

# CERÂMICA VÍTREA À BASE DE BÁRIO FLUORMICA E FLUORAPATITE NO USO DE RESTAURAÇÕES DENTÁRIAS

*Maia J. M.<sup>1</sup>, Hammond C.<sup>2</sup>, Wood D.<sup>3</sup>, Bubb N.<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande/Departamento de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso, 882 Bodocongó, 58109-970 Campina Grande PB, [jbmneto@yahoo.com.br](mailto:jbmneto@yahoo.com.br)

<sup>2</sup>University of Leeds, Institute for Materials Research, Leeds LS2 9JT, UK. [c.hammond@leeds.ac.uk](mailto:c.hammond@leeds.ac.uk)

<sup>3</sup>University of Leeds, Leeds Dental School, Leeds LS2 9LU, UK. [d.wood@leeds.ac.uk](mailto:d.wood@leeds.ac.uk)

<sup>3</sup>University of Leeds, Leeds Dental School, Leeds LS2 9LU, UK. [n.i.bubb@leeds.ac.uk](mailto:n.i.bubb@leeds.ac.uk)

**Palavras-chave:** Cerâmica vítrea, bário fluormica, fluorapatite.

**Área do Conhecimento:** Biomateriais

**Resumo** - A finalidade desta pesquisa foi desenvolver e caracterizar cerâmicas vítreas trabalháveis a partir de um sistema binário entre bário fluormica (BFM) e fluorapatite (FAP). A motivação principal do estudo é o uso promissor de cerâmicas vítreas em restaurações dentais. Duas composições diferentes de vidro foram produzidas variando a proporção de FAP (10 e 20 mol%). A primeira parte do estudo foi concentrada na produção do vidro, assim, características e temperaturas para tratamentos térmicos foram determinadas pela análise térmica diferencial (ATD), seguida por tratamentos térmicos específicos. A difração de raios-X (DRX) foi usada para elucidar as composições. Na segunda parte do estudo cilindros de vidro foram produzidos e aquecidos até diferentes temperaturas para gerar uma cerâmica vítrea. A DRX também foi utilizada para assegurar a presença de BFM e de FAP na estrutura cerâmica de vidro. A morfologia das amostras foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Concluiu-se que estes materiais se cristalizaram em fases de BFM e de FAP. O tamanho de cristal aumentou consideravelmente quando aquecido até temperaturas mais altas de cristalização.

## Introdução

Cerâmica vítrea é definida como um material sólido produzido a partir de um vidro por um tratamento térmico controlado e definido. A cerâmica vítrea apresenta uma estrutura policristalina formada por uma nucleação e propagação de cristais em diversos pontos situados na estrutura. A principal diferença entre a cerâmica vítrea e o vidro é porque o último tem uma estrutura amorfa[1]. O estágio o mais importante em todo o processo da cerâmica vítrea é a cristalização. Com uma cristalização bem sucedida é possível garantir que o produto apresentará suas melhores propriedades. Este processo é hoje em dia bem compreendido, e a parte essencial dela é dividida em dois estágios, na nucleação do cristal e no crescimento de cristal.

A cerâmica vítrea tem uma larga variedade de propriedades boas tais como a dureza, fina estrutura cristalina, resistência à penetração de umidade e de gás, resistência ao desgaste, resistência à corrosão, resistência mecânica considerável, alta temperatura da deformação, estabilidade térmica, baixa condutividade térmica, inércia química e propriedades elétricas isolantes[2].

Cerâmicas vítreas são usadas como materiais dentários na área de restauração. As vantagens principais são: trabalhabilidade, biocompatibilidade, inércia química, resistência ao rangimento, estética e dureza (esta sendo consideravelmente similar ao dente natural). A trabalhabilidade é um termo relacionado ao comportamento do material quando este deve ser moldado (esculpido) por ferramentas de corte. Uma trabalhabilidade elevada do material será responsável por uma vida mais longa das ferramentas de corte, de um revestimento bom da superfície e uma maior facilidade para obter o resultado final, ou seja, menos energia desperdiçada[3].

Este projeto é uma extensão de uma grande pesquisa que está estudando cerâmica vítrea baseada mica. Os materiais produzidos são supostos para ter boa trabalhabilidade e propriedades próximas as do dente. Durante o tratamento térmico do vidro os cristais de BFM e de FAP cresceram no interior das amostras e então as propriedades foram determinadas. O mercado de cerâmicas vítreas à base de mica é relativamente pequeno. Entretanto pode ser expandido se um material resistente for produzido a baixo custo[4].

## Materiais e Métodos

A pesquisa pode ser dividida em duas partes. A primeira é a preparação do vidro seguido por sua caracterização por ATD e por DRX. A segunda parte é a preparação de uma amostra cilíndrica de cerâmica vítrea a partir do vidro aquecida até temperaturas diferentes e então caracterizada.

*Produção do Vidro:* A composição para cada vidro foi pesado totalizando uma mistura de 500 g. Os materiais usados para produzir os vidros e seus fontes e fabricantes eram:

Tabela 1- Fornecedores para o estoque

<b>SiO<sub>2</sub></b>	TSL Group, Newcastle, UK
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	BDH Laboratory Supplies, UK
<b>MgO</b>	BDH Laboratory Supplies, UK
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	BDH Laboratory Supplies, UK
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	BDH Laboratory Supplies, UK
<b>BaCO<sub>3</sub></b>	BDH Laboratory Supplies, UK
<b>MgF<sub>2</sub></b>	Aldrich-Chemical Co, UK
<b>CaF<sub>2</sub></b>	Fisher Scientific UK Limited.
<b>Mullite</b>	Dyson Precision Ceramics, UK
<b>Crucible</b>	
<b>Alumina</b>	Morgan Matroc Advance
<b>Crucible</b>	Ceramics, UK.
<b>Carbon</b>	Graphite Technologies, UK.
<b>Mould</b>	

O diagrama em Fig. 1 ilustra cada etapa seguida na primeira parte desta pesquisa.

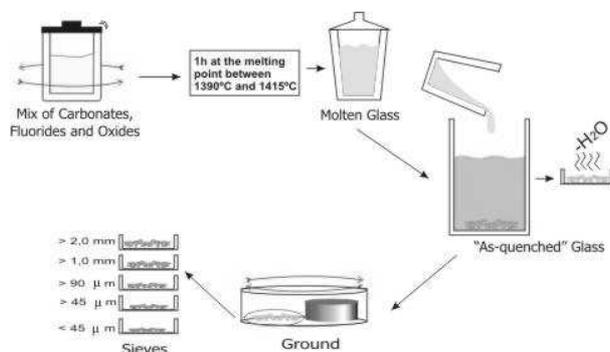


Figura 1: Etapas para produção do vidro.

Todos os componentes de cada amostra foram misturados juntos por 1 hora para que a mistura fosse homogênea. As misturas foram colocadas então em um cadinho de mulita de alta densidade. O cadinho foi tampado para reduzir a perda do peso. Cada cadinho foi posto no forno (forno Pyrotherm) a diferentes temperaturas entre 1390°C e 1415°C por 60 minutos para assegurar a fusão completa de todos os componentes. O vidro fundido era então derramado em um tanque com água fria. Os estilhaços de vidro eram então bombeados uma peneira e secados por 24 horas

na estufa (Marrutt). Em seguida os estilhaços de vidro eram moídos usando um moinho de anéis (Creston Ltd).

Duas novas composições de bário fluorídrico (BFM) e fluorapatite (FAP) foram produzidas nessa etapa.

Tabela 2- Composições produzidas

GLASS	BFM (mol %)	FAP (mol %)
<b>LDIG 121</b>	90	10
<b>LDIG 122</b>	80	20

Após a preparação do vidro, o foco da pesquisa passou a ser o tratamento térmico para estes vidros. É realmente importante saber o comportamento do material com o aumento da temperatura. Conseqüentemente, diferentes granulometrias de vidro foram analisados por ATD seguido por DRX a fim saber que fases de cristal poderiam ser formadas após diferentes tratamentos térmicos. Os resultados desta primeira parte da pesquisa não serão mostrados aqui devido à falta do espaço.

*Produção do Cilindro Vítrea:* O primeiro passo para a produção de uma amostra cilíndrica de cerâmica vítrea é a conformação de um cilindro de vidro. De modo que os cristais possam nuclear e crescer ao longo desse cilindro. O diagrama da Fig. 2 esquematiza essa etapa:

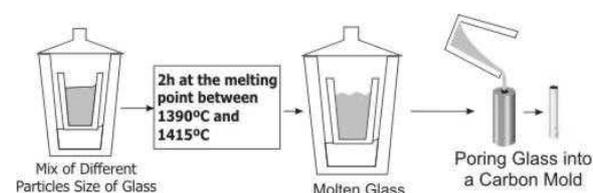


Figura 2: Produção do cilindro vítrea.

Uma mistura com diferentes granulometrias de partículas de vidro foi colocada num cadinho de alumina (aproximadamente 70g). O cadinho de alumina foi posto dentro de um cadinho de mulita e aquecido até a temperatura de fusão completa do vidro. Manteve-se essa temperatura por 2 horas.

Enquanto o vidro era aquecido no forno, um molde da grafite foi colocado num segundo forno (fornos Lenton) e aquecido até uma temperatura 50 °C abaixo da Tg do vidro, ou seja, Tg - 50 °C.

Após 2 horas na temperatura de fusão, o conjunto foi retirado do forno, ao mesmo tempo o molde da grafite foi removido do segundo forno. Imediatamente, o cadinho de alumina foi removido do cadinho do mulita e o vidro derretido foi derramado no molde pré-aquecido de carbono. O molde de carbono com o vidro foi colocado no segundo forno há uma temperatura

50 °C abaixo de T<sub>g</sub> por 60 minutos, e então refrigerado até temperatura ambiente. Uma vez que a temperatura estivesse abaixo de 100 °C o cilindro vítreo era removido do molde do carbono (aproximadamente 14 mm no diâmetro e 50 mm de comprimento).

**Amostra de Cerâmica Vítreo.** A etapa seguinte da pesquisa foi o crescimento dos cristais no cilindro vítreo através de tratamento térmico, obtendo assim uma cerâmica vítreo. Antes de começar o tratamento térmico fez-se necessário investir o cilindro vítreo com um material refratário a base de fosfato (3M Vestra) para assegurar a morfologia da amostra. Fig. 3 está mostrando as etapas:

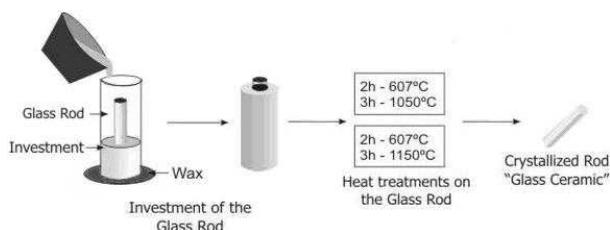


Figura 3: Produção da cerâmica vítreo.

Cada amostra (LDIG 121 e LDIG 122) foi submetida a dois diferentes tratamentos térmicos: da temperatura ambiente até a temperatura de nucleação (~ 607°C) a 10 K/min e aquecido até a temperatura de cristalização (1050°C) a 10 K/min. O outro tratamento térmico seguiu a mesma taxa e temperatura de nucleação, entretanto, a temperatura da cristalização foi aumentada para 1150°C. Os cilindros cristalizados (LDIG 121 e LDIG 122, ambos aquecidos até 1050°C e 1150°C) foram caracterizados por MEV e por DRX. O cilindro vítreo, investido e a cerâmica vítreo, respectivamente, são mostrados na Fig. 4 abaixo:

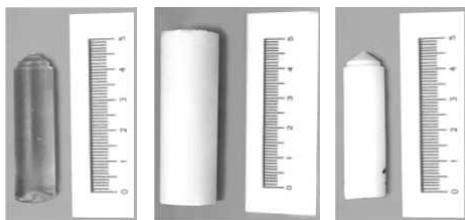


Figura 4: Etapas do vidro à cerâmica vítreo.

## Resultados e Discussões

**Difração de Raios -X:** Os cilindros vítreos (LDIG 121 e LDIG 122) foram obtidos com sucesso livre de cristais e de bolhas. Entretanto, o LDIG 122 mostrou a presença de uma separação de fases amorfas ao longo da amostra. A DRX foi utilizada para confirmar as fases presentes. Os gráficos são mostrados na Fig. 5.

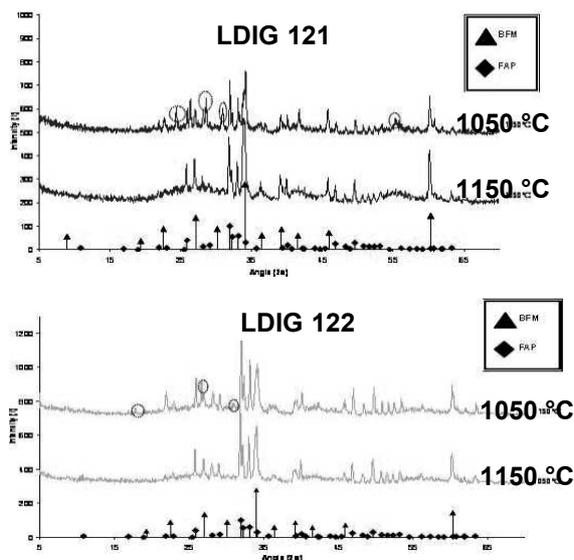


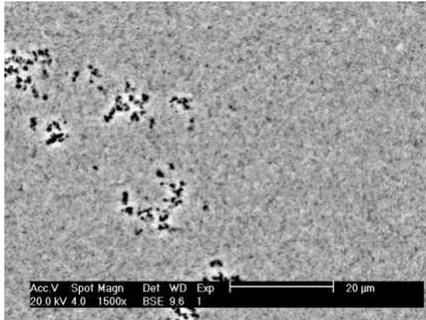
Figura 5: Produção da cerâmica vítreo.

Analisando os traços de DRX é fácil ver que as amostras apresentam fases de BFM e de FAP. Entretanto, é impossível determinar o comportamento mecânico do material apenas analisando o DRX, pois muitos fatores influenciam as propriedades dos materiais, por exemplo, tamanho dos cristais, orientação, relação entre diâmetro e comprimento, distribuição das fases, fases amorfas e interação entre grãos. Nenhum destes parâmetros é mostrado no DRX.

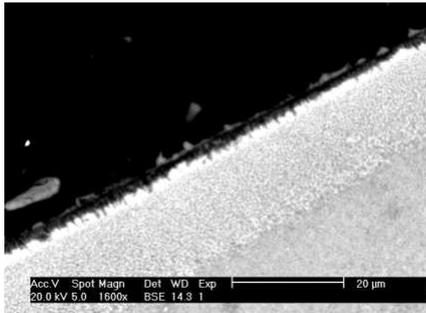
É importante observar o surgimento de alguns picos desconhecidos tanto em LDIG 121 como em LDIG 122 quando aquecidas até 1150°C. É bem provável que em altas temperaturas certas fases começam desaparecer sendo substituídas por outras fases.

### Microscopia Eletrônica de Varredura:

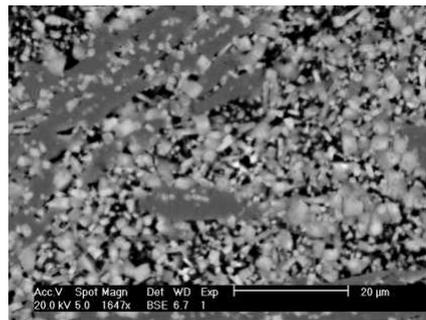
Analisando ambas as micrografias acima é possível ver a diferença de crescimento dos cristais entre 1050°C a 1150°C. Em 1050 °C os cristais são muito pequenos (<1 µm) e são bem distribuídos dentro do volume. Entretanto, quando a amostra é aquecida até 1150 °C o tamanho dos cristais aumenta muito atingindo valores três vezes maiores. Baseado em estudos precedentes, descobriu-se que os cristais brancos nas micrografias são de bário fluormica (BFM), enquanto os cristais cinzentos são de fluorapatite (FAP). Pode-se perceber também que os cristais de FAP aumentam até tamanhos muito elevados a 1150 °C (~ 20 µm do para LDIG 121 e ~10 µm para LDIG 122). Na Fig. 7 as micrografias são expostas:



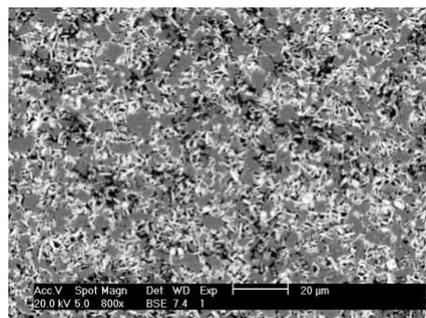
(A) – LDIG 121 (1050°C)



(B) – LDIG 122 (1050°C)



(C) – LDIG 121 (1150°C)



(D) – LDIG 122 (1150°C)

Figura 7: Micrografias superficiais das cerâmicas vítreas

Analisando a Fig. que 7 (B) é possível observar que a amostra cilíndrica reagiu com o material do investimento, o infiltração foi de aproximadamente 17 µm. Este valor pode ser considerado pequeno quando comparado as cerâmicas vítreas comerciais existentes para as aplicações dentais, onde a reação entre a

amostra e o material do investimento resulta em uma camada de 200 µm de desperdício.

### Conclusões

- Duas composições de vidro foram produzidas com sucesso (10 e 20 % de FAP).
- BFM e FAP cristalizaram a partir dessa composição.
- Os parâmetros térmicos básicos foram determinados para cada amostra.
- O DRX nas amostras de cerâmica vítrea mostrou que surgiam fases desconhecidas quando a temperatura cristalização era elevada até 1150°C
- A MEV realizada nas amostras aquecidas até 1050°C mostra a presença de cristais muito pequenos (<1µm). Previamente foi provado que quanto menores os cristais menor a trabalhabilidade. As amostras aquecidas até 1150°C mostram claramente a presença de cristais maiores de ambas as fases.
- A relação diâmetro/comprimento de ambas as amostras aquecidas até 1050°C é 1:1. Para as amostras aquecidas até 1150°C os valores são: 1:3 para LDIG 121 e 1:6 para LDIG 122.
- Ambas as amostras de LDIG 121 apresentaram menos trabalhabilidade que LDIG 122. Entretanto, nenhum teste mecânico exato foi feito nas amostras.
- Estes materiais podem ser apropriados para a aplicação dental. Entretanto, um trabalho mais aprofundado deve ser executado para melhorar a trabalhabilidade e aproximar as suas propriedades com as do dente.

### Referências

- [1] McMillan, P. W. (1979), Glass Ceramics, 2<sup>nd</sup> Ed.,
- [2] Bednarik, J. F. and Richter, P. W. (1986), A Machinable Glass Ceramic Based on a Crystalline Phase Other Than Fluorophlogopite, Glass Technology, 27, 2, 60-68. Academic Press, London.
- [3] Vonnegut, B. (1948), Jornal of Colloid and Interface Science, 3, 563.
- [4] Uno, T., K, T., Nakjima, K. (1991), High Strenght Mica Containing Glass-Ceramics, Jornal of the American Ceramic Society, 1991.