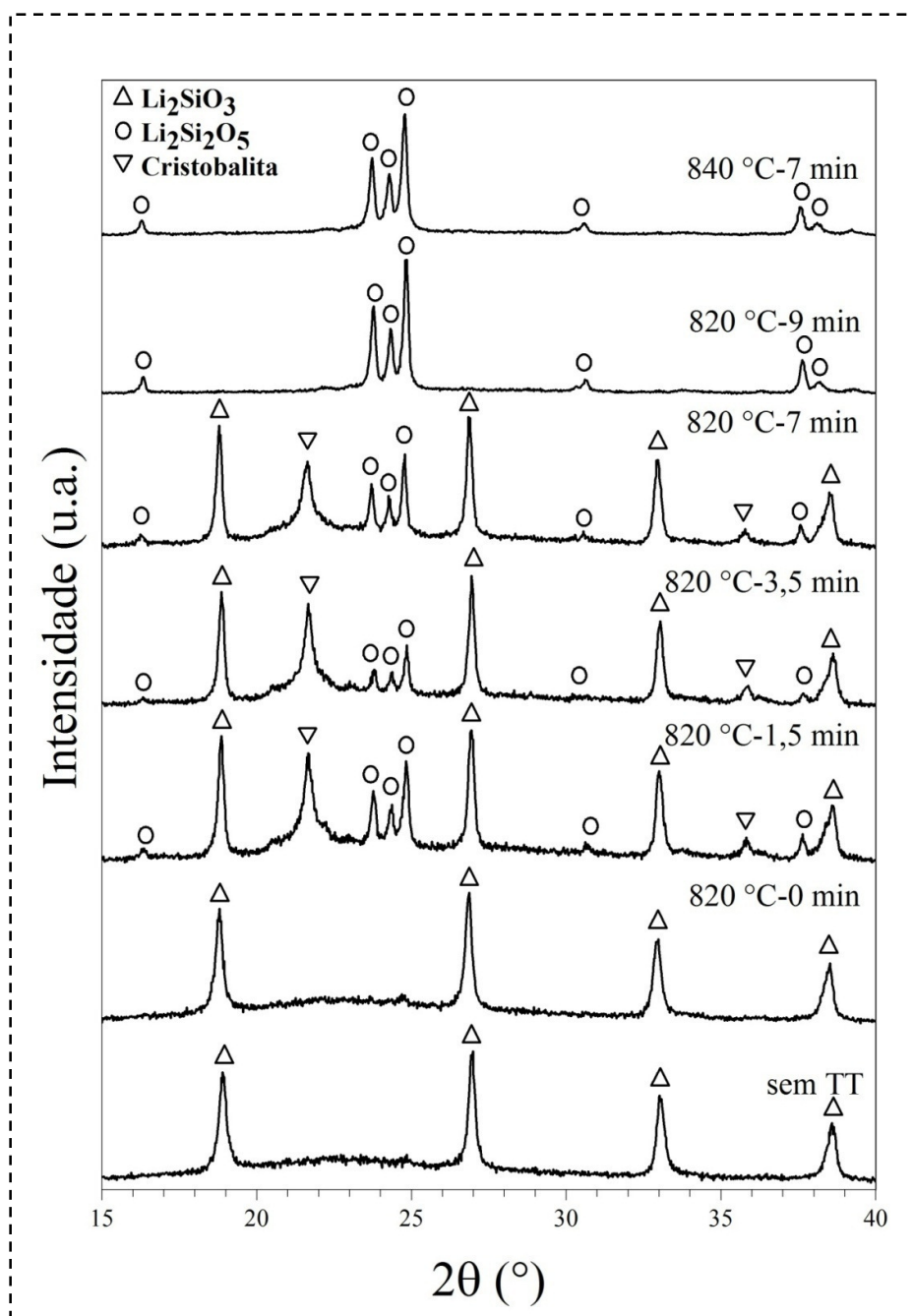
A análise dos difratogramas indicou a transição do metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) - *ICDD*: 29-829 para dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) - *ICDD*: 72-102, além da formação e dissolução da cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ) - *ICDD*: 76-941.

As representações esquemáticas das estruturas cristalinas do metassilicato de lítio, dissilicato de lítio e da cristobalita estão disponíveis na Figura A5, no Anexo A.

Baseado nos difratogramas experimentais apresentados (Figura A2 b-f, Anexo A) a transformação  $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  necessita de 9 minutos quando a temperatura é  $820\text{ }^\circ\text{C}$ , e é importante ressaltar que estas considerações são válidas para uma amostra na forma de bloco, conforme a geometria da Figura 4.3a (Procedimentos Experimentais), e variações significativas nas dimensões da amostra podem alterar a cinética da reação.

A Figura 5.1 evidencia a visão geral da transformação  $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  no intervalo  $2\theta = 15\text{-}40^\circ$ . A visão geral desta transformação no intervalo  $2\theta = 10\text{-}90^\circ$  esta disponível na Figura A1, no Anexo A.

Figura 5.1 - Evolução dos difratogramas experimentais sob diferentes tratamentos térmicos no intervalo  $2\theta = 15-40^\circ$ .



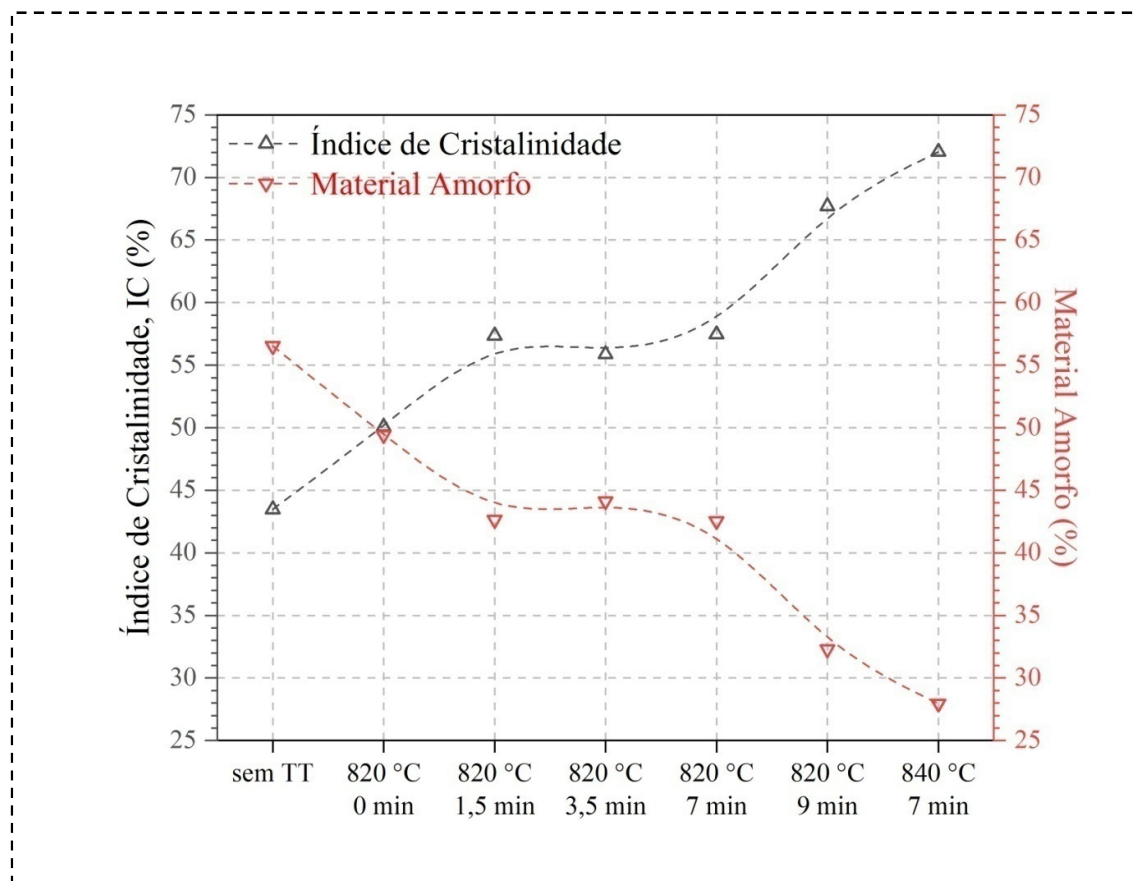
Fonte: Autor.

### 5.1.1 Índice de cristalinidade

Os resultados dos cálculos do índice de cristalinidade para os diferentes tratamentos térmicos realizados, apresentados na Figura 5.2, revelam um aumento da fração cristalina no

material vitrocerâmico e conseqüentemente uma redução da quantidade de material amorfo (fase vítrea), com quantidade de fase residual amorfa de aproximadamente 27% na condição 840 °C-7 min. Consta-se que existe um aumento contínuo do índice de cristalinidade entre as condições sem tratamento térmico, 820 °C-0 min e 820 °C-1,5 min, uma oscilação entre as condições 820 °C-1,5 min, 820 °C-3,5 min e 820 °C-7 min e novamente um aumento contínuo entre as condições 820 °C-7 min, 820 °C-9 min e 840 °C-7 min. Os difratogramas utilizados nos cálculos do índice de cristalinidade estão disponíveis no Anexo B.

Figura 5.2 - Evolução do índice de cristalinidade e da quantidade de material amorfo (fase vítrea) nas amostras sob diferentes condições de tratamento térmico.



Fonte: Autor.

### 5.1.2 Análise quantitativa de fases (refinamento de Rietveld)

A Tabela 5.1 apresenta os resultados do refinamento cristalográfico, obtidos pela técnica de Rietveld, somados aos resultados do índice de cristalinidade. A quantidade de cada fase cristalina presente nas vitrocerâmicas é consequência direta dos tratamentos térmicos. As

amostras sem tratamento térmico e a tratada a 820 °C, sem tempo de permanência, indicam a coexistência do metassilicato de lítio,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , como fase cristalina, além de material amorfo. Por outro lado, as amostras tratadas a 820 °C por 1,5, 3,5 e 7 minutos, apresentam a coexistência de três fases cristalinas distintas, o metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  em maior quantidade), o dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) e a cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ) em menores quantidades, além de material amorfo. E por fim, os tratamentos térmicos a 820 °C, por 9 minutos, e a 840 °C, por 7 minutos, indicam a presença majoritária de dissilicato de lítio como fase cristalina além de material amorfo residual.

Os difratogramas do refinamento cristalográfico de Rietveld, assim como os dados refinados, estão disponíveis nas Figuras C1 a-g e nas Tabelas C1-C7 respectivamente, no ANEXO C.

Tabela 5.1 - Percentual de fases presentes para os tratamentos térmicos aplicados.

	<b>Material amorfo</b> (vidro)	<b>Metassilicato de lítio</b> $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ICDD: 29-829	<b>Cristobalita</b> $\text{SiO}_2$ ICDD: 76-941	<b>Dissilicato de lítio</b> $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ICDD: 72-102
(% em peso)				
sem TT	56,53	43,47	-	-
820 °C-0 min	49,92	50,08	-	-
820 °C-1,5 min	42,64	34,42	5,76	17,18
820 °C-3,5 min	44,13	38,39	7,27	10,20
820 °C-7 min	42,55	36,39	4,98	16,09
820 °C-9 min	32,30	-	-	67,70
840 °C-7 min	27,96	-	-	72,04

Fonte: Autor.

Para a amostra sem tratamento térmico existe 43,47% de metassilicato de lítio e 56,53% de material amorfo, enquanto que para a amostra tratada a 820 °C, sem tempo de permanência, existe 50,08% de metassilicato de lítio e 49,92% de material amorfo .

Para a amostra tratada a 820 °C-1,5 min há 34,42% de metassilicato de lítio, 17,18% de dissilicato de lítio, 5,76% de cristobalita e 42,64% de material amorfo, ou seja, o surgimento de duas novas fases, o  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  e o  $\text{SiO}_2$ (cristobalita). Para 820 °C-3,5 min de tratamento térmico, o equilíbrio é 38,39% de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ , 10,20% de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , 7,27% de  $\text{SiO}_2$ (cristobalita) e 44,13% de material amorfo. Para 820 °C-7 min de tratamento térmico, a

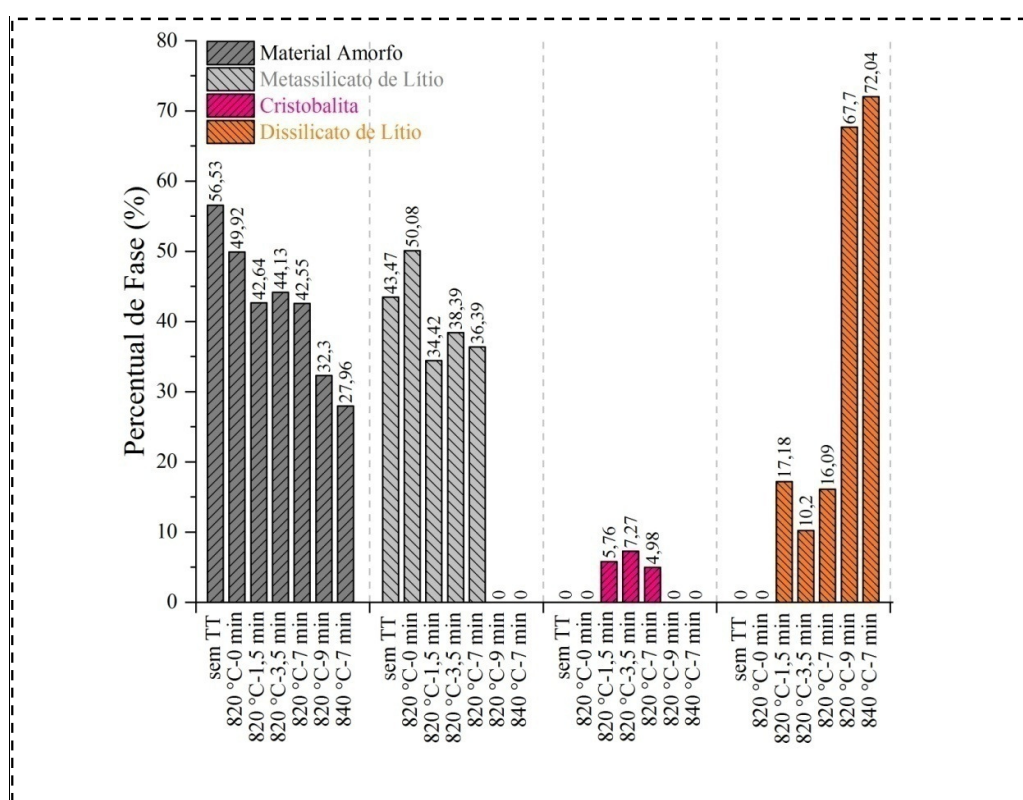


divisão é 36,39% de metassilicato, 16,09% de dissilicato, 4,98% de cristobalita e 42,55% de material amorfo.

Já para a amostra tratada termicamente a 820 °C-9 min, existe 67,70% de dissilicato de lítio e 32,30% de material amorfo, enquanto que para a amostra tratada a 840 °C-7 min, há 72,04% de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  e 27,96% de material amorfo.

A evolução da quantidade de cada fase para os diferentes tratamentos térmicos estudados pode ser observada na Figura 5.3, assim como na Figura C2 no Anexo C.

Figura 5.3 - (a) Percentual de cada fase sob diferentes condições de tratamento térmico.



Fonte: Autor.

Estes resultados concordam bem com estudos anteriores (Höland *et al.*, 2006, 2007a; Reich *et al.*, 2014) para os quais a vitrocerâmica de dissilicato de lítio, após tratamento térmico para a cristalização, consiste em aproximadamente 70% de cristais de dissilicato de lítio incorporados numa matriz vítrea.

Em estudo sobre a fabricação de uma vitrocerâmica de dissilicato de lítio Hung *et al.* (2013) afirmaram que tanto a temperatura de cristalização como o tempo de permanência afetam a transformação de fase, a morfologia e a dimensão cristalina das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio, porém a temperatura de cristalização tem um efeito mais agudo do que o

tempo de permanência. Isso ocorre porque a cristalização do vidro é um processo controlado por difusão.

Em estudo sobre a evolução microestrutural do vidro de dissilicato de lítio do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , Lien *et al.* (2015) afirmaram que o rápido crescimento do dissilicato de lítio ocorre apenas quando a formação máxima do metassilicato de lítio termina, e o fortalecimento das propriedades físicas da vitrocerâmica corresponde ao aparecimento e desaparecimento dos cristais de dissilicato de lítio e metassilicato de lítio, respectivamente.

## 5.2 MASSA ESPECÍFICA APARENTE E DENSIDADE RELATIVA

A Tabela 5.2 mostra os valores da massa específica teórica, utilizando os valores de massa específica calculados pelo refinamento de Rietveld, e também pelo princípio de Arquimedes, além da densidade relativa das amostras estudadas.

Para a obtenção das massas específicas teóricas e calculadas pela técnica de Rietveld de cada amostra, foi calculada a média ponderada das massas específicas considerando o percentual de cada fase presente em cada condição estudada. Foi utilizado como valor teórico de massa específica de cada fase,  $2,50 \text{ g/cm}^3$  para a fase vítrea,  $2,53 \text{ g/cm}^3$  para o  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $2,43 \text{ g/cm}^3$  para o  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  e  $2,27 \text{ g/cm}^3$  para a cristobalita. Estes valores foram obtidos a partir da base de dados *ICDD* utilizada no refinamento cristalográfico.

Tabela 5.2 - Massas específicas, teórica, calculada pelo refinamento cristalográfico de Rietveld, obtidas pelo princípio de Arquimedes e densidade relativa das amostras sob diferentes condições de tratamento térmico.

Condição	Massa específica teórica ( $\text{g/cm}^3$ )	Massa específica calculada ( $\text{g/cm}^3$ )	Massa específica via Arquimedes ( $\text{g/cm}^3$ )	Densidade relativa (%)
sem TT	2,513	2,512	$2,431 \pm 0,007$	96,72
820 °C-0 min	2,503	2,501	$2,430 \pm 0,005$	97,11
820 °C-1,5 min	2,487	2,486	$2,437 \pm 0,012$	98,01
820 °C-3,5 min	2,489	2,488	$2,431 \pm 0,004$	97,68
820 °C-7 min	2,490	2,490	$2,439 \pm 0,005$	97,95
820 °C-9 min	2,458	2,460	$2,437 \pm 0,002$	99,16
840 °C-7 min	2,455	2,457	$2,451 \pm 0,014$	99,82

Fonte: Autor.

Quando comparadas, as massas específicas teóricas e calculadas pela técnica de Rietveld, com aquelas aferidas pela técnica de Arquimedes das condições sem tratamento térmico, 820 °C-0 min, 820 °C-1,5 min, 820 °C-3,5 min e 820 °C-7 min, observa-se um valor inferior para a massa específica aferida pelo princípio de Arquimedes. Esta variação pode ser justificada pela considerável quantidade de material amorfo presente nestas condições.

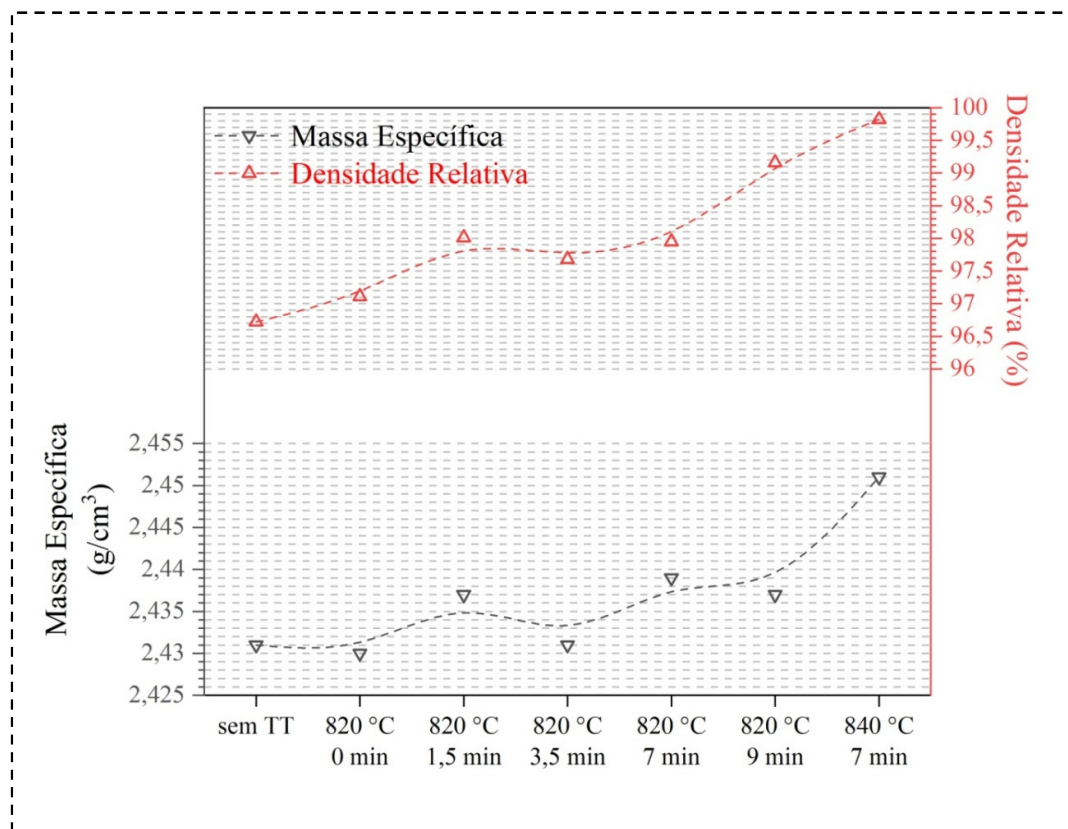
Já para as amostras tratadas a 820 °C-9 min e 840 °C-7 min esta variação é menor, uma vez que a quantidade de material amorfo presente nestas condições também é menor e as massas específicas são similares, indicando elevados valores de densidade relativa.

Também é importante ressaltar que os valores de massa específica teórica e calculada pelo método de Rietveld apresentam valores próximos, o que reforça os resultados do refinamento cristalográfico.

Os cálculos das densidades relativas apresentado na Tabela 5.2, baseando-se na relação entre a massa específica aparente medida pelo princípio de Arquimedes, e a massa específica teórica calculada com base no percentual de cada fase, indica que a transformação  $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  eleva a densidade relativa das amostras de 96,72% (sem tratamento térmico) para 99,82% (840 °C-7 min).

A Figura 5.4 demonstra o comportamento similar existente entre a massa específica aparente, obtida pela técnica de Arquimedes e a densidade relativa calculada.

Figura 5.4 - Comportamento da massa específica aparente obtida pelo princípio de Arquimedes e da densidade relativa para os diferentes tratamentos térmicos.

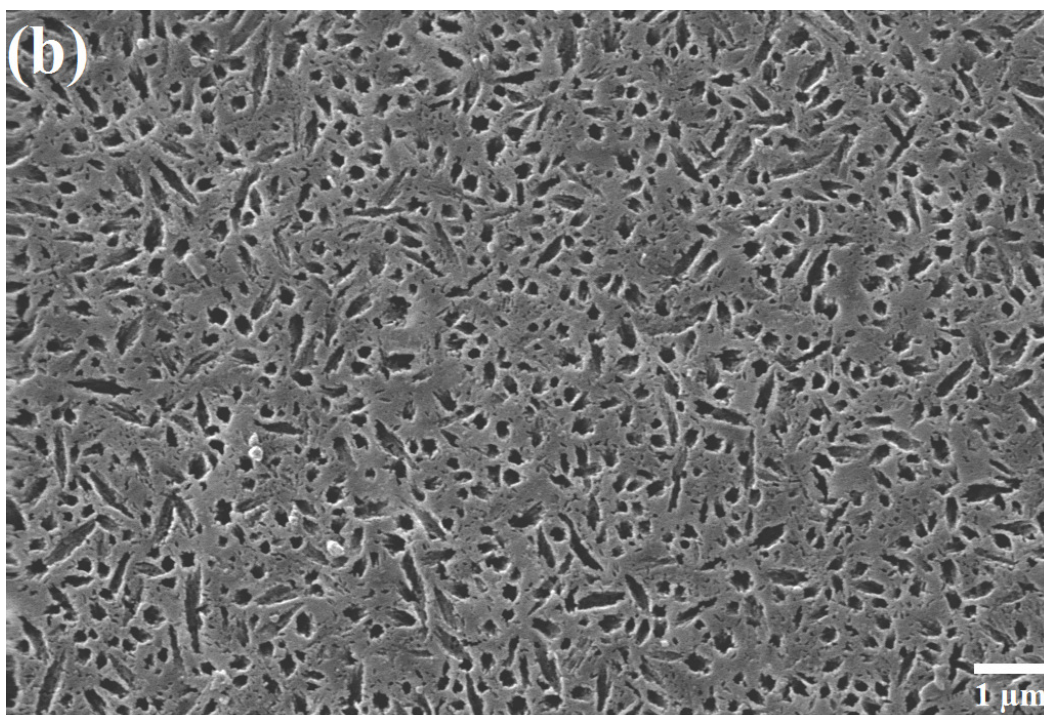
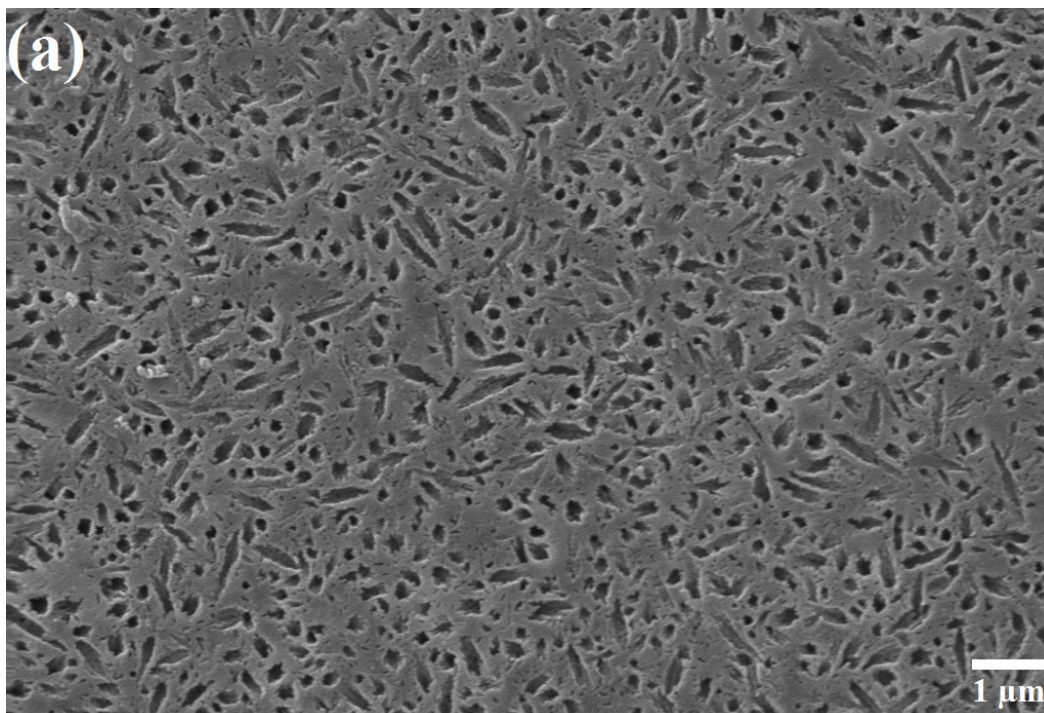


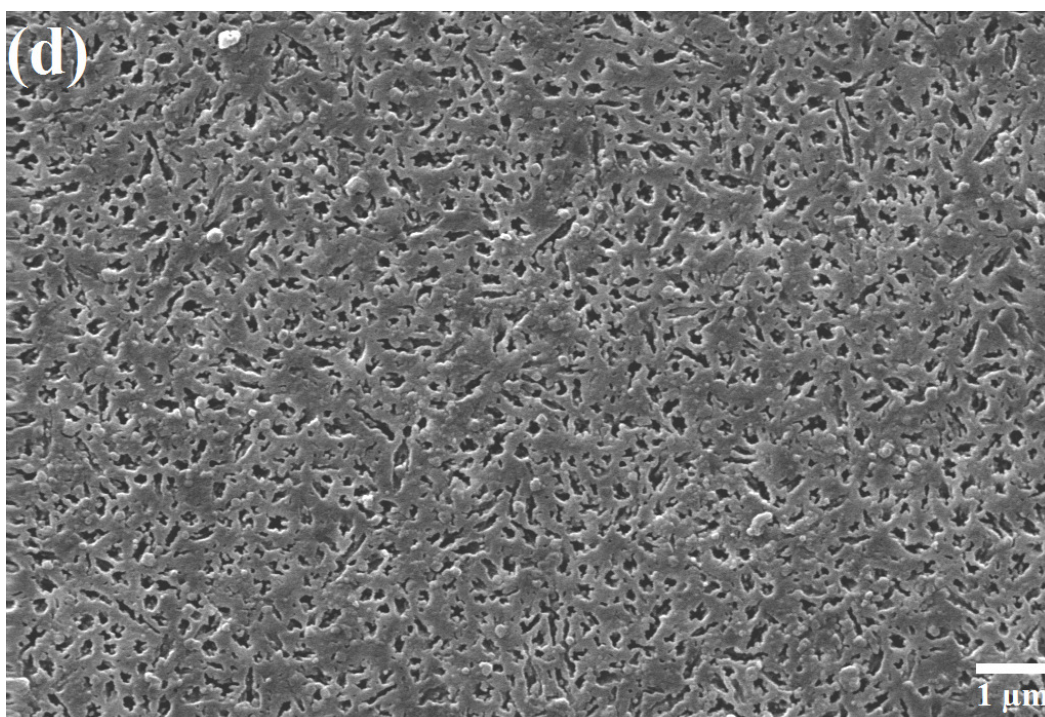
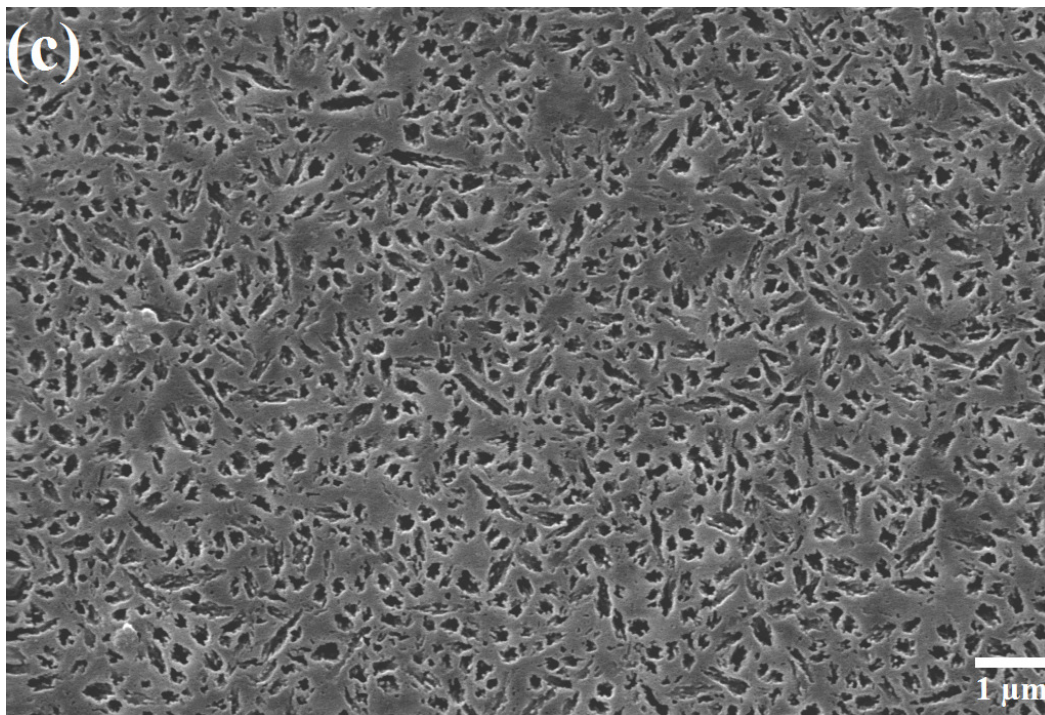
Fonte: Autor.

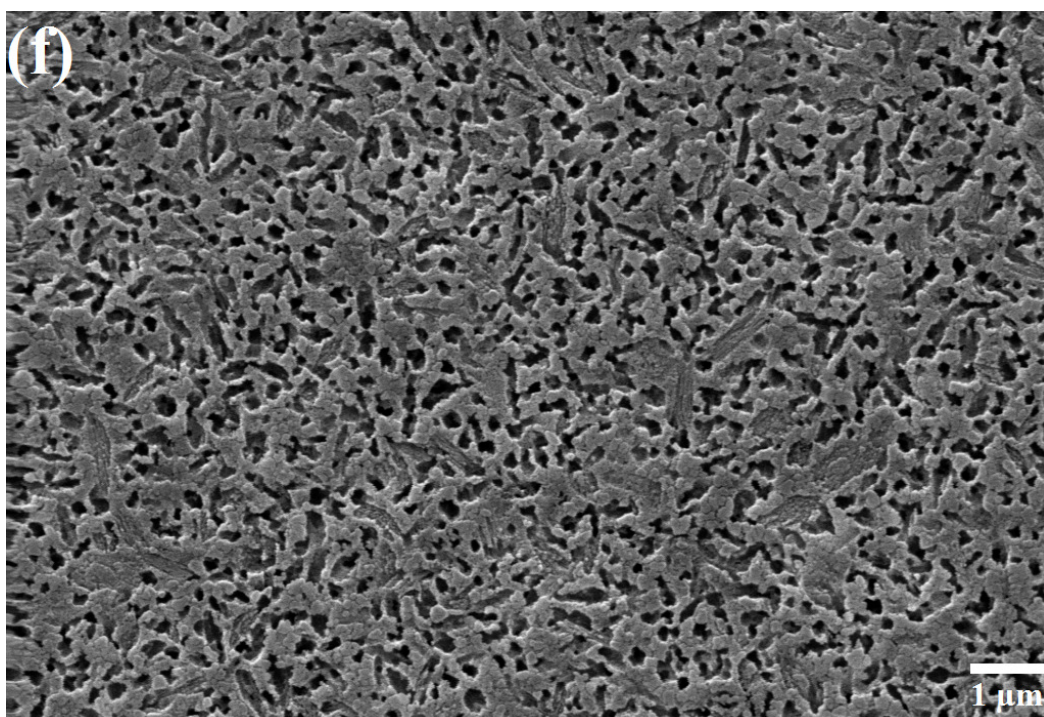
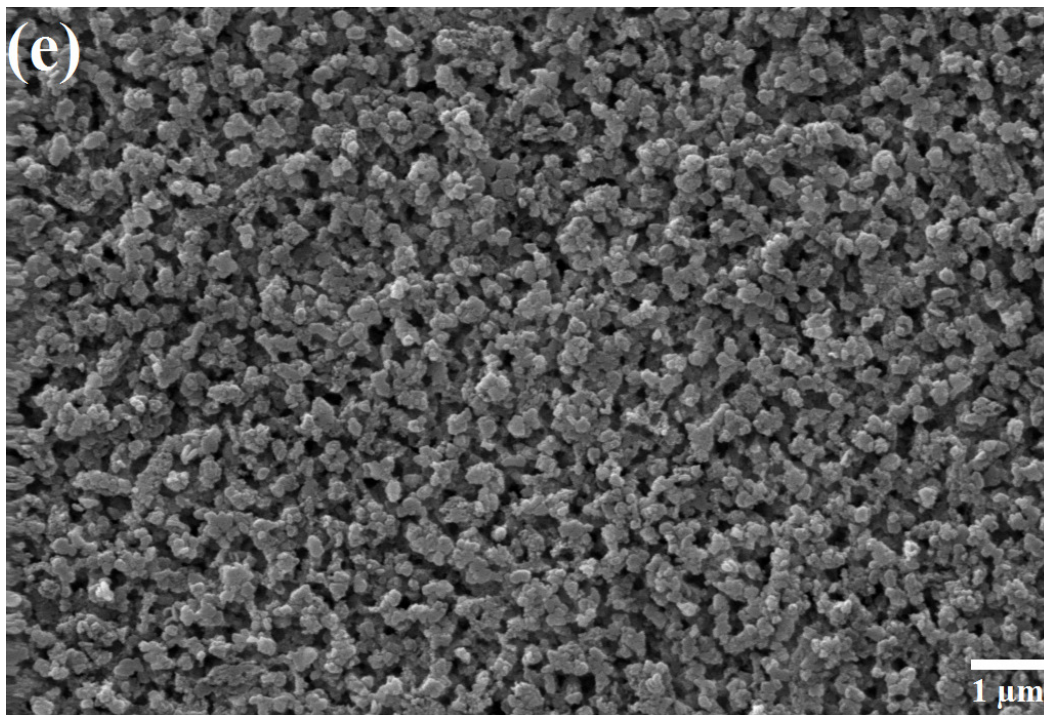
### 5.3 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

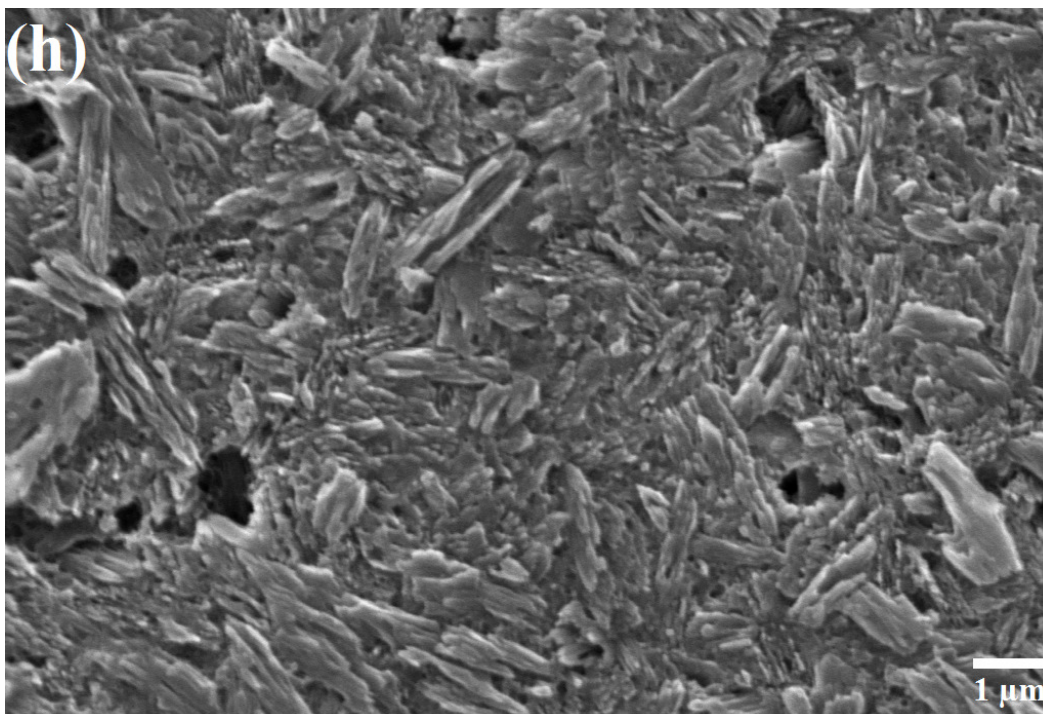
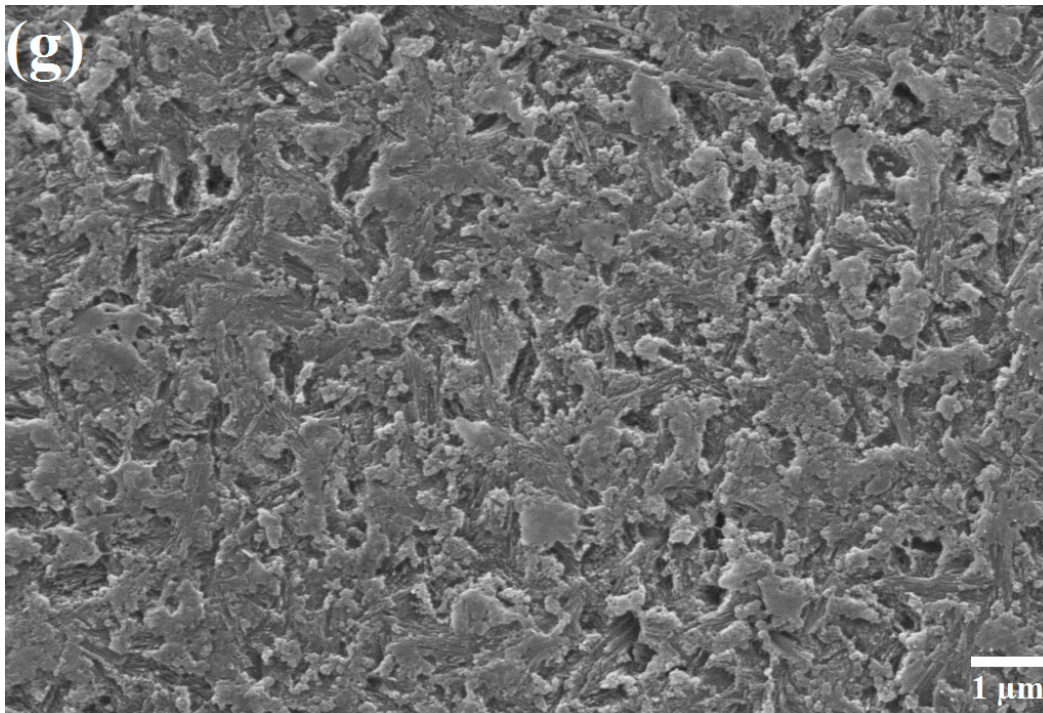
As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura são apresentadas na Figura 5.5 e evidenciam a evolução morfológica da microestrutura durante a transição metassilicato de lítio → dissilicato de lítio das amostras tratadas sob diferentes condições térmicas. Outras micrografias, referentes à ataques químicos por diferentes tempos, estão disponíveis no Anexo D.

Figura 5.5 - Micrografias das superfícies das amostras lixadas, polidas e atacadas com HF 2% durante 90 segundos. (a) sem tratamento térmico, (b) 820 °C-0 min (c) 820 °C-1,5 min, (d) 820 °C-3,5 min, (e) 820 °C-7 min, (f) 820 °C-9 min, (g) 840 °C-7 min e (h) 840 °C-7 min (HF 9% durante 30 segundos).









Fonte: (a)-(h) Autor.

As Figuras 5.5 a-b representam a microestrutura típica do metassilicato de lítio,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , uma rede em malha porosa e fina. Segundo resultados do índice de cristalinidade,



apresentados na Figura 5.2, este material possui considerável teor de material amorfo em sua composição.

Os cristais de metassilicato de lítio,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  são caracterizados pela facilidade com que eles se dissolvem da vitrocerâmica em ácido hidrófluorídrico diluído. Como o metassilicato de lítio é mais facilmente dissolvido em HF do que a matriz vítrea de sílica, quando o vidro é atacado com HF, os vazios aparentes refletem a microestrutura dos cristais de metassilicato de lítio. Os cristais de metassilicato de lítio apresentam a forma dendrítica (ZHANG *et al.*, 2014).

As micrografias das amostras tratadas a 820 °C por 1,5, 3,5 e 7 minutos (Figuras 5.5 c-e), apresentam duas fases distintas, o  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , e são configurações do tipo oval e esférica.

A fase de dissilicato de lítio é notadamente composta de cristais de natureza anisotrópica, tipo plaquetas achatadas, como pode ser observado nas Figuras 5.5 f-h.

As vitrocerâmicas multicomponentes dependem das condições de aquecimento impostas, cujas energias térmicas transcendem no desenvolvimento de diferentes misturas de fases microestruturais, as quais se manifestaram em diferentes sólidos vitrocerâmicos macroscópicos que oferecem uma combinação de propriedades físicas com base nos benefícios dessas fases heterogêneas. Por exemplo, o aumento e a diminuição de cada microestrutura específica (rede em malha fina ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ), intermediários do tipo esférico (transição meta  $\rightarrow$  dissilicato de lítio) e cristais do tipo achatados irregulares ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )) foram associados, respectivamente, aos três intervalos térmicos sucessivos (sem TT e 820 °C-0 min; 820 °C-1,5 min, 820 °C-3,5 min e 820 °C-7 min; 820 °C-9 min e 840 °C-7 min). Entre as microestruturas, as condições 820 °C-9 min e 840 °C-7 min têm a separação microestrutural mais distintiva de todos os outros grupos.

Além disso, a continuação da vitrocerâmica que se desenvolve após o processamento térmico exibe uma hierarquia estrutural com vazios na macro-escala entre as interfaces vidro-cristal, cristais com forma e tamanho na micro-escala e defeitos na escala nanométrica da rede cristalina. Devido a este intervalo grande na escala, estas configurações estruturais desempenham um papel vital na influência das propriedades físicas de uma vitrocerâmica (CHEN *et al.*, 2011; HASSELMAN; FULRATH, 1966). Conforme mostrado pelas imagens de MEV (Figura 5.5 g-h), a complexidade da distribuição espacial dos cristais de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  para a condição 840 °C-7 min contribuiu significativamente para elevar a resistência à flexão e a tenacidade à fratura. Para as demais condições, suas propriedades físicas baixas foram associadas com a ausência da fração elevada de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Estes resultados parecem estar em

bom acordo com a teoria da fratura proposta por Hasselman e Fulrath (1966), que afirmaram: a resistência de uma vitrocerâmica com uma fração elevada de uma matriz vítrea contínua é apenas dependente da fração da sua cristalinidade, (por exemplo, fase dispersa), mas a resistência de uma vitrocerâmica com uma fração cristalina elevada é função tanto da fração como do tamanho da fase cristalina (HASSELMAN; FULRATH, 1966). Além disso, o aumento da distância média entre os cristais dispersos na matriz pode ter um impacto no controle do tamanho médio dos defeitos e em como a propagação da trinca pode ser bloqueada para evitar a formação de fissuras. Uma vitrocerâmica com uma fração cristalina elevada no volume não só pode proporcionar maior tenacidade, mas também pode exibir tamanhos de defeitos “mais” médios do que uma vitrocerâmica com uma fração cristalina baixa. Além disso, outros fatores, como o tamanho de cristal, a forma e a configuração espacial tridimensional com outros cristais, podem bloquear ou permitir a fratura (GUAZZATO *et al.*, 2004; BENNISON; LAWN, 1989). Embora seja possível distinguir facilmente a distribuição densa e a orientação anisotrópica dos cristais de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , em oposição à rede do  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , mais porosa e na forma de malha, não foi possível atestar como os diferentes tamanhos, formas e a orientação do dissilicato de lítio, além da sua distância média dispersa entre as partículas cristalinas, pode influenciar as propriedades físicas gerais das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio. No entanto, à medida que a fração de dissilicato de lítio é aumentada através da manipulação dos tratamentos térmicos, os resultados refletem o princípio básico de que um aumento na fração da cristalinidade dentro de uma matriz vítrea é normalmente acompanhada por um aumento da resistência à flexão e da tenacidade à fratura da vitrocerâmica (LIEN *et al.*, 2015).

Esta microestrutura interligada de cristais de dissilicato de lítio (Figura 5.5 g-h) incorporados homoganeamente na matriz vítrea foi responsável pelas propriedades mecânicas superiores deste material.

A morfologia dos cristais de dissilicato de lítio tem uma influência essencial nas propriedades mecânicas das vitrocerâmicas. A microestrutura interligada dos cristais em forma de plaquetas, incorporados homoganeamente na matriz vítrea, desempenha um papel importante no impedimento da propagação de trincas, resultando no aumento da resistência mecânica da vitrocerâmica.

#### 5.4 DUREZA VICKERS E TENACIDADE À FRATURA

Nota-se que o método da tenacidade à fratura via indentação Vickers tem sido desacreditado (QUINN; BRADT, 2007); no entanto, ainda é um método popular e simples para estimar a tenacidade à fratura (HUANG *et al.*, 2013).

A Tabela 5.3 apresenta os valores de dureza Vickers, tenacidade à fratura e a relação  $c/a$  das amostras tratadas termicamente.

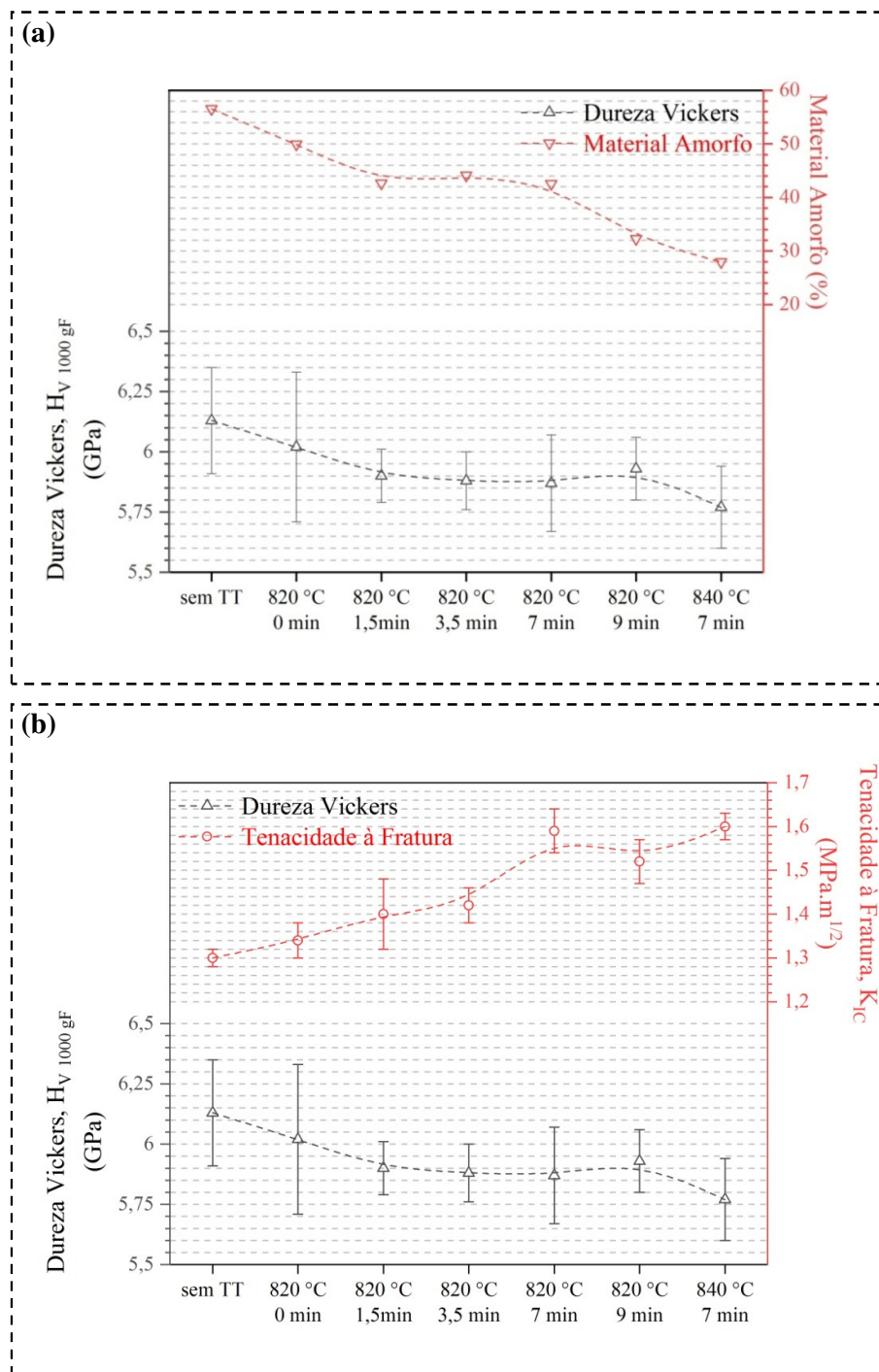
Tabela 5.3 - Valores de dureza Vickers, tenacidade à fratura e relação  $c/a$  das amostras sob diferentes condições de tratamento térmico.

	$H_V$ (GPa)	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$c/a$
sem TT	6,13 ± 0,22	1,30 ± 0,02	2,81 ± 0,11
820 °C-0 min	6,02 ± 0,31	1,34 ± 0,04	2,62 ± 0,13
820 °C-1,5 min	5,89 ± 0,11	1,40 ± 0,08	2,49 ± 0,14
820 °C-3,5 min	5,87 ± 0,12	1,42 ± 0,04	2,45 ± 0,09
820 °C-7 min	5,86 ± 0,20	1,59 ± 0,05	2,13 ± 0,09
820 °C-9 min	5,92 ± 0,13	1,52 ± 0,05	2,26 ± 0,10
840 °C-7 min	5,76 ± 0,17	1,60 ± 0,03	2,14 ± 0,07

Fonte: Autor.

As Figuras 5.6 a-b apresentam os resultados de dureza Vickers associados com a quantidade de material amorfo e com a tenacidade à fratura, respectivamente, para as condições de tratamento térmico estudadas.

Figura 5.6 - (a) Comportamento da dureza Vickers e da quantidade de material amorfo e (b) comportamento da dureza Vickers e da tenacidade à fratura para os diferentes tratamentos térmicos estudados.



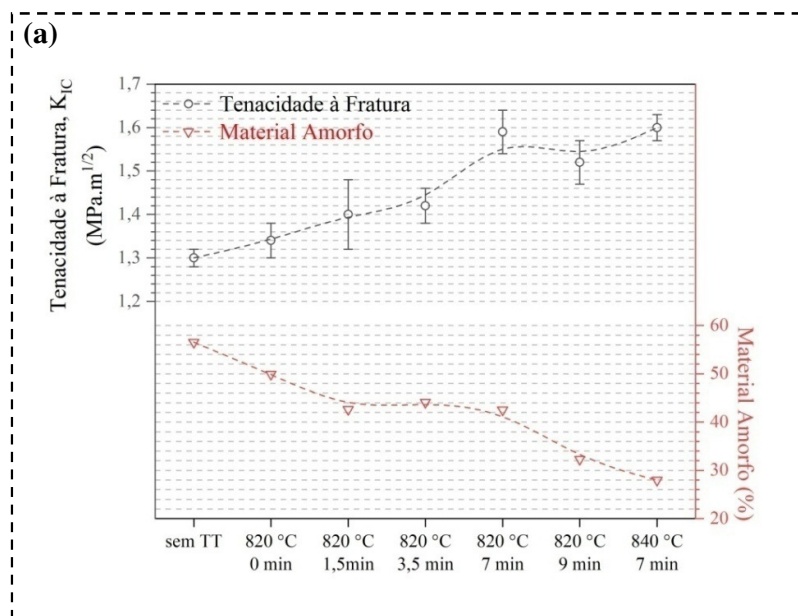
Fonte: (a)-(b) Autor.

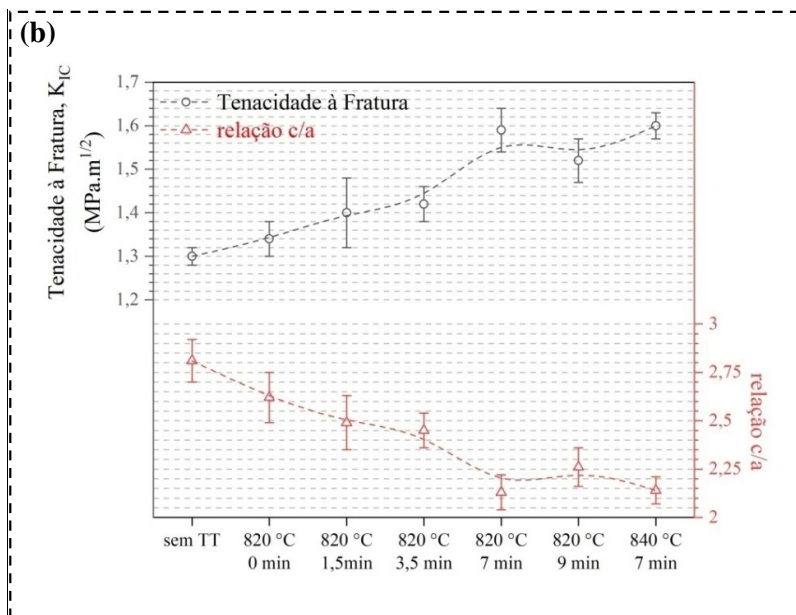
Uma tendência de leve redução da dureza em com a diminuição da quantidade de fase amorfa e aumento do teor de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  é observada, porém, de uma forma geral, os valores de dureza obtidos oscilam na ordem 6 GPa conforme a Figura 5.6 a-b. Estas variações nos valores da dureza e também nos desvios padrões correspondentes podem ser atribuídas às características das amostras, que possuem uma fase cristalina e um percentual de material amorfo para as condições sem tratamento térmico, 820 °C-0 min, 820 °C-9 min e 840 °C-7 min. No caso das amostras tratadas a 820 °C por 1,5, 3,5 e 7 minutos o contexto é ainda mais complexo, pois além da parcela de material amorfo presente nas amostras, há ainda a existência de três fases cristalinas distintas (metassilicato de lítio, dissiliacato de lítio e cristobalita) em quantidades diferentes.

Esta diversidade de estruturas cristalinas e fração de material amorfo contribuem para as variações, seja na dureza como nos desvios padrões, pois é difícil precisar qual parcela do material está recebendo a indentação no instante da aferição. Nos tratamentos térmicos de 820 °C-9 min e 840 °C-7 min os valores de dureza Vickers são similares ao fornecido pelo fabricante, 5,8 GPa (IVOCLAR VIVADENT, 2005).

A Figura 5.7 a-b apresenta o comportamento da tenacidade à fratura associada com a quantidade de material amorfo e com a relação  $c/a$ , respectivamente, para as condições de tratamento térmico estudadas.

Figura 5.7 - (a) Comportamento da tenacidade à fratura e da quantidade de material amorfo, e (b) comportamento da tenacidade à fratura e da relação  $c/a$  para os diferentes tratamentos térmicos estudados.





Fonte: (a)-(b) Autor.

De modo geral, os resultados de tenacidade à fratura indicaram um leve aumento nos valores para tratamentos térmicos mais agressivos. Uma análise combinada destes resultados com a quantificação de fases presentes, microestruturas, densidades relativas, indica que amostras com maiores quantidades de material amorfo e metassilicato de lítio (sem tratamento térmico e 820 °C sem tempo de permanência) apresentam os menores valores de tenacidade à fratura (1,30 - 1,34 MPa.m<sup>1/2</sup>). A quantidade de material amorfo (56,53% - 49,42%), a densidade relativa (96,72 - 97,11%) e a microestrutura do Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, tipicamente equiaxial, não possibilitam a ativação dos mecanismos efetivos de tenacificação, como a deflexão de trincas, por exemplo.

Durante a cristalização parcial do Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, caracterizado por cristais alongados e de elevada razão de aspecto, há tendências de aumento progressivo da tenacidade à fratura. As condições intermediárias (820 °C por 1,5, 3,5 e 7 min) provavelmente sofrem o efeito da redução progressiva de material amorfo, do aparecimento da cristobalita, fase de característica frágil, em contrapartida, o surgimento dos cristais de Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, alongados, e das tensões térmicas residuais compressivas geradas entre o material vítreo, o Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, a cristobalita e o Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Os resultados das amostras que apresentam apenas o dissilicato de lítio e fase residual amorfa (820 °C-9 min e 840 °C-7 min) são relatados à microestrutura composta por cristais alongados, à redução de material amorfo e ao aumento da densidade relativa até a quase total

densificação (99,16 - 99,82%), com a eliminação da porosidade residual observada nas amostras sem tratamento térmico e 820 °C sem tempo de permanência.

A tenacidade à fratura é uma propriedade importante das cerâmicas odontológicas, pois controla a resistência à propagação de trincas e, assim, orienta a seleção de materiais apropriados para restaurações dentárias (áreas anteriores ou posteriores). As propriedades mecânicas das vitrocerâmicas não dependem apenas da fração volumétrica cristalizada, mas também de fatores adicionais, como a morfologia dos cristais, sua interação mútua, a dureza dos cristais e a resistência interfacial entre a fase vítrea e os cristais. Uma microestrutura interligada de cristais de dissilicato de lítio inibe a propagação de trincas porque os cristais redirecionam a ponta da trinca e o crescimento da trinca enfrenta uma resistência substancial (HÖLAND; BEALL, 2002).

Para as vitrocerâmicas de dissilicato de lítio, com cristais de dissilicato de lítio monoclinico como fase cristalina principal, o mecanismo de aumento da resistência é correlacionado com um "efeito de bloqueio" (HÖLAND *et al.*, 2006). Os cristais peculiares de dissilicato de lítio do tipo plaquetas nas vitrocerâmicas formam microestruturas interconectadas, o que pode retardar a progressão da trinca na vitrocerâmica, resultando no aumento efetivo da resistência (WEN; ZHENG; SONG, 2007; SERBENA *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2015).

De fato, as microtensões residuais também podem existir em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio devido à diferença do coeficiente de expansão térmica entre a matriz vítrea e os cristais, embora não tenha sido observada nenhuma transformação da fase dissilicato de lítio monoclinico após o resfriamento, depois da cristalização controlada dentro dos limites de detecção do difratômetro (MASTELARO; ZANOTTO, 1999).

Os coeficientes de expansão térmica lineares médios da fase dissilicato de lítio monoclinico e a matriz vítrea residual correspondente foram estimados em  $10,1-10,8 \times 10^{-6}/C$  e  $12,2-12,8 \times 10^{-6}/C$  respectivamente (MASTELARO; ZANOTTO, 1999; PINTO *et al.*, 2007; SERBENA *et al.*, 2015). As tensões residuais compressivas dentro dos cristais ao longo da direção radial e o equilíbrio das tensões residuais de tração na matriz vítrea ao longo da direção tangencial surgiriam a temperatura ambiente (MASTELARO; ZANOTTO, 1999; SERBENA; ZANOTTO, 2012).

Era esperado que as tensões residuais tivessem um efeito insignificante sobre o comportamento mecânico da vitrocerâmica de dissilicato de lítio devido ao forte "efeito de bloqueio" dos cristais de dissilicato de lítio do tipo plaquetas (SERBENA *et al.*, 2015). No entanto, foi relatado que um aumento de resistência distinto poderia ser alcançado nas

vitrocerâmicas de dissilicato de lítio via recozimento para alívio de tensões residuais (ZHANG *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2016).

Nas vitrocerâmicas de dissilicato de lítio, a fratura intergranular pode ser o modo dominante de fratura. O desenvolvimento da trinca sempre ocorre nas interfaces mais fracas entre os cristais e se propaga através da matriz vítrea residual (APEL; DEUBENER; BERNARD, 2008). A estrutura empacotada e interligada multi direcionalmente da vitrocerâmica irá defletir a propagação da trinca, levando a uma elevada resistência mecânica. Por outro lado, há discrepância tanto da densidade quanto do coeficiente de expansão térmica entre a fase cristalina e a matriz vítrea, que pode causar severas tensões internas e múltiplas microtrincas durante a cristalização. Durante o processo de crescimento dos cristais, as microtrincas nas amostras podem aumentar e reduzir a resistência mecânica das amostras (ZHANG *et al.*, 2014).

## 5.5 CONSTANTES ELÁSTICAS

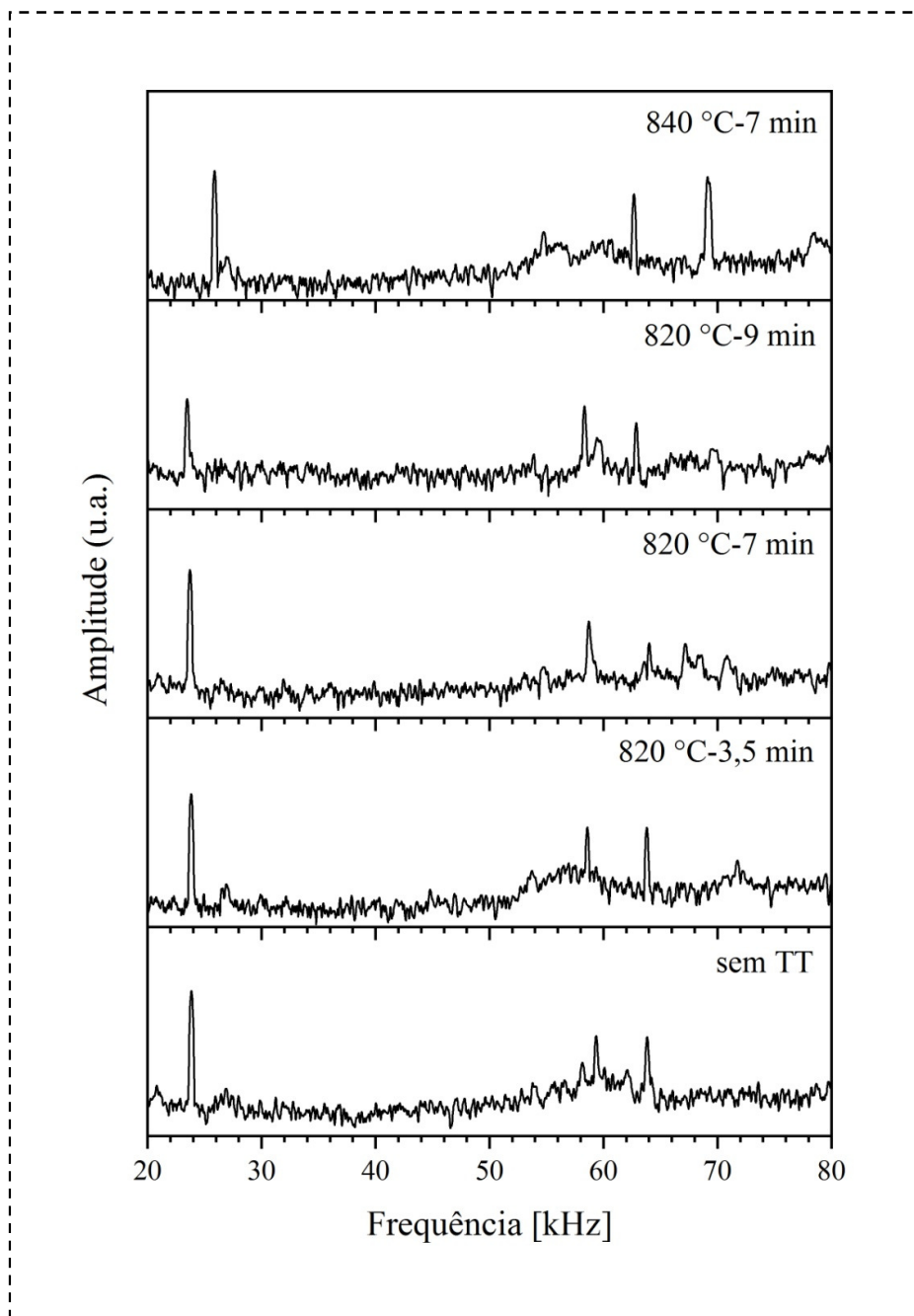
Os resultados das constantes elásticas aferidas neste trabalho servem como uma estimativa dos valores do módulo de elasticidade, módulo de cisalhamento e coeficiente de Poisson.

A Figura 5.8 apresenta o gráfico das frequências de ressonância utilizadas para os cálculos na obtenção das constantes elásticas para os tratamentos térmicos estudados. É importante ressaltar que a informação retirada dos gráficos de frequência de ressonância é a posição dos picos, ou seja, a frequência de ressonância obtida a partir da técnica de excitação por impulso de vibração.

Outro gráfico representativo das frequências de ressonância encontradas nas amostras estudadas esta disponível na Figura E1, no Anexo E.



Figura 5.8 - Gráfico representativo da frequência de ressonância *versus* amplitude detectada para os cálculos da determinação do módulo de elasticidade, módulo de cisalhamento e coeficiente de Poisson.



Fonte: Autor.

A Tabela 5.4 apresenta os resultados das constantes elásticas obtidas pela técnica de excitação por impulso de vibração.

Tabela 5.4 - Valores do módulo de elasticidade, módulo de cisalhamento e coeficiente de Poisson das amostras para os diferentes tratamentos térmicos estudados.

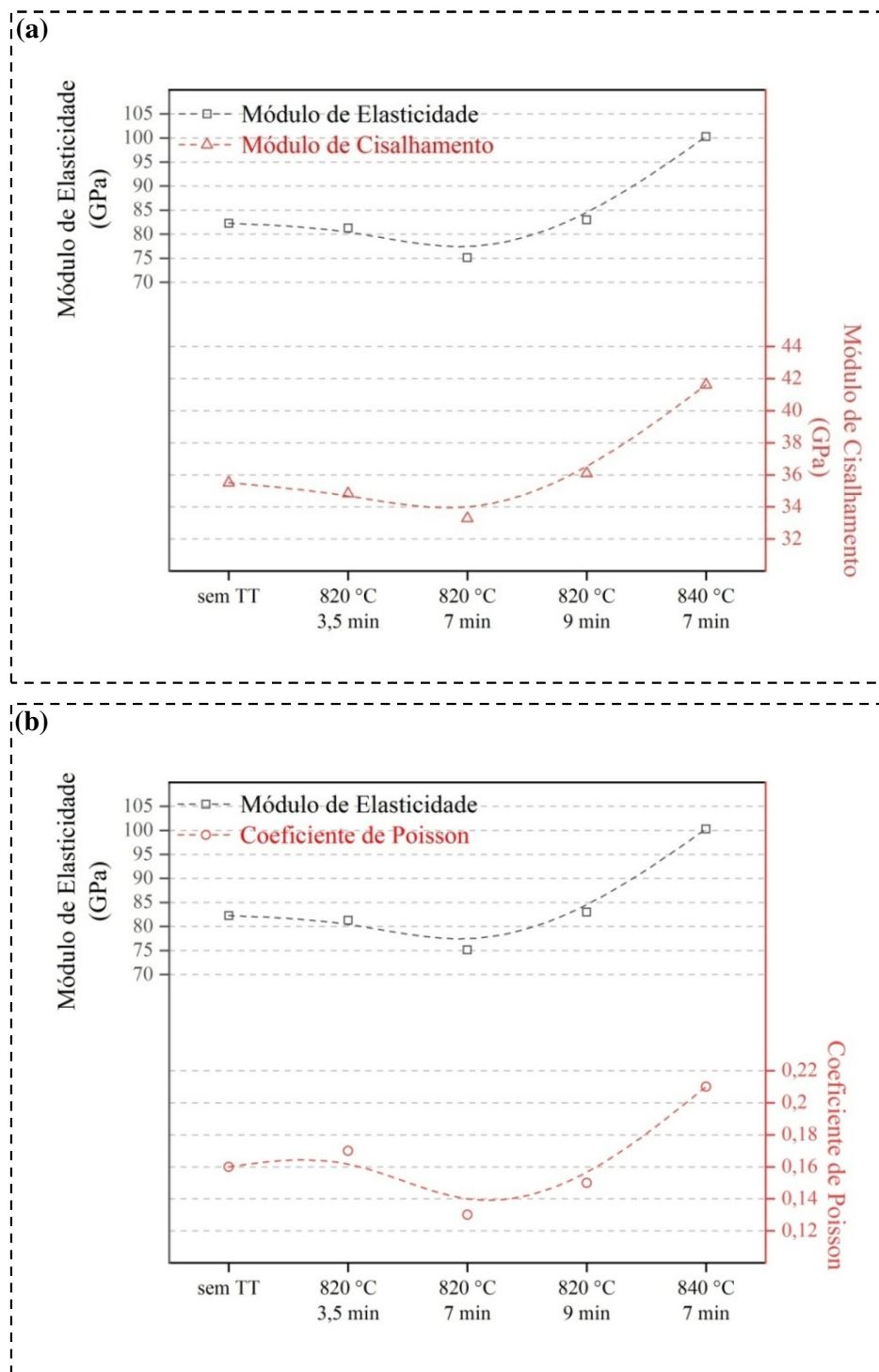
	<b><i>E</i> (GPa)</b>	<b><i>G</i> (GPa)</b>	<b><math>\nu</math></b>
sem TT	82,27	35,51	0,16
820 °C-3,5 min	81,27	34,83	0,17
820 °C-7 min	75,13	33,28	0,13
820 °C-9 min	82,97	36,08	0,15
840 °C-7 min	100,29	41,61	0,21

Fonte: Autor.

Os resultados das constantes elásticas indicam um comportamento de oscilação para as condições sem tratamento térmico, 820 °C-3,5 min, 820 °C-7 min e 820 °C-9 min e atingem seus valores máximos na condição de tratamento térmico a 840 °C-7 min conforme as Figuras 5.9 a-b. A oscilação existente nestas condições de tratamento térmico está relacionada ao alto teor de fase vítrea, além da heterogeneidade de fases cristalinas presentes na vitrocerâmica de dissilicato de lítio.

O módulo de elasticidade aferido na condição de tratamento térmico 840 °C-7 min, 100,29 GPa, é maior que o valor informado pelo fabricante, 95 GPa, porém similar a outros estudos (BELLI *et al.*, 2018).

Figura 5.9 - (a) Comportamento do módulo de elasticidade e do módulo de cisalhamento e (b) comportamento do módulo de elasticidade e do coeficiente de Poisson para os diferentes tratamentos térmicos estudados.



Fonte: (a)-(b) Autor.

## 5.6 RESISTÊNCIA À FLEXÃO BIAIXIAL E ESTATÍSTICA DE WEIBULL

A Tabela 5.5 apresenta os resultados obtidos a partir dos ensaios de flexão biaxial para os diferentes tratamentos térmicos estudados. Dentre estes resultados estão: resistência à flexão biaxial média, a resistência a flexão biaxial característica de Weibull e módulo de Weibull.

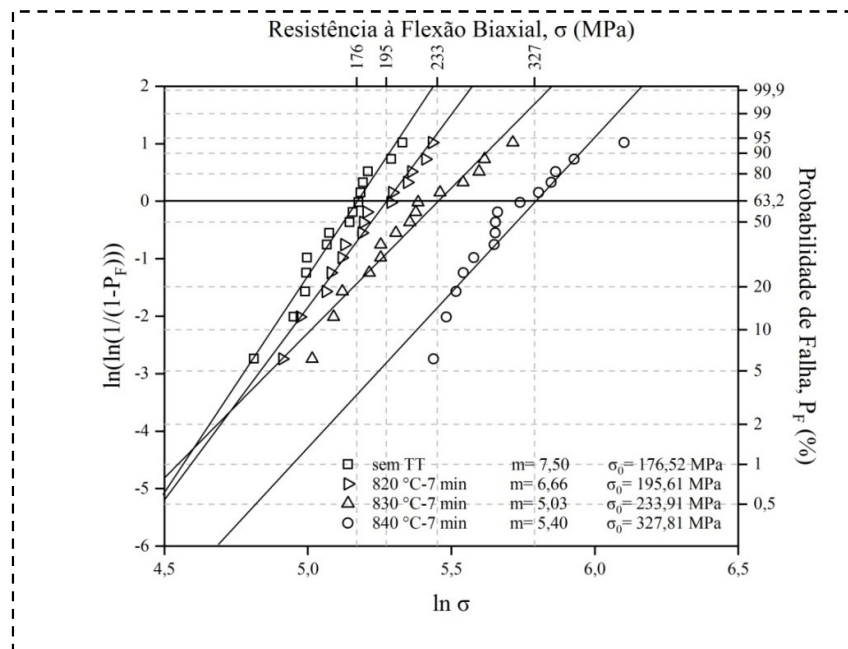
Tabela 5.5 - Propriedades mecânicas das amostras para os diferentes tratamentos térmicos estudados.

	$\sigma_{m\u00e9dio}$ (MPa)	$\sigma_0$ (MPa)	$\sigma_{m\u00edn}$ (MPa)	$\sigma_{m\u00e1x}$ (MPa)	$m$	Coefficiente de correla\u00e7\u00e3o
sem TT	166,33 $\pm$ 22,56	176,52	123,06	206,52	7,50 $\pm$ 0,38	0,96774
820 $^{\circ}$ C-7 min	183,19 $\pm$ 28,26	195,61	135,80	228,79	6,66 $\pm$ 0,28	0,97696
830 $^{\circ}$ C-7 min	215,45 $\pm$ 44,55	233,91	150,65	303,15	5,03 $\pm$ 0,31	0,95180
840 $^{\circ}$ C-7 min	303,03 $\pm$ 58,73	327,81	229,96	446,83	5,40 $\pm$ 0,54	0,97696

Fonte: Autor.

A Figura 5.10 apresenta o diagrama de Weibull obtido a partir dos ensaios de resist\u00eancia \u00e0 flex\u00e3o biaxial para as diferentes condi\u00e7\u00f5es de tratamento t\u00e9rmico estudadas

Figura 5.10 - Diagrama de Weibull das amostras sem tratamento t\u00e9rmico, 820  $^{\circ}$ C-7 min, 830  $^{\circ}$ C-7 min e 840  $^{\circ}$ C-7 min.

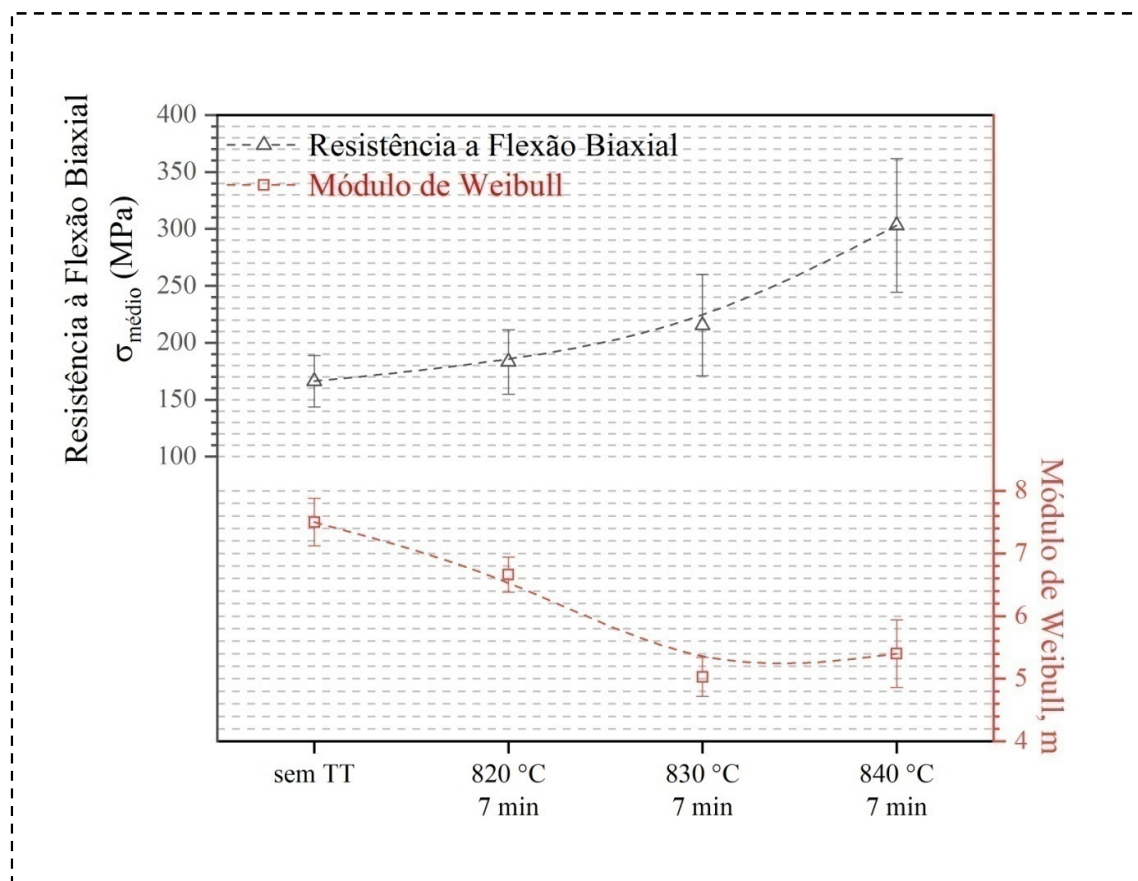


Fonte: Autor.

Os resultados do módulo de ruptura por flexão biaxial indicam um aumento contínuo da resistência mecânica para tratamentos térmicos mais agressivos, que é reflexo da transição metassilicato de lítio em dissilicato de lítio, além da redução do teor de fase amorfa no material vitrocerâmico. O valor da resistência característica de Weibull à flexão biaxial na condição sem tratamento térmico, 176,52 MPa, é maior que o informado pelo fabricante, 150 MPa, enquanto que na condição de tratamento térmico a 840 °C-7 min, 327,81 MPa, é menor que o informado pelo fabricante, 360 MPa. . As Figuras F1-F4, no Anexo F, apresentam os Diagramas de Weibull individuais de cada condição de tratamento térmico.

A Figura 5.11 apresenta o comportamento da resistência à flexão biaxial média e do módulo de Weibull para os diferentes tratamentos térmicos estudados.

Figura 5.11 - Evolução da resistência à flexão biaxial média e do módulo de Weibull para os diferentes tratamentos térmicos estudados.



Fonte: Autor.

O aumento da resistência à flexão com fração volumétrica cristalina (para amostras não totalmente cristalizadas) pode ser explicado pelas tensões residuais térmicas que estão sempre presentes na vitrocerâmica, devido às diferenças nos coeficientes de expansão térmica e diferenças elásticas entre a fase vítrea e os cristais. Para uma amostra totalmente cristalizada, o aumento na resistência à flexão está relacionado às tensões residuais (ligeiramente compressivas) criadas como resultado da expansão térmica intrínseca e das anisotropias elásticas dos cristais de dissilicato de lítio.

As propriedades mecânicas das vitrocerâmicas dependem da sua microestrutura e do nível e tipo (tensão *versus* compressão) das tensões residuais ao redor dos cristais. Essas tensões são geradas durante o processo de resfriamento, a partir temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) até a temperatura ambiente e são o resultado da incompatibilidade térmica e elástica entre as fases cristalinas e a matriz vítrea. Mastelaro e Zanotto (1999) mediram o coeficiente de expansão térmica linear para vidro como  $\alpha_g = 12,8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  e para corpos de prova totalmente cristalizados  $\alpha_c = 10,8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  (HÖLAND *et al.*, 2009), sugerindo que os cristais devem estar sob tensão compressiva (MASTELARO; ZANOTTO, 1999). Medições de DRX indicaram que  $\alpha_c$  é anisotrópico e depende da orientação cristalográfica dos cristais. Para  $\alpha_c > \alpha_g$ , os cristais incorporados na matriz vítrea estão sob tração e para  $\alpha_c < \alpha_g$ , sob compressão. Segundo esses autores, a diferença dos coeficientes de expansão térmica e as constantes elásticas dos cristais de silicato devem ser consideradas para calcular adequadamente as tensões residuais nas vitrocerâmicas. As tensões residuais nas vitrocerâmicas de dissilicato de lítio podem ser compressivas ou elásticas, dependendo da direção cristalográfica (MASTELARO; ZANOTTO, 1999).

As microtensões residuais no interior dos cristais de dissilicato de lítio são de compressão devido ao maior coeficiente de expansão térmica da matriz vítrea em relação aos cristais.

Além disso, devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica e módulos de elasticidade entre os cristais de dissilicato de lítio e a matriz vítrea, são formadas tensões compressivas tangenciais na microestrutura da vitrocerâmica de dissilicato de lítio, permitindo a deflexão da propagação de trincas sob cargas (APEL; DEUBENER; BERNARD, 2008; DENRY; HOLLOWAY, 2010; SERBENA; ZANOTTO, 2012).

Em estudo sobre os efeitos dos tamanhos de cristais nas propriedades mecânicas do dissilicato de lítio, Li *et al.* (2016) afirmaram que existem microtensões residuais de compressão dentro dos cristais de dissilicato de lítio devido a diferença de expansão térmica

entre a matriz vítrea e a fase cristalina. Os níveis das tensões residuais aumentam com o aumento do tamanho de cristal, e um resfriamento abrupto pode aumentar essas tensões.

## 5.7 IMPACTO DAS MUDANÇAS ESTRUTURAIS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO DISSILICATO DE LÍTIO

Para facilitar a análise dos resultados, a porosidade foi considerada semelhante para todas as condições estudadas. Além disso, todos os materiais tratados termicamente a 820 °C foram considerados com uma microestrutura composta por cristais equiaxiais de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e crescimento de cristais de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  durante os tratamentos térmicos.

### 5.7.1 Análise da diferença de expansão térmica

Em estruturas como as existentes nos materiais tratados termicamente, diferentes retrações térmicas ocorrem dependendo da orientação cristalográfica de cada cristal durante o resfriamento. Portanto, são geradas tensões residuais que podem causar microtrincas em vitrocerâmicas (GREEN, 1981; MASTELARO; ZANOTTO, 1996; SERBENA; ZANOTTO, 2012). Nos materiais estudados, este efeito, apesar de difícil de medir, é mais pronunciado nos materiais tratados termicamente a 820 °C-1,5 min, 820 °C-3,5 min ou 820 °C-7 min, onde três fases cristalinas ocorrem simultaneamente,  $\text{SiO}_2$  (cristobalita),  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Assim, nos materiais que apresentaram três fases cristalinas, além da fase vítrea residual, o efeito da diferença de expansão térmica pode contribuir para a redução da resistência mecânica global.

### 5.7.2 Análise da tensão residual

Tensões residuais térmicas surgem durante o processo de resfriamento da vitrocerâmica, na faixa de temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura ambiente, devido à presença de diferentes fases (cristalinas e amorfas) de diferentes módulos de elasticidade e coeficientes de expansão térmica entre as fases. Essas tensões residuais locais podem levar a microtrincas na superfície dos cristais (SERBENA; ZANOTTO, 2012) e determinar o sucesso do comportamento mecânico da vitrocerâmica.

Borom, Turkalo e Doremus (1975) observaram que a incompatibilidade da expansão térmica entre os cristais de dissilicato de lítio e a matriz vítrea provavelmente resultaria em tensões compressivas tangenciais ao redor dos cristais, potencialmente responsáveis pela

deflexão de trincas e aumento da resistência. Uma microestrutura interconectada e cristais em camadas também contribuem para o aumento de resistência. A propagação da trinca é facilitada ao longo dos planos de clivagem, mas é mais difícil através dos planos, levando a múltiplas deflexões de trincas devido ao número de orientações dos cristais.

As tensões de compressão de superfície resultantes durante o resfriamento teriam o efeito de aumentar a resistência das amostras em relação aos defeitos de superfície, opondo-se à formação de trincas na superfície. Além disso, elas se oporiam à propagação de trincas, exigindo a aplicação de uma tensão de tração adicional apenas para levar a superfície a um estado de tensão zero. Uma vez que as tensões na ponta da trinca são suficientes para iniciar a propagação, os campos de tensões ao redor dos cristais e os planos de clivagem dentro dos cristais causariam a deflexão da trinca absorvendo energia e inibindo ainda mais a propagação da trinca.

Quando a incompatibilidade de expansão térmica entre o cristal e o vidro é grande o suficiente, as tensões radiais de tração podem ser geradas na interface cristal/vidro durante o resfriamento que, em combinação com fatores de concentração de tensões, como imperfeições e contornos de cristais, podem separar o cristal da matriz. Quando a coerência entre o cristal e a matriz é perdida, os campos de tensões são aliviados e as propriedades de resistência diminuem muito, como a de um vidro comum contendo poros, como parece ser o caso do  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . Em comparação, as fases  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  apresentam CET de  $13,0 \times 10^{-6}$  e  $11,4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , respectivamente (BOROM; TURKALO; DOREMUS, 1975), enquanto vidros deste sistema apresentam CET de  $9,0$  a  $10,0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ . A incoerência do metassilicato de lítio é indicada por sua incapacidade de desviar ou interferir na propagação de uma trinca.

As amostras sem tratamento térmico e as tratadas termicamente a  $820^\circ\text{C}$ -0 min,  $820^\circ\text{C}$ -9 min e  $840^\circ\text{C}$ -7 min, são compostas por um sistema bifásico e, portanto, as tensões térmicas residuais são coerentes e podem contribuir para a resistência mecânica. É evidente que existem variações de expansão térmica entre os cristais e a matriz quando o  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  é a fase cristalina presente (amostras sem tratamento térmico ou tratadas termicamente a  $820^\circ\text{C}$ -0 min) em vez do  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (amostras tratadas termicamente a  $820^\circ\text{C}$ -9 min ou  $840^\circ\text{C}$ -7 min). Os modelos matemáticos teóricos utilizados para a quantificação da intensidade da tensão residual térmica em sistemas vitrocerâmicos (SERBENA; ZANOTTO, 2012) são válidos apenas para vitrocerâmicas contendo no máximo 15% de fase amorfa, o que não é o caso dos materiais estudados neste trabalho, como apresentado na Figura 5.2. Portanto, os cálculos das tensões residuais não seriam confiáveis e não ajudariam na discussão.



Entretanto, é bastante consistente considerar que durante o processo de transformação de fase, os materiais tratados termicamente a 820 °C, com intervalos de 1,5 min, 3,5 min ou 7 min, apresentam três fases cristalinas simultaneamente,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (ortorrômbico) e  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (monoclínico), além de  $\text{SiO}_2$ -cristobalita (tetragonal). O arranjo complexo de três fases cristalinas, e a fase amorfa residual de composição química transitória, favorece a formação de tensões residuais de maior magnitude, o que compromete o comportamento mecânico desses materiais.

### 5.7.3 Análise do índice de cristalinidade / teor de fase amorfa

Considerou-se que a fase amorfa presente nas vitrocerâmicas sofre reduções contínuas à medida que os intervalos dos tratamentos térmicos a 820 °C aumentam, ou quando foi utilizada uma temperatura de 840 °C, como mostrado na Figura 5.2. Como a fase vítrea é extremamente frágil, sua quantidade decrescente - e quantidade crescente de fases cristalinas - é o principal fator responsável pelo aumento discreto, porém contínuo, da tenacidade à fratura. A menor quantidade de fase amorfa encontrada nas vitrocerâmicas tratadas a 840 °C-7 min (28%), e a presença de cristais de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  alongados, é diretamente responsável pelo aumento de 82% na sua resistência à flexão em comparação com o metassilicato de lítio (amostra sem tratamento térmico), que contém 56,5% de fase amorfa.

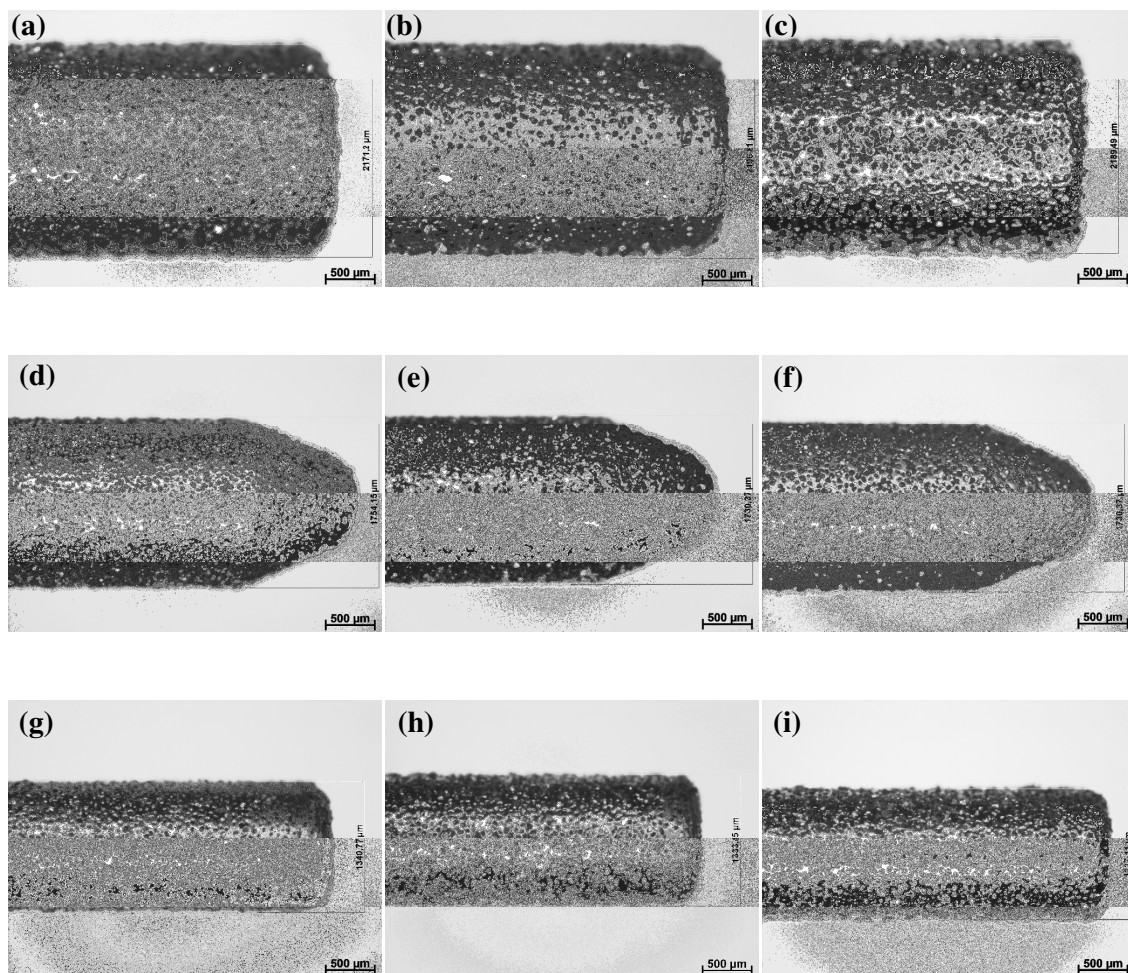
### 5.7.4 Análise da microestrutura

A microestrutura do material sem tratamento térmico e também dos tratados termicamente a 820 °C consiste de cristais quase equiaxiais de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e/ou  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  com baixa razão de aspecto. Este tipo de morfologia não contribui para mecanismos como a deflexão de trincas, que melhoram a tenacidade à fratura do material. Nas amostras tratadas a 840 °C-7 min, a microestrutura final consiste de cristais de dissilicato de lítio,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , altamente interconectados, com comprimento médio de aproximadamente 1,5  $\mu\text{m}$  e diâmetro de 0,5  $\mu\text{m}$ , correspondendo a uma razão de aspecto de aproximadamente três. Nestes materiais, a morfologia dos cristais de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  contribui para os mecanismos de deflexão de trincas, resultando em maior tenacidade à fratura do material. Além disso, a distribuição aleatória dos cristais de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , mostrados na Figura 5.5h, garante a isotropia em relação à direção de aplicação das tensões mecânicas.

## 5.8 ANÁLISE DAS FERRAMENTAS

A Figura 5.12 apresenta as imagens de microscopia óptica das ferramentas diamantadas utilizadas no processo de usinagem das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio.

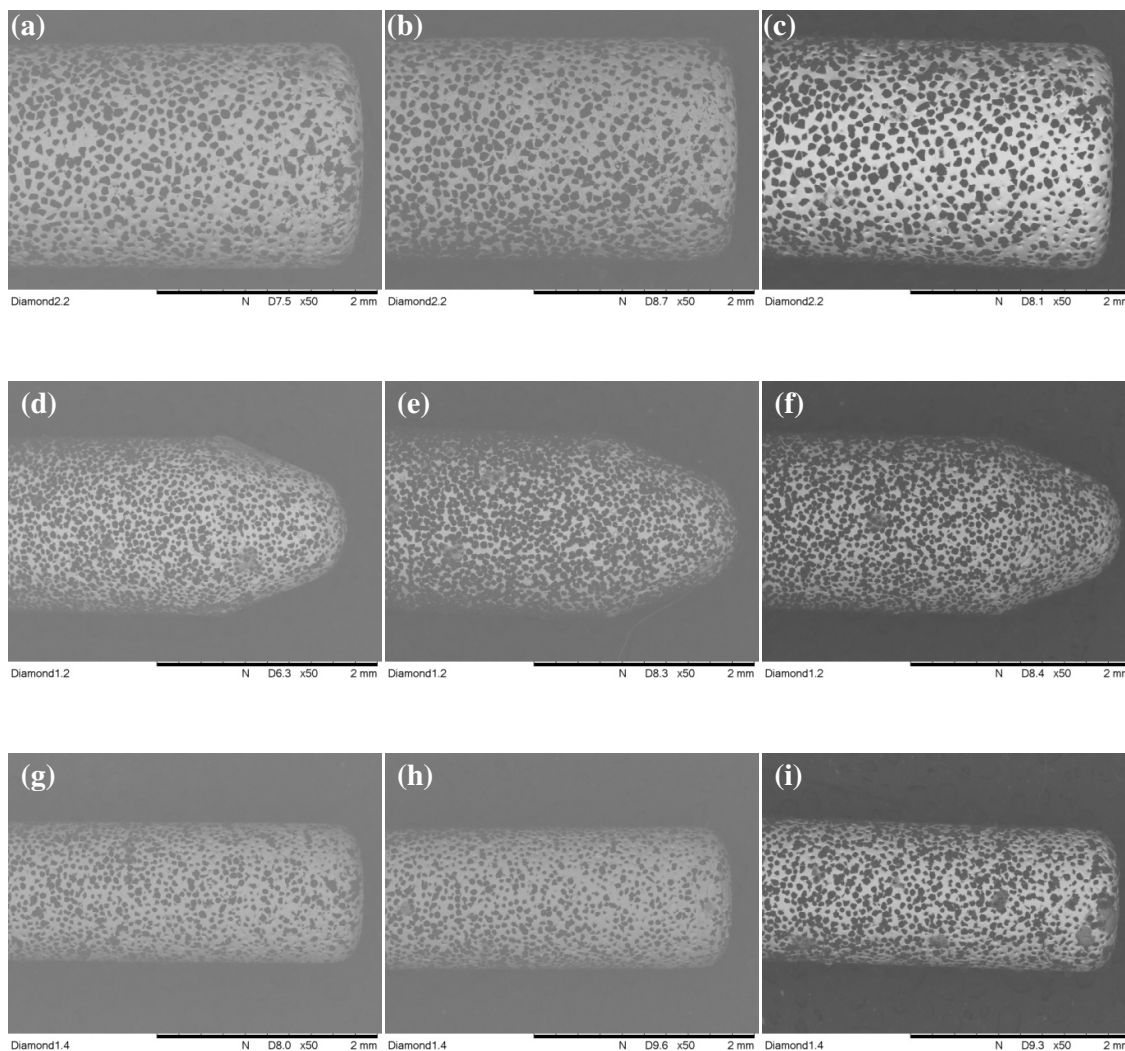
Figura 5.12 - Imagens de microscopia óptica das ferramentas diamantadas utilizadas na usinagem dos blocos de dissilicato de lítio. Ferramentas usadas (lado esquerdo), ferramentas semi-novas (centro) e ferramentas novas (lado direito). (a-c) *Diamond 2.2* ( $\phi$  2,2 mm x 19 mm), (d-f) *Diamond 1.2* ( $\phi$  1,7 mm x 18 mm) e (g-i) *Diamond 1.4* ( $\phi$  1,4 mm x 17 mm).



Fonte: (a)-(i) Autor.

A Figura 5.13 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura das ferramentas utilizadas no processo de usinagem das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio. Outras imagens de MEV das ferramentas estão disponíveis na Figura G1, no Anexo G.

Figura 5.13 - Imagens de MEV das ferramentas diamantadas utilizadas na usinagem dos blocos de dissilicato de lítio. Ferramentas usadas (lado esquerdo), ferramentas semi-novas (centro) e ferramentas novas (lado direito). (a-c) *Diamond 2.2* ( $\phi$  2,2 mm x 19 mm), (d-f) *Diamond 1.2* ( $\phi$  1,7 mm x 18 mm) e (g-i) *Diamond 1.4* ( $\phi$  1,4 mm x 17 mm).

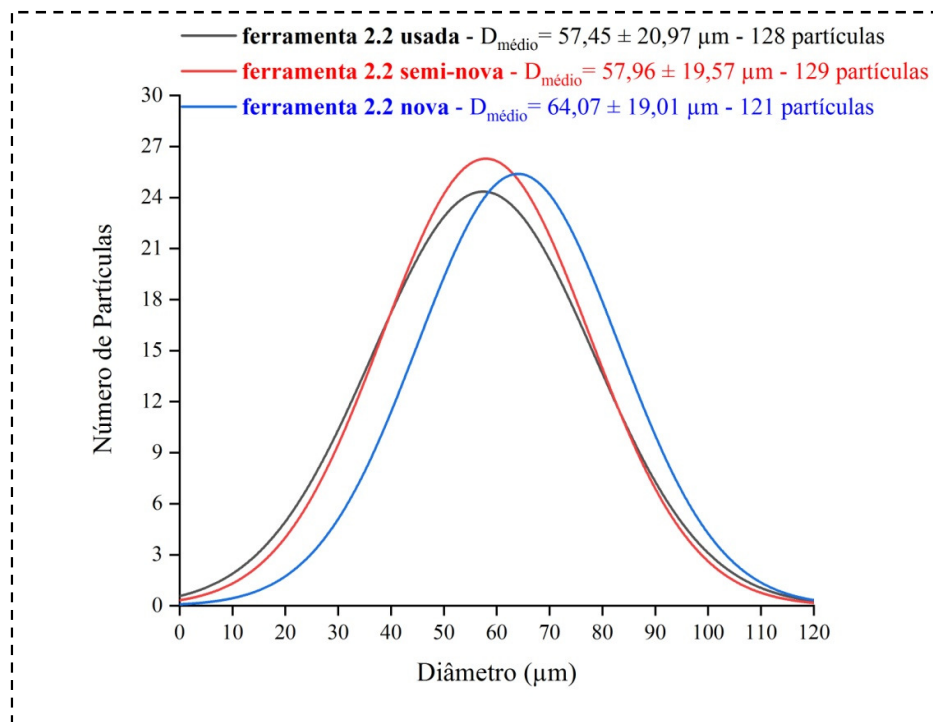


Fonte: (a)-(i) Autor.

A análise da distribuição de partículas das ferramentas utilizadas no processo de usinagem das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio foi realizada a partir das imagens de MEV de cada ferramenta utilizando o software ImageJ, que detecta os diferentes níveis de cores existentes na imagem, de forma que é possível separar as áreas das partículas de diamante da área do corpo da ferramenta.

A Figura 5.14 apresenta os resultados da distribuição de partículas de diamante das ferramentas de desbaste utilizadas no processo de usinagem das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio e a Figura G2, no Anexo G, os histogramas desta distribuição.

Figura 5.14 - Curvas comparativas da distribuição de tamanhos das partículas de diamante das ferramentas utilizadas no desbastes (ferramentas *Diamond 2.2*) dos blocos de dissilicato de lítio para diferentes estados de uso.



Fonte: Autor.

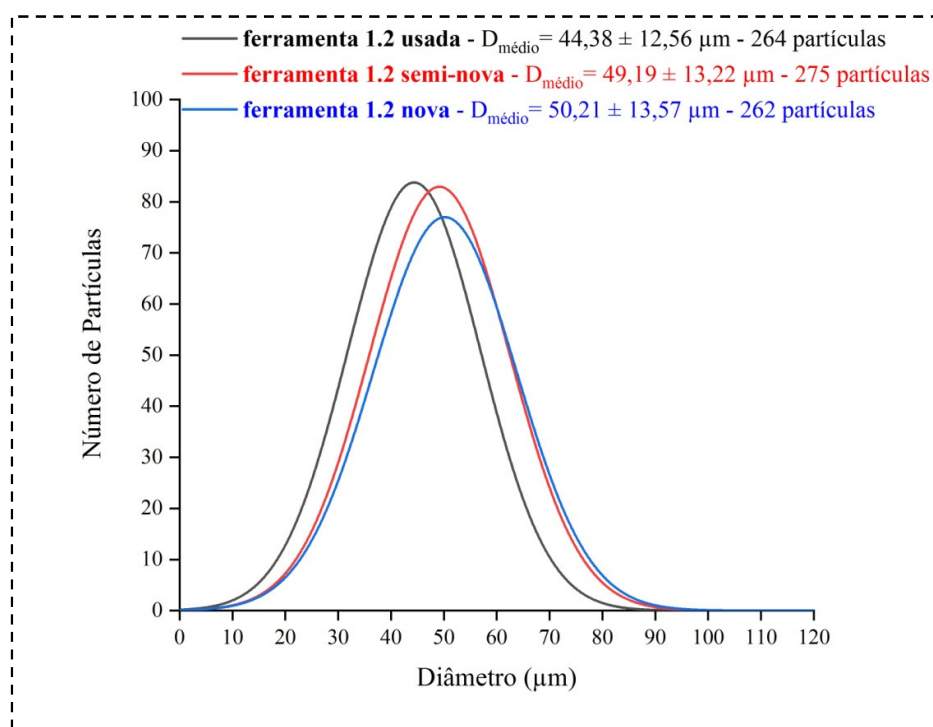
As ferramentas *Diamond 2.2* na condição usada e semi-nova, que foram efetivamente utilizadas nos processos de usinagem dos blocos vitrocerâmicos de dissilicato de lítio, possuem diâmetros médios de partículas muito próximos, de aproximadamente  $57,7 \mu\text{m}$ , o que indica que independente da quantidade de uso, o tamanho médio das partículas é similar. Já a ferramenta *Diamond 2.2* na condição nova, que não foi utilizada e serve como comparativo para as demais, possui diâmetro médio de partículas de aproximadamente  $64 \mu\text{m}$ . É importante compreender que a ferramenta *Diamond 2.2*, empregada no desbastes dos blocos vitrocerâmicos de dissilicato de lítio, é a mais utilizada efetivamente nos processos de usinagem.

Uma possível explicação para a queda no valor do tamanho médio de partículas para as ferramentas *Diamond 2.2* na condição usada e semi-nova (ferramentas utilizadas na

usinagem) é o desgaste do corpo da ferramenta, e a medida que isso ocorre algumas partículas de diamante são arrancadas e outras tornam-se visíveis, de modo que as partículas possuem um intervalo de tamanhos uniforme, porém diferentes seções de cada partícula são visualizadas conforme o número de horas de uso da ferramenta aumenta.

A Figura 5.15 apresenta os resultados da distribuição de partículas de diamante das ferramentas de semi-acabamento utilizadas no processo de usinagem das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio e a Figura G3, no Anexo G, os histogramas desta distribuição.

Figura 5.15 - Curvas comparativas da distribuição de tamanhos das partículas de diamante das ferramentas utilizadas no semi-acabamento (ferramentas *Diamond 1.2*) dos blocos de dissilicato de lítio para diferentes estados de uso.



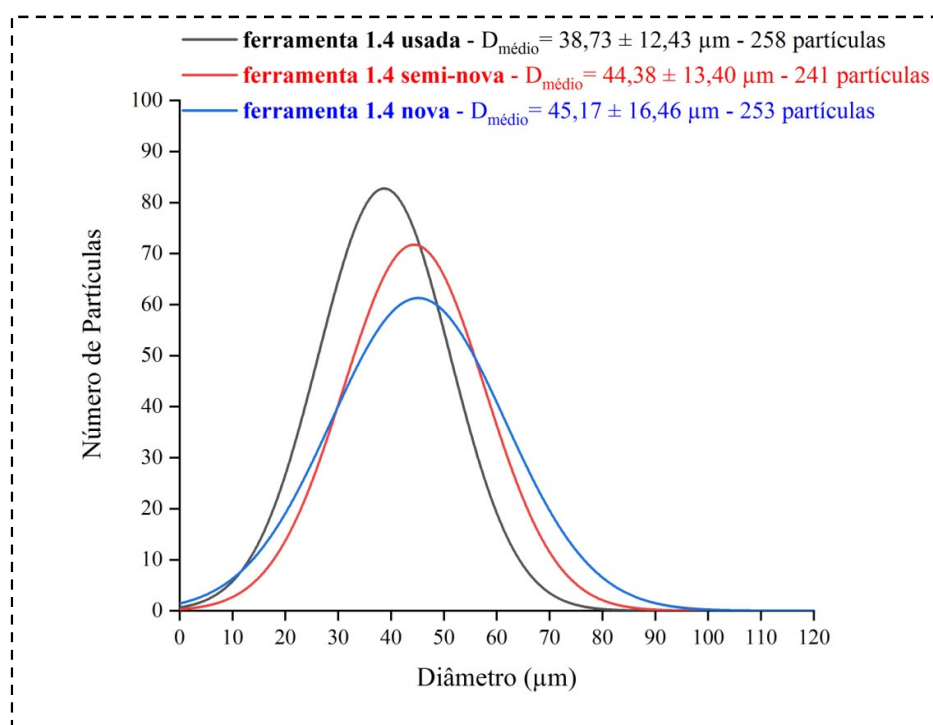
Fonte: Autor.

As ferramentas *Diamond 1.2* na condição semi-nova e nova, possuem diâmetros médios de partículas muito próximos, de aproximadamente  $49,7 \mu\text{m}$ , o que indica que mesmo pouco usada, a ferramenta 1.2 na condição semi-nova não apresenta desgaste significativo, pois como se trata de uma ferramenta utilizada no semi-acabamento dos blocos vitrocerâmicos de dissilicato de lítio, seu uso é menor e o desgaste do corpo da ferramenta é insignificante. Já na condição usada, o diâmetro médio das partículas é de aproximadamente  $44,3 \mu\text{m}$ , o que provavelmente está relacionado ao seu maior uso e o princípio de que o corpo

da ferramenta sofreu maior desgaste, revelando diferentes seções das partículas a medida que o número de horas de uso aumenta, é plausível.

A Figura 5.16 apresenta os resultados da distribuição de partículas de diamante das ferramentas de acabamento utilizadas no processo de usinagem das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio e a Figura G4, no Anexo G, os histogramas desta distribuição.

Figura 5.16 - Curvas comparativas da distribuição de tamanhos das partículas de diamante das ferramentas utilizadas no acabamento (ferramentas *Diamond 1.4*) dos blocos de dissilicato de lítio para diferentes estados de uso.



Fonte: Autor.

As ferramentas *Diamond 1.4* na condição semi-nova e nova, possuem diâmetros médios de partículas muito próximos, de aproximadamente  $44,7 \mu\text{m}$ , o que indica que mesmo pouco usada, a ferramenta 1.4 na condição semi-nova não apresenta desgaste significativo, pois como se trata de uma ferramenta utilizada no acabamento dos blocos vitrocerâmicos de dissilicato de lítio, seu uso é menor. Já na condição usada, o diâmetro médio das partículas é de aproximadamente  $38,7 \mu\text{m}$ , o que provavelmente está relacionado ao seu maior uso e a mesma explicação para os fenômenos de desgaste aplicados às ferramentas *Diamond 1.2* é válido.

Portanto, fica claro que as ferramentas *Diamond 2.2* possuem similaridade no tamanho médio de partículas nas condições semi-nova e usada, pois trata-se da ferramenta mais utilizada durante o processo de usinagem. Quanto as ferramentas *Diamond 1.2* e *1.4*, a similaridade no tamanho médio de partículas esta entre as condições semi-nova e nova, pois são as ferramentas menos utilizadas durante o processo de usinagem.

No que diz respeito ao número de partículas detectadas em cada ferramenta, independente das condições de uso, a quantidade é basicamente a mesma, sendo da ordem de 126 partículas para a ferramenta *Diamond 2.2*, 267 partículas para a ferramenta *Diamond 1.2* e 250 para a ferramenta *Diamond 1.4*, o que demonstra uma uniformidade no controle do processo de fabricação de tais ferramentas, ou seja, independentemente do número de horas de uso, a quantidade de partículas visíveis em cada ferramenta utilizada, seja no desbaste, semi-acabamento ou acabamento, é similar.

## 5.9 ANÁLISE DE RUGOSIDADE

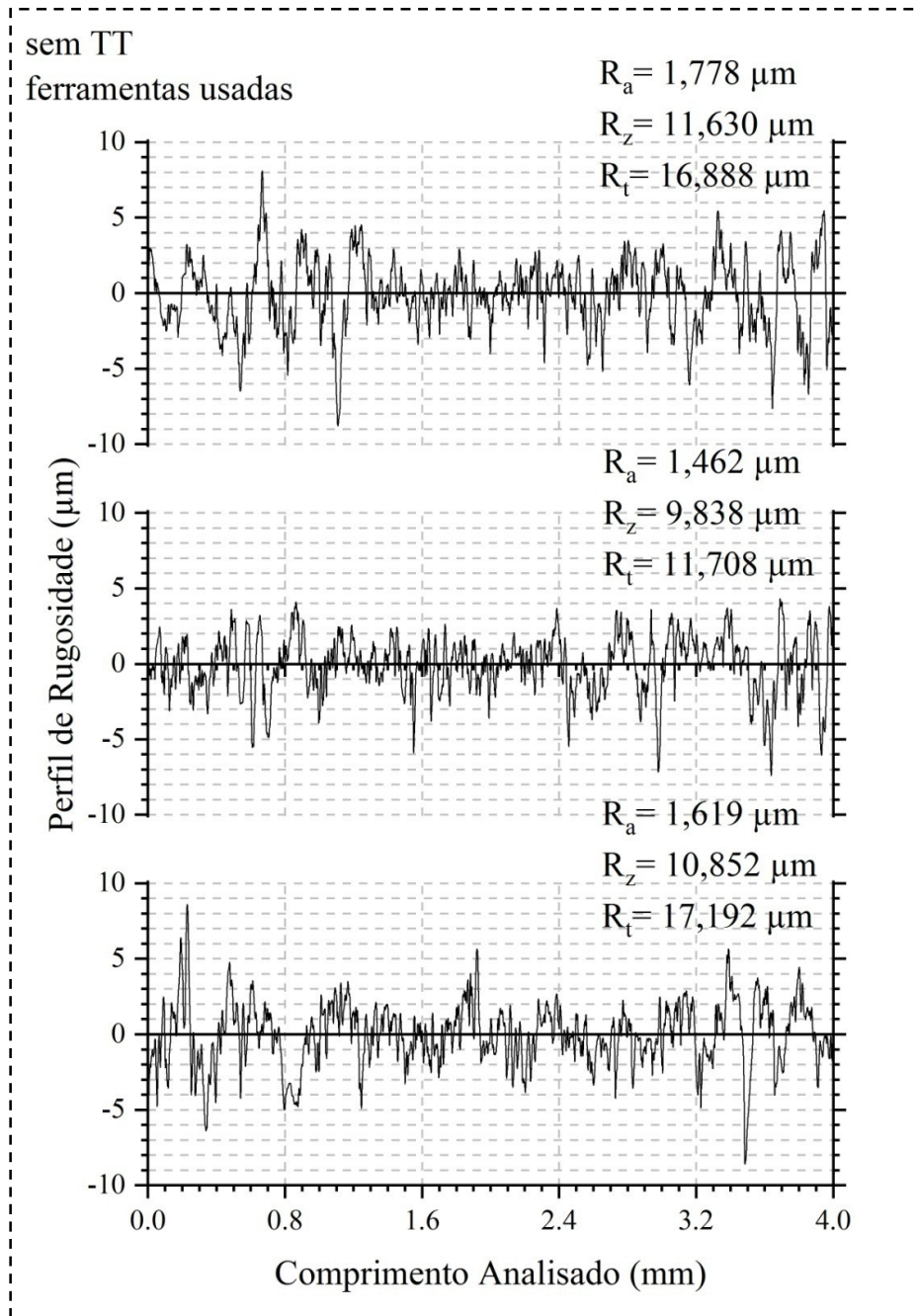
As Figuras 5.17, 5.18 e 5.19 apresentam os perfis de rugosidade em triplicata da superfície usinada da vitrocerâmica de dissilicato de lítio sem tratamento térmico utilizando as ferramentas usadas, sem tratamento térmico utilizando as ferramentas semi-novas e na condição 820 °C-1,5 min utilizando as ferramentas semi-novas, respectivamente.

Os resultados dos perfis de rugosidade nas amostras sem qualquer tratamento térmico apontam para valores  $Ra$ ,  $Rz$  e  $Rt$  maiores quando as ferramentas usadas foram empregadas no processo de usinagem, em comparação com as ferramentas semi-novas, lembrando que conforme a análise das ferramentas mostrou, as ferramentas usadas possuem os menores valores de tamanho médio de partículas. Em outras palavras, as ferramentas com maior desgaste (ferramentas semi-novas) causam maiores rugosidades nas superfícies usinadas.

Já os resultados dos perfis de rugosidade, quando as ferramentas semi-novas foram utilizadas no processo de usinagem, apontam para valores de  $Ra$ ,  $Rz$  e  $Rt$  maiores para a condição 820 °C-1,5 min, em comparação com a condição sem tratamento térmico. Em outras palavras, a amostra tratada térmicamente a 820 °C-1,5 min apresenta uma superfície mais rugosa em relação à superfície da amostra sem tratamento térmico, utilizando as ferramentas semi-novas no processo de usinagem. Isso se deve as alterações microestruturais causadas pelo tratamento térmico de 820 °C-1,5 min, na variação dos teores de fases cristalinas, bem como nas propriedades físicas e mecânicas da vitrocerâmica de dissilicato de lítio, mesmo quando uma ferramenta com poucas horas de uso (ferramentas semi-novas) é utilizada.

A Figura 5.17 apresenta os perfis de rugosidade em triplicata da superfície usinada da vitrocerâmica de dissilicato de lítio sem tratamento térmico utilizando as ferramentas usadas.

Figura 5.17 - Perfis de rugosidade em triplicata da amostra usinada na condição sem tratamento térmico utilizando as ferramentas usadas.

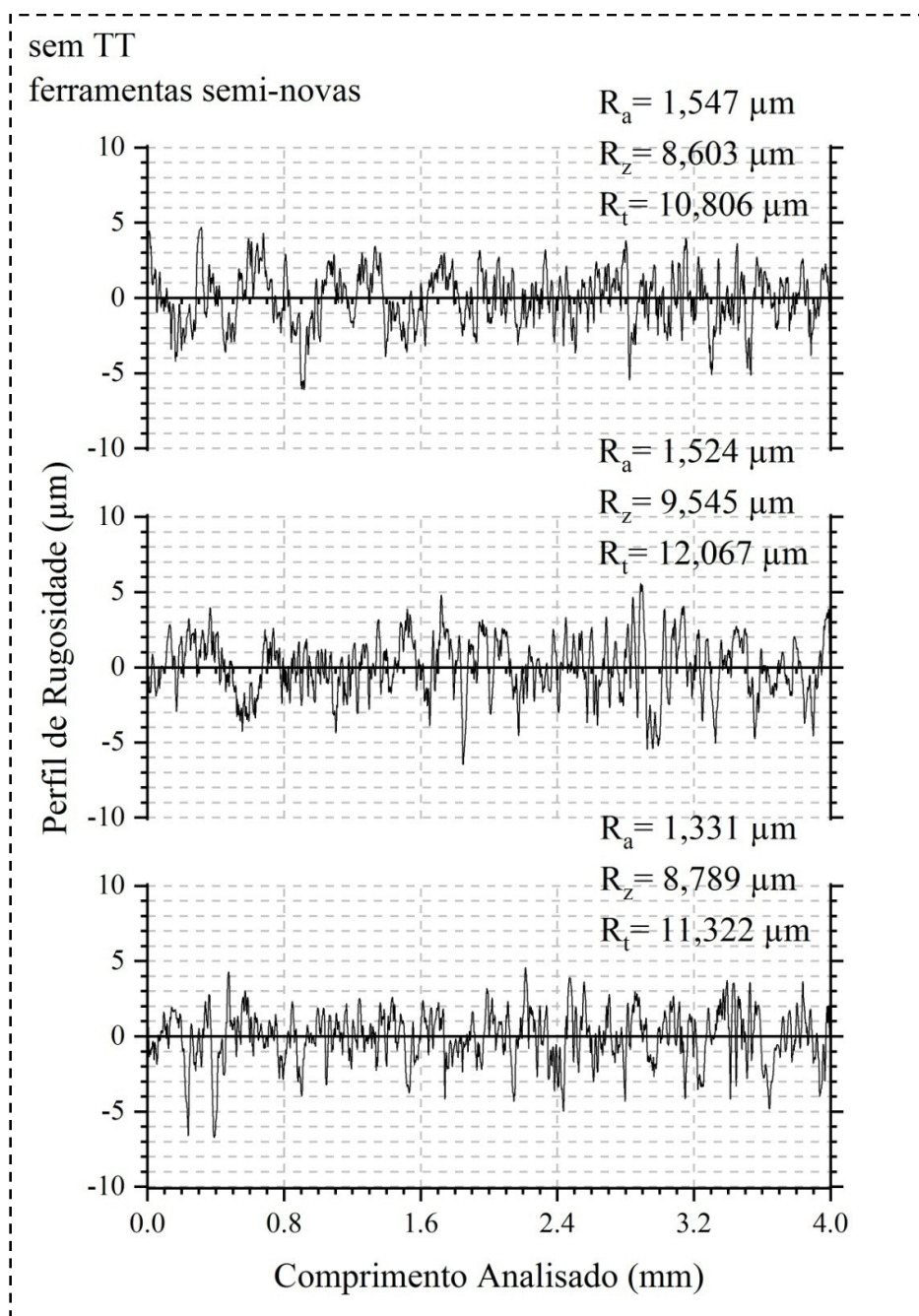


Fonte: Autor.



A Figura 5.18 apresenta os perfis de rugosidade em triplicata da superfície usinada da vitrocerâmica de dissilicato de lítio sem tratamento térmico utilizando as ferramentas semi-novas.

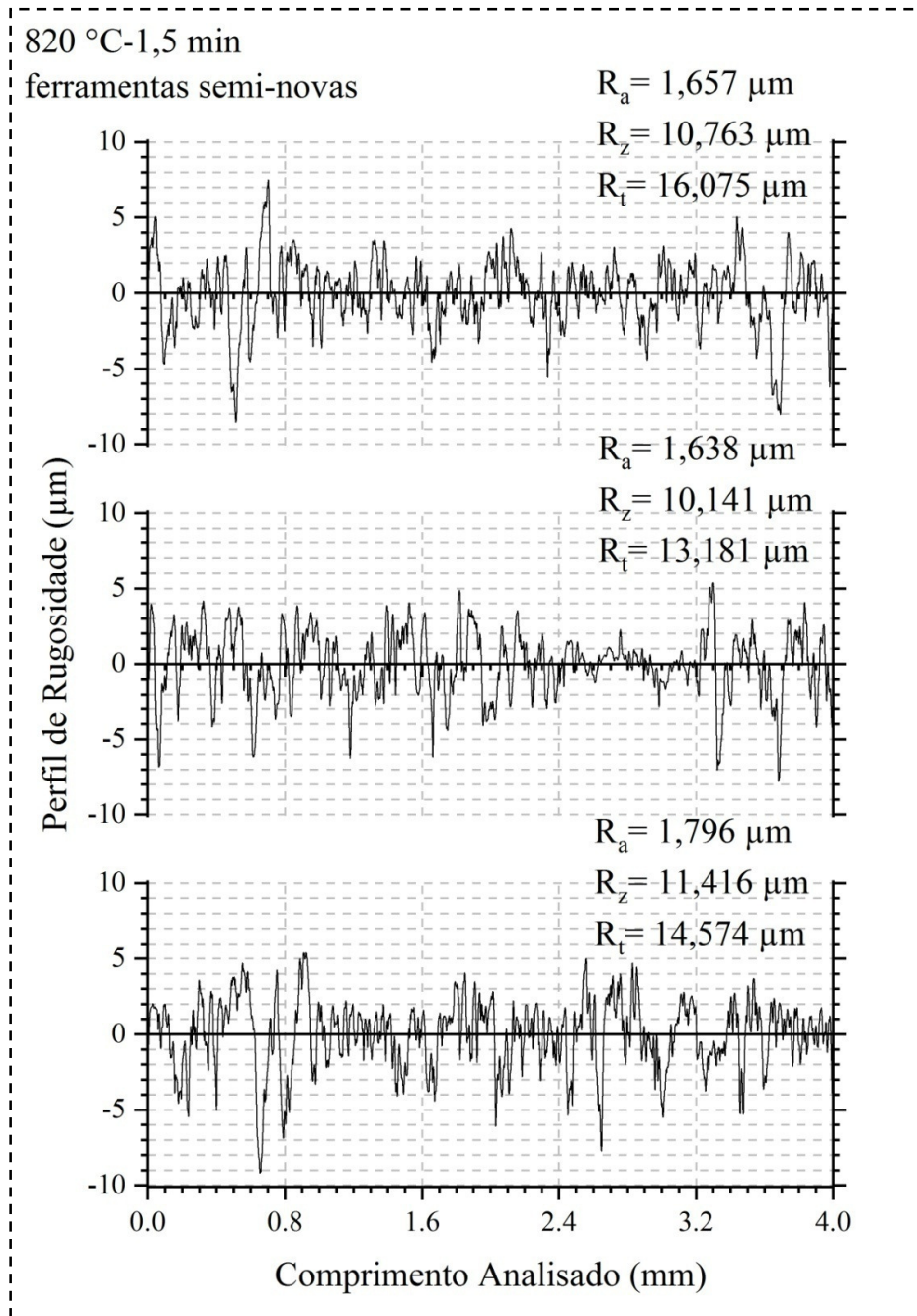
Figura 5.18 - Perfis de rugosidade em triplicata da amostra usinada na condição sem tratamento térmico utilizando as ferramentas semi-novas.



Fonte: Autor.

A Figura 5.19 apresenta os perfis de rugosidade em triplicata da superfície usinada da vitrocerâmica de dissilicato de lítio na condição de tratamento térmico a 820 °C-1,5 min utilizando as ferramentas semi-novas.

Figura 5.19 - Perfis de rugosidade em triplicata da amostra usinada na condição 820 °C-1,5 min utilizando as ferramentas semi-novas.



Fonte: Autor.

Os valores médios dos parâmetros de rugosidade  $Ra$ ,  $Rz$  e  $Rt$  na usinagem da vitrocerâmica de dissilicato de lítio sem tratamento térmico utilizando ferramentas usadas foram 1,620, 10,773 e 15,263  $\mu\text{m}$  respectivamente.

Já os valores médios de  $Ra$ ,  $Rz$  e  $Rt$  para a condição sem tratamento térmico utilizando ferramentas semi-novas foram 1,467, 8,979 e 11,398  $\mu\text{m}$  respectivamente, ou seja, uma diminuição da rugosidade em relação a usinagem com ferramentas usadas.

E os valores médios de  $Ra$ ,  $Rz$  e  $Rt$  para a condição de tratamento térmico a 820 °C-1,5 min utilizando ferramentas semi-novas foram 1,697, 10,773 e 14,610  $\mu\text{m}$  respectivamente, o que indica um aumento da rugosidade em relação a condição sem tratamento térmico utilizando ferramentas semi-novas, e isso se deve, provavelmente as mudanças impostas pelo tratamento térmico, conforme citado anteriormente, e similaridade com os valores médios dos parâmetros de rugosidade da condição sem tratamento térmico utilizando ferramentas usadas.

Em outras palavras, a rugosidade dos blocos vitrocerâmicos de dissilicato de lítio sem tratamento térmico (ferramentas usadas) é semelhante à rugosidade dos blocos tratados termicamente a 820 °C-1,5 min (ferramentas semi-novas), o que revela a importância do tratamento térmico adequado na fabricação de blocos vitrocerâmicos contendo apenas a fase cristalina metassilicato de lítio e fase vítrea, características que oferecem rugosidades menores conforme os resultados deste estudo.

Vale lembrar que após o processo de usinagem das próteses vitrocerâmicas de dissilicato de lítio existe a etapa de tratamento térmico de cristalização, para a obtenção do dissilicato de lítio, e este processo térmico certamente altera a rugosidade do material usinado, entretanto a intenção da análise de rugosidade deste estudo foi conhecer os valores dos parâmetros de rugosidade inseridos pelo processo de usinagem, para diferentes condições de tratamento térmico (diferentes fases e quantidades de cada uma) e diferentes quantidades de uso (horas de trabalho) das ferramentas empregadas.

## 6 CONCLUSÕES

Os experimentos realizados evidenciam que o uso de tratamentos térmicos a 820 °C permite, a partir do uso de tempos prolongados de permanência, transformar um material inicialmente composto de metassilicato de lítio (43,47%) e material amorfo (56,53%), condição sem tratamento térmico, em material monolítico composto por dissilicato de lítio (72,04%) e fase residual vítrea (27,96%), condição de tratamento térmico a 840 °C-7 min. O aumento nos tempos de permanência a 820 °C, assim como a elevação da temperatura para 840 °C, demonstra que estes fatores influenciam no processo de transformação de fase e consequentemente nas propriedades físicas e mecânicas avaliadas.

As caracterizações de DRX, densidade relativa e MEV, além das propriedades mecânicas, dureza, tenacidade à fratura, constantes elásticas e resistência à fratura por flexão biaxial demonstram que a evolução das fases existentes nas vitrocerâmicas de dissilicato de lítio após a realização de tratamentos térmicos é determinante para as propriedades finais do material.

Os resultados do índice de cristalinidade, análise quantitativa de fases utilizando a técnica de Rietveld, massa específica aparente, densidade relativa e análise microestrutural indicam a elevação das propriedades mecânicas da vitrocerâmica de dissilicato de lítio, tais como: tenacidade à fratura (de  $1,30 \pm 0,02$  para  $1,60 \pm 0,03$  MPa.m<sup>1/2</sup>) e resistência à flexão biaxial média (de  $166,33 \pm 22,56$  para  $303,03 \pm 58,73$  MPa) e os mecanismos de aumento da resistência mecânica é explicado por meio das tensões residuais existentes na vitrocerâmica.

As constantes elásticas apresentaram uma oscilação nos valores e atingiram o máximo para a condição de tratamento térmico 840 °C-7 min, que é o ciclo recomendado pelo fabricante. Este comportamento é relacionado, principalmente à redução de fase amorfa (de natureza frágil), associada às características da microestrutura do Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que possui cristais de morfologia anisotrópica interconectada com alta razão de aspecto, a qual propicia a ativação dos mecanismos de tenacificação por deflexão de trincas.

De modo geral, a dureza apresentou uma leve tendência de queda nos valores para os tratamentos térmicos estudados (de  $6,13 \pm 0,22$  para  $5,76 \pm 0,17$  GPa), assim como o módulo de Weibull (de  $7,5 \pm 0,38$  para  $5,4 \pm 0,54$ ), ou seja, um aumento na dispersão dos valores de resistência à flexão biaxial.

A análise das ferramentas utilizadas no processo de usinagem e da rugosidade das vitrocerâmicas usinadas permitiu entender que ferramentas com maior desgaste causam maiores rugosidades (*Ra*, *Rz* e *Rt* de 1,467, 8,979 e 11,398 para 1,620, 10,773 e 15,263 μm,

respectivamente) e que vitrocerâmicas com diferentes percentuais de fases cristalinas e fase vítrea em relação ao material comercial, obtidas por meio de tratamentos térmicos, também apresentam rugosidades maiores ( $Ra$ ,  $Rz$  e  $Rt$  de 1,467, 8,979 e 11,398 para 1,697, 10,773 e 14,610  $\mu\text{m}$ , respectivamente).

A observação de como as propriedades da vitrocerâmica de dissilicato de lítio variam para diferentes tratamentos térmicos, que por sua vez alteram o percentual das fases existentes no material, é de grande importância no entendimento da transição metassilico/dissilicato de lítio.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar o comportamento térmico de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio, visando identificar as etapas de cristalização a partir do vidro fundido até a cristalização total.
- Avaliar o efeito do desgaste das ferramentas na rugosidade final de próteses anatômicas, que simulem dentes naturais.
- Avaliar a tenacidade à fratura utilizando a técnica da viga entalhada.
- Realizar análises de imagem nas vitrocerâmicas de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  quantificando entre outras propriedades, o tamanho de cristais e razão de aspecto.
- Realizar ensaios de flexão nas amostras tratadas em diferentes condições, após imersão em autoclave (por tempos prolongados: superiores a 200 horas), em saliva artificial, para avaliar o envelhecimento (degradação hidrotérmica).

## REFERÊNCIAS

ALBAKRY, M.; GUAZZATO, M.; SWAIN, M.V. Biaxial flexural strength, elastic moduli, and X-ray diffraction characterization of three pressable all-ceramic materials. **Journal of Prosthetic Dentistry**, Saint Louis, v. 89, p. 374-380, 2003.

ALBAKRY, M.; GUAZZATO, M.; SWAIN, M.V. Fracture toughness and hardness evaluation of three pressable all-ceramic dental materials. **Journal of Dentistry**, Bristol, v. 31, p. 181-188, 2003a.

ALI, A.A.B.; KANG, K.; FINKELMAN, M.D.; ZANDPARSA, R.; HIRAYAMA, H. The effect of variations in translucency and background on color differences in CAD/CAM lithium disilicate glass ceramics. **Journal of Prosthodontics**, Philadelphia, v. 23, p. 213-220, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM B962**: Standard test methods for density of compacted or sintered powder metallurgy (PM) products using Archimedes' principle. West Conshohocken, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM C1327**: Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics. West Conshohocken, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E1876**: Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and poisson's ratio by impulse excitation of vibration. West Conshohocken, 2015.

ANUSAVICE, K.J.; ESQUIVEL-UPSHAW, J.F. Principles for selection of metal-ceramic and all-ceramic prostheses, In: \_\_ **Statements: Diagnostics and therapy in dental medicine today and in the future**. Chicago: Quintessence Publishing, 2009. p. 177-194.

ANUSAVICE, K.J. **Phillips' Science of Dental Materials**. 11<sup>th</sup> ed. Philadelphia: Saunders, 2003, 832 p.

APEL, E.; DEUBENER, J.; BERNARD, A.; HÖLAND, M.; MÜLLER, R.; KAPPERT, H.; RHEINBERGER, W.; HÖLAND, W. Phenomena and mechanisms of crack propagation in glass-ceramics, **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Cambridge/USA, v. 1, p. 313-325, 2008.

APEL, E.; VAN'T HOEN, C.; RHEINBERGER, V.; HÖLAND, W. Influence of ZrO<sub>2</sub> on the crystallization and properties of lithium disilicate glass-ceramics derived from a multi-

component system. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 27, p. 1571-1577, 2007.

ARNAULT, L.; GERLAND, M.; RIVIÈRE, A. Microstructural study of two LAS-type glass-ceramics and their parent glass. **Journal of Materials Science**, London, v. 35, p. 2331-2345, 2000.

ASAI, T.; KAZAMA, R.; FUKUSHIMA, M.; OKIJI, T. Effect of overglazed and polished surface finishes on the compressive fracture strength of machinable ceramic materials. **Dental Materials Journal**, Tokyo, v. 29, p. 661-667, 2010.

ATCP Engenharia Física, **Manual de Instalação e Operação**, Ribeirão Preto: ATCP Engenharia Física, 2015. 17 p. Disponível em: [https://www.sonelastic.com/images/downloads/Manual de Instalacao e Operacao-Suporte\\_SB-AP.pdf](https://www.sonelastic.com/images/downloads/Manual_de_Instalacao_e_Operacao-Suporte_SB-AP.pdf). Acesso em: 21 fev. 2019.

AUGIS, J.A.; BENNETT, J.E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. **Journal of Thermal Analysis**, London, v. 13, p. 283-292, 1978.

AVRAMI, M. Kinetics of phase change I. General theory. **Journal of Chemical Physics**, New York, v. 7, p. 1103, 1939.

BARBIERI, L.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T.; SILIGARDI, C.; CORRADI, A.B.; MUSTARELLI, P.; TOMASI, C. Nucleation and crystallization of a lithium aluminosilicate glass. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 80, p. 3077-3083, 1997.

BARRETT, J.M.; CLARK, D.E.; HENCH, L.L. **Glass-ceramic dental restoration**. U.S. **4189325**, 19 Fev. 1980.

BEALL, G.H. Design and properties of glass-ceramics. **Annual Review of Materials Science**, v. 22, p. 91-119, 1992.

BEALL, G.H. Glass-ceramics: Recent development and application. In: **Nucleation and crystallization in liquids and glasses**. **Ceramic transactions**. Westerville: American Ceramic Society. 1993. 241-266.

BEALL, G.N. Design of glass-ceramics. **Solid State Sciences**, Paris, v. 3, p. 333-354, 1989.



BELLI, R.; WENDLER, M.; LIGNY, D.; CICCONI, M.R.; PETSCHT, A.; PETERLIK, H.; LOHBAUER, U. Chairside CAD/CAM materials. Part 1: Measurement of elastic constants and microstructural characterization. **Dental Materials**, Kidlington, v. 33, p. 84-98, 2017.

BENNISON, S.J.; LAWN, B.R. Role of interfacial grain-bridging sliding friction in the crack-resistance and strength properties of nontransforming ceramics. **Acta Metallurgica**, Elmsford, v. 37, p. 2659-2671, 1989.

BISCHOFF, C.; ECKERT, H.; APEL, E.; RHEINBERGER, V.M.; HÖLAND, W. Phase evolution in lithium disilicate glass-ceramics based on non-stoichiometric compositions of a multicomponent system: structural studies by  $^{29}\text{Si}$  single and double resonance solid state NMR. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge/GB, v. 13, p. 4540-4551, 2011.

BOROM, M.P.; TURKALO, A.M.; DOREMUS, R.H. Strength and microstructure in lithium disilicate glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 58, p. 385-391, 1975.

BUEHLER, **IsoMet<sup>®</sup> 1000 - Precision Sectioning Saw**, Lake Bluff: Buehler, 2005. 4 p. Disponível em: [http://fab.cba.mit.edu/content/tools/buehler-precision-saw/products\\_pwb\\_IsoMet1000.pdf](http://fab.cba.mit.edu/content/tools/buehler-precision-saw/products_pwb_IsoMet1000.pdf). Acesso em: 21 fev. 2019.

BURGNER, L.L.; LUCAS, P.; WEINBERG, M.C.; JUNIOR, P.C.S.; ZANOTTO, E.D. On the persistence of metastable crystal phases in lithium disilicate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 274, p. 188-194, 2000.

BURNEET, D.G.; DOUGLAS, R.W. Nucleation and crystallization in the soda-baria-silica system. **Physics and Chemistry of Glasses**, Sheffield, v. 12, p. 117-124, 1971.

CABRAL, A.A.; FERREIRA, E.B.; VILLAS-BOAS, M.O.C.; ZANOTTO, E.D. On the determination of the concentration of crystal nuclei in glasses by DSC. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 96, p. 2817-2823, 2013.

CHEN, X.; CHADWICK, T.C.; WILSON, R.M.; HILL, R.G.; CATTELL, M.J. Crystallization and flexural strength optimization of fine-grained leucite glass-ceramics for dentistry. **Dental Materials**, Kidlington, v. 27, p. 1153-1161, 2011.

CHRISTENSEN, R.P.; GALAN, A.D.; MOSHER, T.A. Clinical status of eleven CAD/CAM materials after one to twelve years of service. In: **State of the art of CAD/CAM restorations: 20 years of CEREC**. Chicago: Quintessence Publishing, p. 9-18. 2006.

CLAUSBRUCH, S.C.V.; SCHWEIGER, M.; HÖLAND, W.; RHEINBERGER, V. 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**, Amsterdam, v. 263, p. 388-394, 2000.

CULP, L.; McLAREN, E.A. Lithium disilicate: the restorative material of multiple options. **Compendium of Continuing Education in Dentistry**, Jamesburg, v. 31, p. 716-725, 2010.

DENRY, I.L.; MACKERT, J.R.; HOLLOWAY, J.A.; ROSENSTIEL, S.F. Effect of cubic leucite stabilization on the flexural strength of feldspathic dental porcelain. **Journal of Dental Research**, Thousand Oaks, v. 75, p. 1928-35, 1996.

DENTSPLY SIRONA, **Dental Lab Freedom of Choice, inLab**, Bensheim: Dentsply Sirona, 2017. 44 p. Disponível em: [https://www.dentsplysirona.com/content/dam/flagship/de-de/produkte/cad-cam/cad-cam-fuer-das-labor/design/pdfs/dentsply-sirona-inlab-brochure\\_EN.pdf](https://www.dentsplysirona.com/content/dam/flagship/de-de/produkte/cad-cam/cad-cam-fuer-das-labor/design/pdfs/dentsply-sirona-inlab-brochure_EN.pdf). Acesso em: 21 fev. 2019.

DEUBENER, J.; BRÜCKNER, R.; STERNITZKE, M. Induction time analysis of nucleation and crystal growth in di- and metasilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 163, p. 1-12, 1993.

DUPREE, R.; HOLLAND, D.; MORTUZA, M.G. A MAS-NMR investigation of lithium silicate glasses and glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 116, p. 148-160, 1990.

ECHEVERRIA, L.M. New lithium disilicate glass-ceramic, **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidro**, Madrid, v. 5, p. 183-188, 1992.

ELBATAL, H.A.; MANDOUH, Z.S.; ZAYED, H.A.; MARZOUK, S.Y.; ELKOMY, G.M.; HOSNY, A. Thermal, structure and morphological properties of lithium disilicate glasses doped with copper oxide and their glass-ceramic derivatives. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 358, p. 1806-1813, 2012.

ELSAKA, S.E.; ELNAGHY, A.M. Mechanical properties of zirconia reinforced lithium silicate glass-ceramic. **Dental Materials**, Kidlington, v. 32, p. 908-914, 2016.

FERNANDES, H.R.; TULYAGANOV, D.U.; FERREIRA, J.M.F. The role of  $P_2O_5$ ,  $TiO_2$  and  $ZrO_2$  as nucleating agents on microstructure and crystallization behaviour of lithium disilicate-based glass. **Journal of Materials Science**, London, v. 48, p. 765-773, 2013.

FERNANDES, H.R.; TULYAGANOV, D.U.; GOEL, I.K.; FERREIRA, J.M.F. Crystallization process and some properties of  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  glass-ceramics doped with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{K}_2\text{O}$ . **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 91, p. 3698-3703, 2008.

FRANK, M.; SCHWEIGER, M.; RHEINBERGER, V.; HÖLAND, W. High-strength translucent sintered glass-ceramic for dental application. **Glastechnische Berichte-Glass Science and Technology**, Sheffield, v. 71C, p. 345-348, 1998.

GAO, J.; CHEN, J.H.; WANG, F.; DENG Z.X.; LI, F.; WU, D. Effect of heat-pressing on the microstructure and properties of a novel lithium disilicate glass-ceramic. **Advanced Materials Research**, Cambridge, v. 177, p. 441-446, 2011.

GEHRT, M.A.; WOLFART, S.; RAFAI, N.; REICH, S.; EDELHOFF, D. Clinical results of lithium disilicate crowns after up to 9 years of service. **Clinical Oral Investigations**, Berlin, v. 17, p. 275-284, 2013.

GOHARIAN, P.; NEMATI, A.; SHABANIAM, M.; AFSHAR, A. Properties, crystallization mechanism and microstructure of lithium disilicate glass-ceramic. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 356, p. 208-214, 2010.

GREEN, D.J. Stress-induced microcracking at second-phase inclusions. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 64, p. 138-141, 1981.

GUAZZATO, M.; ALBAKRY, M.; RINGER, S.P.; SWAIN, M.V. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. Pressable and aluminaglass-infiltrated ceramics. **Dental Materials**, Kidlington, v. 20, p. 441-448, 2004.

GUESS, P.C.; SELZ, C.F.; STEINHART, Y.N.; STAMPF, S.; STRUB, J.R. Prospective clinical split-mouth study of pressed and CAD/CAM fabricated all-ceramic partial-coverage restorations: 7-year results. **International Journal of Prosthodontics**, Lombard, v. 26, p. 21-25, 2013.

GUESS, P.C.; ZAVANELLI, R.A.; SILVA, N.R.; BONFANTE, E.A.; COELHO, P.G.; THOMPSON, V.P. Monolithic CAD/CAM lithium disilicate versus veneered Y-TZP crowns: comparison of failure modes and reliability after fatigue. **International Journal of Prosthodontics**, Lombard, v. 23, p. 434-442, 2010.

HAMMETTER, W.F.; LOEHMAN, R.E. Crystallization kinetics of a complex lithium silicate glass-ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 70, p. 577-582, 1987.

HARPER, H.; JAMES, P.F.; McMILLAN, P.W. Crystal nucleation in lithium silicate glasses. **Discussions of the Faraday Society**, London, v. 50, p. 206-213, 1970.

HARPER, H.; McMILLAN, P.W. Formation of glass-ceramic microstructures. **Physics and Chemistry of Glasses**, Sheffield, v. 13, n. 4, p. 97-101, 1972.

HASSELMAN, D.P.H.; FULRATH, R.M.; Proposed fracture theory of a dispersion-strengthened glass matrix. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 49, p. 68-72, 1966.

HEADLEY, T.J.; LOEHMAN, R.E. Crystallization of a glass-ceramic by epitaxial growth. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 67, p. 620-625, 1984.

HICKEL, R.; MANHART, J. Longevity of restorations in posterior teeth and reasons for failure. **Journal of Adhesive Dentistry**, Surrey, v. 3, p. 45-64, 2001.

HILL, R., HOWARD, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 20, p. 467-474, 1987.

HING, P.; McMILLAN, P.W. The strength and fracture properties of glass-ceramics. **Journal of Materials Science**, London, v. 8, p. 1041-1048, 1973.

HITACHI, **Hitachi Tabletop Microscope TM3000**. Tokyo: Hitachi. 2011. 20 p. Disponível em: <https://www.hitachi-hightech.com/us/library/literature/brochure-tm3000-tabletop-scanning-electron-microscope.html>. Acesso em: 21 fev. 2019.

HÖLAND, W. Materials science fundamentals of IPS Empress<sup>®</sup> 2 glass-ceramic. **Ivoclar-Vivadent Report**, Schaan, v. 12, p. 3-10, 1998.

HÖLAND, W.; APEL, E.; VAN'T HOEN, C.; RHEINBERGER, V. Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 352, p. 4041-4050, 2006.

HÖLAND, W.; BEALL, G.H. **Glass-Ceramic Technology**. 2<sup>nd</sup> ed. Hoboken: JohnWiley & Sons, 2012. 440 p.

HÖLAND, W.; BEALL, G.H. **Glass-Ceramic Technology**. 1<sup>st</sup> ed. Westerville: The American Ceramic Society, 2002. 393 p.

HÖLAND, W.; FRANK, M.; RHEINBERGER, V. Surface crystallization of leucite in glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 180, p. 292-307, 1995.

HÖLAND, W.; RHEINBERGER, V.; APEL, E.; RITZBERGER, C.; ECKERT, H.; MÖNSTER, C. Mechanisms of nucleation and crystallization on high strength glass-ceramics. **European Journal Glass Science and Technology - Part B - Physics and Chemistry of Glasses**. Sheffield, v. 48, p. 97-102, 2007.

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**. Oxford, v. 27, p. 1521-1526, 2007a.

HÖLAND, W.; RHEINBERGER, V.; APEL, E.; RITZBERGER, C.; ROTHBRUST, F.; KAPPERT, H.; KRUMEICH, F.; NESPER, R.; Future perspectives of biomaterials for dental restoration. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 29, p. 1291-1297, 2009.

HÖLAND, W.; SCHWEIGER, M.; FRANK, M.; RHEINBERGER, V. A comparison of the microstructure and properties of the IPS Empress<sup>®</sup> 2 and the IPS Empress<sup>®</sup> glass-ceramics. **Journal of Biomedical Materials Research (Applied Biomaterials)**, Hoboken, v. 53, p. 297-303, 2000.

HÖLAND, W.; SCHWEIGER, M.; VON CLAUSBRUCH, S.C.; RHEINBERGER, V. Complex nucleation and crystal growth mechanisms in applied multi-component glass-ceramics. **Glastechnische Berichte - Glass Science and Technology**, Sheffield, v. 73, p. 12-19, 2000a.

HOLLAND, D.; IQBAL, Y.; JAMES, P.; LEE, B. Early stages of lithium disilicate glasses containing P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - an NMR study. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 232-234, p. 140-46, 1998.

HUANG, S.; CAON, P.; WANG, C.; HUANG, Z.; GAO, W. Fabrication of high-strength lithium disilicate glass-ceramic in a complex glass system. **Journal of Asian Ceramic Societies**, Tokyo, v. 1, p. 46-52, 2013.

HUANG, S.F.; ZHANG, B.; HUANG, Z.H.; GAO, W.; CAO, P. Crystalline phase formation, microstructure and mechanical properties of a lithium disilicate glass-ceramic. **Journal of Materials Science**, London, v. 48, p. 251-257, 2013.

INTERNATIONAL STANDARD, **ISO 16610-21**: Geometrical product specifications (GPS) - Filtration - Part 21: Linear profile filters: Gaussian filters. Geneva, 2011.

INTERNATIONAL STANDARD, **ISO 4287**: Geometrical product specifications (GPS) - Surface texture: Profile method - Terms, definitions, and surface texture parameters. Geneva, 1997.

INTERNATIONAL STANDARD, **ISO 6872**: Dentistry - Ceramic materials. Geneva, 2015.

IQBAL, Y.; LEE, W.E.; HOLLAND, D.; JAMES, P.F. Crystal nucleation in P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped lithium disilicate glasses. **Journal of Materials Science**, London, v. 34, p. 4399-4411, 1999.

IQBAL, Y.; LEE, W.E.; HOLLAND, D.; JAMES, P.F. Metastable phase formation in the early stage crystallisation of lithium disilicate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 224, p. 1-16, 1998.

IVOCLAR VIVADENT, **Scientific Documentation IPS e.max<sup>®</sup> CAD**. Schaan: Ivoclar Vivadent, 2011. 30 p. Disponível em: [www.ivoclarvivadent.com/zoou-website/media/document/9793/IPS+e-max+CAD](http://www.ivoclarvivadent.com/zoou-website/media/document/9793/IPS+e-max+CAD). Acesso em: 21 fev. 2019.

JACQUIN, J.R.; TOMOZAWA, M. Crystallization of lithium metasilicate from lithium disilicate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 190, p. 233-237, 1995.

JAMES P.F. Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 73, p. 517-540, 1985.

JAMES, P. Glass ceramics: new compositions and uses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 181, p. 1-15, 1995.

JAMES, P.F. Volume nucleation in silicate glasses. In:\_\_\_ **Glasses and Glass-Ceramics**, Dordrecht: Chapman and Hall, 1989. 59-105.

JAMES, P.F.; IQBAL, Y.; JAIS, U.S. Crystallisation of silicate and phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 219, p. 17-29, 1997.

JAMES, P.F.; McMILLAN, P.W. Transmission electron microscopy of partially crystallized glasses. **Journal of Materials Science**, London, v. 6, p. 1345-1349, 1971.

JAMES, P.F.; MCMILLAN, P.W. Quantitative measurements of phase separation in glasses using transmission electron microscopy, Part I. Experimental technique and method of analysis. **Physics and Chemistry of Glasses**, Sheffield, v. 11, n. 3, p. 59-63, 1970.

JOHNSON, W.A.; MEHL, R.F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, New York, v. 135, p. 416-442, 1939.

KERN, M.; SASSE, M.; WOLFART, S. Ten-year outcome of three-unit fixed dental prostheses made from monolithic lithium disilicate ceramic. **Journal of the American Dental Association**, Chicago, v. 143, p. 234-240, 2012.

KHATER, G.A.; IDRIS, M.H. Role of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  on the crystallizing phases and microstructure in Li, Ba aluminosilicate glass. **Ceramics International**, Faenza, v. 33, p. 233-238, 2007.

KISSINGER, H.E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, Washington, v. 57, p. 217-221, 1956.

KRACEK, F. C. The Binary System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 34, n. 12, p. 2641-2650, 1930.

KRIMM, S.; TOBOLSKY, A. V. Quantitative x-ray studies of order in amorphous and crystalline polymers. Quantitative x-ray determination of crystallinity in polyethylene. **Journal of Polymer Science**, New York, v. 7, n. 1, p. 57-76, 1951.

LEVIN E.M.; ROBBINS C.R.; McMURDIE H.F. **Phase Diagrams for Ceramists**. 1<sup>st</sup> ed. Columbus: American Ceramic Society. 1964. 601 p.

LI, R.W.K.; CHOW, T.W.; MATINLINNA, J.P. Review: Ceramic dental biomaterials and CAD/CAM technology: State of the art. **Journal of Prosthodontic Research**, Tokyo, v. 58, 208-216, 2014.

LI, D.; GUO, J.W.; WANG, X.S.; ZHANG, S.F.; HE, L. Effects of crystal size on the mechanical properties of a lithium disilicate glass-ceramic. **Materials Science & Engineering A**, Lausanne, v. 669, p. 332-339, 2016.

LIEBAU, F. Untersuchungen an schichtsilikaten des formeltyps  $\text{Am}(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ . I. Die kristallstruktur der zimmertemperaturform des  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . **Acta Crystallographica**, Copenhagen, v. 14, p. 389-395 (1961).

LIEN, W.; ROBERTS, H.W.; PLATT, J.A.; VANDEWALLE, K.S.; HILL, T.J.; CHU, T.M.G. Microstructural evolution and physical behavior of a lithium disilicate glass-ceramic. **Dental Materials**, Kidlington, v. 31, p. 928-940, 2015.

LIN, C.C.; SHEN, P.; CHANG, H.M.; YANG, Y.J. 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**, Oxford, v. 26, p. 3613-3620, 2006.

LIU, P.R.; ESSING, M.E. Panorama of dental CAD/CAM restorative systems. **Compendium of Continuing Education in Dentistry**, Jamesburg, v. 29, p. 482-488, 2008.

MALAMENT, K.A.; GROSSMAN, D. The cast glass-ceramic restoration. **Journal of Prosthetic Dentistry**, Saint Louis, v. 57, p. 674-683, 1987.

MANHART, J.; CHEN, H.; HAMM, G.; HICKEL, R. Buonocore Memorial Lecture. Review of the clinical survival of direct and indirect restorations in posterior teeth of the permanent dentition. **Operative Dentistry**, Washington, v. 29, p. 481-508, 2004.

MAROTTA, A.; BURI, A.; BRANDA, F. Nucleation in glass and thermal analysis. **Journal of Materials Science**, London, v. 16, p. 341-344, 1981.

MASTELARO, V.R.; ZANOTTO, E.D. Anisotropic residual stresses in partially crystallized  $Li_2O-2SiO_2$  glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 247, p. 79-86, 1999.

MASTELARO, V.R.; ZANOTTO E.D. Residual stresses in a soda-lime-silica glass-ceramic. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 194, p. 297-304, 1996.

MATUSITA, K.; TASHIRO, M. Effect of added oxides on the crystallization of  $Li_2O \cdot SiO_2$  glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**, Sheffield, v. 14, n. 4, p. 77-80, 1973.

McCRACKEN, W.J.; CLARK, D.E.; HENCH, L.L. Aqueous durability of lithium disilicate glass-ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, Easton, v. 61, n. 11, p. 1218-1229 1982.

McMILLAN P.W. **Glass-Ceramics**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Academic Press, 1979. 285 p.



McMILLAN, P.W.; PHILLIPS, S.V.; PARTRIDGE, G. The structure and properties of a lithium zinc silicate glass-ceramic. **Journal of Materials Science**, London, v. 1, p. 269-279, 1966.

MECHOLSKY, J.J. Fracture mechanics analysis of glass-ceramics. In:\_\_\_ **Advances in Ceramics**. Columbus: American Ceramic Society, 1982. p. 261-276.

MITUTOYO, **Quick guide to precision measuring instruments**, Kanagawa: Mitutoyo, 2016. 76 p. Disponível em: <https://www.mitutoyo.com/mitutoyo-on-demand/tech-literature-quick-guide-to-precision-measuring-instruments-2012-e110032/>. Acesso em: 21 fev. 2019.

MIYAZAKI T.; NAKAMURA, T.; MATSUMURA H.; BAN, S.; KOBAYASHI, T. Current status of zirconia restoration. **Journal of Prosthodontic Research**, Tokyo, v. 57, p. 236-261, 2013.

MORADKHANI, A.; BAHARVANDI, H.; TAJDARI, M.; LATIFI, H.; MARTIKAINEN, J. Determination of fracture toughness using the area of micro-crack tracks left in brittle materials by Vickers indentation test. **Journal of Advanced Ceramics**, Beijing, v. 2, n. 1, p. 87-102, 2013.

NIIHARA, K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. **Journal of Materials Science Letters**, London, v. 2, p. 221-223, 1983.

OTA R.; MISHIMA N.; WAKASUGI T.; FUKUNAGA, J. Nucleation of  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  glass and its interpretation based on a new liquid model. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 219, p. 70-74, 1997.

OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. **Polymer**, London, v. 12, p. 150-158, 1971.

PINTO, H.; ITO, L.; CROVACE, M.; FERREIRA, E.B.; FAUTH, F.; WROBLEWSKI, T.; ZANOTTO, E.D.; PYZALLA, A.R. Surface and bulk residual stresses in  $\text{Li}_2\text{O-2SiO}_2$  glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 353, p. 2307-2317, 2007.

QUINN, G.D.; BRADT, R.C. On the Vickers indentation fracture toughness test. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 90, p. 673-680, 2007.

RAY, C.S.; DAY, D.E. Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 73, p. 439-442, 1990.

RAY, C.S.; DAY, D.E.; HUANG, W.; NARAYAN, K.L.; CULL, T.S.; KELTON, K.F. Non-isothermal calorimetric studies of the crystallization of lithium disilicate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 204, p. 1-12, 1996.

RAY, C.S.; REIS, S.; BROW, R.K.; HÖLAND, W.; RHEINBERGER, V. A new DTA method for measuring critical cooling rate for glass formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 351, p. 1350-1358, 2005.

REICH, S.; ENDRES, L.; WEBER, C.; WIEDHAHN, K.; NEUMANN, P.; SCHNEIDER, O.; RAFAI, N.; WOLFART, S. Three-unit CAD/CAM generated lithium-disilicate FDP's after a mean observation time of 46 months. **Clinical Oral Investigations**, Berlin, v. 18, p. 2171-2178, 2014.

REICH, S.; FISCHER, S.; SOBOTTA, B.; KAPPLER, H.U.; GOZDOWSKI, S. A preliminary study on the short-term efficiency of chairside computer-aided design/computer-assisted manufacturing-generated posterior lithium disilicate crowns. **The International Journal Prosthodontics**, Lombard, v. 23, p. 214-216, 2010.

REICH, S.; SCUIERZ, O. Chair-side generated posterior lithium disilicate crowns after four years. **Clinical Oral Investigations**, Berlin, v.17, p. 1765-1772, 2013.

RHEINBERGER, V. Perspectives in dental ceramics. **Glass Science and Technology: Glastechnische Berichte**, Sheffield, v. 70, p. 339-400. 1997.

RIELLO, P.; CANTON, P.; COMELATO, N.; POLIZI, S.; VERITA, M.; FAGHERAZZI, G. Nucleation and crystallization behaviour of glass-ceramic material in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system of interest for their transparency properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 288, p. 127-139, 2001.

RITZBERGER, C.; SCHWEIGER, M.; HÖLAND, W. Principles of crystal phase formation in Ivoclar Vivadent glass-ceramics for dental restorations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 432, p. 137-142, 2016.

SANTOS, F. A. **Vitrocerâmica à base de dissilicato de lítio para uso como material dentário utilizando casca de arroz como fonte alternativa de sílica**. 2013. 137f. Tese (Doutorado em ciências na área de materiais aplicados ao meio ambiente) - EEL-USP, Lorena, 2013.

SCHMIDT, A.; FRISCHAT, G.H. Atomic force microscopy of early stage crystallization in  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  glasses. **Physics and Chemistry Glasses**, Sheffield, v. 38, p. 161-66, 1997.

SCHWEIGER, M.; FRANK, M.; VON CLAUSBRUCH, S.C.; HÖLAND, W.; RHEINBERGER, V. Microstructure and properties of pressed glass-ceramic core to zirconia post. **Quintessence of Dental Technology**, Chicago, v. 21, p. 73-79, 1998.

SCHWEIGER, M.; HÖLAND, W.; FRANK, M.; DRESCHER, H.; RHEINBERGER, V. IPS Empress<sup>®</sup> 2: A new pressable high strength glass-ceramic for esthetic all ceramic restoration. **Quintessence of Dental Technology**, Chicago, v. 22, p. 143-52, 1999.

SCHWEIGER, M.; VON CLAUSBRUCH, S.C.; HÖLAND, W.; RHEINBERGER, V. Microstructure and mechanical properties of a lithium disilicate glass-ceramic in the SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. **Glass Science and Technology: Glastechnische Berichte**, Sheffield, v. 73, p. 43-50, 2000.

SERBENA, F.C.; MATHIAS, I.; FOERSTER, C.E.; ZANOTTO, E.D. Crystallization toughening of a model glass-ceramic. **Acta Materialia**, Oxford, v. 86, p. 216-228, 2015.

SERBENA, F.C.; ZANOTTO, E.D. Internal residual stresses in glass-ceramics: A review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 358, p. 975-984, 2012.

SIEGRIST, T. Crystallographica - A software toolkit for crystallography. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 30, p. 418-419, 1997.

SIMMONS, J.H.; UHLMANN, D.R.; BEALL, G.H. **Nucleation and crystallization in glasses**. Columbus: American Ceramic Society, 1982. 357 p.

SINTHUPRASIRT, P.; VAN NOORT, R.; MOOREHEAD, R.; POLLINGTON, S. Evaluation of a novel multiple phase veneering ceramic. **Dental Materials**, Kidlington, v. 31, p. 443-452, 2015.

SIRONA, **Operating Instructions, inLab MC X5**, Bensheim: Sirona, 2015. 106 p.  
Disponível em:  
<https://manuals.sirona.com/home.HomeDmsDocument.download.html?id=21818>. Acesso em:  
21 fev. 2019.

SMITH, R.I.; HOWIE, R.A.; WEST, A.R.; ARAGON-PINA, A.; VILLUERTE-CASTREJON, M.E. The structure of metastable lithium disilicate, Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications**, Copenhagen, v. 46, n. 3, p. 363-365 1990.

SORENSEN, J.A.; SULTAN, E.; CONDON, J.R. Three-body in-vitro wear of enamel antagonist dental ceramic. **Journal of Dental Research**, Thousand Oaks, v. 78, p. 219, 1999.

STOOKEY, S.D. Catalyzed crystallization of glass in theory and practice. **Industrial & Engineering Chemistry**, Washington, v. 51, p. 805-808, 1959.

STOOKEY, S.D. Chemical machining of photosensitive glass. **Industrial & Engineering Chemistry**, Washington, v. 45, p. 115-118, 1953.

TAKABA, M.; TANAKA, S.; ISHIURA, I.; BABA, K. Implant-supported fixed dental prostheses with CAD/CAM-fabricated porcelain crown and zirconia-based framework. **The International Journal of Prosthodontics**, Lombard, v. 22, p. 402-407, 2013.

TAYLOR, J.K.; OPPERMAN, H.V. Metrological Handbook 145, "Quality Assurance for Measurements". **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, Gaithersburg, p. 9-10, 1990.

THEOCHAROPOULOS, A.; CHEN, X.; WILSON, R.M.; HILL, R.; CATTELL, M.J. Crystallization of high-strength nano-scale leucite glass-ceramics. **Dental Materials**, Kidlington, v. 29, p. 1149-1157, 2013.

THOMPSON, V.P.; REKOW, E.D. Dental Ceramics. In: **Bioceramics and Their Clinical Applications**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2008. p. 518-547.

TINSCHERT, J.; NATT, G.; MAUTSCH, W.; AUGTHUN, M.; SPIEKERMANN, H. Fracture resistance of lithium disilicate-, alumina-, and zirconia-based three-unit fixed partial dentures: a laboratory study. **The International Journal of Prosthodontics**, Lombard, v. 14, p. 231-238, 2001.

TULYAGANOV, D.U.; AGATHOPOULOS, S.; KANSAL, I.; VALÉRIO, P.; RIBEIRO, M.J.; FERREIRA, J.M.F. Synthesis and properties of lithium disilicate glass-ceramics in the system  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Li}_2\text{O}$ . **Ceramics International**, Faenza, v. 35, p. 3013-3019, 2009.

TYSOWSKY, G.W. The science behind lithium disilicate: a metal-free alternative. **Dentistry Today**, Montclair, v. 28, p. 112-113, 2009.

VOGEL, W. **Structure and Crystallization of Glasses**. 1<sup>st</sup> ed. New York: Pergamon. 1971. 246 p.

VON CLAUSBRUCH, S.C.; SCHWEIGER, M.; HÖLAND, W.; RHEINBERGER, V. 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**, Amsterdam, v. 263-264, p. 388-394, 2000.

WASSELL, R.W.; WALLS, A.W.G.; STEELE, J.G. Crowns and extra-coronal restorations: Materials selection. **British Dental Journal**, London, v. 191, p. 199-211, 2002.

WEN, G.; ZHENG, X.; SONG, L. Effects of  $P_2O_5$  and sintering temperature on microstructure and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics, **Acta Materialia**, Oxford, v. 55, p. 3583-3591, 2007.

XIAO, Z.; ZHOU, J.; WANG, Y.; LUO, M. Microstructure and properties of  $Li_2O$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $P_2O_5$  glass-ceramics. **Open Materials Science Journal**, Sharjah, v. 5, n. 1, p. 45-50, 2011.

ZANOTTO, E.D. Metastable phases in lithium disilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 219, p. 42-48, 1997.

ZANOTTO, E.D.; JAMES, P.F. Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 74, p. 373-394, 1985.

ZEISS, **Primo Star Operating Manual**, Göttingen: Zeiss. 2006. 28 p. Disponível em: <https://www.hitechinstruments.com/Portals/0/Upright/PrimoStar%20User%20Manual.pdf>. Acesso em: 21 fev. 2019.

ZHANG, P.; LI, X.; YANG, J.; XU, S. Effect of heat treatment on the microstructure and properties of lithium disilicate glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 402, p. 101-105, 2014.

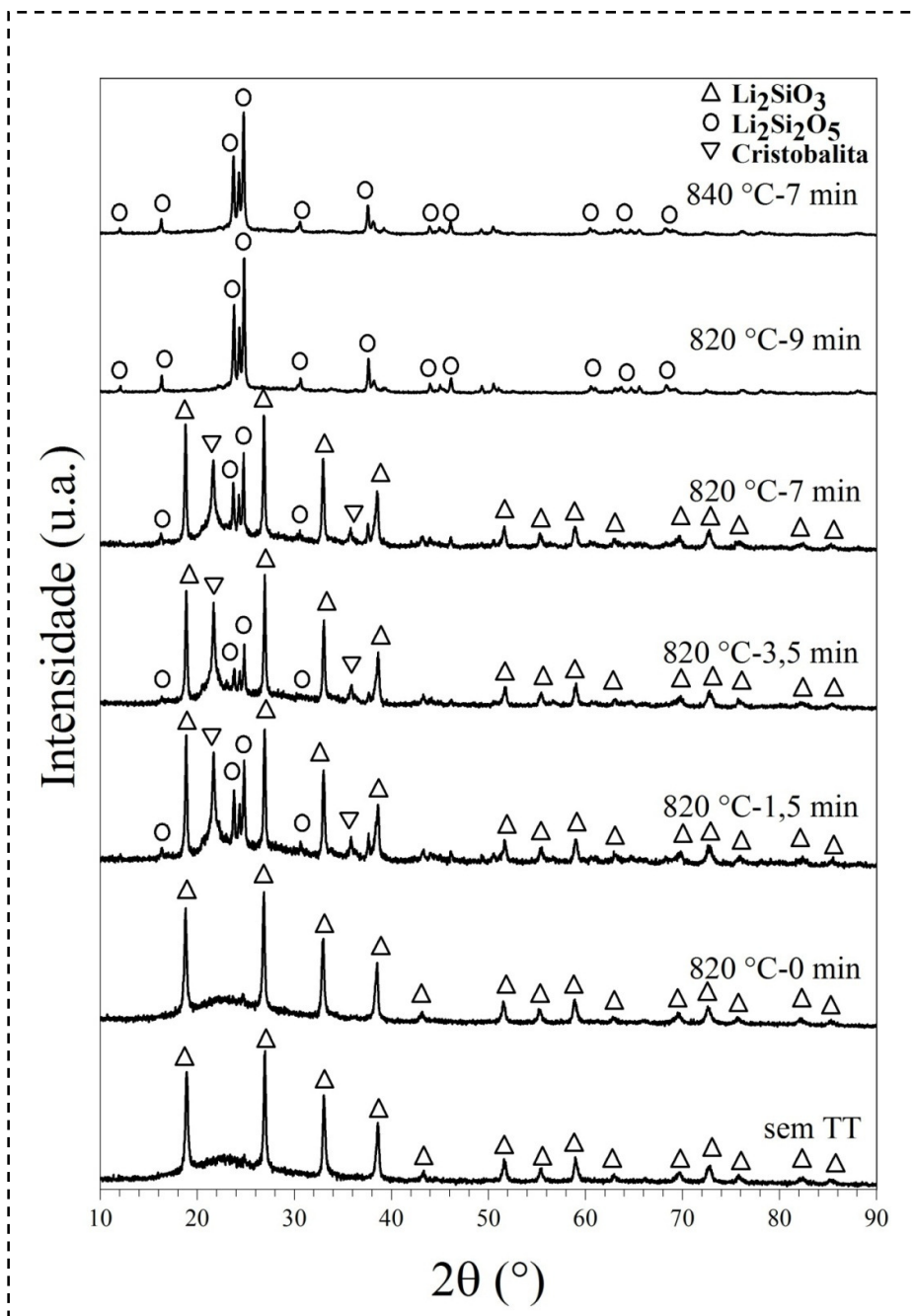
ZHANG, P.; LI, X.; YANG, J.; XU, S. The crystallization and microstructure evolution of lithium disilicate-based glass-ceramic. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 392-393, p. 26-30, 2014.

ZHAO, T.; QIN, Y.; WANG, B.; YANG, J.F. Improved densification and properties of pressureless-sintered lithium disilicate glass-ceramics. **Materials Science and Engineering: A**, Lausanne, v. 620, p. 399-406, 2015.

ZHENG, X.; WEN, G.; SONG, L.; HUANG, X.X. Effects of  $P_2O_5$  and heat treatment on crystallization and microstructure in lithium disilicate glass ceramics. **Acta Materialia**, Oxford, v. 56, p. 549-558, 2008.

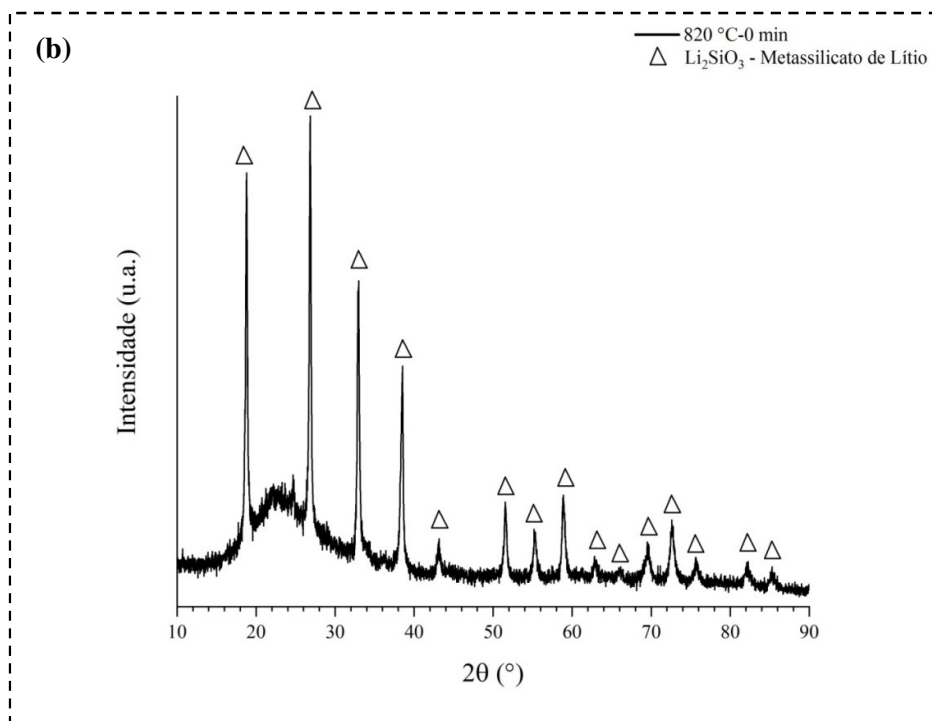
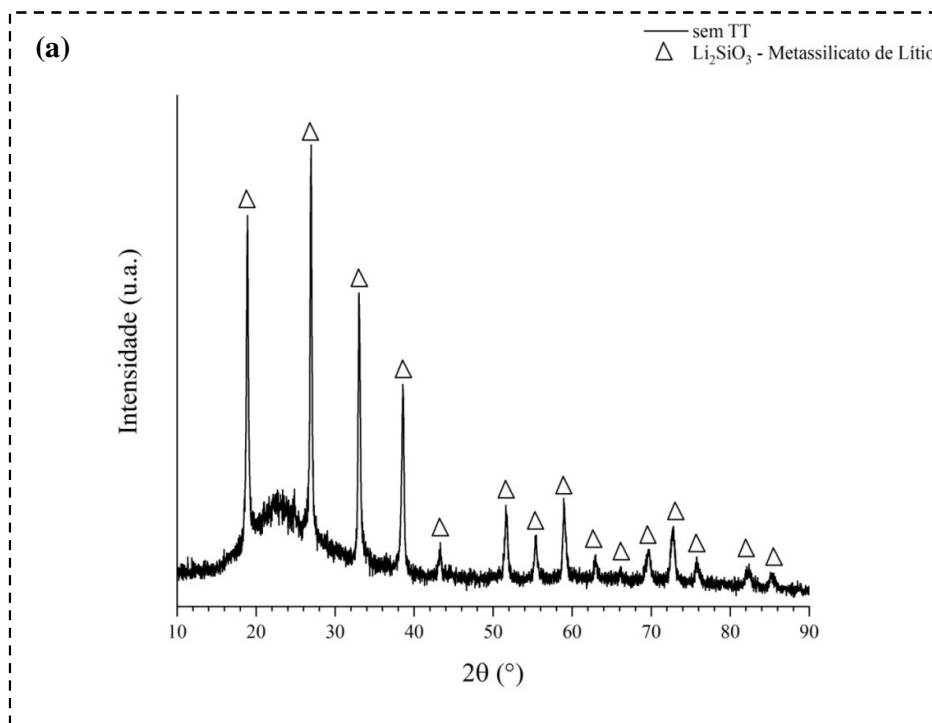
## ANEXO A

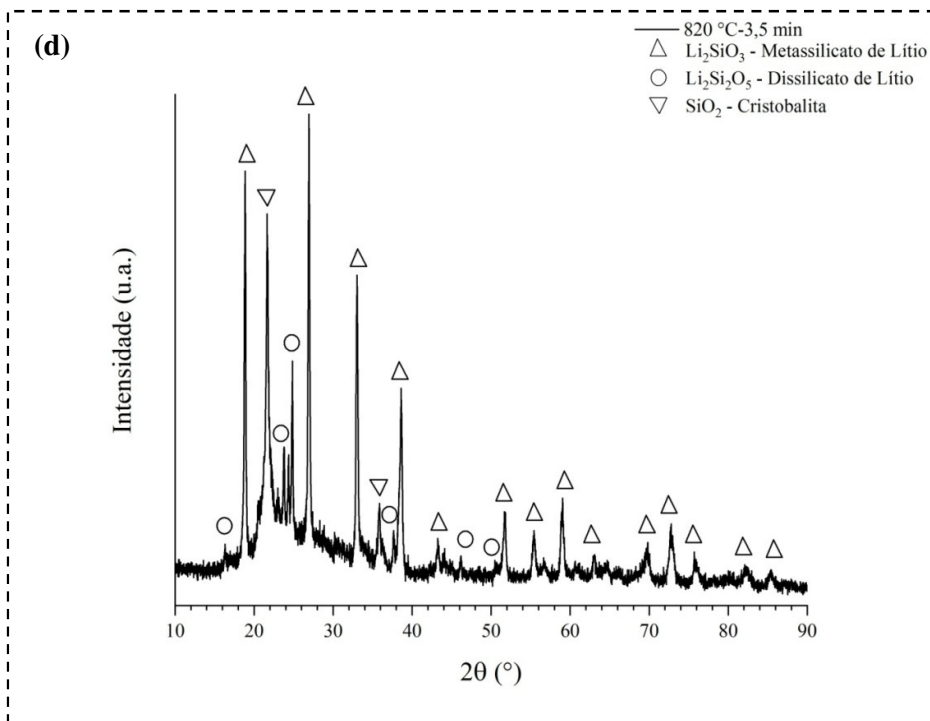
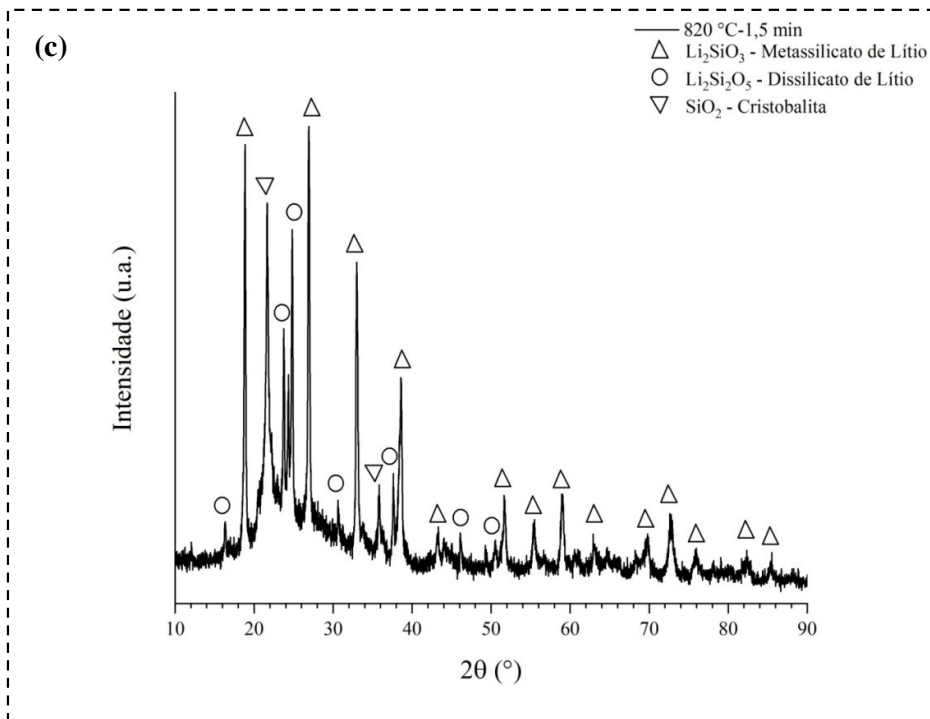
Figura A1 - Evolução dos difratogramas experimentais sob diferentes tratamentos térmicos no intervalo  $2\theta = 10-90^\circ$ .



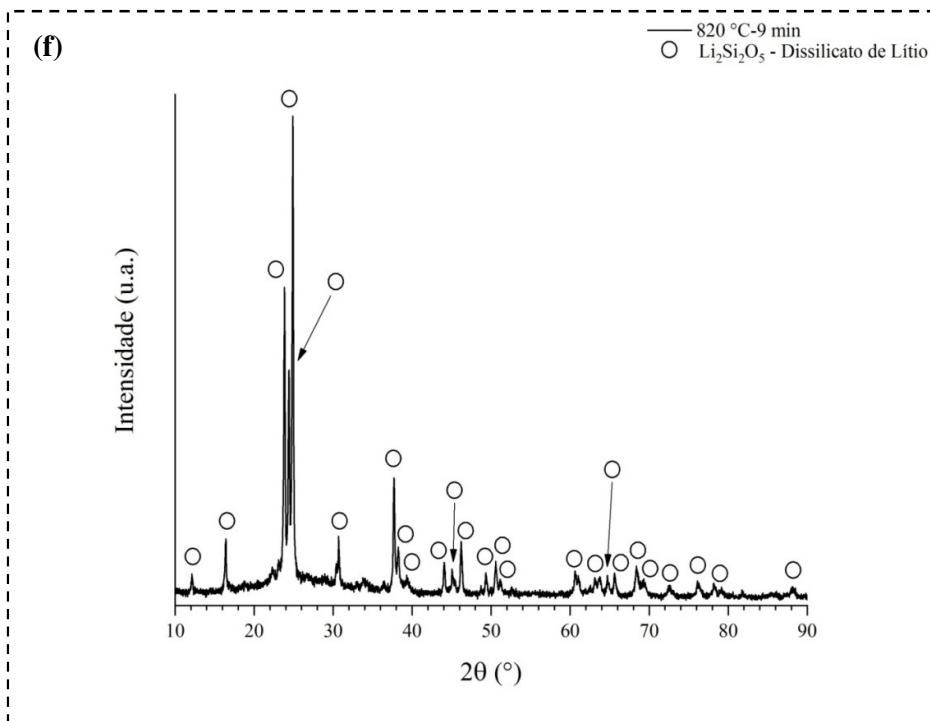
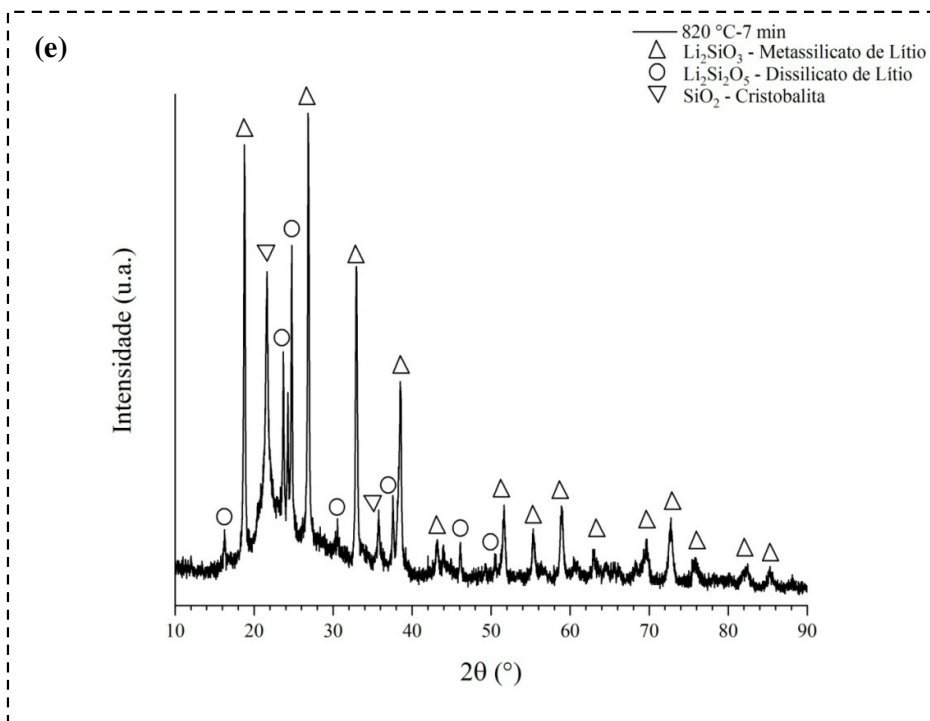
Fonte: Autor.

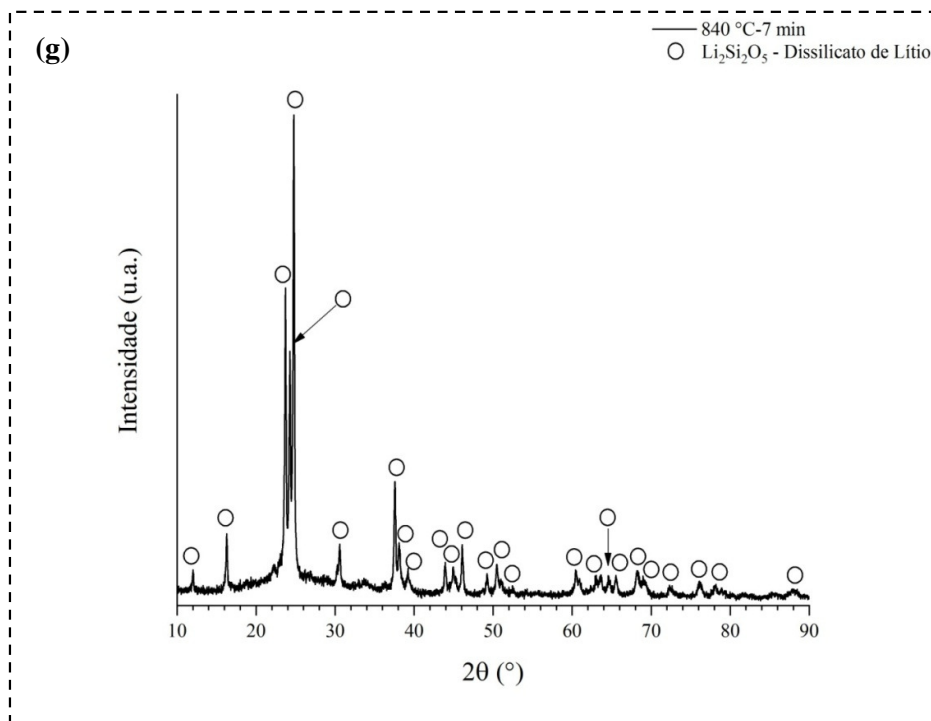
Figura A2 - Difratogramas experimentais (picos indexados) das amostras (a) sem tratamento térmico, (b) 820 °C-0 min, (c) 820 °C-1,5 min, (d) 820 °C-3,5 min, (e) 820 °C-7 min, (f) 820 °C-9 min e (g) 840 °C-7 min.





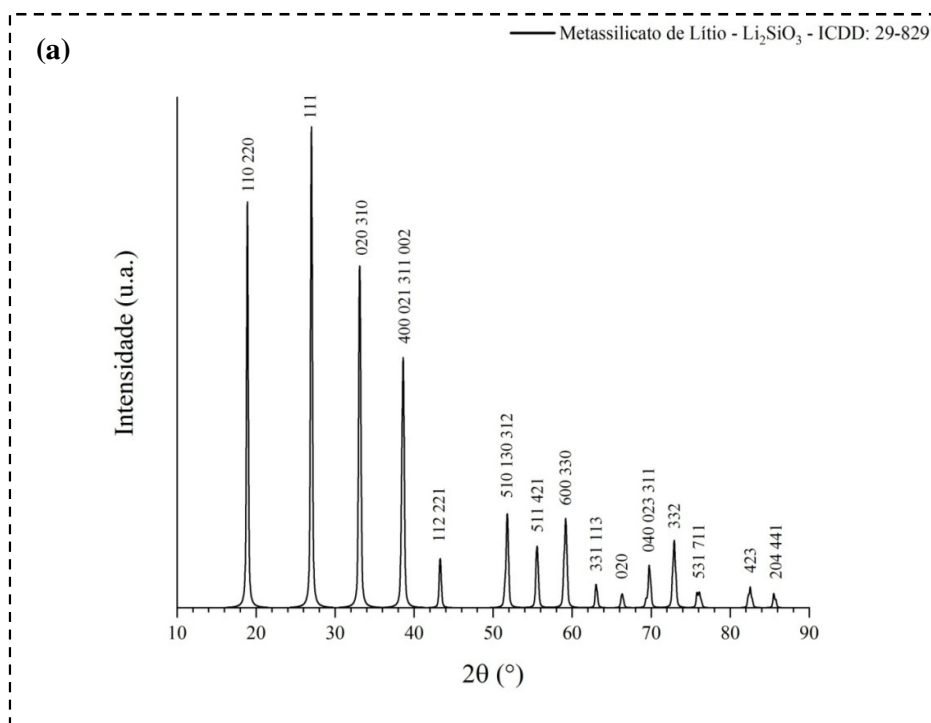


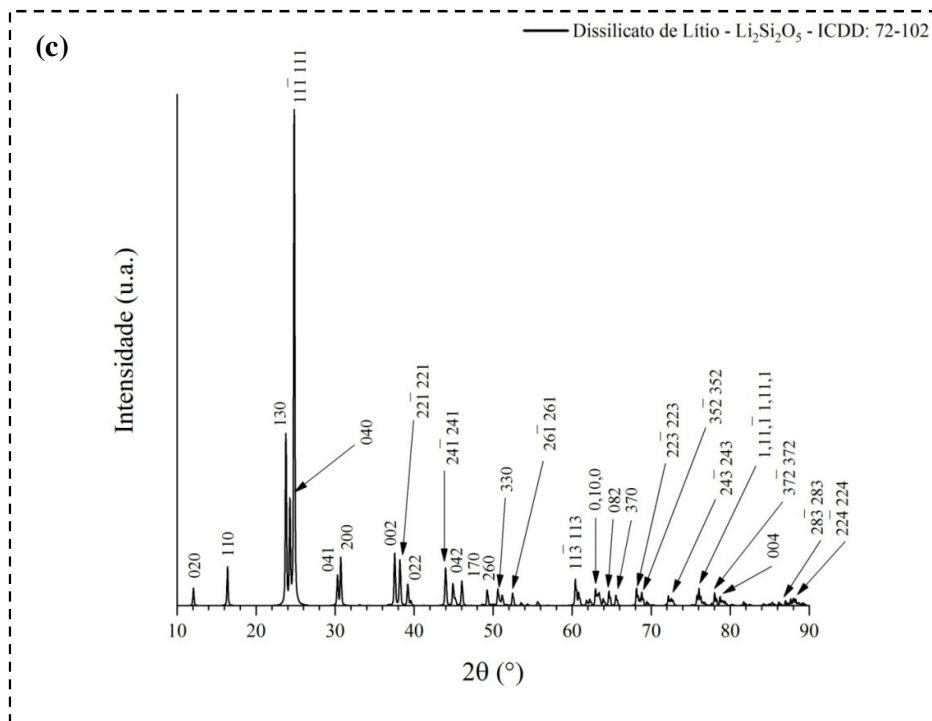
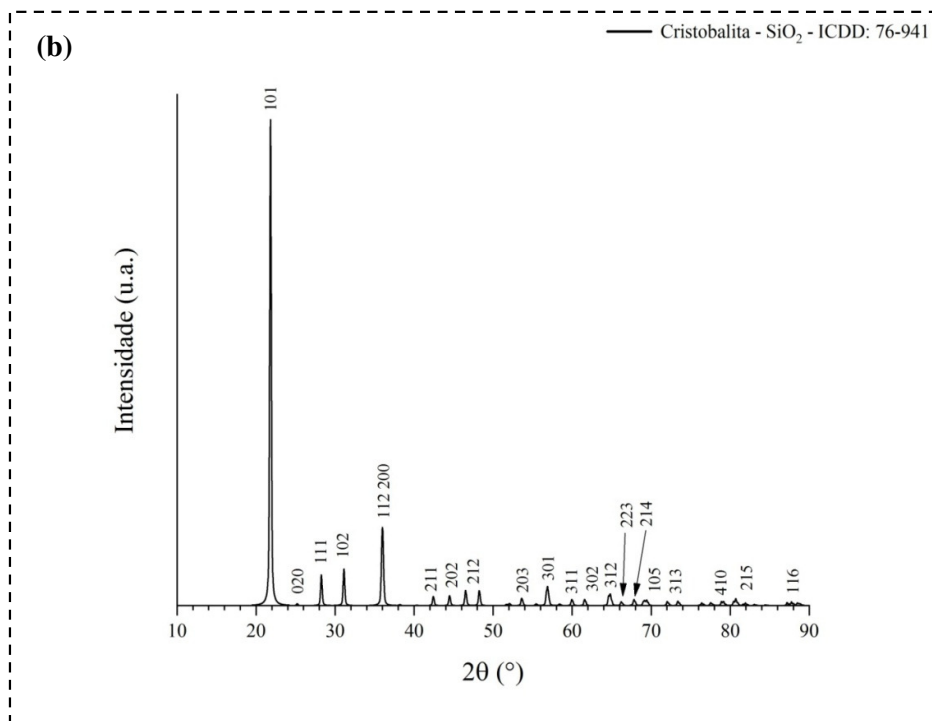




Fonte: (a)-(g) Autor.

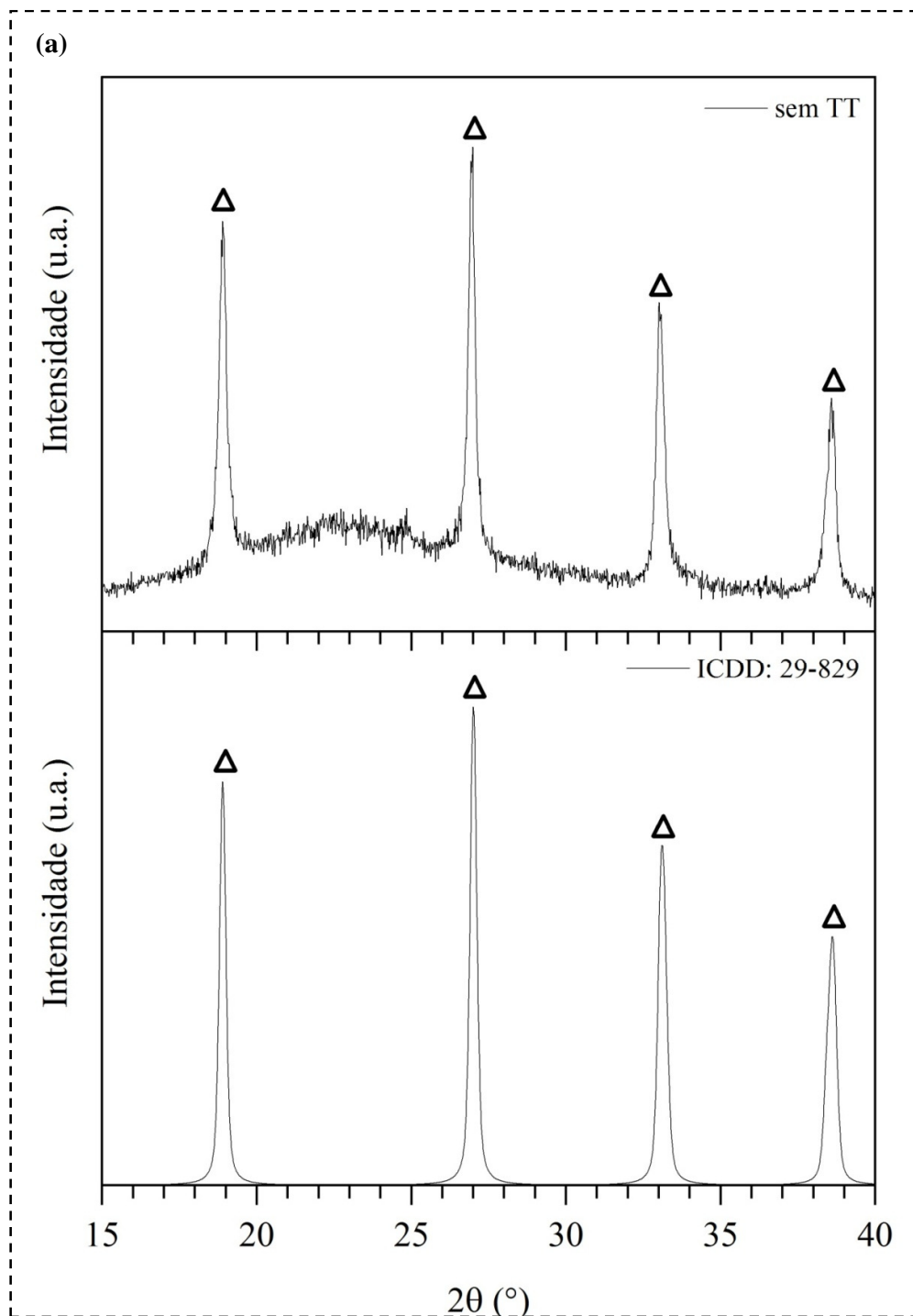
Figura A3 - Difratomogramas padrões utilizados na indexação das fases presentes nos difratogramas experimentais: (a) Metassilicato de Lítio (*ICDD*: 29-829), (b) Cristobalita (*ICDD*: 76-941) e (c) Dissilicato de Lítio (*ICDD*: 72-102).

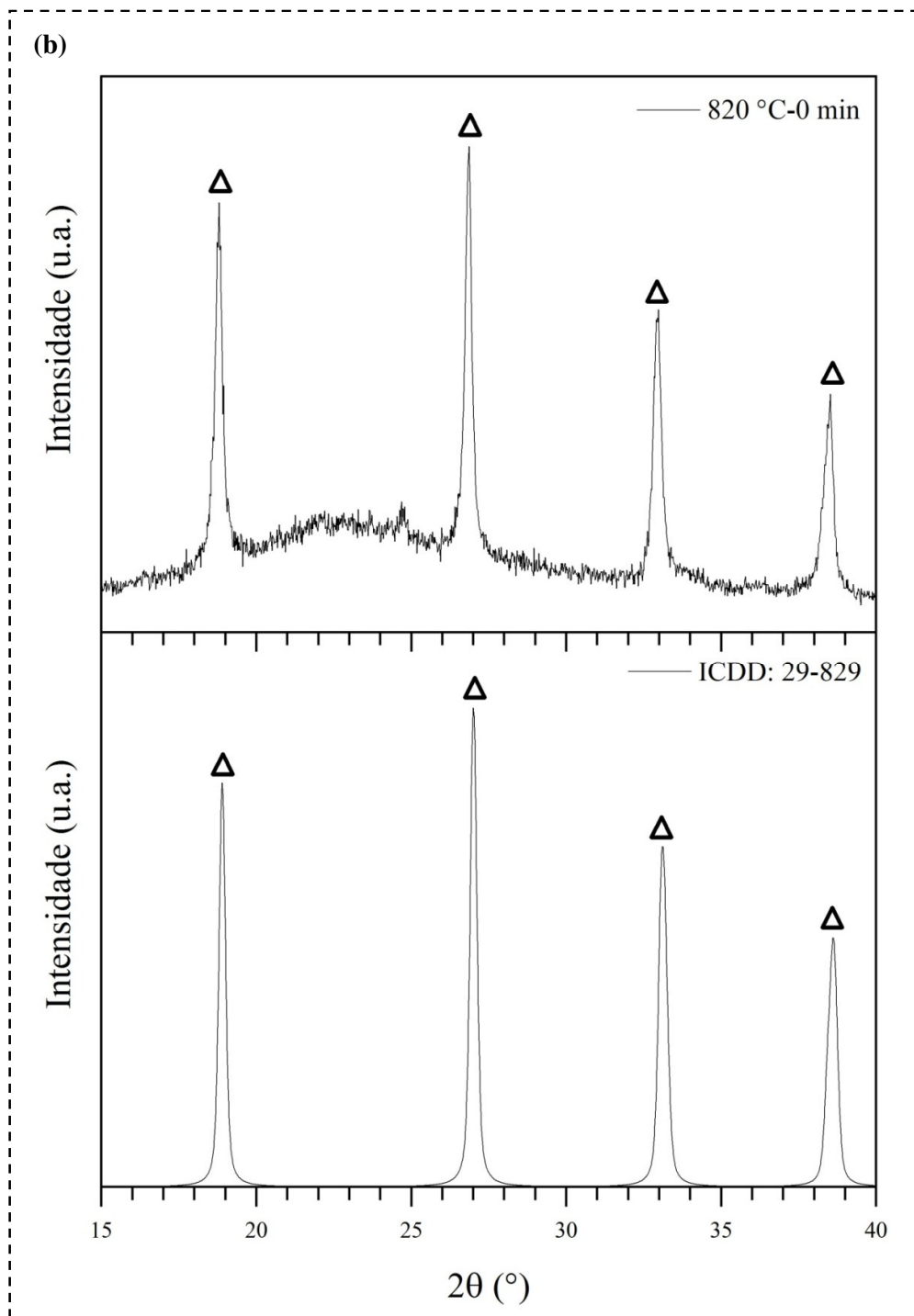


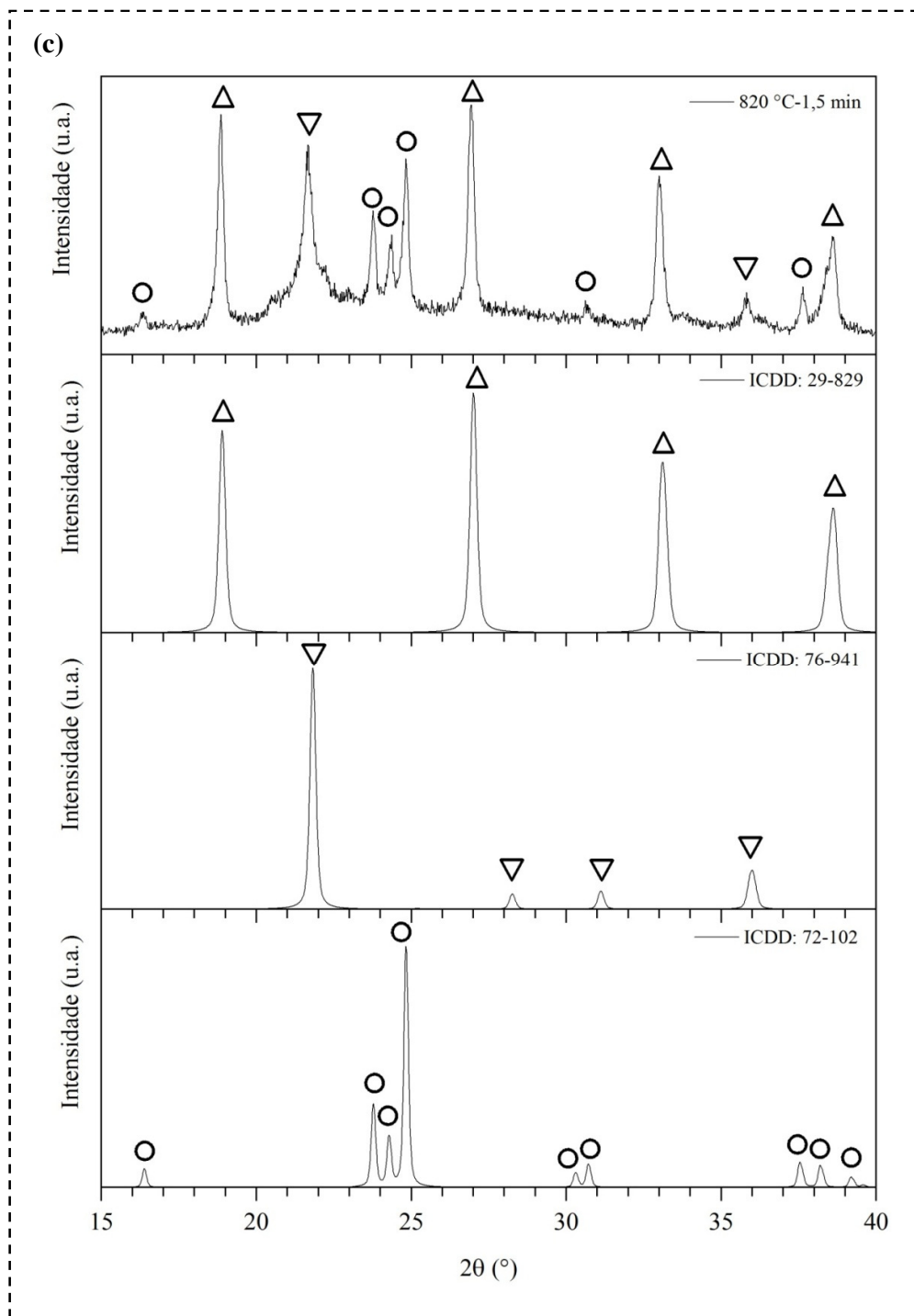


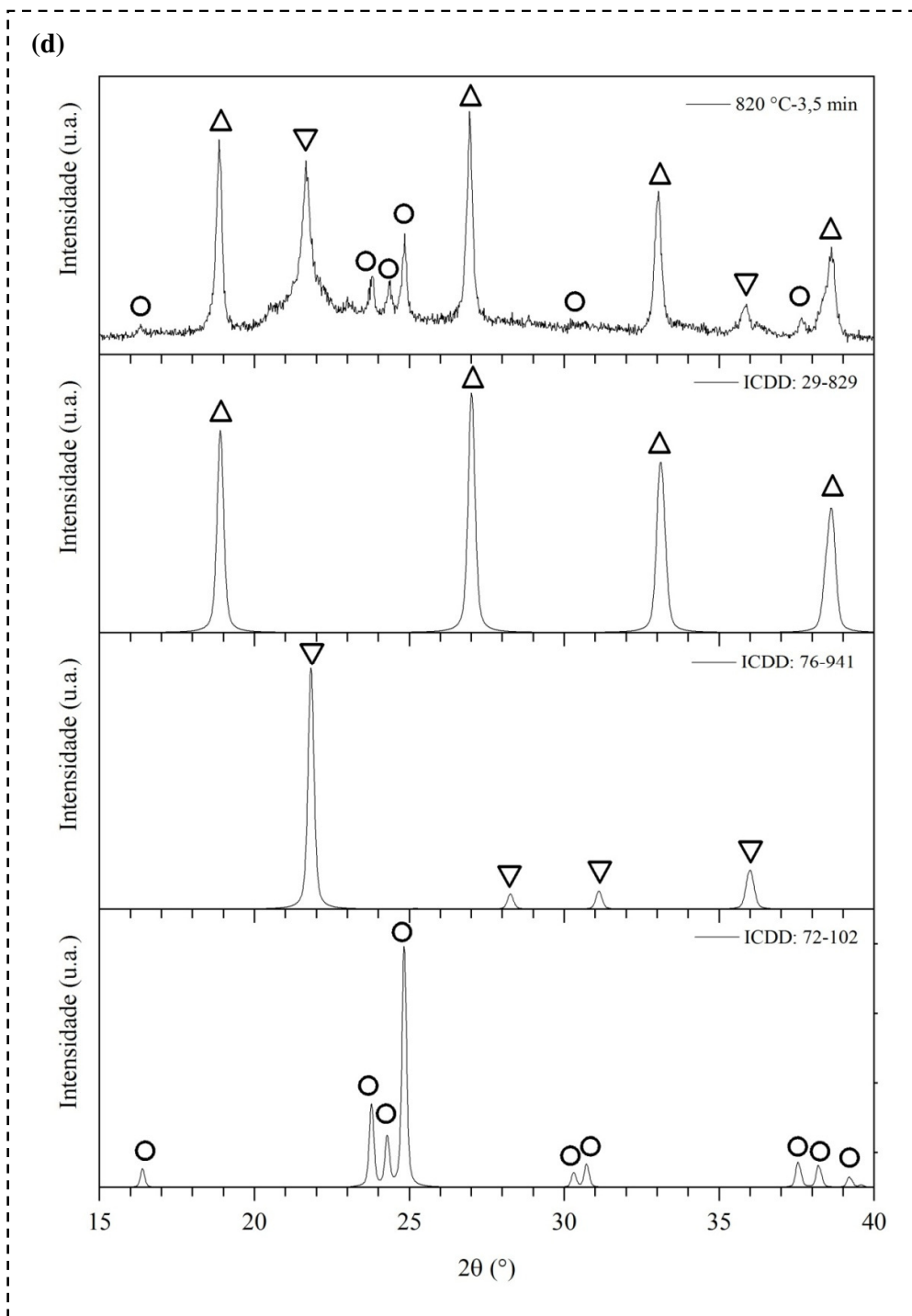
Fonte: (a)-(c) Autor.

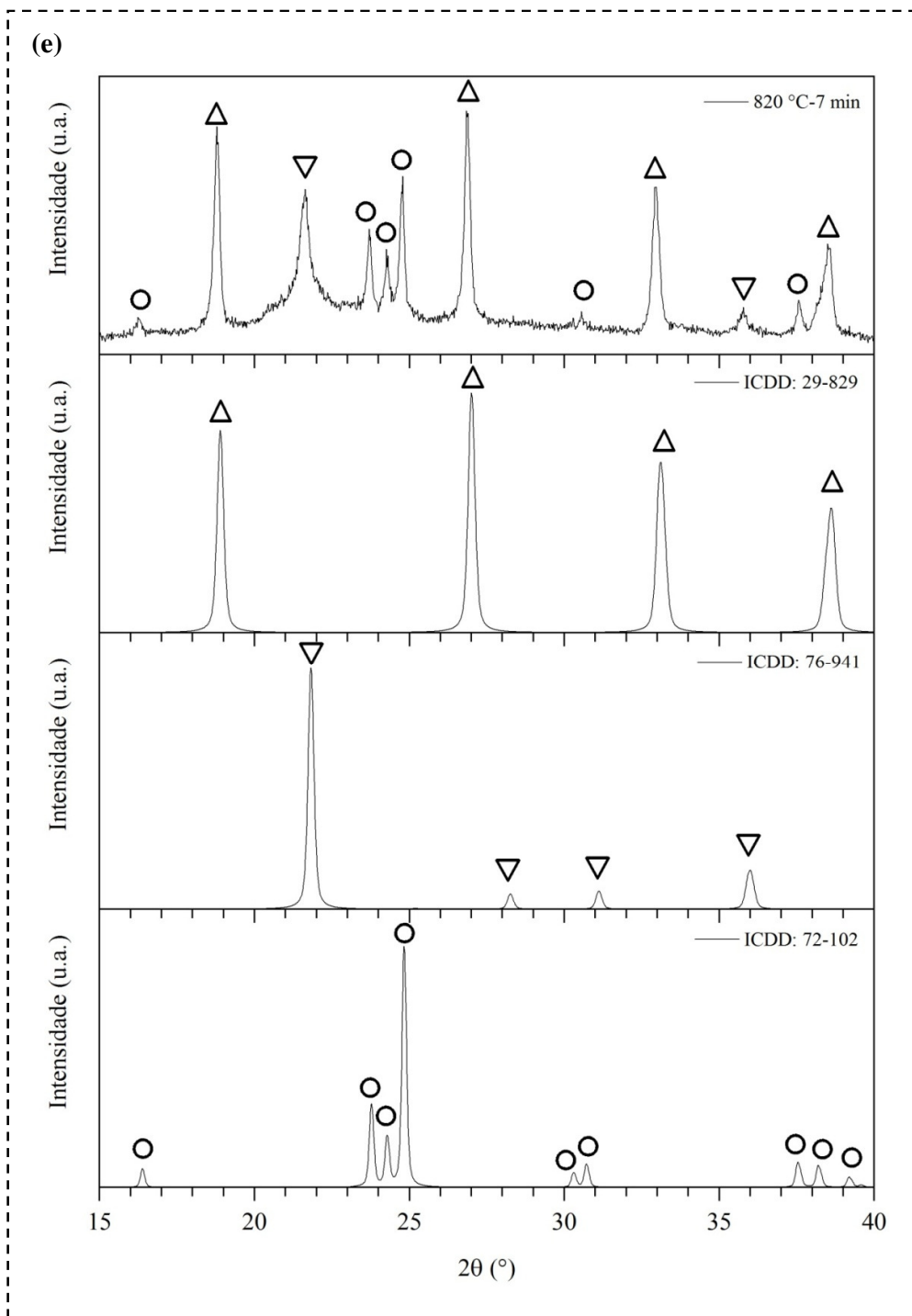
Figura A4 - Comparativo dos difratogramas experimentais a partir das amostras tratadas termicamente (intervalo  $2\theta = 15-40^\circ$ ) e os difratogramas padrões das fases existentes. ( $\Delta$ -  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , Metassilicato de Lítio), ( $\nabla$ -  $\text{SiO}_2$ , Cristobalita) e ( $\circ$ -  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , Dissilicato de Lítio). (a) sem tratamento térmico, (b)  $820^\circ\text{C}$ -0 min, (c)  $820^\circ\text{C}$ -1,5 min, (d)  $820^\circ\text{C}$ -3,5 min, (e)  $820^\circ\text{C}$ -7 min, (f)  $820^\circ\text{C}$ -9 min e (g)  $840^\circ\text{C}$ -7 min.



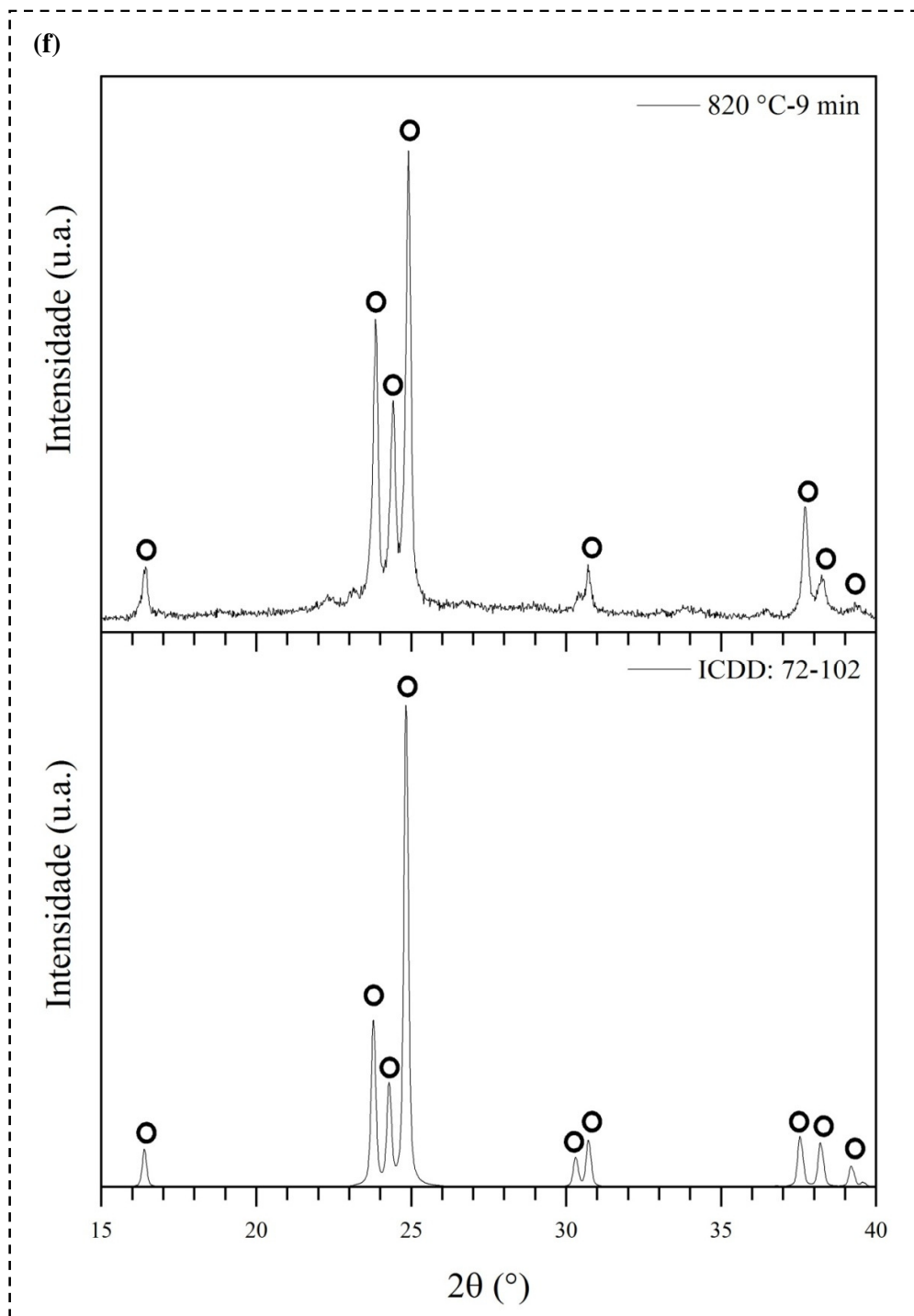


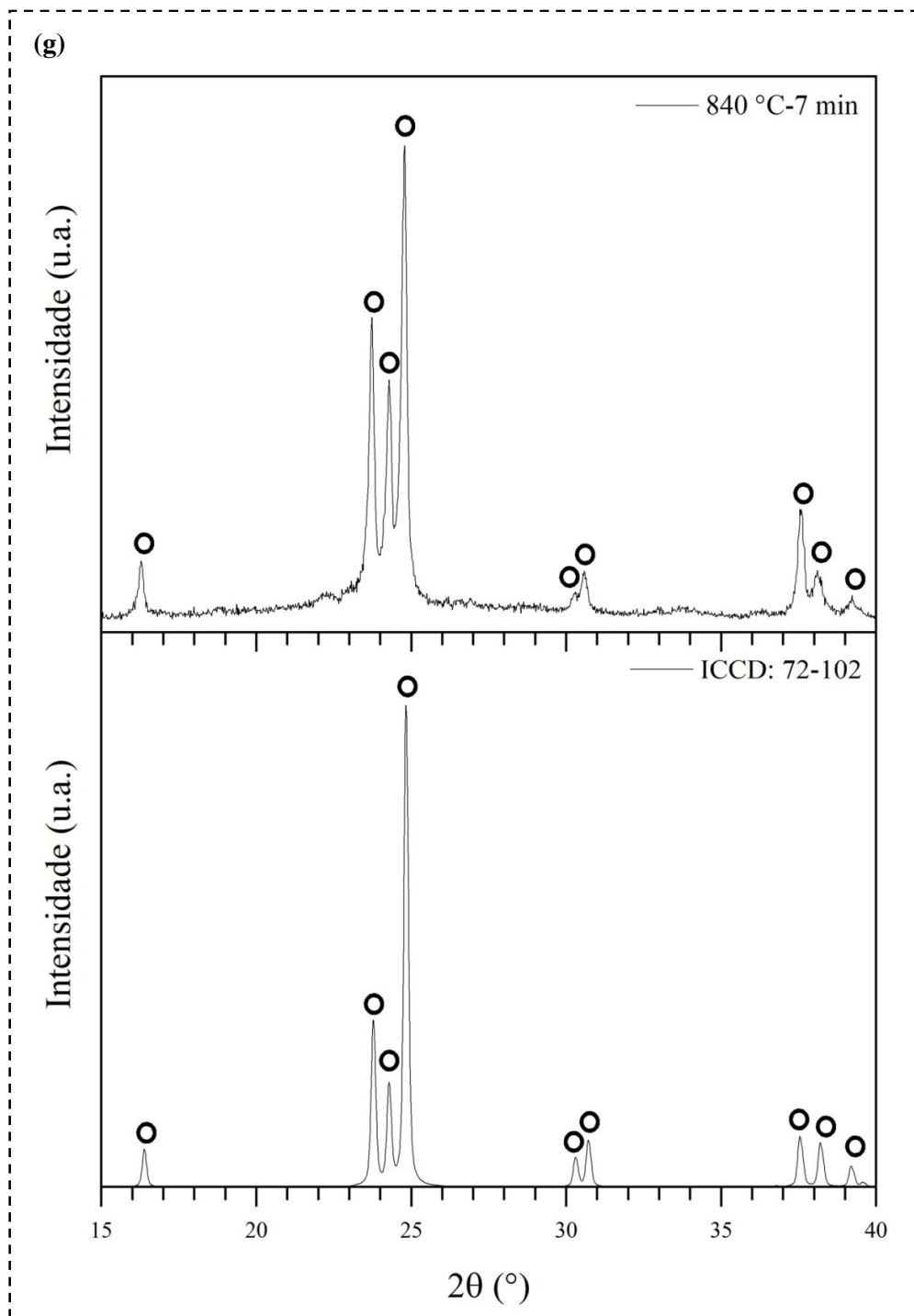






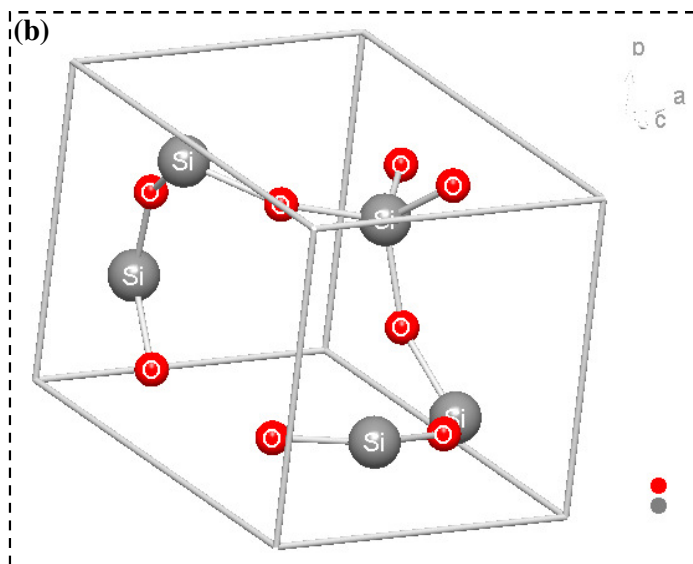
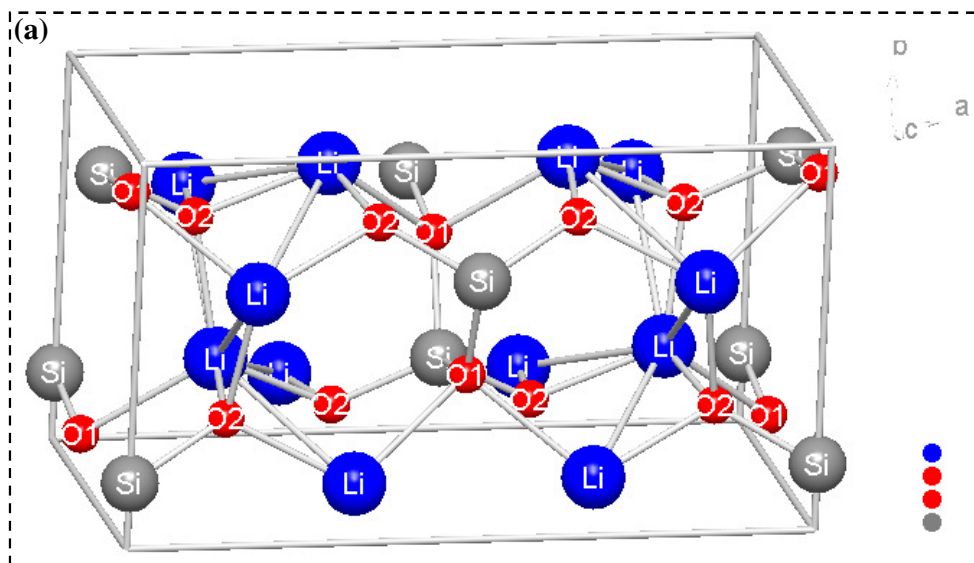


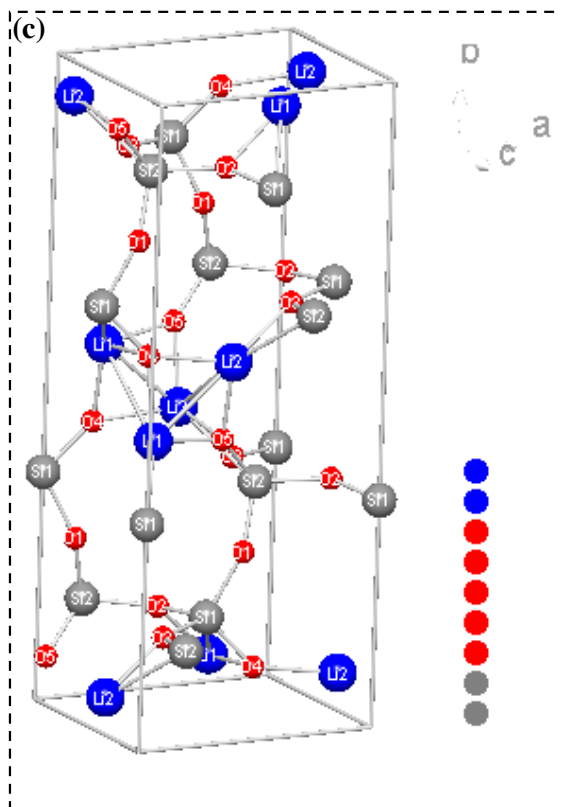




Fonte: (a)-(g) Autor.

Figura A5 - Estruturas cristalinas das fases. (a) Metassilicato de Lítio,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , Ortorrômbico, (b) Cristobalita,  $\text{SiO}_2$ , Tetragonal e (c) Dissilicato de Lítio,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , Monoclínico.

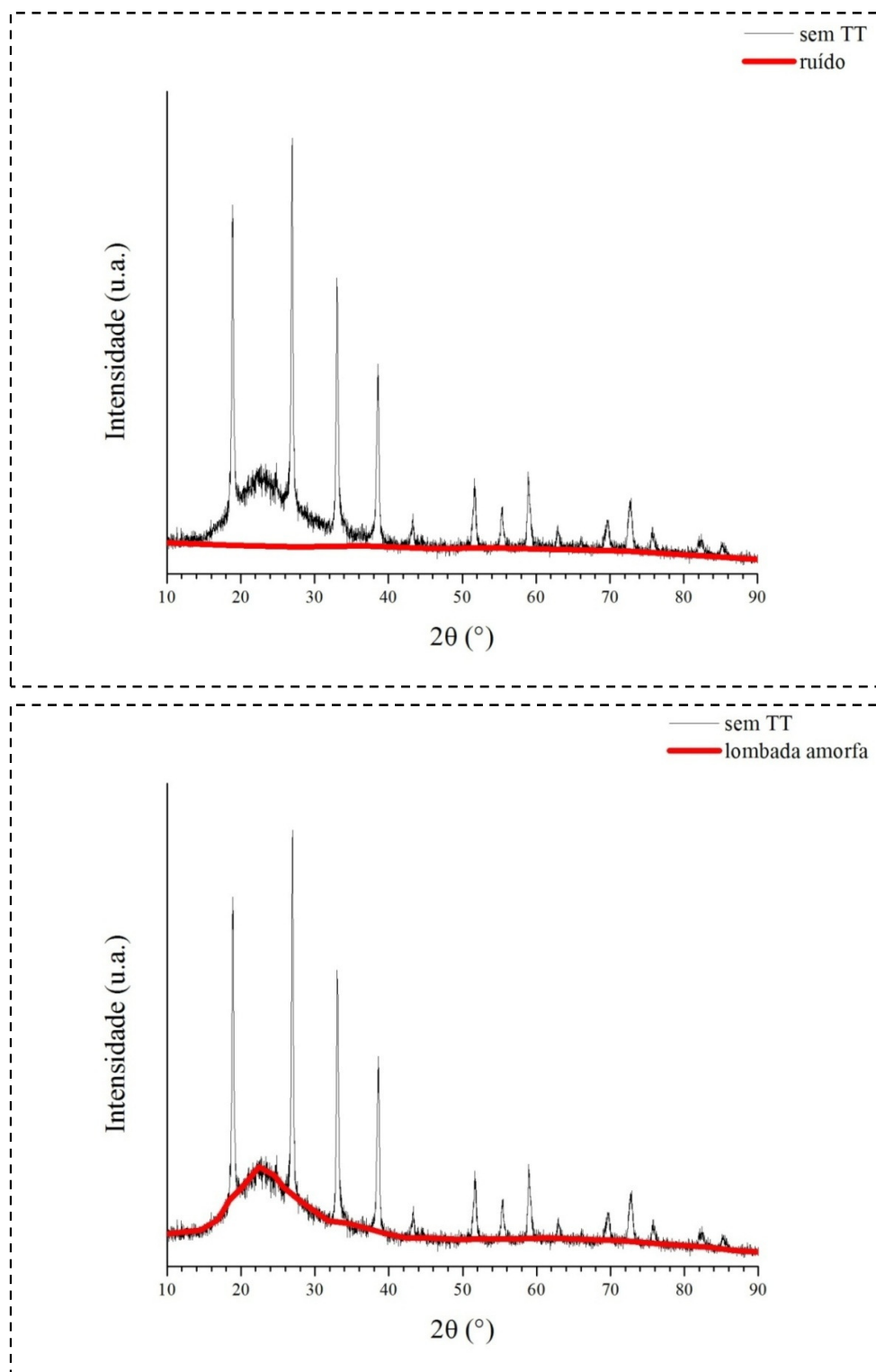


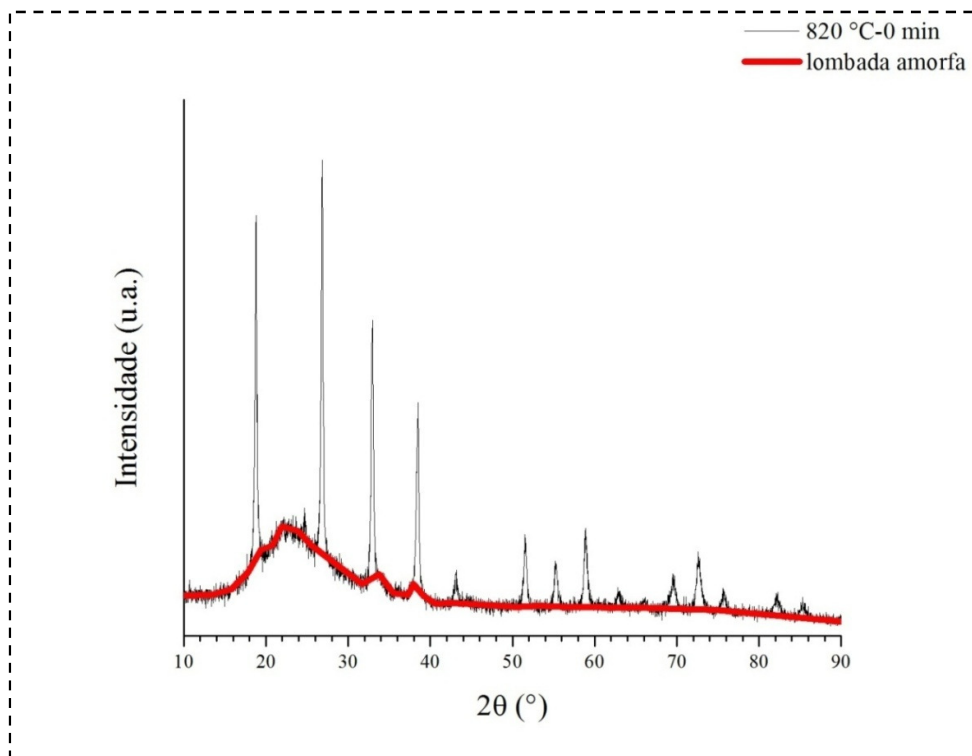
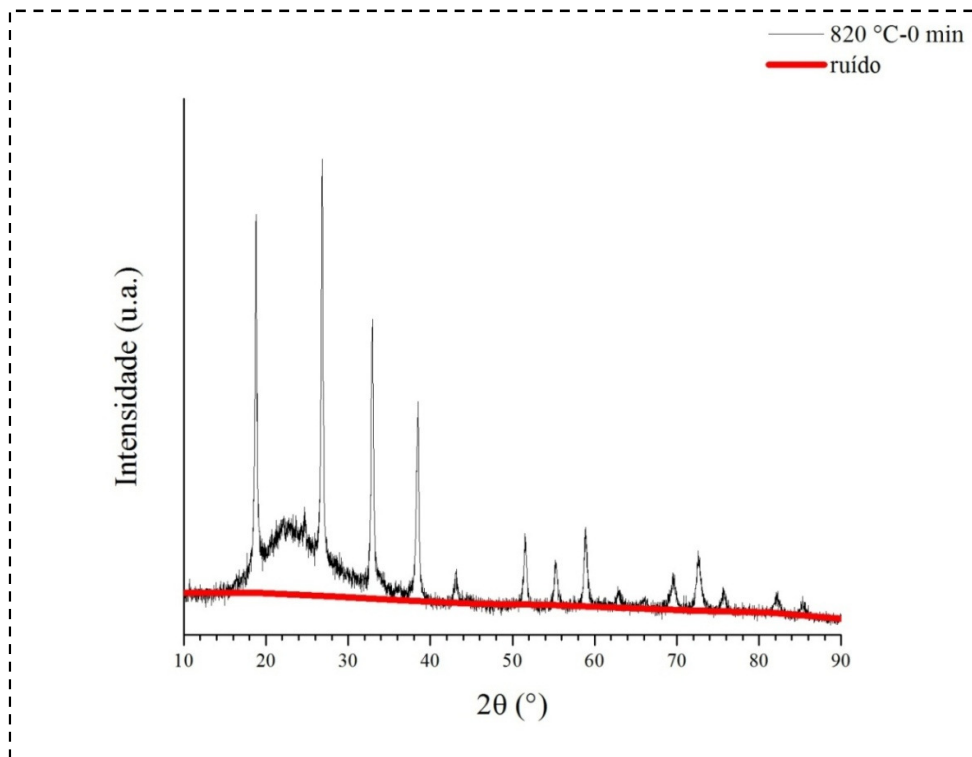


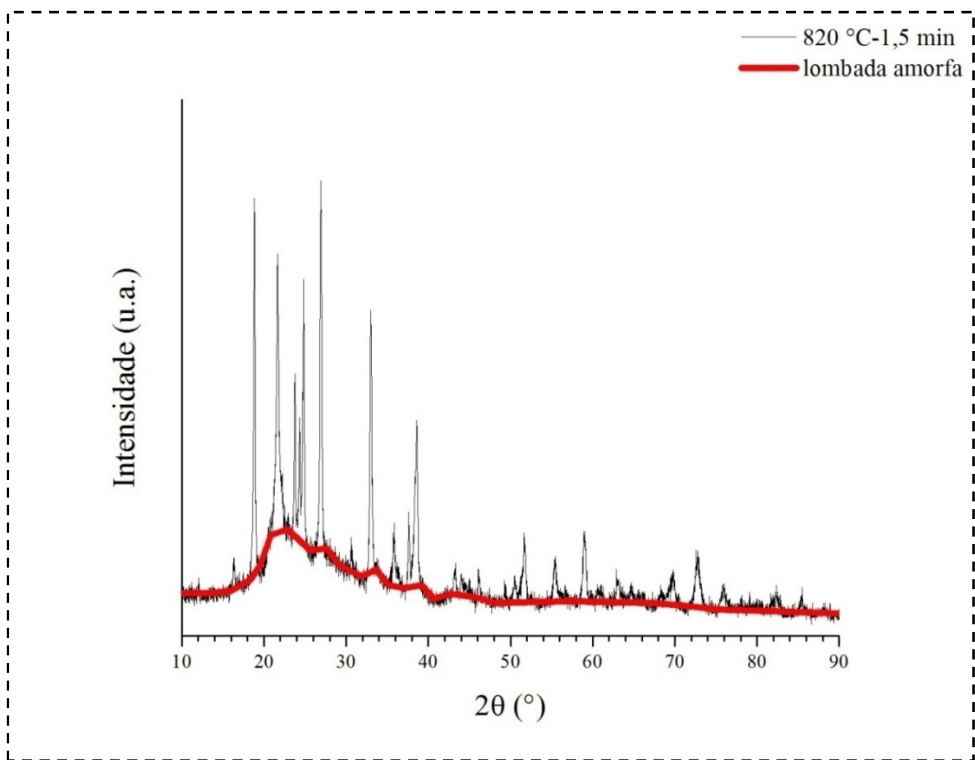
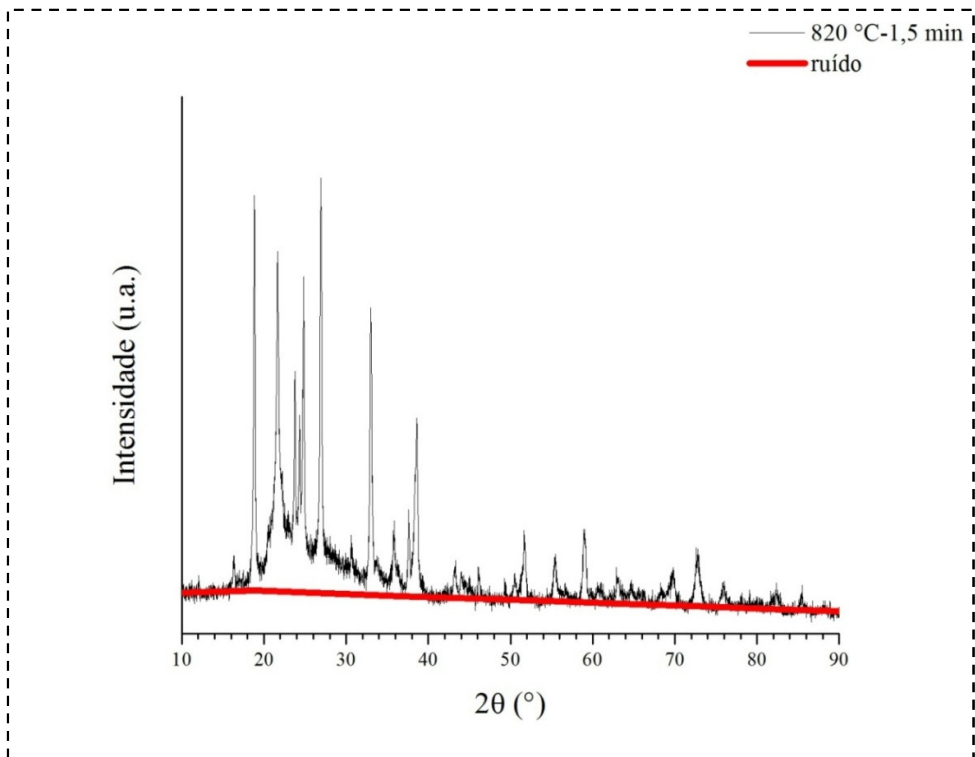
Fonte: (a)-(c) Autor.

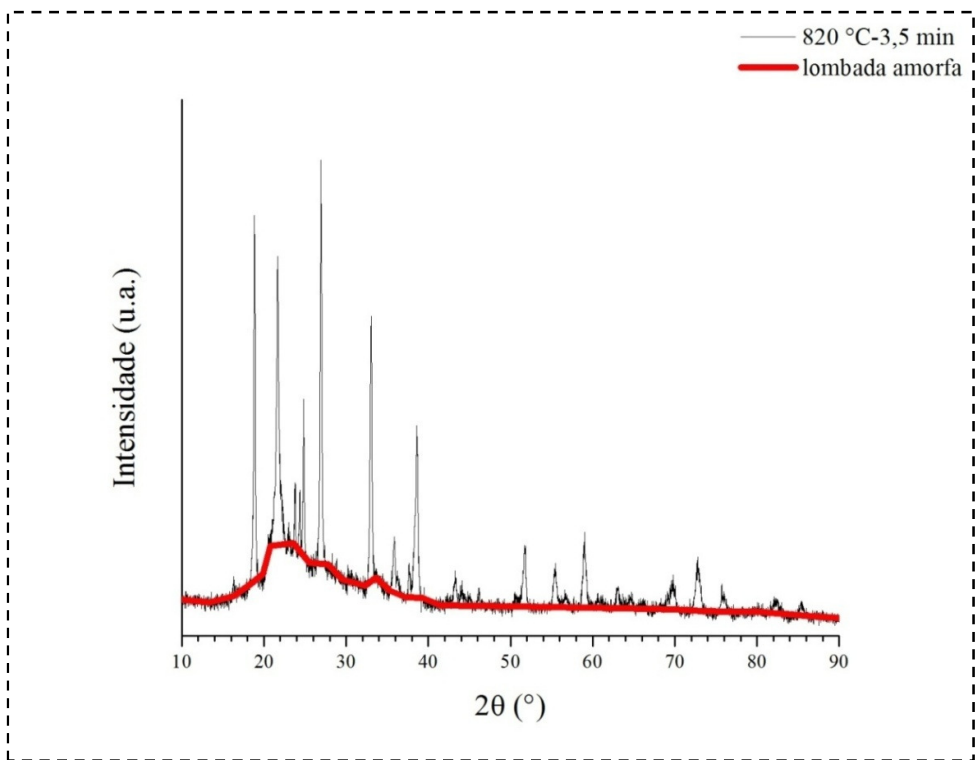
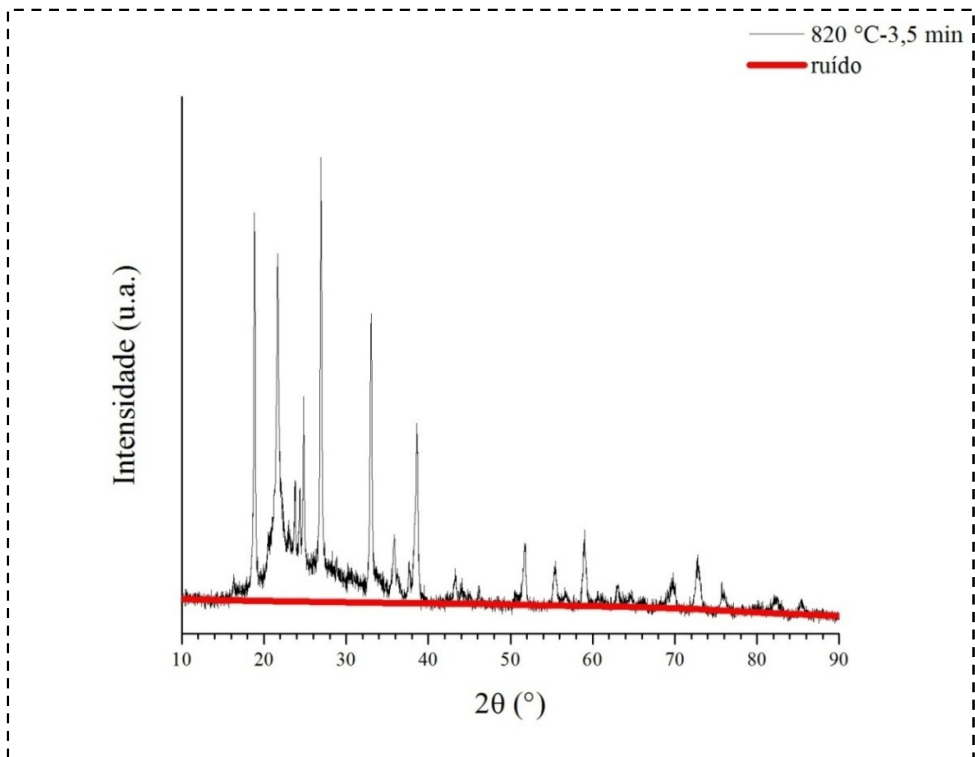
## ANEXO B

Figura B1 - Difratogramas representativos utilizados na determinação do índice de cristalinidade conforme o método de Krimm e Tobolsky (1951).

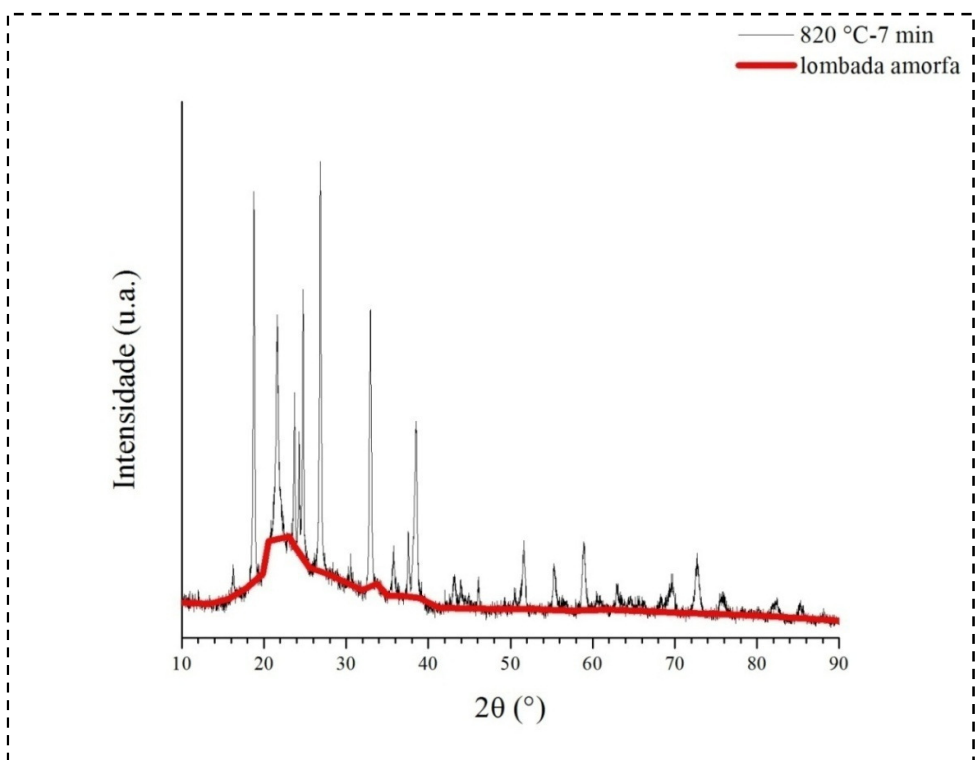
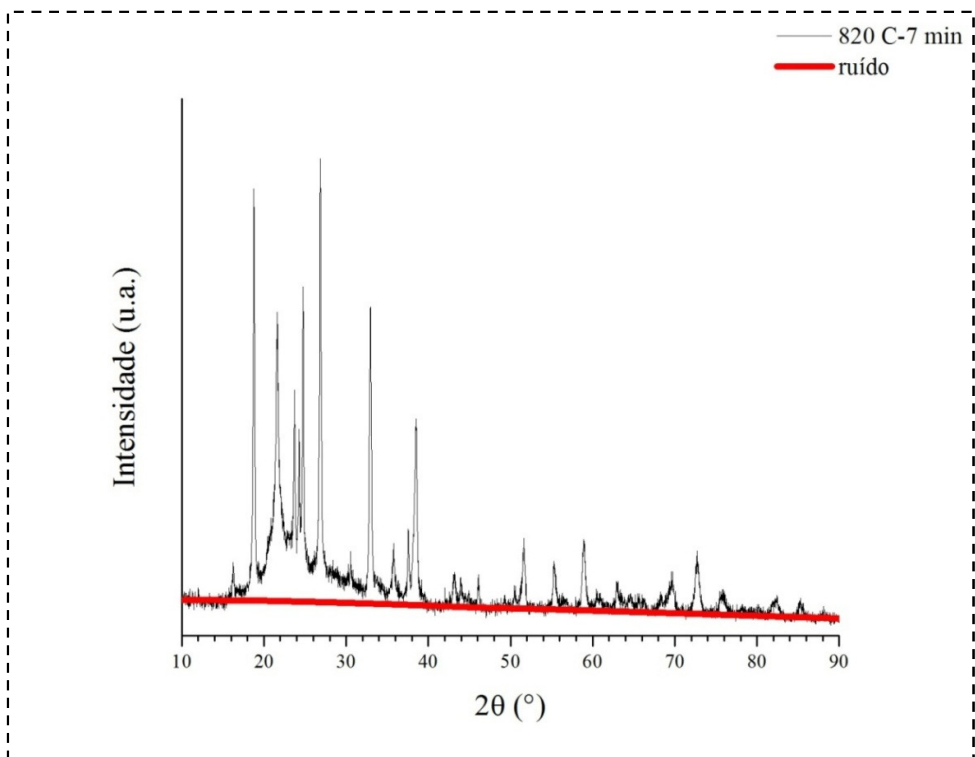


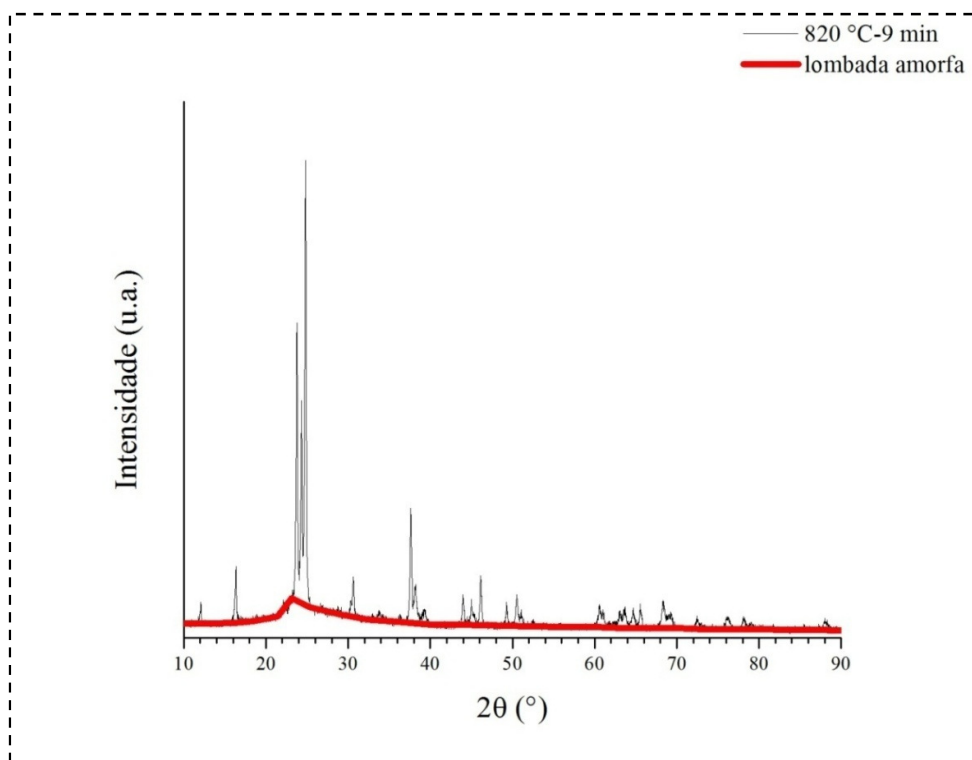
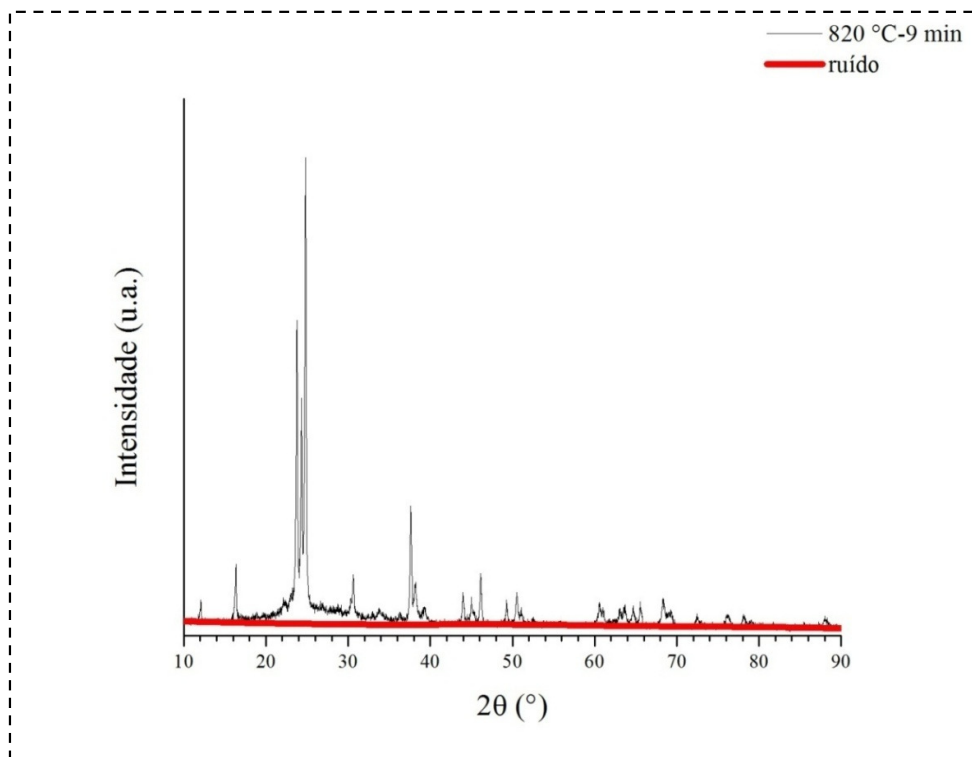


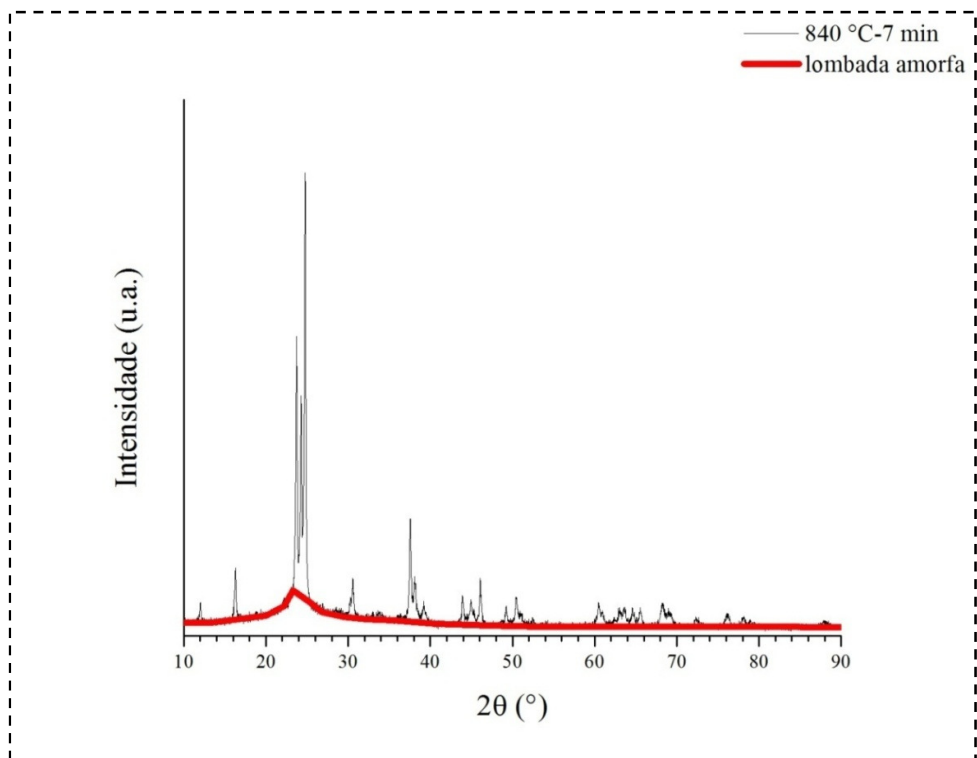
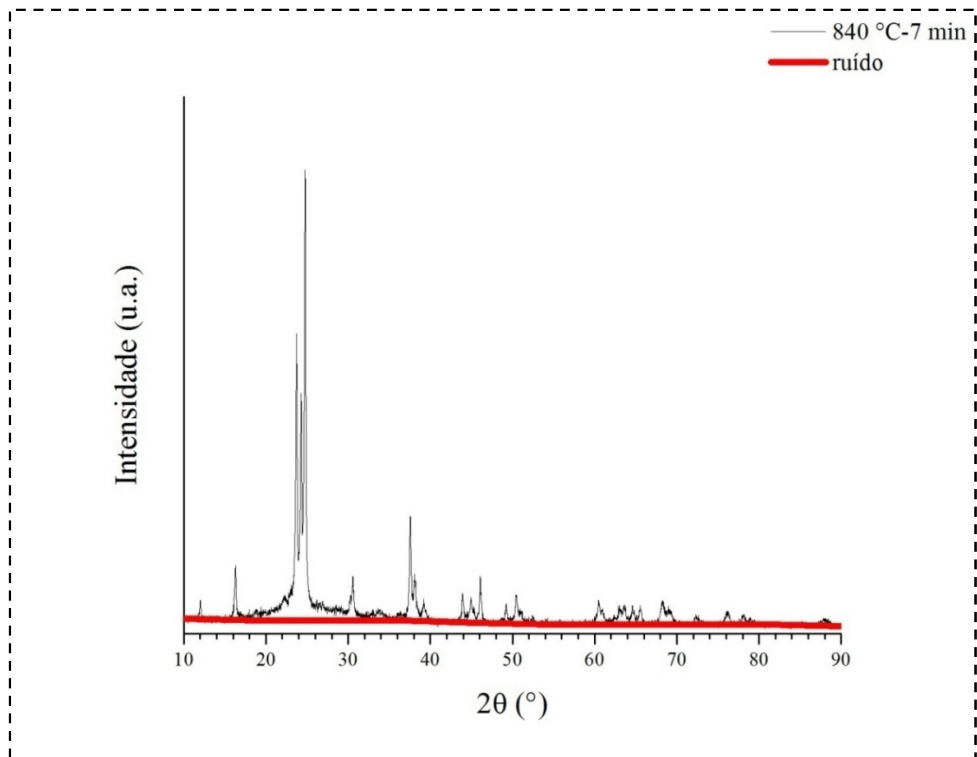








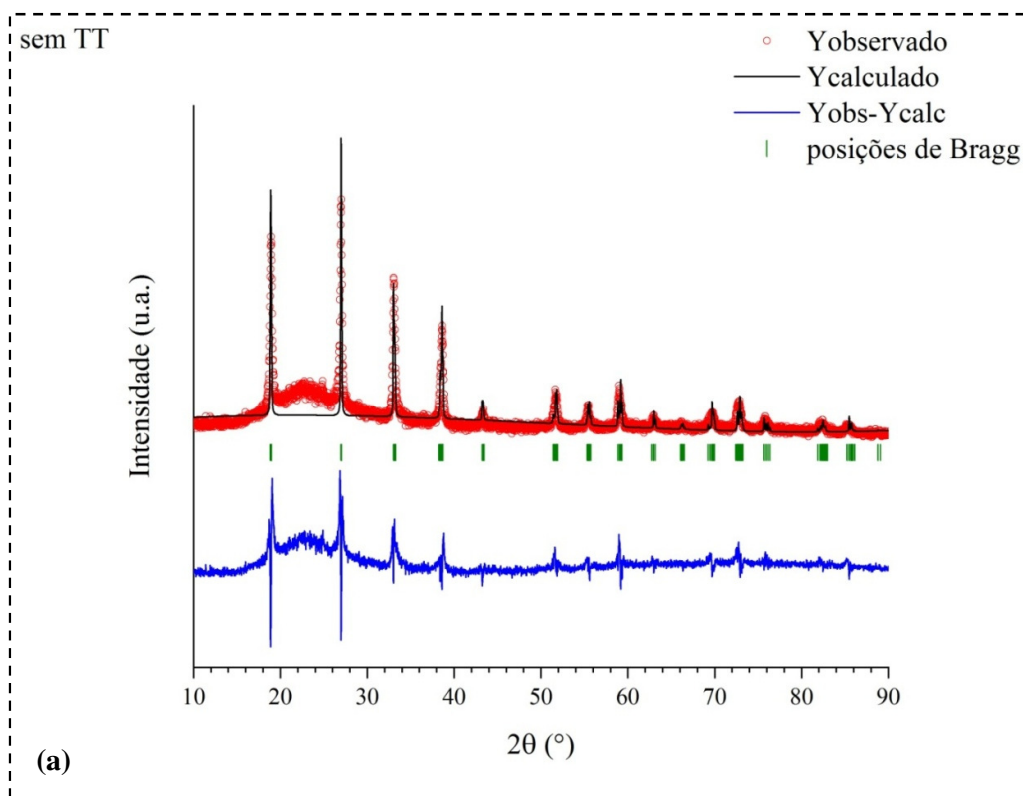


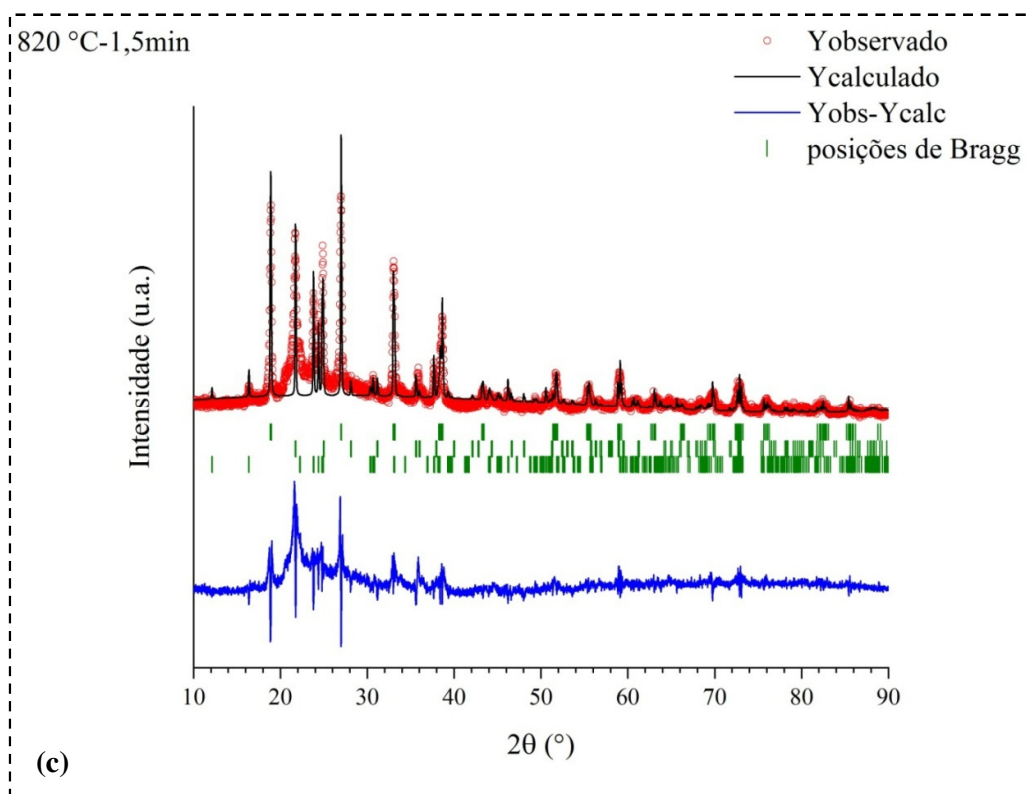
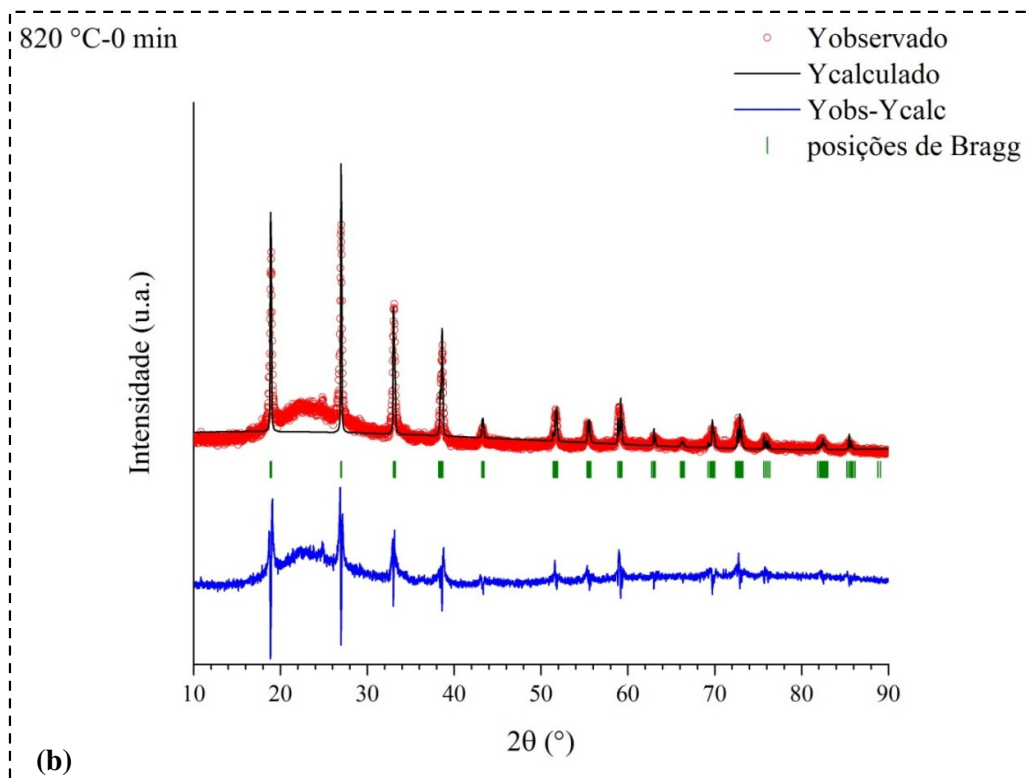


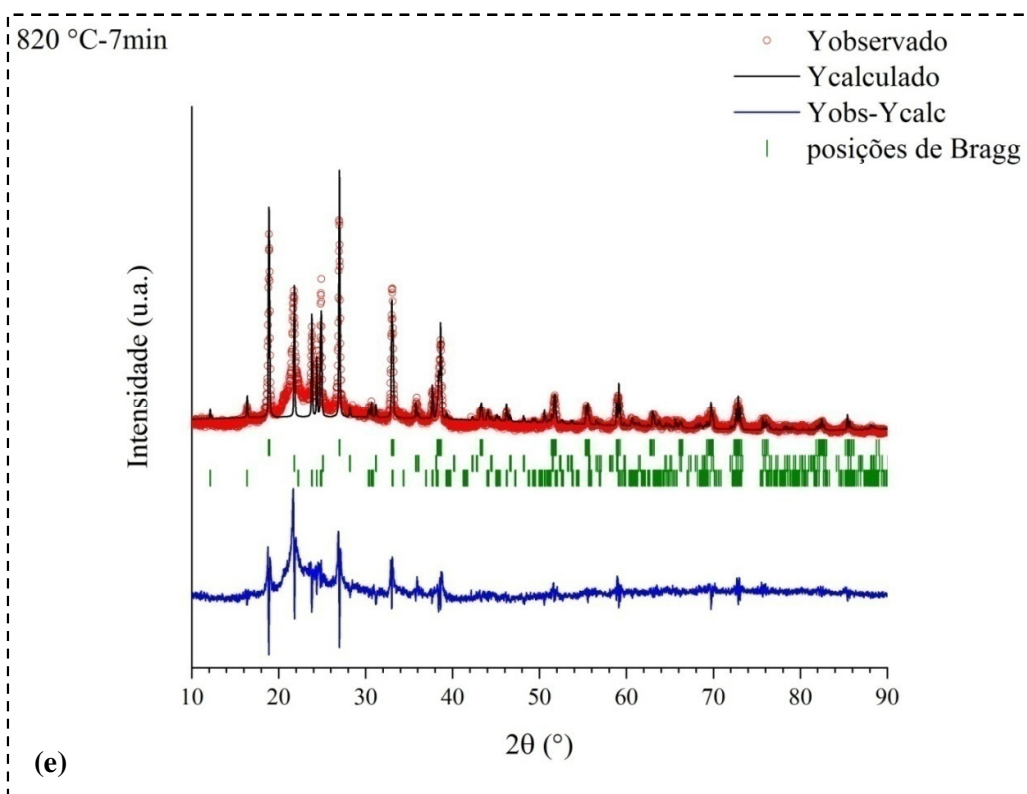
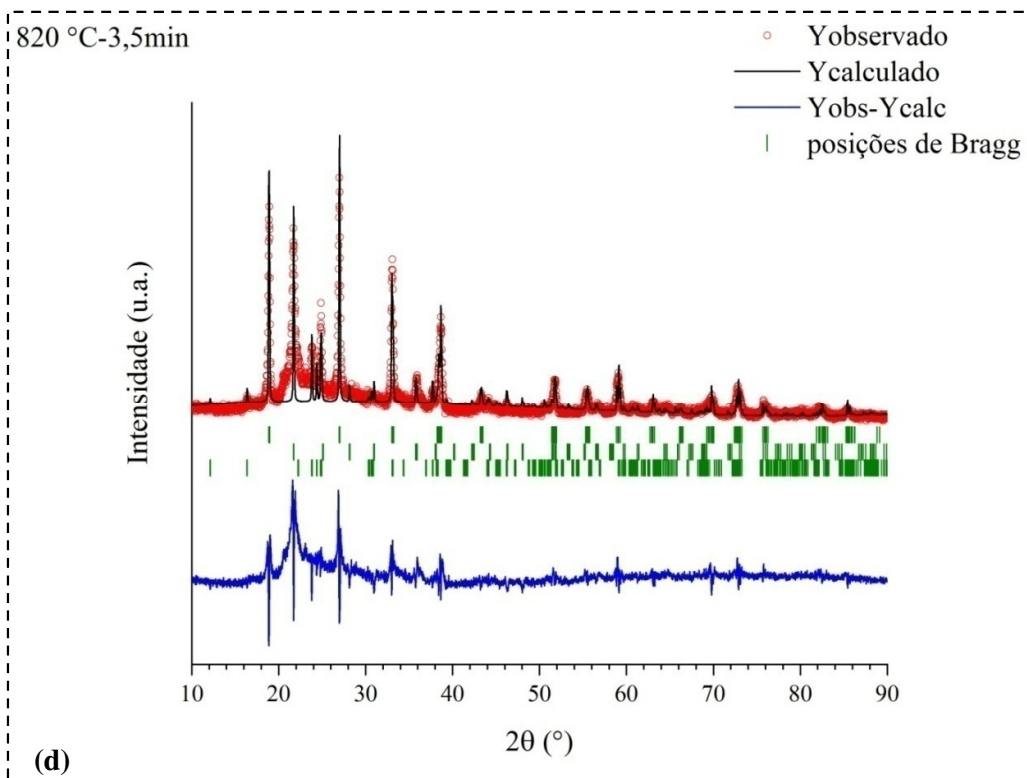
Fonte: Autor.

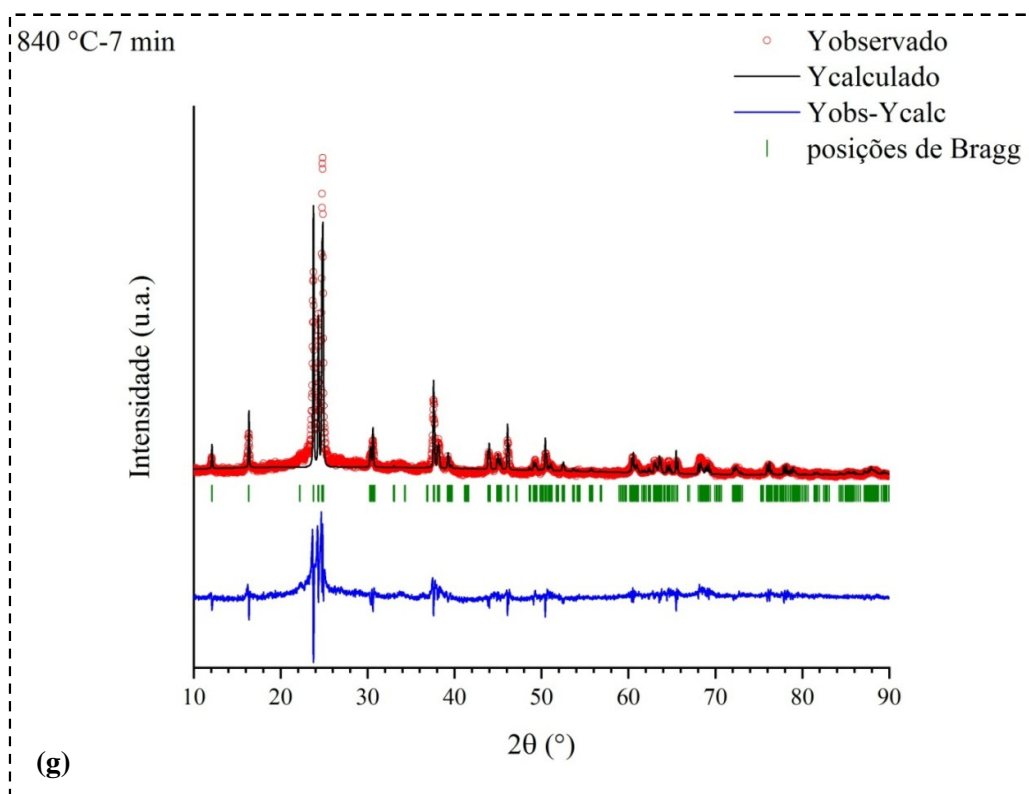
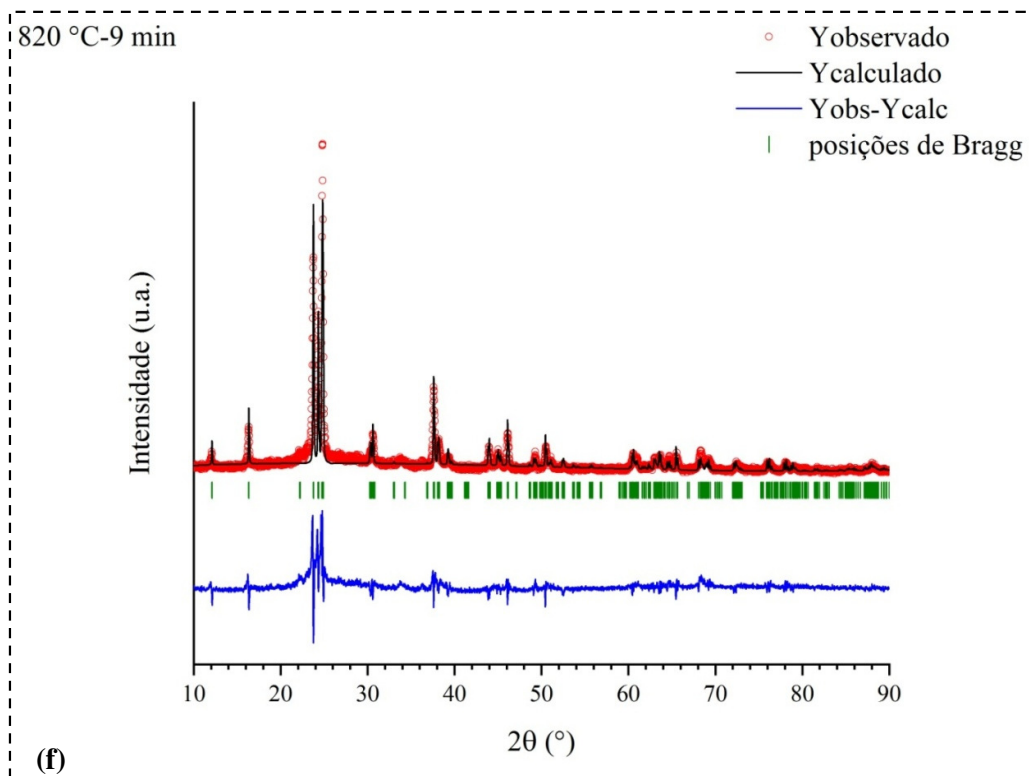
## ANEXO C

Figura C1 - Difratomogramas do refinamento de Rietveld das diferentes condições estudadas. (a) sem tratamento térmico, (b) 820 °C-0 min, (c) 820 °C-1,5 min, (d) 820 °C-3,5 min, (e) 820 °C-7 min, (f) 820 °C-9 min e (g) 840 °C-7 min.









Fonte: (a)-(g) Autor.

Tabela C1 - Dados do refinamento de Rietveld para a condição sem TT.

Fase	$Li_2SiO_3$
Sistema	<i>ortorrômbico</i>
Grupo espacial	$Cmc2_1$
$a$ (Å)	$9,40556 \pm 0,00123$
$b$ (Å)	$5,39545 \pm 0,00068$
$c$ (Å)	$4,66083 \pm 0,00063$
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90
$R_p$ (%)	125
$R_{wp}$ (%)	74,8
$R_{exp}$ (%)	22,65
$\chi^2$	10,9

Fonte: Autor.

Tabela C2 - Dados do refinamento de Rietveld para a condição 820 °C-0 min.

Fase	$Li_2SiO_3$
Sistema	<i>ortorrômbico</i>
Grupo espacial	$Cmc2_1$
$a$ (Å)	$9,40590 \pm 0,00119$
$b$ (Å)	$5,39364 \pm 0,00067$
$c$ (Å)	$4,65964 \pm 0,00061$
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90
$R_p$ (%)	130
$R_{wp}$ (%)	74,3
$R_{exp}$ (%)	22,25
$\chi^2$	11,2

Fonte: Autor.



Tabela C3 - Dados do refinamento de Rietveld para a condição 820°C-1,5 minutos.

Fase	$Li_2SiO_3$	$SiO_2$	$Li_2Si_2O_5$
Sistema	<i>ortorrômbico</i>	<i>tetragonal</i>	<i>monoclínico</i>
Grupo espacial	$Cmc2_1$	$P4_12_12$	$C1c1$
$a$ (Å)	$9,40834 \pm 0,00085$	$5,04027 \pm 0,00100$	$5,82717 \pm 0,00116$
$b$ (Å)	$5,40155 \pm 0,00050$	$5,04027 \pm 0,00100$	$14,59954 \pm 0,00230$
$c$ (Å)	$4,65685 \pm 0,00043$	$6,97931 \pm 0,00234$	$4,77345 \pm 0,00077$
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	90	90	$89,72080 \pm 0,01630$
$\gamma$ (°)	90	90	90
$R_p$ (%)	93,9		
$R_{wp}$ (%)	67,3		
$R_{exp}$ (%)	22,12		
$\chi^2$	9,25		

Fonte: Autor.

Tabela C4 - Dados do refinamento de Rietveld para a condição 820°C-3,5 minutos.

Fase	$Li_2SiO_3$	$SiO_2$	$Li_2Si_2O_5$
Sistema	<i>ortorrômbico</i>	<i>tetragonal</i>	<i>monoclínico</i>
Grupo espacial	$Cmc2_1$	$P4_12_12$	$C1c1$
$a$ (Å)	$9,40453 \pm 0,00081$	$5,01787 \pm 0,00084$	$5,82773 \pm 0,00181$
$b$ (Å)	$5,40115 \pm 0,00047$	$5,01787 \pm 0,00084$	$14,59643 \pm 0,00353$
$c$ (Å)	$4,65450 \pm 0,00039$	$7,05757 \pm 0,00192$	$4,77031 \pm 0,00120$
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	90	90	$89,75706 \pm 0,02592$
$\gamma$ (°)	90	90	90
$R_p$ (%)	94,7		
$R_{wp}$ (%)	67,7		
$R_{exp}$ (%)	21,57		
$\chi^2$	9,85		

Fonte: Autor.

Tabela C5 - Dados do refinamento de Rietveld para a condição 820°C-7 minutos.

Fase	$Li_2SiO_3$	$SiO_2$	$Li_2Si_2O_5$
Sistema	<i>ortorrômbico</i>	<i>tetragonal</i>	<i>monoclínico</i>
Grupo espacial	$Cmc2_1$	$P4_12_12$	$C1c1$
$a$ (Å)	$9,40729 \pm 0,00081$	$5,01718 \pm 0,00108$	$5,82671 \pm 0,00115$
$b$ (Å)	$5,40093 \pm 0,00046$	$5,01718 \pm 0,00108$	$14,59750 \pm 0,00232$
$c$ (Å)	$4,65917 \pm 0,00040$	$6,98763 \pm 0,00249$	$4,77261 \pm 0,00078$
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	90	90	$89,75674 \pm 0,01730$
$\gamma$ (°)	90	90	90
$R_p$ (%)	82,9		
$R_{wp}$ (%)	64,7		
$R_{exp}$ (%)	19,92		
$\chi^2$	10,5		

Fonte: Autor.

Tabela C6 - Dados do refinamento de Rietveld para a condição 820 °C-9 min.

Fase	$Li_2Si_2O_5$
Sistema	<i>monoclínico</i>
Grupo espacial	$C1c1$
$a$ (Å)	$5,83817 \pm 0,00035$
$b$ (Å)	$14,62876 \pm 0,00075$
$c$ (Å)	$4,78037 \pm 0,00026$
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	$90,24310 \pm 0,00557$
$\gamma$ (°)	90
$R_p$ (%)	69,9
$R_{wp}$ (%)	55,0
$R_{exp}$ (%)	19,53
$\chi^2$	7,93

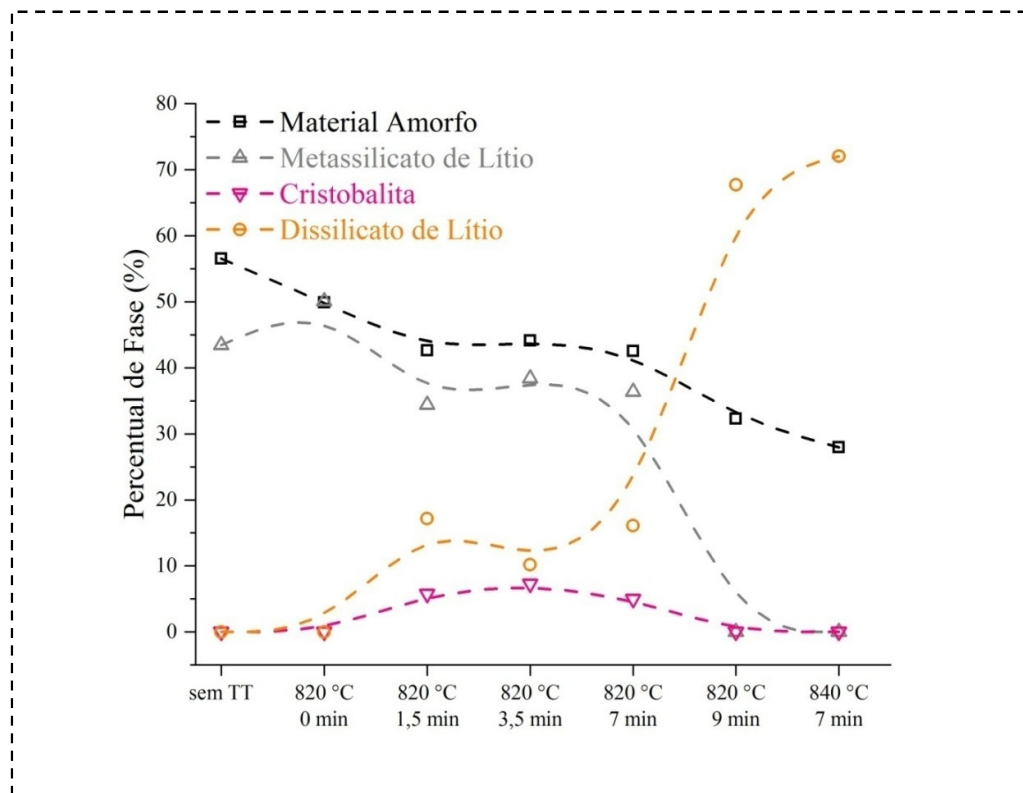
Fonte: Autor.

Tabela C7 - Dados do refinamento de Rietveld para a condição 840°C-7 minutos.

Fase	$Li_2Si_2O_5$
Sistema	<i>monoclínico</i>
Grupo espacial	<i>C1c1</i>
$a$ (Å)	$5,83903 \pm 0,00039$
$b$ (Å)	$14,62732 \pm 0,00084$
$c$ (Å)	$4,78245 \pm 0,00029$
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	$90,25651 \pm 0,00620$
$\gamma$ (°)	90
$R_p$ (%)	77,5
$R_{wp}$ (%)	59,5
$R_{exp}$ (%)	20,00
$\chi^2$	8,85

Fonte: Autor.

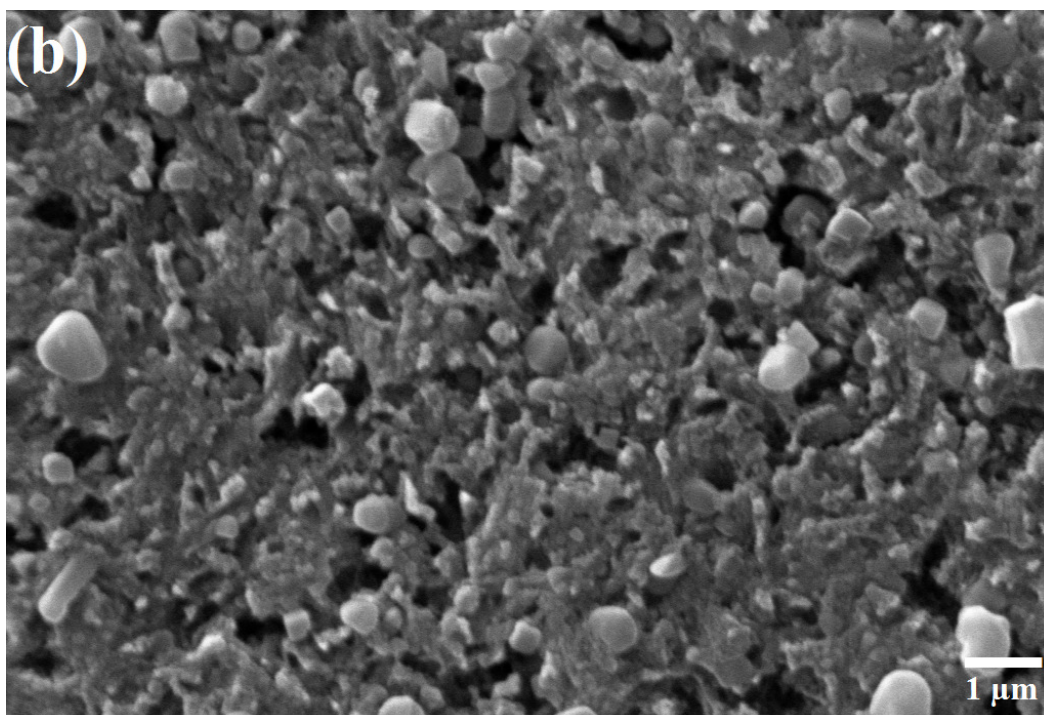
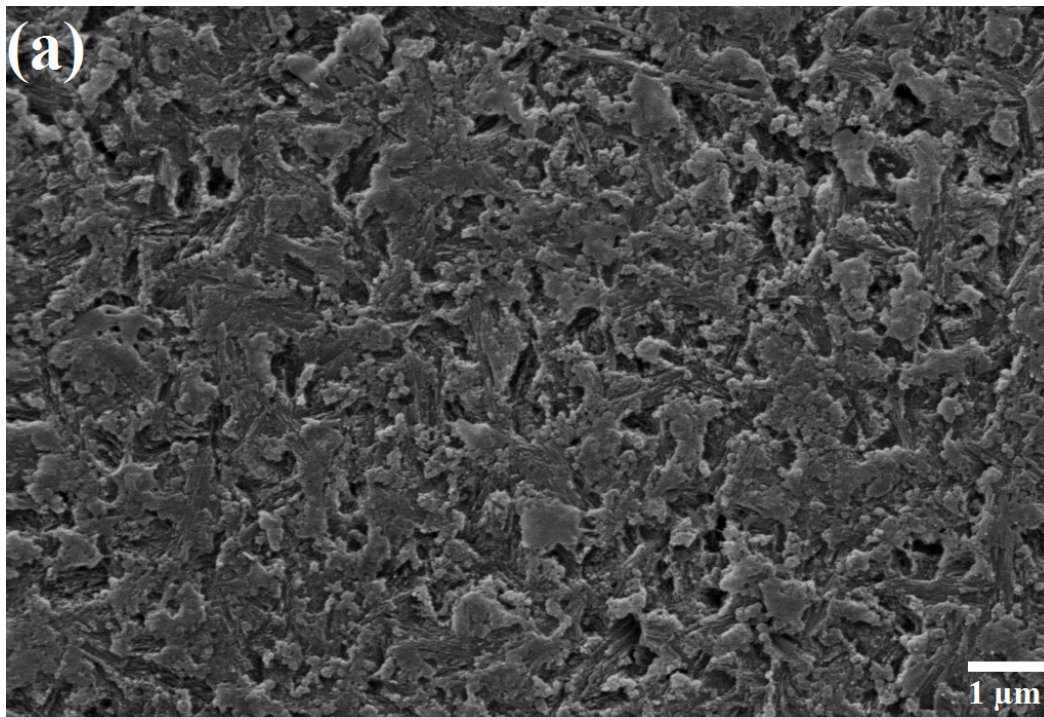
Figura C2 - Percentual de cada fase sob diferentes condições de tratamento térmico.

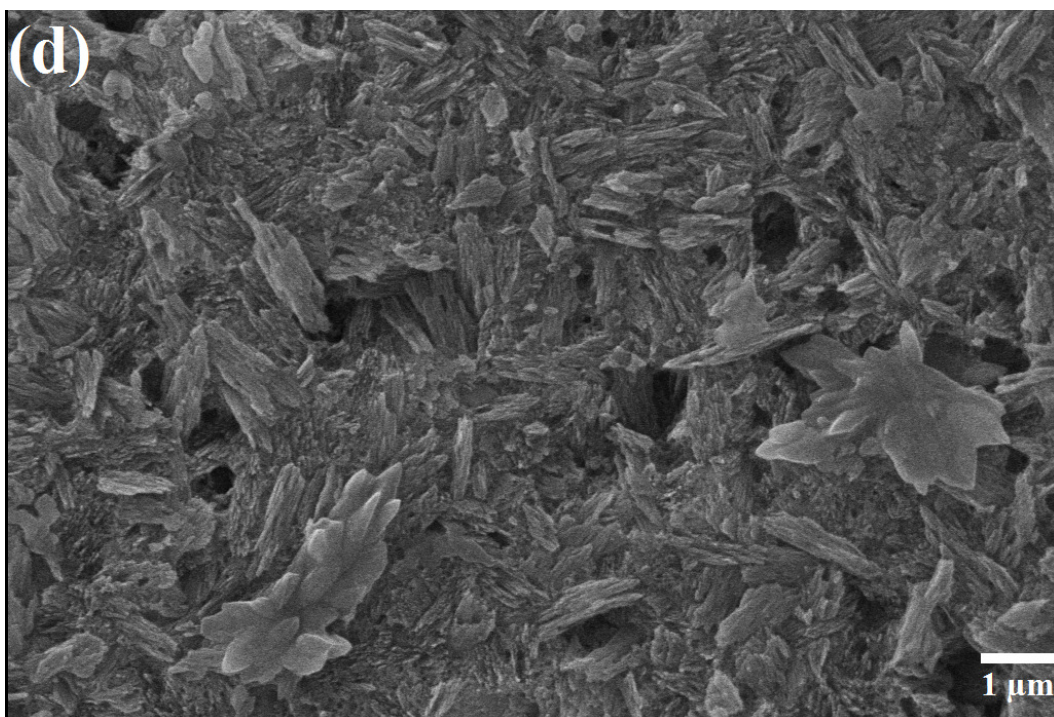
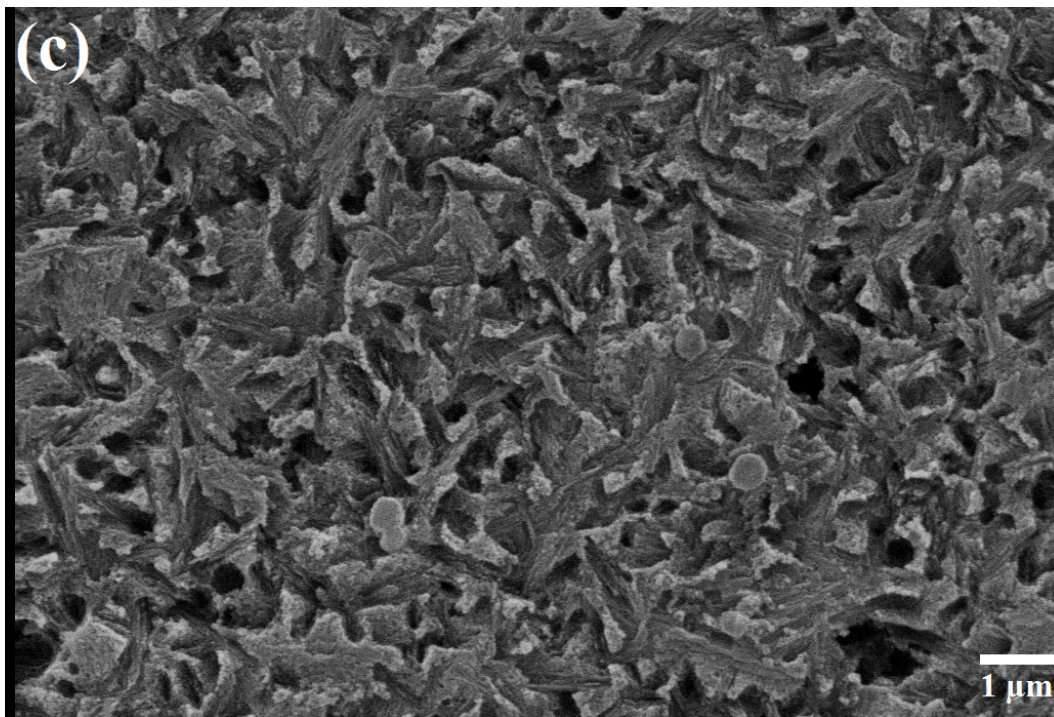


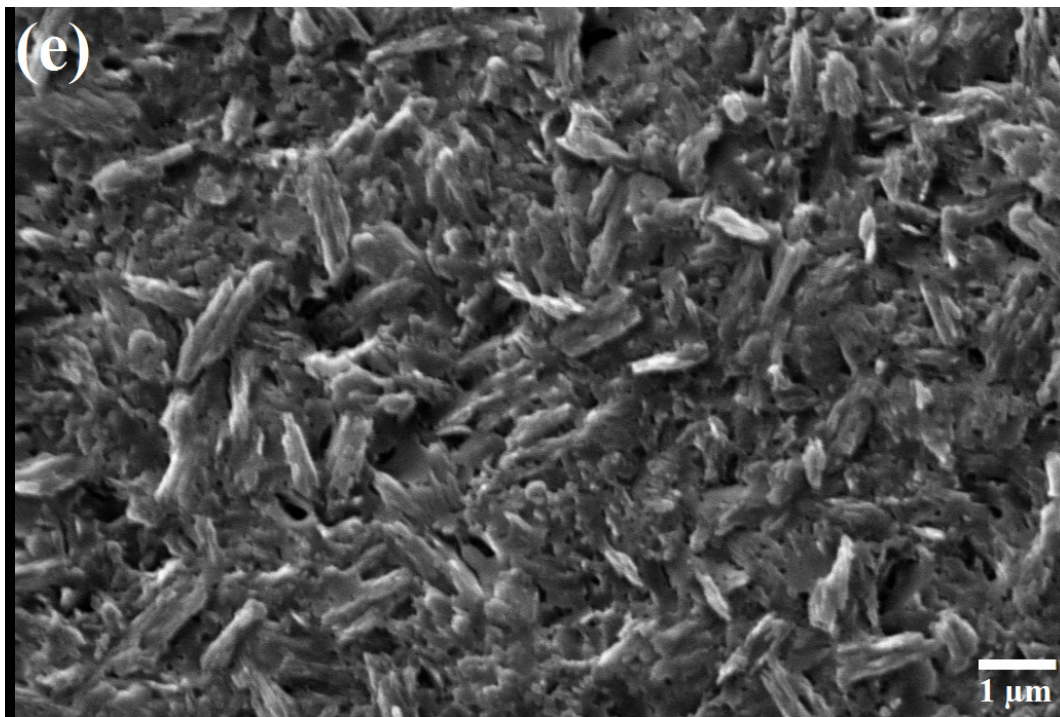
Fonte: Do Autor.

## ANEXO D

Figura D1 - Imagens de MEV (a) 840 °C-7 min, HF 2%-1,5 min, (b) 840 °C-7 min, HF 2%-2 min, (c) 840 °C-7 min, HF 2%-2,15 min, (d) 840 °C-7 min, HF 9%-45 seg, (e) 840 °C-7 min, HF 9%-1 min.

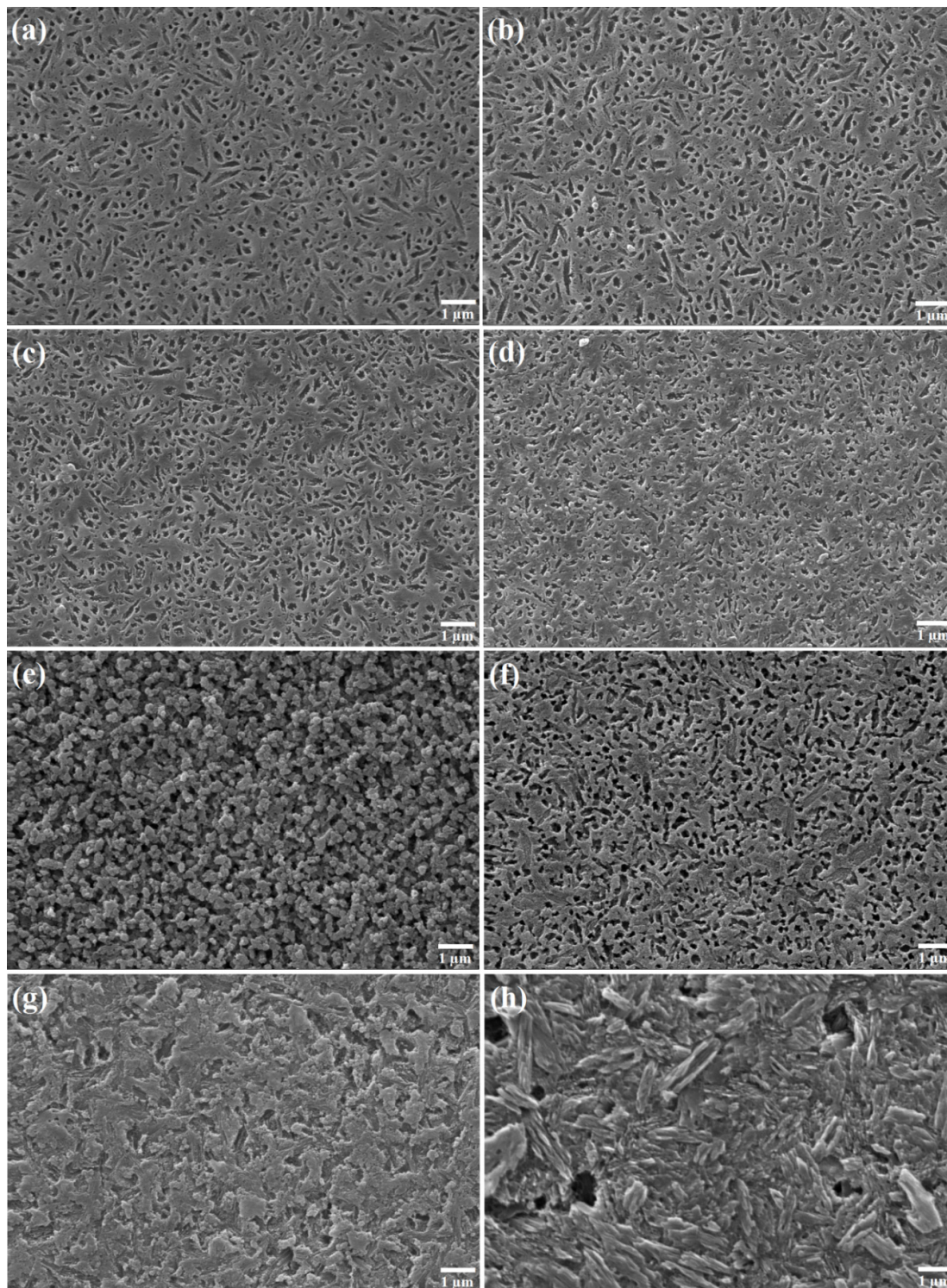






Fonte: (a)-(e) Autor

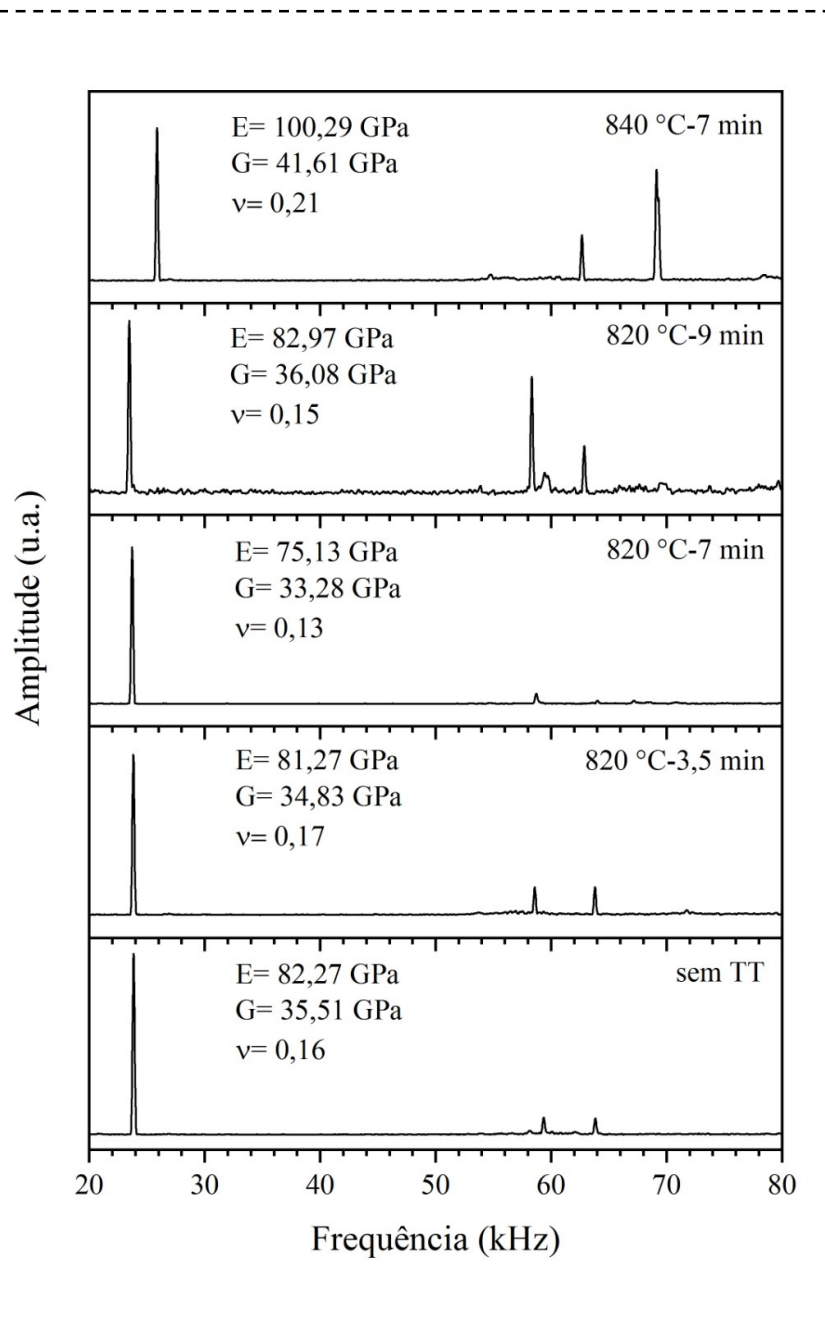
Figura D2 - Micrografias das superfícies das amostras lixadas, polidas e atacadas com HF 2% durante 90 segundos. (a) sem tratamento térmico, (b) 820 °C-0 min (c) 820 °C-1,5 min, (d) 820 °C-3,5 min, (e) 820 °C-7 min, (f) 820 °C-9 min, (g) 840 °C-7 min e (h) 840 °C-7 min (HF 9% durante 30 segundos).



Fonte: (a)-(h) Autor.

## ANEXO E

Figura E1 - Gráfico representativo da frequência de ressonância *versus* amplitude detectada para os cálculos da determinação do módulo de elasticidade, módulo de cisalhamento e coeficiente de Poisson.

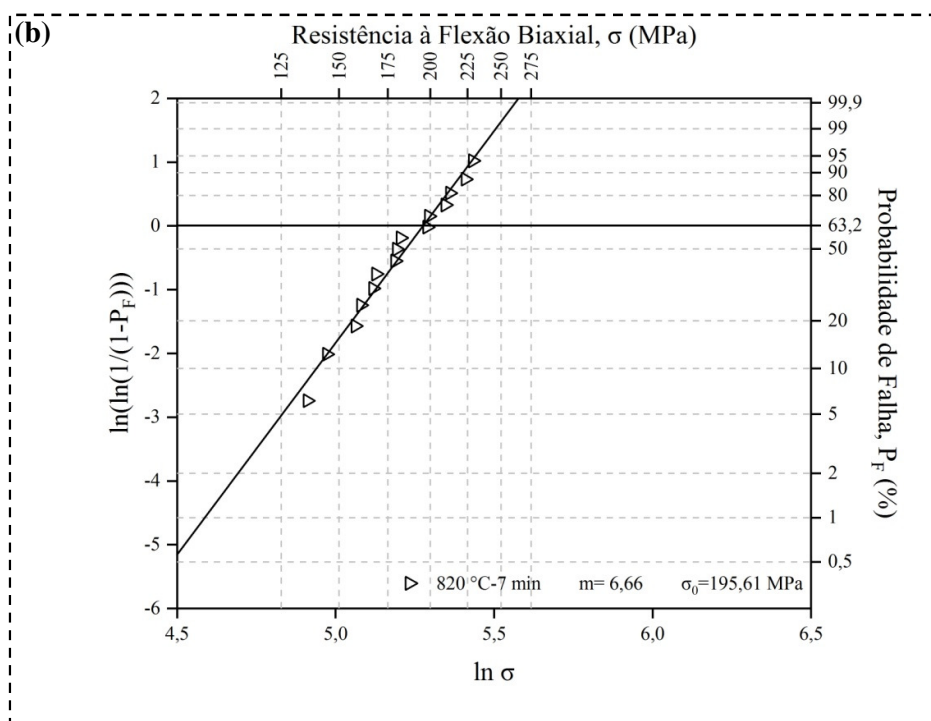
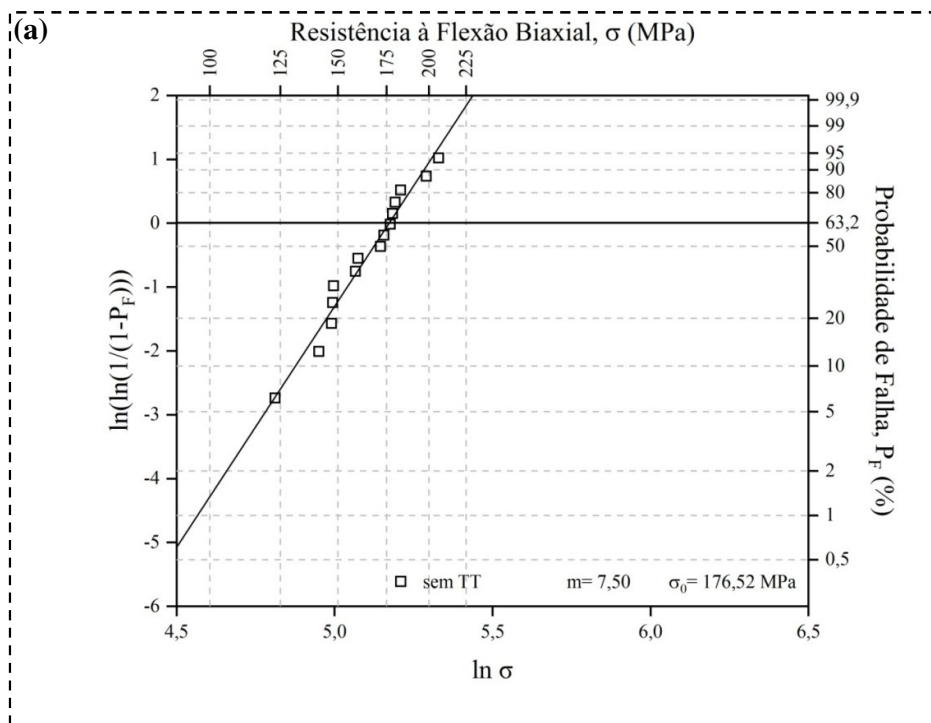


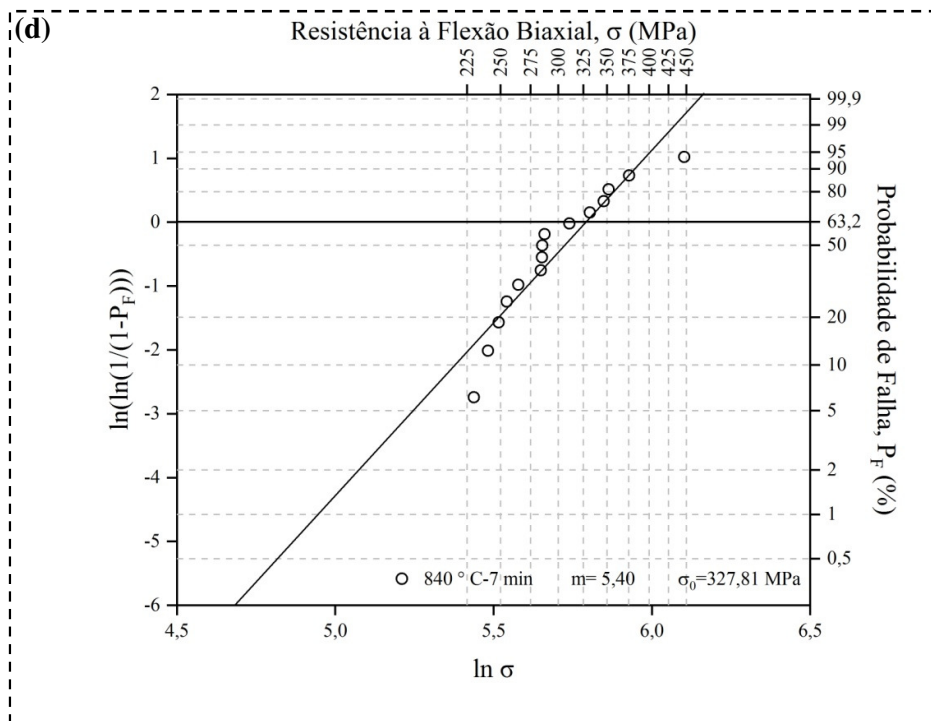
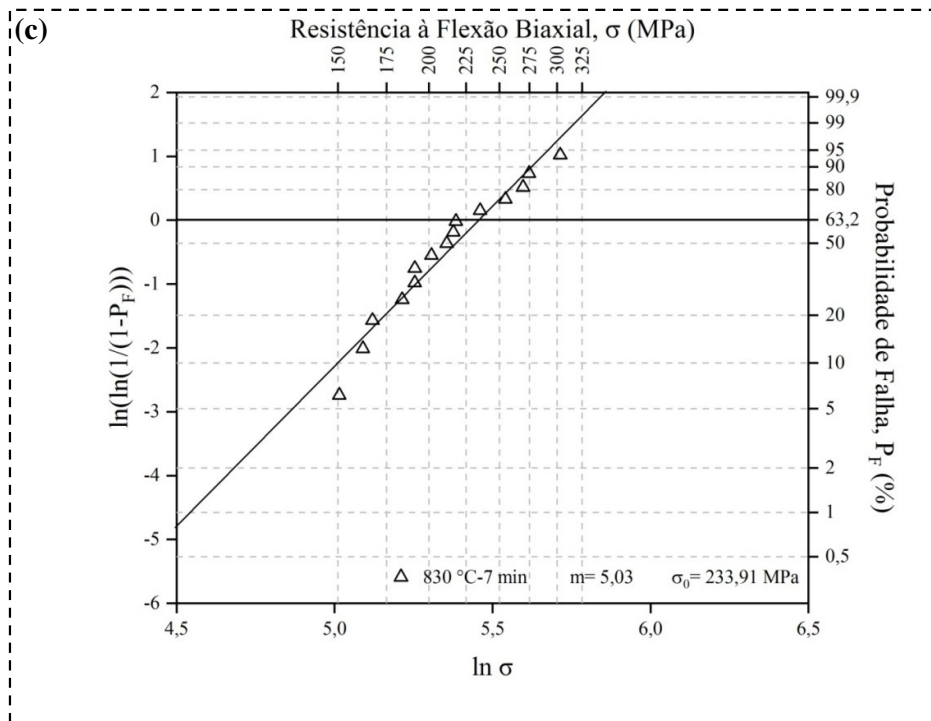
Fonte: Autor.



## ANEXO F

Figura F1 - Diagramas de Weibull das amostras (a) sem tratamento térmico, (b) 820 °C-7 min, (c) 830 °C-7 min e (d) 840 °C-7 min.

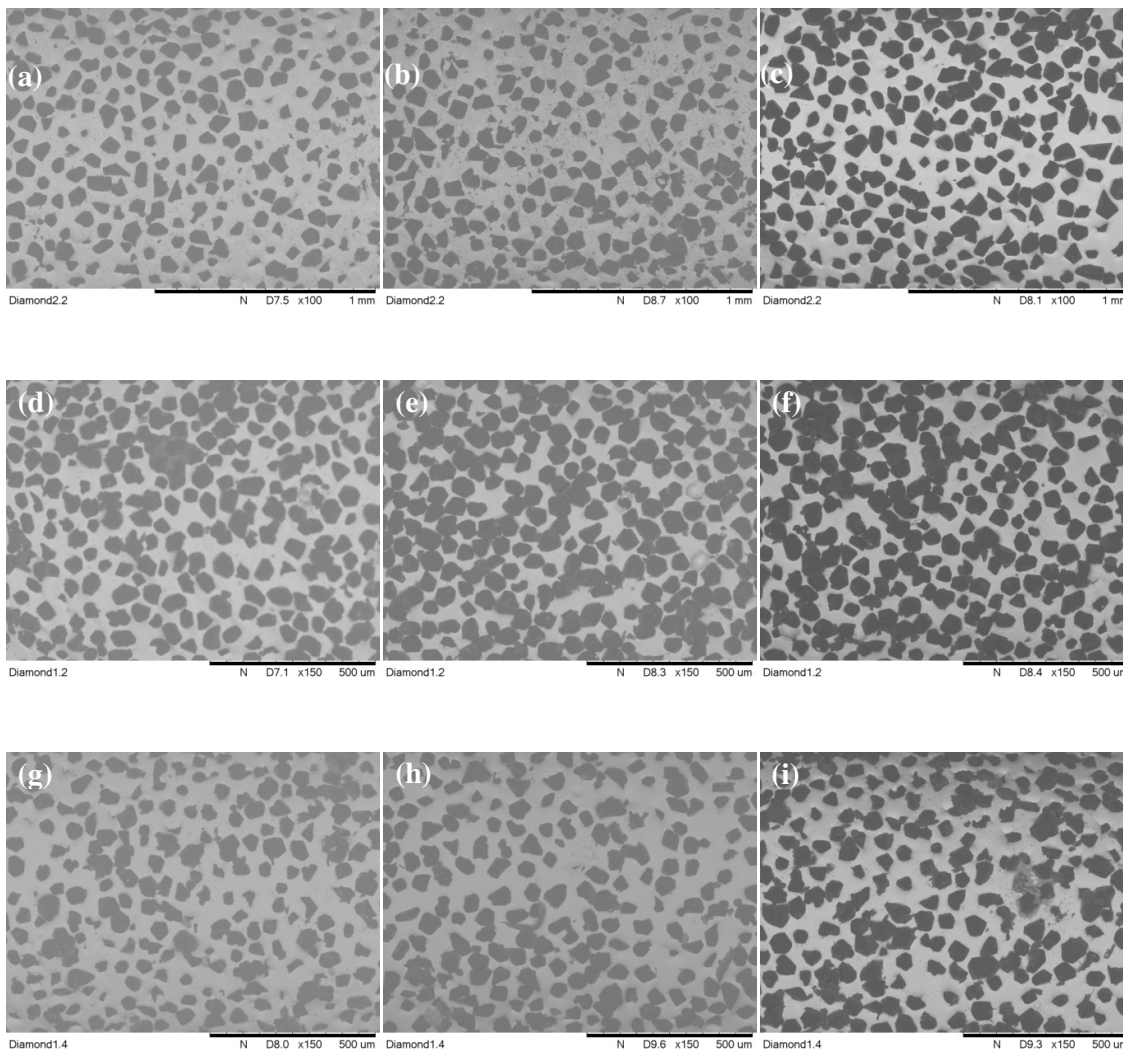




Fonte: (a)-(d) Autor.

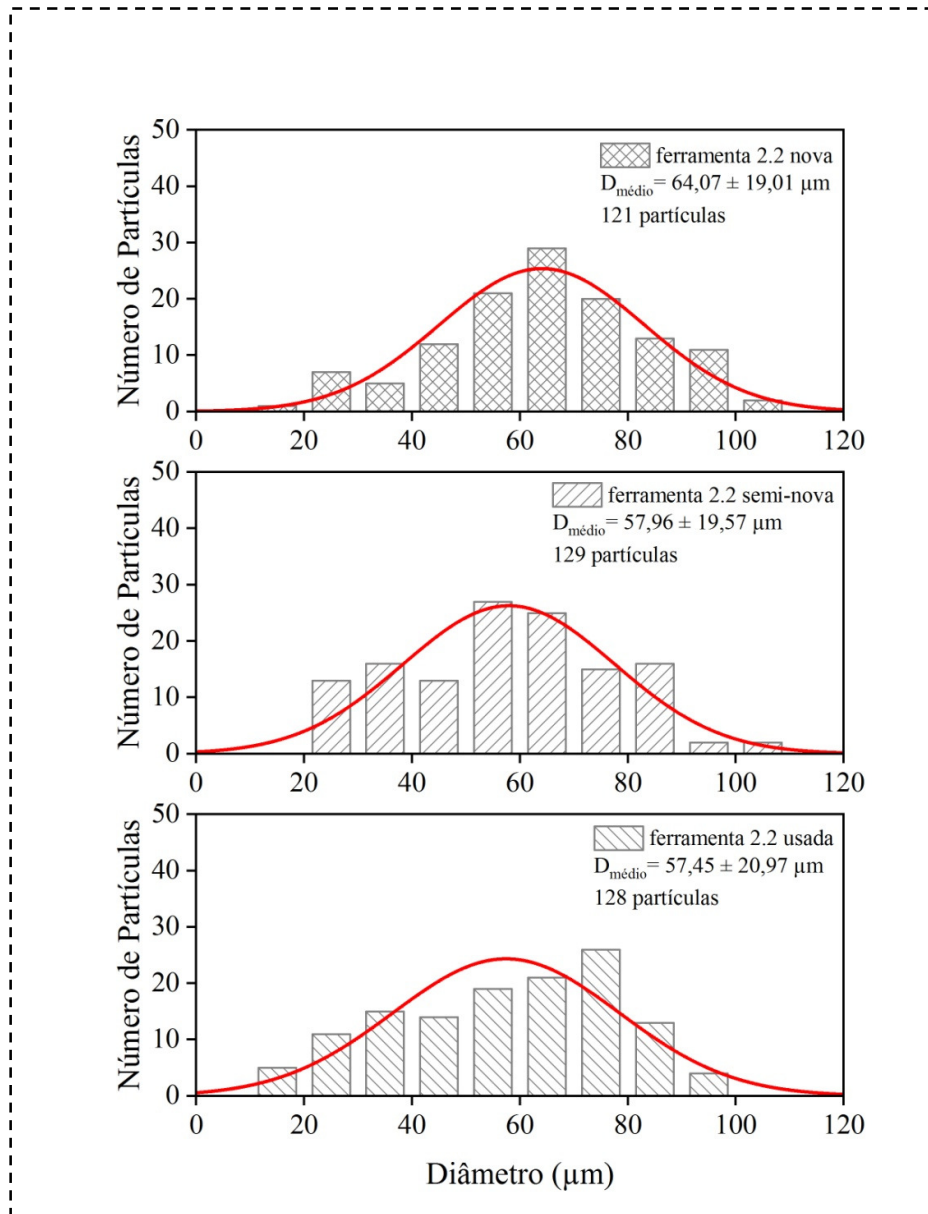
## ANEXO G

Figura G1 - Imagens de MEV das ferramentas diamantadas utilizadas na usinagem dos blocos de dissilicato de lítio. Ferramentas usadas (lado esquerdo), ferramentas semi-novas (centro) e ferramentas novas (lado direito). (a-c) *Diamond 2.2* ( $\phi$  2,2 mm x 19 mm), (d-f) *Diamond 1.2* ( $\phi$  1,7 mm x 18 mm) e (g-i) *Diamond 1.4* ( $\phi$  1,4 mm x 17 mm).



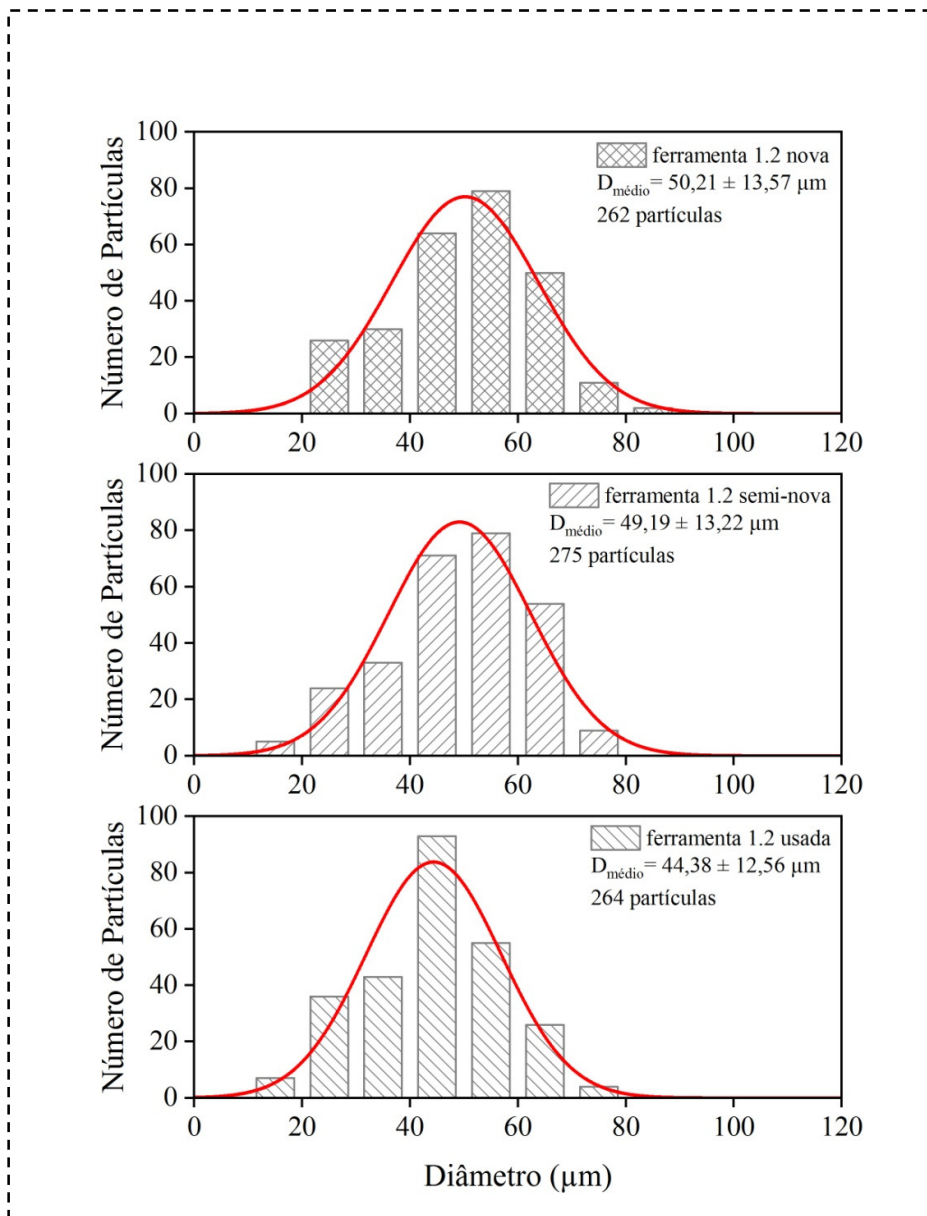
Fonte: (a)-(i) Autor.

Figura G2 - Histogramas da distribuição de tamanhos das partículas de diamante das ferramentas utilizadas no desbastes (ferramentas *Diamond 2.2*) dos blocos de dissilicato de lítio para diferentes estados de uso.



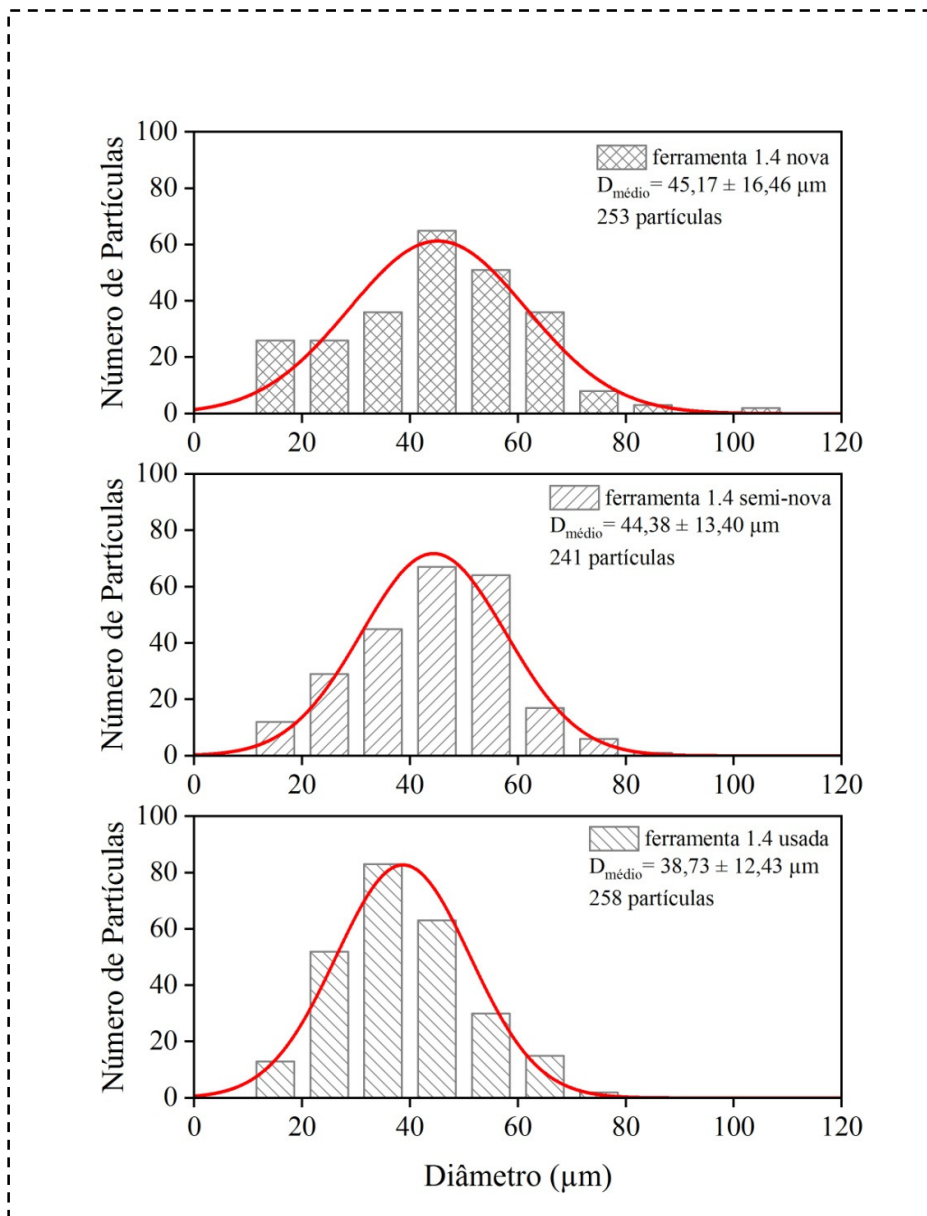
Fonte: Autor.

Figura G3 - Histogramas da distribuição de tamanhos das partículas de diamante das ferramentas utilizadas no semi-acabamento (ferramentas *Diamond 1.2*) dos blocos de dissilicato de lítio para diferentes estados de uso.



Fonte: Autor.

Figura G4 - Histogramas da distribuição de tamanhos das partículas de diamante das ferramentas utilizadas no acabamento (ferramentas *Diamond 1.4*) dos blocos de dissilicato de lítio para diferentes estados de uso.



Fonte: Autor.