

Comparação entre as propriedades mecânicas dos silicatos de lítio, produzidas por diferentes ciclos de tratamento térmico

Autor 1(correspondente) – Roberto Hirsch Monteiro, IME, robertohmonteiro@hotmail.com, ORCID 0000-0003-4506-5820.

Autor 2 - Fernanda Soares Silva, Universidade São Leopoldo mandic – RJ, ORCID 0000-0001-5009-3717

Autor 3 - Giselle Hoffmann, Independente - ORCID 0000-0003-2712-5324

Autor 4 - Marcelo Ferreira da Silva, Instituto Nacional de Tecnologia - RJ -0000-0002-3053-3970

Autor 5 - Fernanda Alves Mendes, Universidade Federal do Rio de Janeiro, -0000-0003-3955-1021

RESUMO

No presente foram desenvolvidas diferentes metodologias para a sinterização de um vidro de silicato de lítio não estequiométrico com duas transformações de fases durante o aquecimento e analisou-se suas propriedades mecânicas. O vidro à base de $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ foi preparado por fusão a 1500°C -1h seguida por fragmentação para se obter partículas com tamanhos inferiores a 25 micra. As partículas do vidro foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), difração de raios-X e análise térmica por DSC. Os resultados mostraram que material é integralmente amorfo, com partículas com forma heterogênea e tamanhos entre 1 e 25 micra. A análise térmica indicou a presença de dois picos de cristalização, o primeiro em torno de 640°C característico da fase de metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) e o segundo próximo a 820°C para a fase de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. O pó foi compactado por prensagem uniaxial utilizando-se ligante polimérico e pressão de 110 MPa. As amostras foram sinterizadas em duas condições: Grupo 1 - sinterização a 840°C com taxa de aquecimento contínua e com tempos de sinterização entre 5 e 180 minutos; Grupo 2 - pré-aquecimento com patamar intermediário a 660°C -12h para nucleação e cristalização do Li_2SiO_3 e sinterização a 840°C entre 5 minutos e 180 minutos. Os resultados indicaram que as cerâmicas sinterizadas sem patamar intermediário apresentam baixa densificação e densidade relativa entre 60 e 70%. Após as sinterizações nos patamares durante tempos inferiores a 60 minutos, os materiais apresentaram as fases Li_2SiO_3 e $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, microestrutura formada de cristais com pouca razão de aspecto e porosidade aparente. As amostras sinterizadas a 840°C apresentaram $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, grãos alongados com razão de aspecto superior a 2 e densidade relativa da ordem de 90 a 93%. As durezas das amostras foram da ordem de 5,6 a 6 GPa e tenacidade a fratura média de $1,5 \text{ MPa.m}^{-1/2}$. Os materiais apresentaram resistência a flexão da ordem de 160 MPa.

Palavras-chave: dissilicato de lítio, metassilicato de lítio, sinterização.

1 Introdução

Os materiais cerâmicos vêm sendo utilizados na odontologia há mais de um século. Nos últimos 50 anos, o desenvolvimento desses materiais avançou significativamente, impulsionado pela popularização das próteses metalo-cerâmicas, compostas por uma infraestrutura metálica recoberta por cerâmica. A partir da década de 1990, com o aumento da demanda estética por parte dos pacientes, as pesquisas passaram a focar no desenvolvimento de sistemas totalmente cerâmicos, que dispensam o recobrimento metálico (KELLY; DENRY, 2008; MIYAZAKI et al., 2013). Nesse contexto, as vitrocerâmicas de dissilicato de lítio ganharam destaque devido às suas propriedades mecânicas adequadas às exigências odontológicas, além de sua estética e translucidez superiores (GOHARIAN et al., 2010).

As vitrocerâmicas de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) apresentam uma matriz vítrea reforçada por cristais desse mesmo composto, conferindo-lhes estabilidade química, boas propriedades estéticas e desempenho físico adequado para aplicações em restaurações protéticas (LI et al., 2019). Sua estética é comparável à de outras cerâmicas utilizadas em odontologia, como a zircônia tetragonal Y-TZP e os laminados de zircônia (ALP et al., 2018). O dissilicato de lítio é disponibilizado em blocos ou pastilhas que podem ser processados por extrusão a quente, utilizando a técnica da cera perdida, ou por usinagem de blocos por meio de sistemas CAD/CAM (computer-aided design/computer-aided manufacturing) (MANSOUR et al., 2015; YUAN et al., 2013).

1.1 Fundamentos

Na odontologia tradicional, as próteses fixas metalocerâmicas são amplamente utilizadas. Elas são formadas por uma infraestrutura metálica recoberta por cerâmica. Apesar de apresentarem boa estética, essas próteses possuem uma limitação significativa: a camada metálica precisa ser ocultada, exigindo o uso de cerâmicas opacas. Isso reduz a translucidez do material, diferenciando-o dos dentes naturais, que apresentam translucidez característica (MIYAZAKI et al., 2013; ARDLIN, 2003; DEVILLE et al., 2003; GAHLERT et al., 2015). Como alternativa para atender às demandas estéticas, surgiram as próteses totalmente cerâmicas, conhecidas como “metalfree”, nas quais tanto a infraestrutura quanto o recobrimento são feitos de materiais cerâmicos translúcidos. Além disso, esse sistema protético possibilita o uso da tecnologia CAD/CAM (WENDLER et al., 2016; DENRY; KELLY, 2014).

As cerâmicas odontológicas devem apresentar características como biocompatibilidade, baixa condutividade térmica, estabilidade química, resistência à abrasão e alta estética. No entanto, do ponto de vista mecânico, tratam-se de materiais frágeis. Por isso, propriedades como tenacidade à fratura, dureza e módulo de elasticidade devem ser cuidadosamente avaliadas conforme as exigências clínicas (CHEVALIER; GREMILLARD, 2017; LAXMAN et al., 2013; MADFA et al., 2014).

Na década de 1950, Stanley Donald Stookey descreveu pela primeira vez uma vitrocerâmica baseada em dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), formada como fase derivada do

metassilicato de lítio (Li_2SiO_3). Desde então, diversos estudos têm sido conduzidos sobre as vitrocerâmicas do sistema $\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O}$. O interesse crescente nessas vitrocerâmicas, especialmente nas fases de dissilicato e metassilicato de lítio, está relacionado ao seu amplo uso na fabricação de próteses dentárias, graças às excelentes propriedades estéticas e mecânicas que apresentam (LI; CHOW; MATINLINNA, 2014; GOHARIAN et al., 2010; ABO-MOSALLAM; MAHDY, 2019; HUANG et al., 2014).

Atualmente, a produção da maioria das cerâmicas de dissilicato de lítio ocorre por dois métodos principais: fundição (LI et al., 2019; ELBATAL et al., 2012; HEADLEY; LOEHMAN, 2006; HÖLAND et al., 2006; QIN, 2019; MINH; HUYNH, 2018) e sinterização (LI et al., 2019; HUANG et al., 2014; ZHAO et al., 2015; JAMES, 1995; QIN, 2019). No processo de sinterização, a vitrocerâmica é obtida por meio da moagem de um vidro precursor em pó, sua compactação em pastilhas e posterior tratamento térmico. O vidro precursor é produzido pela fusão de uma mistura de óxidos, como SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , Al_2O_3 , ZrO_2 , entre outros. Após a fusão, o material é rapidamente resfriado para formar o vidro à base de $\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O}$. Em alguns casos, essa mistura fundida é vertida em água, provocando choque térmico e fratura do vidro — procedimento conhecido como “frita”. Em seguida, o vidro é moído até atingir o tamanho de partículas desejado (SOARES et al., 2015; GOHARIAN et al., 2010; HÖLAND et al., 2006; ZANOTTO; JAMES, 1985; LI et al., 2019; KOLAY; BHARGAVA, 2019; LI; WANG; FANG, 2016; ZHAO et al., 2015; LI et al., 2016; FERNANDES et al., 2010). Teoricamente, todos os vidros possuem potencial de cristalização, desde que submetidos a taxas de aquecimento adequadas para permitir nucleação e crescimento cristalino (STOOKEY, 1959; RAHEEM, 2019).

A principal diferença entre as rotas de fundição e sinterização está no mecanismo de cristalização: na fundição, ocorre cristalização por volume; na sinterização, a cristalização é predominantemente superficial. Em ambos os métodos, forma-se alta densidade de núcleos e cristais pequenos, com tamanho inferior a $5\text{ }\mu\text{m}$ (HÖLAND et al., 2006; HUANG et al., 2014; JAMES, 1995; QIN, 2019).

A presença desses pequenos cristais aumenta a área interfacial entre a fase cerâmica e a matriz vítrea, que atua como concentradora de tensões e local de nucleação e propagação de trincas (QIN, 2019; JAMES et al., 1997). Por esse motivo, as vitrocerâmicas são classificadas como materiais com baixa tenacidade à fratura (LI et al., 2019; QIN, 2019). Esses materiais são obtidos por meio de tratamentos térmicos aplicados ao vidro base, permitindo nucleação interna e externa e resultando em uma microestrutura cristalina homogênea (YUAN et al., 2013).

O ciclo de tratamento térmico, assim como a composição química, influencia diretamente as propriedades das vitrocerâmicas. Essas modificações podem ser realizadas de maneira controlada para alcançar as características desejadas (GOHARIAN et al., 2010; YUAN et al., 2013; JAMES, 1995; KOLAY; BHARGAVA, 2019; FERNANDES; TULYAGANOV; FERREIRA, 2013; ZHANG et al., 2014). Quanto maior o tempo de permanência em cada patamar do tratamento térmico, maiores serão os cristais formados nessa etapa (ZHANG et

al., 2014). Assim, é possível ajustar a forma e o tamanho dos cristais por meio do controle do ciclo térmico, da composição química e do uso de agentes nucleantes (QIN, 2019; ZHANG et al., 2014; RIELLO et al., 2001).

1.2 SINTERIZAÇÃO E DENSIFICAÇÃO X CRISTALIZAÇÃO

O processo de sinterização de uma vitrocerâmica envolve uma competição entre a cristalização e a densificação do material. Quando a cristalização ocorre antes da densificação, a viscosidade aumenta, dificultando o adensamento e resultando em um material poroso e com baixa resistência mecânica. Diversos fatores influenciam esse processo, como o tamanho das partículas, a taxa de aquecimento, a temperatura e o tempo de sinterização. Entre essas variáveis, a temperatura de sinterização é considerada o fator mais determinante para a densificação adequada (ZHAO et al., 2015; FERNANDES et al., 2010; CHU et al., 1989).

Quando a nucleação ocorre predominantemente na superfície ou quando há formação de poucos núcleos internos, a cerâmica resultante apresenta baixa resistência mecânica e cristais de tamanho grosseiro. Em contraste, um processo de nucleação eficiente, com numerosos núcleos formados, leva à produção de uma cerâmica com alta resistência mecânica e microestrutura cristalina mais refinada (FERNANDES; TULYAGANOV; FERREIRA, 2013).

A taxa de aquecimento utilizada para atingir a temperatura de sinterização também afeta a densificação: quanto maior a taxa, menor tende a ser o grau de densificação (CHU et al., 1989). A baixa densificação resultante é uma das principais causas do desempenho mecânico limitado de vitrocerâmicas obtidas por sinterização. Isso ocorre porque a cristalização precoce impede a sinterização adequada. O ideal é que o material primeiro densifique e somente depois se cristalice. Vidros que apresentam uma ampla faixa entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de amolecimento geralmente exibem melhor comportamento de sinterização (FERNANDES et al., 2010).

A presença de porosidade não é exclusiva das vitrocerâmicas obtidas por sinterização; materiais produzidos pela cristalização de vidros fundidos também podem apresentar poros. Serbena et al. (2015), por exemplo, obtiveram materiais com cerca de 5% de porosidade.

Outro fator determinante na quantidade de poros é o teor de fósforo na composição das vitrocerâmicas do sistema $\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O}$. Nem todo o fósforo presente reage para formar Li_3PO_4 ; parte dele permanece distribuída na matriz vítrea, diminuindo sua viscosidade e favorecendo maior densificação do material (KOLAY; BHARGAVA, 2019).

1.3 FORMAÇÃO DE FASES E TRATAMENTO TÉRMICO

O mecanismo de nucleação e o crescimento cristalino desempenham papel fundamental no desenvolvimento microestrutural das vitrocerâmicas. A nucleação geralmente ocorre na primeira etapa do ciclo de tratamento térmico em dois estágios. Nesse primeiro estágio, o vidro é aquecido até uma temperatura adequada para favorecer a nucleação, permanecendo nesse patamar por um período determinado para possibilitar a formação dos núcleos. Em seguida, inicia-se o segundo estágio, em que o material é aquecido a uma temperatura mais elevada — conhecida como temperatura de desenvolvimento — na qual ocorre o crescimento dos cristais. Assim, o ciclo térmico é o principal fator que controla os processos de nucleação e cristalização das vitrocerâmicas (YUAN et al., 2013).

O objetivo central da nucleação e cristalização interna do dissilicato de lítio é produzir uma microestrutura composta por cristais de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ organizados em uma rede intertravada, proporcionando ao material propriedades mecânicas e estéticas adequadas. Para alcançar essa microestrutura desejada, tanto a composição química quanto o tratamento térmico são fundamentais (RITZBERGER; SCHWEIGER; HÖLAND, 2015; LIEN et al., 2015).

A taxa máxima de nucleação ocorre tipicamente a cerca de 10 °C acima da temperatura de transição vítrea, T_g (THIEME; RUESSEL, 2014). O crescimento cristalino durante a nucleação ocorre de forma epitaxial, podendo se iniciar a partir de cristais estranhos ao substrato ou, em vitrocerâmicas multicomponentes, a partir de agentes nucleantes. Durante o tratamento térmico, quando o material atinge temperaturas ligeiramente superiores à de amolecimento, o fosfato presente na matriz amorfa atua como sítio de nucleação heterogênea, originando cristais de metassilicato de lítio (Li_2SiO_3). À medida que a temperatura aumenta, o metassilicato é gradualmente consumido e passa a ocorrer a cristalização do dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) (RITZBERGER; SCHWEIGER; HÖLAND, 2015; LIEN et al., 2015; HUANG et al., 2014).

Em vitrocerâmicas do sistema $\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O}$, os cristais de metassilicato nucleiam e crescem antes dos cristais de dissilicato. As rotas de processamento para o desenvolvimento dessas fases cristalinas variam de acordo com a viscosidade do vidro precursor e sua composição química (FERNANDES; TULYAGANOV; FERREIRA, 2013). A fase metaestável — o metassilicato de lítio — possui maior facilidade de organização e nucleação quando comparada ao dissilicato de lítio, pois sua estrutura cristalina é mais simples: o metassilicato se organiza em cadeias, enquanto o dissilicato apresenta organização em camadas (JAMES et al., 1997; ZHANG et al., 2014).

O crescimento dos cristais de metassilicato de lítio, assim como o dos cristais de dissilicato de lítio, é diretamente influenciado pelo tratamento térmico: quanto maior o tempo de exposição, maior será o tamanho dos cristais formados. A partir de aproximadamente 830 °C, observa-se o aparecimento de cristais de dissilicato de lítio nos mesmos locais onde previamente ocorreu a nucleação dos cristais de metassilicato de lítio (ELBATAL et al., 2012; WANG; LI; NING, 2018; LI et al., 2016; SOARES et al., 2015; RITZBERGER; SCHWEIGER; HÖLAND, 2015).

No processo de formação das fases cristalinas do dissilicato de lítio, dois mecanismos distintos podem ocorrer: (i) cristalização acompanhada de nucleação superficial ou (ii) cristalização interna associada à nucleação em heterogeneidades. Esses mecanismos são fortemente influenciados tanto pela composição química do material quanto pelo tratamento térmico aplicado à vitrocerâmica (HöLAND et al., 2006).

Na cristalização interna e na nucleação em heterogeneidades, busca-se formar uma rede interligada de cristais, entre os quais permanece uma fase amorfa distribuída. Essa microestrutura confere ao material excelentes propriedades mecânicas, ópticas e estéticas (HöLAND et al., 2006; QIN, 2019). Para alcançar esse resultado, é fundamental empregar um ciclo de tratamento térmico apropriado aliado a uma composição química adequada (GONGJIAN; ZHENG; SONG, 2007; ZHENG et al., 2008). A formação das fases de metassilicato e de dissilicato de lítio geralmente ocorre por crescimento epitaxial, embora também possa acontecer de maneira amorfa. No caso da cristalização e nucleação superficial, os cristais se originam a partir das superfícies, fenômeno que pode ser controlado pela composição química e pelo tratamento térmico adotado (HöLAND et al., 2006).

O tratamento térmico em estágio único demanda menor tempo, porém não favorece adequadamente a nucleação e o crescimento dos cristais de dissilicato de lítio, resultando em cristais menores e em menor quantidade quando comparado ao tratamento em dois estágios (ZHENG et al., 2008; BISCHOFF et al., 2011; LIEN et al., 2015).

Em vidros multicomponentes, a cristalização normalmente ocorre em duas etapas: inicialmente forma-se o metassilicato de lítio e, em seguida, este reage com a cristobalita, originando o dissilicato de lítio (GOHARIAN et al., 2010; SOARES et al., 2015; ZHAO et al., 2015). O ciclo de tratamento térmico exerce influência direta sobre o resultado final da microestrutura (ZHENG et al., 2008; SOARES et al., 2015; ZHAO et al., 2015). Além disso, a presença de determinados óxidos pode dificultar a cristalização no sistema $\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O}$, como é o caso do óxido de lantânio (La_2O_3), que atua retardando esse processo (KHATER; IDRIS, 2007; ZHAO et al., 2018).

A formação do dissilicato de lítio ocorre por meio da reação entre o metassilicato de lítio e a cristobalita, a qual se dá em temperatura mais elevada do que aquela necessária para a formação do metassilicato. Em vidros contendo P_2O_5 , as fases de silicato crescem epitaxialmente sobre os núcleos de fosfato de lítio (HEADLEY; LOEHMAN, 2006; KOLAY; BHARGAVA, 2019).

As temperaturas e os tempos de permanência em cada patamar térmico são cruciais para o processo de cristalização (ZHENG et al., 2008; XIAO, 2011; LI et al., 2016; GOHARIAN et al., 2010). Entretanto, a taxa de aquecimento também desempenha papel relevante: quanto mais lenta a rampa, maior a indução de nucleação e, conseqüentemente, maior a densificação (DEUBENER et al., 2017).

As temperaturas dos patamares influenciam diretamente as propriedades mecânicas da vitrocerâmica. Patamares mais elevados resultam em cristais maiores de dissilicato de lítio, porém com redução da dureza do material, pois cristais grandes formam redes menos intertravadas. Observa-se que cristais de tamanho intermediário apresentam melhor intertravamento e maior dureza (LI et al., 2016).

Além do ciclo térmico, o tipo de processamento também afeta a cristalização do dissilicato de lítio. Quando o tratamento térmico é realizado em forno de micro-ondas, obtêm-se cristais menos numerosos e de maior volume, em comparação aos formados em fornos de convecção tradicionais (PENDOLA; CARTER, 2017).

1.4 PROPRIEDADES FÍSICAS E ESTÉTICAS

Os materiais cerâmicos são, de modo geral, frágeis — característica que está diretamente relacionada ao tipo de ligações químicas predominantes em sua estrutura, majoritariamente iônicas e covalentes. Como esses materiais apresentam poucos sistemas de discordâncias, sua capacidade de deformação plástica é bastante limitada, conferindo-lhes comportamento tipicamente frágil (RAHEEM, 2019).

As vitrocerâmicas de dissilicato de lítio, independentemente do método de fabricação adotado — seja por fusão ou por sinterização —, apresentam alta densidade de nucleação e formação de cristais extremamente finos. A presença desses cristais de pequeno tamanho resulta em uma grande área interfacial entre a fase cristalina e a matriz vítrea, regiões que podem atuar como concentradores de tensão e potenciais pontos de iniciação de trincas, além de servirem como vias preferenciais para a propagação delas (JAMES et al., 1997; QIN, 2019). Assim, essas vitrocerâmicas tendem a apresentar baixa tenacidade à fratura (QIN, 2019; LI et al., 2019; ZHAO et al., 2014).

Por outro lado, a rede formada pelos cristais interligados da vitrocerâmica cria uma microestrutura com significativo intertravamento entre os cristais. Esse entrelaçamento contribui para o aumento da resistência mecânica e da tenacidade à fratura, uma vez que os cristais podem defletir ou bloquear o avanço de trincas (SOARES et al., 2015; JAMES et al., 1997; QIN, 2019).

As propriedades físicas de vidros e cerâmicas também podem ser modificadas por meio de processos de troca iônica, como é comum em vidros monolíticos, sem comprometer as características estéticas do material. Em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio comerciais, verificou-se aumento de até 25% na dureza após tratamento em sais como NaNO_3 e KNO_3 . No entanto, o dissilicato de lítio responde menos eficientemente à troca iônica quando comparado a outras vitrocerâmicas, cuja resistência mecânica pode até dobrar ou triplicar após esse processo (LI et al., 2019).

Outra forma de modificar as propriedades mecânicas é por meio da orientação cristalina. Diferentes técnicas — como magnetização, laminação, extrusão, prensagem e métodos

eletroquímicos — podem direcionar o alinhamento dos cristais, gerando anisotropia e conferindo dependência direcional às propriedades mecânicas. No caso do dissilicato de lítio, o processo de extrusão utilizado em laboratórios de prótese dentária permite orientar seus cristais, resultando em materiais com comportamento mecânico diferenciado, incluindo alterações nos mecanismos de propagação de trincas (BELLI et al., 2017).

2 Materiais e Métodos

No presente estudo, foram produzidas amostras de vitrocerâmica de dissilicato de lítio por meio da sinterização de partículas de um vidro precursor. Para a síntese, empregaram-se ciclos de tratamento térmico em um e dois estágios. Após a caracterização das amostras, o processo foi otimizado. A Figura 1 apresenta, em forma de fluxograma, as etapas de processamento adotadas e as atividades realizadas.

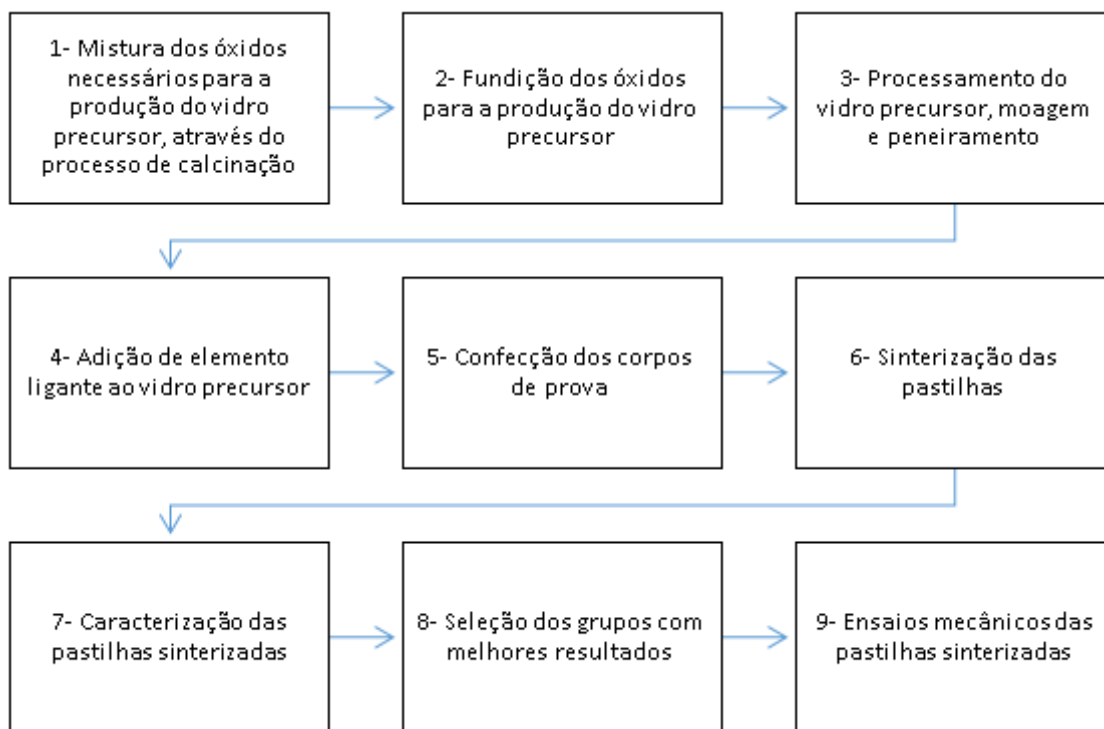


Figura 1 – Fluxograma das etapas realizadas para o processamento do material.

2.1 PROCESSAMENTO

2.1.1 Calcinação

A vitrocerâmica de dissilicato de lítio foi obtida a partir de um vidro formulado com os óxidos SiO_2 , K_2O , Li_2O , Al_2O_3 , P_2O_5 , ZrO_2 e V_2O_5 , esses reagentes foram submetidos à calcinação. Compostos listados no quadro 1.

O ciclo térmico utilizado na etapa de calcinação dos óxidos está apresentado no figura 2.

Óxidos	Peso (g)	Composição (g)
SiO_2	71,99	71,995
K_2CO_3	4,62	4,625
Li_2CO_3	36,99	36,992
Al_2O_3	3,44	3,445
$NH_4H_2PO_4$	5,3	5,302
ZrO_2	3,06	3,057
V_2O_5	0,12	0,123

Fonte: Autor.

Quadro 1. Composição química da vitrocerâmica



Figura 2- Ciclo térmico de calcinação

2.1.2 Fusão dos Óxidos

Após a etapa de calcinação, a mistura de óxidos foi colocada em um cadinho de platina e foi aquecida até 1500 °C, a uma taxa de 5 °C/min, com permanência de 1 hora para promover a fusão e a completa homogeneização da mistura. Em seguida, o vidro fundido foi vertido sobre uma placa de bronze e rapidamente imerso em água, assegurando o resfriamento brusco necessário para a formação do vidro precursor em fase amorfa. Esse processo de resfriamento rápido é conhecido como “frit” ou “frita”.

2.1.3 Processamento do Vidro Precursor: Moagem, Peneiramento e Adição de Agente Ligante

O vidro obtido por resfriamento abrupto foi inicialmente fraturado mecanicamente em partículas grosseiras e posteriormente submetido à moagem para obtenção de partículas finas. Para a moagem, utilizou-se um jarro de alumina contendo esferas de alumina com diâmetros entre 1 e 2 cm, na proporção mássica de 2,5:1 entre esferas e vidro. Após o

carregamento do jarro com o material e as esferas, o conjunto foi colocado em um moinho de bolas e processado por 12 horas, a 200 rpm.

Finalizada a moagem, o material foi peneirado até a malha de 25 μm , obtendo-se partículas completamente passantes. Ao pó de vidro peneirado foi então adicionado um agente ligante na concentração de 5% em massa, constituído de uma solução aquosa de álcool polivinílico a 5%.

2.1.4 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

As amostras de vidro, com massa aproximada de 0,46 g, foram pesadas em uma balança digital (Marca GEHAKA, modelo AG-200) e posteriormente submetidas à prensagem uniaxial em matriz de compactação com 15 mm de diâmetro. Para essa etapa, utilizou-se uma prensa hidráulica (Marca SKAY, 30T), aplicando-se pressão de 110 MPa durante 5 minutos, resultando em pastilhas com espessura aproximada de 1,5 mm. Ao todo, foram produzidas 110 pastilhas.

2.1.5 TRATAMENTO TÉRMICO

As pastilhas de vidro foram submetidas a diferentes ciclos de tratamento térmico. Os ciclos foram realizados em um forno tubular (Marca NBD NOBODY, modelo 01200), inicialmente aquecido até 400 °C com taxa de 1 °C/min. Em seguida, a taxa de aquecimento foi ajustada para 5 °C/min até atingir a temperatura final. O resfriamento foi conduzido à taxa de 5 °C/min.

Para os tratamentos térmicos, as amostras foram divididas em três grupos, cada um submetido a condições específicas:

- Grupo zero: aquecimento a 660 °C por 12 horas, seguido de resfriamento. Este grupo não passou pelo segundo patamar de temperatura. O objetivo foi avaliar a possível cristalização do metassilicato de lítio a 660 °C.
- Grupo 1: aquecimento a 660 °C por 12 horas, seguido de um segundo patamar a 840 °C por diferentes períodos (5, 10, 15, 60 e 180 minutos), finalizando com resfriamento.
- Grupo 2: aquecimento direto a 840 °C por diferentes períodos (5, 10, 15, 60 e 180 minutos), seguido de resfriamento.

2.1.6 PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras prensadas e sinterizadas sob a forma de discos ou pastilhas, foram utilizadas para os ensaios de dureza, resistência à flexão, quantificar a rugosidade 3D,

análise no microscópio eletrônico de varredura, difração de raios-X, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e medida da densidade.

As amostras foram submetidas à preparação ceramográfica com o auxílio de uma politriz manual marca Arotec modelo Aropol 2v, utilizando lixas diamantadas P80, P120, P240, P400, P600, P1000, P1500, P2000 e P2500 (10µm) e feltro com solução de alumina de 3 e 1µm para polimento.

Em etapa posterior à preparação ceramográfica todos os corpos de prova foram imersos em água destilada e lavados durante 15 minutos no ultrassom para a remoção de quaisquer impurezas superficiais presentes oriundas do processamento ceramográfico anterior.

3 Resultados

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO VIDRO PRECURSOR

3.1.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Mostra-se na Figura 3 uma das curvas obtidas na análise por calorimetria diferencial de varredura do vidro precursor particulado. Dois picos de transformação de fases foram observados. O primeiro pico a 642°C corresponde a cristalização e formação da fase de metassilicato de lítio a partir da reação de SiO_2 com Li_2O . A cristalização inicia com a nucleação dos cristais de fosfato de lítio conforme proposto por YUAN et al., em 2013. Com a continuidade do aquecimento, é observado um segundo pico, que inicia a 808°C (on-set), o qual apresenta maior intensidade a 817°C e seu off-set ocorre a 826°C. Este segundo pico corresponde à temperatura de formação de dissilicato de lítio.

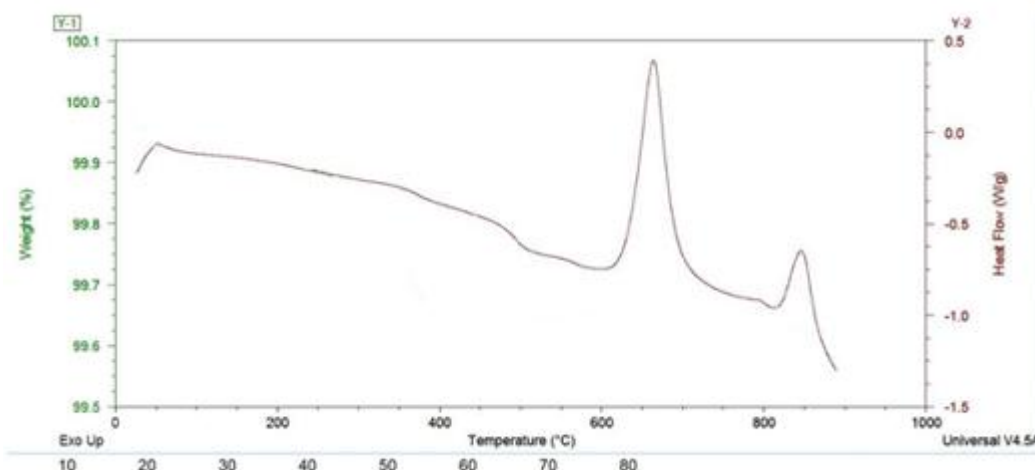


Figura 3 – Curva da análise de DSC do vidro precursor moído.

3.1.2 ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA

Na figura 4 é mostrado o difratograma de raios-X da amostra do vidro precursor.

Pode-se observar somente a presença de fase amorfa

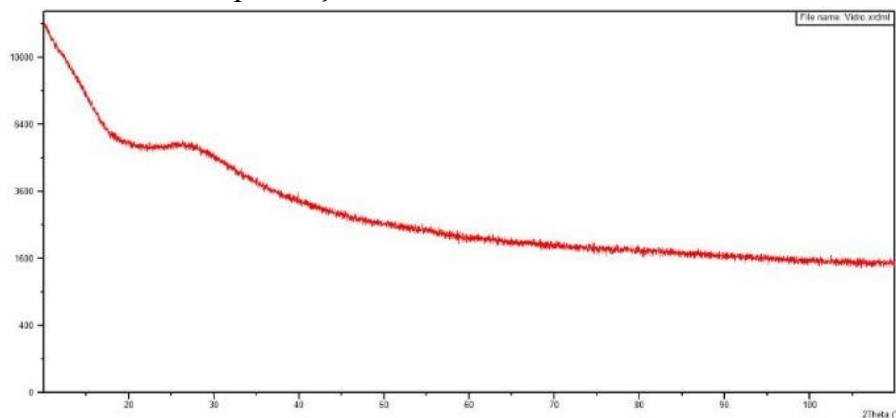


Figura 4 – Difratoograma do vidro precursor, mostrando apenas a fase amorfa.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO VITROCERÂMICO SINTERIZADO

3.2.1 CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA

Mostra-se na figura 5 o difratograma das amostras do vidro precursor após tratamento térmico a 660°C durante 12h (grupo zero). Este tratamento térmico foi realizado para identificar a possível formação da fase intermediária Li_2SiO_3 . Como esperado, nota-se que o difratograma apresenta o pico característico da cristalização da fase Li_2SiO_3 . Observa-se ainda, a presença de halo denunciando que o material apresenta quantidade considerável de fase amorfa.

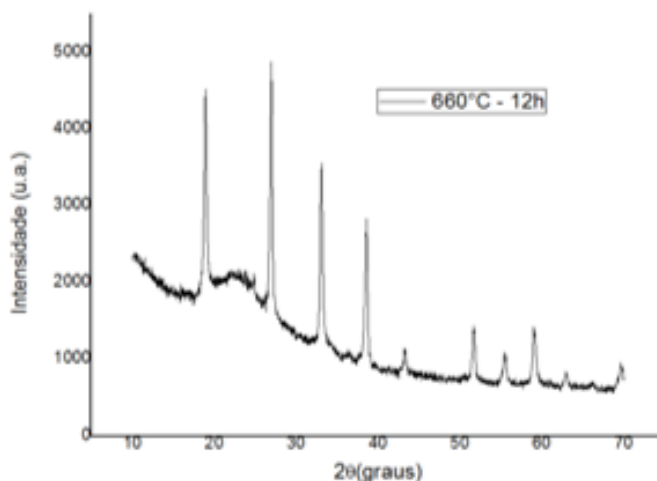


Figura 5 - Difratoograma das amostras do vidro precursor após tratamento térmico a 660°C durante 12h (grupo zero).

Mostra-se na Figura 6 os difratogramas de raios-X das amostras sinterizadas sem patamar intermediário para a maximização do percentual de metassilicato de lítio (grupo dois). No quadro 5 são apresentados os parâmetros de rede calculados. Analisando-se o difratograma da figura 6 é possível observar que no aquecimento a 840°C durante somente 5 minutos, ocorre a presença de picos cristalinos de metassilicato de lítio e um halo típico que indica

grande concentração de fase amorfa residual. As amostras sinterizadas a 840°C por 15 minutos e por 60 minutos indicam a formação da fase de dissilicato de lítio e a fase residual de metassilicato de lítio. Com o aquecimento por períodos de tempo superiores (180 minutos), o metassilicato de lítio é totalmente convertido em dissilicato de lítio. Este resultado indica que o patamar de isoterma possibilita a reação química que associa o metassilicato de lítio com o SiO₂ formando dissilicato de lítio.

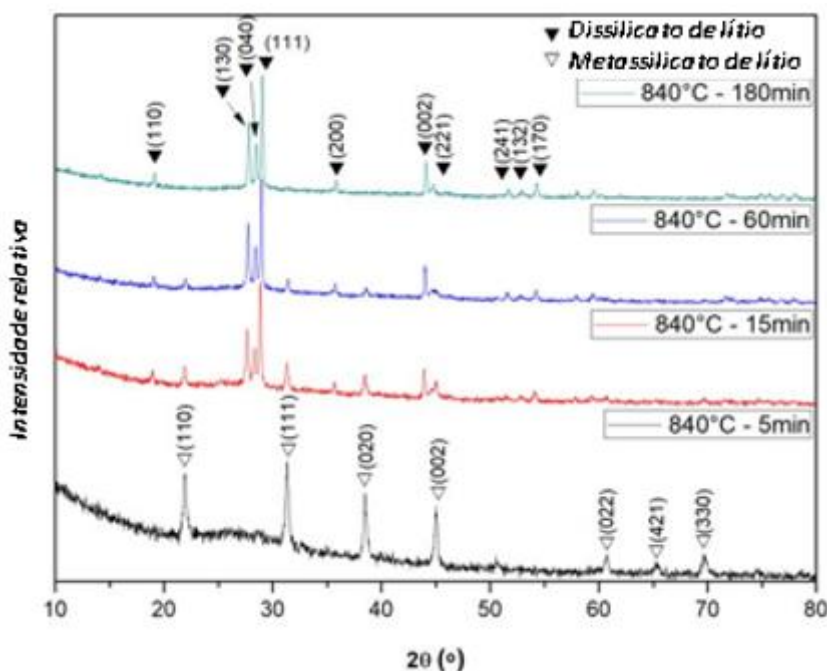


Figura 6 os difratogramas de raios-X das amostras sinterizadas sem patamar intermediário.

Na figura 7 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras sinterizadas a 840°C com patamar intermediário de 660°C por 12h (grupo um). O objetivo foi maximizar a formação do metassilicato de lítio. Na análise dos resultados do refinamento de Rietveld para este grupo de amostras pode-se observar que não apresentam variações entre os tempos de tratamento.

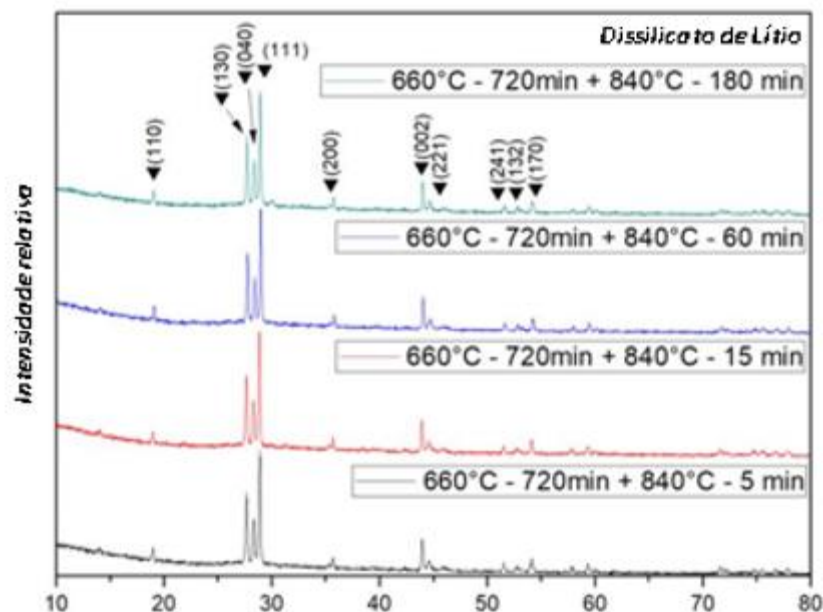


Figura 7 - Difratomogramas de raios-X das amostras sinterizadas a 840°C com patamar intermediário de 660°C por 12h (grupo um).

Nos difratogramas das amostras que foram submetidas a ciclos de tratamento térmico com o patamar de 660°C (Figura 17), seguido de aquecimento a 840°C, pode-se observar que todas as amostras apresentaram exclusivamente a fase cristalina $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

A morfologia observada dos cristais pode ser associada ao crescimento dos cristais de dissilicato de lítio ao longo do eixo c , criando assim cristais alongados. Este crescimento anisotrópico dos cristais ocorre em temperaturas superiores a 780°C (WANG; LI; NING, 2018). A variação do tamanho de cristalito em função do tempo de patamar a 840°C utilizando os resultados dos refinamentos de Rietveld são apresentados na Figura 8.

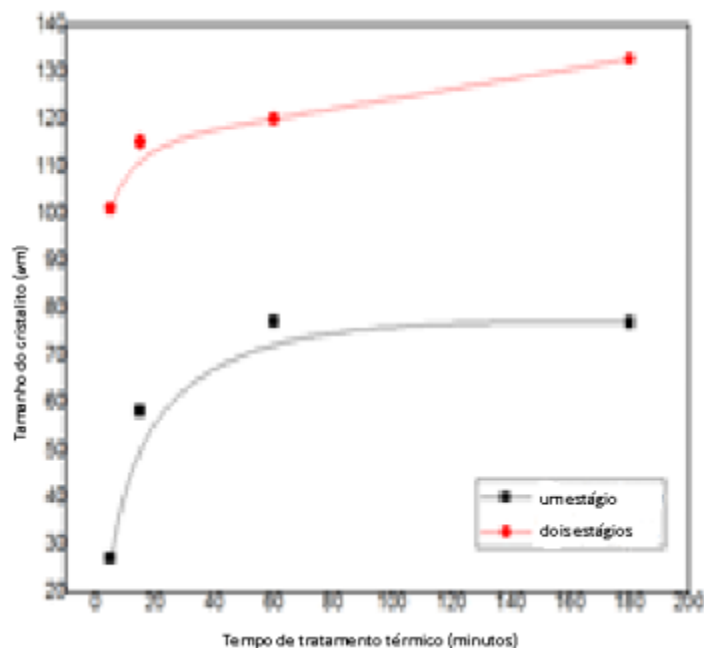


Figura 8 – Tamanho do cristalito em função do tempo de tratamento térmico.

3.2.2 DENSIFICAÇÃO

As densidades relativas foram obtidas através do método de Arquimedes.

Entre as principais observações destacam:

- As amostras sinterizadas sem serem mantidas no patamar intermediário apresentam densidade relativa entre 55% e 60% da densidade teórica ($2,53\text{g/cm}^3$),
- As amostras sinterizadas a 840°C e que permaneceram durante 12h a 660°C no patamar intermediário de cristalização do metassilicato de lítio possuem densidade relativa entre $86,6 \pm 2,1\%$ (5 minutos) e $93,2 \pm 0,3\%$ (180 minutos),
- Com base nos resultados encontrados pode-se inferir que o processo de sinterização a 840°C com taxa constante de aquecimento permite que ocorra o início da nucleação do metassilicato de lítio. Esta temperatura, com base no resultado de DSC (Figura 12) é da ordem de 640°C .
- O aquecimento contínuo material à 840°C , fez com que partes das partículas de vidro se cristalizassem diretamente em dissilicato de lítio com variações consideráveis de viscosidade de vidro precursor e a cristalização na superfície é o principal mecanismo. Neste caso, a sinterização por fluxo viscoso, que é a principal responsável pela densificação das partículas de vidro ficasse comprometida.
- Quando as partículas de vidro compactadas são submetidas à cristalização de metassilicato de lítio na etapa intermediária a 660°C durante 12h, novos fenômenos ocorrem durante a sinterização. Nesta temperatura, a cristalização do metassilicato de lítio é favorecida, como demonstrado pela análise de DSC. Por estar próximo do offset do pico de cristalização (640°C) e por apresentar tempo longo de cristalização e crescimento de sítios de Li_3PO_4 , e consequentemente, cristalização de metassilicato de lítio. A cristalização ocorre em todo o volume das partículas, uma vez que o vidro é considerado homogêneo e os íons de P^{+4} estão dispersos na sua composição. Com o favorecimento dos sítios no volume das partículas e não apenas na sua superfície, o tempo de 12 h contribuiu para que o volume total das partículas formasse metassilicato de lítio, alterando assim a composição química, a viscosidade e morfologia marginal das partículas. Essa associação de fatores, pode vir a alterar a difusibilidade das partículas e permitir um aumento da densificação do corpo sinterizado como um todo.

3.2.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Na Figura 9 são apresentados os resultados de dureza Vickers das vitrocerâmicas sinterizadas em diferentes condições.

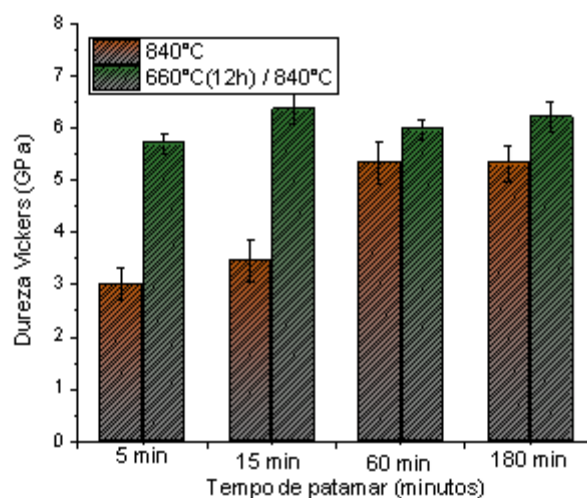


Figura 9 – Variação da dureza Vickers das amostras sinterizadas em função do patamar de sinterização.

Pode-se observar um comportamento similar entre os valores da dureza e da densidade relativa. O grupo de amostras aquecidas diretamente na temperatura de sinterização à 840°C, independentemente do tempo no patamar, apresentaram dureza inferior ao grupo de amostras que foram submetidas a tratamentos térmicos intermediários a 660°C -12h.

As análises cristalográficas indicam a presença de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ou de Li_2SiO_3 como fase cristalina em todas condições de sinterização, os valores de dureza são relacionados à porosidade presente, indicada pela menor densidade relativa do grupo sinterizado a 840°C com o aquecimento direto sem patamar intermediário.

Os valores da tenacidade à fratura, bem como da resistência a flexão biaxial das amostras sinterizadas são resumidos na quadro 2.

Condições de sinterização	Tempo de patamar (min)	Dureza Vickers (GPa)	Tenacidade à fratura ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)	Resistência à flexão biaxial (MPa)
840°C	5	3,01±0,3		
	15	3,47±0,4		
	60	5,34±0,4		17±7
	180	5,32±0,3	0,56±0,2	74,5±18
660°C -12h / 840°C	5	5,70±0,2	1,26±0,2	
	15	6,36±0,3	1,44±0,3	
	60	5,97±0,2	1,58±0,1	110±23
	180	6,21±0,3	1,77±0,2	135±27

Fonte: Autor.

Quadro 2 - Os valores da tenacidade à fratura e da resistência a flexão biaxial das

amostras sinterizadas

A presença de poros nas amostras sinterizadas a 840°C sem patamar intermediário, dificulta sensivelmente as medições de tenacidade a fratura pela técnica de indentação Vickers. Como a densidade relativa está em torno de 50 a 60%, não foi possível detectar os valores nas condições de sinterização no patamar durante 5 min, 15min ou 60 min. As amostras sinterizadas a 840°C - 180 min, apresentam valores baixos de tenacidade a fratura, inferiores a 0,6 MPa.m⁻¹. Os valores de tenacidade à fratura do grupo de amostras sinterizadas a 840°C por diferentes tempos, porém com patamar intermediário de cristalização de Li₂SiO₃ foram entre 1,2 e 1,7 MPa.m⁻¹.

A densidade relativa da ordem de 86,6 a 83,2%, reflete ainda na redução da resistência a flexão das vitrocerâmicas sinterizadas nestas condições, que possuem valores de 110 MPa e 135 MPa, para patamares de 60 min e 180 min, respectivamente. Não foram medidos os valores para as condições de sinterização com patamares de 5min e 15min dos grupos investigados no presente trabalho.

Os valores da resistência a flexão apresentados nesse trabalho são inferiores aos usualmente observados em vitrocerâmicas obtidas por fusão e cristalização do dissilicato de lítio, que estão da ordem de 280 MPa a 370 MPa. A baixa densificação do material é o motivo para este resultado discrepante com os valores da cerâmica obtida por sinterização.

4 Conclusões

Com base nos resultados experimentais obtidos no presente trabalho pode-se concluir que o ciclo de tratamento térmico com pré-aquecimento a 660°C durante 12 horas antes da sinterização a 840°C influencia em todas as propriedades quantificadas (morfologia, densidade, dureza e tenacidade à fratura), destacando-se que:

- Os resultados de DSC mostraram que o vidro aquecido a 642°C sofre a transformação de fase para o metassilicato de lítio (Li₂SiO₃) e com aquecimento a 817°C ocorre a formação para dissilicato de lítio (Li₂SiO₅).
- A difração de raios-X indicou que as amostras de vidro aquecidas a 660°C durante 12 horas apresentam transformação parcial para Li₂SiO₃ e com o aquecimento 840°C durante 180 minutos ocorre a transformação para dissilicato de lítio.
- O pré-aquecimento 660°C antes da sinterização a 840°C reduz a concentração de porosidades.
- A densidade das amostras aquecidas a 660°C durante 12 horas foi entre 55 e 60%, a qual foi inferior ao das amostras sinterizadas a 840°C com pré-aquecimento (86,6 e 93,2%).
- As amostras sinterizadas a 840°C apresentam maior rugosidade do que as amostras somente aquecidas a 660°C.

- Os menores valores de dureza foram das amostras aquecidas diretamente na temperatura de sinterização durante 5 minutos ($3,01 \pm 0,3$ HV) e 15 minutos ($3,47 \pm 0,4$ HV).
- Os maiores valores da dureza foram das amostras pré-aquecidas a 660°C durante 12 horas e sinterizadas a 840°C durante 15 minutos ($6,36 \pm 0,3$ HV) e 180 minutos ($6,21 \pm 0,3$ HV).
- As amostras pré-aquecidas a 660°C durante 12 horas e sinterizadas a 840°C apresentaram a maior tenacidade à fratura ($1,77 \pm 0,3$ MPa $\sqrt{\text{m}}$) e resistência à flexão (135 ± 27 MPa).
- As amostras com estruturas de rede de cristais formadas por cristais alongados aumentam a tenacidade à fratura, uma vez que estes cristais atuam com “wiskers” de compositos cerâmicos, aumentando a dureza do material.

Agradecimentos

Agradeço ao IME e a CAPES pelo apoio.

Referências

- ABO-MOSALLAM, H.; MAHDY, E. Crystallization behavior and properties of fluorocane-site–lithium disilicate glasses for potential use in dental application. *Ceramics International*, v. 45, 07 2019.
- ALP, G. Çakmak; SUBAŞI, G.; SEGHI, R.; JOHNSTON, W.; YILMAZ, B. Effect of shading technique and thickness on color stability and translucency of new generation translucent zirconia. *Journal of Dentistry*, v. 73, 03 2018.
- APEL, E.; RITZBERGER, C.; RHEINBERGER, V.; HÖLAND, W. Influence of ZrO_2 on the crystallization and properties of lithium disilicate glass-ceramics derived from a multi-component system. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 1571–1577, 12 2007.
- ARDLIN, B. J. Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: Chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, v. 18, p. 590–5, 01 2003.
- BELLI, R.; WENDLER, M.; CICONI, M. R.; LIGNY, D. D.; PETSCHLT, A.; WERBACH, K.; PETERLIK, H.; LOHBAUER, U. Fracture anisotropy in texturized lithium disilicate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 481, 12 2017.
- BISCHOFF, C.; ECKERT, H.; APEL, E.; RHEINBERGER, V.; HÖLAND, W. Phase evolution in lithium disilicate glass-ceramics based on non-stoichiometric compositions of a multi-component system: Structural studies by ^{29}Si single and double resonance solid state nmr. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, v. 13, p. 4540–51, 03 2011.
- CHAVALI, R.; NEJAT, A. H.; LAWSON, N. C. Machinability of cad-cam materials. *J Prosthet Dent*, v. 118(2), p. 194–199, 08 2017.
- CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. 1.6 Zirconia as a Biomaterial. [S.l.: s.n.], 2017.
- CHU, C. Y.; BAR, K.; SINGH, J.; POEPEL, R.; BILLONE, M. Relationship between fabrication parameters and structural characteristics of sintered lithium orthosilicate.

Fusion Engineering and Design, v. 8, 04 1989.

DENRY, I.; KELLY, J. Emerging ceramic-based materials for dentistry. Journal of dental research, v. 93, 10 2014.

DEUBENER, J.; MONTAZERIAN, M.; KRÜGER, S.; PEITL, O.; ZANOTTO, E. Heating rate effects in time-dependent homogeneous nucleation in glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 474, 08 2017.

DEVILLE, S.; CHEVALIER, J.; FANTOZZI, G.; BARTOLOME, J. F.; REQUENA, J.; MOYA, J. S.; TORRECILLAS, R.; DIÁZ, L. A. Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants. Journal of the European Ceramic Society, Elsevier, v. 23, n. 15, p. 2975–82, 2003.

DITTMER, M.; RITZBERGER, C.; SCHWEIGER, M.; RHEINBERGER, V.; WÖRLE, M.; HÖLAND, W. Phase and microstructure formation and their influence on the strength of two types of glass-ceramics. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 384, p. 55–60, 01 2014.

ELBATAL, H.; MANDOUH, Z.; ZAYED, H.; MARZOUK, S.; ELKOMY, G.; HAMMAD,

A. Thermal, structure and morphological properties of lithium disilicate glasses doped with copper oxide and their glass–ceramic derivatives. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 358, p. 1806–1813, 08 2012.

FERNANDES, H.; TULYAGANOV, D.; FERREIRA, J. 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, v. 48, p. 765–773, 08 2013.

FERNANDES, H.; TULYAGANOV, D.; GOEL, A.; RIBEIRO, M.; PASCUAL, M.; FERREIRA, J. Effect of al_2o_3 and k_2o content on structure, properties and devitrification of glasses in the li_2o – sio_2 system. Journal of the European Ceramic Society, v. 30, p. 2017–2030, 08 2010.

GAHLERT, M.; KNIHA, H.; WEINGART, D.; SCHILD, S.; GELLRICH, N.-C.; BORMANN, K.-H. A prospective clinical study to evaluate the performance of zirconium dioxide dental implants in single-tooth gaps. Clinical oral implants research, v. 27, 04 2015.

GOHARIAN, P.; NEMAT, A.; SHABANIAN, M.; AFSHAR, A. Properties, crystallization mechanism and microstructure of lithium disilicate glass–ceramic. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 356, p. 208–214, 02 2010.

GONGJIAN, W.; ZHENG, X.; SONG, L. Effects of p_2o_5 and sintering temperature on microstructure and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. Acta Materialia, v. 55, p. 3583–3591, 06 2007.

HEADLEY, T.; LOEHMAN, R. Crystallization of a glass-ceramic by epitaxial growth. Journal of the American Ceramic Society, v. 67, p. 620 – 625, 10 2006.

HUANG, S.; HUANG, Z.; GAO, W.; CAO, P. Structural response of lithium disilicate in glass crystallization. Crystal Growth & Design, v. 14, p. 5144–5151, 10 2014.

HÖLAND, W.; APEL, E.; RITZBERGER, C.; RHEINBERGER, V. Studies of crystal phase

formations in high-strength lithium disilicate glass–ceramics. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 72, p. 4041–4050, 09 2006.

JAMES, P. Glass ceramics: New compositions and uses. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 181, p. 1–15, 02 1995.

JAMES, P.; IQBAL, Y.; JORDERY, S.; LEE, W. Crystallization of silicate and phosphate glasses. Journal of Non-crystalline Solids - J NON-CRYST SOLIDS, v. 219, p. 17–29, 10 1997.

- KELLY, J.; DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials, v. 24, p. 289–98, 04 2008.
- KHATER, G.; IDRIS, M. Role of tio₂ and zro₂ on crystallizing phases and microstructure in li, ba aluminosilicate glass. Ceramics International, v. 33, p. 233–238, 03 2007.
- KOLAY, S.; BHARGAVA, P. Phase and microstructural evolution in lithium silicate glass ceramics with externally added nucleating agent. Journal of the American Ceramic Society, v. 102, 07 2019.
- LAXMAN, R. P.; T, R.; AJAY; GITHANJALI; ANJANA, R. Prosthetic rehabilitation of a failed mandibular fixed partial denture with an implant supported fixed prosthesis: a case report. Journal of Pierre Fauchard Academy (India Section), v. 24(3), p. 104–107, 2013.
- LI, B.; WANG, S.; FANG, Y. Effect of cr₂o₃ addition on crystallization, microstructure and properties of li₂o–al₂o₃–sio₂ glass-ceramics. Journal of Alloys and Compounds, v. 693, 09 2016.
- LI, D.; GUO, J.; WANG, X.; ZHANG, S.; HE, L. Effects of crystal size on the mechanical properties of a lithium disilicate glass-ceramic. Materials Science and Engineering: A, v. 669, 05 2016.
- LI, R.; CHOW, T.; MATINLINNA, J. Ceramic dental biomaterials and cad/cam technology: State of the art. Journal of prosthodontic research, v. 58, 08 2014.
- LI, X.; LI, D.; MENG, M.; WEI, R.; HE, L.; ZHANG, S. Significant strengthening of a lithium disilicate glass by li⁺/na⁺ exchange at substantially lowered temperature. Ceramics International, v. 45, 07 2019.
- LIEN, W.; ROBERTS, H.; PLATT, J.; VANDEWALLE, K.; HILL, T.; CHU, T.-M. Microstructural evolution and physical behavior of a lithium disilicate glass–ceramic. Dental Materials, v. 31, 06 2015.
- MADFA, A.; KADIR, M. A.; KASHANI, J.; SAIDIN, S.; SULAIMAN, E.; JAMALUDIN, M.; GHAHNAVYEH, R. R.; ABDULLAH, B.; ABDULLAH, H.; KASIM, N. Stress distributions in maxillary central incisors restored with various types of post materials and designs. Medical Engineering & Physics, v. 36, p. 962–7, 05 2014.
- MANSOUR, F. A.; KARPUKHINA, N.; GRASSO, S.; WILSON, R.; REECE, M.; CATTELL, M. The effect of spark plasma sintering on lithium disilicate glass-ceramics. Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials, v. 31, 07 2015.
- MINH, D. Q.; HUYNH, M. Effects of nd₂o₃ on the crystallization and properties of glass ceramic in li₂o–k₂o–al₂o₃–sio₂–p₂o₅ system. Vietnam Journal of Science and Technology, v. 55, p. 238, 03 2018.
- MIYAZAKI, T.; NAKAMURA, T.; MATSUMURA, H.; BAN, S.; KOBAYASHI, T. Current status of zirconia restoration. Journal of prosthodontic research, v. 57, 10 2013.
- PARK, J.; AKARSU, M. K.; OZTURK, A. Production and characterization of yttria stabilized zirconia ceramic blocks for dental applications. In: . [S.l.: s.n.], 2016.
- PENDOLA, M.; CARTER, J. Crystal modification on lithium disilicate glass ceramics sintered using microwaves. International journal of odontostomatology, v. 11, p. 461–466, 12 2017.
- QIN, Y. Influence of sio₂ contents on the microstructure and mechanical properties of

lithium disilicate glass-ceramics by reaction sintering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 512, p. 148–154, 03 2019.

RAHEEM, Z. materials-science-and-engineering-8th-edition-callister. [S.l.: s.n.], 2019.

RIELLO, P.; CANTON, P.; COMELATO, N.; POLIZZI, S.; VERITÀ, M.; FAGHERAZZI, G.; HOFMEISTER, H.; HOPFE, S. Nucleation and crystallization behavior of glass–ceramic materials 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 - J NON-CRYST SOLIDS*, v. 288, p. 127–139, 08 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*, v. 432, 04 2015.

SERBENA, F.; MATHIAS, I.; FOERSTER, C.; ZANOTTO, E. Crystallization toughening of a model glass-ceramic. *Acta Materialia*, v. 86, p. 216–228, 01 2015.

SINTHUPRASIRT, P.; NOORT, R.; MOOREHEAD, R.; POLLINGTON, S. Evaluation of a novel multiple phase veneering ceramic. *Dental Materials*, v. 31, 02 2015.

SOARES, R.; MONTEIRO, R.; LIMA, M.; SILVA, R. Crystallization of lithium disilicate-based multicomponent glasses - effect of silica/lithia ratio. *Ceramics International*, v. 41, p. 317–324, 01 2015.

STOOKEY, S. Catalyzed crystallization of glass in theory and practice. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 51, 07 1959.

THEOCHAROPOULOS, A.; CHEN, X.; WILSON, R.; HILL, R.; CATTELL, M. Crystallization of high-strength nano-scale leucite glass-ceramics. *Dental Materials*, v. 29, p. 1149–1157, 09 2013.

THIEME, K.; RUESEL, C. Nucleation inhibitors-the effect of small concentrations of Al_2O_3 , La_2O_3 or TiO_2 on nucleation and crystallization of lithium disilicate. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, p. 3969–3979, 12 2014.

WANG, F.; LI, K.; NING, C. Sintering properties of sol–gel derived lithium disilicate glass ceramics. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 87, 08 2018.

WENDLER, M.; BELLI, R.; PETSCHT, A.; MEVEC, D.; HARRER, W.; LUBE, T.; DANZER, R.; LOHBAUER, U. Chairside cad/cam materials. part 2: Flexural strength testing. *Dental Materials*, v. 33, 11 2016.

XIAO, Z. Microstructure and properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ glass-ceramics. *The Open Materials Science Journal*, v. 5, p. 45–50, 05 2011.

YUAN, K.; WANG, F.; GAO, J.; SUN, X.; DENG, Z.; WANG, H.; CHEN, J.-H. Effect of sintering time on the microstructure, flexural strength and translucency of lithium disilicate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 362, p. 7–13, 02 2013.

ZANOTTO, E.; JAMES, P. Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 74, p. 373–394, 11 1985.

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*, v. 402, p. 101–105, 10 2014.

ZHAO, H.; ZHANG, J.; CHEN, H.; LIANG, T.; WEI, M. The effects of La_2O_3 doping on the photosensitivity, crystallization behavior and dielectric properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ photostructurable glass. *Ceramics International*, v. 44, 08 2018.

ZHAO, T.; QIN, Y.; WANG, B.; YANG, J. Improved densification and properties of pressureless-sintered lithium disilicate glass-ceramics. *Materials Science and Engineering A*, v. 620, p. 399–406, 01 2015.

ZHAO, T.; QIN, Y.; ZHANG, P.; WANG, B.; YANG, J. High-performance, reaction sintered lithium disilicate glass-ceramics. *Ceramics International*, v. 40, p. 12449–12457, 09 2014.

ZHENG, X.; GONGJIAN, W.; SONG, L.; HUANG, X. Effects of p2o5 and heat treatment on crystallization and microstructure in lithium disilicate glass ceramics. *Acta Materialia*, v. 56, p. 549–558, 02 2008.