

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS**

RAFAELY DE FÁTIMA PEREK

PROPRIEDADES MECÂNICAS DA BIOVITROCERÂMICA BIOSILICATO

**PONTA GROSSA
2025**

RAFAELY DE FÁTIMA PEREK

PROPRIEDADES MECÂNICAS DA BIOVITROCERÂMICA BIOSILICATO

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação
em Ciências – Área de Concentração: Física –
Universidade Estadual de Ponta Grossa como requisito
parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena

**PONTA GROSSA
2025**

P436 Perek, Rafaely de Fátima
 Propriedades mecânicas da biovitrocerâmica biosilicato / Rafaely de Fátima
 Perek. Ponta Grossa, 2025.
 112 f.

 Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de Concentração: Física),
 Universidade Estadual de Ponta Grossa.

 Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena.

 1. Vidros. 2. Vitrocerâmica. 3. Biosilicato. 4. Biomateriais. 5. Tenacidade à
 fratura. I. Serbena, Francisco Carlos. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Física. III.T.

CDD: 620.11

TERMO DE APROVAÇÃO

RAFAELY DE FATIMA PEREK

PROPRIEDADES MECÂNICAS DA BIOVITROCERÂMICA BIOSILICATO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Ciências, Área de Concentração: Física dos Materiais, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador -

Documento assinado digitalmente
 FRANCISCO CARLOS SERBENA
Data: 29/10/2025 17:00:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Francisco Carlos Serbena – UEPG/PG – Titular
/Presidente

Documento assinado digitalmente
 GELSON BISCAIA DE SOUZA
Data: 30/10/2025 13:34:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Gelson Biscaia de Souza – UEPG/PG – Titular

Documento assinado digitalmente
 SIMONE DO ROCIO FERRAZ SABINO
Data: 31/10/2025 10:39:41-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Simone do Rocio Ferraz Sabino – UTFPR/PG –
Titular

Ponta Grossa, 29 de outubro de 2025

Dedico este trabalho aos meus pais, que, com seu amor, sacrifícios, atenção e compreensão, não só me ouviram, incentivaram e apoiaram, mas foram os alicerces que tornaram este sonho realidade. Esta conquista é um reflexo da sua sabedoria.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter tornado possível chegar até aqui e pela força em todos os momentos difíceis;

À minha família, sempre presente em todos os momentos e apoio incondicional;

Ao Luciano Negrello por todo amor, carinho e conhecimento compartilhados ao longo dessa caminhada e participação em todos os momentos.

Ao Prof. Dr Francisco Serbena, meu orientador, pelas valiosas contribuições, pelas orientações, por todo ensinamento científico, direcionamento, as oportunidades que me proporcionou, aprendizagem adquirido com este trabalho, confiança e muita paciência;

Ao Prof. Dr. Edgar D. Zanotto e ao Prof Dr. Oscar Peitl pelas contribuições para este trabalho e pela disponibilização do LaMaV para preparação dos vidros;

Ao técnico “Zé” do LaMaV- UFSCar pela ajuda na fabricação dos vidros;

À Dr^a Simone Sabino pela amizade, por todo conhecimento compartilhado e apoio na atividade realizada no Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMa) da UTFPR;

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG, pela disponibilização do dilatômetro e do laboratório de microscopia óptica.

A todos os amigos e colegas do grupo de pesquisa GPMS pela ajuda e bons momentos de descontração que tornaram a permanência no laboratório mais divertida;

A Gabriela Kobelnik Martins, pelo companheirismo, pelas risadas compartilhadas, bons momentos e todo auxílio;

A Fernanda Rodrigues pelos momentos de descontração no laboratório durante o polimento das amostras;

À Dr. Iolanda Cristina Justus Dechandt por todo conhecimento compartilhado;

À Universidade Federal de Alfenas- MG pelas análises de DSC;

Ao C-LABMU pela disponibilização de toda estrutura para a realização das diversas medidas e utilização de equipamentos;

Ao pessoal do Observatório Astronômico da UEPG pelo conhecimento compartilhado;

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela oportunidade e estrutura cedida para pesquisa;

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Por fim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão dessa pesquisa.

A todos, muito obrigada.

“Não importa o que aconteça, continue a nadar.”
(WALTERS, GRAHAM, **PROCURANDO O NEMO**, 2003)

RESUMO

O vidro Biosilicato ($1.5\text{Na}_2\text{O}-1.5\text{CaO}-3\text{SiO}_2 + 4\text{wt}\% \text{P}_2\text{O}_5$) é um material bioativo capaz de interagir com tecidos biológicos. Projetado para ser compatível tanto com tecidos moles, como a cartilagem, quanto com tecidos duros, como os ossos, esse material apresenta propriedades mecânicas semelhantes às do tecido ósseo humano. A combinação de alta bioatividade e boas propriedades mecânicas representa um dos grandes desafios no campo de biomateriais. A vitrocerâmica de Biosilicato foi desenvolvida precisamente para superar esse obstáculo. Neste contexto, compreender a correlação entre a microestrutura do material e suas propriedades mecânicas é fundamental para o projeto de biovitrocerâmicas com desempenho otimizado. Esta pesquisa teve como objetivo caracterizar sistematicamente as propriedades mecânicas dessa vitrocerâmica, variando de forma independente duas características microestruturais: o tamanho dos cristais e a fração de volume cristalino. O diâmetro médio dos cristais foi de 15 e 45 μm , enquanto a fração de volume cristalizado foi controlada de 0% (vidro totalmente amorfo) a 100%. A análise por difração de raios X e refinamento de Rietveld identificou duas fases cristalinas da combeita uma sendo de alta temperatura e outra de baixa temperatura. Os resultados mecânicos demonstraram que a dureza Vickers diminuiu com o aumento da fração cristalina. Em contrapartida, a tenacidade à fratura por indentação (K_C) aumentou significativamente, passando de $0,37 \pm 0,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para $0,72 \pm 0,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (cristais de 15 μm) e $0,78 \pm 0,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (cristais de 45 μm), mostrando também um aumento com o tamanho dos cristais. A resistência mecânica, medida pela técnica de esfera-sobre-três-esferas (B3B), apresentou valores de $140 \pm 20 \text{ MPa}$ para o vidro amorfo, $120 \pm 10 \text{ MPa}$ para a vitrocerâmica 100% cristalizada com cristais de 15 μm e $150 \pm 30 \text{ MPa}$ para a vitrocerâmica 100% cristalizada com cristais de 45 μm . Estes resultados indicam uma resistência menor para baixas frações cristalinas, que é subsequentemente recuperada e superada com o aumento do tamanho de cristal e da fração cristalina. A variação na tenacidade à fratura (K_{Ic}) em função da fração de volume cristalizado seguiu um comportamento semelhante ao K_C para vitrocerâmicas com diferentes tamanhos de cristal. Para o vidro, K_{Ic} foi de $0,65 \pm 0,07 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para o vidro, aumentando para a fração cristalizada de 20% e permanecendo constante com o aumento da cristalização, atingindo valores de $0,7 \pm 0,2$ e $0,8 \pm 0,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para as vitrocerâmicas totalmente cristalizadas de 15 e 45 μm , respectivamente. A perfilometria ótica das superfícies fraturadas revelou uma maior rugosidade com o aumento da fração cristalina e tamanho de cristal. A fase cristalina contribui fortemente para esse aumento. O aumento da tenacidade a fratura se deve à torção e inclinação da trinca. Os dados obtidos revelam que a microestrutura, especificamente o tamanho dos cristais e a fração de volume cristalino, exerce uma influência positiva nas propriedades mecânicas do Biosilicato. Estes resultados fornecem conhecimentos valiosos para o projeto e a fabricação de novas biovitrocerâmicas simultaneamente resistentes e tenazes, direcionando aplicações biomédicas mais eficientes e duráveis.

Palavras-chave: Vidros, Vitrocerâmica, Biosilicato, Biomateriais, Microestrutura, Tenacidade à fratura, Resistência a flexão.

ABSTRACT

Biosilicate® glass ($1.5\text{Na}_2\text{O}-1.5\text{CaO}-3\text{SiO}_2 + 4\text{wt}\% \text{P}_2\text{O}_5$) is a bioactive material capable of interacting with biological tissues. Designed to be compatible with both soft tissues, such as cartilage, and hard tissues, such as bone, this material exhibits mechanical properties similar to those of human bone. The combination of high bioactivity and good mechanical properties represents one of the major challenges in the field of biomaterials. The Biosilicate® glass-ceramic was developed precisely to overcome this obstacle. In this context, understanding the correlation between the material's microstructure and its mechanical properties is fundamental for designing bioceramics with optimized performance. This research aimed to systematically characterize the mechanical properties of this glass-ceramic by independently varying two microstructural features: crystal size and crystalline volume fraction. The average crystal diameter was set at $15\text{ }\mu\text{m}$ and $45\text{ }\mu\text{m}$, while the crystallized volume fraction was controlled from 0% (fully amorphous glass) to 100%. X-ray diffraction and Rietveld refinement identified two crystalline phases of combeite: one high-temperature and one low-temperature phase. The mechanical results demonstrated that Vickers hardness decreased with an increasing crystalline fraction. In contrast, indentation fracture toughness (K_{IC}) increased significantly, rising from $0.37 \pm 0.10\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ to $0.72 \pm 0.10\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ($15\text{ }\mu\text{m}$ crystals) and $0.78 \pm 0.1\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ($45\text{ }\mu\text{m}$ crystals), also showing an increase with crystal size. Mechanical strength, measured by the ball-on-three-balls (B3B) technique, yielded values of $140 \pm 20\text{ MPa}$ for the amorphous glass, $120 \pm 10\text{ MPa}$ for the 100% crystallized glass-ceramic with $15\text{ }\mu\text{m}$ crystals, and $120 \pm 10\text{ MPa}$ for the 100% crystallized glass-ceramic with $45\text{ }\mu\text{m}$ crystals. These results indicate lower strength for low crystalline fractions, which is subsequently recovered and surpassed with an increase in both crystal size and crystalline fraction. The variation in fracture toughness (K_{IC}) as a function of the crystallized volume fraction followed a similar trend to K_{C} for glass-ceramics with different crystal sizes. For the glass, K_{IC} was $0.65 \pm 0.07\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, increasing for the 20% crystallized fraction and remaining constant with further crystallization, reaching values of $0.7 \pm 0.02\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ and $0.8 \pm 0.1\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ for the fully crystallized glass-ceramics with $15\text{ }\mu\text{m}$ and $45\text{ }\mu\text{m}$, respectively. Optical profilometry of the fractured surfaces revealed greater roughness with increasing crystalline fraction and crystal size. The crystalline phase contributes strongly to this increase. The increase in fracture toughness is attributed to crack twist and tilt. The obtained data reveal that the microstructure, specifically the crystal size and crystalline volume fraction, exerts a positive influence on the mechanical properties of Biosilicate®. These results provide valuable knowledge for the design and fabrication of new glass-ceramics that are simultaneously strong and tough, guiding the development of more efficient and durable biomedical applications.

Keywords: Glasses, Glass-ceramics, Biosilicate®, Biomaterials, Microstructure, Fracture toughness, Flexural strength.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação das cerâmicas como biomateriais.	21
Figura 2 - Mecanismo de degradação de implantes de fosfato de cálcio.	22
Figura 3: Representação bidimensional da estrutura de dióxido de silício (a) cristalino (b) amorfo.....	29
Figura 4 - Esquema de entalpia versus temperatura para uma substância formadora de vidro que mostra quatro estados distintos: líquido (L), líquido super-resfriado (LSR), vidro (V) e cristal (C). T _g = temperatura de transição vítrea e T _f = ponto de fusão.....	32
Figura 5 - Dependência de número de cristais com o tempo de tratamento térmico do vidro 2N1C3S em 450 °C, a linha pontilhada representa a extrapolação do regime estacionário, e sua interceptação com o eixo X define o tempo de indução (t _{ind}).	37
Figura 6 - Variação da taxa de nucleação (I) que é o número de núcleos formados em uma unidade por volume de tempo e da taxa de crescimento (u) de núcleos em função da temperatura.	38
Figura 7 - Diagrama ternário do sistema Na ₂ O-CaO-SiO ₂ que Larry Hench utilizou para compor o vidro 45S5®.	40
Figura 8 - Esquema simplificado dos cinco estágios à interação química dos vidros bioativos.	42
Figura 9 - Sequência de reações interfaciais envolvidas na formação da ligação entre o osso e um vidro bioativo.	43
Figura 10 - Representação esquemática da impressão Vickers para a medida de dureza na superfície da amostra.	47
Figura 11 - Morfologias de trincas: (a) trinca cônica; (b) trinca radial; (c) trinca mediana; (d) trinca semicircular; (e) trinca lateral.....	48

Figura 12 - Os três modos de deslocamento da superfície de uma trinca. (a) Modo I, modo de abertura ou de tração; (b) Modo II, modo de deslizamento; e (c) Modo III, modo de rasgamento.....	49
Figura 13 - Indentação em vidro em vitrocerâmica Biosilicato com 20% de fração cristaliza e 45 μm o tamanho de cristal. A medida do comprimento das trincas é dada por $2c$ e a medida da impressão por $2a$	51
Figura 14 - Comparação da geometria de trincas Palmqvist e semicirculares geradas por um indentador Vickers, vistas em uma seção transversal.....	52
Figura 15 - Correlação de tenacidade à fratura normalizada pelo parâmetro de dureza e comprimento relativo das trincas Palmqvist e mediana l/a e c/a	53
Figura 16 - Esquema do aparato do DSC.	56
Figura 17 - Esquema de um forno elétrico utilizado nos processos de tratamentos térmico. .	58
Figura 18- Difração de raios X por planos de átomos.	61
Figura 19- a) MO da superfície da amostra atacada e b) imagem da superfície tratada pelo ImageJ ®.....	63
Figura 20- Impressões residuais para diferentes geometrias de pontas piramidais.	64
Figura 21- Microscopia óptica do biosilicato, após indentação Vickers, com deslocamento entre trincas de 300 μm	65
Figura 22 – Representação esquemática da configuração experimental do teste esfera sobre três esferas a) antes e b) após a remoção do bloco para abaixar o guia.....	67
Figura 23 - a) Esquema de carregamento B3B; b) Aparato utilizado para o ensaio de B3B com esferas de metal cromo antes da pré-carga; c) Aparato após a pré-carga; c) Amostra após o ensaio.	68
Figura 24 – Representação esquemática do aparato de flexão-em-quatro pontos.....	69

Figura 25- a) Série de indentações Vickers, vista superior da superfície indentada e b) representação esquemática de indentações ao longo da superfície da amostra.	71
Figura 26 - a) Esquema do aparato de flexão-em-quatro pontos com as partes internas. b) Sistema de ensaios de flexão-em-quatro pontos.....	71
Figura 27 - MO da vista da trinca gerada após a ruptura da amostra de Biosilicato, com taxa de deslocamento de 500 $\mu\text{m}/\text{min}$, com indentação Vickers.	72
Figura 28 - Representação esquemática de uma placa com superfície com defeito submetida a cargas, a) Tensão e b) flexão.	72
Figura 29 - Curvas de DSC obtidas para o vidro de biosilicato a) cilíndrica e b) retangular...	76
Figura 30 - Microscopia óptica das amostras de Biosilicato com diferentes tamanhos de cristal a) $15 \pm 0,3 \mu\text{m}$ e b) $45 \pm 1 \mu\text{m}$	78
Figura 31- MO das frações cristalinas com cristal de 15 μm a) $4,8 \pm 1 \%$, b) $10 \pm 0,1 \%$, c) $20 \pm 2 \%$, d) $41 \pm 0,3\%$, e) $60 \pm 0,3 \%$, f) $78 \pm 1 \%$ e g) $98 \pm 1\%$	79
Figura 32 - MO das frações cristalinas com cristal de 45 μm a) $5 \pm 1 \%$, b) $10 \pm 2 \%$, c) $17 \pm 2,2\%$, d) $39 \pm 0,6 \%$, e) $59 \pm 0,4\%$, f) $82 \pm 1\%$ e g) $97 \pm 1 \%$	80
Figura 33 - DRX de amostras cilíndricas de biosilicato variando a fração cristalina em a) 15 μm e b) 45 μm	82
Figura 34 - Cálculo dos parâmetros estruturais realizado em uma amostra cilíndrica de biosilicato com fração cristalina 100% com 15 μm , através do método de Rietveld.....	83
Figura 35 - Diagrama de fase da junção pseudobinária $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – Na_2O – SiO_2 no sistema ternário de silicato de sódio e cálcio. As notações 1:2:3 ss e 2:1:3 ss denotam as soluções sólidas $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ e $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, respectivamente, e L é um líquido.	84
Figura 36 - Taxa de dilatação térmica obtida para as amostras de vidro e totalmente cristalizadas de 15 μm e 45 μm	86

Figura 37 - Dureza Vickers (HV) de vitrocerâmicas de biosilicato em função da fração cristalina a) resultados experimentais e b) resultados obtidos por Peitl <i>et al.</i> , (2012).	88
Figura 38 - MO das trincas geradas por indentação Vickers com carga de 10N em: a) vidro, b) 20%, c) 40% e d) 100% para tamanho médio de cristais de 45 μm	89
Figura 39 - Tenacidade à fratura por indentação das amostras de Biosilicato em função da fração cristalina e a) resultados experimentais e b) resultados obtidos por Peitl <i>et al.</i> , (2012).	90
Figura 40 - a) resistência à flexão biaxial (B3B) de vitrocerâmicas de biosilicato em função da fração cristalina e b) resistência à flexão reportada por Peitl <i>et al.</i> , (2012).....	91
Figura 41 - MO das superfícies da fratura das amostras para: a) vidro de biosilicato, b) 20% - 15 μm , c) 40% - 15 μm , c) 100% - 15 μm , d) 20% - 45 μm , e) 40% - 45 μm e f) 100% - 45 μm	93
Figura 42- Tenacidade à fratura em função da fração cristalina.	94
Figura 43 - Perfil da superfície de amostras de Biosilicato. a) vista superior, b) vista em perspectiva do vidro; c) vista superior d) vista em perspectiva com 20% e cristal de 45 μm ; e) vista superior f) vista em perspectiva com 40% e cristal de 45 μm ; g) vista superior h) vista em perspectiva com 100% e cristal de 45 μm	96
Figura 44 - Perfis de fratura representativos para as diferentes frações cristalinas e tamanho de cristal de a) 15 μm e b) 45 μm	97
Figura 45 - Distribuição dos ângulos de deflexão da trinca obtidos para as superfícies de fratura para diferentes frações cristalinas e cristais de a) 15 μm e b) 45 μm	97
Figura 46 - Contagem cumulativa dos ângulos de deflexão para vitrocerâmicas com diferentes frações cristalinas e tamanhos de cristais a) 15 μm e b) 45 μm	97
Figura 47 - Contribuição da deflexão da trinca para a tenacidade à fratura. Tenacidade à fratura experimental calculada usando a equação 33. A tenacidade à fratura experimental calculada a partir da distribuição experimental do ângulo de deflexão da trinca são plotadas como símbolo e curva tracejadas, respectivamente.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Índice de bioatividade: taxa na qual mais de 50% da interface adere ao tecido do hospedeiro e algumas propriedades de biocerâmicas que são utilizadas em procedimentos clínicos em comparação com o Biosilicato.	27
Tabela 2 - Propriedades mecânicas de alguns materiais bioativos e do osso cortical.	34
Tabela 3 - Temperaturas de tratamentos térmicos realizado para produzir diferentes tamanhos e microestruturas.....	57
Tabela 4 - Porcentagem atômica obtida através do EDS para vidros de biosilicato. Todas as composições em % atômica.....	75
Tabela 5 - Temperaturas de T_g e T_x dos vidros de biosilicato obtidos através do DSC.....	76
Tabela 6 - Tamanho médios dos cristais 15 e 45 μm (diâmetro) e tempos de nucleação e crescimento nas respectivas temperaturas (I e u) para amostras cilíndricas.....	77
Tabela 7 - Tamanho médio dos cristais 15 e 45 μm (diâmetro) e tempos de nucleação e crescimento nas respectivas temperaturas para amostras retangulares.	77
Tabela 8 - Apresenta os dados de refinamento Rietveld da amostra 100% cristalizada com cristais do tamanho de 15 μm	84
Tabela 9 - Densidade (ρ) do vidro e vitrocerâmicas de biosilicato, referentes às frações volumétricas.	85

LISTA DE SIGLAS

°C	Graus Celsius
Å	Angstrom
ν	Coefficiente de Poisson
ρ	Densidade
ρ_L	Densidade do líquido
σ	Tensão aplicada
a	raio da amostra
A	Área da impressão
Ag	Prata
ASTM	American Society for Testing and Materials
B	Largura da amostra
B3B	Esfera-sobre-três esferas
C	Comprimento das trincas
Ca	Cálcio
CaO	Óxido de Cálcio
C-labmu	Complexo de Laboratório Multiusuário
D ²	Comprimento das diagonais
Defis	Departamento de Física
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EMSR	Empresa Mineradora Santa Rosa
f (%)	Fração cristalina
h	Comprimento da amostra
HA	Hidroxiapatita
HCA	Hidroxicarbonato de apatita
HCl	Ácido clorídrico
HF	Ácido fluorídrico
HK	Dureza Knopp
HV	Dureza Vickers
I	Taxa de nucleação
I _B	Índice de bioatividade

ISO	International Organization for Standardization
I(T)	Nucleação de cristais
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
K	Fator intensidade de tensão
K _C	Tenacidade à fratura
K _{IC}	Tenacidade à fratura em deformação plana
LaMaV	Laboratório de Materiais Vítreos
LRS	Líquido super-resfriados
m	Massa
m _c	Massa do corpo seco
m _s	Massa do corpo suspensa em meio líquido
Mesh	Número de abertura por polegada
MO	Microscopia Óptica
N	Newton (unidade)
Na	Sódio
Na ₂ O	Óxido de Sódio
P	Carga aplicada
Pa	Pascal
PE	Polietileno
PGA	Ácido poliglicólico
PLLA	Ácido poli-l-lático
PMMA	Polimetilmetacrilato
P ₂ O ₅	Pentóxido de Fósforo
SiO ₂	Sílica (Óxido de silício)
T _f	Temperatura de fusão
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _{máx}	Temperatura máxima
T _p	Temperatura do pico de cristalização
T _x	Temperatura de início do pico de cristalização
u(T)	Crescimento de cristais
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
Y	Constante adimensional

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVOS.....	20
2	BIOMATERIAIS.....	21
2.1	BIOMATERIAIS DE PRIMEIRA GERAÇÃO.....	23
2.2	BIOMATERIAIS DE SEGUNDA GERAÇÃO	24
2.3	BIOMATERIAIS DE TERCEIRA GERAÇÃO	24
2.4	BIOSILICATO	25
3	MATERIAIS VÍTREOS E VITROCERÂMICOS	28
3.1	MATERIAIS AMORFOS E CRISTALINOS.....	28
3.2	VIDROS	29
3.3	TRANSIÇÃO VÍTREA	31
3.4	MATERIAIS VITROCERÂMICOS.....	33
3.5	MECANISMOS DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO.....	35
3.5.1	Nucleação	36
3.5.2	Crescimento de cristais	37
3.6	BIOVIDRO	38
3.6.1	Composições.....	40
3.6.2	Cascata de Reações dos Biovidros	41
3.6.2.1	Mecanismo de Reação dos Biovidros.....	41
3.6.2.2	Mecanismo de Interação Celular.....	42
3.6.2.3	Ligação com Tecidos Moles.....	44
3.6.2.4	Aplicações.....	44
4	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS MATERIAIS VITROCERÂMICOS ..	46
4.1	DUREZA.....	46
4.1.1	Tipos e Características das Trincas	47
4.1.2	Modos de propagação de trincas.....	49
4.1.3	Tenacidade à fratura por indentação	51
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
5.1	OBTENÇÃO DO VIDRO	55
5.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	55
5.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	55
5.2.2	Cristalização das Amostras	57

5.2.3	Densidade	59
5.2.4	Dilatometria	59
5.2.5	Difração de Raios X (DRX)	60
5.2.6	Técnicas de Microscopia	62
5.2.6.1	Microscopia Óptica (MO).....	62
5.2.6.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva.....	63
5.3	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	64
5.3.1	Dureza Vickers	64
5.3.2	Tenacidade à Fratura por Indentação.....	66
5.3.3	Resistência à flexão biaxial – Esfera-sobre-três-esferas (B3B)	66
5.3.4	Tenacidade à fratura – Flexão-em-quatro pontos.....	69
5.4	PERFILOMETRIA ÓPTICA	74
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
6.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	75
6.2	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL.....	75
6.3	MEDIDAS DE FRAÇÃO CRISTALINA	76
6.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	80
6.5	DENSIDADE	85
6.6	DILATOMETRIA.....	85
6.7	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	87
6.7.1	Dureza Vickers	87
6.7.2	Tenacidade à Fratura por Indentação.....	88
6.7.3	Resistência a Flexão Biaxial – Esfera-sobre-três esferas	90
6.7.4	Tenacidade à Fratura Pela Técnica De Flexão-em-Quatro Pontos	92
6.7.5	Topografia das Superfícies de Fratura.....	95
7	CONCLUSÕES	102
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	103
	REFERÊNCIAS	104

1 INTRODUÇÃO

Considera-se um material bioativo todo aquele que provoca uma resposta biológica entre o enxerto e o tecido ósseo, que irá resultar em uma ligação entre eles (Kokubo *et al.*, 2003). Durante anos vem ocorrendo uma evolução na área das cerâmicas para utilizá-las como substituição e regeneração de tecidos, tentando melhorar a qualidade de vida. Essa evolução foi obtida através de desenvolvimento de componentes e materiais especialmente projetados para reconstruir e reparar partes do corpo que passaram por algum trauma ou desgaste, esses materiais vêm sendo estudados por conta da sua alta biocompatibilidade e de suas propriedades osteocondutivas (Souza, 2015).

Atualmente, existe uma diversidade de materiais vítreos ou cerâmicos bioativos ou biocompatíveis, como por exemplo as cerâmicas odontológicas, enxertos ósseos granulados ou em forma de *scaffolds*¹ para substituição óssea (Souza, 2015).

As aplicações clínicas incluem a reparação de tecidos moles e tecidos duros tais como ossos, articulações e dentes (Souza, 2015). Cerca de 60% dos implantes ósseos que estão disponíveis no mercado envolvem cerâmicas, incluindo o vidro. Os vidros bioativos e as vitrocerâmicas apresentam a característica de formar uma camada biológica que se liga entre ao osso (Cormack; Tilocca, 2012). Estes vidros fazem parte de uma classe de biomateriais nos quais são baseados em compostos vítreos de silicatos (Cerruti *et al.*, 2005), e que possuem excelentes propriedades osteoindutoras e bioativas (Souza, 2015).

O estudo de cerâmicas bioativas teve início no final da década de 60 com o desenvolvimento de alguns vidros silicatos (Siqueira; Zanotto, 2011). Larry Hench foi o pioneiro em criar o biovidro na Universidade da Flórida entre 1969 e 1971. A grande motivação foi uma conversa com um coronel do exército americano que retornava da guerra do Vietnã, onde ele perguntou a Hench se seria possível desenvolver enxertos ósseos que pudessem se adaptar ao corpo humano (Hench, 1991). Naquela época os únicos materiais de implantes eram os metais e polímeros que eram materiais bioinertes, onde eles desenvolviam uma encapsulação fibrosa após ser implantado, ao invés de formar uma interface estável ou se ligar ao tecido ósseo (Hench, 1991). Hench consultou dois doutores em ortopedia, Ted Grenlee e Bill Alen; onde decidiram participar na criação desse biomaterial (Dechandt, 2015).

¹ *Scaffold* – na área de engenharia de tecidos, o scaffold é definido como uma estrutura porosa que serve como substrato e guia para a regeneração dos tecidos corpóreos ou ósseos.

Os vidros bioativos apresentam o mais alto nível de bioatividade entre os materiais conhecidos, superando até mesmo as cerâmicas bioativas. Esta propriedade se traduz em sua capacidade de reagir com tecidos vivos a uma taxa significativamente elevada. Contudo, os vidros bioativos apresentam desvantagens, como baixa resistência mecânica e tenacidade à fratura (Crovace, 2009).

Para contornar essa limitação de competência mecânica, um grupo de pesquisa no LaMaV desenvolveu uma vitrocerâmica do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, denominada Biosilicato®. Este material combina propriedades mecânicas comparáveis às das cerâmicas com alta bioatividade. Devido a essas características, o Biosilicato® constitui um candidato promissor e desafiador para aplicações em engenharia tecidual, particularmente na fabricação de *scaffolds* para estimular a regeneração óssea e fornecer suporte ao tecido ósseo neoformado. Até o momento, a aplicação clínica deste material tem sido restrita ao tratamento da hipersensibilidade dentinária (Crovace, 2009).

Há uma escassez de estudos sobre as propriedades mecânicas de vitrocerâmicas bioativas em geral, e em particular para esta família de materiais altamente bioativos. Diversos artigos compararam o comportamento mecânico dos vidros precursores com o de vitrocerâmicas (quase) totalmente cristalizadas, mas negligenciaram a investigação de materiais parcialmente cristalizados com microestruturas variadas. Outros estudos compararam o comportamento mecânico de vitrocerâmicas com diferentes tamanhos de cristais para uma porcentagem fixa de fase cristalina, enquanto alguns desprezaram o efeito da fração volumétrica cristalina, porém ignoraram a influência do tamanho de cristal (Crovace, 2009).

Neste trabalho, investigamos de forma independente dois parâmetros microestruturais fundamentais que regem o comportamento mecânico do material: a fração volumétrica cristalina (mantendo-se o tamanho de cristal constante) e o tamanho de cristal (mantendo-se a fração volumétrica cristalina constante). O objetivo é desenvolver uma vitrocerâmica bioativa otimizada que combine propriedades mecânicas superiores, incluindo alta resistência e tenacidade à fratura, com um nível de bioatividade comparável ao do Biovidro® 45S5.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral é a produção de vitrocerâmicas de Biosilicato na composição $1.5\text{Na}_2\text{O} - 1.5\text{CaO} - 3\text{SiO}_2 + 4\text{P}_2\text{O}_5$ (% em peso) e avaliar suas propriedades mecânicas em função do tamanho de cristal e da fração cristalina.

Os objetivos específicos apresentados são:

- Produzir amostras de vidro de Biosilicato e caracterizar suas propriedades estruturais, mecânicas e suas morfologias;
- Produzir amostras de vitrocerâmicas de Biosilicato, variando a fração cristalina e com tamanho de cristal constante, e caracterizar suas propriedades mecânicas em função de sua microestrutura;
- Comparar as características mecânicas da vitrocerâmicas e do vidro de Biosilicato;
- Evidenciar os fatores determinantes para a resistência mecânica em materiais vitrocerâmicos.

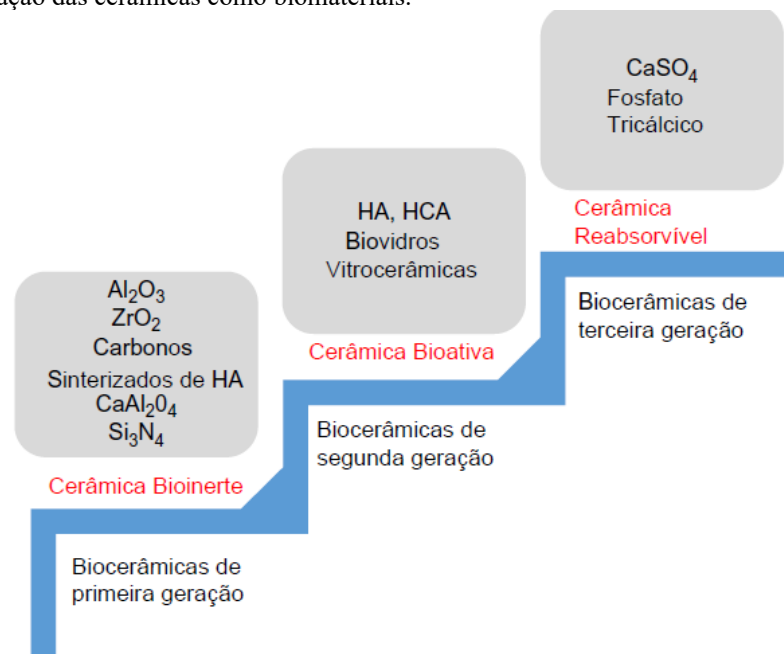
2 BIOMATERIAIS

Os biomateriais cerâmicos são compostos inorgânicos não metálicos que apresentam uma maior resistência mecânica e excelente resposta biológica, o que os torna apropriados para a engenharia de tecidos e biomateriais regenerativos. Os biomateriais mais comuns que são utilizados para aplicações biomédicas são: silicatos, óxidos metálicos, carbonetos, sulfetos, selenetos e estruturas de carbono, como por exemplo grafite e diamante (Thomas *et al.*, 2018).

Os biomateriais podem ser classificados conforme o tipo de interação que apresentam com os tecidos vivos. Nenhum material que é implantado em tecidos vivos é inerte e todos devem apresentar algum tipo de resposta do tecido em sua superfície (Crovace, 2009). A classificação do material cerâmico bioativo é mostrada na Figura 1. Desse modo, os biomateriais cerâmicos podem ser classificados de em três categorias:

- Cerâmica reabsorvível.
- Cerâmica biorreativa ou bioativa.
- Cerâmica bioinerte

Figura 1 - Classificação das cerâmicas como biomateriais.

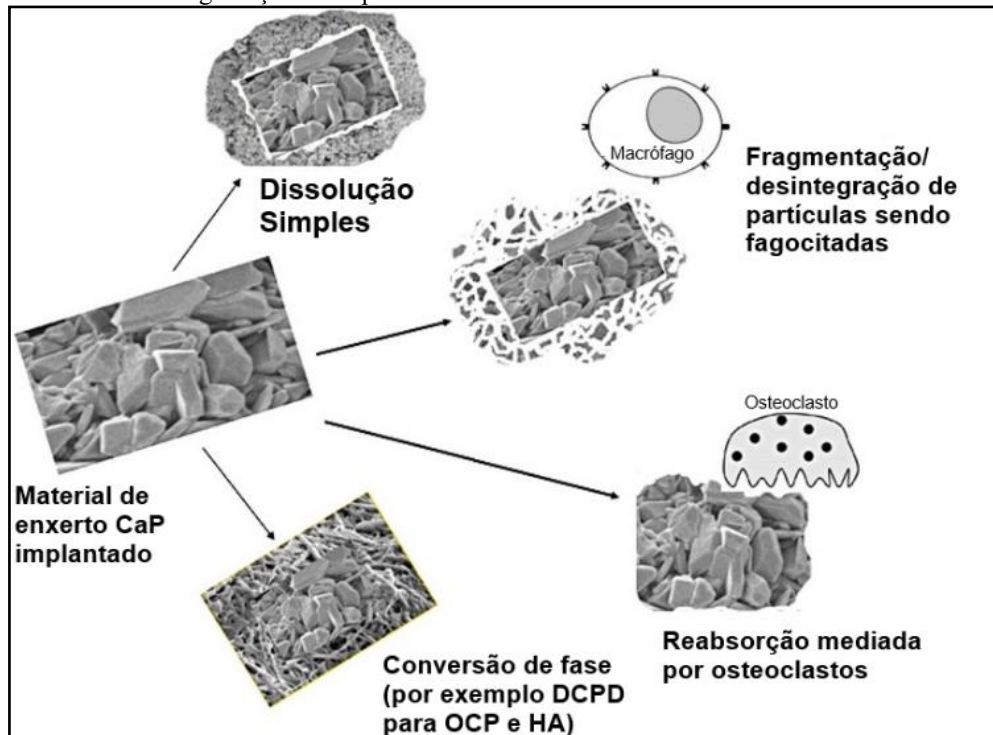


Fonte: Adaptado de (Thomas *et al.*, 2018).

Cerâmica reabsorvível: As cerâmicas reabsorvíveis são os materiais quimicamente a serem decompostos, seja em fragmentos de partículas ou em espécies químicas inorgânicas por meio fisiológico, e as suas reações biológicas/bioquímicas no corpo são degradadas e

reabsorvidas depois pelo tecido endógeno (Crovace, 2009). Os fragmentos degradados são passados pelo caminho metabólico sem produzir qualquer efeito que seja prejudicial ao corpo. Eles degradam ao longo do tempo e são substituídos por tecidos endógenos, o que resulta na regeneração e restauração do osso normal e funcional quando utilizados para implantes ou construções da engenharia de tecidos em aplicações ortopédicas. A Figura 2 mostra o mecanismo de degradação de implantes de fosfato de cálcio (Thomas *et al.*, 2018).

Figura 2 - Mecanismo de degradação de implantes de fosfato de cálcio.



Fonte: Adaptado de (Thomas *et al.*, 2018).

Os materiais osteocondutivos, como fosfato de cálcio, hidroxiapatita e gesso de Paris, são utilizados na integração óssea devido à capacidade de formar osteóide; as propriedades mecânicas desses materiais diminuem durante a reabsorção, o que afeta a capacidade de suporte de carga. Scaffolds reabsorvíveis semeados com células são utilizados na engenharia tecidual, funcionando como uma matriz extracelular sintética (Thomas *et al.*, 2018).

Alguns exemplos são vidros originados pelo processo sol-gel, a composição do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ rica em Na e alguns polímeros com ácido lático (PLLA) e o ácido poliglicólico (PGA) (Souza, 2015).

Cerâmica Biorreativa ou bioativa: São materiais cerâmicos que, em contato com tecido vivo, são capazes de interagir quimicamente com tecidos duros através da formação de

uma camada de hidroxiapatita (HA) biologicamente ativa na superfície, que irá promover uma ligação química extremamente forte entre o implante e o tecido. Esta camada imita o tipo de interface que se forma pelos processos naturais de reconstrução dos tecidos (Crovace, 2009).

Os exemplos adequados desses materiais são o Bioglass e o Ceravital, que são utilizados como enchimentos de cimento ósseo, revestimento interfaciais para implantes e compósitos para restauração de tecidos duros (Thomas *et al.*, 2018)

Cerâmica bioinerte: Não é possível dizer que existam materiais que sejam completamente inertes quando expostos a ambientes fisiológicos (Farid, 2019). São materiais biocompatíveis que mantêm suas propriedades físicas e mecânicas após a implantação. As propriedades interessantes são a ausência de resposta biológica e a não carcinogenicidade, com o tecido circundante. Esse tipo de cerâmica é comumente utilizado como suporte para bioestrutura em reparos ortopédicos. Os materiais mais comuns são zircônia, alumina, carbono pirolítico e nitretos de silício. O carbono como cerâmica bioinerte oferece uma capacidade de ajudar a lubrificação e a condutividade, o que mantém a alta resistência e excelente biocompatibilidade (Thomas *et al.*, 2018).

Um campo importante para aplicação desse tipo de material é em pares friccionais de juntas artificiais. Além da inércia química, sabe-se que essa biocerâmica apresenta uma taxa de desgaste e um coeficiente de atrito menores que os dos metais (Farid, 2019).

2.1 BIOMATERIAIS DE PRIMEIRA GERAÇÃO

Durante as décadas de 1960 e 1970, uma primeira geração de biomateriais foi desenvolvida para uso clínico e dispositivos médicos. A indústria biomédica evoluiu, melhorando a qualidade de vida de milhões de pacientes até hoje. Existem muitos exemplos de equipamentos médicos que melhoram significativamente o atendimento aos pacientes, como articulações artificiais, implantes dentários, lentes oculares e *stents* vasculares. Os objetivos das pesquisas iniciais sobre os biomateriais era alcançar uma combinação adequada de propriedades químicas e mecânicas que correspondessem às do tecido substituído, minimizando a resposta de corpo estranho no hospedeiro (Holzapfel, 2013).

Os conceitos como reações de rejeição a um corpo estranho, *stress shielding*, presença de debris e biocompatibilidade e osteoindução não faziam parte do desenvolvimento dos biomateriais de primeira geração (Souza, 2015).

A resistência mecânica e a resistência à corrosão eram bastante estudadas, e por isso, os materiais mais utilizados eram ligas metálicas de cobalto-cromo, níquel-titânio e aço inox.

Os materiais cerâmicos que mais se destacaram nessa geração foram alumina e zircônia e os polímeros polietileno (PE), polipropileno, polimetilmetacrilato (PMMA) e resinas acrílicas (Souza, 2015).

Nas décadas de 1980 e 1990, o campo dos biomateriais evoluiu do uso de materiais inertes para o desenvolvimento de componentes bioativos, visando induzir respostas biológicas específicas. Em meados da década de 1990, materiais bioativos começaram a ser usados clinicamente em aplicações ortopédicas, dentárias e cardiovasculares. O desenvolvimento de implantes com revestimentos porosos que facilitam o crescimento do tecido resultou em fixações mais estáveis e aumentou a vida útil dos implantes. Apesar dos avanços, desafios como regulamentação crescente, infecções e falhas mecânicas ainda persistem. Materiais com taxas de degradação ajustáveis surgiram como uma solução para superar as limitações dos implantes permanentes (Holzapfel, 2013).

As propriedades ideais para os biomateriais de primeira geração são: (i) propriedades mecânicas apropriadas; (ii) resistência à corrosão em ambiente aquoso; e (iii) não provocar carcinogenicidade ou toxicidade em tecidos vivos (Bhat; Kumar, 2013).

2.2 BIOMATERIAIS DE SEGUNDA GERAÇÃO

A segunda geração de biomateriais surgiu entre 1980 e 2000, marcada pelo desenvolvimento de materiais capazes de interagir com os tecidos corporais, ou seja, materiais bioativos e biodegradáveis (Navarro, 2008).

O termo "bioatividade" refere-se a qualquer interação ou efeito que um material exerce sobre uma célula, com o objetivo de guiar ou ativar uma resposta ou comportamento específico (Navarro, 2008).

Durante esse período, os avanços nas técnicas cirúrgicas, a melhor compreensão dos processos teciduais e a crescente diversidade de casos clínicos que exigiam o uso de diferentes biomateriais, impulsionaram a criação do conceito de superfícies multifuncionais e implantes porosos que permitem o crescimento tecidual em seu interior (Holzapfel, 2013).

2.3 BIOMATERIAIS DE TERCEIRA GERAÇÃO

Os conceitos de materiais bioativos e biomateriais reabsorvíveis convergiram para formar uma terceira geração de biomateriais. Materiais bioativos estão sendo desenvolvidos para serem reabsorvíveis, e polímeros reabsorvíveis estão sendo produzidos bioativos (Hench, 2006).

Estes biomateriais promovem interações específicas com células, direcionando a proliferação celular, diferenciação, produção e organização da matriz extracelular. Vidros bioativos de terceira geração, compósitos, materiais híbridos e espumas macroporosas estão sendo projetados para ativar genes que estimulam a regeneração de tecidos vivos (Hench, 2006).

Com o uso de biomateriais de terceira geração, molecularmente ajustados, duas abordagens alternativas de reparo estão agora disponíveis:

- **Engenharia de Tecidos**

Células progenitoras são cultivadas em scaffolds reabsorvíveis biologicamente ativos. As células crescem fora do corpo, se diferenciam e imitam tecidos naturais. Esses construtos de engenharia tecidual são então implantados nos pacientes para substituir tecidos doentes ou danificados. Com o tempo, os scaffolds são reabsorvidos e substituídos por tecidos do hospedeiro, incluindo suprimento sanguíneo viável e nervos. Esses construtos teciduais vivos se adaptam ao ambiente fisiológico e devem proporcionar reparos duradouros. Aplicações clínicas incluem o reparo de cartilagem articular, pele e sistema vascular (Hench, 2006).

- **Regeneração Tecidual In-Situ**

Envolve o uso de biomateriais na forma de pós, soluções ou micropartículas dopadas para estimular a reparação tecidual local. Materiais bioativos liberam substâncias químicas, como produtos de dissolução iônica ou fatores de crescimento como a proteína morfogenética óssea, em taxas controladas, por difusão ou degradação da rede, ativando as células em contato com esses estímulos. As células produzem fatores de crescimento adicionais que, por sua vez, estimulam múltiplas gerações de células em crescimento a se auto-organizarem nos tecidos in situ, seguindo os gradientes bioquímicos e biomecânicos presentes (Hench, 2006).

2.4 BIOSILICATO

Entre os principais biomateriais empregados como implantes ósseos nas áreas de odontologia e ortopedia, destacam-se: cerâmicas de fosfato de cálcio (como a hidroxiapatita), vidros bioativos (por exemplo, o Bioglass® 45S5), metais (titânio e aço cirúrgico) e polímeros (poli(ácido láctico) e polimetilmetacrilato). No espectro de biocompatibilidade, as

cerâmicas de fosfato de cálcio e determinados vidros, como o Bioglass® 45S5, são classificados como materiais bioativos (Hench; Wilson, 1984).

A cristalização total ou parcial de vidros com composições similares ao Bioglass® 45S5 permite o desenvolvimento de vitrocerâmicas com propriedades mecânicas superiores, viabilizando a produção de *scaffolds* para regeneração de defeitos ósseos. Dentre esses materiais, destaca-se o Biosilicato® um material nacional totalmente cristalino e altamente bioativo desenvolvido pelo Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) (Castro, 2009).

O Biosilicato® consiste em uma composição específica de vitrocerâmicas do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ que apresenta notável bioatividade. Desenvolvido originalmente para o tratamento de hipersensibilidade dentinária, vem sendo empregado com sucesso em ensaios clínicos desde 2003 (Crovace, 2009).

Em comparação com biovidros convencionais, o Biosilicato exibe propriedades mecânicas distintivas: na forma particulada, não apresenta arestas cortantes; já na forma monolítica, demonstra maior tenacidade e melhor usinabilidade. Sua característica mais notável, contudo, é a cristalinidade próxima a 100% (diferentemente de outras vitrocerâmicas bioativas disponíveis comercialmente), aliada a um elevado índice de bioatividade e a um módulo de elasticidade mais próximo ao do osso cortical. A Tabela 1 compara o índice de bioatividade e propriedades mecânicas selecionadas de biocerâmicas comerciais com os valores obtidos para o Biosilicato (Siqueira; Zanotto, 2011). Em um estudo realizado por Moura e colaboradores (2006), o Biosilicato e o Bioglass® foram submetidos a culturas osteogênicas de células ósseas com o objetivo de comparar seu desempenho biológico. Os resultados demonstraram que, embora ambos os materiais tenham suportado a osteogênese *in vitro*, áreas significativamente maiores de matriz óssea calcificada foram formadas na superfície do Biosilicato (Moura *et al.*, 2006).

Os autores sugeriram que esses resultados indicam uma propriedade osteoindutora do Biosilicato, além de um nível de bioatividade superior ao de vitrocerâmicas de apatita comerciais. Essa característica, combinada com suas propriedades mecânicas favoráveis, posiciona o Biosilicato como um candidato promissor para o desenvolvimento de *scaffolds* destinados a enxertos ósseos (Moura *et al.*, 2006).

Tabela 1 - Índice de bioatividade: taxa na qual mais de 50% da interface adere ao tecido do hospedeiro e algumas propriedades de biocerâmicas que são utilizadas em procedimentos clínicos em comparação com o Biosilicato.

Biocerâmicas	Bioglass® 45S5	Cerebone® A/W	Ceravital®	Bioverit® I	HAs	Biosilicato®
Índice de bioatividade	12,5	6	5,6	< 8	3,1	>8
Resistência a flexão (MPa)	40	215	100-150	140-180	50-200	120-210
Resistência à compressão (MPa)	—	—	1080	500	500-100	—
Módulo de elasticidade (GPa)	60	120	100-160	70-90	80-110	70-80
Estrutura	Fase vítrea	β -CaSiO ₃ Apatita ^a Fase vítrea	Apatita ^a Fase vítrea	Flogopita ^a Apatita ^a Fase vítrea	Apatita ^a	1N2C3S ^b
Usinabilidade	Baixa	Baixa	Baixa	Boa	Baixa	média

Fonte: Adaptado de (Siqueira; Zanotto, 2011).

Nota: a composição não definida.

b 1N2C3S: silicato de sódio e cálcio (1Na₂O-2CaO-3SiO₂).

3 MATERIAIS VÍTREOS E VITROCERÂMICOS

Neste capítulo será apresentada uma breve introdução aos materiais vítreos e vitrocerâmicos, abordando algumas características que esses materiais apresentam, como transição vítrea, nucleação e crescimento de cristais.

3.1 MATERIAIS AMORFOS E CRISTALINOS

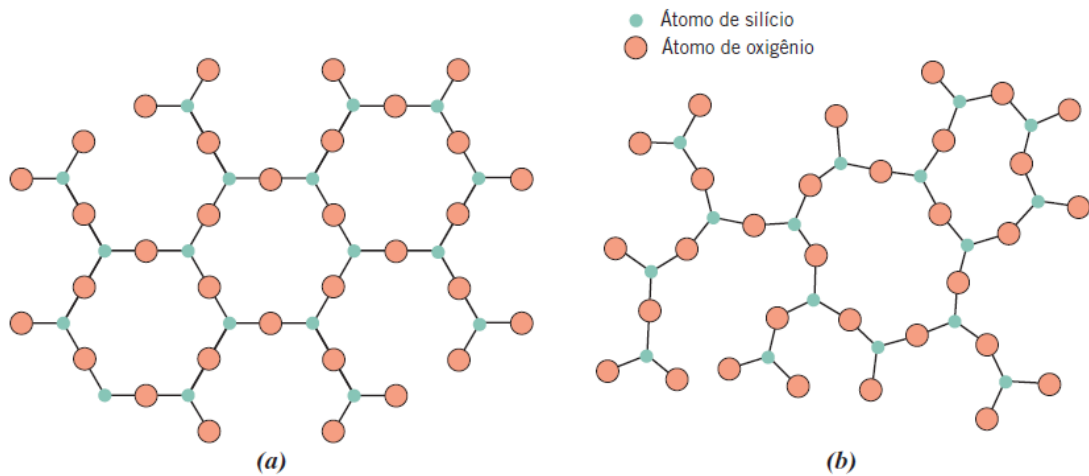
Os materiais sólidos podem ser classificados com base na disposição de seus átomos, moléculas ou íons, sendo divididos em duas categorias principais: materiais amorfos e cristalinos.

Materiais amorfos, também conhecidos como não cristalinos, possuem arranjos atômicos aleatórios, sem simetria ou ordenação de longo alcance. Eles são isotrópicos, o que significa que suas propriedades físicas são independentes da direção (Callister, 2018).

Materiais cristalinos, por outro lado, apresentam uma estrutura altamente ordenada, na qual os átomos estão organizados de maneira regular e periódica ao longo de grandes distâncias. Durante o processo de solidificação, os átomos se posicionam em um padrão tridimensional repetitivo, formando ligações com seus átomos mais próximos (Callister, 2018). Essa distinção estrutural impacta diretamente as propriedades físicas e mecânicas desses materiais, influenciando seu comportamento em diferentes aplicações.

A condição amorfa pode ser ilustrada pela comparação entre as estruturas cristalinas e não cristalinas do composto cerâmico dióxido de silício (SiO_2), o qual pode ocorrer em ambos os estados. As Figuras 3(a) e 3(b) mostram diagramas esquemáticos bidimensionais dessas estruturas. Embora, em ambos os casos, cada íon de silício esteja ligado a três íons de oxigênio, a estrutura amorfa se destaca por apresentar um arranjo significativamente mais desordenado e irregular (Callister, 2018).

Figura 3: Representação bidimensional da estrutura de dióxido de silício (a) cristalino (b) amorfo



Fonte: (Callister, 2018).

A formação de um sólido amorfo ou cristalino depende da capacidade de uma estrutura atômica aleatória no líquido se transformar em um estado ordenado durante a solidificação. Quando o resfriamento ocorre rapidamente ao passar pela temperatura de solidificação, a formação de um sólido amorfo é favorecida, pois há pouco tempo disponível para o processo de ordenação (Callister, 2018).

3.2 VIDROS

A palavra vidro deriva do termo latim *vitrum* e é usada para se referir a objetos ou materiais brilhantes e transparentes (Varshneya, 1994). Os vidros naturais, como a obsidiana, foram utilizados pelo homem desde os tempos mais antigos como artefatos de caça, conforme evidenciam registros arqueológicos. Com o passar do tempo, esse material passou a ser altamente valorizado, sendo empregado na confecção de adornos e joias, especialmente no Egito. Sua formação ocorre devido ao aquecimento e fusão de rochas, seguidos de um rápido resfriamento durante erupções vulcânicas (Alves; Gimenez; Mazalli, 2001; Shelby, 2005; Zanotto; Mauro, 2017).

Os primeiros vidros usados pelo homem datam de 7000 a.C. Segundo relatos históricos, os fenícios improvisavam fogões usando blocos de salitre sobre a areia e observaram que, após algum tempo de exposição ao fogo, escorria um material líquido que se solidificava rapidamente (Alves; Gimenez; Mazalli, 2001; Shelby, 2005).

A expansão do império romano difundiu a técnica de sopro, revolucionando a fabricação de artigos de vidros. Os primeiros vidros eram coloridos e opacos, sendo que no

século I d.C. se dominou a produção de vidros transparentes. Durante a Idade Média, se tornou popular o uso de vidros para janelas e vitrais nas grandes catedrais na Europa, mas ainda fabricado pela técnica do sopro. Por volta de 1700, os famosos “cristais” venezianos como copos e jarras de brilho característico se tornaram símbolo de luxo. No início do século XVIII, iniciou-se a produção em larga escala de tubos, vidros planos, fibras e recipientes (Zanotto; Mauro; 2017).

O vidro tem sido um elemento fundamental para o desenvolvimento da civilização moderna, a ponto de estudiosos sugerirem que estamos vivendo na “Era do Vidro” (Morse; Evenson, 2016). Coloquialmente, o termo “vidro” refere-se a materiais inorgânicos obtidos por fusão e resfriados até um estado rígido sem cristalização, uma definição amplamente adotada em vários procedimentos em tecnologia de vidro, como as normas da ISO (*International Organization for Standardization*) e ASTM (*American Society for Testing and Materials*). Essa categoria abrange vidros de óxidos convencionais e algumas composições mais recentes, como calcogenetos, fluoretos, brometos, oxifluoretos, oxinitretos, entre outros. O banco de dados SciGlass, por exemplo, registra cerca de 400.000 formulações diferentes (Zanotto; Mauro, 2017).

Um marco significativo no desenvolvimento de vidros ocorreu com a criação de composições específicas para instrumentos ópticos. Em 1884, na Alemanha, Otto Schott, Ernst Abbe e os irmãos Carl e Roderich Zeiss desenvolveram esses vidros marcando o início da aplicação científica na fabricação de materiais vítreos. Esse avanço impulsionou o aprimoramento dos processos produtivos quanto à diversificação e à aplicação, resultando na grande variedade de vidros especializados disponíveis atualmente (Morse; Everson, 2016).

Um dos pioneiros no estudo do vidro em sua essência foi Michael Faraday (1830), que o definiu como uma solução sólida de diferentes substâncias (Alves *et al*, 2001). Em 1933, o químico russo Gustav Heinrich Johann Apollon Tammann publicou uma monografia na qual definiu o vidro como líquidos sub-resfriados e solidificados. Quarenta anos depois, Robert H. Doremus apontou que o vidro é um material amorfo aos raios X que exibe uma transição vítrea, fenômeno em que, ao ser aquecido, sofre uma mudança abrupta em suas propriedades termodinâmicas, passando de valores característicos do estado sólido para valores próximos aos de um líquido (Zanotto; Mauro, 2017).

Em 1982, Jerzy Zarzycki definiu o vidro como um sólido amorfo não cristalino que apresenta transição vítrea (ZANOTTO; MAURO, 2017). Para Varshneya (1994);

Vidro é um sólido que tem estrutura do tipo de um líquido, um sólido ‘não-cristalino’ ou simplesmente um sólido amorfo, considerado a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios X, (Alves *et al*, 2001).

Os avanços da ciência e tecnologia dos vidros se tornaram pilares para o desenvolvimento da sociedade moderna em diversas áreas, incluindo arquitetura, transporte, medicina, energia, exploração científica e comunicação (Mauro; Zanotto, 2014). Ao longo dos anos, os vidros ganharam diversas definições. Zanotto e Mauro (2017) propuseram uma nova definição:

O vidro é um estado fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino da matéria condensada, que exibe transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino, para tempos infinitamente longos, é cristalizar.

3.3 TRANSIÇÃO VÍTREA

Os materiais vítreos ou não cristalinos apresentam um processo de solidificação diferente dos materiais cristalinos. Durante o resfriamento, à medida que a temperatura diminui, o vidro se torna gradualmente mais viscoso. Diferentemente dos materiais cristalinos, ele não possui uma temperatura específica na qual ocorre a transição direta de líquido para sólido (Callister, 2018).

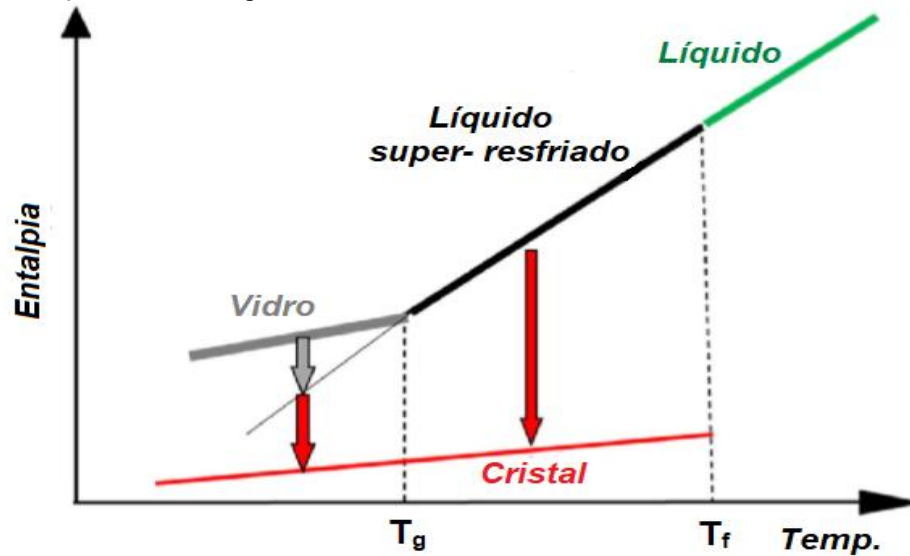
Por definição, a transição vítrea é:

O fenômeno no qual uma fase amorfa sólida apresenta, com alteração da temperatura, uma mudança mais ou menos brusca nas propriedades termodinâmicas como calor específico e coeficiente de expansão térmica, com valores característicos de cristais para valores característicos de líquidos. A temperatura em que ocorre a transição vítrea é denominada temperatura de transição vítrea, e denotada por T_g (Ziemath, 1990).

A transição vítrea é caracterizada por um aumento significativo na viscosidade durante o resfriamento, atingindo um valor em torno de 10^{12} Pa·s (10^{13} Poises) (Kittel, 2013). Abaixo dessa temperatura, o material é considerado vidro e acima dessa temperatura, o material é inicialmente um líquido super-resfriado e, finalmente, um líquido (Callister, 2018).

O fenômeno da transição vítrea pode ser descrito utilizando um diagrama de temperatura versus entalpia ou volume de um material inicialmente líquido acima da sua temperatura de fusão como na Figura 4.

Figura 4 - Esquema de entalpia versus temperatura para uma substância formadora de vidro que mostra quatro estados distintos: líquido (L), líquido super-resfriado (LSR), vidro (V) e cristal (C). T_g = temperatura de transição vítrea e T_f = ponto de fusão.



Fonte: Adaptado de (Zanotto; Mauro, 2017).

Para compreender as principais características e a natureza dos vidros, é possível definir diferentes regiões da seguinte forma:

- a) em equilíbrio, os líquidos termodinamicamente estáveis (L) existem apenas acima do ponto de fusão ou da temperatura líquida, T_f . Nessas condições, eles não cristalizam;
- b) os líquidos super-resfriados (LSR) situam-se entre a temperatura de fusão (T_f) e a temperatura de transição vítrea (T_g). São metaestáveis, o que significa que a nucleação de cristais exige a superação de uma barreira termodinâmica. Com o tempo, podem eventualmente cristalizar (indicado por setas vermelhas);
- c) os vidros (V) existem em temperaturas abaixo de T_g . Eles são termodinamicamente estáveis em direção ao estado de líquido super-resfriado (LSR) em qualquer temperatura acima de zero (indicado pela seta cinza)
- d) os cristais (C) são verdadeiros sólidos com estrutura atômica organizada em curto, médio e longo alcance, sendo termodinamicamente estáveis em temperaturas abaixo de T_f . (Zanotto; Mauro, 2017).

3.4 MATERIAIS VITROCERÂMICOS

A evolução da ciência e da tecnologia moderna exige novos materiais com propriedades especiais, essenciais para impulsionar inovações em diversos setores. Este avanço busca aprimorar o processo de fabricação e ao desenvolvimento de pesquisas científicas e tecnológicas, visando à produção de materiais com maior eficiência, custo-benefício otimizado, qualidade superior e combinações versáteis de propriedades, adaptáveis a diversas aplicações. A introdução de novos materiais tem como objetivo melhorar a qualidade de vida, com impactos significativos em áreas como medicina, odontologia e aplicações cotidianas (Höland; Beall, 2012).

Dentre os materiais, destacam-se as vitrocerâmicas, que representam um grupo de especial relevância devido à sua capacidade de combinar as propriedades das cerâmicas sinterizadas convencionais com as características dos vidros. Essa combinação possibilita a criação de materiais com desempenho superior e aplicações inovadoras, atendendo às crescentes demandas da indústria (Höland; Beall, 2012).

A primeira definição de vitrocerâmico foi introduzida por S.D. Stookey da Corning em 1957. Ele descreveu o material como sendo fabricado por meio da fusão e conformação inicial de vidros especiais contendo agentes de nucleação, seguida por uma cristalização controlada das partículas de vidro (Stookey, 1959). Diante dos avanços tecnológicos e científicos ocorridos desde a década de 1950, uma definição atualizada para vitrocerâmicos foi proposta por Deubener e colaboradores em 2018:

Vitrocerâmicos são materiais inorgânicos e não metálicos preparados pela cristalização controlada de vidros por meio de diferentes métodos de processamento. Eles contêm pelo menos um tipo de fase cristalina funcional e um vidro residual. A fração de volume cristalizado pode variar de ppm a quase 100% (Deubener *et al.*, 2018).

As vitrocerâmicas são materiais policristalinos que são obtidos a partir da cristalização controlada de certos vidros que contêm uma ou mais fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea (Montazerian; Zanotto, 2016). A base da cristalização interna reside na nucleação eficiente que permite o desenvolvimento de grãos finos, orientados aleatoriamente, geralmente sem vazios, microfissuras ou outra porosidade (Höland; Beall, 2012).

O maior desafio no campo dos biomateriais é unir a alta bioatividade com boas propriedades mecânicas. Motivado por essa necessidade, a comunidade científica tem se dedicado para o melhoramento das propriedades mecânicas através de cristalização controlada

em biovidros. Em 1991, Li e pesquisadores realizaram ensaios *in vitro* com um biovidro de composição $48\text{SiO}_2\text{-}20\text{Na}_2\text{O-}22.5\text{CaO} + 9.5\text{P}_2\text{O}_5$ (em % peso), mostrando uma correlação inversa entre fração cristalina e bioatividade; à medida que o grau de cristalização aumentava, era possível observar a redução na capacidade de formação da camada de hidroxiapatita em fluído corpóreo (Li; Clark; Hench, 1991). Posteriormente, Peitl, LaTorre e Hench (1996) examinaram o sistema 45S5, revelando que, embora a cristalização completa não impede a formação da camada de hidroxicarbonato de apatita, o tempo de crescimento da mesma aumentou de 2 horas para 10 horas para a amostra totalmente cristalizada (Peitl; LaTorre; Hench, 1996).

Peitl, Zanotto e Hench (2001) realizaram um estudo testando a bioatividade de diversas composições dentro do sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ com diferentes frações cristalinas. Todas as composições se mostraram bioativas, mesmo quando tratadas termicamente (Peitl; Zanotto; Hench., 2001). Em 2012, Peitl e colaboradores publicaram uma investigação abrangente sobre as propriedades mecânicas de biovidros, analisando parâmetros como módulo de elasticidade, resistência à flexão e tenacidade à fratura. Dentre as composições estudadas, a formulação $3\text{SiO}_2\text{-}1.5\text{Na}_2\text{O-}1.5\text{CaO} + 4\% \text{P}_2\text{O}_5$ com 34% de fração cristalina destacou-se por apresentar uma excelente combinação de bioatividade e propriedades mecânicas e um desempenho superior quando comparado a diversos vidros comerciais de referência, como pode ser visto na Tabela 2 (Peitl *et al.*, 2012).

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de alguns materiais bioativos e do osso cortical.

Biocerâmica	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência a flexão (MPa)	K_{IC}/K_C (MPa.m^{1/2})
Bioverit®	90	160	1,2-2,0
Cerabone A/W®	220	215	2,0
Ceravital®	150	**	**
45S5 Bioglass®	50	70	0,5
Biosilicato 34%	70	200	1,0
Osso cortical	7-30	50-150	2-12

Fonte: Adaptado (Peitl *et al.*, 2012).

Conforme apresentado na Tabela 2, o vitrocerâmico desenvolvido por Peitl e colaboradores exibe resistência à flexão com valores intermediários entre os materiais Bioverit® e Cerabone A/W®, sendo superior ao 45S5 Bioglass®. Além disso, esse material

demonstrou propriedades de resistência à flexão com módulo de elasticidade mais próximo ao do osso cortical quando comparado a outros materiais. Para a composição $3\text{SiO}_2\text{-}1.5\text{Na}_2\text{O-}1.5\text{CaO} + 4\% \text{P}_2\text{O}_5$, com fração cristalina de 34% e tamanho de cristal de 13 μm , os autores reportaram um valor de resistência à flexão de 214 MPa. Esta mesma composição destacou-se também por seus valores de tenacidade à fratura por indentação (K_C), determinados através do método de indentação. Os resultados indicam que este material apresenta uma combinação equilibrada de propriedades mecânicas, colocando-o como uma alternativa promissora para aplicações biomédicas que requerem compatibilidade mecânica com o tecido ósseo (Peitl *et al.*, 2012).

Desde então, o Biosilicato® vem sendo utilizado em vários ensaios para investigar sua resposta óssea (Granito *et al.*, 2011). A pesquisa realizada por Granito e colaboradores (2011) demonstrou uma excelente adesão interfacial entre o Biosilicato® em pó e o tecido ósseo receptor no qual se tratava de tíbia de rato com defeitos induzidos cirurgicamente. Estudos experimentais demonstraram a eficácia do Biosilicato® como material para implantes ósseos e preenchimento orbital. Azenha, Peitl e Barros (2011) observaram que implantes cilíndricos de biovidro em fêmures de coelhos promoveram formação óssea superior ao 45S5® (Azenha *et al.*, 2010). Outro ensaio in vivo ao qual o Biosilicato® foi submetido, as amostras cônicas foram testadas em coelhos para estudo de evisceração da cavidade orbital, verificando a estabilidade do implante e a equivalência de desempenho ao 45S5® (Brandão *et al.*, 2012).

Desse modo, conclui-se a relevância desse trabalho na caracterização mecânica detalhada do vidro e vitrocerâmicos Biosilicato, variando o tamanho de cristal e fração cristalina

3.5 MECANISMOS DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO

Um dos métodos mais utilizados para cristalização controlada combina dois processos fundamentais: nucleação e crescimento cristalino (Höland, 2019). Dessa forma, ao ajustar o tempo na temperatura de nucleação, é possível controlar a quantidade de cristais formados. Já ao regular o tempo de tratamento na temperatura de crescimento, é possível determinar o tamanho dos grãos cristalinos e a fração da fase cristalina (Fokin *et al.*, 2005).

3.5.1 Nucleação

A nucleação é o processo inicial em que se formam os núcleos precursores da fase cristalina, sendo a primeira etapa da cristalização. Um líquido que foi super-resfriado e transformado em vidro pode ser cristalizado ao ser submetido a um tratamento térmico entre a temperatura de transição vítrea e o início do pico de cristalização. Nessas condições, a viscosidade do vidro atinge valores suficientes para permitir a difusão atômica, possibilitando o movimento dos átomos em direção a uma configuração de menor energia, ou seja, à cristalização. Assim, formam-se pequenos arranjos atômicos ordenados com as características de um cristal, chamados de embriões ou núcleos cristalinos. Esses núcleos precisam atingir um raio crítico para permanecerem estáveis; caso contrário, podem se dissolver devido às flutuações térmicas presentes no material (Ziemath, 1990; Araújo, 1997).

A nucleação pode ser classificada em dois tipos: homogênea e heterogênea. Na nucleação homogênea, os núcleos se formam de maneira aleatória em todo o volume do material, sem que haja preferências espaciais para sua ocorrência. Para que esse tipo de nucleação aconteça, a composição química do material deve ser homogênea em todo o seu volume (Fokin *et al.* 2005).

Na nucleação heterogênea, imperfeições presentes na superfície e/ou no volume do material atuam como agentes nucleantes, tornando-se sítios preferenciais para a ocorrência da nucleação. Exemplos comuns dessas imperfeições incluem riscos, bolhas, interfaces entre diferentes fases e impurezas. Esses fatores favorecem a formação de núcleos, promovendo a nucleação em superfícies já existentes (Fokin *et al.*, 2005; Buchner, 2011).

Em termos práticos, a taxa de nucleação pode ser estimada pela quantidade de cristais que são formados pelo tempo de tratamento térmico, considerando que todos os cristais tiveram origem em um único núcleo. Dessa forma, independentemente do tipo de nucleação, a taxa pode ser escrita como:

$$I = \frac{dN}{dt}, \quad (1)$$

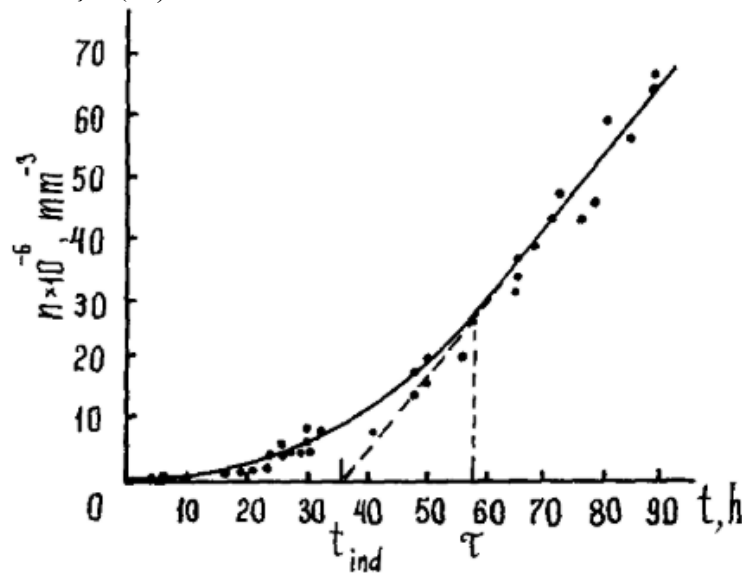
onde I é a taxa de nucleação, N é o número de cristais formados e t é o tempo de tratamento térmico (Buchner, 2011).

Em um caso real, a nucleação só atinge um regime estacionário após um certo tempo de tratamento térmico, antes disso, a nucleação ocorre de forma não estacionária. A nucleação não estacionária está associada a um desequilíbrio na quantidade de núcleos estáveis e

instáveis que formam no material durante o tratamento (Ziemath, 1990; Fokin *et al.*, 2005; Mathias, 2015).

A Figura 5 apresenta o número de núcleos formados no vidro 2N1C3S em função do tempo para a temperatura de 450 °C. Nesse vidro, observa-se um comportamento não estacionário até o tempo denominado τ , que marca a transição do regime não estacionário para o regime estacionário de nucleação. Esse parâmetro é utilizado para prever o momento em que o material atinge o regime de nucleação estacionária (Kalinina; Filipovich; Fokin, 1980; Mathias, 2015) .

Figura 5 - Dependência de número de cristais com o tempo de tratamento térmico do vidro 2N1C3S em 450 °C, a linha pontilhada representa a extrapolação do regime estacionário, e sua interceptação com o eixo X define o tempo de indução (t_{ind}).



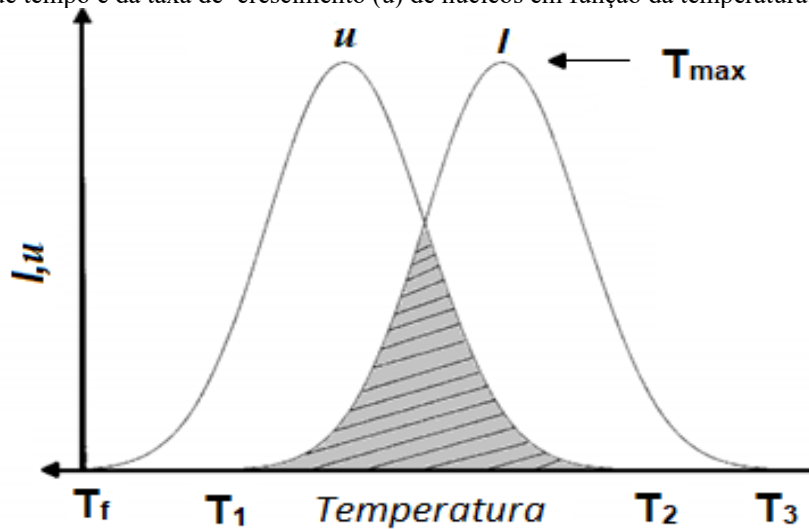
Fonte: (Kalinina; Filipovich; Fokin, 1980).

3.5.2 Crescimento de cristais

Após a formação de núcleos na matriz vítrea, a cristalização se desenvolve por meio do crescimento da nova fase. Ajustando o tempo na temperatura de nucleação, é possível controlar a quantidade de cristais formados. Já o tempo de tratamento na temperatura de crescimento permite ajustar o tamanho dos grãos cristalinos e a proporção da fase cristalina no material (Serbena *et al.*, 2015).

A Figura 6 apresenta as curvas da taxa de nucleação (I), que representa o número de núcleos formados por unidade de tempo, e da taxa de crescimento (u), que indica a velocidade de crescimento desses núcleos. Ambas as taxas variam em função da temperatura (Araújo, 1997).

Figura 6 - Variação da taxa de nucleação (I) que é o número de núcleos formados em uma unidade por volume de tempo e da taxa de crescimento (u) de núcleos em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de (Araújo, 1997).

Para transformar uma fase líquida em vidro, é necessário resfriá-la rapidamente, impedindo a cristalização. Quando o líquido é resfriado para uma temperatura abaixo de T_f , o crescimento dos núcleos pode ocorrer teoricamente entre T_f e T_2 . Entretanto, a formação inicial de núcleos, que acontece entre T_1 e T_3 , é essencial para que o crescimento ocorra. Assim, há uma região crítica entre T_1 e T_2 que possibilita a cristalização.

Se o intervalo entre T_1 e T_2 for pequeno, a cristalização será praticamente inexistente, e o material permanecerá no estado vítreo. Por outro lado, se as taxas de nucleação e crescimento forem elevadas e as curvas apresentarem sobreposição significativa, o sistema terá alta probabilidade de cristalizar completamente.

Quando, no intervalo T_1 - T_2 , a taxa de nucleação for baixa e a taxa de crescimento alta, apenas poucos cristais se formarão na matriz amorfa. Por outro lado, se a taxa de nucleação for alta e a de crescimento baixa, o material resultará em uma estrutura parcialmente cristalina, com grãos de tamanho muito pequeno (Araújo, 1997).

Por isso, os tratamentos térmicos aplicados são realizados em dois estágios. O primeiro ocorre em temperaturas próximas a T_g , promovendo a nucleação, enquanto o segundo ocorre em temperaturas mais altas, favorecendo o crescimento dos cristais.

3.6 BIOVIDRO

O estudo de cerâmicas bioativas teve início em 1967 com o desenvolvimento de alguns vidros silicatos (Siqueira; Zanotto, 2011). Larry Hench trabalhava na área de danos por

radiação em vidro. Enquanto participava de uma conferência do Exército sobre o tema, ele teve uma conversa com um Coronel do Comando Médico que lamentava a falta de avanços na recuperação de membros de soldados que voltavam do Vietnã. Após aprender que os ossos são compostos principalmente de hidroxiapatita, Hench foi inspirado a criar um material mais compatível com o corpo humano. Ele concluiu que um material à base de fosfato de cálcio reduziria o risco de rejeição pelo corpo e começou a pesquisar formas de fabricá-lo (Greenspan, 2016).

Resultados dos trabalhos pioneiros de Larry Hench (Hench, 2006), entre 1969 e 1971, surgiram o Bioglass® 45S5, um vidro de sistema quaternário $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$, material que exibe propriedades de interações com os tecidos vivos (Siqueira; Zanotto, 2011). Este é um material capaz de formar, depois de implantado, uma camada de HA (hidroxiapatita) a qual promove ligação com tecidos ósseos (Souza, 2015).

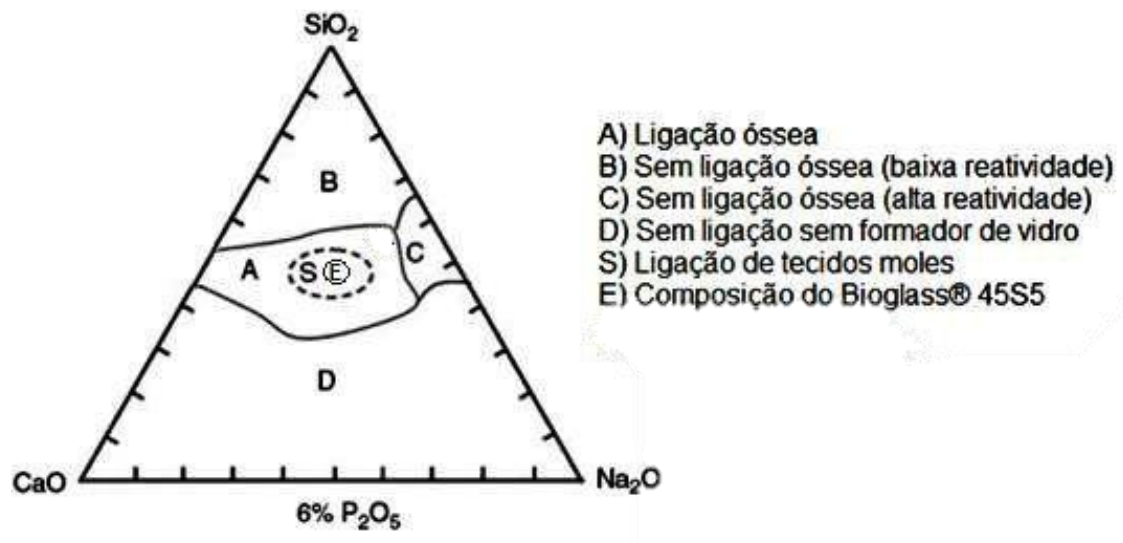
De acordo com Hench, cada composição de um material bioativo apresenta uma taxa distinta de ligação com o tecido ósseo, ou seja, possui um nível ou índice de bioatividade específico. Esse índice pode ser definido como o inverso do tempo necessário para que mais de 50% da interface do material esteja conectada ao tecido ósseo ($t_{0,5bb}$), onde (Souza, 2015):

$$I_B = \frac{100}{t_{0,5bb}}, \quad (2)$$

na equação 2, o índice de bioatividade (I_B) tem relação com o tempo em dias.

Na Figura 7, observa-se o diagrama que indica o nível de bioatividade dos vidros do sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ com uma concentração em peso fixo de 6% de P_2O_5 (Souza, 2015). A figura mostra que, dentro dos limites da região A, os materiais obtidos são bioativos e eles formam uma camada de HCA (hidroxicarbonatoapatita), estabelecendo uma rápida ligação com o osso. Os materiais da região C, já por outro lado, são reabsorvíveis e se dissolvem em um período entre 10 e 30 dias após o implante. Na região B, os materiais são classificados como bioinertes, resultando na formação de uma cápsula fibrosa. Já os materiais da região D não apresentam características tecnologicamente adequadas para aplicação como biomateriais (Hench, 1991;Cao; Hench, 1996).

Figura 7 - Diagrama ternário do sistema Na_2O - CaO - SiO_2 que Larry Hench utilizou para compor o vidro 45S5®.



Fonte: Adaptado de (Hench, 2006).

Atualmente se tem conhecimento de outros materiais bioativos, como, por exemplo, outras composições de vidros, vitrocerâmicas e cerâmicas à base de fosfatos de cálcio (Kokubo, 2008; Siqueira; Zanotto, 2011).

3.6.1 Composições

A maior parte dos vidros bioativos está centrada em sistemas à base de sílica, compostas geralmente por SiO_2 , Na_2O , CaO e P_2O_5 . No entanto, outros compostos podem ser introduzidos, como CaF_2 , K_2O , MgO e B_2O_3 . Além disso, existem outros sistemas, como os vidros boratos e fosfatos, que demonstraram boas propriedades bioativas.

- Silicatos

Material que apresenta uma composição aproximada de 45% SiO_2 , 24.5% Na_2O , 24.5% CaO e 6% P_2O_5 (Hench, 2013).

- Boratos

Os vidros boratos são um tipo de vidro inorgânico que incorpora o boro como precursor da rede, podendo ser integrados em várias formas estruturais. O boro, presente no corpo humano em quantidades de 3 a 20 mg, é essencial para a cicatrização de feridas, formação e manutenção óssea, além de regular os hormônios esteroides, prevenindo a deficiência de cálcio e a desmineralização óssea. Esse vidro é usado na engenharia de tecidos devido à sua reatividade química e resistência ao choque térmico. A liberação de íons de boro no vidro bioativo (BG) é crucial para a formação e renovação óssea (Abodunrin *et al.*, 2023).

- Fosfatos

Os vidros bioativos à base de P_2O_5 veem sendo estudados para aplicação de reparo ósseo, visto que os seus componentes principais (P, Ca e Na) estão presentes no tecido ósseo (Souza, 2015).

Os vidros à base de fosfato oferecem uma gama de materiais, pois são solúveis (Ahmed, 2004; Rahaman, 2014). Essa solubilidade pode ser personalizada para se adequar à aplicação final. A solubilidade está ligada à estrutura do vidro (Ahmed, 2004).

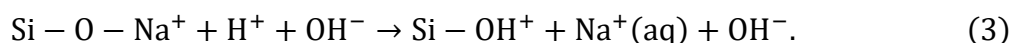
3.6.2 Cascata de Reações dos Biovidros

A ligação com o tecido ósseo resulta da rápida sequência de reações químicas na superfície dos vidros bioativos quando implantados em tecidos vivos. Assim que entram em contato com os fluidos corporais, inicia-se os cinco primeiros estágios dessa interação vidro bioativo-tecido. Isso inclui uma rápida lixiviação de íons para o meio e a formação de uma camada de sílica-gel, seguida pela formação de uma camada de hidroxicarbonatoapatita (HCA) na superfície do material (Souza, 2015).

3.6.2.1 Mecanismo de reação dos biovidros em meio aquoso ou fluído corpóreo

Diversos mecanismos foram propostos para explicar a sequência de reações entre o organismo e os materiais bioativos. Os primeiros a detalhar o número de passos sequenciais na reatividade *in vitro* e *in vivo* desses vidros foram os pesquisadores Clark e Hench (Clark *et al.*, 1976). Segundo eles, essa sequência pode ser resumida em cinco estágios principais:

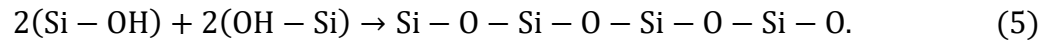
No estágio I ocorre a troca iônica entre a solução e a superfície do vidro, onde ocorre a lixiviação dos cátions Na^+ ou K^+ , que são substituídos por íons de H^+ ou H_3O^+ na estrutura do vidro. Durante esse processo, também ocorre a formação de grupos silanóis (Si-OH) (Peitl *et al.*, 2012). O esquema da reação do estágio I é representado na equação 3.



No estágio II ocorre a perda de sílica solúvel como $Si(OH)_4$ para a solução resultante das quebras de ligações de Si-O-Si e formação de Si-OH na interface do vidro (Dechandt, 2015; Peitl *et al.*, 2012), o esquema da reação é representado na equação 4:



No estágio III é caracterizado pela condensação e repolimerização de uma rica camada de SiO_2 :

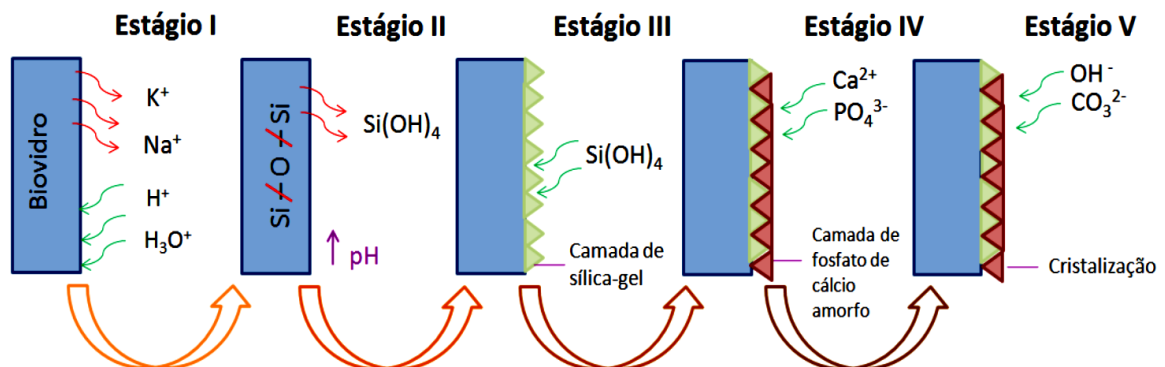


No estágio IV, ocorre a migração de grupo de Ca^{2+} e PO_4^{3-} para a superfície através da camada de SiO_2 , formando um filme de $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ no topo da cama de SiO_2 , seguido pelo crescimento de um filme amorfo de $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ pela incorporação de cálcio e fosfato solúvel a partir da solução de fluido corpóreo (Hench *et al.*, 1991).

No estágio V ocorre a cristalização de um filme de $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ amorfo pela incorporação de OH^- ou CO_3^{2-} . Nesse estágio ocorre uma diferença na taxa de ligação entre o osso e o implante que está relacionado à composição química e às fases possivelmente cristalizadas.

A Figura 8 ilustra de forma simples o esquema dos cinco estágios citados acima.

Figura 8 - Esquema simplificado dos cinco estágios à interação química dos vidros bioativos.



Fonte: (Souza, 2015).

A fase HCA é quimicamente e estruturalmente similar à fase mineral do osso, permitindo a união direta com os implantes por sobreposição do tecido hospedeiro. Dependendo da bioatividade do material, essa reação pode ocorrer rapidamente após o contato entre o biovidro e o fluido corpóreo. A sílica desempenha um papel crucial nesse processo, sendo responsável pelo crescimento da HCA e pela formação óssea (Hench, 1991).

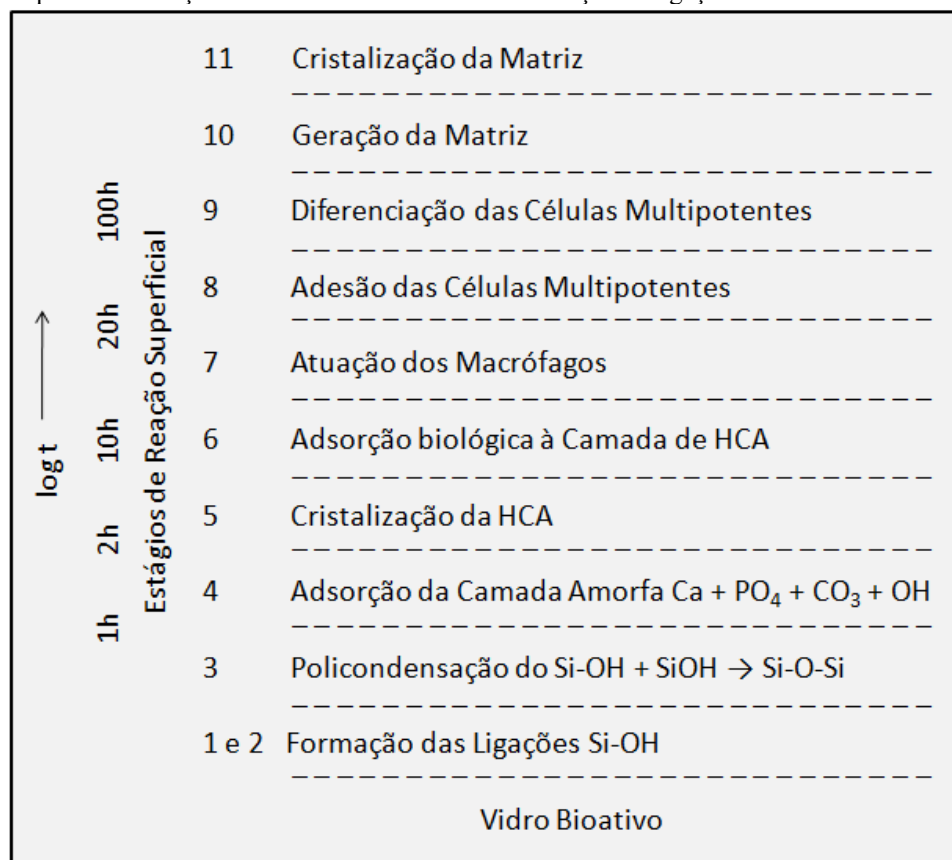
3.6.2.2 Mecanismo de Interação Celular

Os mecanismos de interação celular dos vidros bioativos estão em constante estudo, com foco em sua capacidade de atrair células responsáveis pela formação óssea. Pesquisas *in*

vitro mostram que esses biomateriais estimulam o crescimento e a maturação dos osteoblastos, além de promoverem a expressão do fenótipo osteoblástico. A formação de uma camada rica em sílica é essencial para a ligação do vidro ao tecido ósseo, servindo como suporte temporário para a precipitação de fosfatos de cálcio e regulando a formação de novo tecido ósseo (Nerem, 1991; Best *et al.*, 2008).

Na Figura 9, é possível observar um resumo dos principais estágios que são envolvidos na interação dos vidros bioativos com o organismo, as reações interfaciais estão em relação ao *log t* do tempo.

Figura 9 - Sequência de reações interfaciais envolvidas na formação da ligação entre o osso e um vidro bioativo.



Fonte: Adaptado de (Cao; Hench, 1996).

resumindo a Figura 9, temos que:

Estágio 6 – Após a formação da camada de HCA, começa a adsorção de moléculas orgânicas, como os fatores de crescimento, na superfície com porosidade nanométrica ou nas áreas ainda expostas da camada de sílica-gel, que é negativamente carregada.

Estágio 7 – A presença dos fatores de crescimento acelera a atividade dos macrófagos.

Estágio 8 – Inicia-se a adesão de células mesenquimais que começarão o processo de osteogênese.

Estágio 9 – Inicia-se a proliferação e diferenciação dos osteoblastos.

Estágio 10 – Os osteoblastos secretam a matriz extracelular, mas o tecido ósseo ainda não está completamente mineralizado

Estágio 11 – A mineralização da matriz extracelular ocorre por meio dos processos de nucleação e crescimento da hidroxiapatita.

3.6.2.3 Ligação com Tecidos Moles

Até 1981, acreditava-se que apenas tecidos calcificados, ou seja, tecidos duros, seriam capazes de se ligar aos vidros bioativos. Contudo, um estudo realizado mostrou que o vidro bioativo Bioglass 45S5 também podia estabelecer ligação com tecidos moles, desde que as interfaces entre o material e os tecidos permanecessem estáveis (Wilson *et al.*, 1981).

Posteriormente, estudos demonstraram a dependência composicional dos vidros bioativos para a formação de ligações com tecidos moles, evidenciando que apenas aqueles com altas taxas nas sequências de reações são capazes de estabelecer essa interação. Essas composições estão localizadas na região S ($IB > 8$), conforme indicado pela área tracejada na Figura 7 (diagrama ternário) da seção 2.10 (Souza, 2015).

Portanto, se uma composição vítrea exceder 52% em peso de SiO_2 o vidro bioativo se ligará somente aos tecidos duros.

3.6.2.4 Aplicações

Por volta da década de 1980, a grande quantidade de dados obtidos sobre os vidros bioativos, em especial o Bioglass 45S5, possibilitou o início de sua utilização em aplicações clínicas (Siqueira; Zanotto, 2011).

O uso clínico dos biovidros inicialmente enfrentou alguma resistência devido à sua fragilidade, que os tornava suscetíveis a quebras ou fraturas acidentais após a implantação, o que poderia gerar partículas ou fragmentos capazes de migrar e causar danos aos tecidos e vasos sanguíneos próximos. No entanto, devido a fatores positivos e valiosos na regeneração óssea, esse biomaterial tem sido amplamente aplicado desde os anos 1980, tanto na medicina quanto na odontologia, em diversas formas, como blocos, grânulos, placas e pós (Reck, 1981).

O primeiro registro de sucesso na aplicação do 45S5 Bioglass® em sua forma sólida ocorreu na substituição dos ossículos do ouvido médio, como parte do tratamento da perda auditiva condutiva (Wilson; Happonen, 1993).

4 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS MATERIAIS VITROCERÂMICOS

As propriedades mecânicas estão relacionadas ao comportamento do material quando exposto à ação de esforços mecânicos. É necessário conhecer se o material sofrerá ruptura ou deformação quando sujeito a uma carga ou força.

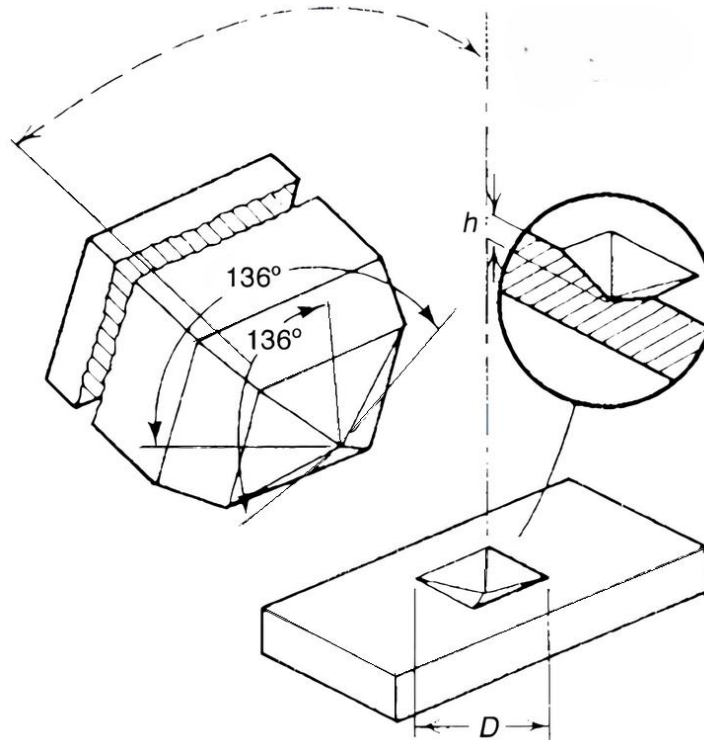
4.1 DUREZA

Dureza é uma propriedade mecânica que mede a resistência de um material à deformação plástica. Os primeiros testes de dureza basearam-se em minerais naturais, utilizando uma escala que avaliava a capacidade de um material riscar outro mais macio. Nessa escala, valores de 1 a 10 foram atribuídos, sendo 1 para o talco (o mais mole) e 10 para o diamante (o mais duro). Com o tempo, técnicas quantitativas de medição de dureza foram desenvolvidas. Nelas, um penetrador é pressionado contra a superfície do material a ser testado, sob condições controladas de carga e taxa de aplicação. A profundidade ou o tamanho da impressão resultante é medido e relacionado a um número de dureza. Quanto mais macio o material, maior e mais profunda é a penetração, resultando em um índice de dureza menor (Callister, 2018).

As medidas de dureza são apenas relativas e deve-se ter cuidado ao comparar valores determinados por diferentes técnicas. Os testes de dureza são realizados com mais frequência do que qualquer outro teste mecânico por algumas razões: (i) são testes simples e baratos, para os quais geralmente não há uma necessidade especial de preparo das amostras, (ii) O teste não é destrutivo, ou seja, a amostra não é fraturada e nem excessivamente deformada; uma pequena indentação é a única deformação. (iii) Outras propriedades mecânicas frequentemente podem ser estimadas a partir de dados de dureza (Callister, 2018).

O método de microdureza Vickers (HV) consiste em medir a dimensão da impressão gerada na superfície do material por um penetrador de diamante. Esse penetrador possui formato de pirâmide de base quadrada, com um ângulo de 136° entre faces opostas, conforme ilustrado na Figura 10.

Figura 10 - Representação esquemática da impressão Vickers para a medida de dureza na superfície da amostra.



Fonte: Adaptado de (Glinicki; Zielinski, 2004).

A dureza é determinada pela análise da impressão gerada pelo penetrador após o ensaio, sendo calculada pela relação entre a carga aplicada e a área da depressão formada, conforme a equação 6:

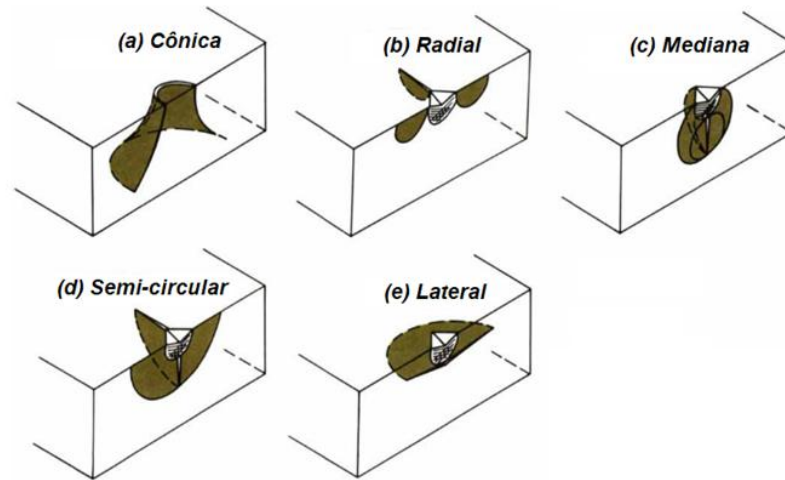
$$HV = \frac{P}{A} = \frac{2P \sin(136^\circ/2)}{d^2} = \frac{1,8544P}{d^2}, \quad (6)$$

onde A é a área de impressão, P é a carga aplicada e d é o comprimento médio das diagonais da impressão residual (Fischer-Cripps, 2007; Meyers; Chawla, 2009).

4.1.1 Tipos e Características das Trincas

A morfologia das trincas é influenciada por três fatores: (i) configuração geométrica da ponta do indentador; (ii) magnitude da carga aplicada; (iii) propriedades mecânicas do material. De acordo com Cook e Pharr (1990), as trincas de indentações podem ser classificadas em cinco tipos morfológicos: cônica, radial, mediana, semicircular e lateral. Essa classificação sistemática está ilustrada na Figura 11.

Figura 11 - Morfologias de trincas: (a) trinca cônica; (b) trinca radial; (c) trinca mediana; (d) trinca semicircular; (e) trinca lateral.



Fonte: Adaptado de (Cook; Pharr, 1990).

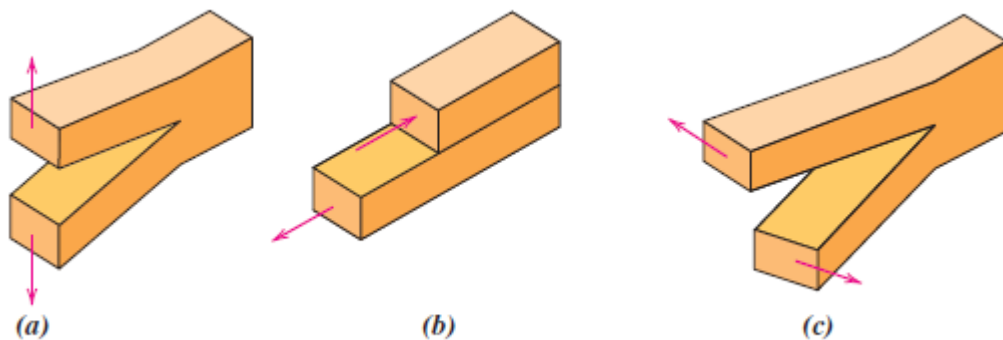
Classificação morfológica das trincas por indentação:

1. Trincas Cônicas (Figura 11(a))
 - Nucleiam-se como trincas anelares ao redor de uma zona plástica;
 - Propagam-se superficialmente em ângulos característico em relação ao eixo de carregamento;
 - Estendem-se para o interior do material;
2. Trincas Radiais (Figura 11(b))
 - Orientam-se paralelamente ao eixo de carregamento;
 - Originam-se a partir da ponta da impressão plástica;
 - Restringem-se à região superficial do material;
3. Trincas Medianas (Figura 11(c))
 - Orientam-se paralelamente ao eixo de carregamento;
 - Localizam-se abaixo da zona de deformação plástica, na interface elástico-plástica;
 - Apresentam morfologia circular ou em segmentos circulares;
4. Trincas Semicirculares (Figura 11(d))
 - Configuram-se como combinação de trincas radiais e medianas;
 - Apresentam geometria intermediária entre estes dois tipos;
5. Trincas Laterais (Figura 11(e))
 - Formam-se abaixo da zona de deformação plástica;
 - Orientam-se paralelamente à superfície do material;
 - Apresentam padrão de distribuição circular;

4.1.2 Modos de propagação de trincas

Existem três modos de propagação de trincas, segundo os quais a carga pode operar sobre uma trinca, sendo que cada um desses modos irá ocasionar um deslocamento diferente da superfície da trinca. Esses modos são ilustrados na Figura 12.

Figura 12 - Os três modos de deslocamento da superfície de uma trinca. (a) Modo I, modo de abertura ou de tração; (b) Modo II, modo de deslizamento; e (c) Modo III, modo de rasgamento.



Fonte: (Callister, 2018).

O modo I ilustrado na figura 12(a), também chamado de modo de abertura, corresponde à separação das paredes da trinca sob a ação de tensões normais às faces da trinca. O modo II ou modo de deslizamento, ilustrado pela figura 12(b), é aquele no qual a tensão de cisalhamento é perpendicular à frente da trinca. O modo III, chamado de modo de rasgamento, ilustrado pela figura 12(c), onde a tensão de cisalhamento é paralela à frente da trinca. Dos três modos, O Modo I é o mais usado na maioria dos casos por ser o mais apropriado à propagação de trincas em materiais frágeis (Anderson, 2017; Callister, 2018).

O fator de intensidade de tensão (K) representa um parâmetro fundamental na mecânica da fratura, quantificando o campo de tensões, deformações e deslocamentos na região próxima à ponta da trinca. Este parâmetro apresenta dependência linear com a tensão aplicada quando a propagação da trinca ocorre em regime estável. Para o modo de carregamento I, o fator de intensidade de tensão é descrito por:

$$K = Y\sigma\sqrt{\pi a}, \quad (7)$$

onde Y é uma constante adimensional que depende da geometria da amostra e do tipo do carregamento, σ é a tensão aplicada externamente e a é o raio da trinca (Anderson, 2017).

Quando a magnitude do fator de intensidade de tensão no modo I, relacionado à propagação de trincas, atinge um valor crítico, inicia-se a propagação das trincas. Esse valor crítico, conhecido como fator de intensidade de tensão crítico (K_{IC}), é denominado tenacidade à fratura e representa o ponto em que a trinca começa a se estender (Meyers; Chawla, 2009).

Apesar de cerâmicas e vitrocerâmicas serem materiais frágeis e geralmente menos resistentes a fraturas do que outros materiais, algumas dessas substâncias se destacam por sua maior durabilidade e capacidade de suportar danos. Essas propriedades as tornam úteis em diversas aplicações na engenharia, inclusive em situações que exigem alto desempenho e longa vida útil.

Existem vários métodos para medir a tenacidade à fratura desses materiais, cada um com suas vantagens e limitações. Os métodos mais utilizados são aqueles que:

- Fornecem resultados consistentes, com pouca variação entre os testes;
- Usam amostras de fácil preparo, permitindo a criação controlada de pequenas falhas (trincas) para simular fraturas;
- Exigem pouca quantidade de material para os ensaios;
- Permitem a criação de trincas bem definidas, já que a resistência à fratura depende da precisão dessa falha inicial;
- Possuem cálculos confiáveis para relacionar a força aplicada com a tensão gerada no material (Morrell, 2006).

Entre os métodos mais comuns estão: trinca superficial em flexão (*surface crack in flexure*, SFC), torção dupla (*double torsion*, DT), barra de entalhe Chevron (*Chevron notch beam*, CNB), fratura de indentação (*indentation fracture*, IF), barra com entalhe em V (*single edge vee-notched beam*, SEVNB) e haste curta com entalhe chevron (*short chevron notched rod*, SR). Essas técnicas são amplamente reconhecidas e aplicadas em estudos de materiais cerâmicos (Mathias, 2015; Morrell, 2006; Sabino, 2022).

Um determinado sistema de trincas pode ser fundamentado em três parâmetros essenciais:

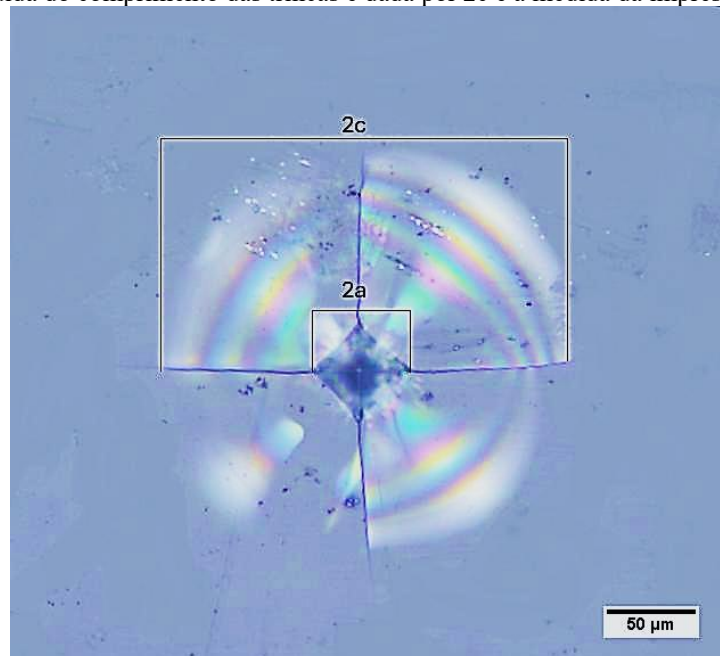
1. Morfologia: características geométricas e padrão de propagação das trincas;
2. Iniciação: fase do ciclo de contato (sequência de carga-descarga) em que ocorre o surgimento da trinca;
3. Evolução dimensional: relação entre o tamanho da trinca e a magnitude da carga de contato aplicada.

Desse ponto de vista, o comportamento de trincas em regimes de contato elástico são bem compreendidas (Cook; Pharr, 1990) .

4.1.3 Tenacidade à fratura por indentação

Para determinar a tenacidade à fratura (K_{Ic}) em materiais frágeis pelo método de indentação, na qual baseia-se no tamanho das trincas radiais formadas. O método consiste em pressionar um indentador contra a superfície do material, gerando trincas radiais. Um exemplo de indentação com a representação das trincas é mostrada na figura 13.

Figura 13 - Indentação em vidro em vitrocerâmica Biosilicato com 20% de fração cristaliza e 45 μm o tamanho de cristal. A medida do comprimento das trincas é dada por $2c$ e a medida da impressão por $2a$.

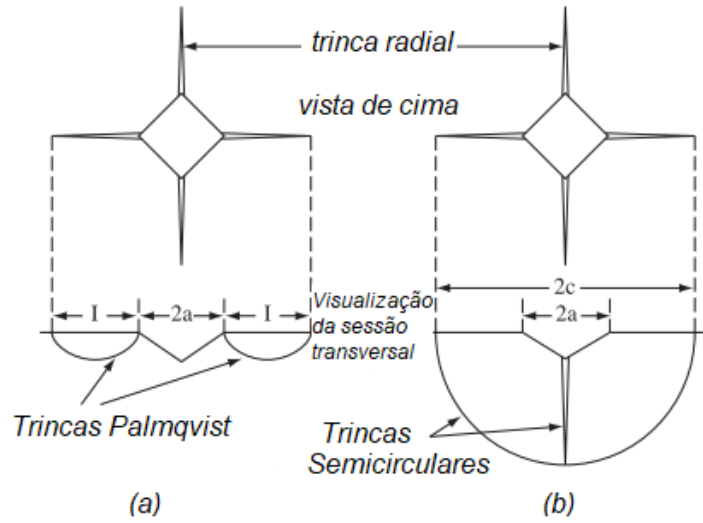


Fonte: A autora.

Na literatura são encontrados diversos modelos para avaliar a tenacidade à fratura de materiais frágeis por meio de ensaios de indentação Vickers. Dentre os modelos que são usados para trincas de geometria semicircular, destacam-se os modelos de Niihara (Niihara *et al.*, 1982) e Anstis (Anstis *et al.*, 1981).

Niihara, Morena e Hasselman (1982) propuseram um método que considera a geometria da trinca. Os autores analisaram tanto trincas do tipo Palmqvist quanto trincas medianas-radiais bem desenvolvidas, com formato semicircular (conhecidas como “*half-penny*”). A Figura 14 mostra uma comparação entre esses dois tipos de trincas geradas por uma ponta Vickers, observadas em uma seção transversal (Niihara *et al.*, 1982).

Figura 14 - Comparação da geometria de trincas Palmqvist e semicirculares geradas por um indentador Vickers, vistas em uma seção transversal.



Fonte: Adaptado de (Niihara *et al.*,1982).

Uma maneira de verificar qual o tipo de trincas contidas no material é pela razão c/a . O modelo sugere que se o valor da razão for maior do que 2,5, o tipo de trinca contida nesse material é semicircular. Caso o valor da razão l/a (onde l é a medida da borda da indentação até o fim da trinca, sendo usada para trincas Palmqvist, conforme a Figura 14a) esteja entre 0,25 e 2,5, as trincas formadas no material são tipo Palmqvist. A relação entre os dois tipos de trinca é dada por:

$$\frac{l}{a} = \frac{c}{a} - 1. \quad (8)$$

Para trincas com geometria semicircular, uma melhor correlação é obtida com a Equação 9, proposta por Niihara, para indentações em que $c/a \geq 2,5$:

$$K_C = 0,129 \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \left(\frac{H}{E\theta}\right)^{-2/5} \left(\frac{H\sqrt{a}}{\theta}\right). \quad (9)$$

Para a situação onde as trincas formadas são do tipo Palmqvist, o modelo propõe a relação, quando $0,25 \leq l/a \leq 2,5$, K_c é a Equação 10:

$$K_C = 0,035 \left(\frac{l}{a}\right)^{-1/2} \left(\frac{H}{E\theta}\right)^{-2/5} \left(\frac{H\sqrt{a}}{\theta}\right), \quad (10)$$

onde $l = c - a$, θ é o fator de restrição (≈ 3), E é o módulo de elasticidade, H é a dureza, a é a metade da diagonal da indentação e c é o raio da trinca na superfície.

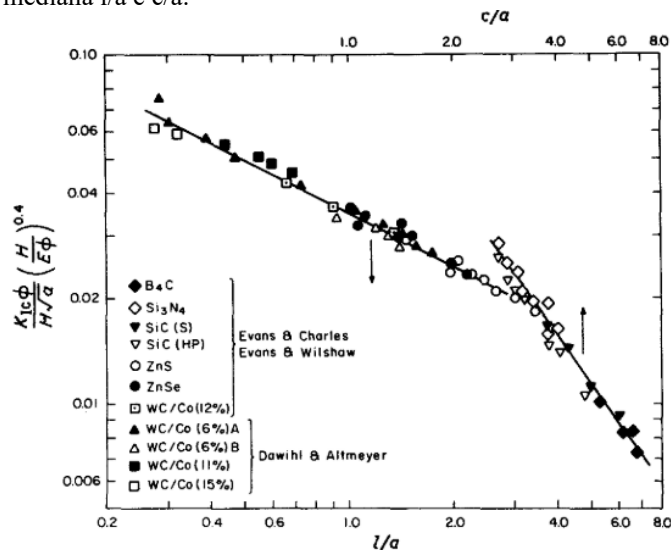
No modelo proposto por Anstis e colaboradores (Anstis *et al.*, 1981) estimaram a tenacidade à fratura por indentação Vickers, para um sistema de nucleação de trincas semicircular, através;

$$K_C = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right), \quad (11)$$

onde $0,016 \pm 0,004$ é uma constante de calibração independente do material, P é a carga e c é a medida do comprimento da trinca.

As equações apresentadas no modelo de Niihara, ou seja, para as trincas semicirculares e Palmqvist, teremos um intervalo onde os valores de K_C se sobrepõem, que está situado próximo à transição para o tipo de trinca considerada pelo modelo. Os autores do estudo Niihara *et al.*, (1982) fizeram um compilado de resultados pesquisados por outros autores e verificaram os intervalos de validade de cada tipo de trinca. A Figura 15 representa a correlação com os dados experimentais.

Figura 15 - Correlação de tenacidade à fratura normalizada pelo parâmetro de dureza e comprimento relativo das trincas Palmqvist e mediana l/a e c/a .



Fonte: Adaptado de (Niihara *et al.*, 1982).

como pode ser verificado, existe uma mudança na inclinação da reta de ajuste quando a trinca passa de Palmqvist para semicircular.

Peitl e colaboradores utilizaram o método de indentação Vickers para calcular K_C em vitrocerâmicas bioativas de P_2O_5 - Na_2O - CaO - SiO_2 mantendo o tamanho de cristal constante e

variando as frações volumétricas. Em seu estudo, os autores destacaram a existência de controvérsias na aplicação de métodos para a determinação de K_C (Peitl *et al.*, 2012), tais como:

- A tenacidade calculada depende da equação utilizada;
- Mudança na geometria das trincas semicirculares para Palmqvist ou laterais afetam a distribuição de tensão ao redor do indentador;
- A tenacidade à fratura estimada por indentação difere dos métodos padrões como, por exemplo, o SENB;

O método de microindentação Vickers tem sido amplamente empregado na determinação da tenacidade à fratura K_C em materiais cerâmicos e vitrocerâmicos. Essa técnica é particularmente útil para análises comparativas, permitindo avaliar tendências de aumento ou redução da tenacidade em função de variações microestruturais ou composicionais. Um exemplo prático de sua aplicação inclui a comparação sistemática K_C em vitrocerâmicas com diferentes frações volumétricas, onde relações entre composição e resistência à propagação de trincas podem ser estabelecidas (Cava *et al.*, 2010; Mathias, 2015; Peitl *et al.*, 2012).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as técnicas experimentais de preparação dos vidros e vitrocerâmicas. Também são abordadas as principais técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, com o intuito de analisar e caracterizar as amostras obtidas.

5.1 OBTENÇÃO DO VIDRO

O vidro Biosilicato de composição em peso 23.75%Na₂O-23.75% CaO-48.5% SiO₂ +4%P₂O₅ (1.5N1.5C3S+4P), foi produzido no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) na Universidade Federal de São Carlos, utilizando os seguintes pós precursores: carbonato de cálcio (CaCO₃, 99,23%) da marca Neon, carbonato de sódio (Na₂CO₃, 99%) e pentóxido de fósforo (P₂O₅, 98%) da marca Química Moderna, e sílica (SiO₂, 99,5%) da EMSR – Empresa Mineradora Santa Rosa.

Os pós de carbonato e sílica foram levados separadamente a uma estufa durante 12 horas a 120°C, em seguida foram pesados de modo a obter 200 g de vidro. Após a pesagem, foram misturados em moinho de rolo por 30 minutos para homogeneização. A mistura obtida foi inserida em um cadinho de platina em atmosfera ambiente e fundido a 1400°C, em forno elétrico da marca Deltech In. O líquido fundido foi prensado entre duas placas maciças de aço inox. Os vidros foram refundidos 3 vezes para homogeneização e em seguida colocados nos moldes e recozidos por duas horas a 500°C. Para alívio de tensões residuais, foi realizado o resfriamento lento até temperatura ambiente a uma taxa de 2°C/min.

As amostras cilíndricas e retangulares foram cortadas em dimensões específicas, com auxílio de uma máquina de corte da marca MTI Corporation modelo SY-160 Low Speed Diamond Saw equipada com um disco diamantado, em que a água foi o fluido de corte utilizado.

5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

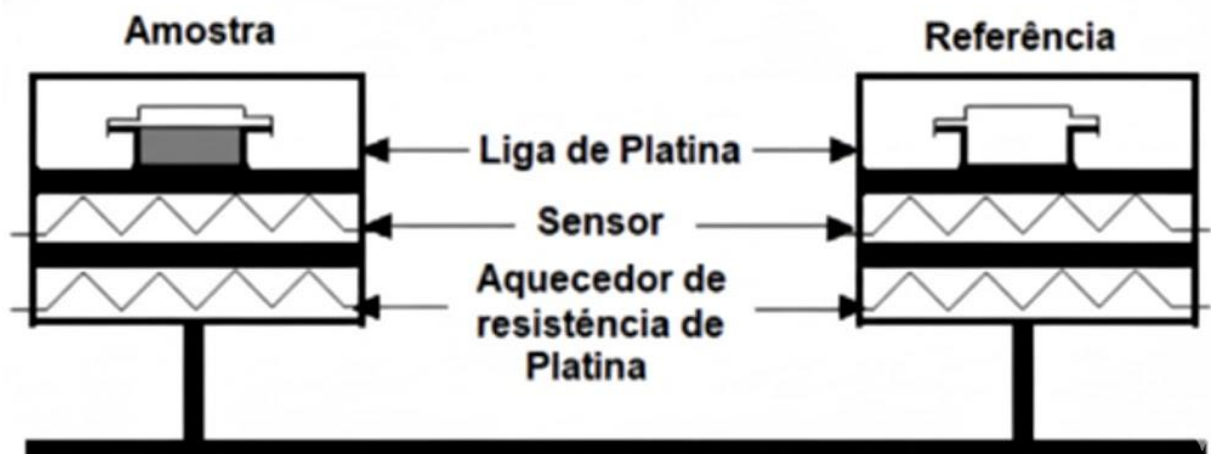
5.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*) é uma técnica muito utilizada para determinar as propriedades térmicas dos materiais, sendo o principal método para a determinação das temperaturas características dos vidros (Lemos, 2003). Costuma ser empregado por apresentar vantagens no processo de medidas, tais como:

facilidade de aplicação, sensibilidade térmica, não exige preparos prévios e possibilita o uso de pequena quantidade de amostra.

Essa técnica consiste em comparar a variação de temperatura entre um cadinho com amostra e outro cadinho com a referência, por meio de aquecimento ou resfriamento linear de um forno elétrico, como ilustrado na Figura 16. A diferença de temperatura entre a amostra e a referência é a função armazenada. Transições que envolvam trocas de calor são detectadas, como uma mudança na linha de base (*background*) da curva ou com picos exotérmicos ou endotérmicos. Mudanças na linha de base são associadas a transições de segunda ordem, como a transição vítrea. Os picos exotérmicos são associados a cristalização do vidro ou a mudança de fase, já os picos endotérmicos podem ser as reações de fusão bem como as reações de decomposição da dissociação (Araújo, 1997).

Figura 16 - Esquema do aparato do DSC.



Fonte: (Ribeiro, 2018).

Para o estudo do biosilicato, o vidro foi submetido a ciclos térmicos mediante análise de calorimetria com o intuito de identificar os valores de transição vítrea (T_g), temperatura de início do pico de cristalização (T_x) e a temperatura do pico de cristalização (T_P), e então planejar os experimentos para obter as taxas de nucleação e crescimento de cristais, $I(T)$ e $u(T)$.

As medidas de DSC foram realizadas em amostra de vidro *bulk* com massa de aproximadamente 30 mg dos dois lotes de vidros. O lote das amostras retangulares de vidro foi realizado no equipamento de sistemas de análise térmica da marca Setaram Instrumentation, modelo LABSYS evo no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. A qual foi aquecida até 1200°C a

10°C/min, em cadinho de platina, e resfriada até temperatura ambiente a 20 °C/min, em fluxo de argônio (20 ml/min).

O lote das amostras cilíndricas de vidro foi realizado na Universidade Federal de Alfenas – MG (Unifal) com o equipamento de sistemas de análises térmica da marca Netzsch, modelo STA 449 F3 Júpiter. A qual foi aquecida até 1200°C a 10°C/min, em cadinho de platina, e resfriada até temperatura ambiente a 20°C/min, em fluxo de nitrogênio (50 ml/min).

5.2.2 Cristalização das Amostras

Após o conhecimento dos parâmetros térmicos obtidos através do DSC iniciaram-se os testes nas amostras a fim de produzir a microestrutura desejada. As amostras de vidros foram submetidas a duplos tratamentos térmicos, sendo tratados isotermicamente em forno mufla sem rampa de aquecimento, as amostras foram inseridas no forno à temperatura já estabelecida e devidamente controlada, com precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$.

As amostras foram nucleadas em intervalos de tempos diferentes mantendo a temperatura constante. Para o crescimento dos cristais, manteve-se o tempo e a mesma temperatura, fazendo com que, dessa forma, a fração cristalina obtida fosse função da quantidade de cristais e não do tamanho deles, o que possibilita a obtenção de amostras com diferentes frações cristalizadas e mesmo tamanho de cristal.

Os tempos e temperaturas de tratamento térmico foram selecionados de modo a abranger diferentes estágios de nucleação e crescimento cristalino, desde frações iniciais de cristalização até a completa transformação da amostra. Essa abordagem permitiu avaliar sistematicamente a influência da fração cristalina nas propriedades mecânicas do material. As condições específicas dos tratamentos térmicos aplicados para o desenvolvimento das microestruturas encontram-se detalhadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Temperaturas de tratamentos térmicos realizado para produzir diferentes tamanhos e microestruturas.

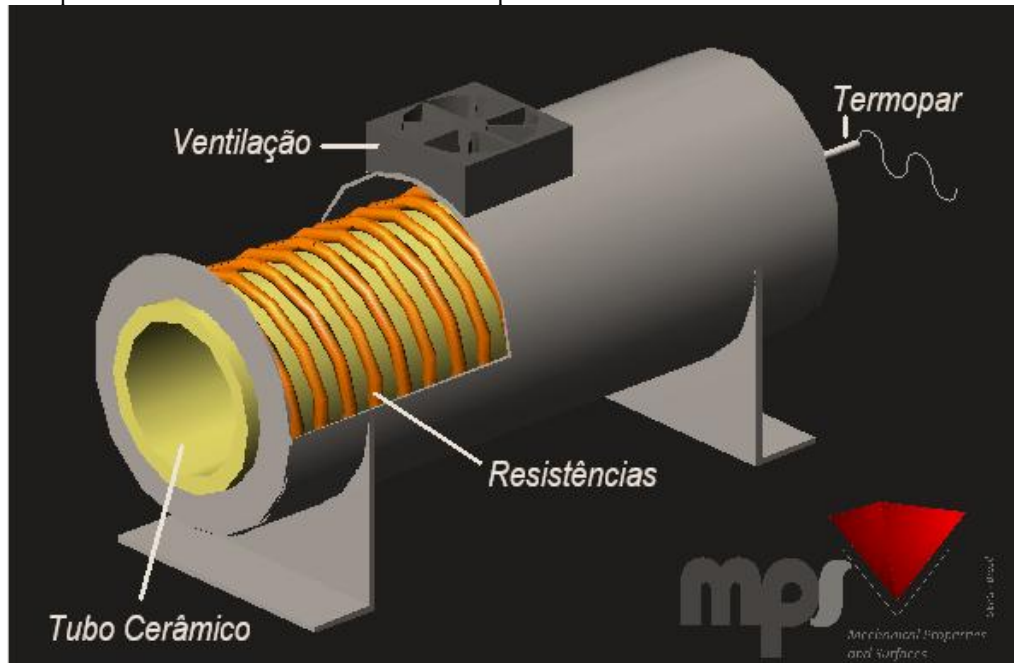
Diâmetro	Nucleação (I)		Crescimento (u)	
	T (°C)	T (h)	T (°C)	T (min)
15	550	19 - 264	650	110
45	550	3 - 72	650	230

Fonte: A autora.

Os tratamentos térmicos para a cristalização das amostras foram realizados em forno tipo mufla da marca EDG modelo 3000e e forno tubular horizontal de resistência de fio tipo

Kanthal, revestidos de alumina, fabricados no próprio laboratório pelo grupo de pesquisa de propriedades mecânicas e de superfície (GPMS). A temperatura foi monitorada por meio de controlador da marca Novus, modelo N2000 e termopares do tipo K. A Figura 17 ilustra um esquema do forno tubular horizontal utilizado nos tratamentos térmicos.

Figura 17 - Esquema de um forno elétrico utilizado nos processos de tratamentos térmico.



Fonte: (Sabino, 2022).

Após a realização dos tratamentos térmicos, foi efetuado o processo de lixamento e polimento das superfícies dos vidros, com o intuito de retirada da camada de cristalização superficial e remoção de desníveis na superfície. As amostras foram desbastadas na seguinte sequência de lixa de carbeto de silício com granulometria de 1200 mesh. Para um bom acabamento superficial, foi feito um polimento mecânico com solução de óxido de cério (granulometria de 3 μm) em pó misturado com água como agente abrasivo disperso sobre um pano de polimento.

Para facilitar a visualização dos cristais, foi realizado ataque químico na superfície das amostras utilizando uma solução ácida de concentração 0,2 HF/0,6 HCl (vol%) por 3 segundos. Esse ataque químico teve como objetivo revelar um contraste entre os cristais formados e a matriz vítrea.

5.2.3 Densidade

A densidade é uma propriedade intrínseca fundamental dos materiais, sendo que a densidade absoluta é definida como a quantidade de massa (m) por unidade de volume (V):

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (12)$$

No sistema internacional (SI), a unidade padrão para densidade é o quilograma por metro cúbico (Kg/m^3). Contudo, na prática científica e industrial, é frequente a utilização de grama por centímetro cúbico (g/cm^3). A densidade relativa de um material é a razão entre sua densidade absoluta e a densidade absoluta de uma substância conhecida. Comumente na estimativa de densidade relativa dos sólidos e líquidos, o padrão escolhido é a água (Mazali, 2021)

Para a determinação da densidade do vidro e da vitrocerâmica desse trabalho, utilizamos o método de Arquimedes, pois ele envolve somente as medidas de massa. A densidade do biosilicato foi calculado pela Equação 13:

$$\rho = \frac{m_c}{m_c - m_s} \times \rho_L, \quad (13)$$

onde, m_c é a massa do corpo seco, m_s é a massa do corpo suspensa em meio líquido, ρ_L a densidade do líquido.

As medidas de densidade foram realizadas pelo menos duas medidas diferentes para cada tamanho de cristal, sendo realizadas três repetições para obter a média e o erro relativo para cada sistema. Todas as medições foram conduzidas no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da UEPG, utilizando o princípio de Arquimedes por meio de uma balança analítica marca Shimadzu modelo AUY220 com sistema de imersão acoplado e precisão $\pm 0,0001$ g.

5.2.4 Dilatometria

A técnica de dilatometria é amplamente empregada para analisar as variações dimensionais (dilatação ou contração) de materiais sólidos sob condições controladas de taxa de aquecimento ou resfriamento, as quais refletem a composição química e a microestrutura do material. Através de regressão linear, é possível determinar o coeficiente de expansão

térmica linear (α), a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de amolecimento ou ponto de dilatação máxima (T_s) (Justo, 2020; Sabino, 2022; Senk, 2023).

O coeficiente de dilatação térmica linear pode ser calculado pela Equação 14:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T}, \quad (14)$$

onde L_0 é o comprimento inicial da amostra, ΔL é a variação do seu comprimento e ΔT é a variação de temperatura.

As medidas de dilatometria foram realizadas em amostras de vidro e vitrocerâmicas totalmente cristalizadas com tamanho de cristal de 15 e 45 μm , para obtenção dos coeficientes de expansão térmica correspondentes. Os ensaios de dilatometria foram realizados em um dilatômetro Netzsch DIL modelo 409ep pertencente ao laboratório de Engenharia de Materiais – UEPG, no intervalo de temperatura de 40 a 440 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As amostras foram preparadas no formato de barra com dimensões 4 x 4 x 12 mm^3 . O coeficiente de expansão térmica linear (CTE) foi calculado a partir da regressão linear da curva de expansão térmica na faixa 200-432 $^{\circ}\text{C}$.

5.2.5 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica não destrutiva para identificação de planos cristalinos de um determinado material.

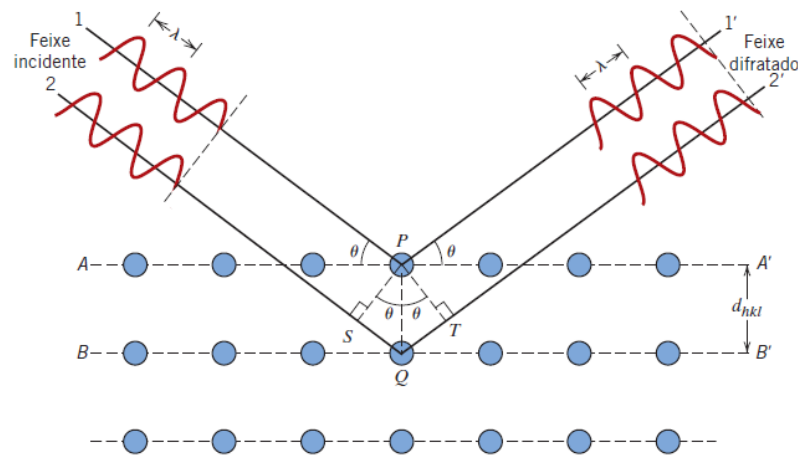
Quando um feixe de raios X atinge uma superfície de um cristal em ângulo θ , parte desse feixe é espalhada pelas camadas de átomos perto da superfície. Podemos dizer que a difração é atribuída à existência de relações de fase entre duas ou mais ondas espalhadas elasticamente. A parte não espalhada do feixe penetra na camada seguinte de átomos em que uma nova fração do feixe é espalhada, e o restante passa para uma camada subsequente, e assim sucessivamente (Cullity, 1978).

Em 1912, W. L. Bragg percebeu que, dependendo do arranjo atômico, as interferências entre os raios espalhados são construtivas quando a diferença de percurso entre dois raios difratados corresponde a um número inteiro de comprimentos de onda. Esta condição é descrita pela Lei de Bragg (Cullity, 1978):

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (15)$$

onde n é a ordem de reflexão na qual é um valor inteiro que é igual ao número de comprimentos de onda na diferença de caminho entra os raios espalhados por planos adjacentes, d é a distância interplanar dos planos cristalinos, λ é o comprimento de onda dos raios X e θ é o ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente. A Figura 18 apresenta o diagrama esquemático das relações angulares utilizados na dedução de Bragg (Callister, 2018; Cullity, 1978).

Figura 18- Difração de raios X por planos de átomos.



Fonte: (Callister, 2018).

Em materiais vitrocerâmicos, o desenvolvimento de tensões residuais internas ocorre durante o resfriamento a partir da temperatura de cristalização. Este fenômeno resulta principalmente de dois fatores: (i) a diferença nos coeficientes de expansão térmica entre as fases cristalina e vítrea, e (ii) a incompatibilidade elástica entre estas fases. Como consequência, as propriedades mecânicas desses materiais não são determinadas exclusivamente por sua composição química e características microestruturais, mas também sofrem influência significativa da natureza (tensiva ou compressiva) e intensidade das tensões residuais presentes. A difração de raios X (DRX) também pode ser utilizada para a determinação de tensões residuais e tamanho cristalino (Serbena; Zanotto, 2012).

As medidas de difratometria de raios X foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) Da UEPG. Foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($1,54 \text{ \AA}$), no intervalo de $2\theta = 10$ a 80° , modo de varredura contínuo com velocidade de $2^\circ/\text{min}$, com passo de $0,02^\circ$, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, em geometria Bragg-Brentano.

As fases cristalinas foram identificadas comparando os resultados experimentais dos difratogramas com as fichas do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e por refinamento Rietveld utilizando software TOPAS acadêmico.

5.2.6 Técnicas de Microscopia

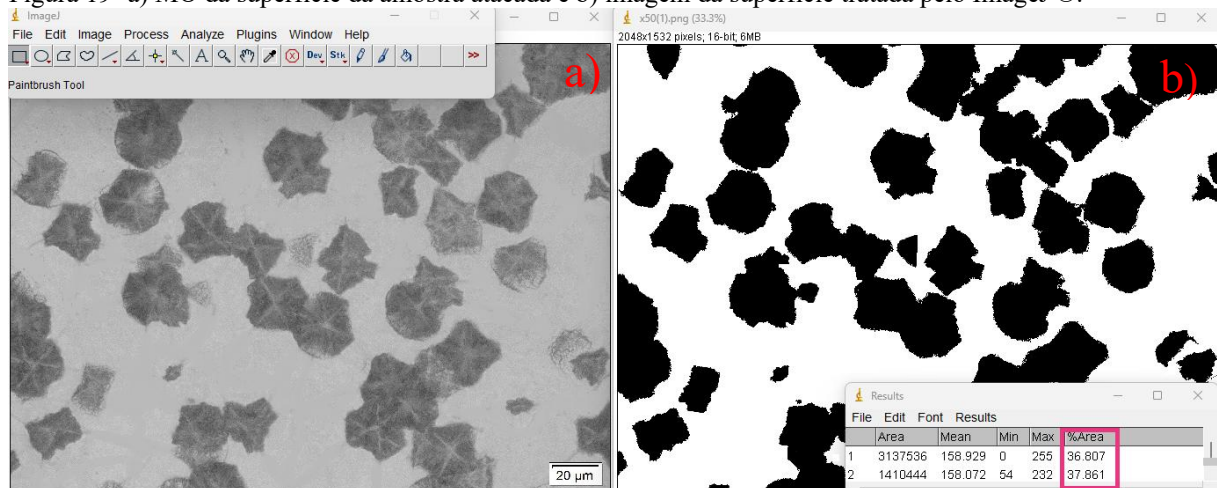
O estudo da microestrutura de materiais é importante pois possibilita o entendimento da sua relação com outras propriedades de tais materiais. As imagens obtidas por microscopia foram utilizadas para determinar o tamanho médio dos cristais e frações cristalinas.

5.2.6.1 Microscopia Óptica (MO)

Está técnica é importante para poder estimar o tamanho médio dos cristais e a fração cristalina das amostras. Neste estudo, foi utilizado o microscópio óptico Olympus, modelo BX-51 instalado no Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies do Departamento de Física da UEPG. Para isso, foram capturadas oito imagens de microscopia óptica em diferentes regiões da superfície da amostra. Para análise da fração cristalina e tamanho do cristal foi utilizado o software livre ImageJ®.

O processamento digital das imagens de microscopia óptica foi realizado utilizando filtros específicos para quantificação da fração cristalina. Inicialmente, aplicou-se o filtro *Gaussian Blur* para suavização da imagem, seguido pelo filtro *Threshold* para conversão das escalas de cinza em uma imagem binarizada (pixels pretos e brancos). A fração cristalina foi determinada pela razão entre a área ocupada pelos cristais (representada pela região escura) e a área total da imagem. Para garantir representatividade estatística, cada amostra foi fotografada em oito regiões distintas da superfície quimicamente atacada, permitindo o cálculo de uma fração cristalina média para os diferentes tamanhos. A Figura 19 apresenta MO antes e depois do tratamento pelo software.

Figura 19- a) MO da superfície da amostra atacada e b) imagem da superfície tratada pelo ImageJ ®.



Fonte: A autora.

5.2.6.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é uma técnica essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Apesar de se tratar de uma técnica espectroscópica, ela geralmente está associada à microscopia eletrônica.

Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra no microscópio eletrônico de varredura (MEV), ele excita os elétrons internos dos átomos que a constituem, promovendo-os para níveis de energia mais elevados. Ao retornarem aos seus estados fundamentais, esses elétrons liberam o excesso de energia na forma de fótons de raios X, cada um com um comprimento de onda característico.

Um detector de raios X, instalado na câmara de vácuo do MEV, mede a energia desses fótons emitidos. Como cada elemento químico emite um espectro de energias único (devido às energias características de ligação de seus elétrons), é possível identificar com precisão quais elementos estão presentes no ponto exato da amostra (Goldstein, 2018).

A alta focalização do feixe de elétrons, que pode ser reduzido a diâmetros nanométricos, possibilita a análise da composição elementar em escalas extremamente pequenas (inferiores a 5 μm), caracterizando uma análise pontual ou micrométrica. Além da identificação elementar qualitativa e quantitativa, o equipamento permite realizar o mapeamento da distribuição espacial dos elementos químicos na superfície da amostra, gerando imagens composicionais (mapas) que ilustram a localização e concentração relativa de cada elemento de interesse.

As análises de EDS foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo Mira3, fabricado pela TESCAN, equipado com um detector para Espectroscopia por

Energia Dispersiva de Raios X (EDS) da Oxford Instruments. O equipamento é parte do Complexo de Laboratório Multiusuários (C-Labmu) da UEPG.

Para garantir a condutividade elétrica superficial das amostras e evitar o efeito de carga pelo feixe de elétrons, foi depositado um recobrimento de ouro. A metalização foi realizada por 120 segundos, utilizando uma corrente de 15 mA e uma tensão de 20 kV. Após esse preparo, foram obtidos espectros de EDS que identificaram qualitativamente os elementos químicos presentes. A partir das imagens de MEV, geraram-se mapas de composição elementar, além de espectros pontuais e lineares, para as amostras vítreas de formatos cilíndricos e retangulares. Foram analisadas amostras maciças com dimensões de $4 \times 5 \text{ mm}^2$ (cilíndrica) e $4 \times 2 \text{ mm}^2$ (retangular), em baixa ampliação, em três regiões distintas de cada amostra, de modo a obter uma média.

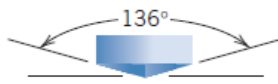
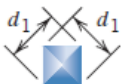
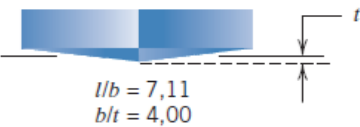
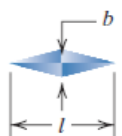
5.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

5.3.1 Dureza Vickers

Esse método baseia-se em forçar um penetrador bastante duro, que é pressionado contra a superfície do material a ser testado, em condições controladas de taxa de carregamento e carga. Existem vários tipos de indentadores, com ponta de diamante ou aço e com diferentes simetrias, tais como cônicas, esféricas e piramidais (Wachtman *et al.*, 2009).

Os métodos Knopp (HK) e Vickers (HV) são conhecidos como ensaios de microdureza com base na carga e no tamanho do indentador (Figura 20). Os dois métodos são bem adequados para a medição de dureza de regiões pequenas e selecionadas do corpo de prova; além disso, os métodos são bastante utilizados para ensaios de materiais frágeis, como materiais cerâmicos (Callister, 2018).

Figura 20- Impressões residuais para diferentes geometrias de pontas piramidais.

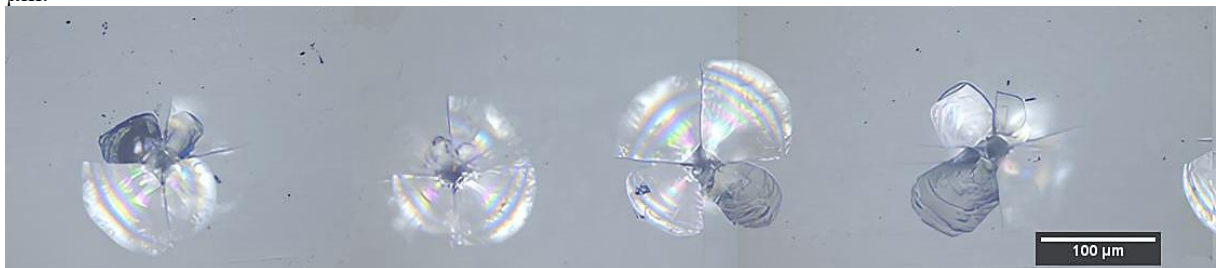
Ensaio	Indentador	Forma da Indentação	
		Vista Lateral	Vista Superior
Microdureza Vickers	Pirâmide de diamante		
Microdureza Knoop	Pirâmide de diamante		

Fonte: Adaptado de (Callister, 2018).

A impressão resultante é facilmente observada em um microscópio e a sua medida é então convertida em um índice de dureza. É necessária uma preparação adequada do corpo de prova (lixamento e polimento) a fim de assegurar uma impressão bem definida que possa ser medida com precisão.

Para o teste de microindentação, foi utilizada uma ponta Vickers de diamante. Dez indentações foram realizadas com cargas de 10 N, em cada uma das pontas amostras, com o tempo de permanência de 15 s e distância entre as indentações de 300 μm , como mostra a Figura 21.

Figura 21- Microscopia óptica do biosilicato, após indentação Vickers, com deslocamento entre trincas de 300 μm .



Fonte: A autora.

Os testes de microindentação foram realizados com o Microdurômetro Shimadzu modelo HMV-2T, alocado no Laboratório e Microscopia Óptica do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG. As medições do comprimento das trincas radiais foram realizadas imediatamente após os ensaios de microdureza Vickers, como medida preventiva contra efeitos quimiomecânicos nas extremidades das trincas. Esta precaução é particularmente relevante para o material em estudo, devido à sua elevada higroscopicidade. Os efeitos quimiomecânicos podem influenciar os valores de tenacidade à fratura pela propagação adicional das trincas, devido à umidade do ambiente (Varshneya, 1994). Os comprimentos de trincas radiais e as diagonais das indentações foram medidos no máximo 20 minutos após os testes de indentação usando um microscópio óptico para captura das imagens, as trincas foram medidas utilizando o programa ImageJ®.

Os testes de indentação foram utilizados para: obtenção dos valores de dureza Vickers (HV) e tenacidade à fratura por indentação (K_C). Os valores de dureza e tenacidade à fratura por indentação foram determinados em função da fração cristalina para os tamanhos de 15 e 45 μm .

5.3.2 Tenacidade à Fratura por Indentação

Outra alternativa de estimar a tenacidade à fratura para materiais frágeis, como os vidros e cerâmicas, consiste na utilização do ensaio de microdureza Vickers. Nesse caso, o valor de tenacidade à fratura é estimado a partir de ensaios que fornecem K_{IC} , pois a região da indentação está sujeita a um estado complexo de tensões devido às propriedades elásticas e plásticas da zona deformada, onde há uma interação complexa da trinca com a microestrutura do material. Para quantificação da tenacidade à fratura, foi adotado o modelo proposto por Niihara, onde são utilizadas as medidas das diagonais da indentação, das trincas radiais geradas e a carga utilizada na indentação (Niihara *et al.*, 1982) utilizando a Equação 9, conforme apresentado na seção 4.1.3.

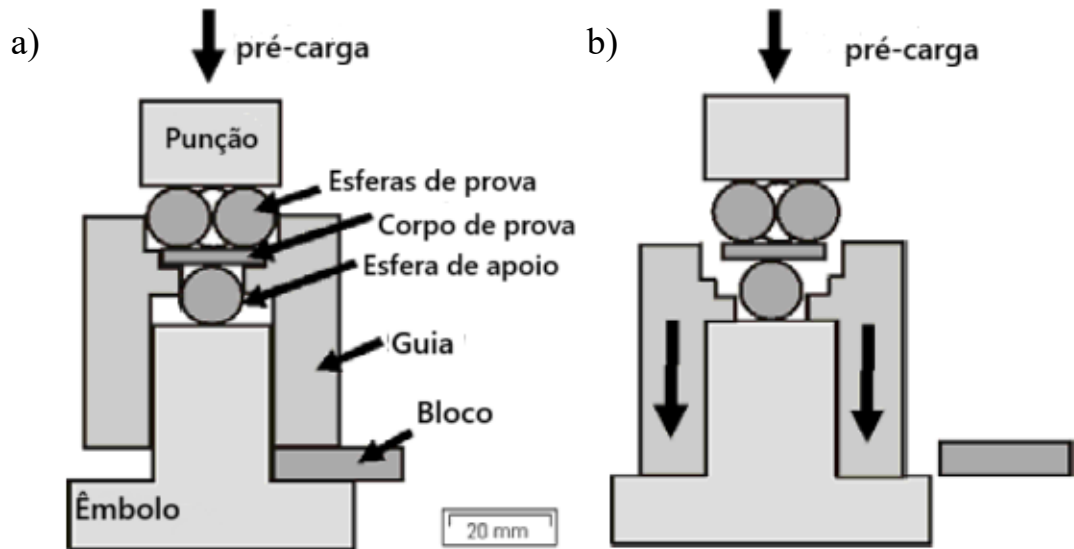
Para o teste de microindentação em amostras de vidro e vitrocerâmicas, com diferentes frações cristalinas, foi utilizada uma ponta Vickers de diamante. Dez indentações foram realizadas com carga de 10 N, em cada uma das amostras, com tempo de permanência de 15 segundos e distância de 300 μm .

5.3.3 Resistência à flexão biaxial – Esfera-sobre-três-esferas (B3B)

O ensaio de flexão biaxial sobre três esferas (*Ball on three Balls*, B3B) é um teste de resistência biaxial para materiais frágeis, no qual pode ser aplicado em amostras com uma grande variedade de formas geométricas (Harrer, 2007). Esse método tem várias vantagens em comparação com os testes comuns de flexão; os resultados são estáveis contra algumas pequenas imperfeições geométricas da amostra ou até mesmo a montagem do teste, onde os defeitos de borda não são relevantes e há uma influência muito baixa de atrito (Danzer, 2007).

As Figuras 22 a) e 22 b) mostram uma representação esquemática da configuração experimental do teste *ball-on-three ball* (B3B). O corpo de prova e a esfera de apoio são posicionados por um guia com simetria rotacional. O corpo de prova é posicionado centralmente sobre a esfera de apoio, na qual está apoiada em um êmbolo. A amostra é mantida no lugar pelas três esferas de prova. Geralmente, tanto a esfera de apoio quanto as esferas de prova possuem o mesmo diâmetro, onde o tamanho depende das dimensões do corpo de prova.

Figura 22 – Representação esquemática da configuração experimental do teste esfera sobre três esferas a) antes e b) após a remoção do bloco para abaixar o guia.

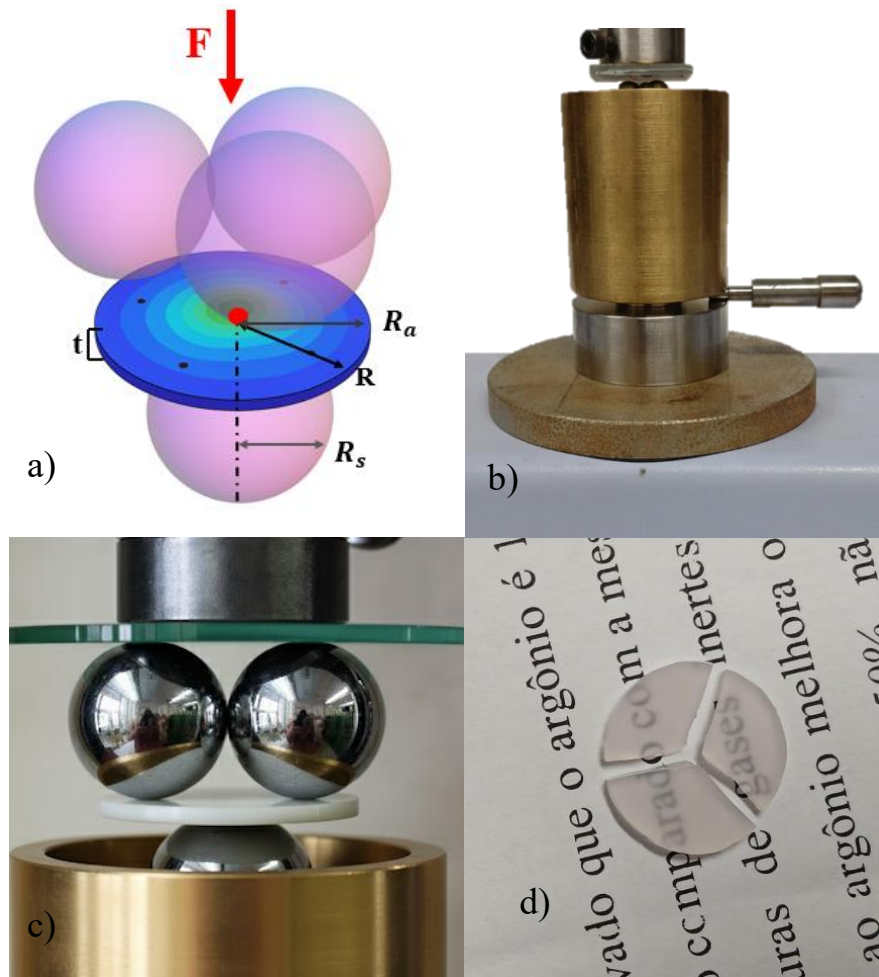


Fonte: Adaptado de (Harrer *et al.*, 2007).

No início do teste, aplica-se uma pré-carga (aproximadamente 10% da carga de fratura). Em seguida, o guia de posicionamento é abaixado, liberando o movimento das esferas. O corpo de prova fica fixado pelo atrito entre as esferas e a amostra (Harrer *et al.*, 2007). Estas esferas estão conectadas a uma haste que se junta a uma máquina universal de ensaio mecânico, a qual exerce força sobre o sistema, induzindo flexão na amostra, Figura 23b).

Essa metodologia é amplamente empregada na determinação da resistência à fratura de materiais vítreos e vitrocerâmicos. Na literatura, há poucos registros de aplicações da técnica esfera-sobre-três esferas em vitrocerâmicas; a maior parte dos testes utilizados são flexão-em-quatro e três pontos (Serbena *et al.*, 2015).

Figura 23 - a) Esquema de carregamento B3B; b) Aparato utilizado para o ensaio de B3B com esferas de metal cromo antes da pré-carga; c) Aparato após a pré-carga; d) Amostra após o ensaio.



Fonte: A autora.

Após os tratamentos térmicos, todas as amostras foram submetidas a lixamento e polimento para remover a camada superficial cristalizada e eliminar quaisquer desníveis da superfície. Inicialmente, o desbaste foi realizado com lixas de 600 e 1200 mesh. Em seguida, para obter um bom acabamento superficial, procedeu-se ao polimento mecânico utilizando uma solução de óxido de cério em pó disperso em água como agente abrasivo, aplicada sobre um pano de polimento. Para aliviar as tensões residuais geradas durante o polimento, foram realizados tratamentos térmicos abaixo da T_g a 490 °C por 2 horas, seguidos por resfriamento lento à temperatura ambiente a 2 °C/min.

O sistema de teste consiste em uma base com uma esfera de aço cromo de 8 mm de diâmetro, sobre a qual a amostra é posicionada, e um conjunto de três esferas do mesmo diâmetro, alocadas sobre ela (Figura 23a e 23b). Após o posicionamento, uma força de

aproximadamente 1 N é aplicada para acomodar o conjunto de esferas, permitindo a remoção do êmbolo enquanto a amostra é mantida centralizada entre as esferas, conforme ilustrado na Figura 23c.

As amostras, com formato de disco, possuem espessura entre 1,20 e 1,50 mm e diâmetro de aproximadamente 12 mm. Para a realização dos ensaios B3B, com taxa de carregamento de 500 $\mu\text{m}/\text{min}$, foi utilizada a máquina de ensaios universal da marca Shimadzu, modelo AGS-X 5 kN, controlada pelo *software* Trapezium Lite X. Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies da UEPG.

O cálculo de máxima resistência é dado pela Equação:

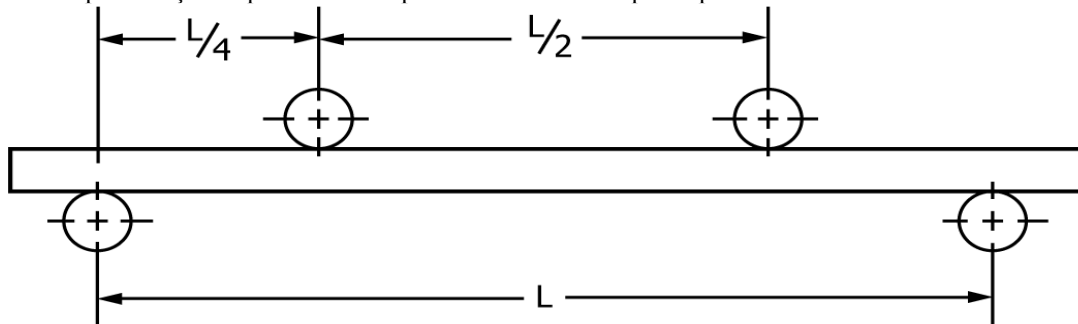
$$\sigma_{max} = f(\alpha\beta\nu) \frac{F}{t^2}, \quad (16)$$

onde F é a força aplicada, t é a espessura da amostra e f é um fator adimensional que depende da relação entre a espessura e o raio da amostra, ($\alpha = t/R$), razão entre o raio da esfera de apoio, R_a , e raio da amostra R, ($\beta = R_a/R$) e o coeficiente de Poisson do material testado, ν (Danzer *et al.*, 2007). Na Figura 23 d) pode-se observar o padrão de fratura das amostras aos ensaios de resistência à flexão, o número de fragmentos dos discos foram 3.

5.3.4 Tenacidade à fratura – Flexão-em-quatro pontos

O ensaio de flexão-em-quatro pontos é muito utilizado para determinação de propriedades mecânicas dos materiais, como por exemplo a resistência à flexão e a tenacidade à fratura (K_{IC}). Essa técnica é composta por dois apoios inferiores, separados por uma distância conhecida, onde a amostra é apoiada, e por dois apoios superiores, por onde é realizada a aplicação da carga, conforme ilustrado na Figura 24 (Mathias, 2015).

Figura 24 – Representação esquemática do aparato de flexão-em-quatro pontos.



Fonte: (ASTM International, 2008).

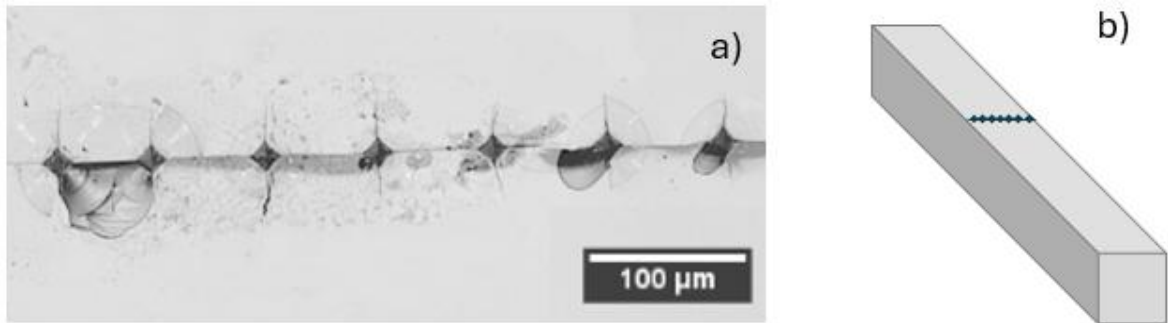
O ensaio de flexão-de-quatro pontos apresenta vantagens quando comparado ao ensaio de flexão de três pontos, sendo: de possuir uma região onde a tensão aplicada na amostra é constante. Na técnica de três pontos, a tensão da amostra aumenta das laterais para o centro, sendo de maior intensidade na região central onde a força é aplicada.

A técnica de flexão-em-quatro pontos foi utilizada para a determinação do K_{IC} . Nessa técnica são utilizados para obter as medidas de tenacidade, principalmente em materiais frágeis e quebradiços como vidros e cerâmica (Quinn, 2009). Esse teste consiste em preparar a amostra com a introdução do defeito inicial, seguido da realização do carregamento no aparato de flexão-em-quatro pontos. Essa inserção do defeito inicial nas amostras é garantia de que fratura tenha origem a partir desse defeito introduzido, possibilitando então o controle dos ensaios de fratura (Morrell, 2006).

Para o ensaio de flexão-em-quatro pontos foram utilizadas quatro amostras para cada condição no formato de barrinhas variando o tamanho de cristal e fração cristalina, tendo como dimensões aproximadas de $2 \times 2 \times 25 \text{ mm}^3$, onde todas as faces foram lixadas em lixas de carvão de silício e polidas em pano com óxido de cério. Cada amostra foi pré-trincada com indentações Vickers por toda sua largura, no centro do corpo de prova.

A primeira indentação foi feita com uma carga de 10 N e distância da borda de 200 μm para evitar lascamento na borda da amostra, e ao longo de toda a superfície foi realizado indentações com carga de 20 N com espaçamento de 300 μm , a Figura 25a) sob esta condição, as trincas radiais derivadas da indentação, como juntaram, formando uma única trinca ao longo de toda largura da amostra (Swab *et al.*, 2014). A visualização da superfície da trinca após os ensaios de fratura mostrou que houve crescimento da trinca antes da ruptura do corpo de prova, mesmo sob a maior taxa de carregamento aplicada. As trincas medianas de indentação individuais se juntaram em uma única trinca antes da fratura rápida do corpo de prova. Dessa forma, a fratura sempre se origina de uma única trinca de maiores dimensões. As tensões residuais provenientes da indentação foram aliviadas mediante tratamento das amostras a 590 °C por 10 h, seguido de resfriamento a uma taxa de 2 °C/min.

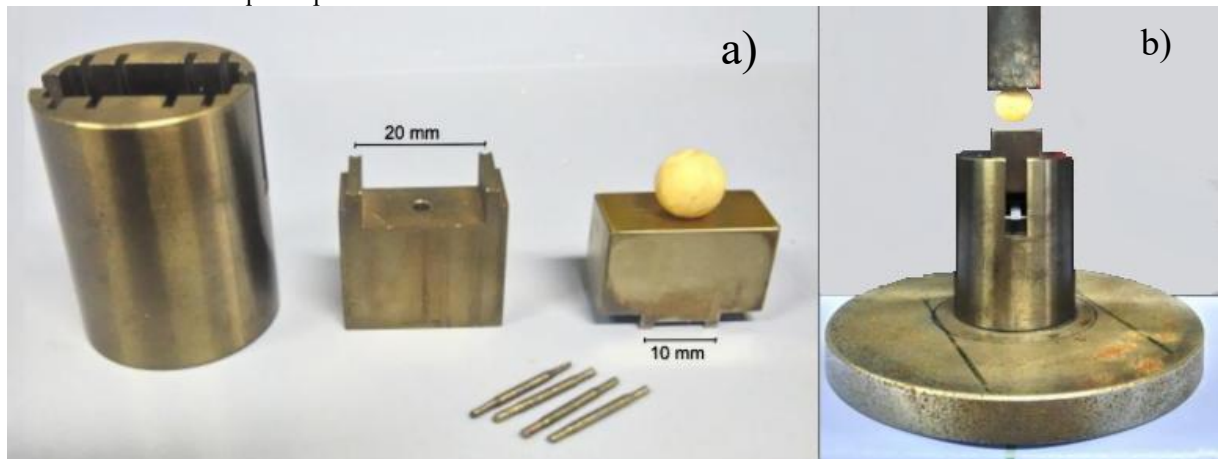
Figura 25- a) Série de indentações Vickers, vista superior da superfície indentada e b) representação esquemática de indentações ao longo da superfície da amostra.



Fonte: A autora.

Foi utilizada a máquina de tração da marca Shimadzu, modelo AGS-X 5 kN, e o software Trapezium Lite X, do Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies do Departamento de Física da UEPG. As amostras foram testadas num aparato de flexão-em-quatro pontos com espaçamento dos apoios inferiores de 20 mm e superiores de 10 mm, na qual foi utilizada uma taxa de deslocamento fixa de 500 μm e monitorada a carga aplicada em função do deslocamento da máquina até a ruptura da amostra. Uma esfera cerâmica é colocada sobre a parte superior do jig, através da qual é realizada a transferência da carga da haste que está conectada à máquina para o jig, representado na Figura 26.

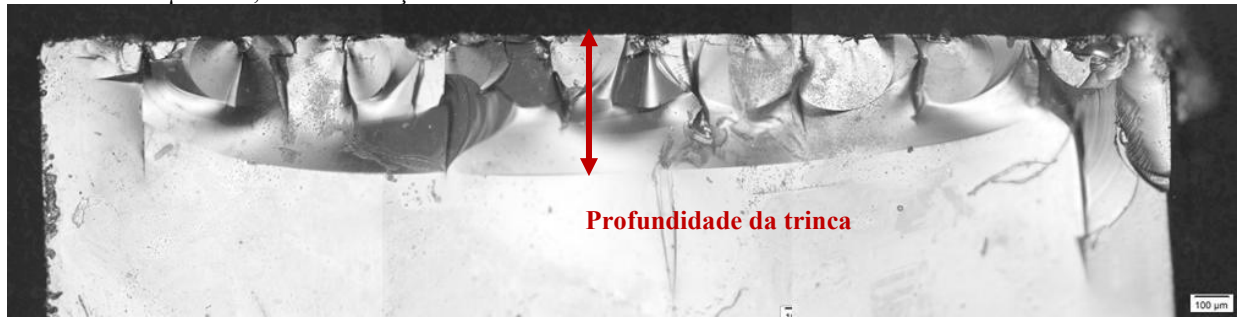
Figura 26 - a) Esquema do aparato de flexão-em-quatro pontos com as partes internas. b) Sistema de ensaios de flexão-em-quatro pontos.



Fonte: A autora.

Durante o teste, o material rompe na carga crítica associada ao maior defeito estrutural presente na região sob efeito da carga, neste caso, onde foram feitas as indentações. Após a realização do ensaio de flexão por quatro pontos, o tamanho médio da profundidade da trinca das amostras são obtidos por microscopia óptica, A Figura 27 exibe a profundidade da trinca para uma amostra de biosilicato obtida por MO.

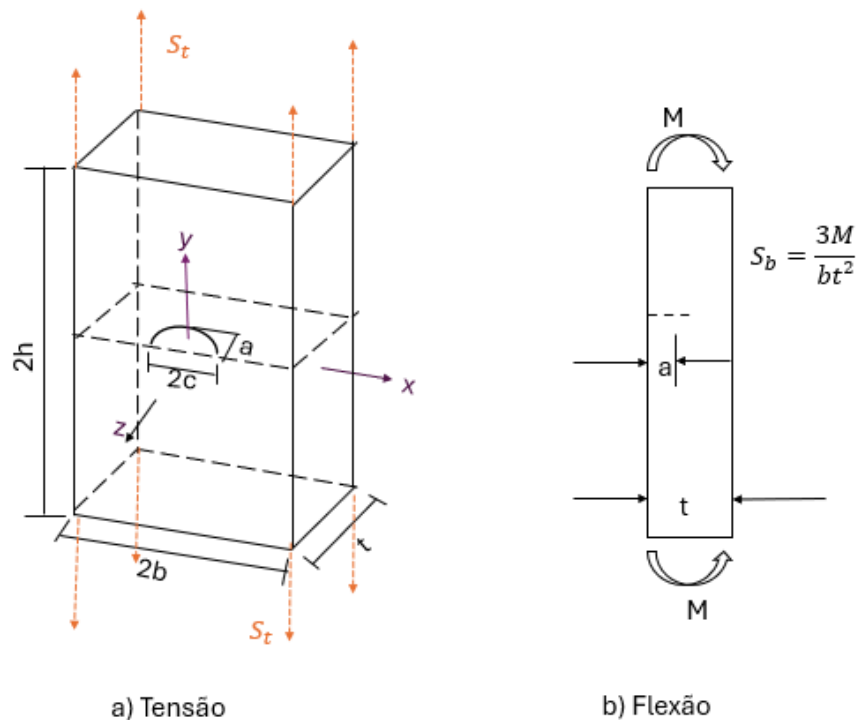
Figura 27 - MO da vista da trinca gerada após a ruptura da amostra de Biosilicato, com taxa de deslocamento de 500 $\mu\text{m}/\text{min}$, com indentação Vickers.



Fonte: A autora.

Uma equação empírica para os fatores de intensidade de tensão de uma trinca superficial em uma placa fina, sob cargas de tração e flexão, foi ajustada com base nos resultados de elementos finitos obtidos por Raju e Newman para valores de a/c de 0,2 a 1,0. Para considerar o comportamento limite quando a/c tende de zero, também foram utilizados os resultados de Gross e Sawley (1965) para uma trinca de borda única. Dois tipos de carregamento foram aplicados às placas com trincas superficiais: (a) tensão de tração uniforme remota (S_t), conforme ilustrado na Figura 28 (a), e (b) tensão de flexão remota (S_b), mostrada na Figura 28 (b) (Gross; Sawley, 1965; Newman; Raju 1981).

Figura 28 - Representação esquemática de uma placa com superfície com defeito submetida a cargas, a) Tensão e b) flexão.



Fonte: A autora.

Para uma configuração de flexão-em-quatro pontos, a tenacidade à fratura (K_{IC}) foi calculada pela Equação 17, (Newman; Raju, 1981):

$$K_{IC} = (S_t + HS_b)\sqrt{\pi} \frac{a}{Q} F\left(\frac{a}{l}, \frac{a}{c}, \frac{c}{b}, \phi\right), \quad (17)$$

onde a é a profundidade da trinca, c o comprimento da trinca, b a largura da amostra, Q é o fator de forma para trinca elíptica, ϕ ângulo paramétrico ($= 90^\circ$), para $0 < a/c \leq 1$, $0 \leq a/t < 1$, $c/b < 0,5$ e $0 \leq \phi \leq \pi$. Uma aproximação útil para Q desenvolvida por Rawe (Merkle, 1973) é dado pela Equação 18:

$$Q = 1 + 1,464 \left(\frac{a}{c}\right)^{1,65}. \quad (18)$$

As funções de F e H são definidas de forma onde o fator de correção de contorno para tração seja igual a F e o fator de correção de contorno para flexão seja igual ao produto de H e F . A função F foi obtida a partir de um procedimento sistemático de ajuste utilizando polinômios de dupla série em termos de a/c , a/t e funções angulares de ϕ . A função F considerada como a Equação 19:

$$F = \left[M_1 + M_2 \left(\frac{a}{t}\right)^2 + M_3 \left(\frac{a}{t}\right)^4 \right] f_\phi g f_w, \quad (19)$$

onde:

$$M_1 = 1,13 - 0,09 \left(\frac{a}{c}\right), \quad (20)$$

$$M_2 = -0,54 + \frac{0,89}{0,2 + (a/c)}, \quad (21)$$

$$M_3 = 0,5 - \frac{1,0}{0,65 + (a/c)} + 14 \left(1,0 \frac{a}{c}\right)^{24}, \quad (22)$$

$$g = 1 + \left[0,1 + 0,35 \left(\frac{a}{t}\right)^2 \right] (1 - \sin\phi)^2, \quad (23)$$

onde t é a espessura da amostra (mm) e M o momento de flexão aplicado. A função f_ϕ , uma função angular da solução de fissura

elíptica:

$$f_{\Phi} = \left[\left(\frac{a}{c} \right)^2 \cos^2 \Phi + \sin^2 \Phi \right]^{1/4}. \quad (24)$$

A função de f_w , uma correção de largura finita:

$$f_w = \left[\sec \left(\frac{\pi c}{2b} \sqrt{\frac{a}{t}} \right) \right]^{1/2}. \quad (25)$$

A função H, desenvolvida por ajuste de curva tem a forma:

$$H = H_1 + (H_2 - H_1) \sin^p \Phi, \quad (26)$$

onde:

$$p = 0,2 + \frac{a}{c} + \frac{a}{t}, \quad (27)$$

$$H_1 = 1 - 0,34 \frac{a}{t} - 0,11 \frac{a}{c} \left(\frac{a}{t} \right), \quad (28)$$

$$H_2 = 1 + G_1 \left(\frac{a}{t} \right) + G_2 \left(\frac{a}{t} \right)^2, \quad (29)$$

Nesta equação para H_2 ,

$$G_1 = -1,22 - 0,12 \frac{a}{c}, \quad (30)$$

$$G_2 = 0,55 - 1,05 \left(\frac{a}{c} \right)^{0,75} + 0,47 \left(\frac{a}{c} \right)^{1,5}. \quad (31)$$

5.4 PERFILOMETRIA ÓPTICA

Os perfis de superfície de fratura das amostras testadas pela técnica de flexão-em-quatro pontos foram obtidos com a utilização de um perfilômetro óptico a laser da marca Taylor Hobson CCI lite do departamento de Engenharia Mecânica do Campus da UTFPR de Ponta Grossa. Esses perfis de mapeamento foram medidos na região de frente à fratura, com objetiva de 50x, em região de 600 μm e linhas de 300 μm de comprimento que estavam alinhadas na direção da profundidade da trinca. O ângulo da trinca em cada ponto foi determinado com base na derivada do perfil da superfície. As distribuições dos ângulos de deflexão da trinca foram calculadas em função da fração cristalizada e do tamanho do cristal.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão abordados resultados das análises estruturais, processos de nucleação e cristalização e as propriedades mecânicas, por diferentes métodos de obtenção, em função da fração cristalizada e tamanho de cristal do biosilicato.

6.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química dos vidros foi determinada por Espectroscopia de Energia Dispersiva do microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG). A porcentagem atômica obtida para os vidros está representada na Tabela 4.

Os valores obtidos para as amostras cilíndricas e retangulares apresentam concordância com os resultados reportados por Peitl *et al.* (2012).

Tabela 4 - Porcentagem atômica obtida através do EDS para vidros de biosilicato. Todas as composições em % atômica.

Vidros	CaO	Na ₂ O	SiO ₂	P ₂ O ₅
Amostra cilíndrica	22,51 ± 0,10	23,75 ± 0,07	49,4 ± 0,11	4,34 ± 0,12
Retangular	22,37 ± 0,12	23,95 ± 0,09	49,4 ± 0,07	4,27 ± 0,07
Valores teóricos				
1.5Na ₂ O-1.5CaO-3SiO ₂ + 4% P ₂ O ₅	23,75	23,75	48,5	4

Fonte: A autora.

6.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Inicialmente, foi realizada uma análise de cada vidro por DSC para poder determinar as temperaturas de transição vítrea e de cristalização do biosilicato. As curvas de DSC obtidas para o vidro de biosilicato estão representadas na Figura 29 a) para amostras cilíndricas e na Figura 29 b) para amostras retangulares. Através da intersecção do prolongamento das retas foi obtido o valor da temperatura de transição vítrea (T_g) e da temperatura de início de cristalização (T_x).

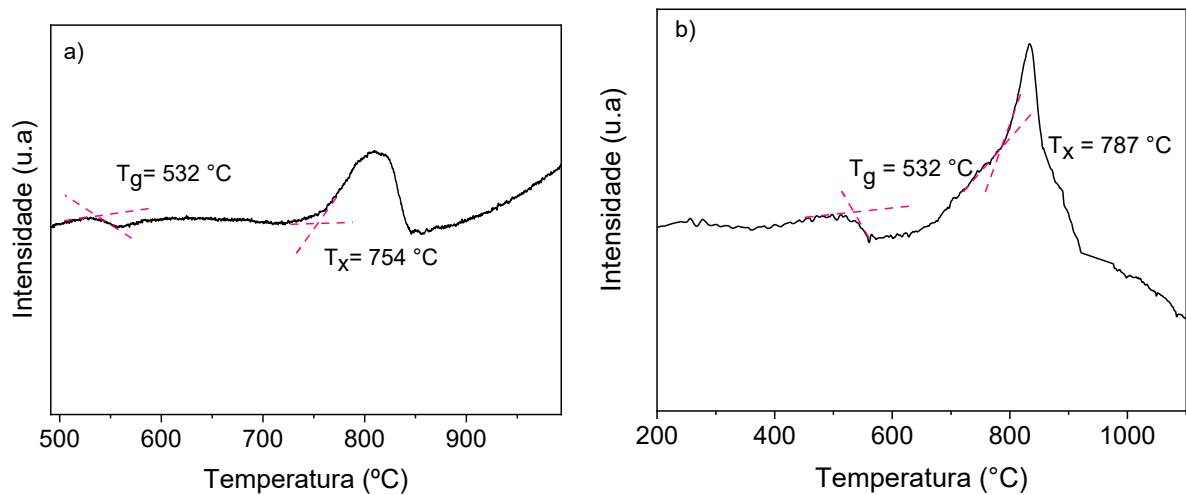
Para as amostras analisadas, foram identificados dois eventos térmicos: o primeiro aparece como uma mudança não muito pronunciada na linha de base da direção endotérmica, que é atribuída à temperatura de transição vítrea (T_g). O segundo evento aparece como pico exotérmico mais pronunciado que é atribuído ao pico de início de cristalização (T_x). As temperaturas de T_g e T_x obtidas para os vidros na Tabela 5.

Tabela 5 - Temperaturas de T_g e T_x dos vidros de biosilicato obtidos através do DSC.

Amostras	T_g (°C)	T_x (°C)
Cilíndrica	532	754
Retangular	532	787

Fonte: A autora.

Figura 29 - Curvas de DSC obtidas para o vidro de biosilicato a) cilíndrica e b) retangular.



Fonte: A autora.

Segundo Peitl et al. (2012), a temperatura de transição vítrea (T_g) do biosilicato de composição 1.5N1.5C3S+4P (mesma composição utilizada neste estudo) foi determinada como 550 °C. Para uma composição semelhante (1.5N1.5C3S+6P), observou-se um valor de $T_g = 531$ °C.

Granito et al. (2011) reportaram valor equivalente de $T_g = 550$ °C, corroborando os resultados anteriores. Já Dechandt (2021) registrou valores de T_g entre 528 °C e 560 °C, e temperaturas de cristalização (T_x) de 754 °C e 778 °C. Peitl et al. (2012), por sua vez, obtiveram $T_x = 650$ °C.

Esses dados demonstram consistência e proximidade com os valores reportados na literatura, validando a reprodutibilidade das propriedades térmicas para essa classe de materiais vítreos.

6.3 MEDIDAS DE FRAÇÃO CRISTALINA

Após a identificação dos picos de cristalização, foi possível planejar os tratamentos térmicos das amostras. Eles foram estabelecidos depois da realização de muitos testes de nucleação e crescimento com pequenos pedaços de amostra. A Tabela 6 apresenta as temperaturas e tempo de tratamento que foram estabelecidos para as amostras cilíndricas.

Tabela 6 - Tamanho médios dos cristais 15 e 45 μm (diâmetro) e tempos de nucleação e crescimento nas respectivas temperaturas (I e u) para amostras cilíndricas.

Diâmetro (μm)	Tempo de Nucleação (h) T = 550 °C	Tempo de Crescimento (min) T = 650 °C	Fração Cristalina f (%)
0	0	0	0
15	19	110	$4,8 \pm 1$
15	30	110	$10 \pm 0,1$
15	50	110	20 ± 2
15	72	110	$41 \pm 0,3$
15	120	110	$60 \pm 0,3$
15	168	110	78 ± 1
15	264	110	98 ± 1
45	3	230	5 ± 1
45	5	230	10 ± 2
45	10	230	$17 \pm 2,2$
45	19	230	$39 \pm 0,6$
45	26	230	$59 \pm 0,4$
45	48	230	82 ± 1
45	72	230	97 ± 1

Fonte: A autora.

A Tabela 7 apresenta as temperaturas e o tempo de tratamento que foram estabelecidos para as amostras retangulares.

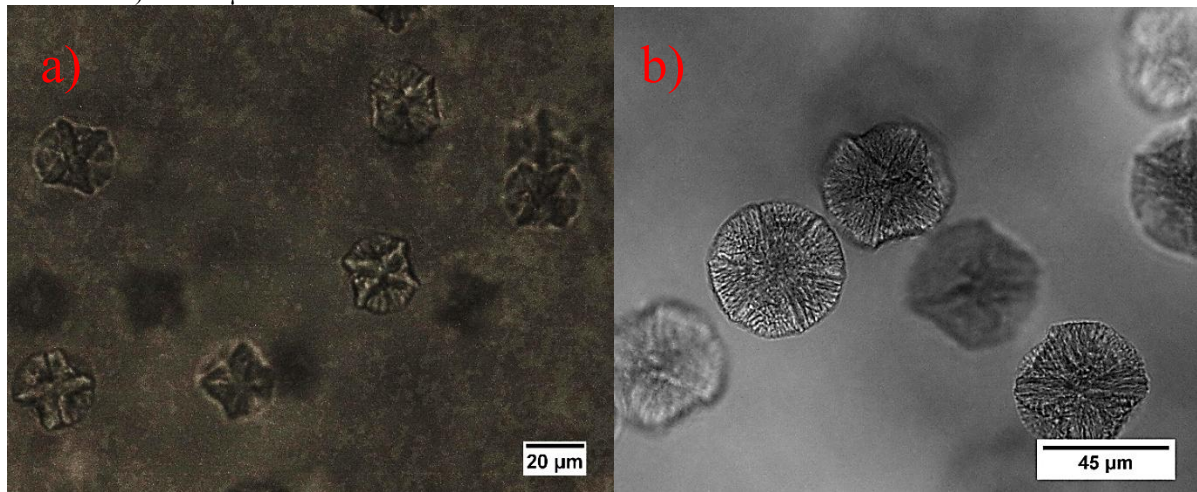
Tabela 7 - Tamanho médio dos cristais 15 e 45 μm (diâmetro) e tempos de nucleação e crescimento nas respectivas temperaturas para amostras retangulares.

Diâmetro (μm)	Tempo de Nucleação (h) T = 553 °C	Tempo de Crescimento (min) T = 650 °C	Fração Cristalina f (%)
15	50	60	18 ± 2
15	72	60	$39 \pm 2,1$
15	168	60	$98 \pm 1,5$
45	8	180	$20 \pm 1,3$
45	10	180	$41 \pm 0,7$
45	24	180	98 ± 1

Fonte: A autora.

A Figura 30 apresenta as imagens obtidas por microscopia óptica, mostrando microestruturas com tamanhos médios de cristais distintos: (a) $15 \pm 0,3 \mu\text{m}$ e (b) $45 \pm 1 \mu\text{m}$. O cálculo do tamanho de cristal foi realizado utilizando o Software ImageJ®.

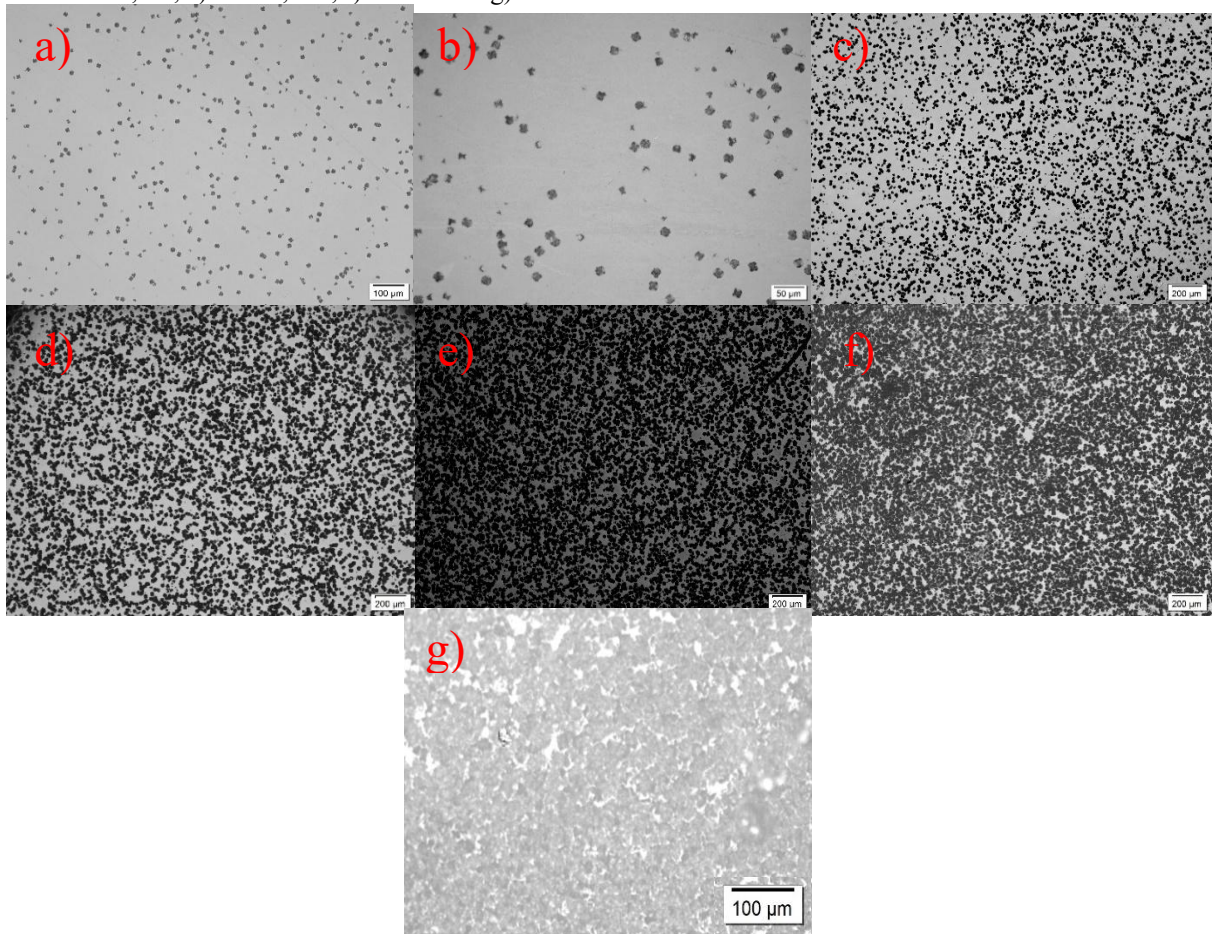
Figura 30 - Microscopia óptica das amostras de Biosilicato com diferentes tamanhos de cristal a) $15 \pm 0,3 \mu\text{m}$ e b) $45 \pm 1 \mu\text{m}$.



Fonte: A autora.

As micrografias foram obtidas a partir da face polida e atacada quimicamente. A Figura 31 mostra imagens de microscopia óptica das microestruturas obtidas após os tratamentos térmicos com tamanho médio de $15 \mu\text{m}$ e diferentes frações cristalinas.

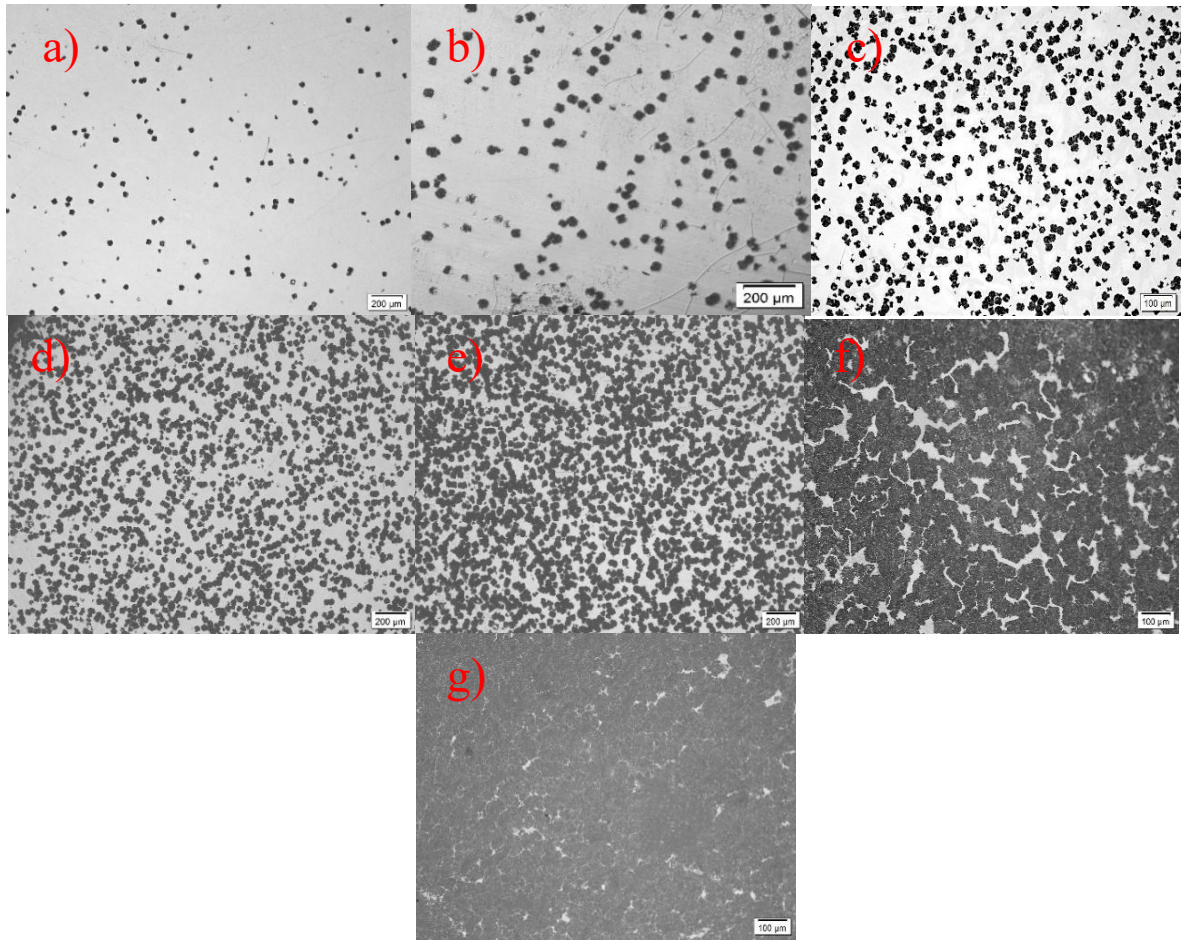
Figura 31- MO das frações cristalinas com cristal de 15 μm a) $4,8 \pm 1 \%$, b) $10 \pm 0,1 \%$, c) $20 \pm 2 \%$, d) $41 \pm 0,3\%$, e) $60 \pm 0,3 \%$, f) $78 \pm 1 \%$ e g) $98 \pm 1\%$.



Fonte: A autora:

A Figura 32 mostra imagens de microscopia óptica das microestruturas obtidas após os tratamentos térmicos com tamanho médio de 45 μm e diferentes frações cristalinas.

Figura 32 - MO das frações cristalinas com cristal de 45 μm a) $5 \pm 1 \%$, b) $10 \pm 2 \%$, c) $17 \pm 2,2\%$, d) $39 \pm 0,6 \%$, e) $59 \pm 0,4\%$, f) $82 \pm 1\%$ e g) $97 \pm 1 \%$.



Fonte: A autora.

O cálculo da fração cristalina de cada amostra e tamanho dos cristais foi realizado utilizando o software ImageJ®, onde as frações volumétricas foram calculadas através da razão entre a área dos cristais (área escura) e a área total. Cada amostra foi fotografada no microscópio óptico, em pelo menos seis diferentes pontos.

6.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 33 apresenta os resultados de DRX para amostras com diferentes frações cristalinas para cristais de 15 e 45 μm . É possível observar a presença de picos característicos de fases cristalinas na microestrutura da amostra. Em ambos os tamanhos de cristais é possível notar que os picos ficam mais intensos quanto maior for a fração cristalina. A difração de raios X revelou a cristalização de duas fases Combeíta uma de baixa temperatura e uma de alta temperatura.

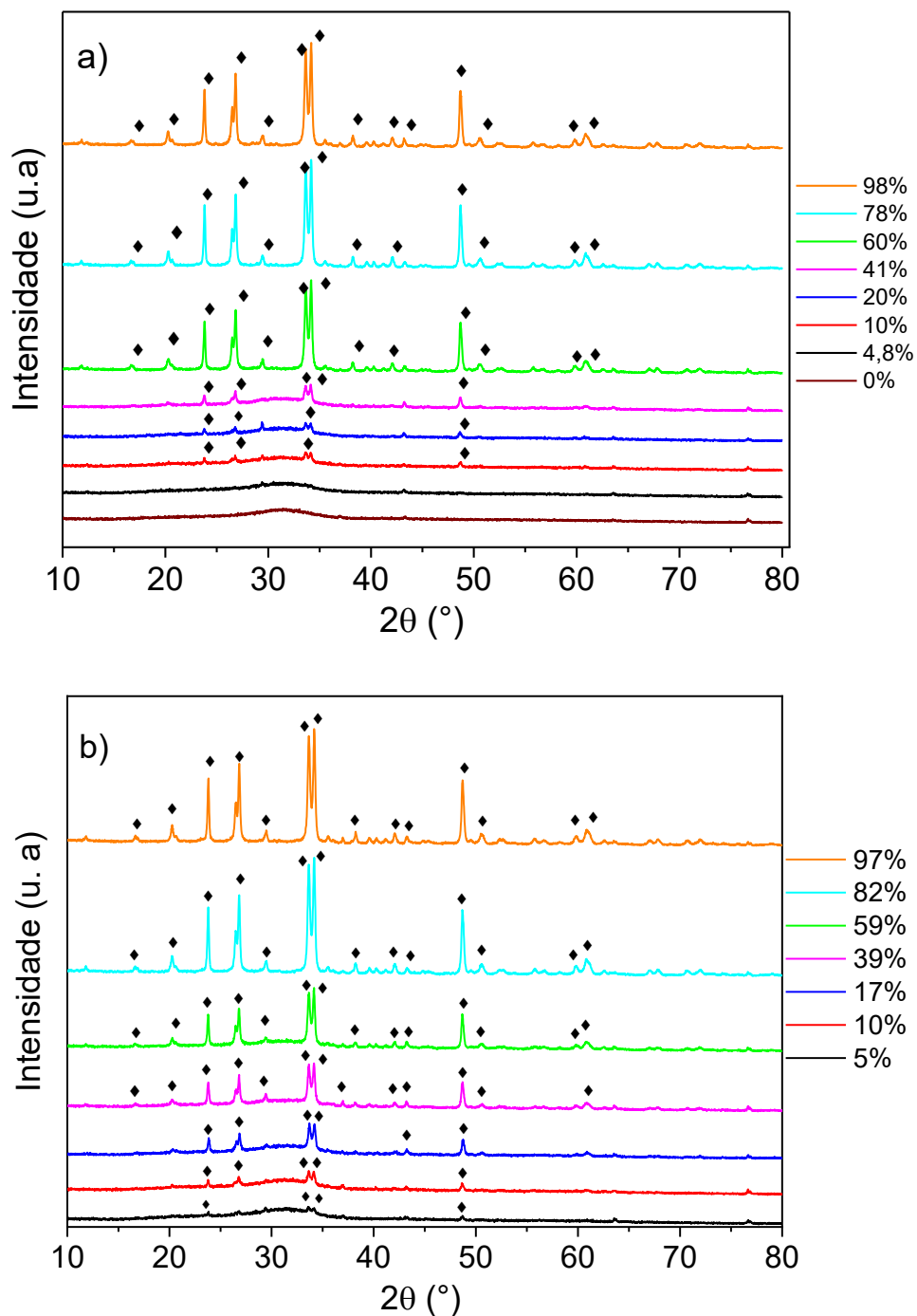
O DRX, em conjunto com o Método de Refinamento de Rietveld, constitui uma técnica poderosa para a caracterização de materiais policristalinos, destacando-se pela capacidade de identificar e quantificar fases cristalinas de forma rápida e confiável.

Neste trabalho, o refinamento de Rietveld foi conduzido com o auxílio do *software* Topas acadêmico. O processo iniciou-se com a importação do difratograma experimental, composto pelos pares de dados (2θ , intensidade observada (y_i)), e da configuração instrumental do difratômetro. Em seguida, para cada fase cristalina suspeita de estar presente na amostra, arquivos de estrutura cristalina no formato CIF (*Crystallographic Information File*) foram incorporados ao refinamento. Esses arquivos, que descrevem com precisão a estrutura atômica (grupo espacial, parâmetros de rede, posições atômicas), foram obtidos a partir de bancos de dados cristalográficos, como o *Crystallography Open Database* (COD) e o banco PDF-4+ do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

O principal indicativo da presença da fase combeita alta temperatura nos difratogramas de DRX é a ocorrência dos picos principais em 33,6 e 34,1°, onde o segundo pico é ligeiramente mais intenso que o primeiro. Já na fase combeita baixa, os picos possuem aproximadamente a mesma intensidade. Como pode-se observar na Figura 34, o pico em 34,1° é mais intenso do que o pico em 33,6°.

Para confirmar a presença das fases, foi realizado refinamento Rietveld do difratograma de uma amostra totalmente cristalizada com tamanho de cristal de 15 μm e submetido a tratamento térmico de 550 °C por 264 h para nucleação e de 650 °C por 110 min para crescimento de cristais. As duas fases foram refinadas simultaneamente. Em cada fase, as proporções de Na^+ e Ca^{2+} foram refinadas assim como os parâmetros de rede. Foram utilizados os arquivos CIF das fichas ICSD 62826 e 66052. Os fatores de temperatura foram também refinados e foram assumidos os mesmos para os íons de O^{2-} em cada fase, assim como para os íons de Na^+ , Ca^{+2} e Si^{+4} também.

Figura 33 - DRX de amostras cilíndricas de biosilicato variando a fração cristalina em a) 15 μm e b) 45 μm .

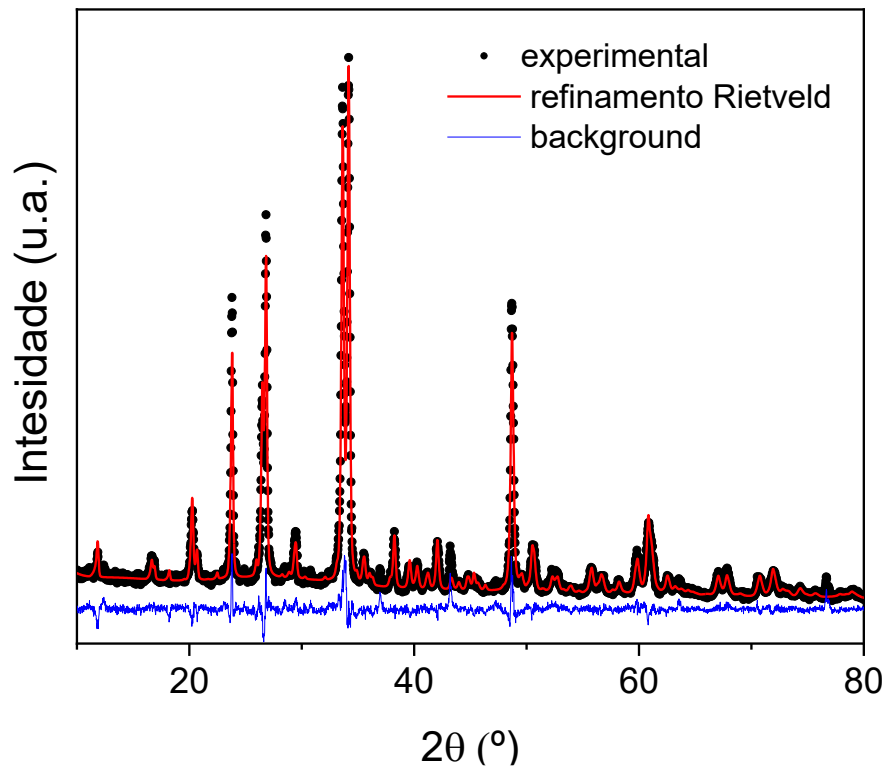


Fonte: A autora.

Os resultados são mostrados na Figura 34 e Tabela 8. O fator de perfil ponderado R_{WP} foi igual a 0,1135 e o fator R esperado R_{exp} foi de 0,0679. A fase combeíta baixa apresentou uma preponderância do íon Ca^{+2} na sua composição com uma estequiometria igual a $\text{Na}_{1,7}\text{Ca}_{2,5}\text{Si}_3\text{O}_9$. Já a fase combeíta alta apresentou uma maior concentração do íon Na^+ ,

com uma estequiometria igual a $\text{Na}_{2.9}\text{Ca}_{1.2}\text{Si}_3\text{O}_9$. Houve preponderância da presença da combeita alta com concentração igual a 71% em peso e a combeita baixa com 29%.

Figura 34 - Cálculo dos parâmetros estruturais realizado em uma amostra cilíndrica de biosilicato com fração cristalina 100% com 15 μm , através do método de Rietveld



Fonte: A autora.

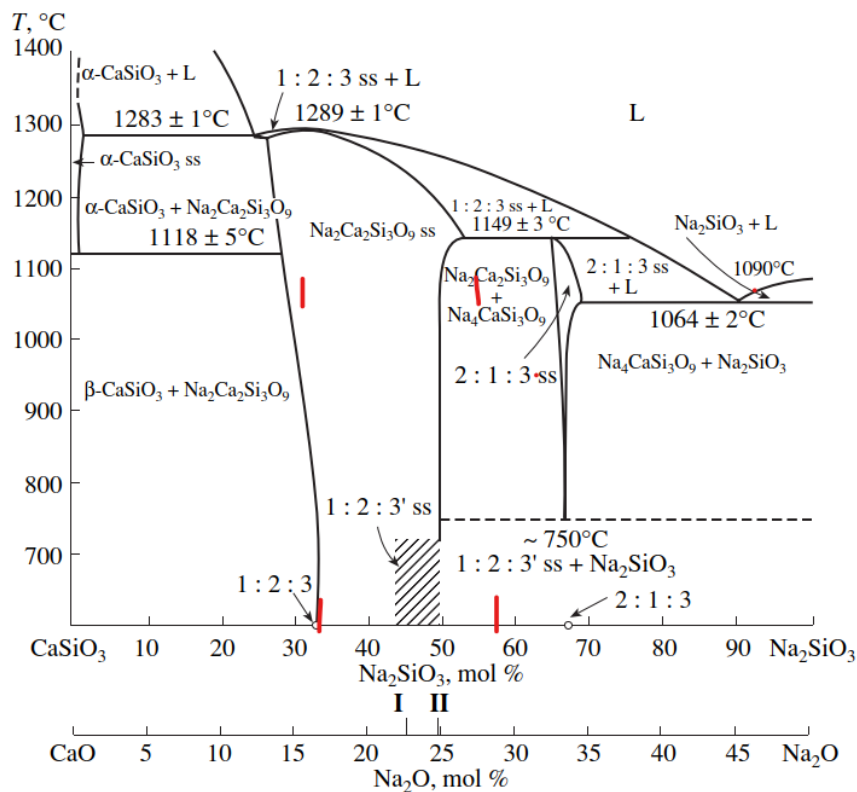
No diagrama de fase $\text{CaSiO}_3\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ (Figura 35), a combeita apresenta uma região ampla de composição. Para temperaturas acima de 720 °C, ela é uma fase única de solução sólida de 33 até 50 mol% (Soboleva *et al.*, 2004). Essa é a região correspondente à combeita baixa da amostra de estudo. Para concentrações um pouco abaixo de 50% e temperaturas abaixo de 720 °C, ocorre a solução sólida $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Para concentrações maiores de 50%, em altas temperaturas predominam as fases combeita e $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ e abaixo de 750 °C, a solução sólida $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ e Na_2SiO_3 . Essa região corresponde à fase combeita alta, rica em Na e com uma composição complexa formada por diversas soluções sólidas. Os dados não são conclusivos, mas apontam para a necessidade de estudos mais aprofundados sobre a evolução da cristalização da combeita em vitrocerâmicas do biosilicato.

Tabela 8 - Apresenta os dados de refinamento Rietveld da amostra 100% cristalizada com cristais do tamanho de 15 μm .

Fase	Conc. (peso%)	Grupo espacial	a (Å)	c (Å)	Posição	Átomo	Ocupação	Estequiometria
NaCaSi ₃ O ₉ baixa	29(1)	P3121	10,478(2)	13,174(3)	x = 0,3125	Na	0	Na _{1,7} Ca _{2,5} Si ₃ O ₉
					y = 0,9845	Ca	1	
					z = 0,5889			
					x = 0,5196	Na	0,52(9)	
					y = 0,3618	Ca	0,48(9)	
NaCaSi ₃ O ₉ alta	71(1)	R-3mH	10,493(1)	13,126(2)	z = 0,1579			Na _{2,9} Ca _{1,2} Si ₃ O ₉
					x = 0	Na	0,79(2)	
					y = 0	Ca	0,21(2)	
					z = 0,2575			
					x = 0,5			
					y = 0	Na	0,78(1)	
					z = 0			
					x = 0,5	Na	0,66(2)	
					y = 0	Ca	0,34(2)	
					z = 0,5			

Fonte: A autora.

Figura 35 - Diagrama de fase da junção pseudobinária CaO·SiO₂–Na₂O–SiO₂ no sistema ternário de silicato de sódio e cálcio. As notações 1:2:3 ss e 2:1:3 ss denotam as soluções sólidas Na₂O·2CaO·3SiO₂ e 2Na₂O·CaO·3SiO₂, respectivamente, e L é um líquido.



Fonte: Adaptado de (Soboleva *et al.*, 2004).

6.5 DENSIDADE

Os valores experimentais de densidade, obtidos pelo método de Arquimedes em água a 27 °C, das amostras de vidro e vitrocerâmicas de tamanho de cristal de 15 e 45 μm , estão representados na Tabela 9.

As medidas foram aferidas pelo menos duas medidas diferentes para cada tamanho de cristal, sendo realizadas três repetições para obter a média e o erro relativo para cada sistema, conforme representado na Tabela 9. Os valores obtidos demonstram concordância com os reportados por Crovace (2009), que obteve 2,78 g/cm³ para o mesmo material. Em seu estudo, Macena et al. (2020) reportaram 2,74 g/cm³; para combeita de alta temperatura, encontraram valores de 2,82 g/cm³.

Tabela 9 - Densidade (ρ) do vidro e vitrocerâmicas de biosilicato, referentes às frações volumétricas.

Tamanho de cristal (μm)	Fração cristalina (%)	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$
Vidro	—	$2,70 \pm 0,02$
15 $\pm$ 0,3	100	$2,70 \pm 0,05$
45 $\pm$ 1	100	$2,71 \pm 0,03$

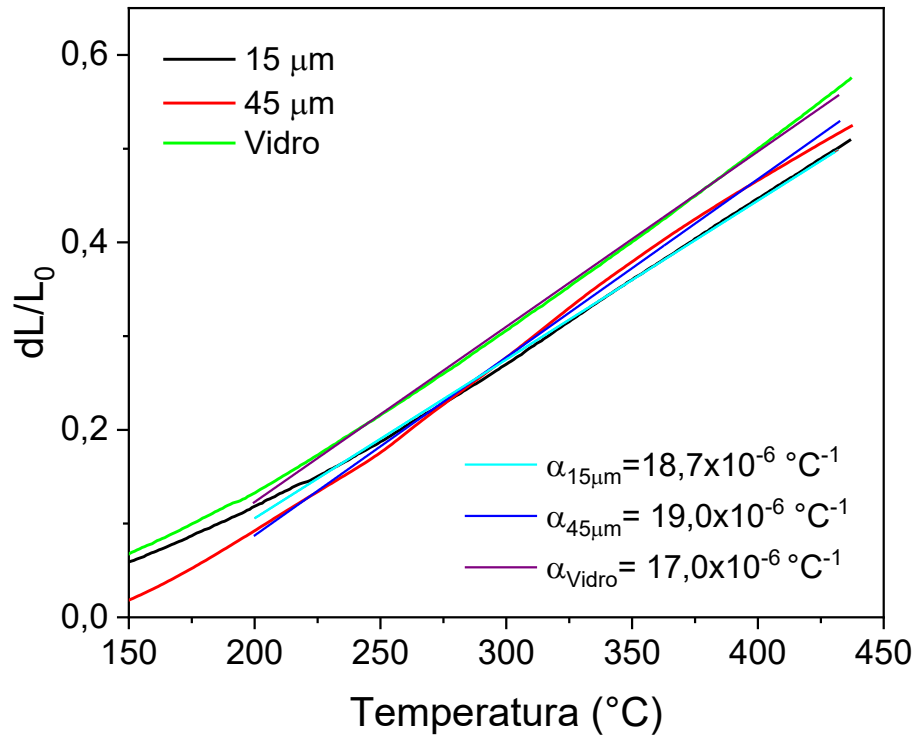
Fonte: A autora.

Essa similaridade com materiais já estabelecidos na literatura sugere que o biosilicato utilizado nessa pesquisa possui características físico-estruturais comparáveis às de referências consolidadas na área de biomateriais bioativos.

6.6 DILATOMETRIA

Os coeficientes de expansão térmica foram calculados pela regressão linear da curva de expansão térmica. Os resultados obtidos para o vidro de biosilicato e as vitrocerâmicas totalmente cristalizadas com cristais de 15 e 45 μm estão apresentados na Figura 36.

Figura 36 - Taxa de dilatação térmica obtida para as amostras de vidro e totalmente cristalizadas de 15 μm e 45 μm .



Fonte: A autora.

Os resultados experimentais revelaram importantes variações nos coeficientes de expansão térmica em função da microestrutura. Para esse sistema contendo a fase combeíta de alta temperatura (confirmado por difração de raios X), observou-se que os coeficientes de expansão do vidro foi de $(17 \pm 0,004) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (α_{vidro}), enquanto as amostras altamente cristalizadas apresentaram valores crescentes conforme o tamanho dos cristais, atingindo $(18,7 \pm 0,004) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ($\alpha_{15\mu\text{m}}$), para cristais de 15 μm e $(19 \pm 0,005) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ($\alpha_{45\mu\text{m}}$), para cristais de 45 μm . Peitl e colaboradores (2012) estudaram a mesma composição (1.5N1.5C3S+4P) e encontraram coeficientes de expansão térmica de $15,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para o vidro e $13,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para amostras totalmente cristalizadas (Peitl *et al.*, 2012), demonstrando um comportamento inverso em que a matriz vítrea apresenta menor expansão térmica que a fase cristalina.

Peitl *et al.*, 2012, a modificação da estequiometria mostrou-se particularmente influente nas propriedades termomecânicas. O excesso de sódio nos cristais e sua correspondente redução na matriz vítrea provocaram uma diminuição na expansão térmica da fase cristalina (de $15,3 \times 10^{-6}$ para $13,7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) e um aumento na fase vítrea (de $13,7 \times 10^{-6}$ para $15,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) quando comparado ao vidro estequiométrico $1\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$.

(1N2C3S). Estas alterações resultam em mudanças significativas no perfil de tensões residuais, invertendo o padrão observado nas vitrocerâmicas estequiométricas, onde tradicionalmente a matriz vítrea fica sob compressão radial e a fase cristalina sob tração (Peitl *et al.*, 2012). Este comportamento diferenciado destaca a importância do controle preciso da composição no desenvolvimento de materiais com propriedades termomecânicas específicas para aplicações biomédicas.

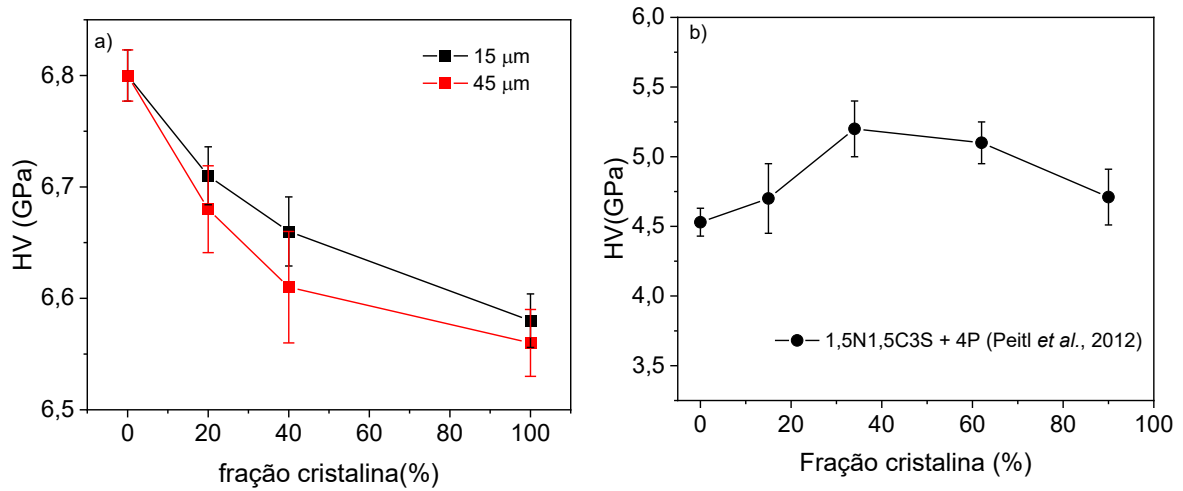
6.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A técnica de indentação é amplamente utilizada para determinar as propriedades mecânicas de materiais frágeis, como vidros e vitrocerâmicas. No entanto, existem poucos estudos publicados para o Biosilicato e, até onde se sabe, não há muitos estudos relatados sobre as propriedades mecânicas de vitrocerâmicas de biosilicato, especialmente com variações controladas na fração volumétrica cristalizada com tamanho de cristal constante. Algumas análises não puderam ser comparadas a dados da literatura, pois este é possivelmente o primeiro estudo a realizar muitas das caracterizações aqui apresentadas.

6.7.1 Dureza Vickers

A Figura 37a apresenta a variação da dureza Vickers (HV) em função da fração cristalina para diferentes tamanhos de grão. Os resultados demonstram que a dureza diminui com o aumento da cristalinidade, decrescendo de $6,8 \pm 0,02$ GPa (vidro totalmente amorfo) para $6,58 \pm 0,02$ GPa em uma amostra parcialmente cristalizada com grãos de 15 μm , e atingindo $6,56 \pm 0,03$ GPa na amostra totalmente cristalizada com tamanho de grão de 45 μm . Em contraste, os dados reportados por Peitl *et al.*, (2012) para um tamanho de grão fixo de 13 μm (Figura 37b) exibem uma tendência oposta, na qual a dureza aumenta com a fração cristalina, embora com valores encontrados de HV sejam inferiores aos obtidos no presente estudo.

Figura 37 - Dureza Vickers (HV) de vitrocerâmicas de biosilicato em função da fração cristalina a) resultados experimentais e b) resultados obtidos por Peitl *et al.*, (2012).



Fonte: A autora.

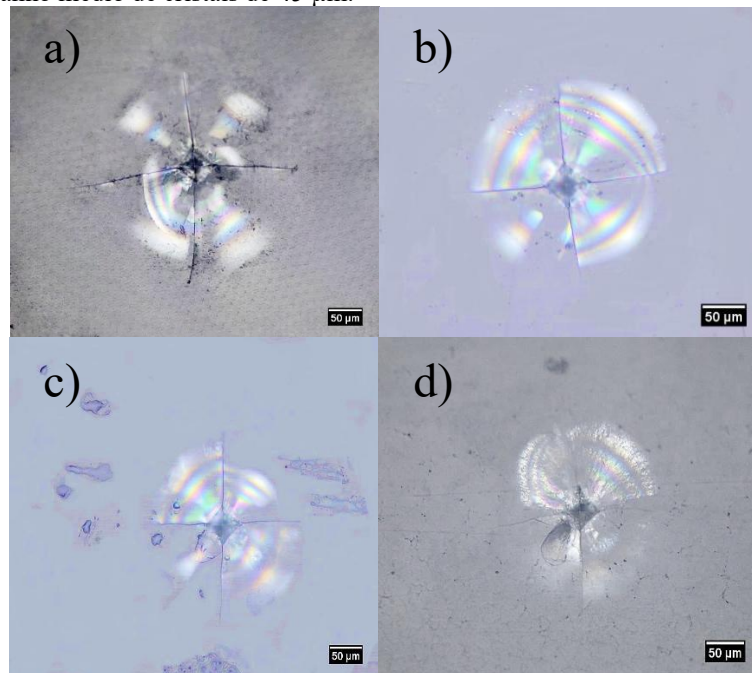
Os resultados demonstram uma relação inversa entre a dureza Vickers (HV) e a fração cristalina, com valores de HV diminuindo progressivamente à medida que a fração cristalina aumenta, como indicada na Figura 37. Observa-se que o comprimento das trincas apresenta uma redução moderada em amostras com maior cristalinidade. Este comportamento sugere que a região danificada pela indentação, ao apresentar menor extensão de trincas em materiais mais cristalinos, oferece menor resistência à penetração do indentador, resultando consequentemente em valores reduzidos de dureza.

De acordo com Shelby (2005), a dureza Vickers (HV) de vidros óxidos apresenta uma faixa característica entre 2 e 8 GPa. Em estudo comparativo relevante, Peitl *et al.* (2012) investigou o sistema vítreos sódio-cálcio-sílica com composição $1\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2+4\%\text{P}_2\text{O}_5$ (1,5N1,5C3S+4P) avaliando especificamente a influência da fração volumétrica cristalina para cristais com tamanho médio de 13 μm (Figura 37b)). Contudo, os autores observaram um comportamento inverso ao reportado no presente trabalho, mesmo analisando a mesma composição 1,5N1,5C3S+4P.

6.7.2 Tenacidade à Fratura por Indentação

A Figura 38 mostra as imagens das indentações obtidas por microscopia óptica para a carga de 10 N, após o teste realizado à temperatura ambiente em amostras com cristal de 45 μm. As trincas radiais tornam-se mais curtas à medida que a fração cristalina aumenta.

Figura 38 - MO das trincas geradas por indentação Vickers com carga de 10N em: a) vidro, b) 20%, c) 40% e d) 100% para tamanho médio de cristais de 45 μm .



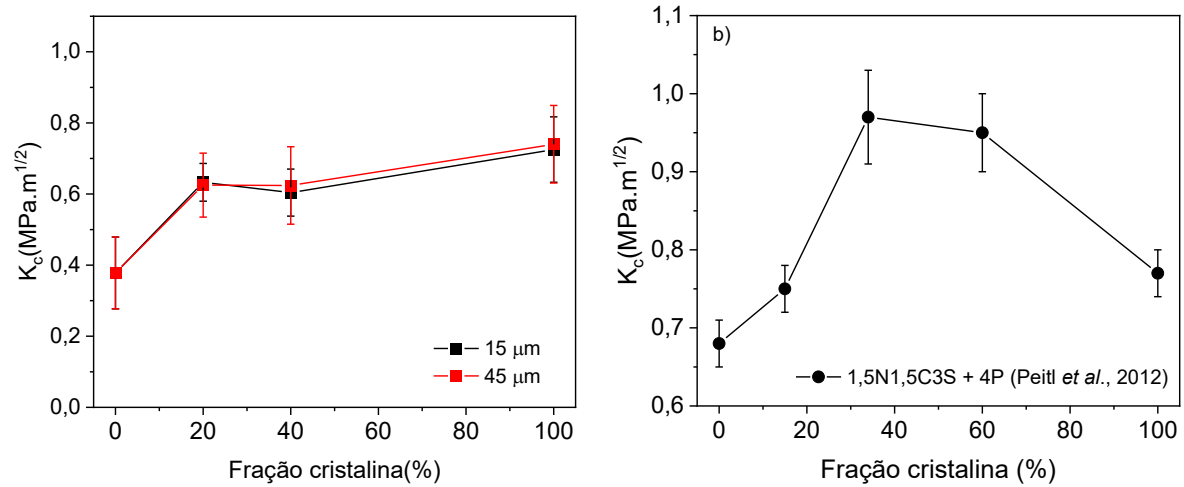
Fonte: A autora.

A tenacidade à fratura por indentação é comumente denominada K_{IC} , pois a região da indentação está sujeita a um complexo estado de tensões, devido às propriedades elásticas e plásticas da zona deformada, onde há uma complexa interação da trinca com a microestrutura.

As trincas radiais originadas a partir das indentações Vickers também foram utilizadas para determinar a tenacidade à fratura por indentação (K_{IC}). As diagonais das indentações (2a) e os comprimentos das trincas radiais (2c) foram empregados no cálculo de K_{IC} , conforme o modelo proposto por Niihara, Morena e Hasselman (1982).

A Figura 39a apresenta a tenacidade à fratura (K_{IC}) em função da fração cristalina para diferentes tamanhos de grão, com os dados restritos ao intervalo de validade da Equação 9 ($c/a \geq 2,5$). Nesse intervalo, a razão de aspecto (c/a) variou entre 3,38 e 8,05. Observa-se que as vitrocerâmicas com maior tenacidade à fratura são capazes de absorver uma maior quantidade de energia antes de fraturar quando comparadas àquelas com tenacidade mais baixa. Em contrapartida, a Figura 39b exibe os dados de K_{IC} reportados por Peitl *et al.* (2012) para um tamanho de grão fixo de 13 μm . Nesse caso, os valores de K_{IC} aumentam com a fração cristalina até $\approx 34\%$, mas voltam a diminuir para as amostras com maior fração cristalina.

Figura 39 - Tenacidade à fratura por indentação das amostras de Biosilicato em função da fração cristalina e a) resultados experimentais e b) resultados obtidos por Peitl *et al.*, (2012).



Fonte: A autora

A tenacidade à fratura por indentação apresentou aumento significativo com o aumento da fração cristalina, demonstrando independência em relação ao tamanho de cristal. Conforme observado na Figura 39, os valores de K_C são sistematicamente iguais aos de K_{IC} para amostras com idêntica fração cristalina e tamanho de cristal. O material vítreo exibiu K_C de $0,4 \pm 0,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, enquanto as amostras cristalizadas atingiram $0,7 \pm 0,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para cristais de 45 μm , correspondendo a um aumento de 75%. Amostras com tamanho de cristal de 15 μm alcançaram $0,75 \pm 0,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, refletindo um aumento de 87,5% em relação ao vidro.

Os resultados obtidos nesse trabalho revelam um comportamento distinto na variação da tenacidade à fratura por indentação em função da fração cristalina quando comparados aos achados de Peitl *et al.* (2012). Enquanto os autores encontraram uma dependência linear inicial da tenacidade com o aumento do volume cristalizado, seguida por um máximo e um certo decréscimo para frações mais elevadas, os dados apresentados neste estudo mostram um padrão diferente. Observou-se que K_C aumenta inicialmente com a fração cristalina, se mantém constante por um determinado patamar e tem um aumento pouco significativo para amostras altamente cristalizadas.

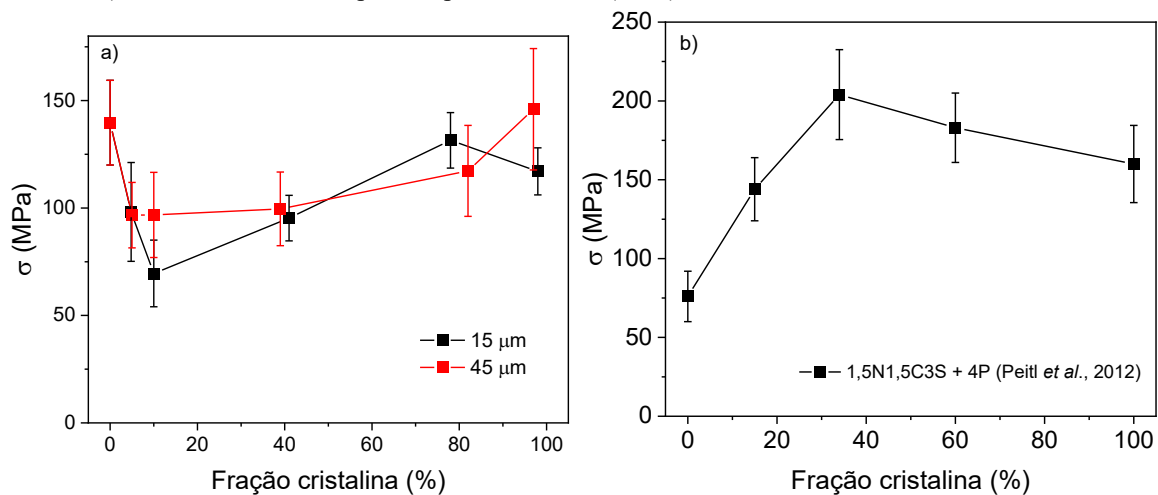
6.7.3 Resistência a Flexão Biaxial – Esfera-sobre-três esferas

Para a determinação da resistência à fratura, empregou-se a técnica de esfera-sobre-três-esferas (B3B). A tensão de ruptura máxima (σ_s) foi calculada utilizando a Equação 16. A

Figura 40 a) apresenta a variação de σ_s em função da fração cristalina para tamanhos de grão de 15 μm e 45 μm e a Figura 40b) apresenta os resultados reportados por Peitl *et al.*, (2012).

A resistência do vidro foi de 140 ± 20 MPa. Para as amostras totalmente cristalizadas, os valores obtidos foram de 120 ± 10 MPa (15 μm) e 150 ± 30 MPa (45 μm). Nas amostras com 40% de fração cristalina, a resistência diminuiu para valores de 100 ± 10 MPa (15 μm) e 95 ± 20 MPa (45 μm). Os resultados indicam uma diminuição na resistência para baixas frações cristalinas, com uma recuperação (aumento) observada em frações mais elevadas, próximas à cristalinidade total. As amostras com tamanho de cristal de 45 μm exibiram maior resistência mecânica neste ensaio.

Figura 40 - a) resistência à flexão biaxial (B3B) de vitrocerâmicas de biosilicato em função da fração cristalina e b) resistência à flexão reportada por Peitl *et al.*, (2012).



Fonte: A autora.

Em seus estudos, Peitl *et al.* (2012) realizaram ensaios de resistência à flexão variando a fração cristalina e mantendo o tamanho de cristal constante (13 μm), utilizando a técnica de flexão em três pontos, o aumento da resistência mecânica apresenta dependência praticamente linear com a fração cristalina atingindo seu máximo em 34% com 204 MPa e acima desse patamar, para frações cristalinas mais elevadas resultam em uma ligeira diminuição da resistência; no entanto a maioria das vitrocerâmicas analisadas mantém valores superiores aos dos vidros.

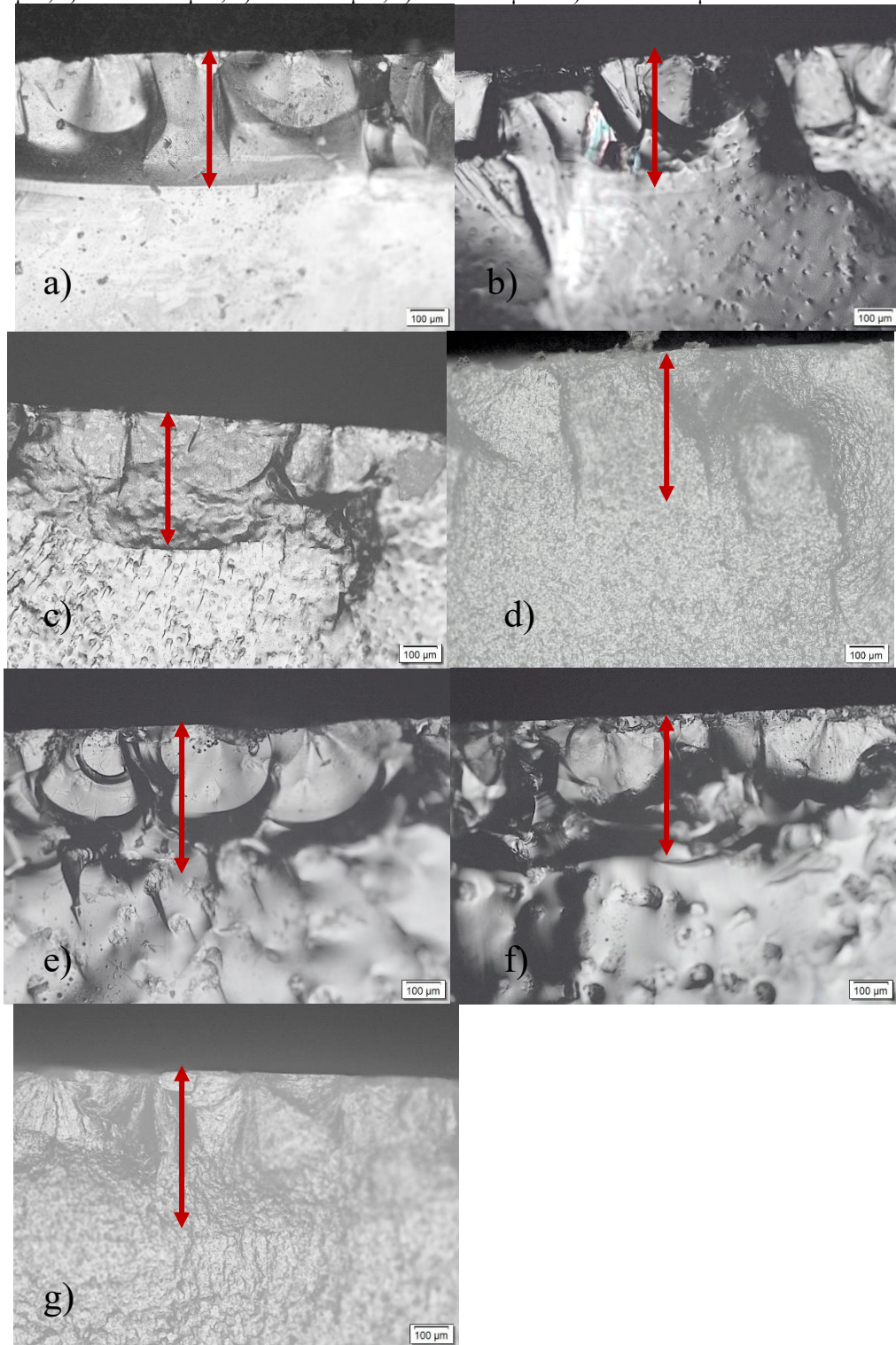
6.7.4 Tenacidade à Fratura Pela Técnica De Flexão-em-Quatro Pontos

Após a inserção do defeito inicial utilizando a técnica de indentação Vickers, as amostras passaram por tratamento de alívio de tensão de 10 h a 490 °C. Durante o teste, a amostra rompe no local entalhado sob a carga crítica associada ao maior defeito estrutural presente na região. Após a realização do ensaio de tenacidade à fratura, o tamanho médio da largura da pré-trinca foi analisado por microscopia óptica. A Figura 41 mostra a MO das amostras do vidro, 20%, 40% e 100% para os cristais com 15 e 45 µm, revelando a profundidade da trinca após o teste de flexão-em-quatro pontos.

A Figura 42 mostra a variação de K_{IC} com a fração cristalina para os dois tamanhos de cristais para o vidro de Biosilicato. O valor de K_{IC} para o vidro foi de $0,65 \pm 0,07 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para amostras mais cristalizadas; o valor encontrado foi de $0,7 \pm 0,2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para 15 µm e $0,8 \pm 0,1 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para 45 µm. A tenacidade à fratura aumenta até 20% da fração cristalina de ambos os cristais e depois segue de forma quase constante.

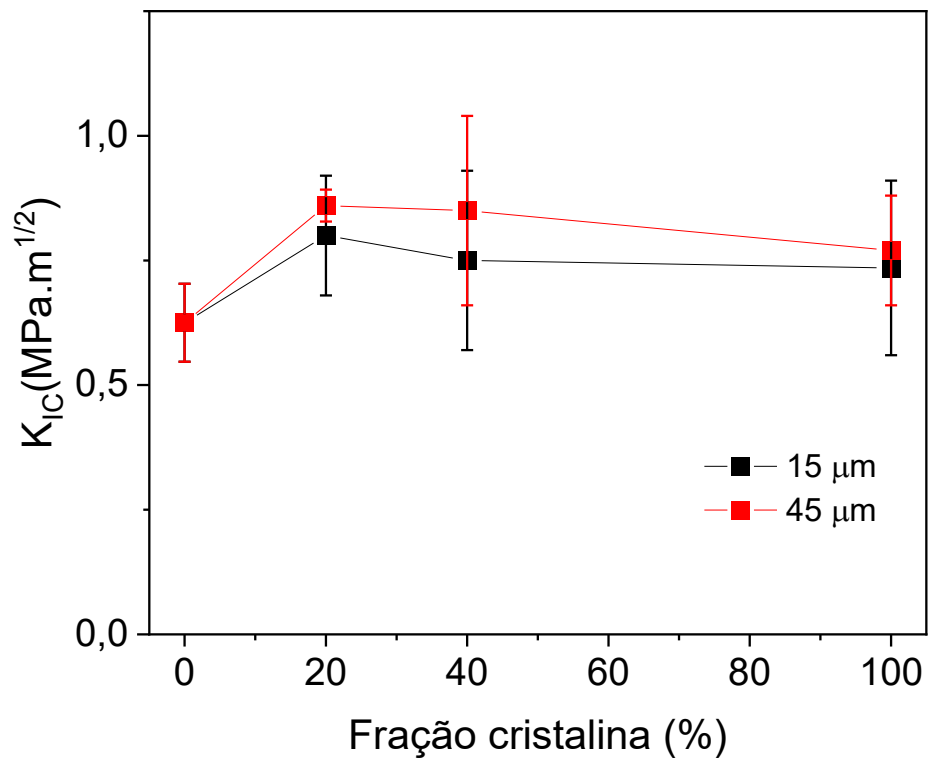
Esses resultados para o Biosilicato quanto à variação do K_{IC} com a fração cristalina dos diferentes tamanhos dos cristais mostram que: a) independentemente do tamanho de cristal o comportamento é semelhante; b) as amostras com maior K_{IC} foram aquelas com 20% de fração cristalina; c) o maior K_{IC} das amostras com cristal de 45 µm; d) o K_{IC} aumenta ligeiramente com o aumento da fração cristalina e permanece constante.

Figura 41 - MO das superfícies da fratura das amostras para: a) vidro de biosilicato, b) 20% - 15 μm , c) 40% - 15 μm , d) 100% - 15 μm , e) 20% - 45 μm , f) 40% - 45 μm e g) 100% - 45 μm .



Fonte: A autora.

Figura 42- Tenacidade à fratura em função da fração cristalina.



Fonte: A autora.

Em seus estudos, Peitl *et al.* (2012) realizaram ensaios de resistência à flexão sem a introdução de defeitos iniciais, utilizando a técnica de flexão em três pontos, e observaram tendências semelhantes às identificadas nesta pesquisa que empregou a tenacidade à fratura por flexão-em-quatro pontos. Em ambas as investigações, verificou-se que, na faixa de 0 a 40% de cristalinidade, o aumento da resistência mecânica apresenta dependência praticamente linear com a fração cristalina. Acima desse patamar, percentuais mais elevados da fração cristalina resultam em uma ligeira diminuição da resistência; no entanto, a maioria das vitrocerâmicas analisadas mantém valores superiores aos do vidro precursor.

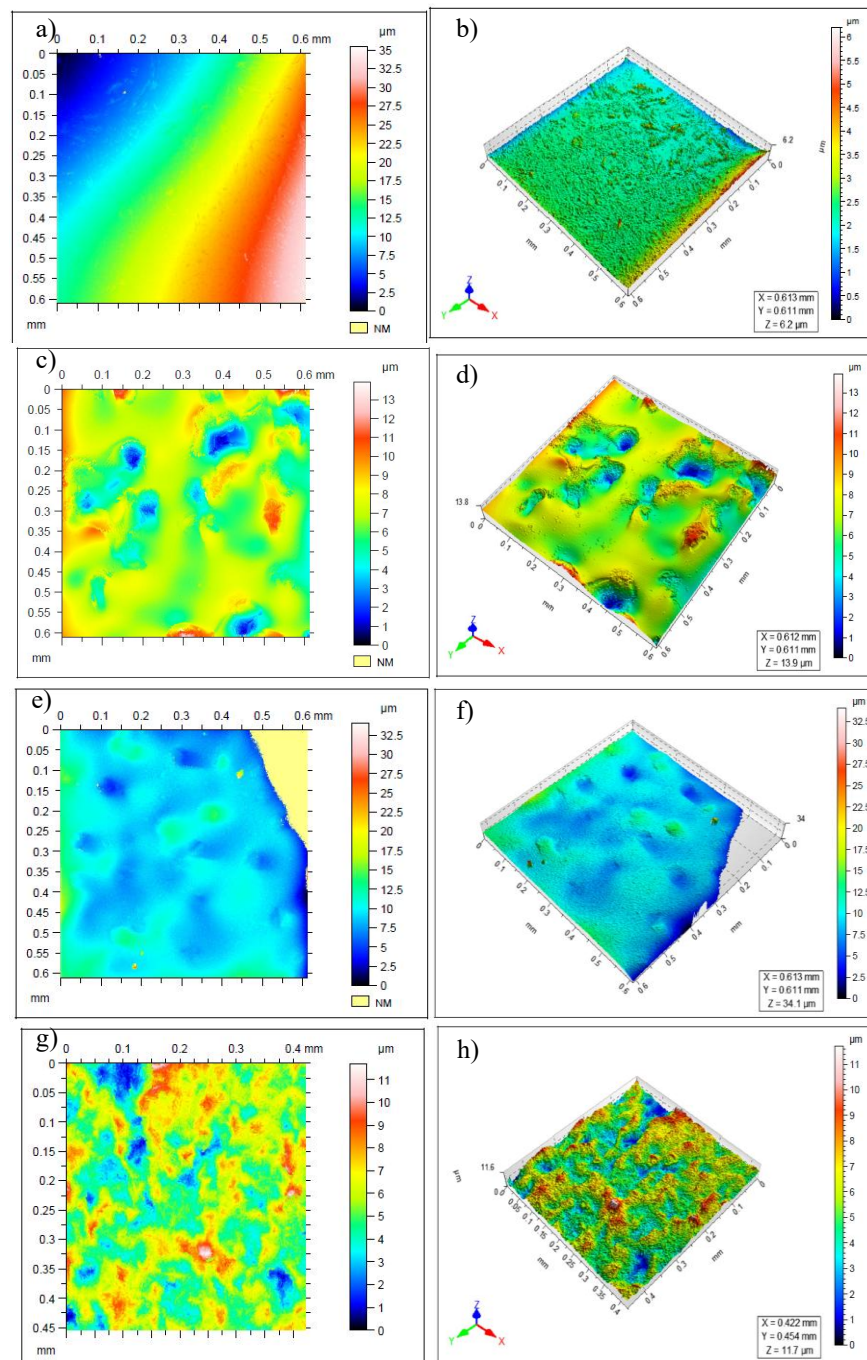
6.7.5 Topografia das Superfícies de Fratura

Os perfis de superfície das superfícies fraturadas foram medidas utilizando um perfilômetro óptico. Imagens representativas das superfícies de fratura são mostradas na Figura 43. À medida que a fração cristalina aumenta, a deflexão da trinca se torna mais significativa, devido ao aumento da rugosidade. Isso também pode ser observado na Figura 44 para perfis de trincas representativos de diferentes frações cristalinas e tamanhos de cristais.

A Figura 45 permite a medição experimental dos ângulos de deflexão das trincas para toda a faixa de fração cristalina investigada neste trabalho (de 0 a 100%). A partir dos dados, foram calculadas as distribuições de frequência e as distribuições cumulativas dos ângulos de deflexão para todas as amostras, apresentadas nas Figuras 46 a) e 46b), respectivamente.

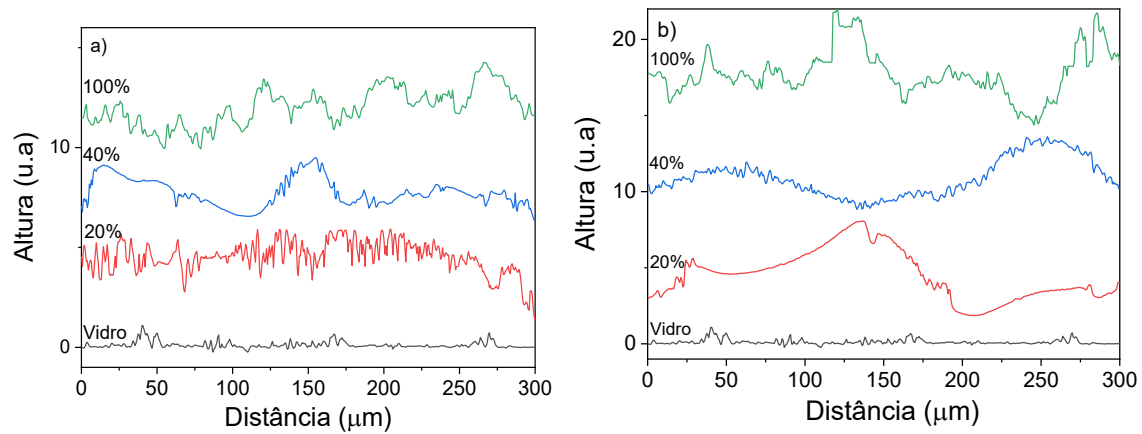
Observa-se uma dependência marcante entre a deflexão da trinca e a microestrutura do material. No vidro puro, a deflexão máxima foi de aproximadamente 12° . Nas amostras vitrocerâmicas, à medida que a fração cristalina aumenta, são registrados desvios angulares progressivamente maiores. Todas as distribuições são unimodais, e a mediana do ângulo de deflexão aumenta consistentemente com a fração cristalina, evoluindo de 17° para a amostra vítrea até $27,5^\circ$ para a amostra com maior grau de cristalização.

Figura 43 - Perfil da superfície de amostras de Biosilicato. a) vista superior, b) vista em perspectiva do vidro; c) vista superior d) vista em perspectiva com 20% e cristal de 45 μm ; e) vista superior f) vista em perspectiva com 40% e cristal de 45 μm ; g) vista superior h) vista em perspectiva com 100% e cristal de 45 μm .



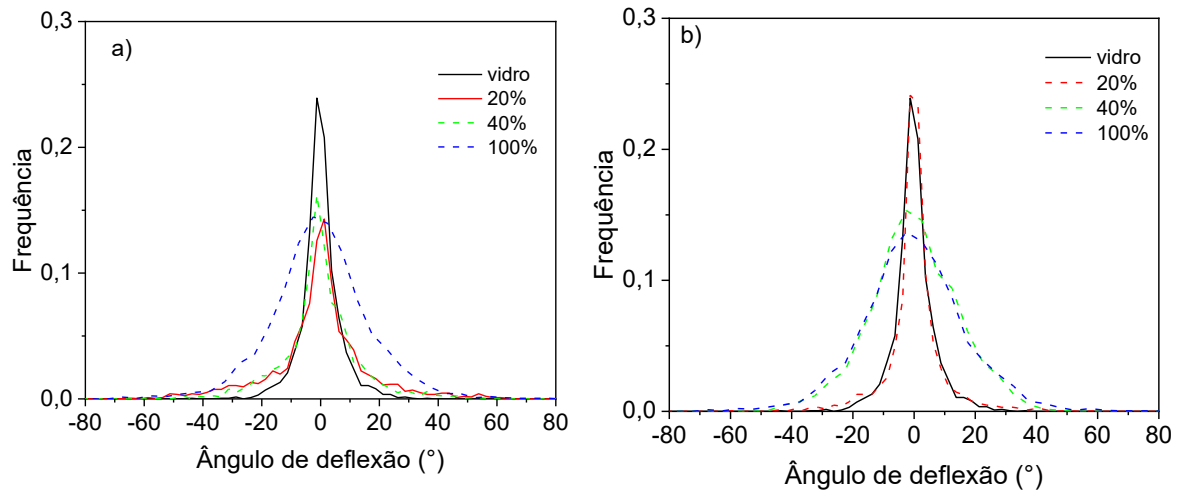
Fonte: A autora.

Figura 44 - Perfis de fratura representativos para as diferentes frações cristalinas e tamanho de cristal de a) 15 μm e b) 45 μm .



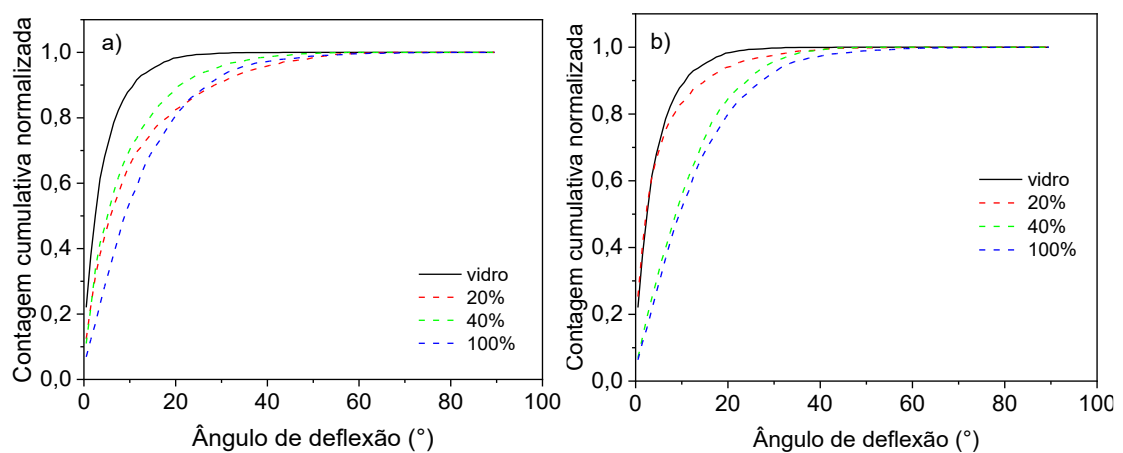
Fonte: A autora.

Figura 45 - Distribuição dos ângulos de deflexão da trinca obtidos para as superfícies de fratura para diferentes frações cristalinas e cristais de a) 15 μm e b) 45 μm .



Fonte: A autora.

Figura 46 - Contagem cumulativa dos ângulos de deflexão para vitrocerâmicas com diferentes frações cristalinas e tamanhos de cristais a) 15 μm e b) 45 μm .



Fonte: A autora.

Sabino *et al.* (2022) analisaram os perfis de superfície de fratura da vitrocerâmica BaO.2SiO₂ utilizando um perfilômetro óptico. Os autores observaram que, à medida que a tenacidade à fratura (K_{IC}) aumenta, o desvio da trinca torna-se mais significativo devido ao aumento da rugosidade superficial. No vidro, o ângulo máximo de desvio da trinca foi de aproximadamente 9°, enquanto nas vitrocerâmicas, ângulos progressivamente maiores foram observados com o aumento da fração cristalina.

Mathias (2015), ao analisar amostras do sistema LS2 com diferentes frações cristalinas por meio de microscopia confocal em ensaios realizados utilizando a técnica de torção dupla, também encontrou resultados semelhantes. O autor observou que o aumento da fração cristalina promove uma maior deflexão da trinca, com a distribuição dos ângulos de deflexão variando de 5° para a amostra vítrea a 18,7° para a amostra totalmente cristalizada.

Serbena *et al.* (2015) identificaram diversos mecanismos de tenacidade em vitrocerâmicas do sistema LS2, incluindo deflexão, ancoragem, ponteamto e aprisionamento de trinca, além da presença de uma fase cristalina intrinsecamente mais tenaz. O estudo demonstrou que uma maior cristalização interna dos cristais torna os mecanismos de ancoragem, ponteamto e aprisionamento mais eficazes na elevação da tenacidade à fratura (K_{IC}).

Cristais com maior grau de cristalização interna são mais resistentes e rígidos, dificultando a penetração de uma trinca. Consequentemente, a barreira física imposta por esses cristais para o bloqueio da propagação da trinca é mais eficaz do que a oferecida por cristais menos cristalizados. Adicionalmente, quando uma trinca é forçada a contornar um cristal, este atua promovendo o ponteamto, fechando as superfícies da trinca em sua retaguarda. A eficiência deste mecanismo de ponteamto é diretamente ampliada por maior cristalização interna (Sabino, 2022).

A deflexão de trinca para o aumento da tenacidade à fratura pode ser estimada pelo modelo teórico proposto por Faber e Evans (1983), posteriormente modificado por Kotoul *et al.*, (2008). Com base na deflexão da trinca experimental, é possível estimar sua contribuição para a tenacidade (SERBENA *et al.*, 2015). Em contrapartida, outros mecanismos de aumento de tenacidade como ancoragem, ponteamto e aprisionamento de trinca são predominantes em baixas frações de volume cristalino e são de difícil quantificação nas vitrocerâmicas. Essa dificuldade surge porque as propriedades mecânicas dos cristais variam em função do tamanho do cristal e da fração cristalina.

Dessa forma, com base nas distribuições de deflexão de trinca apresentadas na Figura 45, foi possível estimar a contribuição específica da deflexão para o valor de K_{IC} . O aumento na tenacidade à fratura e na taxa de liberação de energia de deformação (G) atribuível à deflexão da trinca foi calculado conforme a modelagem de Kotoul *et al.*, (2008);

$$G_C = \frac{G_{Im}}{\langle G \rangle} G_{mc} \quad (31)$$

onde G_{mc} é a taxa de liberação de energia crítica do vidro, G_{Im} é a taxa de liberação de energia de deformação da trinca não defletida,

$$\begin{aligned} \frac{G}{G_{Im}} = & \cos^2 \frac{\lambda}{2} \left(2\nu \sin^2 \phi + \cos^2 \frac{\lambda}{2} \right)^2 \cos^4 \phi \cos^2 \phi \sin^2 \frac{\lambda}{2} \cos^4 \frac{\lambda}{2} \\ & + \frac{\cos^2 \frac{\lambda}{2} \sin^2 \phi \cos^2 \phi}{1 - \nu} \left(2\nu + \cos^2 \frac{\lambda}{2} \right)^2 \end{aligned} \quad (32)$$

λ e ϕ são ângulo de inclinação e torção, respectivamente. Assume-se que as funções de distribuição de ângulos P_V para λ e ϕ são as mesmas. Portanto, a partir das funções pseudo-Voigt ajustadas aos dados experimentais da Figura 45, calcula-se o aumento na tenacidade como:

$$\frac{\langle G \rangle}{G_m} = \frac{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} P_V(\lambda) P_V(\phi) \frac{G}{G_m} d\lambda d\phi}{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} P_V(\lambda) P_V(\phi) d\lambda d\phi} \quad (33)$$

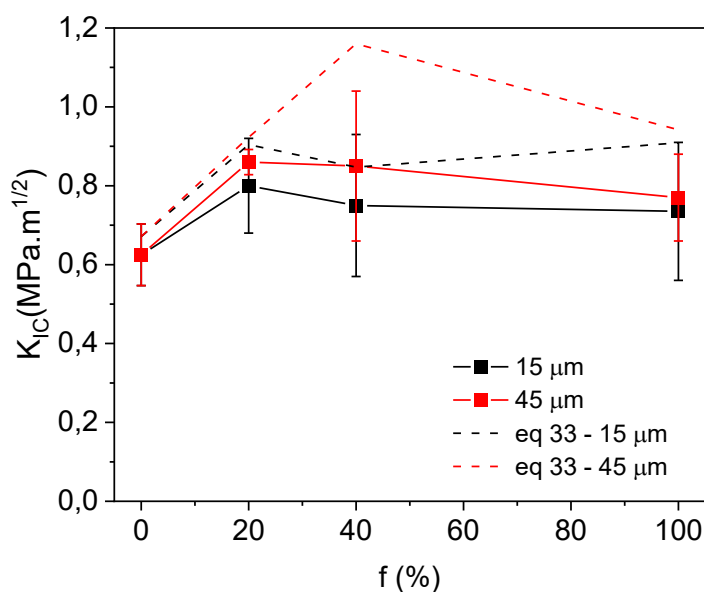
as integrais foram calculadas numericamente, e uma vez que $K_{IC}/K_{mIC} = \sqrt{G_C/G_{mc}}$, os resultados são mostrados na Figura 47. Para as vitrocerâmicas de 15 μm , a contribuição da deflexão da trinca é de ~23% e para as vitrocerâmicas de 45 μm , a contribuição é de ~36%.

Observando a Figura 45 a) e b) mostram que a deflexão da trinca é maior nas regiões correspondentes onde a trinca corta os cristais. Portanto, os cristais constituem o principal agente responsável pelo mecanismo de deflexão de trinca nas amostras analisadas. A trajetória de propagação da trinca é influenciada por múltiplos fatores, incluindo: i) a diferença entre as constantes elásticas da matriz vítrea e dos cristais; e ii) e a diferença entre os valores de tenacidade à fratura (K_{IC}) do vidro e dos precipitados cristalinos. O primeiro fator foi modelado por Ming-Yuan e Hutchinson (1989), que

consideraram o cenário de uma trinca se propagando em direção a uma interface entre dois materiais com propriedades distintas. O modelo demonstra que: se a trinca se aproxima de um material mais complacente (menos rígido) através da interface, ela tende a se desviar em direção à interface. Por outro lado, se a trinca se aproxima de um material mais rígido, ela tende a se curvar para longe da interface.

O segundo fator reside na tendência de uma trinca se propagar preferencialmente pelo material de menor tenacidade à fratura. Em vitrocerâmicas, como os cristais apresentam maior rigidez em comparação à matriz vítrea, a trinca é desviada para a interface ou para a matriz, favorecendo o mecanismo de deflexão. Adicionalmente, conforme demonstrado por Davidge e Green (1968) e Cai *et al.*, (1994), o tipo e a magnitude das tensões residuais presentes na matriz vítrea também exercem influência crítica tanto no caminho de propagação da trinca quanto na tenacidade global do material.

Figura 47 - Contribuição da deflexão da trinca para a tenacidade à fratura. Tenacidade à fratura experimental calculada usando a equação 33. A tenacidade à fratura experimental calculada a partir da distribuição experimental do ângulo de deflexão da trinca são plotadas como símbolo e curva tracejadas, respectivamente.



Fonte: A autora.

A maior tenacidade à fratura em vitrocerâmicas com cristais de maiores dimensões foi comprovada experimentalmente por Soares *et al.*, (2021). Em seu estudo, amostras com 50% em volume de cristais de metassilicato de morfologia laminar, apresentando tamanhos entre 5 e 25 μm, exibiram um valor de tenacidade à fratura (K_{IC}) de $3,5 \pm 0,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Portanto, evidências experimentais suficientes indicam que quanto maior o tamanho do cristal, maior a tenacidade à fratura nestas vitrocerâmicas.

Segundo Karimi *et al.* (2018), as vitrocerâmicas 45S5 contendo combeíta como única fase cristalina são conhecidas por apresentarem propriedades mecânicas aprimoradas, mantendo níveis desejáveis de bioatividade. Tais vitrocerâmicas com grau de cristalinidade apropriado para aplicações específicas, como regeneração óssea e aditivos para restaurações dentárias, podem ser produzidas utilizando os resultados apresentados neste estudo.

7 CONCLUSÕES

Estudos na área das vitrocerâmicas com as propriedades mecânicas do Biosilicato, variando a fração cristalizada e o tamanho do cristal simultaneamente, são de grande importância, pois na literatura há poucos estudos publicados. Nesse trabalho, avaliaram-se os efeitos da microestrutura na resistência à fratura e na tenacidade.

Usando a difração de raios X e refinamento de Rietveld foi possível identificar a presença das duas fases combeíta a de baixa temperatura e a de alta temperatura.

A dureza Vickers diminuiu com o aumento da fração cristalina e foram obtidos resultados inferiores para cristais de 45 μm . Os valores de dureza Vickers obtidos foram de $6,8 \pm 0,02$ GPa para o vidro e para amostras mais cristalizadas; os valores obtidos foram $6,58 \pm 0,02$ GPa para cristais de 15 μm e $6,56 \pm 0,03$ GPa para amostras mais cristalizadas, com cristais de 45 μm .

A tenacidade a fratura por indentação no sistema $1.5\text{NaO}-1.5\text{CaO}-3\text{SiO}_2 + 4 \text{P}_2\text{O}_5$ aumentou com a fração cristalina e com o tamanho de cristal, a tenacidade a fratura para a amostra de vidro Biosilicato apresentou valor de $0,4 \pm 0,1 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e para a amostras de vitrocerâmica totalmente cristalizada, $K_C = 0,8 \pm 0,1 \text{ MPa.m}^{1/2}$, um aumento de 100% em relação ao vidro.

A resistência mecânica apresentou uma diminuição para baixas frações cristalinas, sendo recuperada e superada com o aumento da fração e do tamanho dos cristais, em amostras vítreas, foi de $140 \pm 20 \text{ MPa}$, enquanto para amostras totalmente cristalizadas, $120 \pm 10 \text{ MPa}$ (15 μm) e $150 \pm 30 \text{ MPa}$ (45 μm).

Em geral, a tenacidade à fratura aumentou com o tamanho do cristal e a fração cristalina. Os cristais apresentando maiores graus de cristalização interna levaram à deflexão, ponteameto e aprisionamento de trincas, que foram eficazes no aumento da tenacidade à fratura.

Uma observação importante é que a dependência do K_{IC} com a fração cristalina das vitrocerâmicas é a mesma para todas as vitrocerâmicas do Biosilicato com diferentes tamanhos de cristais.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando o objetivo de dar continuidade aos estudos apresentados nesta dissertação, a partir dos resultados obtidos sugerimos:

- Realizar experimentos usando ensaios de risco para investigar a resistência em amostras vítreas e cristalizadas;
- Realizar medidas de fadiga estática para obter o valor crítico para o início da propagação da trinca (K_0) e a obtenção da curva $v \times K$ para o vidro e vitrocerâmicas;
- Determinação de tenacidade à fratura pelo método de SEPBB, ensaio em corpos de prova de viga prismática com entalhe reto simples (*Single Edge Precracked Beam*);
- Avaliar o comportamento mecânico e microestrutural após imersão em fluido corporal simulado (SBF), correlacionar dissolução, formação de apatita e degradação mecânica.
- Medidas de resistência ao trincamento em meio líquido.

REFERÊNCIAS

- ABODUNRIN, O. D.; EL MABROUK, K.; BRICHA, M. A review on borate bioactive glasses (BBG): effect of doping elements, degradation, and applications. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 11, n. 5, p. 955–973, 2023.
- AHMED, I.; LEWIS, M.; OLSEN, I.; KNOWLES, J. C. Phosphate glasses for tissue engineering: Part 1. Processing and characterisation of a ternary-based P2O5-CaO-Na 2O glass system. **Biomaterials**, v. 25, n. 3, p. 491–499, 2004.
- ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALLI, I. . Vidros. **Cadernos Temáticos - Química Nova na Escola**, v. 1, p. 9–20, 2001.
- ANDERSON, T. L. **Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications**. 4º ed. New York: CRC Press, 2017.
- ANSTIS, G.; CHANTKUL, P.; LAWN, B.; MARSHALL, D. Indentation and fracture toughness I. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 46, n. September, p. 533–538, 1981.
- ARAÚJO, E. B. DE. Estudando Vidros por Meio de Análise Térmica Diferencial. **Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, p. 359–362, 1997.
- ASTM INTERNATIONAL. C1161-13: Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient. **Annual Book of ASTM Standards**, v. 11, n. Reapproved 2008, p. 1–16, 2008.
- AZENHA, M. R.; PEITL, O.; BARROS, V. M. DA R. Bone response to biosilicates® with different crystal phases. **Brazilian Dental Journal**, v. 21, n. 5, p. 383–389, 2010.
- BEALL, G. H. Dr. S. Donald (Don) Stookey (1915–2014): Pioneering researcher and adventurer. **Frontiers in Materials**, v. 3, n. August, p. 1–8, 2016.
- BEST, S. M.; PORTER, A. E.; THIAN, E. S.; HUANG, J. Bioceramics: Past, present and for the future. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 7, p. 1319–1327, 2008.
- BHAT, S.; KUMAR, A. Biomaterials and bioengineering tomorrow's healthcare. **Biomatter**, v. 3, n. 3, p. 37–41, 2013.

BRANDÃO, S. M.; SCHELLINI, S. A.; MORAES, A. D.; et al. Biocompatibility analysis of Bioglass® 45S5 and Biosilicate® implants in the rabbit eviscerated socket. **Orbit**, v. 31, n. 3, p. 143–149, 2012.

BUCHNER, S. **Efeito de altas pressões na estrutura e nas propriedades da vitrocerâmica dissilicato de lítio**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

CAI, H.; PADTURE, N. P.; HOOKS, B. M.; LAWN, B. R. Flaw tolerance and toughness curves in two-phase particulate composites: SiC/glass system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 13, n. 2, p. 149–157, 1994.

CALLISTER. **Ciência e engenharia de materiais**. 9º ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2018.

CAO, W.; HENCH, L. L. Bioactive materials. **Ceramics International**, v. 22, n. 6, p. 493–507, 1996.

CAVA, S.; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; et al. Nanomechanical properties of glass-ceramic films obtained by pressure impregnation of oxide powders on commercial float glass surfaces. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 4–5, p. 215–219, 2010.

CERRUTI, M. G.; GREENSPAN, D.; POWERS, K. An analytical model for the dissolution of different particle size samples of Bioglass® in TRIS-buffered solution. **Biomaterials**, v. 26, n. 24, p. 4903–4911, 2005.

CLARK, A. E.; HENCH, L. L.; PASCHALL, H. A. The influence of surface chemistry on implant interface histology: A theoretical basis for implant materials selection. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 10, n. 2, p. 161–174, 1976.

COOK, R. F.; PHARR, G. M. Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 4, p. 787–817, 1990.

CORMACK, A. N.; TILOCCA, A. Structure and biological activity of glasses and ceramics. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 370, n. 1963, p. 1271–1280, 2012.

CROVACE, M. C.; SOUZA, M. T.; CHINAGLIA, C. R.; PEITL, O; ZANOTTO, E. D. . Biosilicate® - A multipurpose, highly bioactive glass-ceramic. in vitro, in vivo and clinical trials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 432, p. 90–110, 2016.

CROVACE, M. C. **Obtenção de Estruturas Porosas Altamente Bioativas via Sinterização do Biosilicato**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2009.

CULLITY, B. . **Elements of X-Ray Diffraction**. 2nd. ed. Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

DANZER, R.; HARRER, W.; SUPANCIC, P.; et al. The ball on three balls test-Strength and failure analysis of different materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 1481–1485, 2007.

DAVIDGE, R. W.; GREEN, T. J. The strength of two-phase ceramic/glass materials. **Journal of Materials Science**, v. 3, n. 6, p. 629–634, 1968.

DECHANDT, I. C. J. **Bioatividade de Vidros no Sistema $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$** . Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2015.

DECHANDT, I. C. J. **Fadiga e viscosidade de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio e propriedades mecânicas de vitrocerâmicas do sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{ZnO}$** . Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2021.

DEUBENER, J.; ALLIX, M.; DAVIS, M. J.; et al. Updated definition of glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 501, n. December 2017, p. 3–10, 2018.

FABER, K. T.; EVANS, A. G. Crack deflection processes-I. Theory. **Acta Metallurgica**, v. 31, n. 4, p. 565–576, 1983.

FARID, S. B. H. **Bioceramics: For Material Science and Engineering**. Woodhead Publishing, 2019.

FISCHER-CRIPPS, A. C. **Introduction of contact Mechanics**. 2nd ed. Australia: Springer science, 2007.

FOKIN, V. M.; YURITSYN, N. S.; ZANOTTO, E. D. **Nucleation and Crystallization Kinetics in Silicate Glasses: Theory and Experiment**. 2005.

GLINICKI, M. A.; ZIELINSKI, M. Depth-sensing indentation method for evaluation of efficiency of secondary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 4, p. 721–724, 2004.

GOLDSTEIN. **Scanning Electron Microscopy and Microanalysis**. 4^o ed. New York: Springer Science, 2018.

GRANITO, R. N.; RENNÓ, A. C.; RAVAGNANI, C.; et al. In vivo biological performance of a novel highly bioactive glass-ceramic (Biosilicate®): A biomechanical and histomorphometric study in rat tibial defects. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 97 B, n. 1, p. 139–147, 2011.

GREENSPAN, D. C. Glass and Medicine: The Larry Hench Story. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 7, n. 2, p. 134–138, 2016.

GROSS, B.; SRAWLEY, J. E. **Stress- intensity Factors for Single-edge-notch Specimens in Bending or Combined Bending and Tension by Boundary Collocation of a Stress Function**. Washington, D. C: National Aeronautics and Space Administration, 1965.

HARRER, W.; DANZER, R.; SUPANCIC, P.; LUBE, T. The Ball on Three Balls Test: Strength Testing of Specimens of Different Sizes and Geometries. **In Proceedings of the 10th International Conference of the European Ceramic Society**, , n. Figure 2, p. 1271–1275, 2007.

HENCH, L. L. Bioceramics: from concept to clinic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, p. 1487–1510, 1991.

HENCH, L. L. The story of Bioglass®. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 17, n. 11, p. 967–978, 2006.

HENCH, L. L. **An Introduction to Bioceramics**. 2^o ed. Florida, EUA: Imperial College Press, 2013.

HENCH, L. L.; LATORRE, G. P.; ANDERSSON, Ö. H. **The Kinetics of Bioactive Ceramics Part III: Surface Reactions for Bioactive Glasses compared with an Inactive Glass**. Butterworth-Heinemann Ltd, 1991.

HENCH, L. L.; WILSON, J. Surface-Active Biomaterials. **Science**, v. 226, p. 630–636, 1984.

HÖLAND, W; BEALL, G. H. **Glass-Ceramic Technology**. 2 nd ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Published, 2012.

HÖLAND, W; BEALL, G. H. **Glass- Ceramic Technology**. 2019.

HOLZAPFEL, B. M.; REICHERT, J. C.; SCHANTZ, J. T.; et al. How smart do biomaterials need to be? A translational science and clinical point of view. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 65, n. 4, p. 581–603, 2013.

JUSTO, V. M. **Fortalecimento e Tensões Residuais em Selantes Vitrocerâmicos para Pilhas a Combustível de Óxido sólido**. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, Universidad Autónoma de Madrid, Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, 2020.

KALININA, A.M; FILIPOVICH, V.N; FOKIN, V. . Stationary and Non-Stationary Crystal Nucleation Rate in a Glass of $2\text{Na}_2\text{O}.\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ Stoichiometric Composition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 39, p. 723–728, 1980.

KARIMI, A. Z.; REZABEIGI, E.; DREW, R. A. L. Crystallization behavior of combeite in 45S5 Bioglass® via controlled heat treatment. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 502, p. 176–183, 2018.

KOKUBO, T. **Bioceramics and their clinical applications**. 1º ed. New york: CRC Press, 2008.

KOKUBO, T.; KIM, H. M.; KAWASHITA, M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. **Biomaterials**, v. 24, n. 13, p. 2161–2175, 2003.

KOTOUL, M.; POKLUDA, J.; ŠANDERA, P.; et al. Toughening effects quantification in glass matrix composite reinforced by alumina platelets. **Acta Materialia**, v. 56, n. 12, p. 2908–2918, 2008.

LEMOES, A. B. Generalidades Da Análise Térmica. Disponível em: <https://ital.agricultura.sp.gov.br/arquivos/cetea/informativo/v15n3/v15n3_artigo1.p%0Adf.>> . Acesso em: 24 jun. 2024.

LI, R.; CLARK, A.E.; HENCH, L. L. **Sol-gel processing of bioactive glass powders**. Tese de

doutorado. University of Florida. Flórida, 1991.

MATHIAS, I. **Caracterização Mecânica e Transição Frágil-Dúctil em Materiais Vitrocerâmicos.** Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa. 2015.

MAZALI, I. O. Determinação da Densidade de Sólidos pelo Método de Arquimedes. Disponível em: https://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf. Acesso em: 24 jun. 2025.

MEYERS, M.; CHAWLA, K. **Mechanical behavior of materials.** 2nd ed. United States of America: Cambridge University Press, 2009.

MONTAZERIAN, M.; DUTRA ZANOTTO, E. History and trends of bioactive glass-ceramics. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 104, n. 5, p. 1231–1249, 2016.

MORRELL, R. Fracture toughness testing for advanced technical ceramics: Internationally agreed good practice. **Advances in Applied Ceramics**, v. 105, n. 2, p. 88–98, 2006.

MORSE, D. L.; EVENSON, J. W. Welcome to the Glass Age. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 7, n. 4, p. 409–412, 2016.

MOURA, J.; TEIXEIRA, L. N.; RAVAGNANI, C.; et al. In Vitro Osteogenesis on a Highly Bioactive Glass-Ceramic (Biosilicate). **interScience**, v. 79, n. 4, p. 963–73, 2006.

NAVARRO, M.; MICHIARDI, A.; CASTAÑO, O.; PLANELL, J. A. Biomaterials in orthopaedics. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 5, n. 27, p. 1137–1158, 2008.

NEREM, R. M. Cellular engineering. **Annals of Biomedical Engineering**, v. 19, n. 5, p. 529–545, 1991.

NEWMAN, J. C.; RAJU, I. S. An empirical stress-intensity factor equation for the surface crack. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 15, n. 1–2, p. 185–192, 1981.

NIHARA, K.; MORENA, R.; HASSELMAN, D. P. H. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. **Journal of Materials Science Letters**, v. 1, n. 1, p. 13–16, 1982.

PEITL, OSCAR; LATORRE, G. P.; HENCH, L. L. Effect of crystallization on apatite-layer formation of bioactive glass 45S5. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 30, p. 509–514, 1996.

PEITL, O.; DUTRA, E.; HENCH, L. L. Highly bioactive P_2O_5 . Na_2O . CaO . SiO_2 glass-ceramics. , v. 292, 2001.

PEITL, O.; ZANOTTO, E. D.; SERBENA, F. C.; HENCH, L. L. Compositional and microstructural design of highly bioactive P_2O_5 - Na_2O - CaO - SiO_2 glass-ceramics. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 1, p. 321–332, 2012.

QUINN, G. D.; SPARENBERG, B. T.; KOSHY, P.; et al. Flexural Strength of Ceramic and Glass Rods. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 37, n. 3, p. 222–244, 2009.

RAHAMAN, M. N. Grain Growth and Microstructure Control. **Sintering of Ceramics**, p. 121–192, 2014.

RECK, R. Tissue reactions to glass ceramics in the middle ear. **Clinical Otolaryngology & Allied Sciences**, v. 6, n. 1, p. 63–65, 1981.

RIBEIRO, K. C. **Bioatividade de Vidros e Vitrocerâmicas do Sistema $2NaO.1CaO.3SiO_2$ com Adições de P_2O_5 , K_2O e SrO** . Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2018.

SABINO, S. DO R. F. **Caracterização Estrutural e Mecânica de Vitrocerâmicas de Dissilicato de Bário**. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2022.

SABINO, S. DO R. F.; CORDEIRO, B. G. B.; SILVA, L. D.; et al. Microstructural and residual stress effects on toughening of stoichiometric $BaO.2SiO_2$ glass-ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 42, n. 13, p. 6119–6134, 2022.

SENK, M. V. **Efeito do Tamanho do Cristal e da Fração Volumétrica Cristalizada nas propriedades mecânicas do $5BaO.8SiO_2$ e Curva-R em Vitrocerâmicas**. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2023.

SERBENA, F. C.; MATHIAS, I.; FOERSTER, C. E.; ZANOTTO, E. D. Crystallization toughening of a model glass-ceramic. **Acta Materialia**, 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**, v. 358, n. 6–7, p. 975–984, 2012.

SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2nd. ed ed. Cambridge, UK: Advancing the Chemical Science, 2005.

SIQUEIRA, R. L.; ZANOTTO, E. D. Biosilicate®: Historical of a Highly Bioactive Brazilian Glass- Ceramic. **Quimica Nova**, v. 34, n. 7, p. 1231–1241, 2011.

SOBOLEVA, E. N.; YURITSYN, N. S.; UGOLKOV, V. L. Kinetics of crystal nucleation of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ -based solid solutions in glasses of the Na_2SiO_3 - CaSiO_3 pseudobinary join. **Glass Physics and Chemistry**, v. 30, n. 6, p. 481–486, 2004.

SOUZA, M. T. **Desenvolvimento e Caracterização de Tecidos Vítreos Flexíveis Altamente Bioativos**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

STOOKEY, S. D. Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 805–808, 1959.

SWAB, J. J.; TICE, J.; WERESZCZAK, A. A.; KRAFT, R. H. Fracture toughness of advanced structural ceramics: Applying ASTM C1421. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 15, n. 2, p. 1–9, 2014.

THOMAS, S.; BALAKRISHNAN, P.; SREEKALA, M. S. **Fundamental Biomaterials: Ceramics**. Duxford: Woodhead Publishing, 2018.

VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. New york: Academic Press Inc., 1994.

WACHTMAN, J. B.; CANNON, W. R.; MATTEWSON, M. J. **MECHANICAL PROPERTIES OF CERAMICS**. 2nd ed. United States of America: John Wiley & Sons, 2009.

WILSON, J.; HAPPONEN, A. Y. R. **Bioactive Glasses: Clinical Application**. Singapore world scientific Publishing, 1993.

WILSON, J.; PIGOTT, G. H.; SCHOEN, F. J.; HENCH, L. L. Toxicology and biocompatibility of bioglasses. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 15, n. 6, p.

805–817, 1981.

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, n. April, p. 490–495, 2017.

ZIEMATH, E. C. **Caracterização de Vidros e Vitro-cerâmicas com composição $2\text{Na}_2\text{O}-1\text{CaO}-3\text{SiO}_2$** , 1990. Instituto de Física e Química de São Carlos. São Carlos. 1990.