

TRATAMENTOS TÉRMICOS E CARACTERIZAÇÃO DE VITROCERÂMICAS TRANSPARENTES DO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}.\text{SiO}_2$.

Gabriel dos Santos Oliveira (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Viviane Oliveira Soares
(Orientador), e-mail: vosoares@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/ Departamento de
Ciências/ Goioerê, PR.

Ciências Exatas e da Terra, Física.

Palavras-chave: vitrocerâmica, cristalização, metassilicato de lítio.

Resumo:

A proposta principal deste projeto é a realização de distintos tratamentos térmicos em vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O}.\text{SiO}_2$, a fim de obter vitrocerâmicas com as fases cristalinas metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) e/ou dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Existem poucas informações na literatura sobre vitrocerâmicas transparentes do sistema $\text{Li}_2\text{O}.\text{SiO}_2$, desta forma, a obtenção e caracterização de tais vitrocerâmicas torna-se relevante. Nesse âmbito, das três composições de vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O}.\text{SiO}_2$ utilizadas, enfatizou-se neste trabalho a composição denominada Meta02 devido sua alta transparência, em torno de 80% no espectro visível (400nm a 700nm), além de apresentar uma fração cristalina superior a 70% em volume.

Introdução

Vidros são sólidos amorfos, não cristalinos, obtidos a partir de líquidos superresfriados. Quando submetidos a tratamentos térmicos adequados os vidros podem sofrer uma cristalização parcial ou total gerando um sólido policristalino, sendo então chamados de vitrocerâmicos (*glass-ceramics*).

Deste modo, vitrocerâmicos são materiais inorgânicos, não metálicos, policristalinos obtidos a partir de tratamentos térmicos controlados de vidros, na qual apresentam uma ou mais fases cristalinas dispersas e uma fase vítrea residual, em que para estes materiais podem variar de alguns ppm até quase 100%.

Dentre os vitrocerâmicos se destaca aqueles contendo dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), devido sua cristalização ocorrer mais facilmente que outros vidros alcalinos e de forma homogênea no volume, servindo como modelo para o estudo de sistemas vitrocerâmicos mais complexos. O seu comportamento de cristalização tem sido objeto de estudos desde que esse material se tornou base para vitrocerâmicas comerciais, de tal modo que uma vasta quantidade de dados, tanto cinéticos, mecânicos ou termodinâmicos está, atualmente, disponível na literatura especializada para essa composição [1].

Dentre sua vasta aplicação comercial, destaca-se a utilização em próteses dentárias [2], dado que possuem biocompatibilidade, estabilidade da cor, condutividade

térmica aproximadamente igual à dos tecidos dentais e aparência semelhante à dos dentes.

Deste modo, os insuficientes dados acerca de vitrocerâmicos transparentes do sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ e suas possíveis aplicações comerciais, torna-se imprescindível a caracterização destas vitrocerâmicas quanto as fases cristalinas formadas, propriedades ópticas e mecânica.

Materiais e métodos

Os vidros utilizados no presente trabalho foram confeccionados no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As composições foram elaboradas para apresentar prioritariamente metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) contendo também demais elementos minoritários. A fusão foi realizada a 1250°C por 4 horas. Após a fusão o vidro foi vertido em um molde de aço cilíndrico com diâmetro medindo 12 mm, e os cilindros obtidos foram recozidos a 400°C por 2h. Após o recozimento, estes cilindros foram cortados em amostras de 2 mm de espessura e submetidos a tratamento térmico em um forno elétrico tubular utilizando diferentes temperaturas e tempos para a nucleação e crescimento de cristais.

Foram realizadas análises de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) no equipamento da marca NETZSCH – célula DSC 404 e controlador TASC 414/3, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. até 1280°C , para estimar as temperaturas características do vidro: temperatura de transição vítrea T_g , temperaturas de cristalização T_c e temperaturas de fusão T_m . Os vidros foram nucleados em temperaturas próximas à T_g e variou-se as temperaturas de crescimento de cristais observando os valores de T_c .

Após o tratamento térmico as amostras vitrocerâmicas foram desbastadas em lixas de carbetto de silício (SiC) de granulometria 240, 320, 400, 600, 1200 mesh, polidas em óxido de cério e atacadas em solução de HF 1%vol. Para a visualização da microestrutura destas amostras empregou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), empregou-se o microscópio eletrônico de varredura FEG-SEM Mira3 from Tescan, com detector de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE), também foi utilizado o equipamento Philips XL-30 FEG da UFSCar.

As fases cristalinas presentes nas vitrocerâmicas foram determinadas por difração de raios-X empregando-se um difratômetro (Bruker D2 Phaser) com filamento de Cu. Os difratogramas foram realizados no intervalo de 2θ de 10° - 60° no modo “step continuous” com um intervalo angular de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 1 s.

Em seguida, submetidas ao teste de flexão biaxial conhecido por esfera sobre três esferas (ball on three balls test). Neste ensaio utilizou-se uma máquina de ensaios universal capaz de medir cargas de 10 N até 1000 N (Instron, modelo 5565) e empregou-se uma velocidade de carregamento de $1 \pm 0,5$ mm/min.

A dureza e módulo elástico, das amostras, foram determinados pela técnica de indentação instrumentada. O equipamento utilizado nos ensaios foi um Nanoindenter XP da MTS Systems Corporation com ponta tipo Berkovich.

A fim de verificar a transparência ou translucidez das vitrocerâmicas obtidas, foram realizadas medidas de transmitância utilizando-se um espectrofotômetro UV-VIS-NIR UV-3600 Plus Shimadzu.

Resultados e Discussão

Mediante a realização dos estudos e análises das três composições disponíveis denominadas nesse trabalho de Meta02, Meta04 e Meta05, obtivemos por meio das curvas de DSC apresentadas na Figura 1 a) suas respectivas temperaturas de transição vítrea de 447°C, 425°C e 427°C. Em que norteou os tratamentos térmicos realizados nas amostras para nucleação. Após diversos tratamentos térmicos para crescimento de cristais nas três composições avaliadas, apenas a composição Meta02 apresentou amostras com elevada transparência e por isso serão apresentados apenas os resultados mais relevantes referentes a esta composição.

A Figura 1 b) confirmou a presença de picos de difração característicos do dissilicato de lítio e metassilicato de lítio nas amostras Meta02 mediante os difratogramas de Raios-x em temperaturas acima de 600°C. Nesse sentido, para a amostra Meta02 tratada a 660°C obteve-se fração cristalina de 58% vol. Li_2SiO_5 , 16% vol. LiSiO_3 e 26%vol de vidro residual.

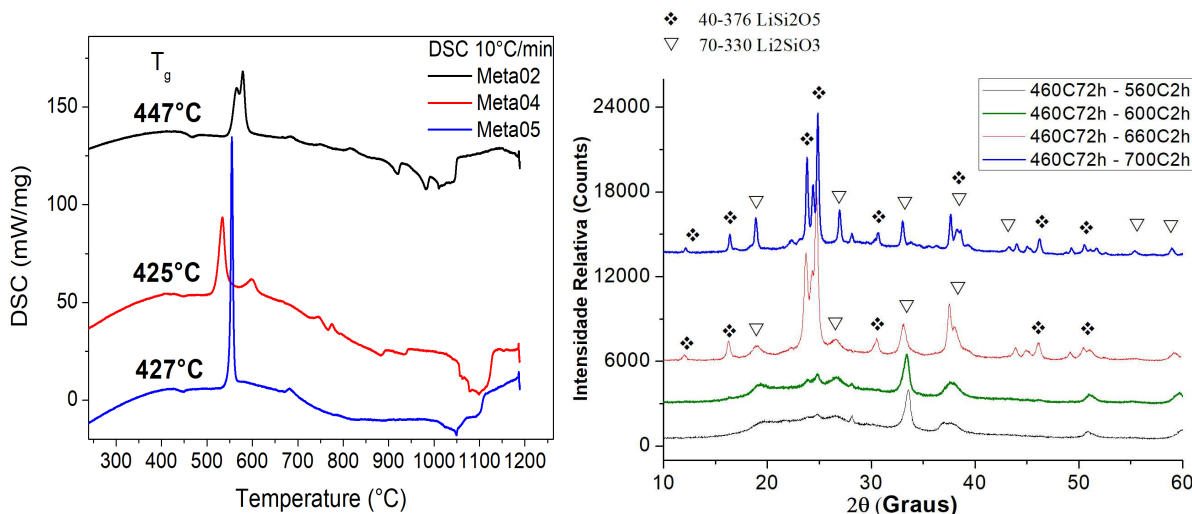


Figura 1 – a) Curvas de DSC dos vidros Meta02, Meta04 e Meta05. **b)** difratograma de raios-X dos diferentes tratamentos térmicos da vitrocerâmica Meta02.

Análises de MEV para a VC Meta02 mostram cristais nanométricos inferiores a 50nm como pode ser visto na Figura 2 a). Já a Figura 2 b) apresenta a transmitância dos vidros e VC Meta02 e Meta05, onde observa-se para a VC Meta02 transmitância de 80% em comprimentos de onda acima de 400nm, demonstrando alta transparência, enquanto a amostra Meta05 dispõe de baixa transmitância, justificando sua opacidade.

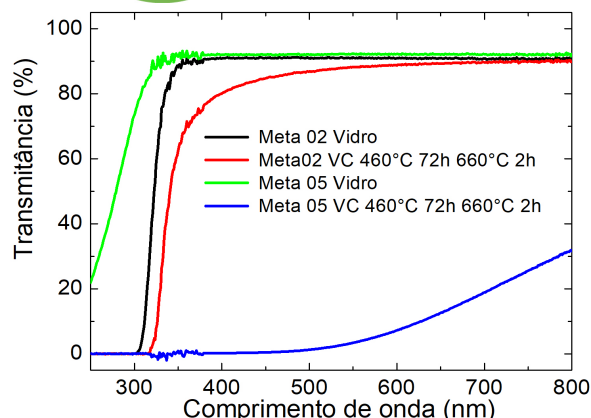
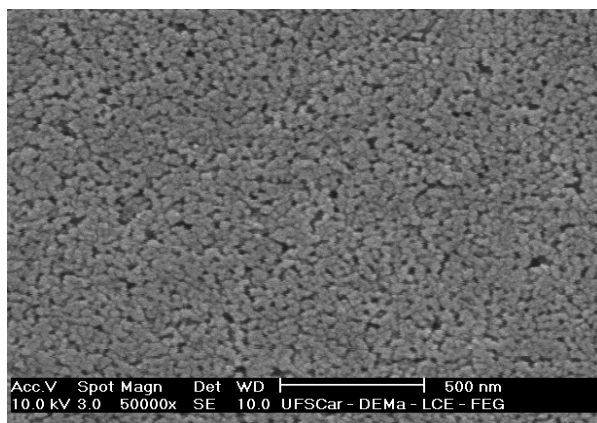


Figura 2 – a) Micrografia obtida por MEV da amostra Meta02 tratada 460°C 72h 660°C 2h. b) transmitância dos vidros e da vitrocerâmicas tratadas a 460°C 72h e 660°C por 2h.

Por meio de indentação obtivemos valores de 7GPa de dureza e 138 ± 3 GPa de módulo elástico e os testes de resistência mecânica (ball on three balls), resultou em valores de 183 ± 50 MPa, visto que ambos os testes foram realizados nas VCs Meta02 tratadas a 460°C 72h 660°C 2h.

Conclusões

Foram obtidas vitrocerâmicas do sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ contendo dissilicato de lítio como fase cristalina principal. As VCs Meta02 tratadas a 460°C/72h 660°C/2h apresentou alta fração cristalizada superior a 70% vol. e alta transparência, com transmitância acima de 80% na região do visível, relacionadas a presença de cristais nanométricos em sua microestrutura, além de apresentar elevada dureza e módulo elástico.

Agradecimentos

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação Araucária, a UEM, Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) da Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa (DF – UEPG) e a todos que colaboraram para a realização desta pesquisa.

Referências

- [1] MIGGE, H. Estimation of free energies for Li_8SiO_6 and Li_4SiO_4 and calculation of the phase diagram of Li-Si-O system. **Journal of Nuclear Materials**, v. 151 pp. 101-107, 1988.
- [2] Höland W. and Beall G. **Glass-ceramic technology**, The American Ceramic Society, 735 Ceramic Place, Westerville, Ohio, 2002
- [3] Miyazaki, T.; Hotta, Y.; Kunii, J.; Kuriyama, S.; Tamaki, Y. A review of dental CAD/CAM: current status and future perspectives from 20 years of experience. **Dental Materials Journal**, v. 28, pp. 44-56, 2009.