

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

CRISTALIZAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DE
BIO VIDROS DO SISTEMA $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$

Magda Lauri Gomes Leite

São Carlos
2001

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CRISTALIZAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DE
BIO VIDROS DO SISTEMA $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$**

Magda Lauri Gomes Leite

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Edgar Dutra Zanotto

Co-orientador: Dr. Oscar Peitl

Agência Financiadora: Capes-PICD

São Carlos

2001

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

L533cs

Leite, Magda Lauri Gomes.

Cristalização e sinterização de bio vidros do sistema
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ / Magda Lauri Gomes Leite. -- São
Carlos : UFSCar, 2010.
203 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2001.

1. Vidro. 2. Cristalização. 3. Sinterização. 4. Materiais
bioativos. I. Título.

CDD: 620.144 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos amigos de todos os momentos, aqueles que sempre sabem os momentos em que devem estar presentes.

A minha família pelo amor e incentivo demonstrados em todos estes anos.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (1995), Licenciatura em Física pela UNESP-RioClaro (1989).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DE TESE DE DOUTORADO DE
MAGDA LAURI GOMES LEITE

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 30 DE MARÇO DE 2001



PROF. DR. EDGAR DUTRA ZANOTTO
ORIENTADOR
PPG-CEM



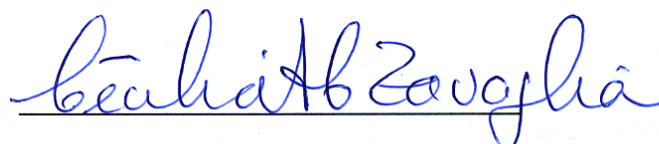
PROF. DR. ANSELMO BOSCHI
DEMA/UFSCAR



PROF^a DR^a ANA CÂNDIDA
M. RODRIGUES
DEMA/UFSCAR



PROF. DR. ERVINO CARLOS
ZIEMATH
DF/UNESP/RIO CLARO



PROF^a DR^a CECÍLIA A. DE C.
ZAVAGLIA-
FEM/UNICAMP

APROVADO / HOMOLOGADO / REFERENDADO
PELA CPG-CEM EM SUA REUNIÃO

Nº 511 / 10 DE 28 / 04 / 2010

SECRETARIA DO PPG-CEM

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto, pela orientação e apoio dedicado durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Oscar Peitl Filho, pelo seu trabalho de co-orientação.

Ao Dr. Miguel Oscar Prado pelas importantes discussões e auxílio nos estudos de simulações.

A Dr. Cátia Fredericci pelas importantes discussões sobre o trabalho, pela amizade e incentivo.

A Daniela Xavier, aluna de iniciação científica, pelo auxílio durante o trabalho experimental.

Ao técnico do LAMAV-UFSCar, José Rodrigues Silva, pelas valiosas colaborações prestadas.

A Cornélia Moisescu e José Maria Aroni da Friedrich-Schiller Universität-Jena-Alemanha pela amizade e colaboração nos ensaios de extrusão

A Paulo César Soares Junior pela análise de Microscopia Eletrônica de transmissão.

A Fabio Allas Martins pela amizade e ajuda nas correções de inglês.

Aos amigos do Dema pelo incentivo em todos os momentos.

As amigas Malu, Liria e Luciane pelo apoio e amizade.

Ao CEFET-PR, pela concessão do afastamento integral de minhas atividades na instituição sem o qual não teria sido possível a realização deste trabalho.

Aos amigos da Coordenação de Mecânica e Física do CEFET-PR pelo apoio e incentivo.

Meus agradecimentos a Laércio Romeiro pelo incentivo e presença nos momentos certos.

A minha família, pelo apoio e incentivo nas horas mais difíceis.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar a nucleação, a cristalização e a sinterização de bio vidros do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ visando a melhoria de suas propriedades mecânicas, sem alterar significativamente a bioatividade.

Para auxiliar no desenvolvimento de vitro-cerâmicas (VC) de fina microestrutura (e possivelmente boas propriedades mecânicas) estudamos os efeitos da adição de NaF , Fe_2O_3 , Li_2O , ZrO_2 , TiO_2 e WO_3 , em diferentes porcentagens, no comportamento de cristalização dos vidros, através da técnica de DSC. Dentre os aditivos testados, somente o Li_2O provocou aumento da taxa de nucleação volumétrica.

Sabendo que OH^- aumenta a taxa de nucleação, foram testadas diferentes técnicas de fusão para se obter vidros com diferentes concentrações desse dopante. Apesar do sucesso na obtenção de vidros com diferentes teores, a exemplo do que reporta a literatura, a homogeneização dos mesmos não foi satisfatória. Dessa forma, desenvolvemos e testamos um modelo original para avaliar a homogeneidade de vidros através de medidas de cristalização.

A técnica de extrusão direta foi utilizada com a finalidade de produzir vitro-cerâmicas com textura (microestruturas alinhadas). Apesar da técnica ter sido eficiente em vários outros sistemas, os resultados encontrados neste trabalho demonstraram que a vitro-cerâmica obtida a partir do vidro extrudado apresentava a mesma isotropia das vitro-cerâmicas obtidas a partir do vidro não extrudado. Esse resultado é devido à morfologia quase esférica dos cristais que nucleiam neste sistema.

Também tentamos sinterizar alguns desses vidros em pó, com o intuito de aproveitar a fina nucleação que geralmente ocorre nas superfícies das partículas, que após sinterizadas, poderiam levar VC com fina microestrutura. A competição entre a cinéticas de sinterização e cristalização foram analisadas experimental e teoricamente para duas composições de biovidros. Nesses estudos foram identificadas duas novas fases cristalinas, que até o momento não tinham sido observadas neste sistema.

Os dados experimentais mostraram que a cristalização superficial tem forte influência sobre o processo de sinterização para os dois vidros testados, sendo que para as condições experimentais utilizadas não foi possível obter corpos sinterizados com densidade relativa superior a 0,94.

A utilização do modelo que simula a sinterização do vidro, apesar de superestimar a capacidade de sinterização das composições utilizadas, mostrou-se bastante útil para prever o real efeito de cada parâmetro no processo de sinterização, e com isto agilizar a busca de soluções para atingir uma densificação mais eficiente.

Estudos de bioatividade utilizando a técnica de FTIR, em pós de vidro e vitro-cerâmicas, revelaram maior bioatividade para os pós mais finos e para as composições contendo fósforo em sua composição.

Também foi verificado que a cristalização total do vidro retarda o processo de formação da camada de HCA, entretanto a cristalização parcial parece ter efeitos benéficos no processo de formação da camada.

Crystallization and Sintering of Bio-glasses of Na₂O-CaO-SiO₂-P₂O₅

ABSTRACT

The objective of this work was to study crystallisation and sintering of Bio-glasses of Na₂O–CaO–SiO₂–P₂O₅ aiming at the improvement of the mechanical properties.

In order to study the development of glass-ceramics in this system, the effects of the addition of different percentages of NaF, Fe₂O₃, Li₂O, ZrO₂, TiO₂ and WO₃ on the behaviour of crystallisation of the glasses were studied using DSC. The results show that amongst the additions that were tested only Li₂O caused increased volumetric nucleation rate.

Different melting techniques were tested to obtain glasses with different concentrations of OH⁻. Although glasses with different contents were obtained successfully, there were problems to homogenise them.

The direct extrusion technique was used to produce glass-ceramics with texture. Albeit the technique was efficient with several other systems, the results obtained in the present work showed that the glass-ceramic produced from the extruded glasses did not have the same symmetry that was showed by the glasses that were not extruded.

The difficulties in sintering, related to the process of crystallisation, were analysed for two compositions of bio-glasses. Two new crystalline phases, which had not yet been observed in this system, were identified in the studies of sintering.

Experimental data showed that superficial crystallisation has strong influence during the process of sintering for both glasses tested. It was not possible to obtain sintered bodies with relative density superior to 0.94 for the experimental conditions that were used.

The use of the model that simulates the sintering of the glass proved to be useful to simulate the real effect of each parameter in the process, although it overestimated the ability of sintering of the compositions that were used. The

use of this model can facilitate the process of searching solutions for a more efficient sintering process.

Using the technique of FTIR, the studies of bioactivity of both glass and glass-ceramic powders revealed higher level of bioactivity for finer powders, and which contained phosphorus in their compositions. It was also verified that whilst total crystallisation hinders the formation of the layer of HCA, partial crystallisation seems to have beneficial effect in the process.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Definição de Vidro	3
2.2	Vitro-Cerâmicas.....	3
2.3	Nucleação em Sistemas Formadores de Vidro	4
2.4	Teoria Clássica de Nucleação Homogênea	5
2.5	Teoria Clássica de Nucleação Heterogênea	10
2.6	Agentes de Nucleação	16
2.7	Cristalização Superficial	18
2.8	Sinterização	20
2.9	Produção de Microestruturas com Alto Grau de Orientação Preferencial (Textura)	24
2.10	Vidros e Vitro-Cerâmicas Bioativos	26
2.11	Homogeneidade em Vidros.....	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	Beneficiamento de Sílica.....	33
3.2	Fusão dos Vidros	34
3.3	Moagem	35
3.4	Técnicas Experimentais	36
3.4.1	Análise Química	36
3.4.2	Calorimetria Exploratória de Varredura (Dsc).....	36
3.4.3	Tratamentos Térmicos.....	38
3.4.4	Difração de Raios-X	39
3.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão	39
3.4.6	Espectroscopia de Infravermelho	40
3.4.7	Absorção Ótica	41
3.4.8	Extrusão	43
3.4.9	Simulação Matemática da Cristalização Versus Sinterização	45
3.4.10	Medidas das Taxas de Nucleação e Crescimento	45
3.4.11	Medidas de Viscosidade.....	46
3.4.12	Medidas de Densidade.....	47

3.4.13	Medidas de Densidade a Verde.....	50
3.4.14	Medidas do Diâmetro das Partículas	50
3.4.15	Ensaio de Bioatividade.....	50
3.4.16	Medidas de Homogeneização	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	Análise Química.....	55
4.2	Resultados Obtidos na Produção de Vitro-Cerâmicas Obtidas a partir de Vidros Extrudados	56
4.2.1	Morfologia dos Cristais	56
4.2.2	Extrusão.....	59
4.2.3	Resultados de Microscopia Ótica	61
4.2.4	Difração de Raios-X.....	63
4.3	Resultados da Produção de Nanocompósitos, “In-Situ”	72
4.3.1	Resultados de Dsc Sobre Adição de Agentes de Nucleação	72
4.3.2	Determinação da Taxa de Nucleação e Taxa de Crescimento de Cristais para Vidros com Adição de Agentes de Nucleação	76
4.3.3	Difração de Raios-X dos Vidros com Adição de Agentes de Nucleação	79
4.3.4	Infravermelho para Amostra com Diferentes Teores de OH^-	90
4.3.5	Resultados de Dsc para Vidros com Diferentes Teores de OH^-	92
4.3.6	Microscopia Ótica dos Vidros Ssp6 com Diferentes Teores de OH^-	92
4.3.7	Microscopia Eletrônica de Transmissão do Vidro Ssp6 Fundido a Vácuo	94
4.3.8	Espectroscopia no Visível.....	96
4.4	Resultados das Medidas Experimentais e Simulação da Competição Entre Sinterização e Cristalização	101
4.4.1	Dados de Viscosidade	102
4.4.2	Medidas do Diâmetro das Partículas	104
4.4.3	Medidas das Taxas de Nucleação e Crescimento	107
4.4.4	Medidas de Densidade do Vidro	120
4.4.5	Medidas de Densidade do Corpo Verde	120

4.4.6	Resultados de Densificação Na Sinterização da Composição Ssp6 .	121
4.4.7	Resultados de Mev Das Amostras Sinterizadas de Composição Ssp6	125
4.4.8	Resultados de Densificação das Amostras Sinterizadas de Composição Sspf2	128
4.4.9	Resultados de Microscopia das Amostras Sinterizadas de Composição Ssf2	131
4.4.10	Resultados de Drx Na Sinterização da Composição Sspf2.....	139
4.5	Resultados dos Testes de Bioatividade	153
4.5.1	Resultados da Caracterização dos Pós.....	153
4.6	Resultados da Medida de Homogenização de Vidros.....	169
5	CONCLUSÕES	179
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	183
7	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	185
8	APENDICE A	193

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 Densidade de nucleação superficial (N_s), para diferentes tipos de superfícies de vidros.....	20
Tabela 2.2 Reações na interface de um vidro bioativo para a formação da camada HCA (hidroxicarbonato-apatita).....	27
Tabela 2.3 Índice de bioatividade dos materiais ($IB = 100/t0.566$, onde $t0.566$ é o tempo para que 50% da interface esteja ligada ao osso).....	28
Tabela 3.1 Composições dos vidros utilizados apresentando em que tipos de estudo foram utilizados.....	35
Tabela 3.2 Principais bandas de absorção de metais de transição em vidros de silicato [53].....	43
Tabela 3.3 Parâmetros utilizados nas quatro extrusões.....	44
Tabela 3.4. Granulometria dos pós utilizados no ensaio de bioatividade..	51
Tabela 4.1 Análise química de vidros estudados nesse trabalho.....	56
Tabela 4.2 Materiais extrudados.....	60
Tabela 4.3 Temperatura de cristalização em função da granulometria, e temperatura de transição vítrea obtidos por DSC a uma taxa de aquecimento de 20 K/min e massa de 20mg.....	73
Tabela 4.4 Valores calculados de N_s a partir de medidas de DSC.....	111
Tabela 4.5 Dados de densidade dos vidros SSPF2 e SSP6.....	120
Tabela 4.6 Densidades das amostras antes da sinterização (compactação).....	121
Tabela 4.7 Resultado da distribuição do tamanho de partículas dos biovidros e biovitro-ceramicas.....	153

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 Energia livre molar de Gibbs, G, de um cristal, β , e de um líquido super-resfriado, α , em função da temperatura. As curvas contínuas representam as fases estáveis e as descontínuas representam as fases metaestáveis.....	6
Figura 2.2 Formação de um núcleo heterogêneo sobre o substrato, mostrando o ângulo de molhamento e as tensões superficiais envolvidas.....	11
Figura 2.3 Casos limite de molhamento entre o embrião e o substrato na nucleação heterogênea.....	11
Figura 2.4 Esquema mostrando heterogeneidades na superfície do vidro que favorecem a nucleação.....	19
Figura 2.5 Compacto com poros esféricos isolados próximo ao estágio final de sinterização.....	23
Figura 2.6 Diagrama ternário de bioatividade do sistema Na ₂ O-CaO-SiO ₂ com 6% P ₂ O ₅ , segundo Hench.....	29
Figura 2.7 Curvas de nucleação dos vidros estudados por Peitl.....	31
Figura 3.1 Curva típica de DSC de um vidro que apresenta cristalização volumétrica.....	38
Figura 3.2 Diagrama de energia para um íon de configuração d.....	42
Figura.3.3 Desenho esquemático do processo de extrusão direta.....	44
Figura 3.4 Esquema do equipamento utilizado pra medida de densidade.....	49
Figura 4.1 Micrografia ótica de reflexão do vidro SSP4 +6% em peso de Fe ₂ O ₃	57
Figura 4.2 Micrografia ótica de transmissão do vidro SSP4 +2% em peso de Cr ₂ O ₃	57
Figura 4.3 Micrografia ótica de reflexão do vidro SS +6%em peso de	58

Fe ₂ O ₃	
Figura 4.4 Micrografia ótica de reflexão do vidro SSP4 +2% em peso de ZrO ₂	58
Figura 4.5 Micrografia ótica por transmissão do vidro SSP4 +2% em peso de ZrO ₂	59
Figura 4.6 Tarugo antes e depois da 2 ^a extrusão (SSP4+6% em peso de Fe ₂ O ₃).....	60
Figura 4.7 Tarugo antes e depois da 4 ^a extrusão (SSP4+ 2% peso de ZrO ₂).....	61
Figura 4.8 Micrografias óticas da 1 ^a extrusão (SSP4+6% em peso de Fe ₂ O ₃). (a) paralela; (b) perpendicular.....	61
Figura 4.9 Micrografias óticas da 2 ^a extrusão (SSP4+6% em peso de Fe ₂ O ₃ 580 ⁰ C /3h). (a) paralela (b) perpendicular.....	62
Figura 4.9 Micrografias óticas da 2 ^a extrusão (SSP4+6% em peso de Fe ₂ O ₃ 580 ⁰ C /3h). (a) paralela (b) perpendicular.....	62
Figura 4.11 Micrografias óticas da 4 ^a extrusão (SSP4+ 2% peso de ZrO ₂ 580 ⁰ C/3h) (a) paralela (b) perpendicular.....	62
Figura 4.12 Difração de raios-X para as quatro amostra após o ensaio de extrusão.....	64
Figura 4.13 (1 ^a extrusão SSP4+6% em peso de Fe ₂ O ₃ : 560 ⁰ C /17 h 610 ⁰ /C 7 h.....	65
Figura.4.14 1 ^a extrusão (SSP4 + 6% em peso de Fe ₂ O ₃ : 555 ⁰ C 24h.....	65
Figura.4.15 2 ^a extrusão SSP4 + 6% em peso de Fe ₂ O ₃ (580 ⁰ C/3h): 560 ⁰ C /17 h 610 ⁰ /C 7 h.....	66
Figura.4.16 2 ^a extrusão (SSP4 + 6% em peso de Fe ₂ O ₃ (580 ⁰ C/3h): 560 ⁰ C /17 h 610 ⁰ /C 7 h.....	66
Figura 4.17 3 ^a extrusão SSP4 +2%em peso de ZrO ₂ 560 ⁰ C/ 17 h 610 ⁰ C/ 7 h.....	67
Figura 4.18 4 ^a extrusão SSP4 +2%em peso de ZrO ₂ (580 ⁰ C/3h) 560 ⁰ C/17h 610 ⁰ C/7h.....	67
Figura 4.19 Cortes perpendicular e paralelo a direção de extrusão.....	69
Figura 4.20 Difratoograma de Raios-X da 4 extrusão comparado ao	71

padrão de Combeita.....	
Figura.4 21 Difratoograma de Raios-X da 4 extrusão comparado ao difratograma da massa utilizada para fixação das amostras.....	71
Figura 4.22 Curva de DSC do vidro SS.....	74
Figura 4.23 Curva de DSC para do vidro SSP4 com adição de 4%em peso de NaF com granulometria grossa e fina.....	74
Figura 4.24 Curvas de DSC do vidro SSP4 e SSP4 com adição de agentes de nucleação.....	75
Figura 4.25 Curva de DSC do vidro SSP4 e SSP4 com adição de Li_2O	75
Figura 4.26 Taxas de nucleação para a composição SSP4 e SSP4 com adição de TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 e Li_2O	76
Figura 4.27 Taxas de nucleação do vidro SS com adição de NaF, comparadas às curvas obtidas para os vidros estudados por Peitl.....	77
Figura 4.28 Taxas de crescimento de cristais no vidro SS com adição de NaF.	77
Figura 4.29 Micrografia ótica de transmissão do vidro 88SS+18NaF tratado isotermicamente a $600^{\circ}C$ por 3h.....	78
Figura 4.30 Micrografia ótica de transmissão do vidro 88SS+18NaF tratado isotermicamente a $675^{\circ}C$ por 20minutos.....	78
Figura 4.31 Difratoograma de Raios-X da amostra SSP4 tratada a $550^{\circ}C$ por 5horas e $670^{\circ}C$ por 2horas (passo= 0.033 tempo= 1s).....	79
Figura 4.32 Difratoograma de Raios-X da amostra SSP4+4% Li_2O tratada a $550^{\circ}C$ por 5horas e $670^{\circ}C$ por 2horas (passo= 0.033 tempo= 1s).....	80
Figura 4.33 Difratoograma de Raios-X da amostra SSP4+4%NaF tratada a $550^{\circ}C$ por 5horas e $670^{\circ}C$ por 2horas (passo= 0.033 tempo= 1s)....	80
Figura 4.34 Difratoograma de Raios-X da amostra SSP4+3% TiO_2 tratada a $550^{\circ}C$ por 5horas e $670^{\circ}C$ por 2horas (passo= 0.033 tempo= 1s).....	81
Figura 4.35 Difratoograma de Raios-X da amostra SSP4+6% Fe_2O_3 tratada a $550^{\circ}C$ por 5horas e $670^{\circ}C$ por 2horas. (passo= 0.033 tempo= 1s).....	81
Figura 4.36 Difratoograma de Raios-X da amostra SSP4+3% WO_3	82

tratada a 5500C por 5horas e 6700C por 2horas (passo= 0.033 tempo= 1s).....	
Figura 4.37 Difratoograma de Raios-X da amostra SSP4+2%ZrO2 tratada a 5500C por 5horas e 6700C por 2horas (passo= 0.02 tempo= 3s).....	82
Figura 4.38 Difratoograma de Raios-X da amostra SS+3%Li2O tratada a 5500C por 5horas e 6700C por 2horas (passo= 0.033 tempo= 1s).....	83
Figura 4.39 Valores calculados a partir de dados experimentais de DSC da temperatura reduzida de taxa de nucleação máxima versus intervalo de temperatura de transição vítrea reduzida.....	86
Figura 4.40 Dados experimentais para taxa de nucleação volumétrica dos vidros SS e 82SS+18NaF comparados com os dados de literatura das composições N2C3S e 82N2C3S+NaF obtidos por Olivier.....	88
Figura 4.41 Velocidade de crescimento para as composições SS e 82SS+18NaF comparado com os dados obtidos por Olivier para as composições N2C3S e 82 N2C3S+18NaF.....	89
Figura 4.42 Espectro de infravermelho por transmissão para o vidro SS obtido utilizando sílica e ácido silícico.....	90
Figura 4.43 Espectro de infravermelho por transmissão para os três vidros SSP6 obtidos utilizando diferentes atmosferas no forno de fusão..	91
Figura 4.44 Curvas de DSC do vidro SSP6 com diferentes teores de OH-.....	92
Figura 4.45 Micrografia ótica de reflexão do vidro SSP6 fundido em atmosfera úmida, tratado termicamente em 6950 C por 40 minutos.....	93
Figura 4.46 Micrografia ótica de reflexão do vidro SSP6 fundido a vácuo, tratado termicamente em 6950 C por 40 minutos.....	93
Figura 4.47 Micrografias óticas mostrando os cristais no vidro SSP6 após tratamento térmico em 5700C por 3h 45minutos e 6950C por 20minutos, a (normal) ,b (atmosfera úmida) e c (vácuo).....	94
Figura 4.48 Difração de Raios-x do vidro SSP6 fundido a Vácuo (passo=0.01 tempo=15s).....	95
Figura 4.49 Micrografia eletrônica mostrando um cristal de Combeita (a)	95

e o correspondente padrão de difração de elétrons (b) Indexado como combeita trigonal.....	
Figura 4.50 Micrografia eletrônica de transmissão do vidro SSP6 fundido a vácuo (a) cristal de Combeita (a) e (b) padrão de difração de elétrons da fase cristalina Indexada como combeita trigonal.....	96
Figura 4.51 Espectro de absorção ótica para os três vidros fundidos sob diferentes condições de fusão.....	97
Figura 4.52 Curva de viscosidade para composição SSP6.....	102
Figura 4.53 Curva de viscosidade para composição SSPF.....	102
Figura 4.54 Curva de viscosidade para composição SSPF2.....	103
Figura 4.55 Microscopia Ótica do pó de granulometria 4 ($22 < n < 38$).....	104
Figura 4.56 Microscopia Ótica do pó de granulometria 3 ($38 < n < 75$).....	105
Figura 4.57 Distribuição de freqüência do diâmetro das partículas para granulometria 1 ($175 < n < 300$).....	105
Figura 4.58 Distribuição de freqüência do tamanho de partículas para granulometria 2 ($175 < n < 75$).....	106
Figura 4.59 Distribuição de freqüência do tamanho de partículas para granulometria 3 ($75 < n < 38$).....	106
Figura 4.60 Distribuição de freqüência do tamanho de partículas para granulometria 4 ($38 < n < 28$).....	107
Figura 4.61 Micrografia ótica da superfície polida do vidro SSPF2 tratado a 570°C por 18h.....	108
Figura 4.62 Espectro de Infravermelho por refletância difusa da superfície polida do vidro SSPF2 tratado em 610°C por diferentes tempos.....	109
Figura 4.63 Espectro de Infravermelho por refletância difusa da superfície polida do vidro SSP6 tratado em 610°C por diferentes tempos.....	109
Figura 4.64 $\text{Ln}(U) \times 1/T$ para o vidro SSP6.....	111
Figura 4.65 Espessura da camada em função do tempo de tratamento térmico a 697°C do vidro SSP6.....	112
Figura 4.66 Micrografia ótica do vidro SSP6 tratado termicamente a	112

697° C por 40 minutos.....	
Figura 4.67 Curva de DSC para o vidro SSPF2.....	113
Figura 4.68 $\ln(U) \times 1/T$ para o vidro SSPF2.....	114
Figura 4.69 Micrografia ótica do vidro SSPF2 tratado termicamente a 605° C por 4h.....	114
Figura 4.70 $\ln(T_c^2 / \phi) \times 1/T_c(K^{-1})$ para o vidro SSP6 (ϕ = taxa de aquecimento).....	115
Figura 4.71 $\ln(T_c^2 / \phi) \times 1/T_c(K^{-1})$ para o Vidro SSPF2 (ϕ = taxa de aquecimento).....	116
Figura 4.72 $\ln(T_c^2 / \phi) \times 1/T_c(K^{-1})$ para o Vidro SS (ϕ = taxa de aquecimento).....	116
Figura 4.73 Micrografia ótica de transmissão do vidro SSPF2 tratado termicamente em 650° C por 4 h.....	117
Figura 4.74 Micrografia ótica de reflexão do vidro SSPF2 tratado termicamente em 650° C por 4 h.....	118
Figura 4.75 Micrografia ótica de transmissão do vidro SSPF2 tratado termicamente em 650° C por 4 h.....	118
Figura 4.76 Micrografia ótica de transmissão do vidro SSPF2 tratado termicamente em 630° C por 3 h.....	119
Figura 4.77 Micrografia ótica de transmissão do vidro SSPF2 tratado termicamente em 630° C por 6 h.....	119
Figura 4.78 Micrografia ótica de transmissão do vidro SSPF2 tratado termicamente em 590° C por 11 h.....	120
Figura 4.79 Curva de densificação do vidro SSP6 com granulometria ($175 < n < 300 \mu m$), tratado isotermicamente a 630° C.....	123
Figura 4.80 Curva de densificação do vidro SSP6 com ($175 < n < 300 \mu m$), tratado isotermicamente a 650° C.....	123
Figura 4.81 Curva de densificação do vidro SSP6 com ($175 < n < 300 \mu m$), tratado isotermicamente a 705° C.....	124
Figura 4.82 Curva de densificação do vidro SSP6 com granulometria ($8 < n < 75 \mu m$), tratado isotermicamente a 610° C.....	124
Figura 4.83 Curva de densificação do vidro SSP6 com granulometria	125

(38<n<75μm), tratado isotermicamente a 600 ⁰ C, 610 ⁰ C,650 ⁰ C ,700 ⁰ C 705 ⁰ C e 795 ⁰ C por diferentes tempo.....	
Figura 4.84 SSP6 granulometria (175<n<75μm) sinterizado em cadinho de alumina isotermicamente a 750 ⁰ C por 6 h.....	126
Figura 4.85 SSP6 granulometria (175<n<75μm) sinterizado em cadinho de alumina isotermicamente a 750 ⁰ C por 6 h.....	126
Figura 4.86 SSP6 granulometria (175<n<75μm) sinterizado em cadinho de alumina isotermicamente a 750 ⁰ C por 6 h.....	127
Figura 4.87 Pastilha prensada do vidro SSP6 de granulometria (38<n<75μm) sinterizado em isotermicamente a 600 ⁰ C por 4 h.....	127
Figura 4.88 Pastilha prensada do vidro SSP6 de granulometria (38<n<75μm) sinterizado em isotermicamente a 600 ⁰ C por 6 h.....	128
Figura 4.89 Vidro SSPF2 granulometria 175<n<300μm, tratado isotermicamente a 585 ⁰ C.....	129
Figura 4.90 Vidro SSPF2 granulometria 38<n<75μm, tratado isotermicamente a 560 ⁰ C.....	130
Figura 4.91 Vidro SSPF2 granulometria 38<n<75μm, tratado isotermicamente a 585 ⁰ C.....	130
Figura 4.92 Vidro SSPF2 granulometria 38<n<75μm, tratado isotermicamente a 625 ⁰ C.....	131
Figura 4.93 Vidro SSF2 sinterizado em isotermicamente em 610oC por 4h. (a) granulometria (38<n<75 m) prensada; (b) granulometria (38<n<75 m) compactada; (c) granulometria (22<n<38 m) compactada.....	132
Figura 4.94 Vidro SSF2 sinterizado em isotermicamente em 570 ⁰ C por 0.5h (a) granulometria (175<n<300μm) compactado.....	133
Figura 4.95 Fratura de um vidro SSF2 com granulometria (175<n<300μm) sinterizado isotermicamente em 570 ⁰ C por 0.5h (compactado).....	133
Figura 4.96 Fratura de um vidro SSF2 com granulometria (175<n<300μm) sinterizado isotermicamente em 590 ⁰ C por 0.5h (134

compactado).....	
Figura 4.97 Pastilha prensada do vidro SSF2 de granulometria (38<n<75µm) sinterizado em isotermicamente em 650°C por 20h.....	135
Figura 4.98 Pastilha prensada do vidro SSF2 de granulometria (38<n<75µm) sinterizado em isotermicamente em 700°C por 23h.....	135
Figura 4.99 Pastilha prensada do vidro SSF2 de granulometria (38<n<75µm) sinterizado em isotermicamente em 700°C por 23h.....	136
Figura 4.100 Amostras dos vidros SSPF2 sinterizados em diferentes tempos e temperaturas para granulometria (38<n<75µm).....	137
Figura 4.101 Pastilha prensada do vidro SSF2 de granulometria (38<n<75µm) sinterizado em isotermicamente em 600°C por 6h.....	137
Figura 4.102 Pastilha prensada do vidro SSF2 de granulometria (38<n<75µm) sinterizado em isotermicamente em 600°C por 6h.....	138
Figura 4.103 Pastilha prensada do vidro SSF2 de granulometria (38<n<75µm) sinterizado em isotermicamente em 600°C por 6h.....	138
Figura 4.104 Difratoograma de raios X da amostra SSPF2 tratada termicamente a 560°C pastilha 16h (step 0.02 tempo 3s).....	139
Figura 4.105 Difratoograma de raios X da amostra SSPF2 tratada termicamente a 585°C pastilha 8h (step 0.02 tempo 3s).....	140
Figura 4.106 Difratoograma de raios X da amostra SSPF2 tratada termicamente a 585°C pó 13h (step 0.02 tempo 3s).....	140
Figura 4.107 Difratoograma de raios X da amostra SSPF2 tratada termicamente a 590°C pastilha 19h (step 0.02 tempo 3s).....	141
Figura 4.108 Difratoograma de raios X da amostra SSPF2 tratada termicamente a 625°C pastilha 14h (step 0.02 tempo 3s).....	141
Figura 4.109 Difratoograma de raios X da amostra SSPF2 tratada termicamente em 650°C pastilha 2h (step 0.02 tempo 3s).....	142
Figura 4.110 Difratoograma de raios X da amostra SSPF2 tratada termicamente em 650°C pastilha 63h (step 0.02 tempo 3s).....	142
Figura 4. 111 Difratoograma de raios X da amostra SSPF2 tratada termicamente em 660°C pó 17h (step 0.02 tempo 1s).....	143
Figura 4.112 Difratoograma de raios X da amostra SSPF2 tratada	143

termicamente em 850 ⁰ C pó 1h (step 0.03 tempo 1s).....	
Figura 4.113 Curva de viscosidade para a composição SSP4 e SSP6....	147
Figura 4.114 Curvas de densificação para composição SSP6 considerando variações de viscosidade com o processo de cristalização	148
Figura 4.115 Distribuição do tamanho da Partícula do 1,07N2C3S, vidro e totalmente cristalizado.....	154
Figura 4.116 Distribuição do tamanho de Partículas do SSP4, vidro e totalmente cristalizado.....	155
Figura 4.117 Difração de Raios-X da amostra SSP4 com 34% de fração cristalizada.....	155
Figura 4.118 Difração de Raios-X da amostra 1,07NCS, 100% cristalizada.....	156
Figura 4.119 Concentração dos elementos obtidos por ICP em função do tempo de dissolução para as composições 1,07N2C3S (vidro).....	157
Figura 4.120 Concentração dos elementos obtidos por ICP em função do tempo de dissolução para as composições 1,07N2C3S (100% cristalizada).....	158
Figura 4.121 Concentração dos elementos obtidos por ICP em função do tempo de dissolução para as composições SSP4 (vidro).....	159
Figura 4.122 Concentração dos elementos obtidos por ICP em função do tempo de dissolução para as composições SSP4 (34% cristalizada)..	160
Figura 4.123 Cinética de liberação dos íons Si em SBF em função do diâmetro D _{50%}	161
Figura 4.124 Espectros de FTIR dos pós sem reagir.....	162
Figura 4.125 Espectros de FTIR dos pós após um dia em SBF.....	163
Figura 4.126 Espectros de FTIR dos pós após 3 dias em SBF.....	164
Figura 4.127 Espectros de FTIR dos pós após 7 dias.....	165
Figura 4.128 (a e b) Gel com 5% do vidro SSPF2 em pó.....	167
Figura 4.129 Distribuição de freqüência para tamanho do diâmetro dos poros na dentina.....	169
Figura 4.130 Superfície da dentina humana polida com oxido de cério....	172
Figura 4.131 Micrografia eletrônica de Varredura da Superfície da	173

dentina humana.....	
Figura 4.132 Micrografia eletrônica de Varredura da Superfície da dentina humana.....	173
Figura 4.133 Superfície com pontos aleatoriamente distribuídos, gerada por simulação computacional.....	174
Figura 4.134 Simulação de uma superfície com regiões de densidade 1,5 vezes maior que a da matriz.....	175
Figura 4.135 Simulação de uma superfície com regiões de densidade 50 vezes maior que a da matriz.....	176
Figura 4.136 Simulação considerando matriz heterogênea.....	177

1 INTRODUÇÃO

A possibilidade de substituição de partes de organismos vivos por materiais artificiais tem resultado na criação de uma classe de materiais denominada Biomateriais, que tem sido estudada em vários laboratórios do mundo.

Certos vidros são bioativos, isto é, exibem uma resposta biológica específica na interface que resulta na formação de uma ligação química entre os tecidos vivos e o material. Os componentes básicos de um biovidro são SiO_2 , Na_2O , CaO e P_2O_5 , mas elementos como flúor, alumina e óxido de boro também podem estar presentes.

A principal vantagem dos biovidros é a sua rápida taxa de reação com os tecidos. Um sério problema encontrado nos materiais usados em implantes, é que o módulo de elasticidade destes materiais é muito maior que o do osso, fazendo com que o implante impeça que o osso seja devidamente solicitado (stress shielding). O único material bioativo sintético que apresenta módulo elástico compatível com o osso cortical é o biovidro 45S5, desenvolvido por Hench, na Flórida, sendo também o que apresenta o melhor e maior nível de bioatividade. As maiores desvantagens apresentadas pelo biovidro são a baixa resistência mecânica e a baixa tenacidade à fratura, as quais têm impedido sua aplicação em implantes estruturais.

Até o momento não existe, a nível mundial, um material cerâmico, metálico ou polimérico que reúna o elevado nível de bioatividade e módulo elástico compatível (com o dos ossos) dos biovidros, com boas propriedades mecânicas.

Um caminho natural para o aumento das propriedades mecânicas de um vidro é a cristalização controlada. Portanto, é necessária a produção de uma vitro-cerâmica, a partir de composições próximas as dos biovidros, com microestrutura muita bem controlada, garantindo a melhora das propriedades mecânicas em relação às do vidro mãe, e na qual o mecanismo de bioatividade continue idêntico ao dos biovidros.

Estudos realizados com biovidros de várias composições mostraram que a cristalização dos mesmos não altera significativamente sua bioatividade.

A estratégia principal desta pesquisa será estudar a possibilidade de:

- i) Produção de vitro-cerâmicas com microestrutura com alto grau de orientação preferencial (textura);
- ii) Produção de vitro-cerâmicas bioativas com fina microestrutura;
- iii) Sinterização de biovidros moídos com cristalização concorrente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DEFINIÇÃO DE VIDRO

Materiais vítreos são definidos como sólidos não cristalinos que apresentam o fenômeno de transição vítrea. Essa definição não impõe nenhuma restrição quanto à maneira pela qual se obteve o material vítreo e se são inorgânicos, orgânicos ou metálicos [1]. Vidros são sólidos inorgânicos não cristalinos geralmente obtidos do resfriamento de líquidos com taxas de resfriamento adequadas para evitar a cristalização [2]. A taxa de resfriamento que produz o menor grau de cristalização detectável (usualmente assumida como 10^{-6}) é chamada taxa de resfriamento crítica.

2.2 VITRO-CERÂMICAS

Na ciência, há muitos casos em que defeitos ou reações indesejáveis tornam-se importantes, uma vez que a sua essência tenha sido reconhecida e controlada. A cristalização de vidros é um exemplo, pois mesmo sendo um dos problemas mais graves na sua produção (cristalização descontrolada), pode ser útil na obtenção de uma nova classe de materiais, chamada vitro-cerâmicas (cristalização controlada).

Esta nomenclatura indica que a cerâmica não é processada de uma maneira usual, isto é, pela fusão parcial e sinterização de certos componentes, mas sim via fusão completa de um vidro, que após ser conformado em seu estado fundido ou plástico, é sujeito a um ciclo de tratamento térmico que resulta na cristalização de uma ou várias fases, sendo o produto final uma cerâmica policristalina.

O fenômeno da cristalização descontrolada, presente durante a produção de um vidro (cristalização como um defeito), é usualmente caracterizada pela presença de um espectro largo de tamanhos de cristais. Em um vidro relativamente homogêneo, ocorrem esporádica e acidentalmente, condições locais e temporais que propiciam a superação da dimensão de um núcleo crítico, tornando-o capaz de crescer. As mesmas condições também podem ser atingidas em outro momento e locais, fazendo surgir cristais com diferentes tamanhos, distribuídos aleatoriamente no volume/superfície.

As características da cristalização controlada que diferem totalmente da acidental (ou descontrolada) são [3]:

- alta taxa de nucleação, sendo uniformemente distribuída no volume do vidro;
- tamanho uniforme dos cristais que, normalmente, não ultrapassa alguns micra.

Para que estes critérios sejam alcançados, a nucleação e o crescimento de cristais devem ocorrer no volume. Entretanto, a maioria das composições vítreas apresenta unicamente nucleação superficial.

2.3 NUCLEAÇÃO EM SISTEMAS FORMADORES DE VIDRO

A nucleação ocorre com a formação de núcleos de tamanho crítico ($\sim \text{Å}$) e pode ser classificada como: *homogênea* ou *heterogênea*. A *nucleação homogênea* ocorre aleatoriamente em todo o sistema e em poucos materiais altamente puros, ou seja, sendo a matriz química, estrutural e energeticamente homogênea, não existem sítios preferenciais para a formação de núcleos. Sob condições específicas, o próprio movimento aleatório dos átomos ou moléculas resulta no ordenamento dos mesmos e na formação dos núcleos. Do ponto de vista teórico, questiona-se a ocorrência de tal tipo de nucleação, já que materiais reais podem conter defeitos como: inclusões sólidas, impurezas e superfícies estranhas.

O processo de ordenamento dos átomos ou moléculas catalisado pela presença de heterogeneidades, as quais podem ser as mais variadas possíveis, denomina-se *nucleação heterogênea*. Esta ocorre preferencialmente em inclusões, contornos de grãos e discordância, isto é, a nucleação ocorre com a formação de um núcleo cristalino em uma superfície já existente. Estas superfícies diminuem a energia interfacial, havendo uma redução do valor da barreira termodinâmica para nucleação.

Dependendo da origem dos primeiros núcleos formados, a nucleação pode ser classificada como: *volumétrica* ou *superficial*. Na primeira, os embriões (primeiras fases ordenadas) formam-se no volume; enquanto que na segunda, nascem na superfície e crescem em direção ao volume do vidro.

2.4 TEORIA CLÁSSICA DE NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA

Gutzow [4] relata que a teoria clássica de nucleação foi desenvolvida nas décadas de 1920 e 1940 por vários cientistas e cita os seguintes nomes: Farkas (1927), Volmer e Weber (1926), Volmer (1939), Kaischew e Stranski (1934), Becker e Döring (1935), Frenkel (1946) e Zeldovich (1942). Mas a forma como é conhecida atualmente é atribuída a Turnbull e Cohen [5].

O problema a ser considerado é a formação de um núcleo de fase β em uma matriz de fase α de composição idêntica a β . A Figura 2.1 apresenta um diagrama de energia livre de Gibbs para a formação de um núcleo cristalino de fase β numa matriz de fase α (líquido super-resfriado), em temperatura e pressão constantes. A diferença de energia livre, $\Delta G = G_\beta - G_\alpha$, é a força motriz para a nucleação de cristais e é negativa porque a fase cristalina formada, β , é termodinamicamente mais estável que a fase inicial, α ($G_\beta < G_\alpha$). Se considerarmos apenas o efeito dessa propriedade no volume do material, a diminuição de energia livre na formação de uma região cristalina esférica de raio r é $(4/3) \pi r^3 \Delta G_v$. Entretanto, deve-se levar em consideração a contribuição da energia superficial (σ) da interface entre o cristal e o líquido. Assim, a mudança na energia livre pode ser escrita como:

$$W = (4/3) \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma \quad (2.1)$$

onde $\Delta G_v = \Delta G / V_m$ é a diferença de energia livre termodinâmica entre as fases α e β por unidade de volume da fase nucleada, V_m é o volume molar e r é o raio do núcleo.

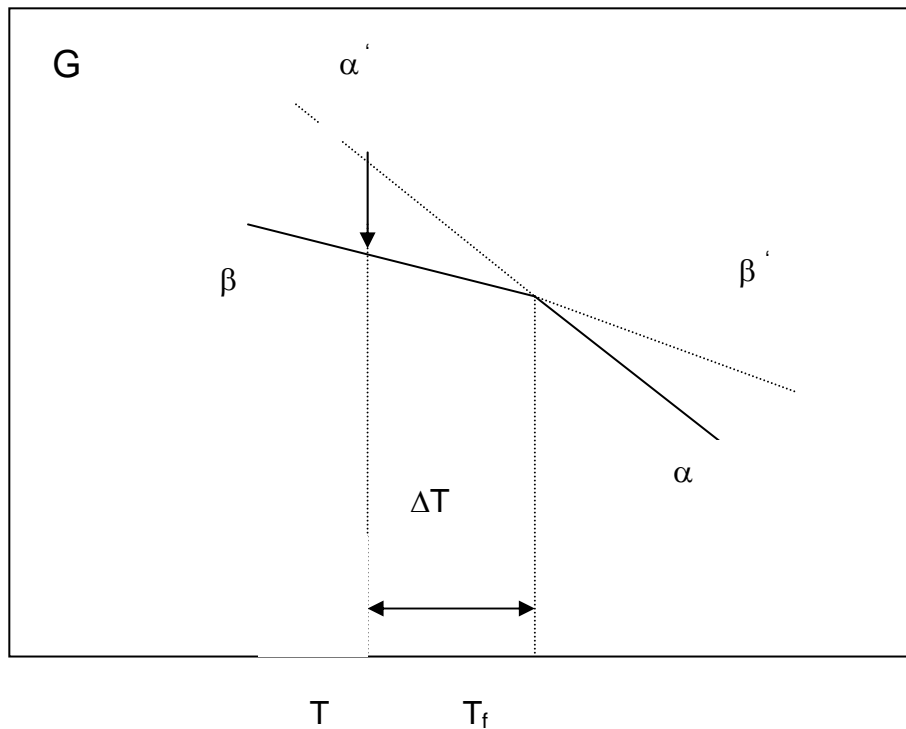


Figura 2.1 Energia livre molar de Gibbs, G , de um cristal, β , e de um líquido super-resfriado, α , em função da temperatura. As curvas contínuas representam as fases estáveis e as descontínuas representam as fases metaestáveis.

Dever-se-ia, também, considerar o termo de energia de deformação, ΔG_e , na equação (2.1), mas tratando-se de um líquido super-resfriado geralmente assume-se que o fluxo viscoso da matriz vítrea remove as deformações elásticas induzidas durante a transformação líquido-sólido.

Quando r é menor que um determinado raio crítico, r^* , W aumenta com r e, conseqüentemente, a energia livre do sistema aumenta. Isso ocorre porque, para um embrião muito pequeno, há uma predominância do termo de energia de superfície sobre o de energia de volume. Para um embrião maior, o termo negativo da energia de volume torna-se maior que o termo da superfície, favorecendo o processo de transformação líquido-cristal. Entre essas duas situações há um valor máximo de W , W^* , onde o embrião tem um raio crítico r^* .

As coordenadas do máximo, r^* e W^* , podem ser encontradas da condição $dW/dr = 0$:

$$r^* = -2\sigma / \Delta G_v \quad (2.2)$$

$$W^* = \frac{16\pi \sigma^3}{3\Delta G_v^2} = \frac{16\pi \sigma^3 V_m^2}{3\Delta G^2} \quad (2.3)$$

onde W^* representa a barreira termodinâmica para nucleação homogênea.

A taxa de nucleação em estado estacionário (I) na temperatura T em um líquido super-resfriado de um componente, segundo a teoria clássica é [6]:

$$I = A \exp\left[-(\Delta G_D + W^*) / kT\right] \quad (2.4)$$

onde W^* e ΔG_D são as barreiras termodinâmica e cinética respectivamente, k é a constante de Boltzmann e A é o fator pré-exponencial que apresenta valores da ordem de 10^{41} a $10^{42} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ e é praticamente constante no intervalo de temperatura de nucleação. Uma boa aproximação de A é:

$$A = n_v (kT/h) \quad (2.5)$$

onde n_v é o número de moléculas da fase que nucleia por unidade de volume da matriz (10^{28} a 10^{29} m^{-3}), e h é a constante de Plank.

Turnbull e Cohen [5] presumiram que o transporte da matéria na interface núcleo-matriz é controlado por difusão e que ΔG_D pode ser expresso em termos de coeficiente de difusão D , ou seja:

$$D = \lambda^2 kT \exp\left(-\Delta G_D / kT\right) \quad (2.6)$$

onde λ é a distância de salto através da interface e é da ordem de dimensões atômicas. D está relacionado com a viscosidade, η , pela equação de Stokes-Einstein [6]:

$$D = \frac{kT}{3\pi\lambda\eta} \quad (2.7)$$

Combinando as equações (2.3), (2.4), (2.5), (2.6) e (2.7), tem-se:

$$I = \left(\frac{n_v kT}{3\pi\lambda^3 \eta} \right) \exp\left(\frac{-16\pi\sigma^3 V_m^2}{3kT\Delta G^2} \right) \quad (2.8)$$

Para testar a teoria clássica aplica-se logaritmo neperiano na equação (2.8), ou seja:

$$\ln I \eta / T = \ln n_v k / 3\pi\lambda^3 - 16\pi\sigma^3 V_m^2 / 3kT\Delta G^2 \quad (2.9)$$

Se a teoria for válida, o gráfico de $\ln I\eta/T$ versus $\ln 1/T\Delta G^2$ deve apresentar uma reta e através de seu coeficiente angular pode-se calcular σ , ou seja:

$$\text{inclinação} = -16 \pi \sigma^3 V_m^2 / 3 k \quad (2.10)$$

e do intercepto obtém-se o valor de A .

Quanto à validade da teoria clássica de nucleação (TCN), Granasy [7] relata que a mesma apenas fornece uma descrição qualitativa da nucleação.

Os principais argumentos pró e contra a TCN incluem erros associados à utilização de dados de taxa de nucleação de um trabalho e de viscosidade de outros, a possível ocorrência de nucleação heterogênea ao invés de homogênea, a utilização de dados termodinâmicos incertos ou aproximados para ΔG , a possível nucleação inicial de fases metaestáveis, a questionável

validade da equação de Stokes - Einstein, a influência do período de indução, a possível dependência de σ com a temperatura e à suposição de que σ é igual à apresentada por um cristal macroscópico, $\sigma = \sigma_0$. Talvez os argumentos mais críticos sejam os dois últimos .

Zanotto [8] conclui em seu artigo intitulado “Crystallization of Glass: A Ten Year Perspective” que a TCN não é capaz de prever quantitativamente a taxa de nucleação homogênea enquanto a energia interfacial for considerada constante, ou seja, independente da temperatura e tamanho do núcleo. No entanto, como esse parâmetro ainda não pode ser avaliado independentemente da teoria clássica, a principal incerteza sobre a sua validade ainda permanece.

Na teoria clássica de nucleação assume-se que ΔG_D pode ser expresso em termos do coeficiente de difusão efetivo (equação (2.4.6)) e que o mesmo pode estar relacionado com a viscosidade, η , através da equação de Stokes-Einstein (equação (2.7)).

Embora haja uma intuição de que I seja inversamente proporcional a η , a relação de Stokes-Einstein é exata para partículas grandes em líquidos e sua aplicação em líquidos formadores de estruturas complexas não foi estabelecida. Além disso, a relação de ΔG_D com coeficiente de difusão efetivo é questionável.

Weinberg e Zanotto [9] relatam que um modo mais rigoroso de determinar a barreira cinética é a utilização de tempos de indução (τ) e que de acordo com Kashichiev:

$$\tau = \frac{4}{\pi^3 Z^2 D^*} \quad (2.11)$$

onde D^* é a taxa de rearranjo molecular e Z é igual a:

$$Z = \left(\frac{W^* N_A}{3\pi RT} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{n^*} \quad (2.12)$$

Na equação (2.12), R é a constante dos gases, N_A é o número de Avogadro, W^* é a barreira cinética e n^* é o número de átomos em um núcleo de tamanho crítico.

A taxa de nucleação em função de τ é:

$$I = \frac{4N^0}{\pi^3 Z \tau} \exp\left(\frac{-W^*}{RT}\right) \quad (2.13)$$

onde N^0 é o número de sítios por unidade de volume disponível para nucleação homogênea.

Rearranjando a equação (2.13) e aplicando logaritmo neperiano aos dois membros da equação resultante, obtém-se:

$$\ln I \tau = \ln\left(\frac{4N^0}{\pi^3 Z}\right) - \frac{16\pi\sigma^3}{3RT(\Delta G_v)^2} \quad (2.14)$$

Um gráfico de $\ln I \tau$ versus $1/T\Delta G^2$ deve resultar numa reta e σ pode ser obtido através do coeficiente angular da mesma.

2.5 TEORIA CLÁSSICA DE NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA

A nucleação heterogênea caracteriza-se pela presença de agentes estranhos ao sistema, denominados substratos, cuja energia de superfície (tensão superficial) participa do balanço energético da sobrevivência do embrião sob a forma de núcleo sólido. Nessas condições, o embrião surge na superfície do substrato sob a forma de uma calota esférica, aproveitando a energia ali disponível. A maior ou menor eficiência do substrato na nucleação é traduzida pelo ângulo de molhamento (θ) existente entre o embrião e o substrato, conforme ilustra a Figura 2.2 [10]. Quanto menor o ângulo de molhamento, maior será a contribuição da energia superficial do substrato na nucleação da fase sólida. Na Figura 2.3, encontram-se esquematizados os casos limites de molhamento segundo seu ângulo característico [10].

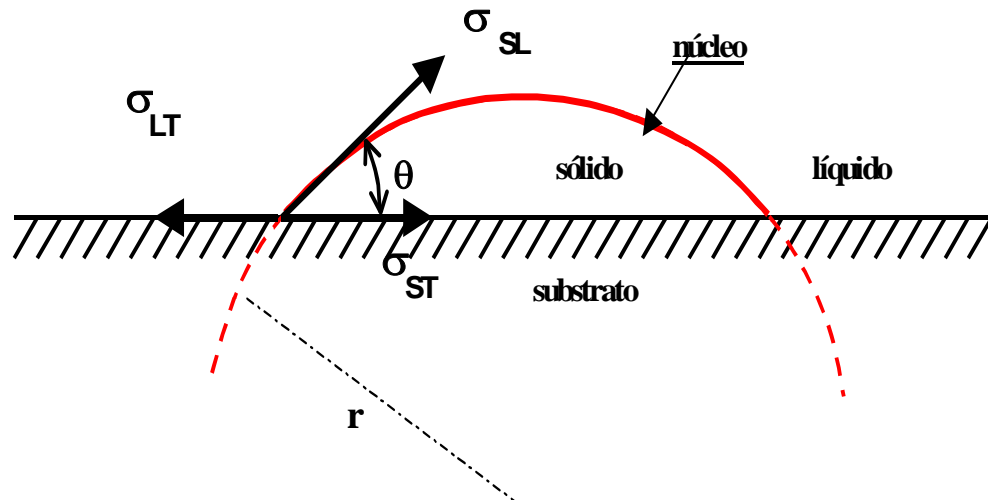


Figura 2.2 Formação de um núcleo heterogêneo sobre o substrato, mostrando o ângulo de molhamento e as tensões superficiais envolvidas [10].

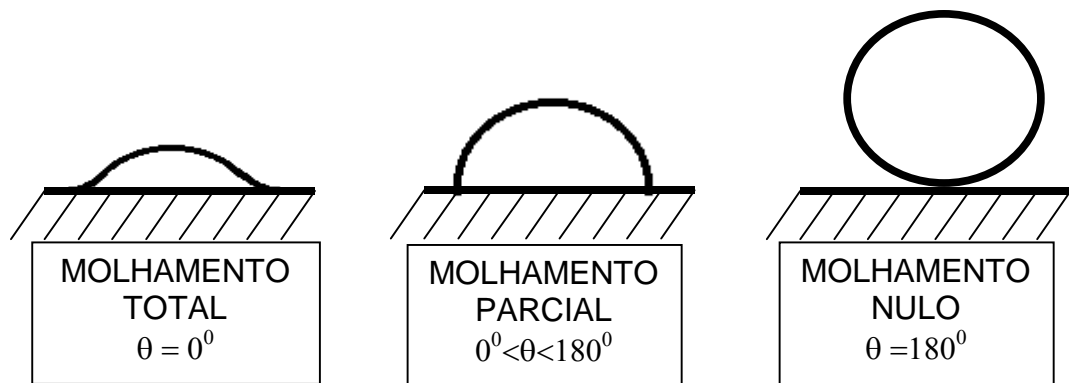


Figura 2.3 Casos limite de molhamento entre o embrião e o substrato na nucleação heterogênea [10].

A presença do embrião sobre o substrato implica no aparecimento de três tipos de tensões superficiais, ou seja:

σ_{SL} = tensão sólido/líquido

σ_{ST} = tensão sólido/substrato

σ_{LT} = tensão líquido/substrato

Admitindo-se condições de equilíbrio, a relação entre as tensões superficiais, segundo o esquema da Figura 2.2, será dada por:

$$\sigma_{LT} - \sigma_{ST} = \sigma_{SL} \cos \theta \quad (2.15)$$

ou seja:

$$\cos \theta = (\sigma_{LT} - \sigma_{ST}) / \sigma_{SL} \quad (2.16)$$

Calculando-se a variação de energia livre do sistema em questão, de forma idêntica ao feito para nucleação homogênea, resulta:

$$\begin{aligned} W_{\text{het}} = & [1/3 \pi r^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \Delta G_v + [2 \pi r^2 (1 - \cos \theta)] \sigma_{SL} + \\ & (\text{volume do núcleo}) + (\text{superfície sól/líq}) + [\pi r^2 (1 - \cos^2 \theta)] (\sigma_{ST} - \sigma_{LT}) \\ & + (\text{superfície sól/sub.}) \end{aligned} \quad (2.17)$$

Não é necessário calcular $\partial (W)/\partial r$ para encontrar uma expressão para o raio crítico de nucleação r^* porque a interface curva, líquido/substrato, tem o mesmo potencial químico que na nucleação homogênea, quando o estado de equilíbrio for estabelecido. Portanto, novamente, tem-se a seguinte relação:

$$r^* = -2 \sigma_{SL} / \Delta G_v \quad (2.18)$$

Substituindo o valor de r^* na equação (2.17), tem-se:

$$W^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2} \frac{[(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2]}{4} \quad (2.19)$$

ou seja:

$$W_{het}^* = W_{hom}^* f(\theta) \quad (2.20)$$

Dessa forma, conclui-se que a nucleação homogênea pode ser encarada como o caso limite da nucleação heterogênea para um ângulo de molhamento máximo de 180° , condição essa em que o substrato não apresenta afinidade ou interação energética com o líquido, já que:

$$\theta = 180^\circ \rightarrow f(\theta) = 1$$

O ângulo de molhamento também influi diretamente na intensidade ou na frequência da nucleação heterogênea. A taxa de nucleação heterogênea é dada por:

$$I_{het} = \frac{n_{SN} kT}{h} \left(\frac{-(W_{het}^* + \Delta G_D)}{kT} \right) \quad (2.21)$$

onde n_{SN} é o número de átomos (ou moléculas) da fase inicial, N, em contato com a superfície da heterogeneidade, S, por unidade de volume da fase inicial. Se I_{het} é expresso por unidade de área da superfície da heterogeneidade, então n_{SN} deve ser substituído por n_{SS} , que é o número de átomos ou moléculas da fase inicial por unidade de área da superfície da heterogeneidade [11].

A equação (2.21) também pode ser escrita como:

$$I_{het} = \left(n_v kT / 3\pi\lambda^3 \eta \right) \exp \left\{ \left[\left(\frac{-16\pi\sigma^3 f(\theta) V_m^2}{3k} \right) \right] \frac{1}{\Delta G^2 T} \right\} \quad (2.22)$$

Rearranjando e aplicando logaritmo neperiano na equação (2.22), tem-se:

$$\ln(I_{het} \eta / T) = \ln(n_v k / 3\pi\lambda^3) - (16\pi^3 f(\theta) V_m^2 / 3k) \frac{1}{\Delta G^2 T} \quad (2.23)$$

ou

$$\ln(I_{het}\eta/T) = \ln(A_H) - (16\pi\sigma^3 f(\theta)V_m^2 / 3K) \frac{1}{\Delta G^2 T} \quad (2.24)$$

Se dados experimentais de I , η e T são disponíveis, um gráfico de $\ln I \eta/T$ versus $1/T \Delta G^2$ deveria, de acordo com a teoria, apresentar uma reta cujo coeficiente angular fornecesse o valor de $\sigma^3 f(\theta)$ e o linear o valor do fator pré-exponencial, A , da equação (2.24).

Para testar a teoria clássica de nucleação é necessário determinar a variação de energia livre em função da temperatura, cuja relação é [12]:

$$\Delta G = -\frac{\Delta H_f}{T_f}(T_f - T) - \int_T^{T_f} \Delta C_p dT + T \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.25)$$

onde ΔH_f é o calor de fusão por mol; ΔC_p é a diferença de calor específico entre a fase cristalina e a fase vítrea à temperatura e pressão constantes.

Algumas aproximações podem ser usadas para calcular ΔG [6]:

a) para $\Delta C_p = 0$:

$$\Delta G = -\frac{\Delta H_f}{T_f}(T_f - T) \quad (2.26)$$

b) quando ΔC_p é uma constante desconhecida:

$$\Delta G = -\frac{\Delta H_f}{T_f^2}(T_f - T) T \quad (2.27)$$

c) quando ΔC_p é considerada constante no intervalo entre T_f e T , a integração da equação (2.25) resulta em:

$$\Delta G = -\frac{\Delta H_f}{T_f}(T_f - T) - \Delta C_p \left[(T_f - T) - T \ln \left(\frac{T_f}{T} \right) \right] \quad (2.28)$$

Assim, conhecendo-se ΔG , é possível analisar os dados de nucleação homogênea e heterogênea, levando em consideração suas aproximações.

Discutiu-se acima que a presença de um substrato causa uma diminuição na barreira termodinâmica para nucleação. Valores de W_{het}^* pequenos são obtidos quanto maior o grau de “molhamento” entre a fase cristalina e o substrato, ou seja, quando θ é pequeno [10]. Será que somente esse critério seria suficiente para um substrato favorecer nucleação de uma fase cristalina? As primeiras tentativas para a determinação teórica da atividade de um substrato tiveram como enfoque, principalmente, critérios cristalográficos, isto é, análise das semelhanças entre os parâmetros cristalográficos do substrato e do cristal. Gutzow [4] cita que um trabalho nesse sentido foi realizado por Dankov que sugeriu uma regra para crescimento epitaxial, regra essa melhor compreendida utilizando-se um exemplo. Sabe-se que a platina é um agente de nucleação do vidro de dissilicato de lítio. O espaçamento, d , do plano (111) da platina difere de aproximadamente 6% do espaçamento do plano (002) do dissilicato de lítio. O índice de epitaxia (δ) é definido como:

$$\delta = dc - ds / ds \quad (2.29)$$

onde dc é o espaçamento de um plano cristalográfico do cristal, e ds do substrato.

Segundo Dankov essa diferença não deve ser superior a 15%. Paul [13] relata que a diferença de 15% pode ser tolerada para sistemas metálicos mas, para a maioria dos sistemas vitro-cerâmicos, epitaxia somente ocorre se essa diferença não for maior que 8%. Além disso, os planos cristalográficos de ambos devem ser de baixo índice. James [14] cita o trabalho de Gutzow e Toshev que compararam a eficiência catalítica de Au, Ag, Rh, Pt e Ir em promover nucleação em vidros de NaPO_3 e concluíram que a eficiência não foi,

aparentemente, relacionada ao índice de epitaxia. Eles sugeriram que um fator mais importante pode ser as tensões mecânicas produzidas na interface vidro-substrato devido às diferenças de expansão térmica entre vidro e metal. James [14] também cita o trabalho de Mauer que observou nucleação em vidros de metassilicato de lítio por partículas de Au somente quando estas eram maiores que 8 nm. Foi sugerido que a nucleação não foi eficiente para partículas menores que esse valor devido às tensões entre os embriões cristalinos e as partículas de Au.

2.6 AGENTES DE NUCLEAÇÃO

Como visto na seção anterior a cristalização volumétrica pode ser obtida através da adição de agentes de nucleação ao vidro. Os agentes de nucleação mais utilizados são divididos, geralmente, em 4 grupos [3]:

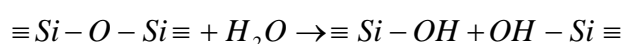
- 1- metais e componentes que induzem a separação de fase (Pt, Ag, Au, Cu, etc);
- 2- óxidos que assumem defeitos estruturais em altas temperaturas (TiO_2 , SnO_2 , MoO_3 , WO_3 , etc);
- 3- óxidos que podem existir em dois estados de valência no vidro fundido (V_2O_5 , Fe_2O_3 , etc);
- 4- óxidos com alta coordenação dos cátions (ZrO_2 , ThO_2 , Ta_2O_5).

Os agentes de nucleação variam consideravelmente quanto à sua eficácia em diferentes composições de vidros. Apesar de considerável pesquisa nesta área, o estado da arte não permite a previsão do melhor agente de nucleação para um dado sistema, pois o comportamento dos óxidos utilizados durante o processo de nucleação ainda não é bem entendido.

De qualquer modo, existem algumas regras que facilitam a escolha do agente nucleante a ser utilizado em determinado vidro. O efeito do OH^- é particularmente interessante, pois, pequenas concentrações de água podem reduzir a viscosidade do vidro, aumentando a cinética de nucleação e contribuindo para o crescimento dos cristais. Por exemplo: a taxa de nucleação de um vidro de disilicato de lítio contendo 0.136% de H_2O foi aproximadamente

seis vezes maior que a do mesmo vidro contendo 0.02% de H₂O [6]. A maioria dos vidros contém uma pequena quantidade de água dissolvida. Vidros comerciais à base de silicato, por exemplo, tem uma quantidade de 0,01 a 0,03 % em peso de água. Tais quantidades podem ter um efeito significativo sobre as propriedades do vidro.

Supõe-se que a água é acomodada na estrutura do vidro na forma de íons hidroxila e é postulada uma reação do tipo [15]:



A presença destes íons hidroxila aumenta a concentração de ânions não ponteantes e espera-se que estes influenciem em várias propriedades físicas do vidro. Com o aumento da quantidade de íons hidroxila a viscosidade do vidro deve diminuir e o coeficiente de expansão térmica deve aumentar.

O efeito exato dos íons hidroxila é determinado pela ocorrência de hidrogênio ligado a íons oxigênio adjacentes e a resistência das ligações de hidrogênio formadas é influenciada pela natureza do vidro e pela concentração relativa de íons oxigênio ponteantes e não ponteantes.

A resistência das ligações de hidrogênio formada com oxigênio não ponteantes é muito maior do que as formadas com íons oxigênio ponteantes.

Portanto, a água pode desempenhar um papel importante na produção de vitro-cerâmicas já que a alteração da viscosidade deve alterar o comportamento de cristalização do vidro [16].

A despeito da importância de quantificar a influência da água sobre a nucleação, em fundidos de silicato, os resultados experimentais são conflitantes e indicam que o efeito qualitativo de OH⁻ sobre a nucleação é desconhecido. Kalinina et al [17], Gonzalez-Olivier [17] e Heslin e Shelby [15] documentaram um aumento da taxa de nucleação com o aumento do teor de água para o disilicato de lítio, a partir da análise de dados da densidade do número de cristais. No entanto, Sakka et. al [19] baseando-se em dados de DSC, para o mesmo sistema, relataram uma diminuição da taxa de nucleação com um aumento do teor de H₂O. Davis [20] estudando o mesmo sistema

observou que a taxa de nucleação aumentou exponencialmente com o aumento do teor de H₂O, observando que o aumento na quantidade de água de 130 para 975ppm por peso resultou em um aumento de duas ordens de magnitude da taxa de nucleação.

Geotti-Bianchini et al [21] relatam que água é incorporada na estrutura do vidro e origina bandas de absorção na região infravermelha referente aos grupos silanol (Si-OH). De acordo com sua ligação o grupo silanol origina diferentes bandas de absorção:

- uma banda muito fraca associada a Si-OH ocupando interstícios (“network cavities”) próxima a 2,8 μm (3570 cm⁻¹);
- uma banda Si-OH devido à formação de ligações hidrogênio com oxigênio não ligantes (Si-O-) com máximo próximo a 3,6 μm (2777 cm⁻¹);
- uma banda próximo a 4,3 μm (2325 cm⁻¹) devido a Si-OH em tetraedros isolados (M₃SiO₃OH) interagindo com oxigênio não ponteantes.

2.7 CRISTALIZAÇÃO SUPERFICIAL

A devitrificação dos vidros começa, na maior parte das vezes, na superfície do mesmo, a menos que a nucleação volumétrica seja promovida por agentes de nucleação, e na maioria dos casos os sítios de nucleação superficial são mais eficientes que os sítios para nucleação volumétrica. Esta diferença é confirmada pela experiência bem conhecida de que mesmo quando ocorre a nucleação no volume, existe uma camada de cristais na superfície dos vidros.

No entanto, a nucleação superficial tem sido muito menos estudada que a volumétrica. A nucleação superficial pode ser entendida, com relação ao tempo e temperatura, através das equações da teoria clássica de nucleação, descritas na seção 2.4 e 2.5. Deve-se considerar que a nucleação superficial é essencialmente influenciada pelas condições da superfície.

Um espalhamento de várias ordens de magnitude é observado quando se comparam as densidades de cristais nucleados em superfícies de vidros que foram sujeitas a diferentes técnicas de preparação, como pode se observado pelos dados apresentados na Tabela 2.1.

As menores densidades de cristais são obtidas em superfícies polidas a fogo enquanto as maiores são, respectivamente, em superfícies polidas mecanicamente com algum tipo de óxido como por exemplo, alumina ou óxido de cério, e em superfícies de pós independente da composição do vidro. Isso mostra que a nucleação superficial é essencialmente influenciada pelas condições da superfície.

Este fenômeno foi bem explicado por Schmelzer [22] quando o núcleo se forma no volume ele tem que realizar um trabalho elástico contra o vidro que o cerca, com uma certa parte do trabalho de nucleação. Este trabalho elástico é causado pela diferença no volume específico do núcleo e do vidro que o cerca; portanto o efeito é maior no volume que na superfície. Considerando esta hipótese, as melhores condições para nucleação seriamquinas e pontas das superfícies do vidro, pois nestas a quantidade de energia elástica necessária é muito menor (Figura 2.4). Isto explica a alta densidade de núcleos em superfícies polidas mecanicamente e pós, pois estas têm muitas quinas e pontas.

Os estudos de cristalização superficial e o avanço no entendimento da natureza dos sítios de nucleação, embora ainda não completamente elucidados, são de vital importância para a produção de vitro-cerâmicas sinterizadas.

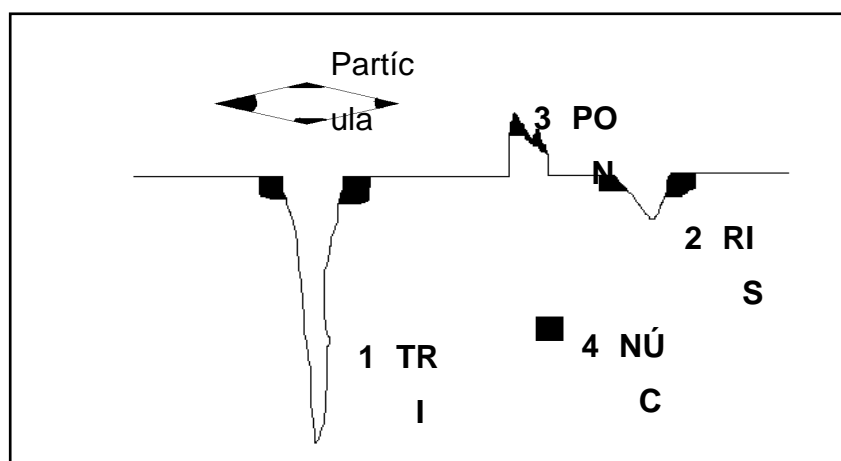


Figura 2.4 Esquema mostrando heterogeneidades na superfície do vidro que favorecem a nucleação [23].

Tabela 2.1 Densidade de nucleação superficial (N_s), para diferentes tipos de superfícies de vidros [24].

Superfície	vidro	crystal	$N_s (\mu\text{m}^{-2})$
Pó	$M_2A_2S_5$	μ - corderita	$10^{-3} - 10^{-1}$
desbastada	$M_2A_2S_5$	μ - corderita	$0.2 - 7 \times 10^{-2}$
	CZA_2S	willemita	3×10^{-2}
Mecanicamente Polida	$M_2A_2S_5$	μ - corderita	$1 - 10 \times 10^{-4}$ 2×10^{-4}
	CZA_2S	willemita	$1 - 3 \times 10^{-3}$
	diopsita	diopsita	$6 - 10 \times 10^{-2}$
	anortita	anortita	$1 - 4 \times 10^{-3}$
	NC_3S_6	devitrita	1×10^{-1}
	Devitrita não estequiométrica	β - wolastonita	$5 - 10 \times 10^{-5}$
		tridimita	$5 - 10 \times 10^{-5}$
		devitrita	$1,5 - 7 \times 10^{-4}$
Sem tratamento da superfície	Float (vidro plano)	devitrita	$3 - 30 \times 10^{-4}$
	Float (vidro plano)	diopsita	5×10^{-5}
	Float (vidro plano)	tridimita	1×10^{-5}
	Lâmina Microscópio	devitrita	$8 - 30 \times 10^{-4}$
Fraturada	$M_2A_2S_5$	μ - corderita	$10^{-3} - 10^{-8}$ $10^{-5} - 10^{-6}$
	Lâmina Microscópio	devitrita	$\cong 0$
Polida a Fogo	$M_2A_2S_5$	μ - corderita	$\cong 0$

M=MgO, A= Al_2O_3 , C=CaO, S= SiO_2 , Z= ZrO_2

2.8 SINTERIZAÇÃO

A teoria de sinterização por fluxo viscoso é baseada nas suposições propostas por Frenkel (1945) e tem sido estudada e melhor desenvolvida por uma série de pesquisadores como: Mackenzie e Shuttleworth (1949), Kuczynski e Zaplatyisnkyi (1949), Kingery e Berg (1955), e mais recentemente por Cutler e Henricksen [25]. A análise de sinterização por fluxo viscoso é relativamente simples a princípio, mas tratamentos adequados são impedidos pela complexa geometria do corpo poroso. Este tipo de sinterização é conduzida pela minimização de energia através da redução na área superficial dos corpos porosos. A partir de um modelo microestrutural é possível relacionar a mudança na área superficial com as mudanças nas dimensões do corpo sinterizado. Quando um corpo viscoso flui, a energia despendida e a velocidade de densificação da mesma é proporcional ao quadrado da

velocidade de deformação. Frenkel sugeriu que a velocidade de densificação poderia ser obtida igualando-se a velocidade de mudança na energia superficial à velocidade de dissipação de energia. Esta sugestão é a base para todas as análises de sinterização por fluxo viscoso e somente difere dos modelos adotados na representação da geometria do corpo [26]. O modelo de Frenkel, equação 2.30, descreve bem a sinterização isotrópica de partículas esféricas monodispersa. Iniciado a partir de um compacto com baixo empacotamento (~0,6 de densidade relativa), o modelo descreve o processo de sinterização até uma densidade relativa de 0,8, ou seja o equivalente a uma retração linear de 10%.

$$\frac{d\left[\frac{\Delta L}{L_0}\right]}{dt} = \frac{3 \cdot \gamma k_s}{8 \cdot \eta(T) \cdot r} \quad (2.30)$$

Se a retração é isotrópica então:

$$\rho = \frac{\rho_0}{\rho_g \cdot \left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad (2.31)$$

onde, L_0 é o comprimento inicial da amostra, ΔL é a retração linear após um tempo de sinterização t , $\eta(T)$ é a viscosidade em função da temperatura, γ é a energia superficial vidro-vapor, r é o raio inicial das partículas, ρ_0 é a densidade a verde, ρ_g é a densidade do vidro, k_s é um fator forma (igual a 1 para partículas esféricas). Se as partículas não são esféricas então, K_s é um parâmetro ajustável.

Combinando as equações 2.30 e 2.31 e considerando $C = 3 k_s \gamma / 8r$, a taxa de sinterização para um processo isotérmico pode ser reescrita em termos das densidades relativas [27]:

$$\frac{d\rho}{dt} = 3C\rho_0 \frac{1}{3\rho^3} / \eta(T) \quad (2.32)$$

Estas equações são amplamente utilizadas, mas as suposições empregadas na derivação limitam sua aplicação à primeira porcentagem da retração linear. Clark et al [28] estudaram o processo cinético envolvido na sinterização e cristalização de pós de vidro do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-CaO}$ e vidros do sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ (NBS 710). A taxa de densificação deste último foi calculada a partir da equação de Frenkel assumindo os valores de r e γ como $5 \mu\text{m}$ e $0,3 \text{ Nm}^{-1}$, respectivamente. Os autores observaram uma boa concordância entre o obtido experimentalmente e o calculado pela equação somente para o estágio inicial de sinterização. Uma possível explicação para este afastamento é que as partículas utilizadas para esse estudo não foram esféricas. Cutler e Henricksen [25] mostraram que partículas de vidro não esféricas apresentam taxas de densificação mais rápidas do que o mesmo material com partículas esféricas de tamanhos aproximados.

A sinterização após os primeiros estágios, (densidades mais altas que 0,8 de densidade relativa), quando poros esféricos são isolados no vidro pode ser mais bem representada pelo fechamento dos poros esféricos no interior da amostra (Figura 2.5). J. K. Mackenzie e R. Shuttleworth derivaram uma relação para a taxa de densificação resultante da presença de poros isolados de mesmo tamanho em um corpo viscoso.

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3 \cdot \gamma}{2 \cdot a_0 \cdot \eta(T)} \cdot (1 - \rho) \quad (2.33)$$

onde a_0 é o raio inicial do poro esférico. Para eliminar a dependência da taxa de densificação com ρ , pode-se integrar a equação 2.33 e então derivar $\rho(t)$ para obter a taxa de densificação.

$$\rho = 1 - e^{\left(\frac{-3 \cdot \gamma \cdot t}{2 \cdot a_0 \cdot \eta(T)} + \ln \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_g} \right) \right)} \quad (2.34)$$

No caso de sinterizações não isotérmicas a viscosidade deve ser incluída como uma variável tanto na etapa de integração com na de derivação.

Alguns estudos [29, 30] tem demonstrado que o modelo de Frenkel descreve os estágios iniciais de sinterização enquanto o de Mackenzie e Shuttleworth descreve os estágios finais de sinterização de partículas esféricas monodispersas.

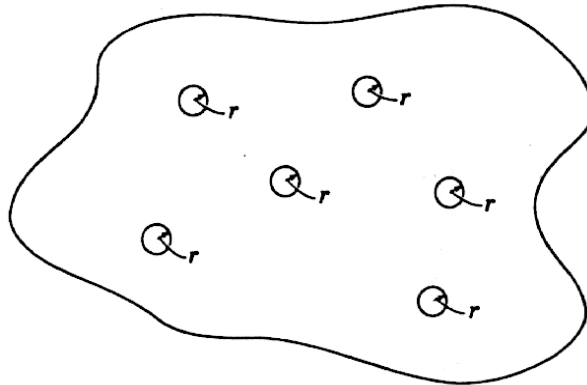


Figura 2.5 Compacto com poros esféricos isolados próximo ao estágio final de sinterização [28].

Contudo, na situação real, os pós de vidro, utilizados para sinterização, tem uma distribuição de tamanho mais complexa. Portanto, em um compacto de partículas polidispersas, após uma retração de aproximadamente 10%, observa-se que enquanto as partículas maiores estão no estágio de sinterização descrito pelo modelo de Frenkel, estágio caracterizado pela formação de pescoço entre partículas vizinhas, as partículas menores (que tem maior área superficial, e portanto maior força motriz para sinterização) já passaram o estágio de Frenkel.

Com base nesta consideração Prado [31] propôs um modelo onde considera que no corpo verde, as partículas menores preferencialmente formam “cluster” nos espaços abertos deixado pelas partículas maiores e sinterizam mais rápido. Logo, para um compacto de partículas polidispersas com uma fração v_r de partículas esféricas de raio r , a cinética de densificação em uma dada temperatura seria encontrada pela seguinte expressão.

$$\rho(t) = \frac{\sum_r [\rho_F(r, t) \cdot \theta_F(t_{0.8} - t) \xi_r + \rho_{MS}(r, t) \cdot \theta_{MS}(t - t_{0.8})] \cdot v_r}{\sum_r [\theta_F(t_{0.8} - t) \xi_r + \theta_{MS}(t - t_{0.8})] \cdot v_r} \quad (2.35)$$

onde ξ_r é a habilidade para formação de pescoços de cada partícula, que pode ser calculada a partir da distribuição de tamanho das partículas. No primeiro modelo desenvolvido por Prado [31] o fator ξ_r era multiplicado para ambos os estágios de sinterização; no entanto foi feita uma correção que considera que o fator ξ_r deve multiplicar somente a parte da expressão referente ao estágio de Frenkel, já que a formação de pescoço só seria possível neste estágio.

Temos portanto a densidade calculada a partir da soma das densidades relativas para cada partícula de raio r como uma função do tempo, t . Durante o estágio em que $\rho(r, t) < 0,8$, $\rho_F(r, t)$ é calculado utilizando as equações de Frenkel quando $\rho(r, t) > 0,8$, $\rho_{MF}(r, t)$, é calculado pelo modelo de Mackenzie-Shuttleworth. Para cada “cluster”, a transição entre o estágio de Frenkel para o de Mackenzie-Shuttleworth é feito utilizando uma função degrau $\theta_F(t_{0.8}-t)$ e $\theta_{MS}(t-t_{0.8})$, com os valores escolhidos entre 0 e 1, em $t = t_{0.8}$ quando $\rho_F(r, t) = 0,8$ é alcançado. Logo, $\theta_F(t_{0.8}-t) = 1$ e $\theta_{MS}(t-t_{0.8}) = 0$ para $t < t_{0.8}$, e $\theta_F(t_{0.8}-t) = 0$ e $\theta_{MS}(t-t_{0.8}) = 1$ para $t > t_{0.8}$. Este foi o modelo utilizado neste trabalho no estudo de sinterização de duas composições de biovidros.

2.9 PRODUÇÃO DE MICROESTRUTURAS COM ALTO GRAU DE ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL (TEXTURA)

Textura é um parâmetro básico para entender e controlar propriedades tais como módulo de Young, resistência mecânica e tenacidade. Metais e polímeros com estrutura anisotrópica são largamente utilizados devido as vantagens que a textura lhes confere. Por outro lado, materiais inorgânicos policristalinos, não metálicos, que possuam orientação preferencial dos cristais são ainda pouco conhecidos. Em geral, as fases cristalinas de uma vitro-cerâmica são aleatoriamente orientadas [3]; entretanto, também é possível produzir materiais que apresentam uma microestrutura na qual ocorra um alto

grau de alinhamento dos cristais. Logo, a influência da orientação microestrutural sobre as propriedades de uma vitro-cerâmica é de grande interesse.

Em princípio há três maneiras de se produzir vitro-cerâmicas com orientação preferencial dos cristais: deformação mecânica, controle termodinâmico e controle cinético [32, 33, 34, 35].

Como orientação morfológica requer que a fase cristalina seja assimétrica este tipo de orientação não pode ser detectado em um sistema que apresente cristais esféricos.

A deformação mecânica em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea é um método comprovado para gerar orientação preferencial em vidros e, portanto, produzir vitro-cerâmicas anisotrópicas. Há dois métodos distintos de obter alinhamento por deformação:

- 1 – Crescimento de cristais durante a deformação e orientação direta dos mesmos;
- 2 – Deformação do vidro sem crescimento dos cristais e subsequente tratamento térmico para resultar uma cristalização orientada.

Grossman [36] obteve vitro-cerâmicas com cristalização orientada tanto durante a deformação como em tratamento térmico subsequente usando deformação compressiva.

Ashbee [37] extrudou vidros de dissilicato de lítio, flúor-magnésio e sistemas de fluorflogopita, na temperatura de cristalização e observou que os cristais formados durante a extrusão eram orientados, enquanto que os cristais formados no tratamento térmico subsequente à extrusão cresceram aleatoriamente.

Durchgang et al [38] obtiveram uma vitro-cerâmica de dissilicato de lítio por extrusão do vidro, abaixo da temperatura de cristalização, com subsequente tratamento térmico demonstrando neste estudo que um tratamento térmico ligeiramente acima de T_g e anterior à cristalização provoca um decréscimo no grau de alinhamento dos cristais. Este comportamento foi atribuído a um rearranjo estrutural.

Habelitz et al [39] obtiveram vitro-cerâmicas onde os cristais de fluorflogopita somente apresentaram alinhamento com a utilização de um tratamento térmico após a extrusão.

Com base nestes dados supõe-se que o alinhamento de cristais ou núcleos durante a extrusão seja causado por gradientes de velocidade dentro do êmbolo da extrusora ou dentro do canal do molde. Já o mecanismo para a orientação em tratamento térmico após a extrusão observado por Durchgang et al.[38] e Habelitz et al.[39] é causado por um fluxo de unidades estruturais anisométricas formadas durante o processo de extrusão. O alinhamento estrutural é que determina a direção de crescimento dos cristais.

2.10 VIDROS E VITRO-CERÂMICAS BIOATIVOS

Por séculos, quando os tecidos humanos tornavam-se doentes ou eram danificados, a medicina tinha poucos recursos a não ser remover a parte danificada. A remoção de articulações, vértebras, dentes ou órgãos não levavam a uma melhora considerável na qualidade de vida do indivíduo. Contudo, o tempo de vida do ser humano nesta época raramente excedia a progressiva diminuição na qualidade dos tecidos, tal que a necessidade de substituição dos mesmos era muito pequena. Entretanto, durante o último século a situação mudou muito. A descoberta de anti-sépticos e outros antibióticos, o aumento no saneamento e vacinações contribuiu para aumentar o tempo de vida do ser humano nos países desenvolvidos. Nestes países, a expectativa de vida é de aproximadamente 80 anos. Isto significa que muitos indivíduos sobrevivem à qualidade de seus tecidos conectivos. Felizmente nos últimos 30 anos a medicina evoluiu e foi possível substituir tecido humano com razoável sucesso. Uma parte importante nesta revolução foi o desenvolvimento de materiais denominados biomateriais.

Contudo, a maioria dos implantes utilizados nos dias de hoje continuam a sofrer problemas de instabilidade na interface com o tecido vivo, e o desajuste biomecânico do módulo elástico que provoca o fenômeno chamado "stress shielding" faz com que o implante impeça que o osso seja devidamente solicitado. Além disso, todos os implantes utilizados nos dias de hoje perdem

duas das mais críticas características do tecido vivo: 1) a habilidade de auto-reparação e (2) habilidade para modificar sua estrutura e propriedades em resposta a variações nas condições do organismo tais como carga mecânica ou fluxo sanguíneo.

As conseqüências das limitações apresentadas acima são profundas. Todos os implantes têm um tempo de vida limitado. Durante a última década considerável atenção foi dirigida ao uso de fixação bioativa dos implantes, definida como a "ligação interfacial do implante e do tecido pôr meio da formação de uma camada de hidroxiapatita biologicamente ativa sobre a superfície do implante". Uma vantagem importante dessa fixação é que a ligação bioativa tem resistência igual, ou maior, a do osso após três ou seis meses.

O mecanismo envolvido na formação dessa ligação já é bem estabelecido. Os cinco estágios desta reação são apresentados na Tabela 2.2. Estudos comparativos de várias composições de vidros, cerâmicas e vitro-cerâmicas bioativos têm estabelecido que existe uma série considerável de níveis de bioatividade como mostrada na Tabela 2.3 [40, 45].

Tabela 2.2 Reações na interface de um vidro bioativo para a formação da camada HCA (hidroxicarbonato-apatita). [44].

Estágio	Processos Físico-químicos
1	Rápida troca iônica de Na^+ e K^+ pertencentes ao material de implante por H^+ ou H_3O da solução: $\text{Si-O-Na}^+ + \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{SiOH}^+ + \text{Na}^+(\text{solução}) + \text{OH}^-$ Este estágio geralmente é controlado por difusão
2	Perda da sílica solúvel do material de implante na forma de $(\text{SiOH})_4$ para a solução, que é o resultado da quebra de ligação Si-O-Si e da formação dos grupos silanóis. $\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si-OH} + \text{OH-Si}$ Este estágio é geralmente controlado pelas reações interfaciais

3	<p>Condensação e repolimerização da camada rica em sílica na superfície do material lixiviado dos cátions alcalinos terrosos.</p> $\begin{array}{ccccccc} & \text{O} & & \text{O} & & \text{O} & \text{O} \\ & & & & & & \\ \text{O-Si-OH} & + & \text{HO-Si-O} & \rightarrow & \text{O-Si-O-Si-O} & + & \text{H}_2\text{O} \\ & & & & & & \\ & \text{O} & & \text{O} & & \text{O} & \text{O} \end{array}$
4	Migração dos grupos Ca^{2+} e PO_4^{3-} para a superfície através da camada rica em sílica formando um filme fino rico em $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ na superfície da camada de sílica, e posterior crescimento da camada amorfa rica em CaP ($\text{CaO-P}_2\text{O}_5$) pela incorporação do cálcio e fosfato da solução.
5	Cristalização da camada amorfa rica em $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ pela incorporação dos anions H^- , CO_3^{2-} ou F^- da solução para formar a camada hidroxi-carbonato- fluorapatita

Tabela 2.3 Índice de bioatividade dos materiais ($I_B = 100/t_{0.566}$, onde $t_{0.566}$ é o tempo para que 50% da interface esteja ligada ao osso) [40-44].

Biomaterial	I_B	Classe de Bioatividade	Ligação com o osso	Ligação com os tecido moles
Vidro bioativo 45S5	12.5	A	Sim	Sim
Vidro bioativo 52S4.6	10.5	A	Sim	Sim
Vitro-cerâmica A/W	6	B	Sim	Não
Vitro-cerâmica Ceravital	5.6	B	Sim	Não
Vidro bioativo 55S4.3	3.7	B	Sim	Não
cerâmica Hidroxiapatita	3.1	B	Sim	Não
Ceravital K6X, KX'	2.3	B	Sim	Não

Alumina	0	0	Não	Não
---------	---	---	-----	-----

Uma série muito limitada de composições de vidro contendo $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$, em proporções específicas, exibe alto índice de bioatividade. A relação entre composição e bioatividade é mostrada na Figura 2.6 [45]. Todas as composições mostradas nessa figura apresentam 6% em peso de P_2O_5 . Vidros com composições na região A correspondem àqueles chamados bioativos, os da região B são denominados vidros biotoleráveis e os da região C são os reabsorvíveis (que desaparecem dentro de 10 a 30 dias após o implante). Os vidros correspondentes à região D não foram obtidos experimentalmente, e por esta razão, não foram testados quanto à sua bioatividade.

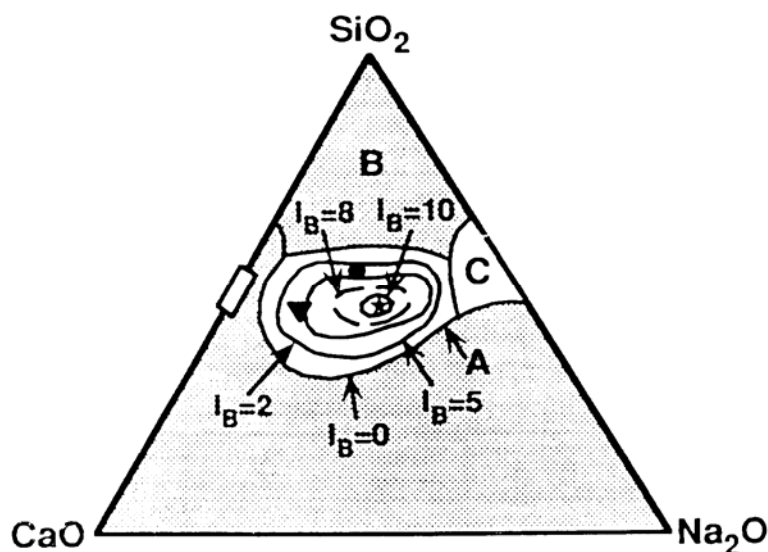


Figura 2.6 Diagrama ternário de bioatividade do sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ com 6% P_2O_5 , segundo Hench [45].

Apesar da comprovada bioatividade dos biovidros desenvolvidos por Hench, a sua baixa resistência mecânica e tenacidade à fratura têm impedido a sua aplicação em implantes estruturais. Até o momento não existe, em nível mundial, um material cerâmico, metálico ou polimérico que reúna o elevado

nível de bioatividade e módulo elástico, compatível com o dos ossos, com boa propriedade mecânica.

Um caminho natural para o aumento das propriedades mecânicas de um vidro é a cristalização controlada. Portanto, é necessária a produção de uma vitro-cerâmica, a partir de composições próximas as dos biovidros, com microestrutura muito bem controlada, garantindo a melhora das propriedades mecânicas em relação às do vidro mãe, e na qual o mecanismo de bioatividade continue idêntico ao dos biovidros.

Estudos realizados com biovidros de várias composições mostraram que a cristalização dos mesmos não altera significativamente a sua bioatividade [46]. Como visto na Tabela 2.3, vidros bioativos diferentes dos desenvolvidos por Hench [47] foram estudados e, a partir deles, foram obtidos vitro-cerâmicas.

Kokubo et al [48, 49, 50] desenvolveram uma vitro-cerâmica chamada A/W, a partir do pseudoternário $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ por sinterização e cristalização, obtendo um material com as fases oxifluorapatita e wollastonita, possível de ser usinada.

Höland et al [51, 52] desenvolveram vitro-cerâmicas Bioverit I, a partir do tratamento térmico controlado de nucleação e crescimento de cristais de um vidro do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$. Ocorreu separação de três fases do vidro mãe: duas amorfas e uma cristalina (mica). A Bioverit II cujas fases cristalinas são mica, do tipo fluorflogopita, e cordeirita foi obtida a partir do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-F}$. A presença de mica torna essas vitro-cerâmicas usináveis. A Bioverit III, obtida do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ com adição de ZrO_2 e $\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$ como agentes de nucleação, apresenta a cristalização de apatita e fosfatos de alumínio.

Russel et al [53, 54] têm desenvolvido trabalhos no sentido de aumentar a resistência mecânica da vitro-cerâmica Bioverit II através da produção de vitro-cerâmicas anisotrópicas pelo alinhamento de cristais de apatita através do processo de extrusão.

O primeiro biovidro desenvolvido por Hench foi muito pouco estudado quanto à possibilidade de obtenção de vitro-cerâmicas. O único estudo de cristalização neste sistema foi realizado por Peitl [46] em seu trabalho de

doutorado, no qual ele estudou os vidros SS (% em peso): (49,8 SiO₂; 25,97 Na₂O e 24,23 CaO) , SSP4 (48,49 SiO₂; 23,75 Na₂O; 23,76 CaO e 4 P₂O₅) e SSP6 (47,48 SiO₂; 23,26 Na₂O; 23,26 CaO e 6P₂O₅). Na Figura 2.7 estão as curvas de taxa de nucleação obtidas para os três vidros. Como pode se observar nessa figura, os vidros SSP4 e SSP6 apresentam uma taxa de nucleação volumétrica muito baixa o que torna inviável a obtenção de uma vitro-cerâmica com as características desejadas.

A classe de vidros contendo flúor, que ainda não havia sido estudada quanto à possibilidade de cristalização, foi um dos objetivos dessa tese.

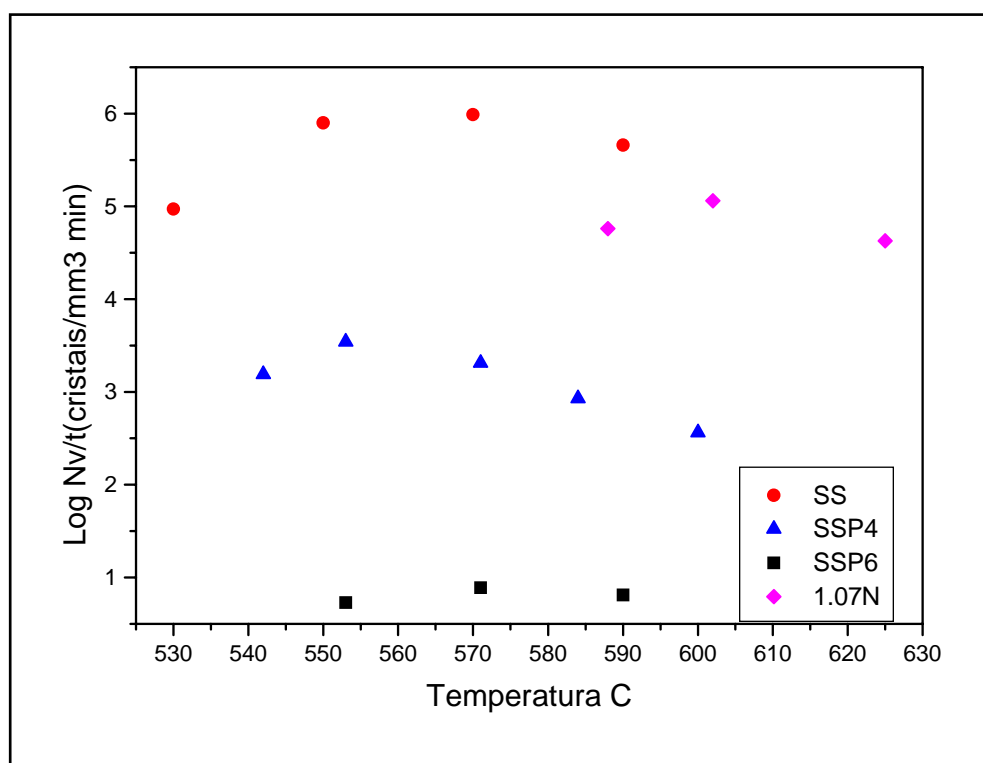


Figura 2.7 Curvas de nucleação dos vidros estudados por Peitl [46].

2.11 HOMOGENEIDADE EM VIDROS

Para a obtenção dos vidros do sistema Na₂O-CaO-SiO₂, as matérias-primas utilizadas são: sílica, carbonato de cálcio, carbonato de sódio e feldspatos. Devido às diferenças químicas e físicas das matérias-primas, reações complexas acontecem durante os primeiros estágios de fusão. Certos componentes fundem-se enquanto outros são dissolvidos. A difusão é

necessária para o final do processo de dissolução, mas nem sempre é suficiente e o vidro resultante acaba por apresentar regiões heterogêneas [55]. A composição e o processamento dos vidros determinam as propriedades específicas do material, assim como a sua qualidade. É de fundamental importância que sejam encontradas quaisquer tipos de heterogeneidades, pois apesar de invisíveis a olho nu, podem causar considerável efeito na trabalhabilidade e resistência mecânica do produto acabado.

A técnica até hoje mais usada para medir a homogeneidade, tanto de vidros produzidos em escala industrial como em laboratórios científicos, é o método de Christiasen – Shelybskie [56]. O método é baseado no fato de que o espectro de transmitância de um meio não homogêneo, que consiste de um pó de um material sólido transparente (por exemplo, o vidro), imerso em um líquido depende da diferença do índice de refração de ambos os materiais. A grande vantagem do método é expressar o fator homogeneidade através da variância (σ^2) do índice de refração do pó. Existem vários modelos matemáticos para descrever a relação entre as curvas de transmitância e o fator homogeneidade. No entanto, trabalhos recentes demonstram problemas na utilização deste método. Hoffman [57] comparou dados da literatura obtidos pelo método Christiasen-Shelybskie que mostram resultados bastante incoerentes. Os valores de σ^2 (quadrado do desvio médio do índice de refração) obtidos por diferentes pesquisadores, para vidros óticos variam de 10^{-6} a 10^{-9} dependendo da data da investigação. Uma discrepância ainda maior é encontrada quando se comparam os valores de σ^2 para vidros óticos e de embalagens, encontrando-se valores da mesma ordem de magnitude. É no mínimo estranho que vidros óticos obtidos através de um processo muito mais sofisticado apresentem o mesmo grau de homogeneização que os vidros produzidos em larga escala como os de embalagens, ou ainda que o grau de homogeneidade em vidros óticos possa variar tanto.

Neste trabalho, propomos um novo método de avaliação da homogeneidade de vidros. Esta avaliação será feita a partir de medidas de números de cristais por unidade de área (NS), em vidros fundidos sob diferentes condições.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 BENEFICIAMENTO DE SÍLICA

Durante a etapa inicial do trabalho foi detectado um problema com a sílica que deveria ser utilizada na fusão dos vidros. A sílica da marca Aldrich apresentou uma cor rosa ao ser calcinada em 900⁰C. A primeira suspeita foi quanto a possível contaminação da mufla. Assim novas calcinações foram realizadas em fornos diferentes, mas a mesma coloração apareceu. A hipótese de contaminação do cadinho também foi descartada, pois um teste utilizando cadinhos de platina também detectou a mesma coloração. Como o laboratório havia recebido uma remessa de quartzo de alta pureza optou-se pela obtenção da sílica através da moagem do quartzo.

Inicialmente o quartzo foi lavado com água destilada e uma separação das pedras que continham impurezas, vista a olho nu, foi feita. Após esta seleção as pedras foram limpas com acetona. As pedras de quartzo selecionadas foram ao forno a uma temperatura de 700⁰C em um recipiente de Vycor, e após a temperatura de 700⁰C ter sido atingida o quartzo era vertido em um recipiente com água destilada. O quartzo sofre uma transformação de fase de α -quartzo para β -quartzo em 575⁰C [26], envolvendo uma grande variação de volume o que permite que o quartzo trinque facilitando o processo de moagem. Como as pedras de quartzo quebraram em pedaços menores, fez-se nova seleção visual de pedras impuras. Somente as selecionadas nesta segunda etapa foram para o processo de moagem, que foi realizado em um recipiente de PVC por 66 horas. Como meio de moagem utilizaram-se as pedras de quartzo que não sofreram choque térmico. O pó obtido foi então peneirado em peneiras de malha 200 mesh e depois calcinado em 600⁰C.

A análise química para determinar os teores de Fe, Al e Na, que são impurezas da sílica, foi realizada no CCDM, utilizando um espectrômetro de emissão atômica Jarrel Ash modelo 975 ICP-AES para a análise de Fe e Al e um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer modelo 503 para a análise de Na.

O resultado encontrado foi:

Teor(%)

Al = < 0,1

Fe = 0,01

Na = 0,49

3.2 FUSÃO DOS VIDROS

Os biovidros foram preparados pelo método convencional de fusão a partir de SiO_2 (obtida de quartzo moído), Na_2CO_3 (Mallinckrodt), CaCO_3 (Mallinckrodt), Na_2HPO_4 (Mallinckrodt), CaF_2 (Riedel de Häen), ZrO_2 (Aldrich), TiO_2 (Aldrich), WO_3 (Aldrich), Li_2CO_3 (Aldrich), Fe_2O_3 (Riedel de Häen) e NaF (Synth).

Após a pesagem das matérias-primas, a mistura foi efetuada em moinho planetário por uma hora. A fusão foi realizada em cadinhos de platina entre 1250 e 1350°C, em forno elétrico.

Para os estudos da influência de OH^- na nucleação, o biovidro SSP6 foi fundido utilizando diferentes matérias primas. Um foi fundido utilizando sílica e o outro utilizando como ácido silícico, com a intenção de variar o teor de OH^- . Outra técnica utilizada para variar o teor de OH^- foi fundir o vidro SSP6 sob diferentes condições de fusão. Inicialmente 1kg de vidro foi fundido em forno de indução em cadinho de platina na temperatura de 1350 °C e vertido em um molde de grafite. Após a obtenção do vidro livre de bolhas, o mesmo foi dividido em três partes sendo uma delas mantida como referência.

Do vidro acima descrito, 200g foram refundidas utilizando um forno com vácuo de 200 mbar. O vidro foi fundido na temperatura de 1350°C por 1 hora em cadinho de platina e vertido, por um processo de centrifugação, em um molde de grafite. Esta fusão foi realizada no Instituto Otto Schott na Universidade Friedrich–Schiller, Jena-Alemanha.

A terceira parte foi refundida em um forno com fluxo de vapor de água através do forno [20]. Esta fusão foi realizada na Universidade de São Petersburgo-Rússia .

Para a homogeneização dos vidros foi utilizada a técnica de moagem e refusão. Nos vidros utilizados para estudos de homogeneização o número de

refusões foi variado; 100g de vidro foi fundido por uma hora e vertido em placa de aço. Uma parte dele foi separada, e o restante foi moído e refundido por uma hora e vertido novamente. Desse separou-se uma parte e a outra, sofreu nova refusão de uma 1 hora.

Para os estudos de adição de agentes de nucleação e de sinterização os vidros foram vertidos entre duas placas de metal, de modo a evitar cristalização, obtendo se amostras com espessura de 1 a 2 mm.

Devido ao resfriamento rápido foram geradas tensões internas e a maioria dos vidros se quebrou, produzindo pedaços pequenos, isto não representou problema para o desenvolvimento dos estudos já que os vidros para sinterização foram moídos, e os pedaços obtidos também tinham tamanhos suficientes para os estudos de nucleação e crescimento.

Para os experimentos de extrusão os vidros foram vazados em molde de grafite com diâmetro de 20mm e transferidos imediatamente para uma mufla para tratamento de recozimento em temperaturas de 460°C por 5 horas. A Tabela 3.1 mostra as composições dos vidros estudados.

3.3 MOAGEM

A moagem dos vidros foi utilizada para preparação de pós para os ensaios de DSC e difração de raios-X assim como para os estudos de sinterização. As moagens foram feitas manualmente em almofariz de ágata para evitar possíveis contaminações.

Tabela 3.1 Composições dos vidros utilizados apresentando em que tipos de estudo foram utilizados.

Nome	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	CaF ₂	P ₂ O ₅	CaF	ZrO ₂	TiO ₂	WO	Fe ₂ O ₃ .	NaF	Li ₂ O
SS(A)	49,8	25,97	24,23									
SS(A)	49,8	25,97	24,23									3
SS(A)	49,8	25,97	24,23							6		
0.82SS(A) +0.18NaF	49,8	25,97	24,23								18	
SSP4(A)	48,49	23,75	23,76		4							

SSP4(A/C)	48,49	23,75	23,76		4		2					
SSP4(A)	48,49	23,75	23,76		4		3	4				
SSP4(A)	48,49	23,75	23,76		4			3				
SSP4(A)	48,49	23,75	23,76		4			20				
SSP4(A)	48,49	23,75	23,76		4				3			
SSP4(A/C)	48,49	23,75	23,76		4					6		
SSP4(A)	48,49	23,75	23,76		4						4	
SSP4(A)	48,49	23,75	23,76		4							2
SSP4(A)	48,49	23,75	23,76		4							4
SSP4(A)	48,49	23,75	23,76		4							8
SSP6(A/B/D)	47,48	23,26	23,26	-	6							
SSPF(B)	46,82	22,94	19,39	4,93	5,92							
SSPF2(B)	49,09	20,90	12,56	11,65	5,79							

A = Estudos de adição de agentes de nucleação, B = Estudos de sinterização, C = Extrusão e D = Estudos de homogeneização

3.4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.4.1 ANÁLISE QUÍMICA

A composição dos vidros SSPF2 e SSP6 foram analisadas pela técnica de via úmida realizada no Instituto Otto Schott - Jena-Alemanha e nos laboratórios de São Petesburgo-Rússia.

3.4.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DE VARREDURA (DSC)

Reações químicas ou mudanças estruturais em uma substância cristalina ou vítrea são acompanhadas pela liberação ou absorção de energia na forma de calor. Quando uma substância cristaliza por exemplo, ocorre um efeito exotérmico uma vez que a energia livre de um retículo é menor do que o estado vítreo desordenado. Ao contrário, a fusão de um cristal origina um efeito endotérmico [58].

A técnica de DSC permite o estudo de reações ou transformações de fase em altas temperaturas, portanto se uma amostra de um vidro que devitrifica sob aquecimento é analisado por DSC, no mínimo será observado um pico correspondente à separação de uma fase amorfa sendo, portanto, um método útil de investigação de cristalização de vidros e determinação da temperatura na qual os cristais são formados

A Figura 3.1 apresenta uma curva típica de análise térmica diferencial para um vidro que apresenta cristalização volumétrica. Na curva estão identificadas as suas principais transformações, T_g (temperatura de transição vítrea), T_c (temperatura de cristalização) e T_f (temperatura de fusão).

No estudo de cristalização de vidros a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória de varredura (DSC) têm sido muito utilizadas, não somente para determinação do intervalo de transição vítrea e das temperaturas de cristalização e fusão, mas também para determinar se o vidro tem tendência à cristalização volumétrica ou superficial. Para este tipo de análise utilizam-se amostras de vidros moídos com diferentes granulometrias: uma fina ($< 74 \mu\text{m}$) e outra grossa (entre 300 e $175 \mu\text{m}$). Se a diferença de temperatura correspondente ao pico de cristalização para as amostras com diferentes granulometrias for pequena, isto significa que a área superficial não tem influência majoritária na cristalização do vidro, ou seja, os núcleos são formados no interior do mesmo, portanto o vidro apresenta tendência à nucleação volumétrica [59].

Neste trabalho as curvas de DSC foram utilizadas no intuito de obter as informações necessárias para o planejamento dos tratamentos térmicos para as vitro-cerâmicas, uma vez que as curvas indicam não somente o intervalo de temperatura onde ocorre a cristalização, mas também indicam a temperatura máxima na qual uma vitro-cerâmica pode ser aquecida sem se deformar devido à fusão da fase cristalina. A técnica também foi utilizada para verificar a eficiência dos agentes de nucleação. Estas análises foram realizadas no equipamento STA 404 Netzsch instalado no Laboratório de Matérias Vítreas (LaMaV) do Departamento de Engenharia de Matérias da Universidade Federal de São Carlos.

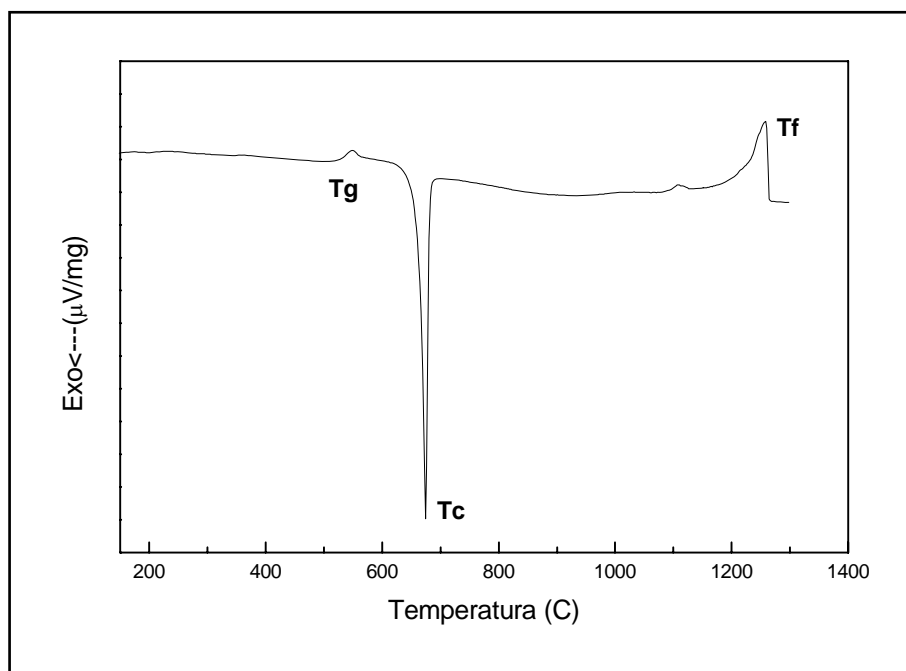


Figura 3.1 Curva típica de DSC de um vidro que apresenta cristalização volumétrica. (vidro SS 49,8% em peso de SiO_2 , 25,97% em peso de Na_2O , e 24,23% em peso de CaO).

3.4.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos das amostras foram realizados em um forno produzido no próprio Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) da Universidade Federal de São Carlos.

Visando determinar a melhor região de tratamento dentro do forno, foi realizado o mapeamento de variações de temperatura dentro do mesmo. A região que apresentou a menor variação de temperatura ($\pm 2^\circ\text{C}$) por cm foi a região escolhida para os tratamentos térmicos das amostras.

Um registrador foi mantido ligado durante os tratamentos e a variação temporal máxima de temperatura foi de $\pm 2^\circ\text{C}$. Todos os tratamentos térmicos, tanto para os estudos de nucleação e crescimento como para os estudos de sinterização, foram isotérmicos. As amostras foram colocadas no forno que estava na temperatura desejada, e o tempo de estabilização da mesma foi em torno de 3 minutos.

3.4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para o estudo das fases cristalinas utilizou-se difração de raios-X. As medidas foram realizadas em um difratômetro de raios-X da Siemens modelo D5000. A radiação empregada foi a linha K_{α} do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

A difratometria de raios-X também foi utilizada para uma análise qualitativa da orientação de cristais nucleados nos vidros extrudados. Foram preparadas superfícies polidas de amostras na direção paralela e na direção perpendicular a direção de extrusão.

3.4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E TRANSMISSÃO

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a contagem do número de cristais para determinação de N_s nos estudos de homogeneização, assim como para acompanhar a evolução microestrutural das amostras durante o processo de sinterização. Para os ensaios as amostras eram recobertas com ouro, utilizando uma voltagem de 20KV no MEV XL2 TMP(Phillips) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no Material Research Center- Lehigh University-USA, utilizando um microscópio Philips EM-240T.

As amostras utilizadas foram obtidas através da moagem de alguns gramas de vidro que foram dispersas com ultra-som em álcool etílico puro. Algumas gotas do pó em suspensão foram colocadas sobre uma grade de cobre recoberta com carbono. Após a evaporação do álcool as partículas se depositaram na superfície da grade.

Os difratogramas de elétrons foram obtidos pelo método SAD (difração de área selecionada). Para a indexação da fase cristalina utilizou-se o software CaRIne V3.0, seguindo o método descrito em [60].

3.4.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Como visto na seção 2.6, a quantidade de OH⁻ tem grande efeito sobre as propriedades do vidro e, portanto, para que se possam estabelecer relações entre estas propriedades e a quantidade de OH⁻ é necessário conhecer a quantidade de OH⁻ na amostras.

O método mais utilizado para essa finalidade é a espectroscopia de infravermelho, pois é uma análise de fácil reprodutibilidade, rápida precisa e não destrutiva.

Neste trabalho as amostras de SSP6 fundidas, sob diferentes condições de fusão (seção 3.2), foram analisadas no intervalo de 4000 a 2000 cm⁻¹ utilizando um infravermelho Percker Helmer instalado no Laboratório de Matérias Vítreas (LaMaV) do Departamento de Engenharia de Matérias da Universidade Federal de São Carlos.

As amostras foram desbastadas com carbetos de silício até a espessura de aproximadamente 1,5mm, e então polidas com óxido de cério em ambas as faces.

Como o coeficiente de extinção para esta composição não é conhecido, não foi possível fazer uma determinação quantitativa do teor de OH⁻ nos vidros, obtendo-se somente valores comparativos entre as três amostras.

Através do espectro de transmissão é possível calcular o coeficiente de absorção (α) da banda de vibração fundamental de OH pelas equações: [61, 62]

$$E_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} c d \quad (3.1)$$

$$\alpha = \varepsilon C_{OH} \quad (3.2)$$

$$\alpha_{\lambda} = E_{\lambda} / d = \lg (I_0 / I_{\lambda}) / d \quad (3.3)$$

α = coeficiente de absorção

E = extinção

I_0 = transmissão na região onde não há absorção

I_{λ} = transmissão da banda OH^- (2860 cm^{-1})

d = espessura da amostra

c_{OH^-} = concentração de OH^-

ε = coeficiente de extinção

De acordo com a Lei de Lambert-Beer a extinção é proporcional à concentração de espécie absorvente e à espessura da amostra. A constante de proporcionalidade é o coeficiente de extinção ε .

Logo o coeficiente de absorção, α de uma banda de OH^- é proporcional à quantidade de OH^- (C_{OH^-}).

Como o ε é o mesmo para os três vidros, já que estes têm a mesma composição, foi calculada a quantidade relativa de OH^- nas três amostras.

3.4.7 ABSORÇÃO ÓTICA

Está técnica foi utilizada para determinar os estados de oxidação de íons de metais de transição para compreender a coloração do vidro SSP6 fundido no instituto Otto Schott Jena. Os metais de transição presentes no vidro são provenientes da contaminação da matéria-prima utilizada.

Entre as diversas formas de absorção de radiação observadas em vidros, a provocada por metais de transição talvez seja a mais importante, sendo utilizada com frequência na obtenção de vidros coloridos. Os íons dos metais de transição são caracterizados pelo número de elétrons d .

Tomando parte de um vidro, os íons de metais de transição são coordenados por 4 ou 6 oxigênios. Os arranjos tetraédricos e octaédricos ao redor do cátion central proporcionam uma minimização da energia de repulsão entre as camadas eletrônicas dos íons. A incorporação de um íon isolado na estrutura do material provoca a separação dos níveis. O efeito dos ligantes pode ser plotado em função da energia em um diagrama de Orgel, mostrado na Figura 3.2.

Na Tabela 3.2 estão resumidas as principais bandas de absorção características de diferentes íons de metais de transição.

A equação 3.4 representa a intensidade do campo ligante (Δ) para uma coordenação octaédrica.

$$\Delta = \frac{5}{3} e q \frac{r^4}{d^5} \quad (3.4)$$

onde e é a carga do elétron, r é a distância média entre o núcleo do cátion e seus elétrons 3d; d é a distância entre o ligante e o cátion central, e q é a soma da carga eletrostática ou momento de dipolo do ligante (q_1) com a carga induzida ou momento de dipolo induzido pela matriz circundante (q_2) [63].

Os primeiros vizinhos de um cátion 3d é que determinam o espectro de absorção observado. A matriz vítrea influencia as absorções de radiação através do fator de polarizabilidade representado pelo parâmetro q_2 .

Assim, os comprimentos de onda das bandas de absorção variam um pouco para diferentes vidros, como baratos e fosfatos quando comparado as de vidros silicatos.

O equipamento utilizado foi um Cary modelo 5G do departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

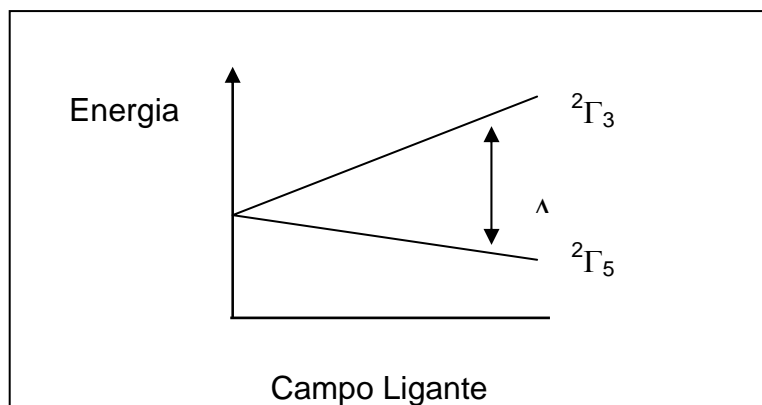


Figura 3.2 Diagrama de energia para um íon de configuração d^1 [64].

Tabela 3.2 Principais bandas de absorção de metais de transição em vidros de silicato [65].

Íon	Coordenação	Posição das Bandas de absorção(nm)	Transição	Cor
Ti ³⁺	[Ti ^{III} O ₆]	570	${}^2\Gamma_5 \rightarrow {}^2\Gamma_3$	Marrom
Cr ⁺³	[Cr ^{III} O ₆]	435	${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4$	Verde
		630	${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^2\Gamma_4$	
		650	${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_5$	
Cr ⁺⁶	[Cr ^{VI} O ₄]	675	${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^2\Gamma_3$	Amarelo
		365	Transferencia de carga	
Mn ²⁺	[Mn ^{II} O ₄]	356		Amarelo
Mn ³⁺	[Mn ^{III} O ₆]	499	${}^5\Gamma_3(D) \rightarrow {}^5\Gamma_5(D)$	Púrpura
Fe ²⁺	[Fe ^{II} O ₄]	440		Azul
	[Fe ^{III} O ₆]	1100	${}^5\Gamma_5 \rightarrow {}^5\Gamma_3$	
Fe ⁺³	[Fe ^{III} O ₆]	2100		Amarelo
		380		
		420		
		440		

3.4.8 EXTRUSÃO

Como descrito na seção 2.9, a orientação morfológica requer que a fase cristalina seja assimétrica. Como os vidros SSP4 e SSP6, tratados termicamente, apresentaram cristais esféricos, alguns agentes de nucleação elementos foram adicionados ao vidro na tentativa de modificar a morfologia dos cristais. A partir da escolha das composições, foram obtidas as pré-formas como apresentada na seção 3.2 .

O processo utilizado foi o de extrusão direta onde o tarugo de vidro é comprimido dentro de um recipiente (2) e forçado por um êmbolo (3) para fluir através da abertura do molde (4), cuja área da seção transversal é significativamente menor que do tarugo. A seção transversal do produto extrudado é determinada pela forma da abertura. Durante o processo, o êmbolo e o produto extrudado movem-se na mesma direção. A Figura 3.3 mostra um esquema do sistema de extrusão descrito [66, 67].

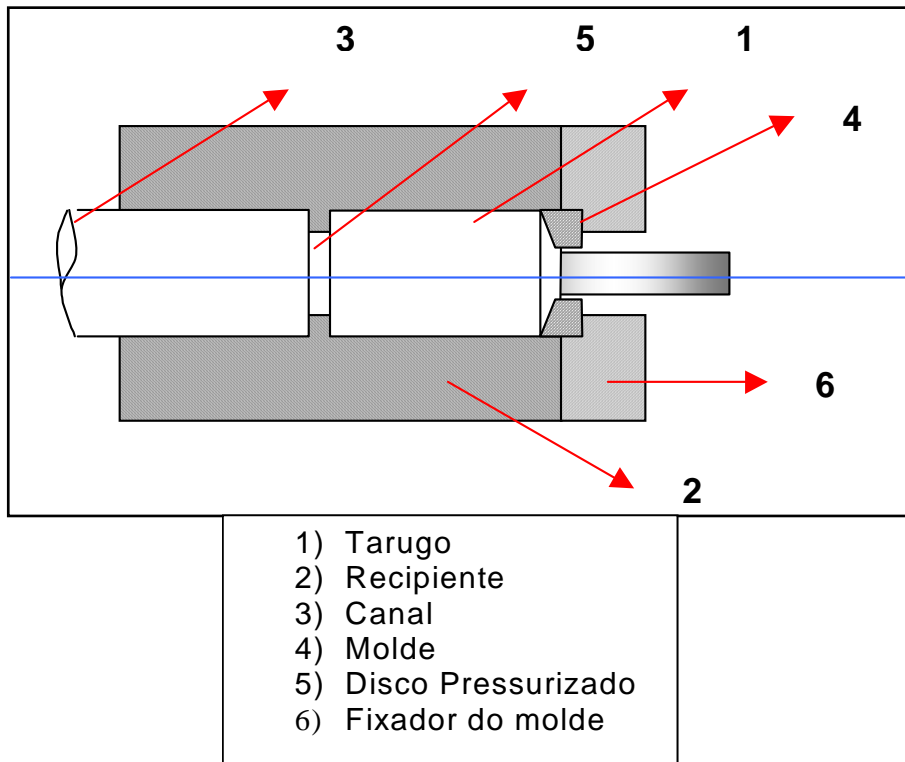


Figura.3.3 Desenho esquemático do processo de extrusão direta.

Os parâmetros de extrusão são apresentados na Tabela 3.3. A extrusão somente era iniciada após a temperatura de equilíbrio ter sido atingida, o que levava em média 20 minutos.

Tabela 3.3 Parâmetros utilizados nas quatro extrusões.

	1-Extrusão	2-Extrusão	3-Extrusão	4-Extrusão
Material Extrudado	SSP4+6%Fe ₂ O ₃ Vidro	SSP4+6%Fe ₂ O ₃ Trat.580°/3h	SSP4+2%ZrO ₂ Vidro	SSP4+2%ZrO ₂ Trat.580°/3h
Temperatura (°C)	600	610	620	620
Pressão (KPa)	283	275	275	318
Velocidade (mm/min)	1,5	1,5	1,0	1,0
Taxa	17,97	18,49	18,49	16

3.4.9 SIMULAÇÃO MATEMÁTICA DA CRISTALIZAÇÃO VERSUS SINTERIZAÇÃO

Nesta etapa do trabalho foi testado o modelo proposto por Prado [31], que simula a sinterização de um vidro com cristalização concorrente. O modelo é baseado nos dois estágios clássicos de sinterização proposto Frenkel e Mackenzie Schuttleworth, Os parâmetros introduzidos no modelo são densidade a verde (ρ_0), distribuição do tamanho de partículas, tensão superficial (γ), viscosidade (η), número de sítios para nucleação superficial (N_s), taxa de crescimento dos cristais (U).

Portanto, para testar o modelo foi necessário medir vários parâmetros para o sistema (vidro) a ser avaliado

Os dados experimentais são :

- Número de núcleos pôr metro quadrado (N_s)
- Taxa de crescimento(U)
- Curva de viscosidade($\eta(T)$)
- Densidade real do vidro (ρ)
- Densidade a verde (ρ_0).
- Distribuição do tamanho de partículas.

Nas simulações realizadas o valor de γ (tensão superficial), parâmetro difícil de ser medido experimentalmente, foi considerado igual a 0.31Nm^{-1} já que este é um valor encontrado na literatura para a maioria de vidros de silicato e não varia tanto com a composição.

3.4.10 MEDIDAS DAS TAXAS DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO

Em geral, para o estudo de nucleação volumétrica emprega-se o método do tratamento térmico duplo, que consiste em, após o tratamento térmico de nucleação a uma temperatura T_N , efetuar o crescimento dos núcleos a uma temperatura $T_C > T_N$, na qual a nucleação é baixa, porém a velocidade de crescimento é alta. Então, os cristais originados no tratamento de nucleação têm tamanhos suficientes para serem quantitativamente analisados por

microscopia ótica, o que possibilita obter as valor de N_s (número de núcleos pôr unidade de área) em função do tempo de tratamento para uma dada temperatura.

Nos estudos de nucleação volumétrica os valores de N_s são obtidos em um uma seção plana da uma amostra e utilizando-se a teoria desenvolvida por De Hoff e Rhines [68] é possível relacionar N_s , resultado de área, ao número de partículas por unidade de volume (N_v) através da equação [68]:

$$N_v = N_s \cdot Z \cdot F \quad (3.5)$$

onde F é um fator geométrico que depende da geometria dos cristais, sendo igual a 1 para cristais cúbicos e $2/\pi$ para os esféricos, e Z é dado pôr:

$$Z = \sum \frac{(1/d)}{n} \quad (3.6)$$

sendo d a medida do diâmetro dos cristais e n o número de cristais medidos.

Representando um gráfico de N_s (nucleação superficial) ou N_v (nucleação volumétrica) em função do tempo de tratamento térmico, a inclinação do gráfico fornece o valor da taxa de nucleação.

A taxa de crescimento é determinada a partir da medida da evolução do diâmetro máximo dos cristais em função do tempo de tratamento. De posse destes dados faz-se um gráfico de D_{max} em função do tempo de tratamento térmico sendo a inclinação deste a taxa de crescimento (U).

3.4.11 MEDIDAS DE VISCOSIDADE

Os dados de viscosidade foram obtidos para as composições SSPF, SSPF2 e SSP6 que foram utilizadas nos estudos de sinterização. As medidas de viscosidade das amostras de vidro foram obtidas com a utilização de dois tipos de viscosímetro.

Para viscosidade da ordem de 10^7 a 10^{12} Pa.s foi utilizado um viscosímetro EDOS (desenvolvido no Laboratório de Materiais Vítreos da

Universidade Federal de São Carlos). O método consiste em medir, em temperatura constante, a taxa de penetração de um indentador no vidro sob ação de uma carga constante. As amostras para estes ensaios foram preparadas com dimensões aproximadas de (15x15x10)mm e polidas em ambas as faces.

Para as faixas de 10 a 10^4 Pa.s. foi empregado um viscosímetro de cilindro concêntrico da marca Theta que correlaciona a viscosidade com o torque para manter girando o cilindro dentro do vidro fundido, este equipamento permite a medida até a temperatura de 1600°C .

Os dados obtidos nos dois viscosímetros permitiram a construção da curva total de viscosidade que foi obtida através da equação de Vogel-Fulcher-Tammann. O viscosímetro Theta encontra-se instalado no Laboratório de Matérias Vítreas (LaMaV) do Departamento de Engenharia de Matérias da Universidade Federal de São Carlos.

3.4.12 MEDIDAS DE DENSIDADE

3.4.12.1 PICNOMETRIA DE HÉLIO

As densidades dos vidros SSP6 e SSPF2 foram determinadas utilizando um picnômetro de hélio, modelo ACCUPYC 1330.

Nesta técnica o volume da amostra é calculado a partir da observação das mudanças de pressão de gás enquanto o gás se expande de uma câmara contendo a amostra para uma outra vazia. Geralmente utiliza-se o Hélio por seu comportamento ideal. Portanto utilizando a Lei dos Gases Ideais tem-se

$$P_1 (V_c - V_s) = P_2 (V_c - V_s + V_x) \quad (3.7)$$

onde

P_1 = pressão na câmara com a amostra (1ª câmara)

P_2 = pressão na câmara com vazia (2ª câmara)

V_c = Volume da primeira câmara

V_x = Volume da 2ª câmara

V_s = volume da amostra

A equação (3.7) pode ser rescrita em função de V_s , obtendo-se o volume da amostra

$$V_s = V_c - \frac{V_x}{1 - \frac{P_2}{P_1}} \quad (3.8)$$

A densidade real ρ é obtida pela relação

$$\rho = \frac{W}{V_s} \quad (3.9)$$

onde W é o peso da amostra seca.

A densidade real foi determinada pela média de cinco medidas realizadas pelo equipamento.

3.4.12.2 ARCHIMEDES

O valor da densidade das amostras obtidas por picnometria a Hélio pode ser superestimada, pois que as moléculas de Hélio podem penetrar em poros muito pequenos, A evolução da densidade das amostras sinterizadas também foi avaliada utilizando-se o princípio de Archimedes, como mostra o esquema abaixo (Figura 3.4).

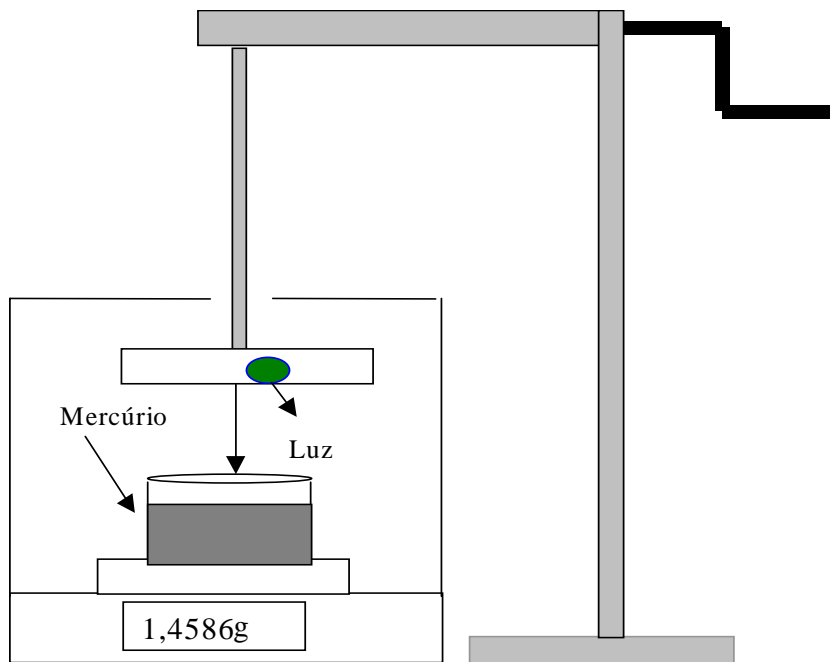


Figura 3.4 Esquema do equipamento utilizado pra medida de densidade.

Segundo o princípio de Archimedes, um corpo total ou parcialmente imerso em um fluido recebe deste um empuxo vertical dirigido para cima de módulo igual ao peso do fluido deslocado. Neste experimento utilizou-se mercúrio. Inicialmente 150g de mercúrio era colocado na balança e a calibração era feita através de um dispositivo que acendia uma luz ao encostar-se no mercúrio, assumindo sempre a mesma posição durante as medidas.

A amostra era colocada no recipiente e a agulha descia sobre ela até que a agulha encostasse-se ao líquido, assegurando que a amostra estivesse completamente submersa. Sendo o empuxo igual ao peso do volume de mercúrio deslocado, e a amostra estando em equilíbrio, o empuxo é igual ao peso da amostra. Portanto pela equação abaixo é possível determinar a densidade das amostras já que a densidade do mercúrio é conhecida.

$$\rho_a = (m (\bar{E} / \rho_m)) \quad (3.10)$$

onde:

ρ_a = densidade da amostra

ρ_m = densidade do mercúrio

m = massa da amostra

E = empuxo

3.4.13 MEDIDAS DE DENSIDADE A VERDE

As amostras para os estudos de sinterização foram utilizadas em forma de pastilhas prensadas ou simplesmente através da compactação manual dos pós em um cadinho de alumina. O pó utilizado foi obtido por moagem manual em almofariz de ágata e a separação feita por peneira. A densidade a verde do pó compactado foi obtida através da relação direta massa/ volume, onde o pó utilizado para preencher completamente um cadinho de 1cm^3 de volume foi pesado em uma balança de quatro casas decimais.

A densidade das pastilhas também foi obtida pela mesma relação, mas neste caso o volume das pastilhas foi calculado a partir das medidas de altura e diâmetro das mesmas com um micrômetro.

3.4.14 MEDIDAS DO DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS

Para realizar a simulação é necessário conhecer distribuição do tamanho de partículas. Os pós utilizados para sinterização foram obtidos por moagem manual em almofariz de ágata, e a medida da distribuição do tamanho de partículas feita por microscopia ótica, utilizando-se um analisador de imagens KS 2000 3.0 acoplado a um microscópio ótico Zeiss Axioskop.

3.4.15 ENSAIOS DE BIOATIVIDADE

Esta parte do trabalho foi desenvolvida em parceria com a Doutora Pilar Sepulveda, no Department of Materials, Centre for Tissue Regeneration and Repair, Imperial College of Science. O objetivo foi estudar a bioatividades de vitro-cerâmicas do Sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ com diferentes graus de cristalinidade e tamanho de partículas.

3.4.15.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para os ensaios de bioatividade foram fundidas duas composições diferentes, uma com baixa bioatividade $1.07\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (50.23 SiO_2 , 31.36 CaO e 18.51 Na_2O , % em peso) e o SSP4 (48.49 SiO_2 , 23.76 CaO , 23.75 Na_2O , 4 P_2O_5 , % em peso) com índice de bioatividade mais alto. Após as fusões parte do vidro foi tratado isotermicamente para nucleação e crescimento de cristais. O objetivo dos tratamentos térmicos foi obter amostras do 1.07NCS 100% (600°C por 5h e 650°C por 3 h) cristalino e o SSP4 com 34% de cristalinidade (550°C por 6h e 650°C por 38 minutos), para tanto foram reproduzidos os tratamentos térmicos descritos por Peitl [46].

O vidro e a vitro-cerâmica obtidos foram moídos manualmente em almofariz de ágata e separadas em 3 faixas de granulometria diferentes através da utilização de peneiras. A granulometria é apresentada na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Granulometria dos pós utilizados no ensaio de bioatividade.

Amostra	Granulometria (n)
1	$n < 38\mu\text{m}$
2	$75\mu\text{m} < n < 175\mu\text{m}$
3	$n > 300\mu\text{m}$

3.4.15.2 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ

A distribuição do tamanho de partículas foi determinada em meio aquoso por análise de espalhamento laser (Cilas Particle Sizer LD1064). A área superficial e a porosidade foram determinadas pela técnica de adsorção de nitrogênio (Autosorb AS6, QuantaChrome). Antes da realização das medidas as amostras foram evacuadas e tratadas em 150°C por 15 horas para eliminação de umidade e contaminantes. Foi empregado o método de multipontos B.E.T.

3.4.15.3 DISSOLUÇÃO DOS BIOVIDROS E VITRO-CERÂMICAS

O fluido obtido após a filtração foi analisado pela técnica de ICP (Inductive Coupled Plasma Spectroscopy).

3.4.16 MEDIDAS DE HOMOGENEIZAÇÃO

Como discutido no item 2.11, o método de Shelyubski [57], tem recebido severas críticas em artigos recentes, nos quais o problema apontado é que as equações utilizadas desprezam várias contribuições para as perdas de transmitância.

Neste trabalho, propomos um novo método de avaliação da homogeneidade de vidros. Esta avaliação será feita a partir de medidas de N_s , em vidros fundidos sob diferentes condições, em função do limite de resolução do microscópio utilizado.

Em escala laboratorial, o método mais utilizado para homogeneização é o processo de fusão, moagem e refusão do vidro. Embora largamente utilizado, o número de vezes que o processo é feito e os tempos de fusão são totalmente empíricos. Logo, o número de moagens e o tempo de fusão foram utilizados como variáveis, com a finalidade de se obter vidros que possuíssem diferentes graus de homogeneidade.

Os vidros assim obtidos foram tratados termicamente em 570°C por tempos de 8, 10, 16 e 20 horas para nucleação de cristais e subsequente tratamento de crescimento em 720°C por 10 ou 20 minutos. Vidros obtidos com adição de OH^- também foram avaliados. Após polimento das amostras, com óxido de cério até grau ótico, as medidas de N_s (descritas no item 3.4.10) foram realizadas, a partir de um microscópio ótico com a utilização de objetivas de 10, 25 e 50 X. As mesmas amostras foram preparadas para ser analisadas em microscópio eletrônico de varredura, e as contagens de N_s foram realizadas utilizando um aumento de 1000 e 1500 vezes com intuito de variar a área de observação.

Após a obtenção dos valores experimentais de N_s , um tratamento estatístico dos resultados foi realizado para determinar possíveis heterogeneidades a partir da dispersão dos resultados.

Com a utilização das diferentes objetivas pretendeu-se, além de quantificar as heterogeneidades, visualizar em que escala elas passam a ser significativas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados em uma seqüência, considerando que o trabalho foi desenvolvido seguindo três diferentes métodos para alcançar alguma melhoria das propriedades mecânicas do biovidro:

- i) Produção de vitro-cerâmicas com microestrutura com orientação preferencial (textura);
- ii) Produção de nano vitro-cerâmicas;
- iii) Sinterização de vidros moídos com cristalização concorrente;
- iv) Teste de bioatividade.

Também serão apresentados os estudos e uma nova técnica para determinar a homogeneidade química de vidros. Esta foi uma etapa suplementar desenvolvida a partir de idéias surgidas durante o trabalho experimental e, portanto, trata-se de um objetivo aparte, mas relacionado, ao tema central.

Finalmente, o apêndice da tese apresenta e discute os resultados obtidos no desenvolvimento de um vidro de $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$, desenvolvido para ser usado como uma janela absorvedora de nêutrons em um equipamento desenvolvido no departamento de física da Universidade de Harvard, USA.

4.1 ANÁLISE QUÍMICA

As análises químicas do vidro SSP6 foram realizadas em dois lugares diferentes, uma no Instituto Otto Schott Jena Alemanha e a outra em São Petersburgo-Rússia. A diferença entre as duas análises foi muito pequena, e a composição encontrada bem próxima a da composição nominal. O vidro SSPF2, usado nos estudos de sinterização, foi feito em duas fusões por limitações do tamanho do cadinho de platina disponível no laboratório. As análises de ambos foram realizadas em São Petersburgo, e os resultados mostram uma boa reprodutibilidade nas fusões, e um bom acordo com a composição nominal.

Tabela 4.1 Análise química de vidros estudados nesse trabalho

Vidro	SiO ₂ %peso	Na ₂ O%peso	CaO%peso	F ₂ %peso	P ₂ O ₅ %peso
SSP6(Jena)	46,50	22,76	22,76	-	6,2
SSP6(Russia)	47,88	23,1	22,72	-	6,04
SSPF2(1 ^a)	48,39	20,58	20,49	4,78	5,76
SSPF2 (2 ^a)	48,78	20,54	20,47	4,66	5,56

4.2 RESULTADOS OBTIDOS NA PRODUÇÃO DE VITRO-CERÂMICAS

OBTIDAS APARTIR DE VIDROS EXTRUDADOS

Neste item serão apresentados os resultados dos estudos que objetivaram aumentar a tenacidade do biovidro através do alinhamento dos cristais (textura), utilizando a técnica de extrusão direta.

4.2.1 MORFOLOGIA DOS CRISTAIS

Como descrito na seção 1.9, a orientação morfológica dos cristais requer que a fase cristalina seja assimétrica, mas os vidros SSP4 e SSP6 apresentam cristais esféricos. Portanto, alguns elementos foram adicionados ao vidro na tentativa de modificar a morfologia dos cristais. Algumas das morfologias obtidas são apresentadas nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5. As micrográfias foram obtidas por microscopia ótica de reflexão e transmissão.

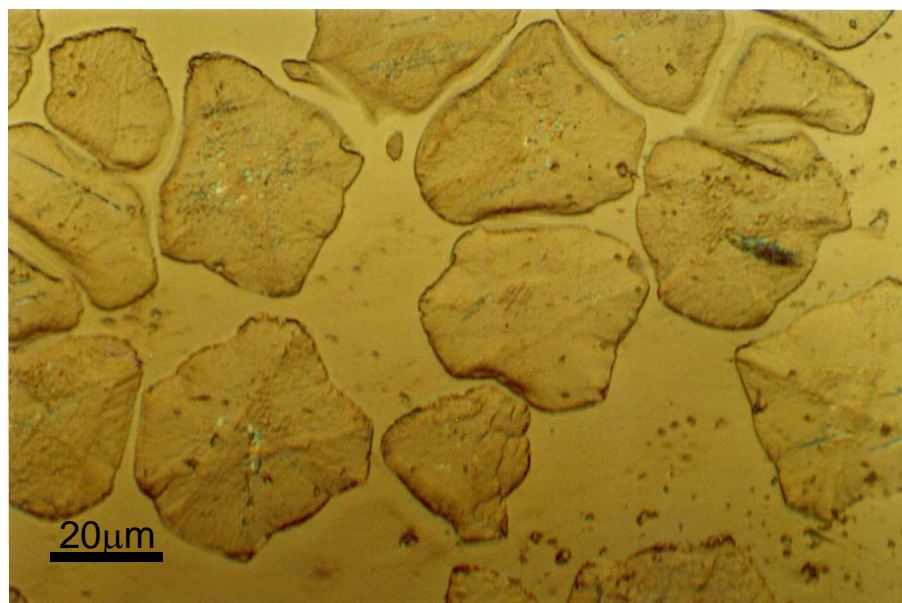


Figura 4.1 Micrografia ótica de reflexão do vidro SSP4 +6% em peso de Fe_2O_3



Figura 4.2 Micrografia ótica de transmissão do vidro SSP4 +2% em peso de Cr_2O_3 .

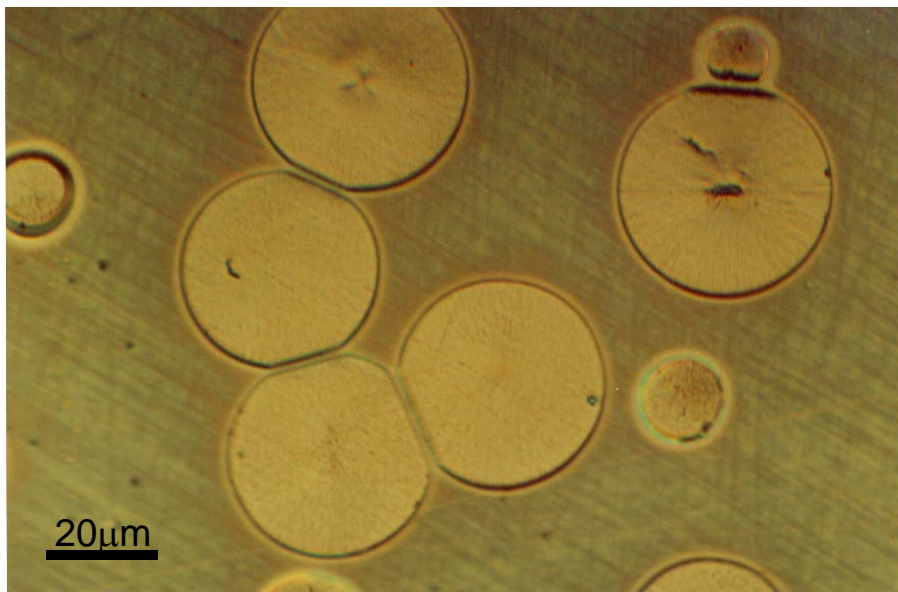


Figura 4.3 Micrografia ótica de reflexão do vidro SS +6% em peso de Fe_2O_3

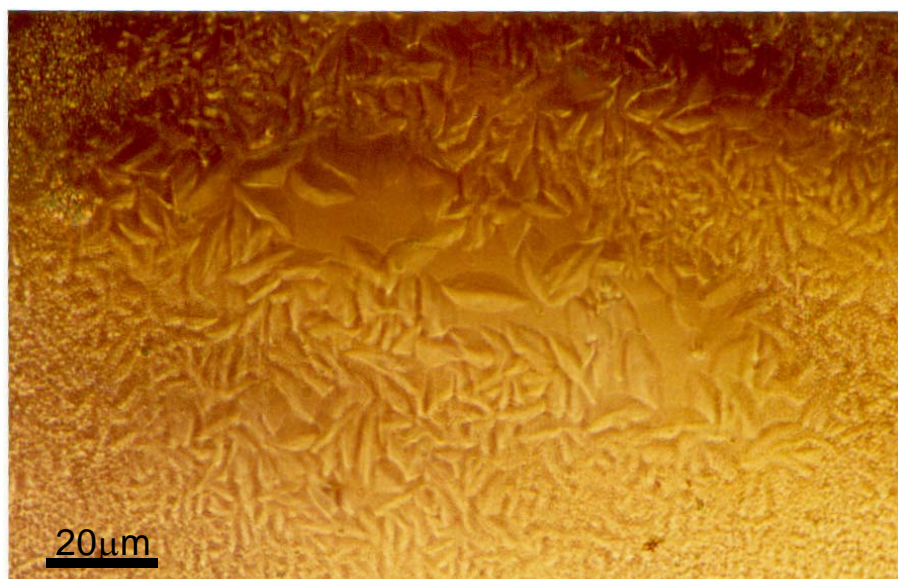


Figura 4.4 Micrografia ótica de reflexão do vidro SSP4 +2% em peso de ZrO_2

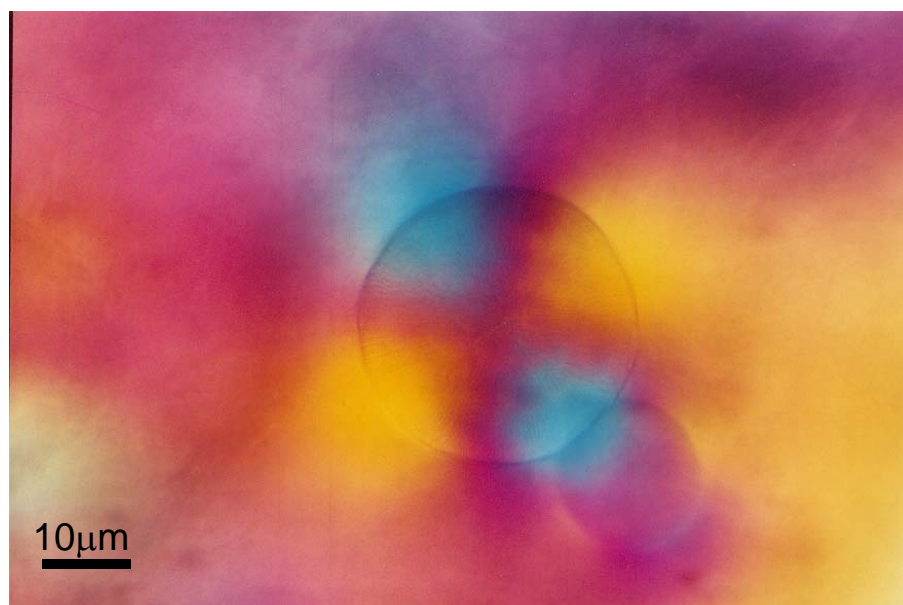


Figura 4.5 Micrografia ótica por transmissão do vidro SSP4 +2% em peso de ZrO_2 .

Como pode se observar nas micrografias a morfologia esférica dos cristais só foi alterada para a composição SSP4 com adição de 6% em peso de Fe_2O_3 .(Fig.4.1) Apesar de não ser uma morfologia ideal para o processo de extrusão, no qual uma morfologia em forma de agulhas seria a mais indicada, foi uma das composições escolhida para a extrusão.

Na composição SSP4 com adição de 2% em peso de ZrO_2 foram nucleados cristais em forma de “arroz”, morfologia indicada para extrusão, porém o aparecimento deste tipo de cristais só ocorreu na superfície, como pode se observar na Figura 4.4. A micrografia 4.5 foi feita por transmissão e mostra que os cristais nucleados no volume, para esta composição, também apresentam morfologia esférica. Devido à diferença da morfologia dos cristais na superfície dessas amostras, esse sistema foi um dos escolhidos para a extrusão.

4.2.2 EXTRUSÃO

Os parâmetros de extrusão utilizados foram apresentados na seção 3.5. A extrusão somente foi iniciada após a temperatura de equilíbrio ter sido atingida, o que em média levava cerca de 20 minutos, e foi realizada em uma

viscosidade de aproximadamente 10^8 dPas. As varetas de vidro obtidas tinham 5 mm de diâmetro por aproximadamente 22cm de comprimento. Nas legendas utilizadas nesta seção os vidros serão denominados 1^a, 2^a, 3^a e 4^a extrusão, que correspondem às condições apresentadas na tabela abaixo

Tabela 4.2 Materiais extrudados

	1 ^a -Extrusão	2 ^a -Extrusão	3 ^a -Extrusão	4 ^a -Extrusão
Material Extrudado	SSP4+	SSP4 +	SSP4+	SSP4+
	6%Fe ₂ O ₃	6%Fe ₂ O ₃	2%ZrO ₂	2%ZrO ₂
	Vidro	Trat.580°/3h	Vidro	Trat.580°/3h

As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam o vidro antes e após a extrusão. Observa-se que o vidro com adição de zirconia manteve a sua transparência, mas o vidro com adição de ferro, como esperado, apresentou coloração marrom. As quatro amostras obtidas apresentaram aspecto vítreo, mesmo as que já tinham sido submetidas a tratamento de nucleação. A fração cristalizada durante o processo de extrusão foi muito baixa.

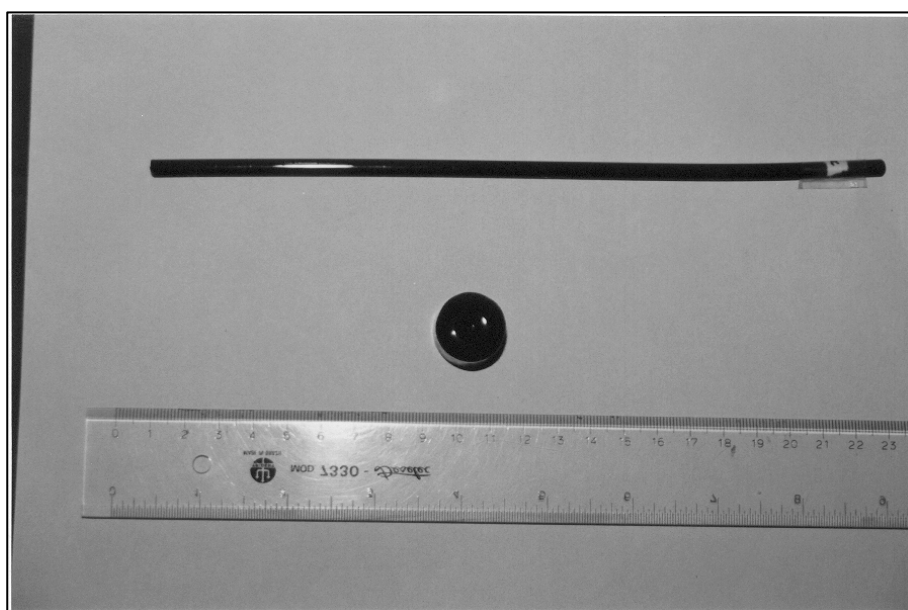


Figura 4.6 Tarugo antes e depois da 2^a extrusão (SSP4+6% em peso de Fe₂O₃).



Figura 4.7 Tarugo antes e depois da 4ª extrusão (SSP4+ 2% peso de ZrO_2)

4.2.3 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ÓTICA

Como as amostras obtidas por extrusão apresentaram aspecto vítreo, fato comprovado por DRX (seção 4.2.4), fez-se necessário submeter as amostras a tratamento térmico de nucleação e subsequente tratamento para crescimento dos cristais, para estudar o possível alinhamento desses por microscopia ótica. Essas amostras foram fotografadas na direção perpendicular e paralela à direção de extrusão. As micrografias obtidas são apresentadas nas Figuras.4.8 e 4.9

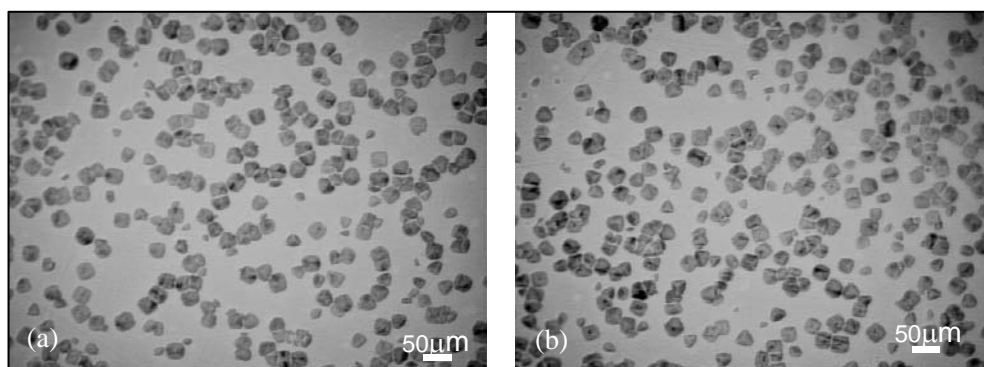


Figura 4.8 Micrografias óticas da 1ª extrusão (SSP4+6% em peso de Fe_2O_3).

(a) paralela; (b) perpendicular.

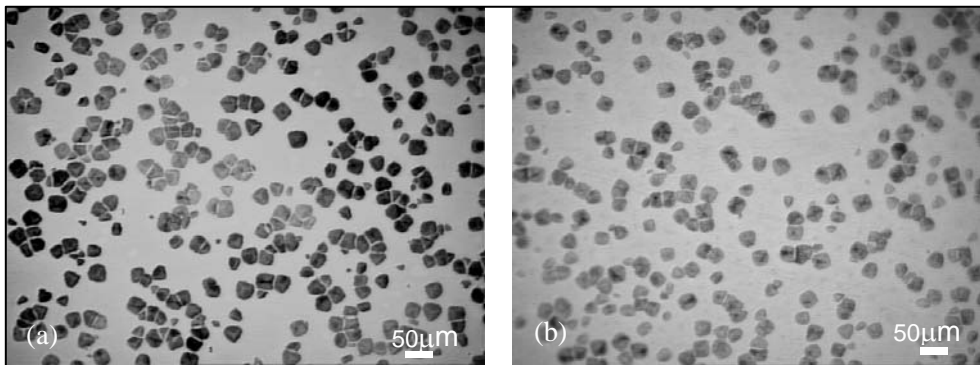


Figura 4.9 Micrografias óticas da 2^a extrusão (SSP4+6% em peso de Fe₂O₃580^oC /3h). (a) paralela (b) perpendicular.

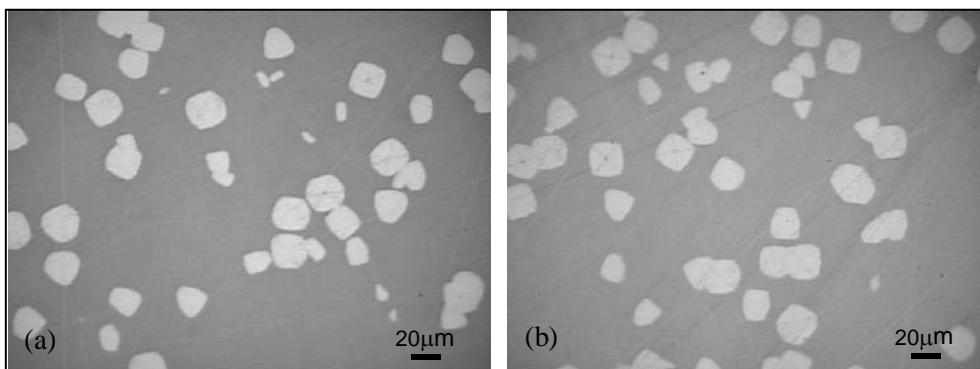


Figura 4.10 Micrografias óticas da 3^a extrusão (SSP4+ 2%peso de ZrO₂) (a) paralela (b) perpendicular.

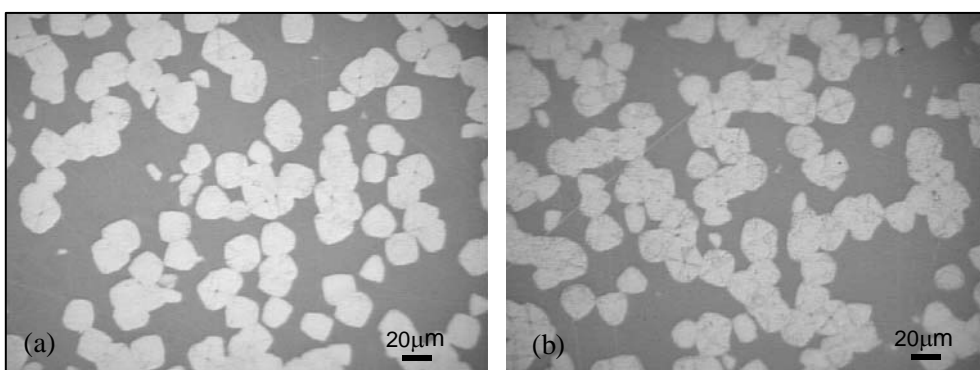


Figura 4.11 Micrografias óticas da 4^a extrusão (SSP4+ 2%peso de ZrO₂ 580^oC/3h) (a) paralela (b) perpendicular.

Não foi possível identificar qualquer tipo de alinhamento dos cristais através das micrografias. Para vários tratamentos térmicos as micrografias

sempre apresentaram o mesmo padrão . A partir desses resultados podemos concluir que não há qualquer tipo de orientação morfológica dos cristais. Portanto, foram realizados ensaios de raios-X nas direções paralelas e perpendiculares para determinar possível alinhamento cristalográfico; os resultados são apresentados na seção 4.2.4.

4.2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os ensaios de difração de raios-X (DRX) foram realizados com varredura contínua com velocidade de 0,4 graus/ minuto. Os ensaios das amostras após a extrusão não detectaram nenhum pico que caracterizasse a presença de fase cristalina. Mesmo para os tarugos utilizados para a 2^a e 4^a extrusão, que tinham sido submetidos a tratamento térmico de 580⁰C por três horas ,antes da extrusão, não foi possível a observação de cristais por microscopia ótica e os difratogramas de raios-X mostraram padrão de um material não cristalino. Portanto, a fração de cristais presentes nas amostras deve estar abaixo do limite de detecção da técnica de difração de raios-X, como pode se observar nos resultados apresentados na Figura 4.12.

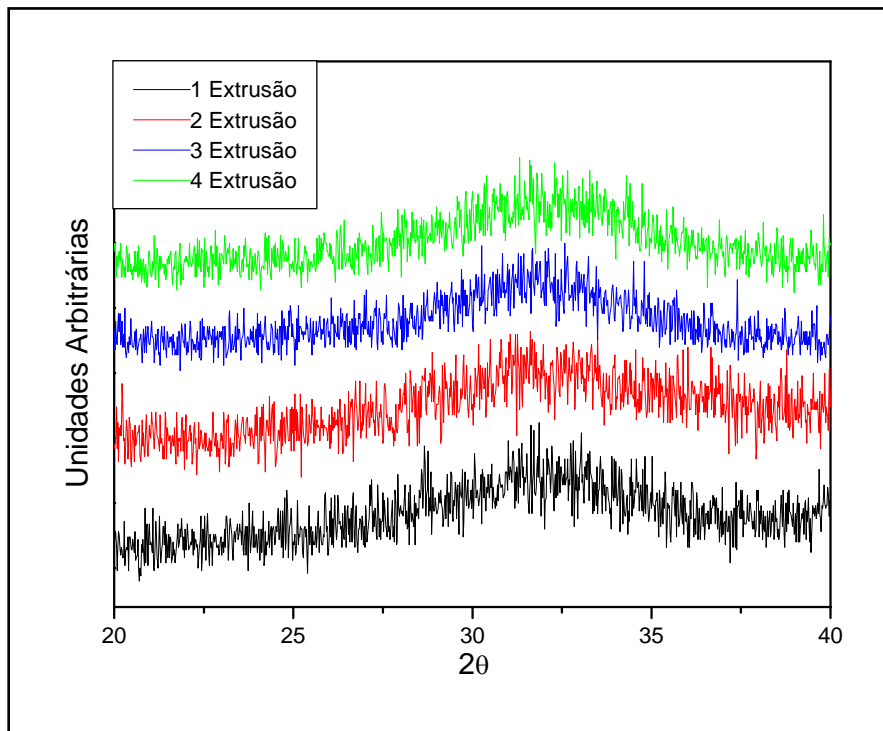


Figura 4.12 Difração de raios-X para as quatro amostra após o ensaio de extrusão.

Os ensaios de DRX também foram utilizados com o intuito de detectar uma possível orientação cristalográfica. Para tanto os ensaios foram realizados em amostras na direção perpendicular e paralela à direção de extrusão, em amostras tratadas termicamente para nucleação e crescimento de cristais após a extrusão (Figuras 4.13 a 4.18).

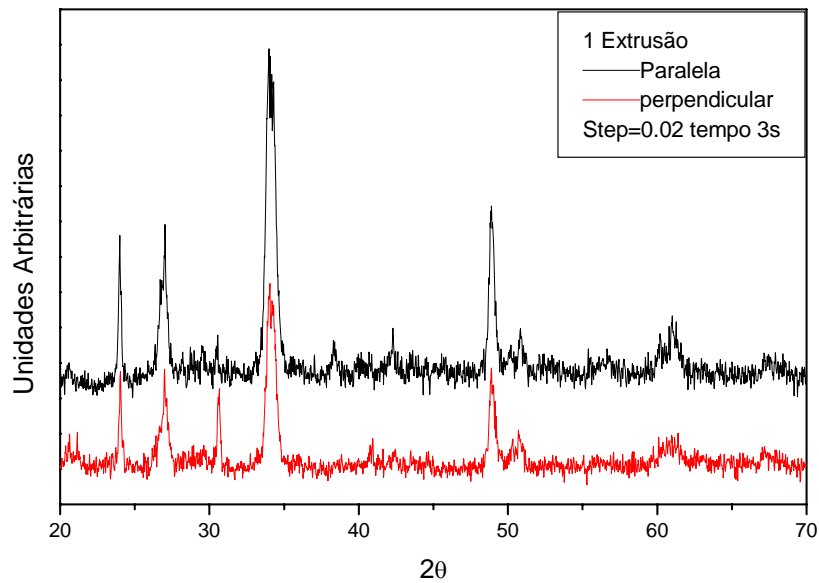


Figura 4.13 (1^a extrusão SSP4+6% em peso de Fe₂O₃: 560^o C /17 h 610^o/C 7 h

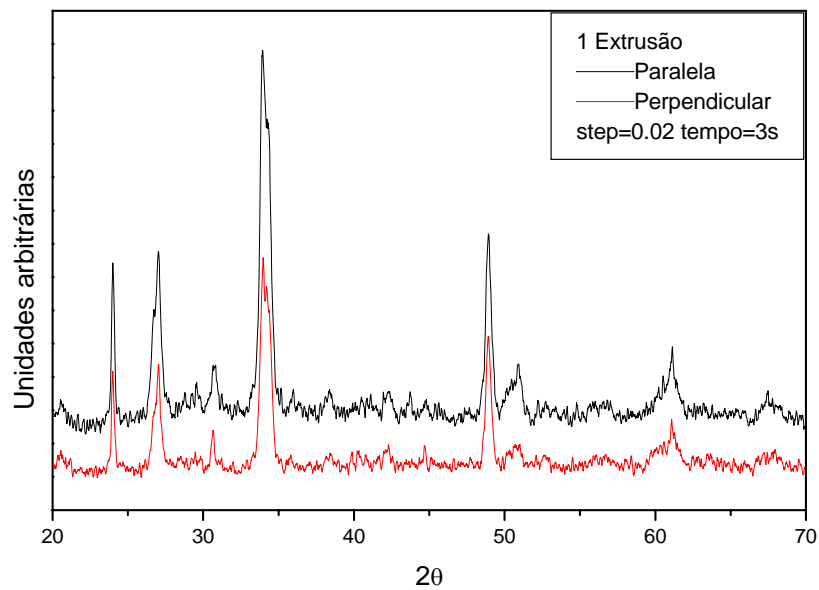


Figura 4.14 1^a extrusão (SSP4 + 6% em peso de Fe₂O₃: 555^o C 24h.

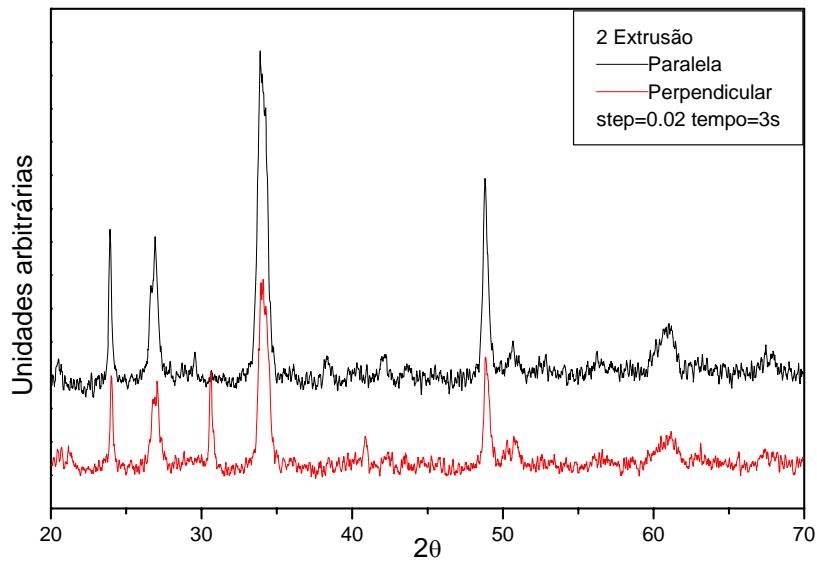


Figura 4.15 2ª extrusão SSP4 + 6% em peso de Fe_2O_3 (580⁰C/3h): 560⁰ C /17 h
610⁰/C 7 h.

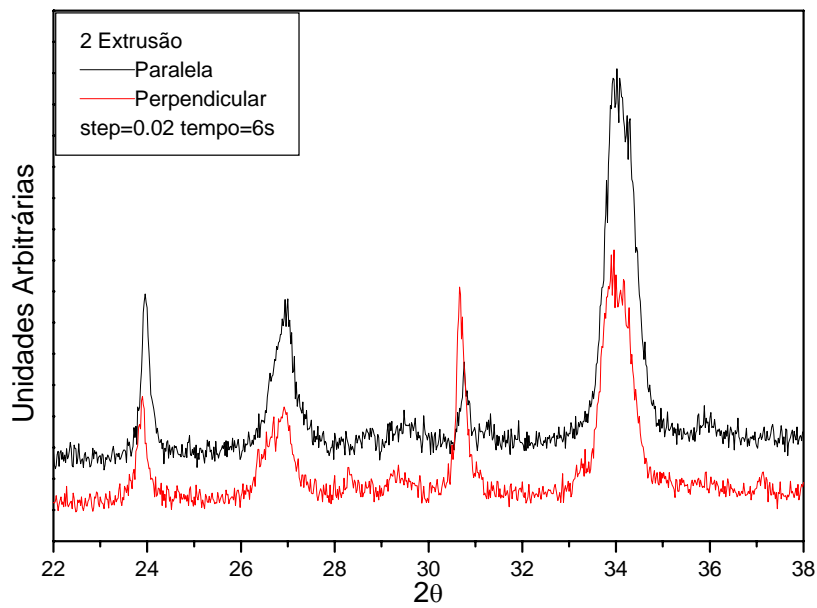


Figura 4.16 2ª extrusão (SSP4 + 6% em peso de Fe_2O_3 (580⁰C/3h): 560⁰ C /17 h
610⁰/C 7 h.

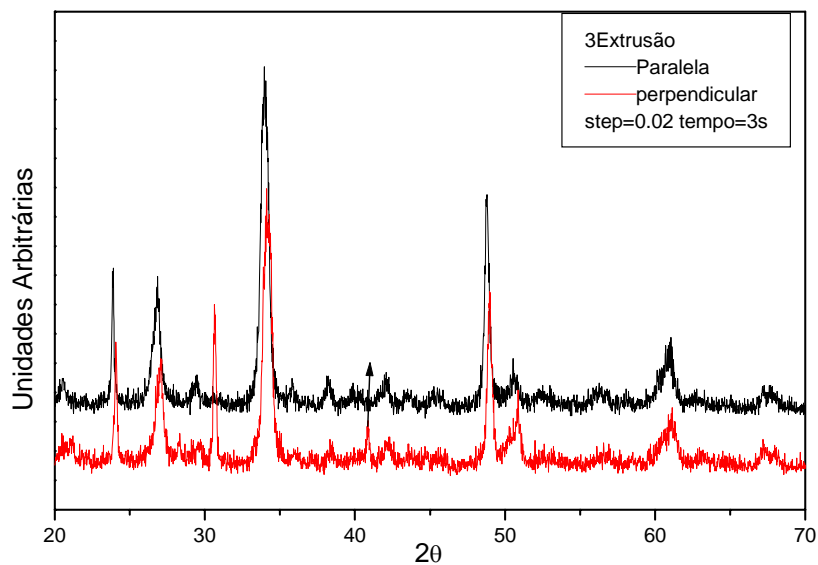


Figura 4.17 3ª extrusão SSP4 +2%em peso de ZrO_2 560⁰ C/ 17 h 610⁰ C/ 7 h.

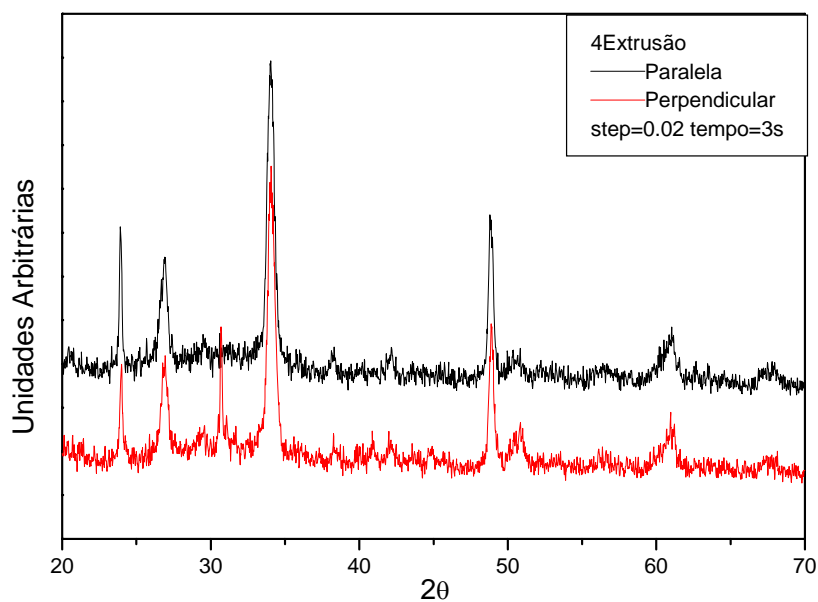


Figura 4.18 4ª extrusão SSP4 +2%em peso de ZrO_2 (580⁰C/3h) 560⁰C/17h 610⁰C/7h.

A seguir serão discutidos os resultados apresentados nos itens 4.2.1,4.2.2, 4.2.3 e 4.2.4.

Analisando os parâmetros de Extrusão na Tabela 3.3, observamos que a extrusão do vidro com adição de zirconia foi realizada em temperatura 20⁰C acima da temperatura utilizada para o vidro com adição de Fe_2O_3 . O aumento

de temperatura foi devido ao aumento da viscosidade do vidro com a adição de zirconia e como não tínhamos a curva de viscosidade do vidro o ajuste para a melhor temperatura foi feito empiricamente.

As amostras obtidas nas quatro extrusões eram homogêneas (Figuras 4.6 e 4.7) e apresentavam aspecto vítreo, sendo a com ZrO_2 transparente e a com adição de Fe_2O_3 marrom. Os difratogramas de raios-X das amostras após extrusão não apresentaram nenhum pico referente à fase cristalina, mesmo nas amostras tratadas a $580^\circ C$ por 3h, indicando que a fração cristalina presente nas amostras está abaixo do limite de detecção da técnica (5%).

A temperatura de $580^\circ C$ para o tratamento das amostras antes da extrusão foi escolhida por que nesta temperatura a taxa de nucleação de cristais é baixa (no SSP4 + 2% ZrO_2 é de 200 cristais / mm^3 min). Como o objetivo era obter amostras com cristais nucleados antes e após a extrusão, o número de cristais não podia ser muito alto porque a cristalização aumenta a viscosidade dificultando o processo de extrusão.

As Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 mostram as micrografias das amostras extrudadas após tratamento térmico em $555^\circ C$ por 3h para a nucleação e $690^\circ C$ para crescimento. Não foi possível identificar qualquer tipo de alinhamento dos cristais. As amostras mostram o mesmo padrão de aleatoriedade das micrografias das Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5. O único efeito visível da extrusão é observado nas amostras com adição de ZrO_2 , pois quando comparamos as morfologias observadas na Figura 4.5 (sem extrusão) com as das Figuras 4.10 e 4.11 (após extrusão) observamos uma ligeira deformação dos cristais e após a extrusão os cristais não apresentam mais o formato esférico.

Para a avaliação do possível alinhamento cristalográfico foram realizados ensaios de difração de Raios-X em amostras obtidas por cortes paralelos e perpendicular a direção de extrusão; para melhor visualização a Figura 4.19 mostra os cortes realizados.

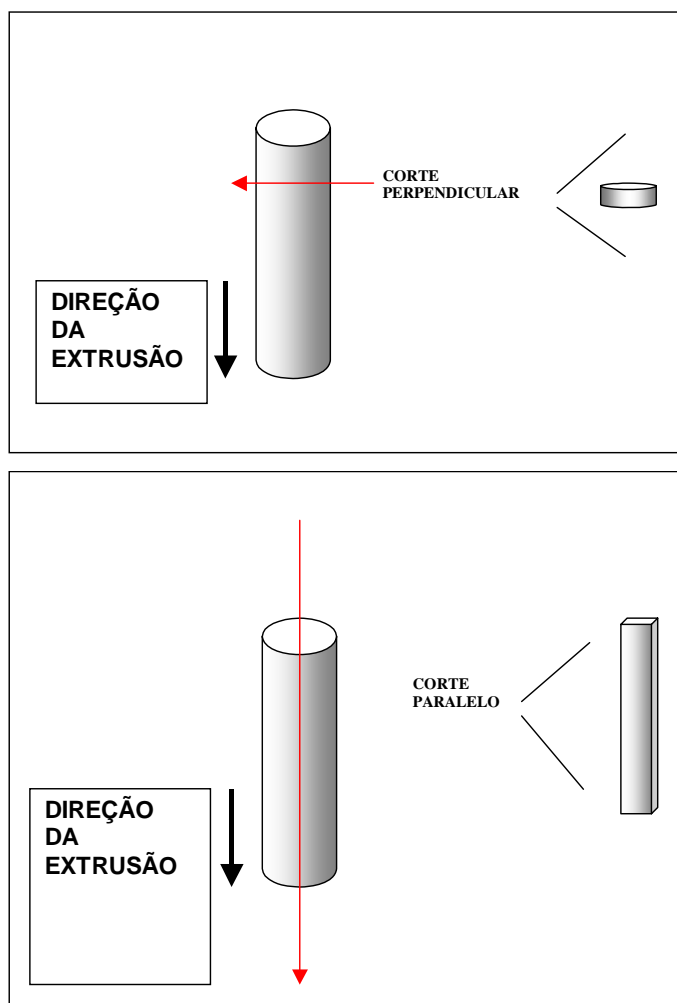


Figura 4.19 Cortes perpendicular e paralelo a direção de extrusão.

Os resultados obtidos para as quatro extrusões são apresentados nas Figuras 4.13 a 4.18 . Em todos os ensaios apareceu um aumento de intensidade em 2θ igual a $30,7^\circ$ para amostras cortadas perpendicularmente à direção de extrusão, o que inicialmente nos levou a acreditar na possibilidade de alinhamento de um plano cristalográfico.

No entanto quando comparamos os difratogramas obtidos com o padrão da combeita, fase que também foi identificada por difração de elétrons (Figura 4.20 e 4.21) observamos que não existe nenhum pico para esta fase em $30,7^\circ$.

Segundo o diagrama de fase para o sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ é possível formar Combeita ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$) em solução sólida o que pode alterar a posição dos picos, efeito realmente observado quando comparamos o difratograma

com o padrão da combeita (Figura 4.20). Devemos considerar ainda a hipótese de que o fósforo, (que entra em 4% na composição do SSP4), pode estar acomodado a rede cristalina provocando uma distorção da mesma. De fato esta é uma hipótese não comprovada pois não se sabe ao certo o que ocorre durante o processo de cristalização. O fósforo também pode estar sendo totalmente eliminado na matriz vítrea durante o processo de cristalização e esta segunda hipótese tem encontrado algum fundamento nos dados obtidos por Peitl [39] que observou que amostras tratadas por tempos muito longos cristalizaram uma segunda fase identificada como uma apatita.

Observa-se na Figura 4.20 que a alteração dos picos com relação ao padrão da combeita é muito pequena e não há de fato nenhum pico próximo a $30,7^\circ$, o pico mais próximo seria o $29,67^\circ$ referente ao plano (300), no entanto se considerarmos a hipótese de alinhamento do plano (300) esperaríamos encontrar alinhamento do plano (600) em 2θ igual a $61,61^\circ$ o que não ocorre.

Como nenhuma hipótese referente ao alinhamento de cristais decorrente do processo de extrusão podia explicar satisfatoriamente o aparecimento do pico em $30,7^\circ$, passamos a avaliar mais cuidadosamente a metodologia experimental utilizada nos ensaios de difração de raios-X, e detectar quais as diferenças básicas entre as amostras cortadas perpendicular e paralelamente à direção de extrusão. Quanto ao tratamento térmico as amostras eram tratadas e só depois cortadas e portanto qualquer desvio de temperatura seria o mesmo para as duas amostras.

A única diferença entre as duas é que as amostras obtidas a partir do corte perpendicular eram sempre menores, isto levou a pensar em problemas na fixação das amostras. Os ensaios foram feitos com as amostras colocadas sobre uma massa (Massa de modelar comum), para que estivessem completamente planas, o excesso de massa era cuidadosamente removido de modo a não haver massa no mesmo plano que a amostra.

No entanto a massa que ficava ao lado da amostra mesmo estando bem abaixo do plano da mesma parece ser a responsável pelo pico de em $30,7^\circ$. Como podemos observar na Figura 4.21.

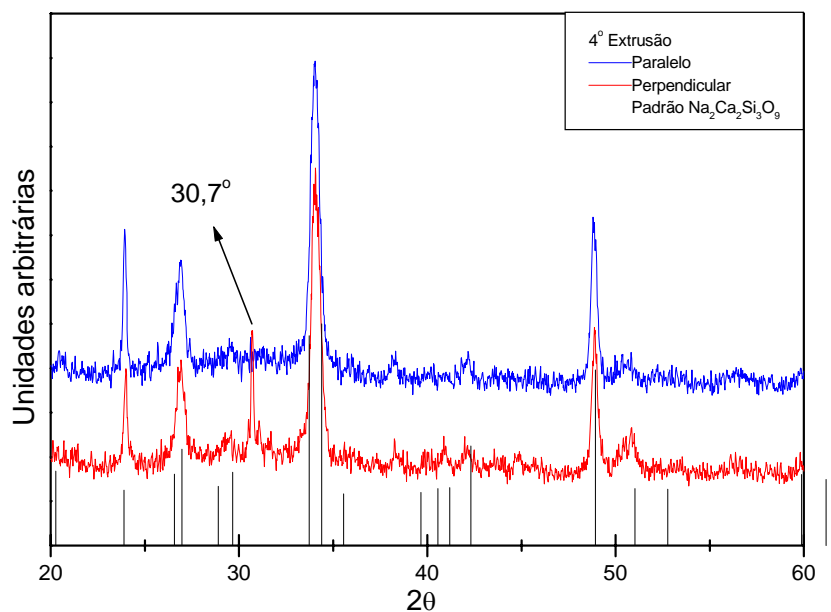


Figura 4.20 Difratoograma de Raios-X da 4 extrusão comparado ao padrão de Combeita.

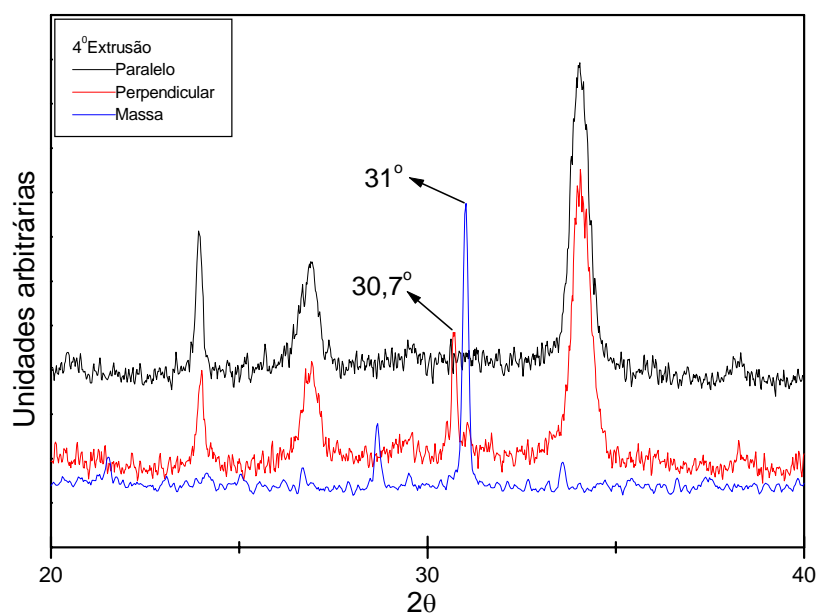


Figura.4 21 Difratoograma de Raios-X da 4 extrusão comparado ao difratodrama da massa utilizada para fixação das amostras.

Paralelo aos estudos de extrusão, foram realizados estudos sobre adição de agentes de nucleação para aumento da taxa de nucleação

volumétrica objetivando a produção de nano vitro-cerâmicas. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos a seguir.

4.3 RESULTADOS DA PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS, “IN-SITU”

4.3.1 RESULTADOS DE DSC SOBRE ADIÇÃO DE AGENTES DE NUCLEAÇÃO

O vidro de composição SSP4 foi utilizado como matriz, ao qual foram adicionados os agentes de nucleação. Para verificar a possível influência do fósforo na eficácia dos agentes de nucleação (NaF, Li₂O e Fe₂O₃), foram também adicionados ao vidro SS que não contém fósforo.

Para todas as composições analisadas foram utilizadas uma taxa de aquecimento de 20^oC/min e duas granulometrias(n) diferentes: 75µm <n< 175µm e 175µm <n<300µm, a fim de verificar se os vidros apresentavam tendência a cristalização volumétrica ou superficial. Em todos os ensaios a massa de amostra foi de 20mg.

A tabela 4.3 mostra as diferenças de T_c (pico de cristalização) obtidas a partir de amostras com granulometrias fina e grossa. Apenas algumas das curvas de DSC são apresentadas. A Figura 4.22 apresenta os resultados para a composição SS para as granulometrias fina e grossa, mostrando um caso onde há uma pequena diferença entre T_c. A Figura 4.23 mostra as curvas de DSC obtidas para um vidro SSP4 com adição de NaF onde existe uma grande diferença entre as temperaturas de cristalização para as duas granulometrias. A Figura 4.24 mostra as curvas de DSC obtidas a partir de um vidro SSP4 com e sem adição de agentes de nucleação. Neste gráfico são apresentadas somente as curvas obtidas para a granulometria grossa. Na Figura 4.25 são apresentadas as curvas para granulometria grossa para as diferentes quantidades de Li₂O adicionadas. Nas curvas de DSC são apresentadas as temperaturas de cristalização T_c, as temperaturas de fusão T_f e as de transição vítrea T_g.

Tabela 4.3 Temperatura de cristalização em função da granulometria, e temperatura de transição vítrea obtidos por DSC a uma taxa de aquecimento de 20 K/min e massa de 20mg.

Composição	Temperatura de transição vítrea $T_g(^{\circ}\text{C})$	Temperatura de cristalização (grossa)($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de cristalização (fina) ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$
SSP4	551	754	703	51
SSP4+6%Fe ₂ O ₃	529	752	704	48
SSP4+3% WO ₃	526	751	710	41
SSP4+3%TiO ₂	526	751	706	45
SSP4+20%TiO ₂	572	808	760	48
SSP4+4%NaF	507	703	669	34
SSP4+2%ZrO ₂	561	762	729	33
4%TiO ₂ +3%ZrO ₂	537	776	737	39
SSP4+2%Li ₂ O	490	674	641	33
SSP4+4%Li ₂ O	460	672	612	62
SSP4+8%Li ₂ O	412	614	583	31
SS	530	671	667	4
82SS+18NaF	500	692	665	27
SS+3%Li ₂ O	467	603	598	5
SS+6%Fe ₂ O ₃	508	672	670	2

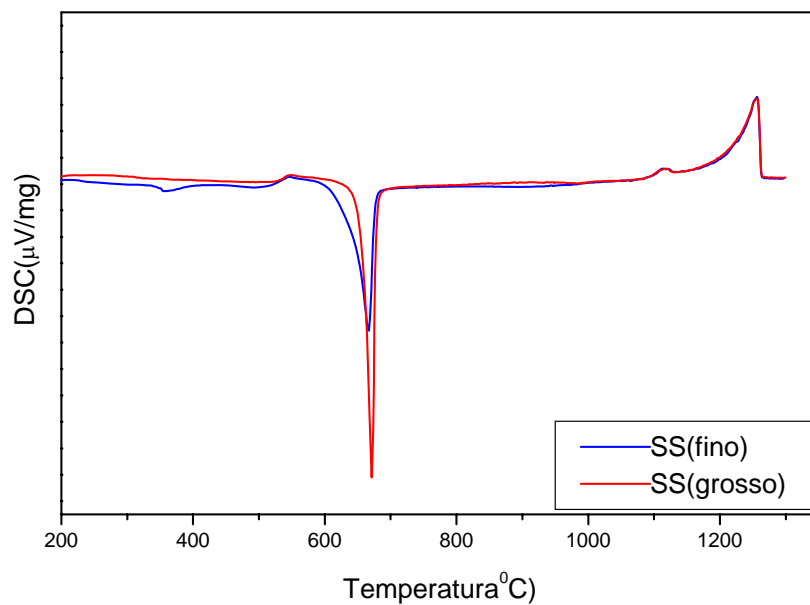


Figura 4.22 Curva de DSC do vidro SS.

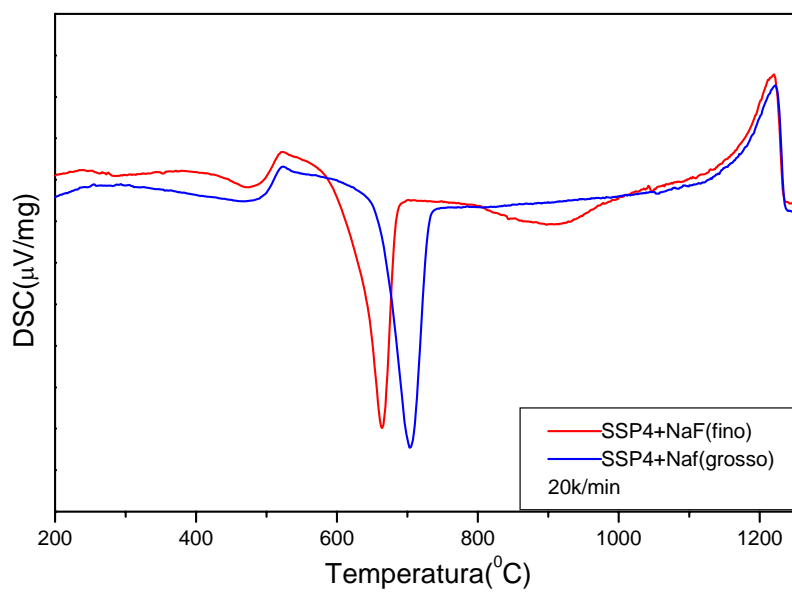


Figura 4.23 Curva de DSC para do vidro SSP4 com adição de 4% em peso de NaF com granulometria grossa e fina.

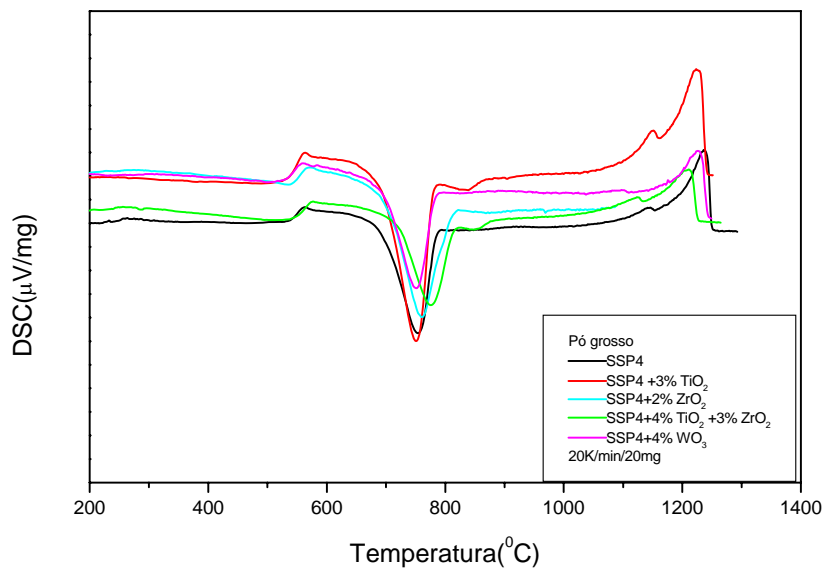


Figura 4.24 Curvas de DSC do vidro SSP4 e SSP4 com adição de agentes de nucleação.

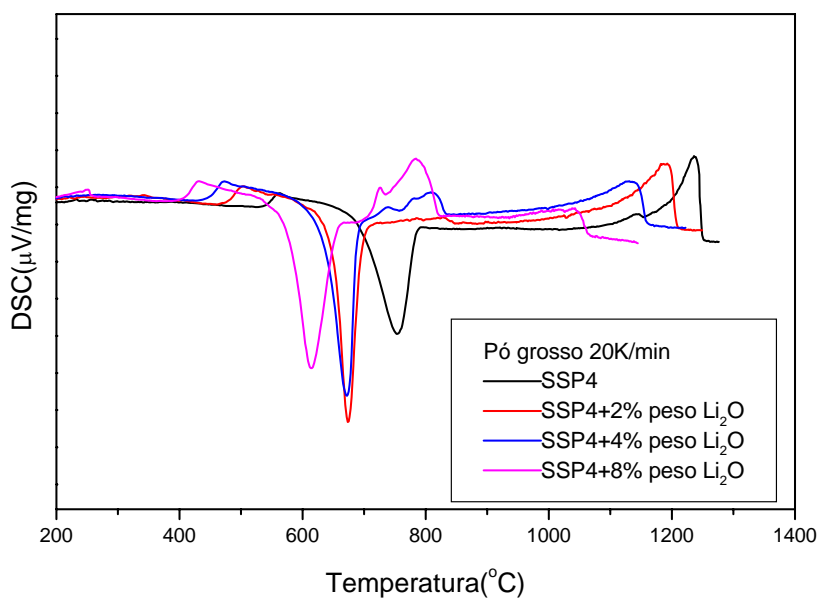


Figura 4.25 Curva de DSC do vidro SSP4 e SSP4 com adição de Li_2O .

4.3.2 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE NUCLEAÇÃO E TAXA DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS PARA VIDROS COM ADIÇÃO DE AGENTES DE NUCLEAÇÃO

Com intuito de comprovar a eficiência dos testes de DSC realizados previamente, cuja análise considera que uma grande diferença (aproximadamente 40°C) para T_c entre os pós fino e grosso é um indício de nucleação superficial preferencial (baixa nucleação volumétrica), foram medidas as taxas de nucleação volumétrica para várias das composições avaliadas. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.26 e 4.27. Para composição 82SS+18NaF também foi obtida a curva de crescimento dos cristais apresentada na Figura 4.28. As micrografias óticas de transmissão utilizada para a medida do diâmetro dos cristais são apresentadas nas Figuras 4.29 e 4.30.

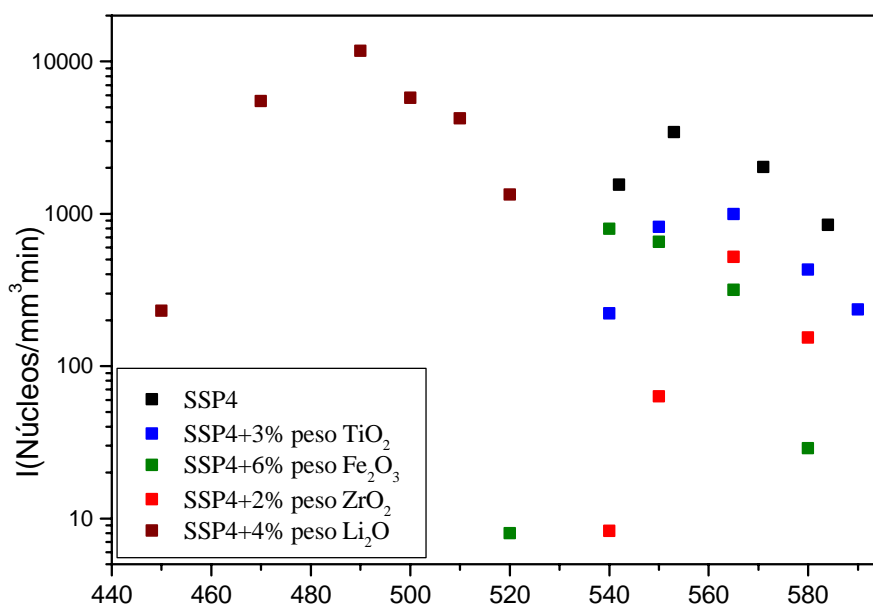


Figura 4.26 Taxas de nucleação para a composição SSP4 e SSP4 com adição de TiO₂, Fe₂O₃, ZrO₂ e Li₂O.

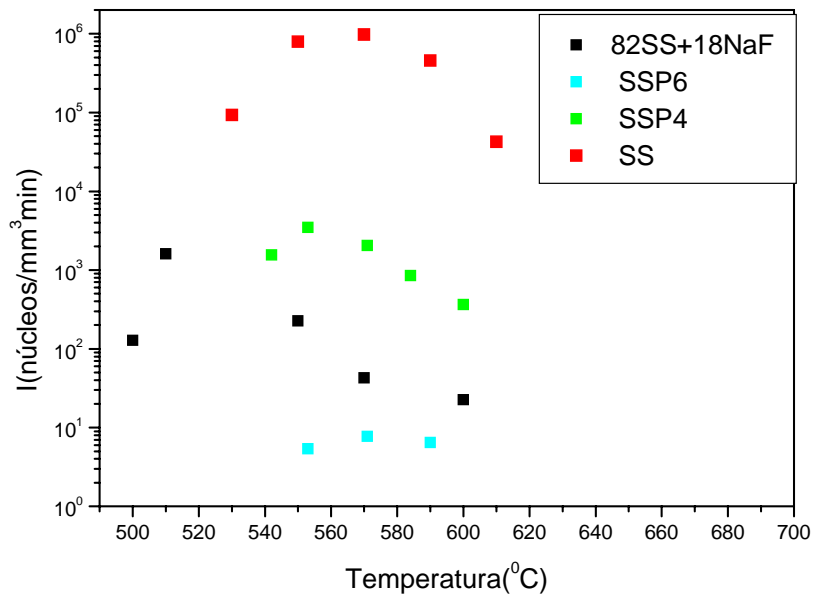


Figura 4.27 Taxas de nucleação do vidro SS com adição de NaF, comparadas às curvas obtidas para os vidros estudados por Peitl [39].

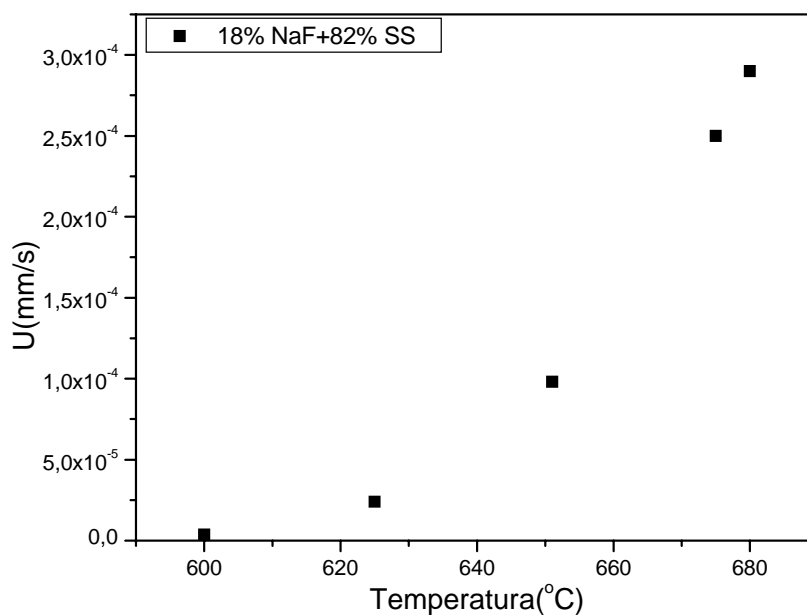


Figura 4.28 Taxas de crescimento de cristais no vidro SS com adição de NaF.



Figura 4.29 Micrografia óptica de transmissão do vidro 88SS+18NaF tratado isotermicamente a 600°C por 3h.

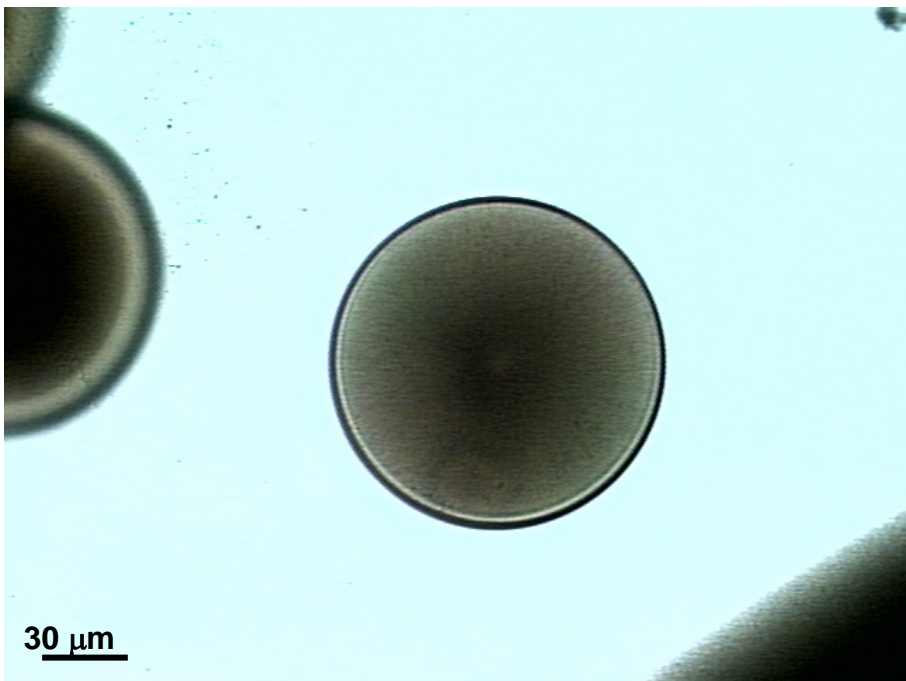


Figura 4.30 Micrografia óptica de transmissão do vidro 88SS+18NaF tratado isotermicamente a 675°C por 20 minutos.

4.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS VIDROS COM ADIÇÃO DE AGENTES DE NUCLEAÇÃO

Os vidros com adição de agentes de nucleação foram avaliados por difração de raios-X, com intuito de verificar qual a fase presente após os tratamentos térmicos de nucleação e crescimento. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.31 a 4.38, onde é possível verificar que a fase majoritária presente é a mesma para todas as composições avaliadas. A adição dos diversos agentes de nucleação não alterou significativamente o mecanismo de nucleação, já que essas adições além de não elevarem a taxa de nucleação também não provocaram o aparecimento de fases diferentes. Portanto, os óxidos testados não participaram efetivamente do processo de nucleação.

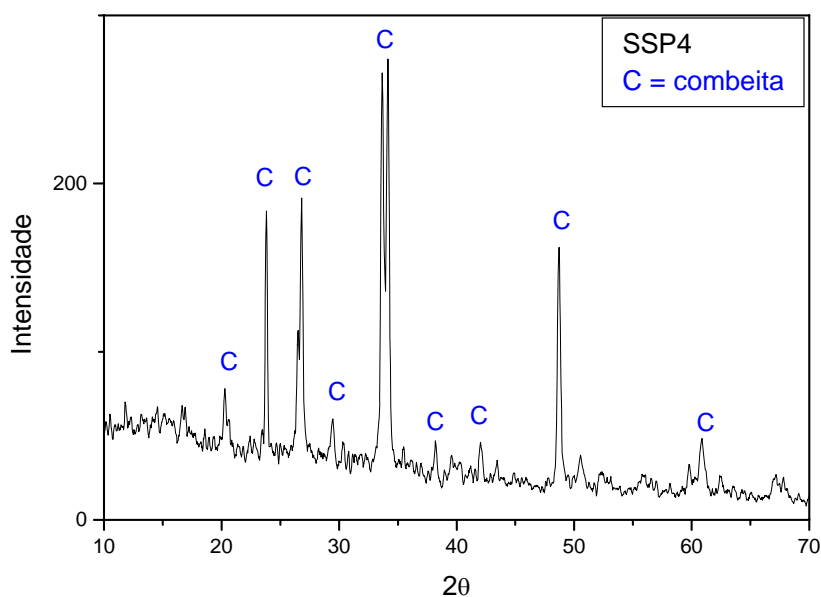


Figura 4.31 Difratograma de Raios-X da amostra SSP4 tratada a 550⁰C por 5horas e 670⁰C por 2horas (passo= 0.033 tempo= 1s).

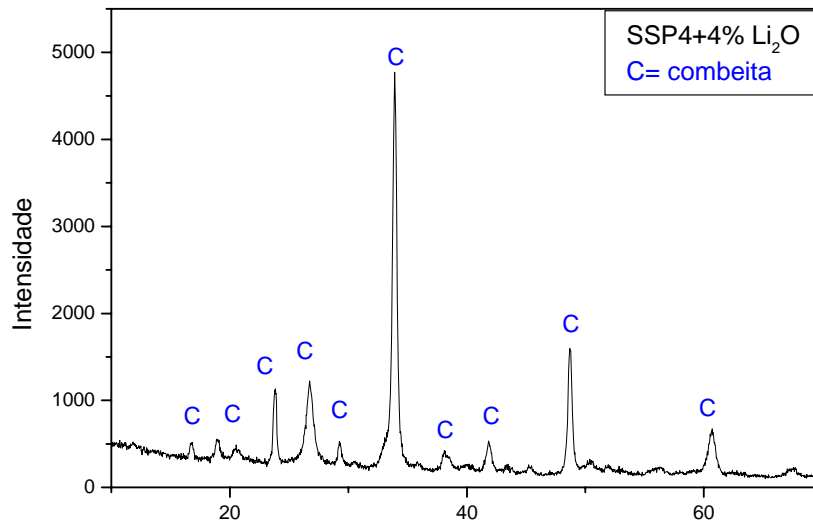


Figura 4.32 Difratoograma de Raios-X da amostra SSP4+4%Li₂O tratada a 550⁰C por 5horas e 670⁰C por 2horas (passo= 0.033 tempo= 1s).

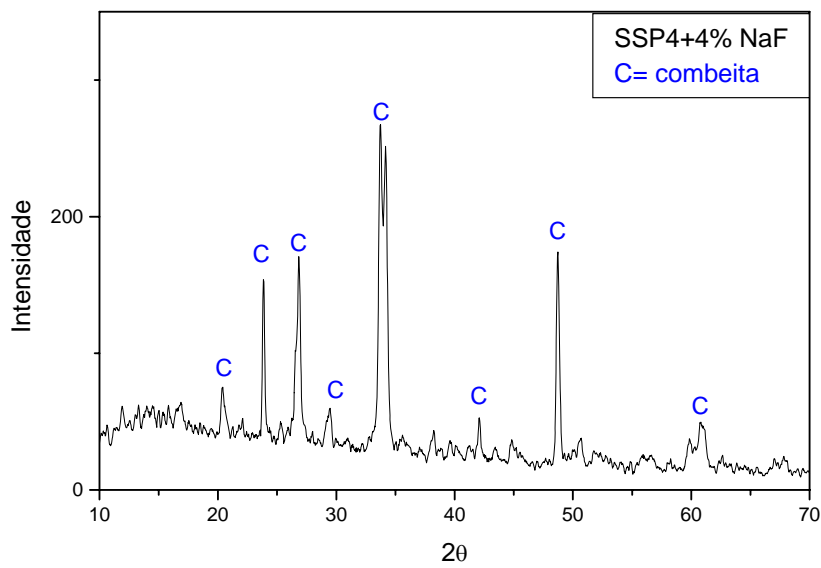


Figura 4.33 Difratoograma de Raios-X da amostra SSP4+4%NaF tratada a 550⁰C por 5horas e 670⁰C por 2horas (passo= 0.033 tempo= 1s).

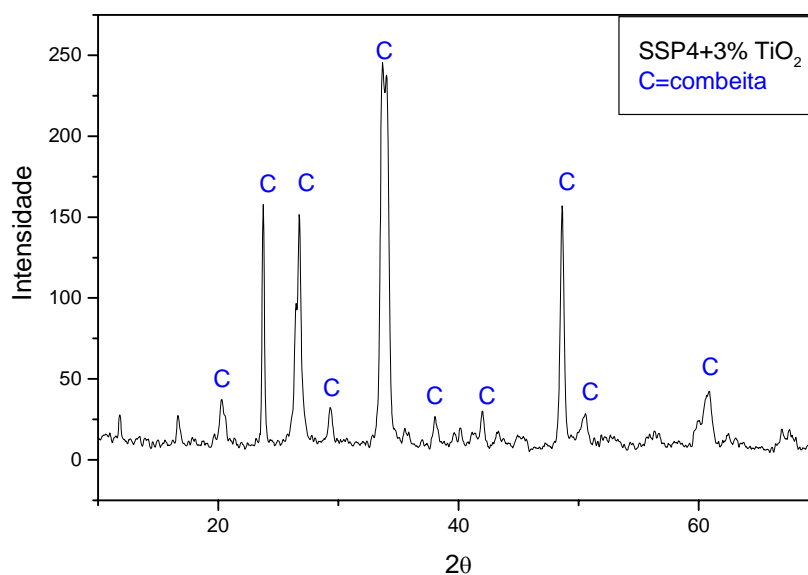


Figura 4.34 Difratoograma de Raios-X da amostra SSP4+3%TiO₂ tratada a 550°C por 5 horas e 670°C por 2 horas (passo= 0.033 tempo= 1s).

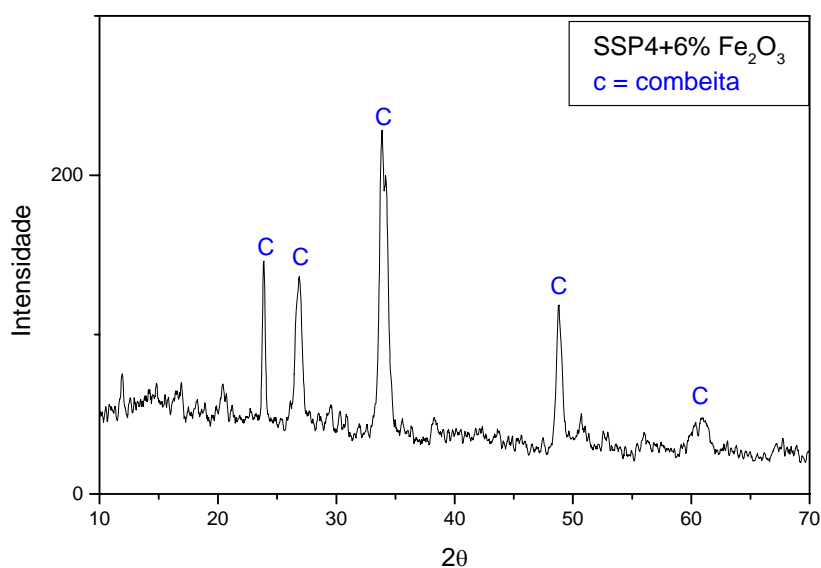


Figura 4.35 Difratoograma de Raios-X da amostra SSP4+6%Fe₂O₃ tratada a 550°C por 5 horas e 670°C por 2 horas. (passo= 0.033 tempo= 1s).

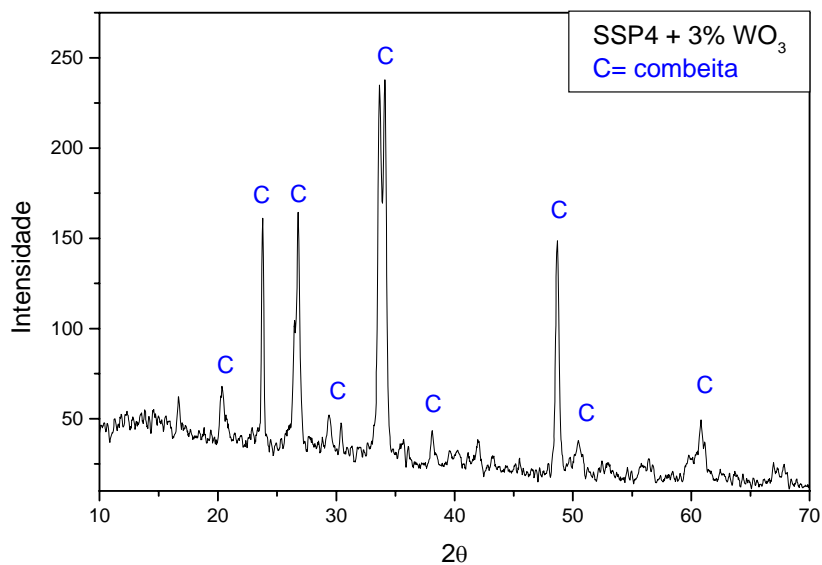


Figura 4.36 Difratoograma de Raios-X da amostra SSP4+3%WO₃ tratada a 550⁰C por 5horas e 670⁰C por 2horas (passo= 0.033 tempo= 1s).

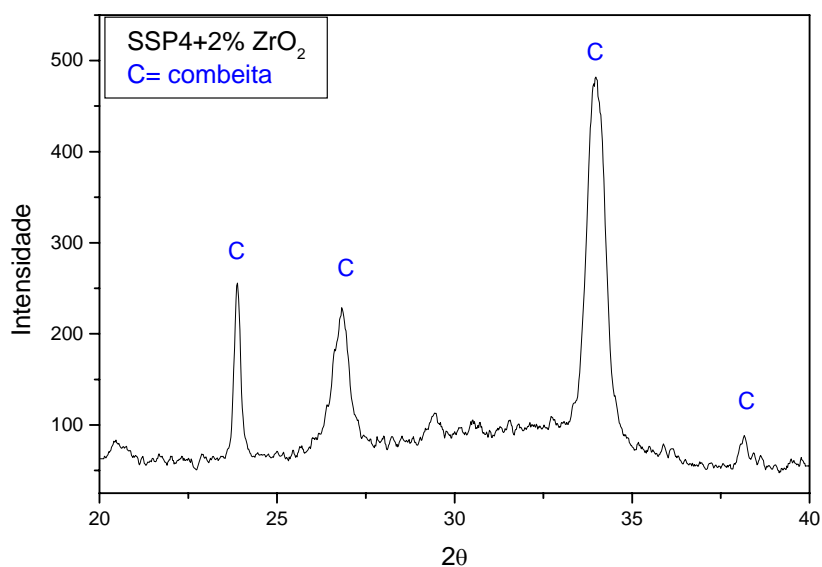


Figura 4.37 Difratoograma de Raios-X da amostra SSP4+2%ZrO₂ tratada a 550⁰C por 5horas e 670⁰C por 2horas (passo= 0.02 tempo= 3s).

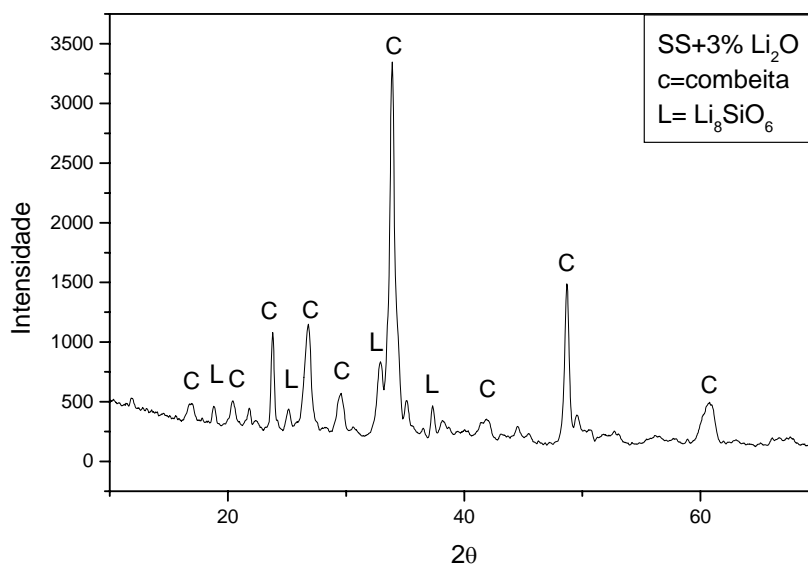


Figura 4.38 Difratoograma de Raios-X da amostra SS+3%Li₂O tratada a 550^oC por 5horas e 670^oC por 2horas (passo= 0.033 tempo= 1s).

A seguir serão discutidos os itens 4.3.1, 4.3.2 e 4.3.3 nos quais foram apresentados os resultados da adição de agentes de nucleação objetivando a obtenção de uma nano vitro-ceramica.

Com o intuito de avaliar a eficiência dos agentes de nucleação utilizados foram avaliadas amostras com diferentes áreas superficiais pela técnica de DSC. O aumento da área superficial não afeta fortemente a temperatura de transição vítrea, no entanto, caso o mecanismo de nucleação superficial seja o predominante, o aumento da área superficial acarreta um deslocamento do pico de cristalização para temperaturas mais baixas. As temperaturas do pico exotérmico de cristalização para vidros com diferentes agentes de nucleação para pós de granulometria fina e grossa foram apresentados na Tabela 4.3 onde os valores de ΔT são as diferença entre as temperaturas de pico entre as duas faixas de granulometria utilizadas.

Como pode se observar na Tabela 4.3 nenhum dos aditivos utilizados apresentou uma diminuição acentuada do valor de ΔT , o que seria um indicativo de aumento da taxa de nucleação volumétrica e portanto a eficiência do componente como agente de nucleação.

Na tentativa de estabelecer uma relação mais direta entre as variações de ΔT observadas na Tabela 4.3 e as taxas de nucleação volumétrica, as composições SS, SSP4+2%Li₂O, SSP4, SSP4+3%TiO₂ e SSP4+6%Fe₂O₃ tiveram as suas taxas de nucleação volumétricas medidas pelas técnicas convencionais de microscopia ótica. Os resultados foram apresentados nas Figuras 4.26 e 4.27.

O vidro SS com ΔT igual a 4 tem taxa de nucleação volumétrica máxima I_{\max} igual a $1,61 \times 10^{13}$ cristais/m³s, que é o mais alto valor encontrado para todas as composições estudadas neste trabalho.

A composição SSP4+2%Li₂O que apresentou valor de ΔT igual 33 apresentou I_{\max} igual a $1,95 \times 10^{11}$ cristais/m³s, portanto, mais alta que do SSP4 que tem I_{\max} igual a $5,73 \times 10^{10}$ cristais/m³s

Já as composições SSP4+3%TiO₂ e SSP4+6%Fe₂O₃ apesar de apresentaram ΔT iguais a 45 e 48, respectivamente, apresentaram valores de I_{\max} iguais a $1,66 \times 10^{10}$ e $1,33 \times 10^{10}$ cristais/m³s respectivamente, portanto ligeiramente inferiores ao da taxa de nucleação do vidro SSP4 sem aditivos.

Como a técnica de DSC é sugerida como um ensaio preliminar para a seleção de um agente de nucleação, mesmo não estabelecendo uma relação direta para aumento da taxa de nucleação volumétrica, ela se mostrou extremamente eficaz, pois apontou o único aditivo (2%Li₂O) que provou um ligeiro aumento da taxa de nucleação do vidro SSP4., ou seja, se trata de uma técnica extremamente rápida quando comparada as medidas feitas por microscopia ótica e utiliza apenas uma quantidade muito pequena de amostras, os resultados apontam para o fato da técnica ser excepcionalmente boa no que se refere ao estudo de adição de agentes de nucleação. Sabendo que não existe uma teoria que possa ter aplicação direta para determinar o melhor agente de nucleação para todos os sistemas vítreos e, portanto a busca por agentes de nucleação pode requerer a análise de diversas composições, a análise de DSC utilizada neste trabalho é altamente recomendável para este tipo de estudo.

Sabe-se que um agente de nucleação pode atuar de vários modos. Ele pode aumentar a taxa de nucleação através do aumento de ΔG , redução em σ

ou pelo aumento na taxa de difusão (redução de ΔG_D) como já discutido. Em adição a estes fatores, também existe a possibilidade do agente iniciar nucleação heterogênea, através da sua precipitação ou combinação com outros componentes do vidro. Utilizando os dados de DSC obtidos, foi possível avaliar a natureza da nucleação: homogênea ou heterogênea.

Weiberg e Zanatto [9] coletaram dados da literatura e reportaram algumas tendências observadas no comportamento de nucleação de uma série de vidros. Observaram que os vidros que apresentam temperatura de transição vítrea reduzida, $T_g/T_m < 0,6$ e temperatura de máxima taxa de nucleação (T_{max}) muito próxima a T_g nucleiam homogênea. Os autores então construíram um gráfico de T_g/T_m em função de T_{max}/T_m e neste gráfico estabeleceram duas regiões separadas por uma reta de inclinação igual a um, vidros que nucleiam homogênea estariam na região acima desta linha e vidros que nucleiam heterogênea na região abaixo da linha. Construindo um gráfico deste tipo com os dados experimentais obtidos por DSC podemos observar que todos os pontos experimentais caem na região dos vidros que nucleiam homogênea, portanto este teste comprova que nenhum dos aditivos utilizados atuou como agente de nucleação heterogênea. A Figura.4.39. mostra os resultados discutidos.

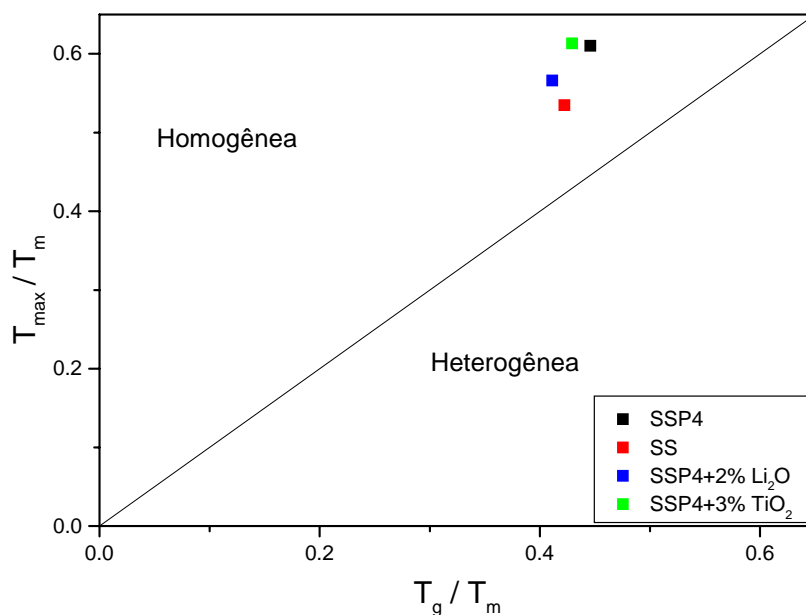


Figura 4.39 Valores calculados a partir de dados experimentais de DSC da temperatura reduzida de taxa de nucleação máxima versus intervalo de temperatura de transição vítrea reduzida.

Considerando que a adição de Li₂O ao vidro SSP4 aumentou a taxa de nucleação do mesmo, a partir dos dados da Figura.4.39 pode-se concluir que o Li₂O deve atuar como agente de nucleação homogênea, portanto esse efeito deve estar relacionado a ΔG , ΔG_D ou σ . Dados da literatura mostram que a adição de Li₂O [69] no sistema soda-lime-silica reduz o termo σ o que é coerente com os dados aqui obtidos. Existe ainda a possibilidade de redução da viscosidade do vidro, no entanto não foram realizadas medidas de viscosidade para o mesmo.

Os demais componentes adicionados ao vidro não funcionaram como agentes de nucleação, ao contrário, na maioria atuaram como inibidores da taxa de nucleação. Por exemplo, na composição com 20% em peso de TiO₂ foi possível verificar o aparecimento de cristais no volume para diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmico. Em geral a eficiência do TiO₂, o agente de nucleação mais utilizado, está associada a sua baixa solubilidade em baixas temperaturas. Uma possível explicação para sua ineficácia neste sistema é o fato do TiO₂ ter a sua solubilidade aumentada em composições alcalinas [70],

Considerando a composição do biovidro observamos que o vidro utilizado é bastante alcalino e portanto a solubilidade do Ti_2O é aumentada.

A adição de zirconia também reduz a taxa de nucleação o que deve estar relacionado ao aumento da viscosidade do vidro quando este elemento é adicionado.

Um dos poucos estudos quantitativos sobre nucleação homogênea e heterogênea para a mesma composição foi realizada por Gonzalez-Olivier [71, 72] para o vidro $Na_2O_2CaO_3SiO_2$, que estudou, a influência do teor de Na_2O , CaO e SiO_2 e adição de partículas metálicas e não metálicas, na taxa de nucleação e viscosidade do vidro. As regras de atuação dos componentes não metálicos normalmente utilizados como agentes de nucleação são ainda obscuras, e sua ação é específica para cada sistema. Mesmo com a diferença dos teores do SiO_2 , Na_2O e CaO entre a composição estudada por Olivier e as estudadas neste trabalho, o comportamento do TiO_2 , ZrO_2 e P_2O_5 foi o mesmo observado pelo autor, ou seja todos eles inibiram a nucleação. Segundo Olivier, o NaF aumenta a taxa de nucleação. Como nossos dados mostraram que a adição de NaF ao SSP4 não provocou aumento da taxa de nucleação o vidro SS foi preparado com adição de NaF nas mesmas proporções utilizadas por Olivier, com o intuito de comprovar os valores obtidos por Olivie. O vidro foi chamado 82SS +18NaF.

Os valores de ΔT para esta composição foi de 27, o que aponta para uma redução na taxa de nucleação volumétrica já que o vidro SS tem ΔT igual a 5. Medidas de taxa de nucleação realizadas pelo método convencional de microscopia ótica mostraram que a adição de NaF realmente reduz a taxa de nucleação em quase duas ordens de magnitude, assim como reduz em aproximadamente 50^0C a temperatura de máxima taxa de nucleação. Medidas de velocidade de crescimento dos cristais podem ser utilizadas como um dado indireto da variação da viscosidade. Os resultados obtidos nesse trabalho mostram um aumento na velocidade de crescimento com a adição de NaF, o que concorda com os dados de Oliver. A Figura.4.40 mostra os dados experimentais obtidos para taxa de nucleação das composições SS e 88SS+18NaF comparada com os dados obtidos por Olivier para o N2C3S e o

88N2C3S+18NaF. Na Figura.4.41 os dados de velocidade de crescimento para as quatro composições também são comparados.

O aumento da velocidade de crescimento dos cristais , com a adição de NaF deve certamente estar associada a uma diminuição na viscosidade do vidro. Quanto a redução na taxa de nucleação, sabe-se da teoria Clássica de Nucleação [73] , que está não é tão fortemente afetada pela viscosidade como o crescimento. Pois a nucleação depende fortemente da energia interfacial(σ^3) e portanto a adição de NaF estaria certamente provocando um aumento da energia interfacial.

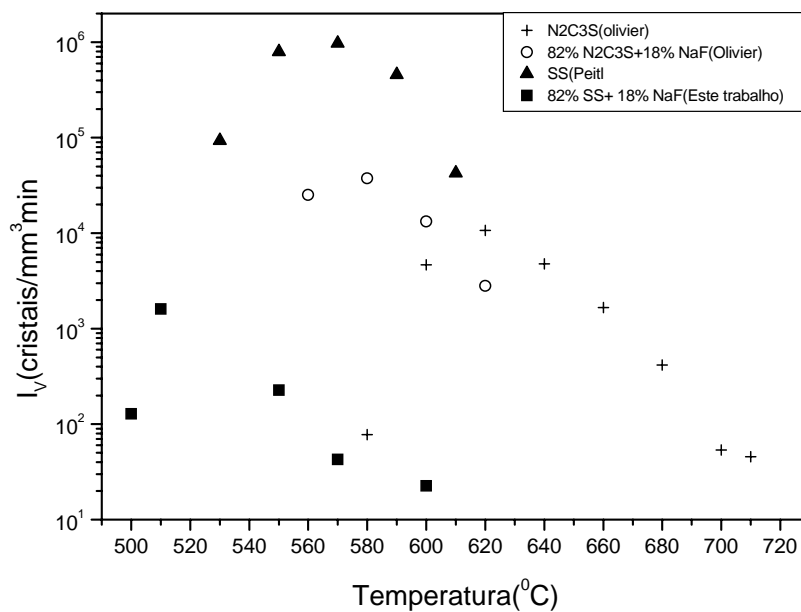


Figura 4.40 Dados experimentais para taxa de nucleação volumétrica dos vidros SS e 82SS+18NaF comparados com os dados de literatura das composições N2C3S e 82N2C3S+NaF obtidos por Olivier.

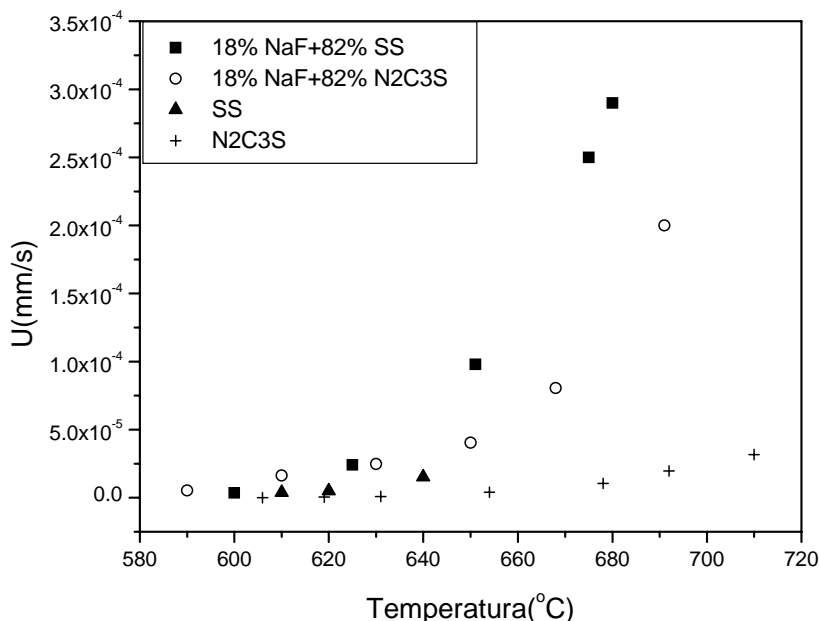


Figura 4.41 Velocidade de crescimento para as composições SS e 82SS+18NaF comparado com os dados obtidos por Olivier para as composições N2C3S e 82 N2C3S+18NaF.

Quanto às fases cristalinas, observamos claramente na Figura 4.24, que mostra a curva de DSC para o vidro SSP4 com e sem aditivos, o aparecimento de dois picos de fusão mas apenas um pico de cristalização. Uma amostra do vidro submetida a tratamento térmico duplo de 550⁰C por 5 horas para nucleação e 670⁰C por 2 horas para crescimento foi submetida a um ensaio de difração de raios-X. O resultado apresentado na Figura.4.31 mostra a presença de uma única fase identificada como a fase combeita ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$), que está em acordo com o diagrama de fase do sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$. Contudo Peit [35] identificou a formação de apatita em amostras tratadas por tempos muito longos e em temperaturas mais altas. Isso poderia explicar a presença dos dois picos na curva de DSC: a fase se formaria somente em temperaturas mais altas que as usadas no tratamento térmico utilizado na preparação da amostra para o ensaio de DRX. As composições com adição de agentes de nucleação também foram avaliadas por difração de raios-X (Figuras 4.32 a 4.38), nos quais podemos observar sempre o aparecimento da mesma fase. Somente o

vidro SS com adição de Li_2O (Figura 4.38) apresentou a presença de uma nova fase de silicato de lítio identificada como Li_8SiO_6 .

Como não foram encontrados aditivos que aumentaram efetivamente a taxa de nucleação, decidimos estudar a possibilidade de obter este aumento através do aumento da concentração de OH^- , os resultados são apresentados e discutidos nos itens 4.3.4, 4.3.5, 4.3.6.

4.3.4 INFRAVERMELHO PARA AMOSTRA COM DIFERENTES TEORES DE OH^-

Como descrito na seção 2.6, o teor de OH^- dos vidros tem forte influência sobre a taxa de nucleação, uma vez que altera substancialmente a viscosidade e possivelmente a tensão interfacial núcleo/vidro. Os vidros obtidos com diferentes matérias-primas (sílica e ácido silícico) e os obtidos sob diferentes atmosferas de fusão (vácuo, ambiente e atmosfera úmida) foram submetidos a um ensaio de espectroscopia de infravermelho para avaliar o teor de OH^- .

Os espectros de infravermelho obtidos são apresentados nas Figuras 4.42 e 4.43.

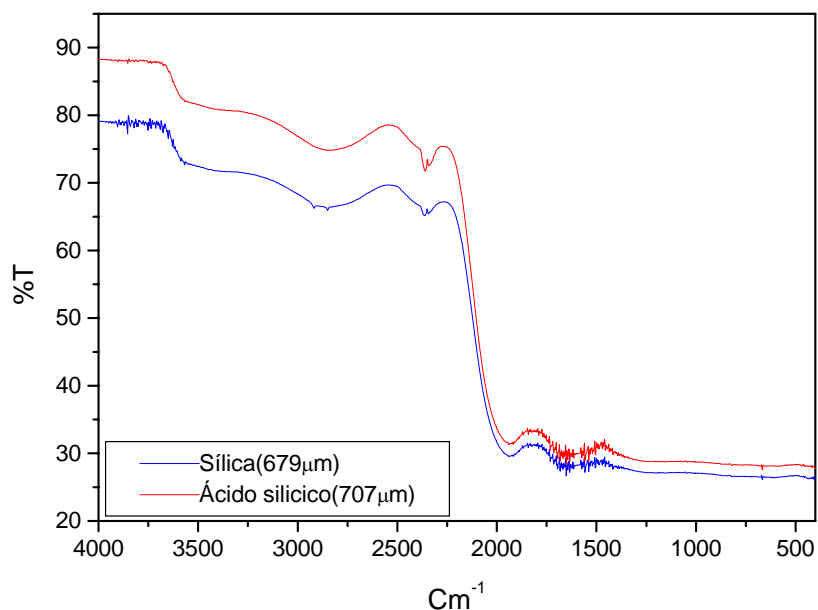


Figura 4.42 Espectro de infravermelho por transmissão para o vidro SS obtido utilizando sílica e ácido silícico.

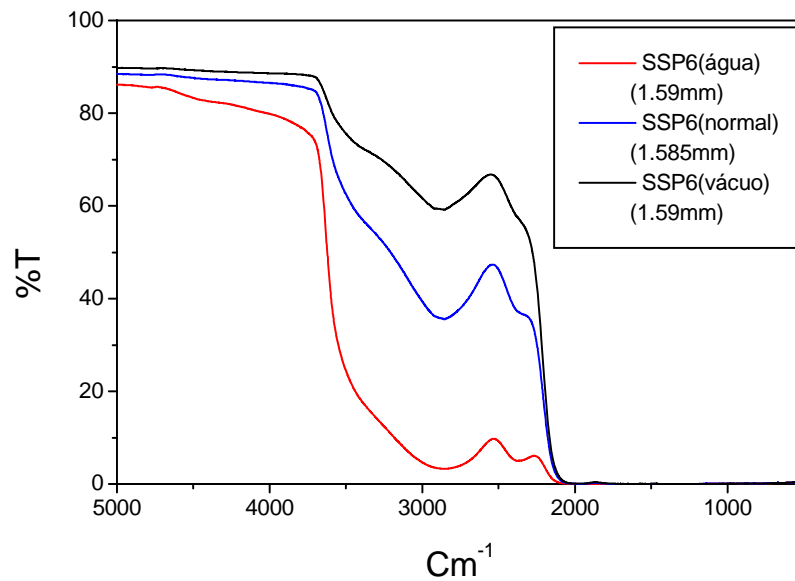


Figura 4.43 Espectro de infravermelho por transmissão para os três vidros SSP6 obtidos utilizando diferentes atmosferas no forno de fusão.

Utilizando a lei de Beer-Lambert foi possível calcular a quantidade relativa de OH⁻ em cada uma das amostras:

$$E_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} c d$$

$$\alpha = \varepsilon c_{\text{OH}}$$

$$\alpha_{\lambda} = E_{\lambda} / d = \lg (I_0 / I_{\lambda}) / d$$

α = coeficiente de absorção

E = extinção

I_0 = transmissão na região onde não há absorção

I_{λ} = transmissão da banda OH em λ (2850 cm⁻¹)

d = espessura da amostra

c_{OH} = concentração de OH

ε = coeficiente de extinção

$$C_{\text{OH}}(\text{sílica}) = 0.9 C_{\text{OH}}(\text{ácido silícico})$$

$$C_{\text{OH}}(\text{água}) = 3.58 C_{\text{OH}}(\text{Normal})$$

$$C_{\text{OH}}(\text{Vácuo}) = 0,45 C_{\text{OH}}(\text{Normal})$$

4.3.5 RESULTADOS DE DSC PARA VIDROS COM DIFERENTES TEORES DE OH⁻

A técnica de DSC também foi utilizada, como ensaio preliminar para verificar a existência de alguma alteração quanto à cristalização destas amostras. Os ensaios foram realizados em amostras de granulometria grossa ($175\mu\text{m} < n < 300\mu\text{m}$), utilizando uma taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mantendo constante a massa de 20mg. Os resultados são apresentados na Figura 4.44.

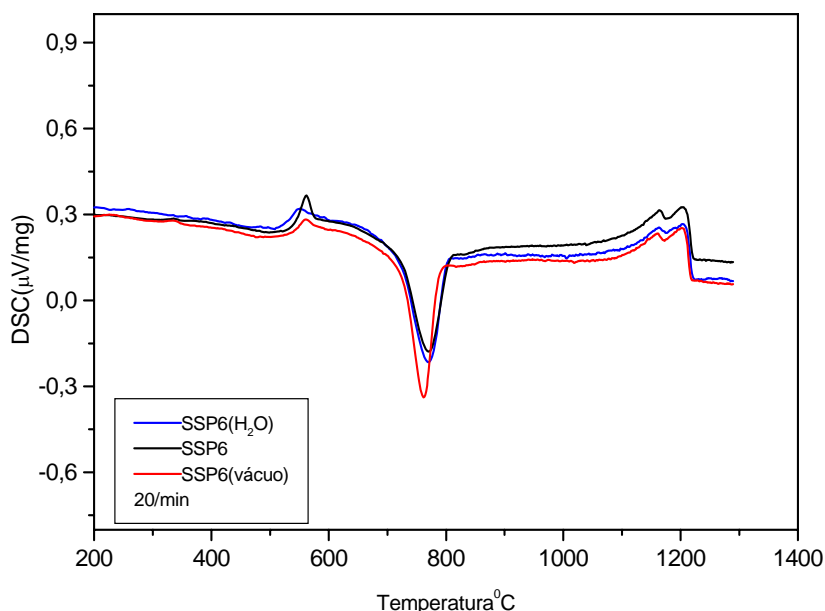


Figura 4.44 Curvas de DSC do vidro SSP6 com diferentes teores de OH⁻.

4.3.6 MICROSCOPIA ÓTICA DOS VIDROS SSP6 COM DIFERENTES TEORES DE OH⁻

Os três vidros foram sujeitos a tratamentos térmicos para nucleação e crescimento dos cristais. As Figuras 4.45 e 4.46 apresentam as micrografias óticas do vidro SSP6 fundido em atmosfera úmida e a vácuo respectivamente, onde pode-se notar a falta de homogeneidade dos vidros fundidos a vácuo e em atmosfera úmida, mostrando regiões com grande concentração de cristais e outras sem nenhum cristal. A Figura 4.47 mostra a diferença do tamanho de cristais nos vidros fundidos sob diferentes condições.

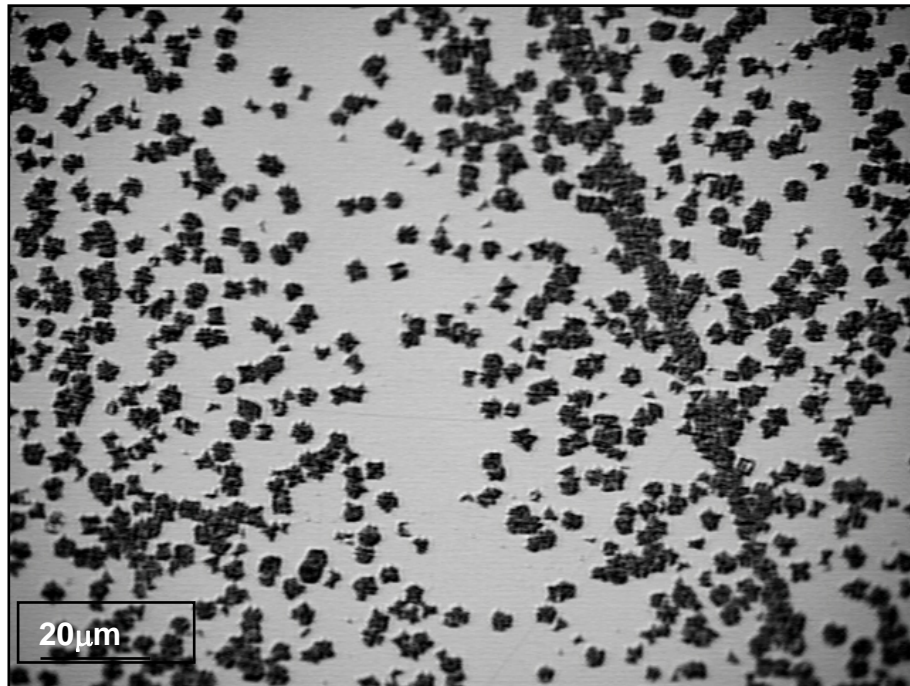


Figura 4.45 Micrografia ótica de reflexão do vidro SSP6 fundido em atmosfera úmida, tratado termicamente em 695⁰ C por 40 minutos.

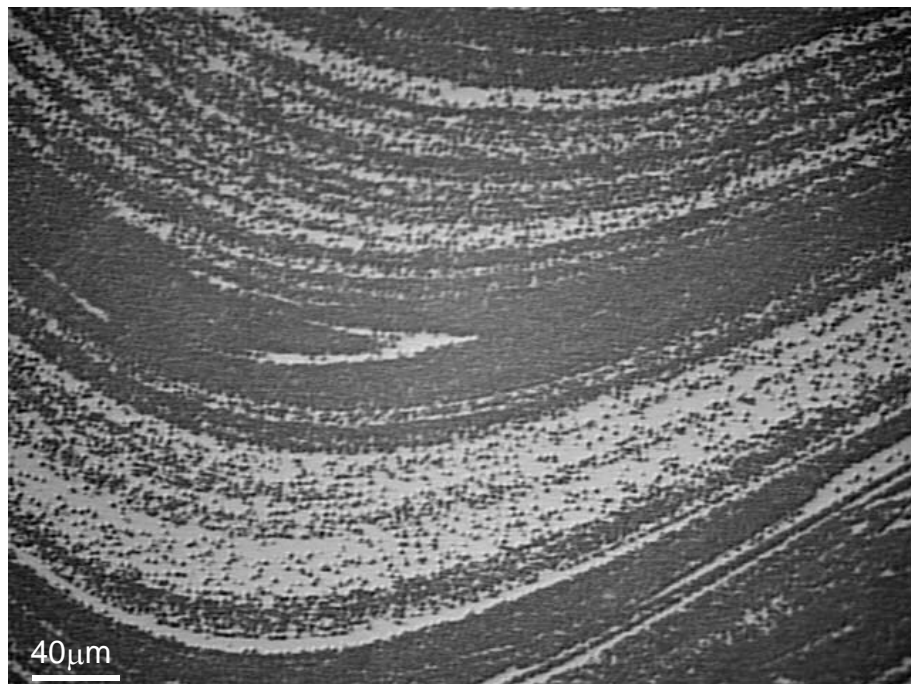


Figura 4.46 Micrografia ótica de reflexão do vidro SSP6 fundido a vácuo, tratado termicamente em 695⁰ C por 40 minutos.

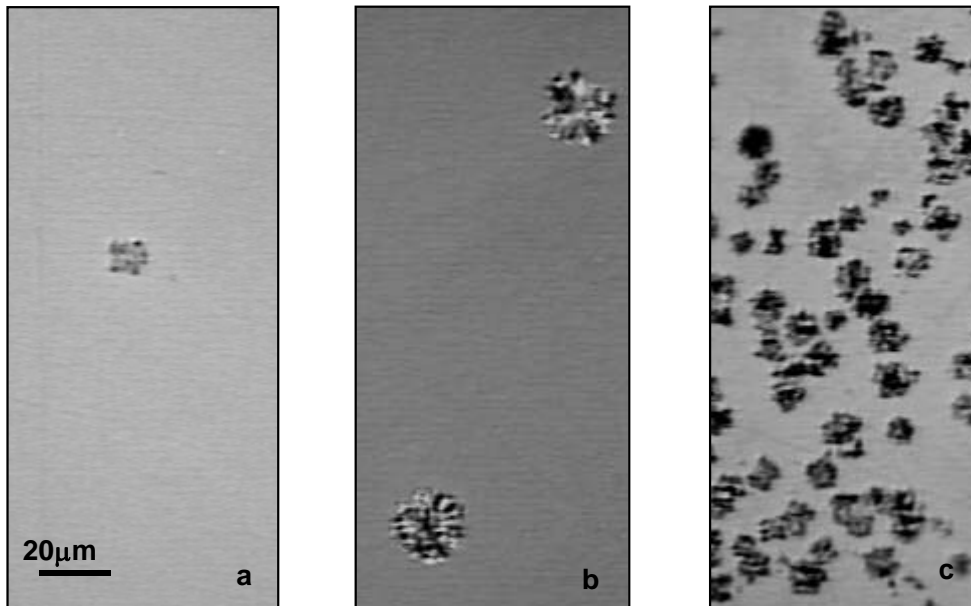


Figura 4.47 Micrografias óticas mostrando os cristais no vidro SSP6 após tratamento térmico em 570⁰C por 3h 45minutos e 695⁰C por 20minutos, a (normal) ,b (atmosfera úmida) e c (vácuo).

4.3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO VIDRO SSP6 FUNDIDO À VÁCUO

Apesar do vidro preparado a vácuo conter a menor quantidade de OH⁻, durante tratamento térmico ele apresentou taxa de nucleação mais alta do que o vidro fundido em condições normais.

Uma possível explicação para este fenômeno seria o fato da taxa de resfriamento utilizada na produção do vidro a vácuo não ter sido suficientemente alta para evitar o aparecimento de cristais durante o resfriamento, pois, por limitação do forno, o vidro era vertido dentro de um molde de grafite situado no interior do forno através de centrifugação. A primeira tentativa, de detecção de cristais foi feita por difração de raios-X. O difratograma apresenta um pequeno indício de cristais no vidro. Portanto, se houve a formação de cristais no resfriamento a fração foi bastante baixa; para confirmar esta hipótese foram preparadas amostras para microscopia eletrônica de transmissão, como descrito na seção 3.4.5.

Os resultados são apresentados nas figuras 4.48, 4.49 e 4.50.

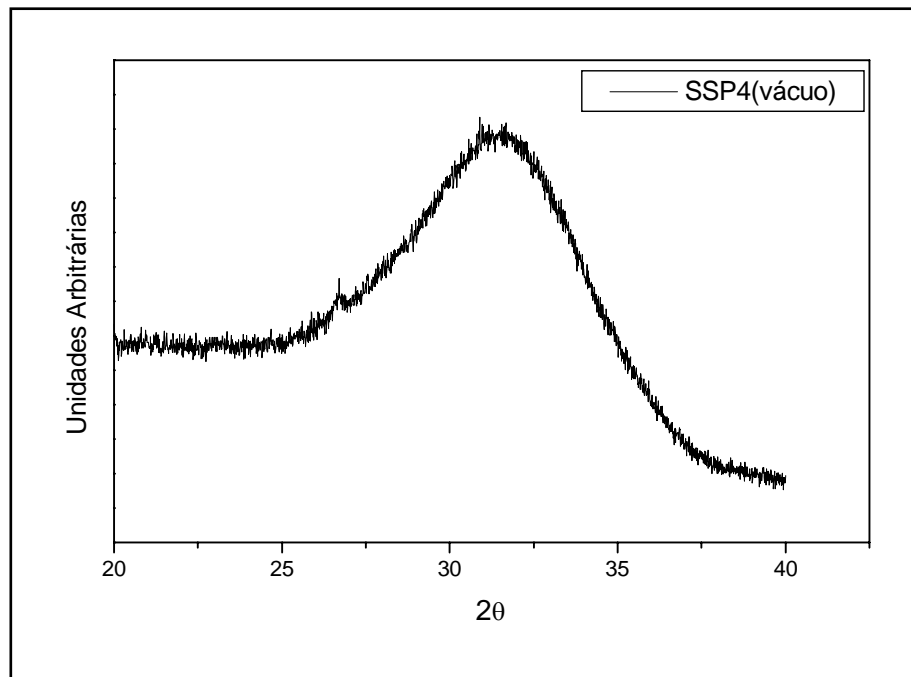


Figura 4.48 Difração de Raios-x do vidro SSP6 fundido a Vácuo (passo=0.01 tempo=15s).

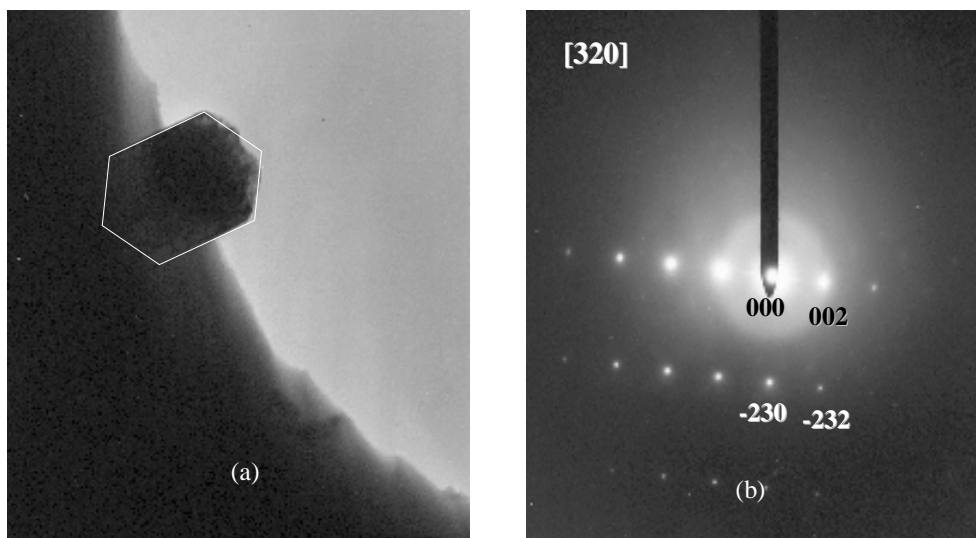


Figura 4.49 Micrografia eletrônica mostrando um cristal de Combeita (a) e o correspondente padrão de difração de elétrons (b) Indexado como combeita trigonal

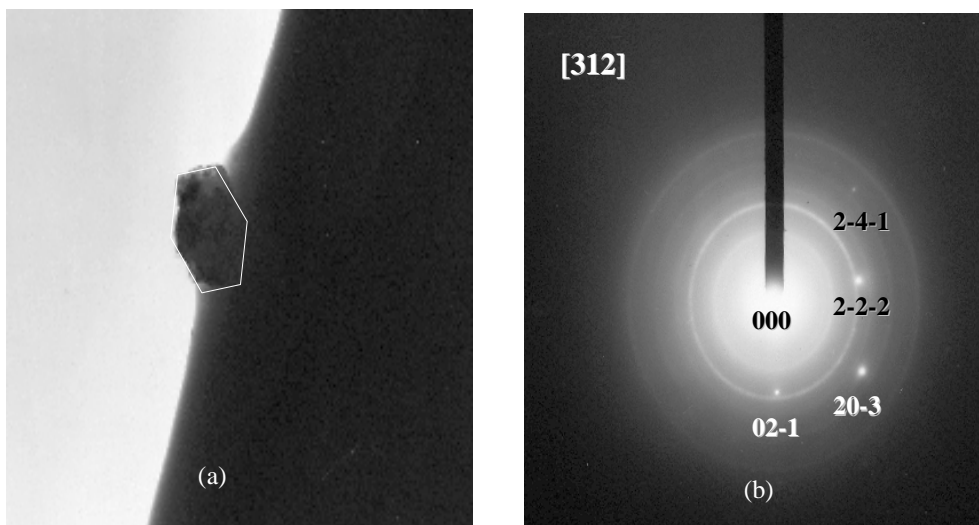


Figura 4.50 Micrografia eletrônica de transmissão do vidro SSP6 fundido a vácuo (a) cristal de Combeita (a) e (b) padrão de difração de elétrons da fase cristalina Indexada como combeita trigonal

As micrografias apresentadas nas Figuras 4.49 e 4.50 mostram dois cristais distintos encontrados na mesma amostra, e identificados como a mesma fase cristalina.

4.3.8 ESPECTROSCOPIA NO VISÍVEL

Os vidros para estudos do teor de OH^- foram preparados no Instituto Otto-Shott em Jena, Alemanha, com matérias-primas diferentes das utilizadas nos demais vidros. Após a fusão do vidro observou-se uma coloração amarela, provavelmente devido à contaminação de Fe_2O_3 presente na sílica como impureza. Uma parte desse vidro foi refundida em um forno a vácuo e o vidro obtido não apresentou coloração. Para verificar o que ocasionou esta diferença de cor, a técnica de espectroscopia de luz visível foi utilizada e os espectros obtidos são apresentados na Figura 4.51.

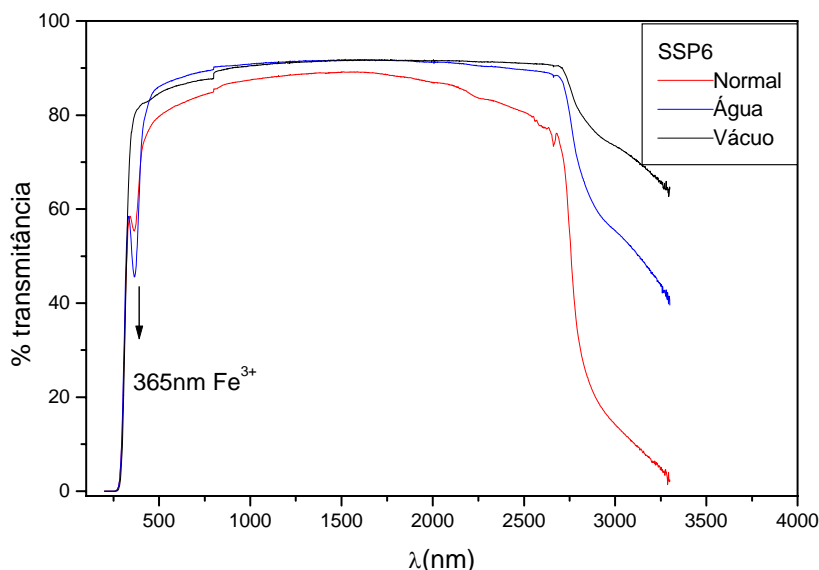


Figura 4.51 Espectro de absorção óptica para os três vidros fundidos sob diferentes condições de fusão.

Nos itens de 4.3.1 a 4.3.8 foram apresentados os resultados dos estudos que objetivavam aumentar a taxa de nucleação através do aumento da concentração de OH^- , estes serão os itens discutidos a seguir.

Um agente de nucleação, particularmente efetivo, na maioria dos vidros é a água, que está presente em pequenas quantidades, tipicamente 0.01 a 0.03 % em peso de H_2O em vidros comerciais. É bem estabelecido que pequenas concentrações de água aumentam a taxa de nucleação e crescimento de cristais devido à redução da viscosidade do vidro. Na prática a concentração de água pode ser alterada a partir das matérias primas utilizadas, assim como das condições de fusão.

A primeira tentativa no sentido de aumento o teor de água no vidro, neste trabalho, foi através da matéria prima. A Figura 4.42 mostra os ensaios de infravermelho para um vidro de composição SS obtido com sílica e outro a partir de ácido silícico. Utilizando os espectros obtidos para os dois vidros calculamos a concentração relativa de OH^- obtendo o resultado de $C_{\text{OH}}(\text{sílica}) = 0.9 C_{\text{OH}}(\text{ácido silícico})$. Portanto a utilização de ácido silícico não foi efetiva na alteração do teor de OH^- . Uma segunda tentativa foi variar as condições de fusão. Os espectros de infravermelho dos vidros obtidos então a partir da fusão

em atmosfera a vácuo, ambiente e normal foram apresentados na Figura 4.43. Os valores calculados da concentração relativa de OH^- para os três vidros foram $C_{\text{OH}}(\text{água}) = 3.58 C_{\text{OH}}(\text{Normal})$ e $C_{\text{OH}}(\text{Vácuo}) = 0,45 C_{\text{OH}}(\text{Normal})$. Esses resultados mostram que os métodos de fusão utilizados foram eficientes para produzir vidros com diferentes quantidades de água.

No entanto, ao contrário do que era esperado, após tratamento térmico, o vidro com menor quantidade de água (fundido em atmosfera a vácuo) apresentou maior densidade de cristais. Avaliando as curvas de DSC, apresentada na Figura 4.44, dos três vidros observa-se que a curva do vidro fundido a vácuo tem seu pico de cristalização mais fino e em temperatura mais baixa que os dois outros vidros, o que também é indício de maior nucleação neste vidro.

Se as análises de espectroscopia de infravermelho mostram que este vidro tem metade da quantidade de água em relação o vidro normal e oito vezes menos que o vidro fundido sob atmosfera úmida, pode-se concluir, mesmo sem as curvas de viscosidade, que o vidro fundido em atmosfera úmida deve ter menor viscosidade, fato comprovado na Figura 4.43. Observou-se a partir desta, que o tamanho dos cristais ($\sim 10\mu\text{m}$) no vidro fundido a vácuo, após tratamento térmico de 570°C por 3h 45minutos e 695°C por 20minutos, é praticamente o mesmo que no vidro fundido sob atmosfera normal tratado nas mesmas condições. Porém no vidro fundido em atmosfera úmida os cristais têm praticamente o dobro do tamanho ($\sim 19\mu\text{m}$) o que é coerente com a diminuição da viscosidade provocada pela incorporação de OH^- .

A seguir discutiremos algumas observações que poderão esclarecer o fato de vidro fundido a vácuo apresentar taxa de nucleação mais alta em relação aos fundidos em ambiente e a vácuo:

i) o vidro fundido a vácuo foi obtido a partir de uma parte do vidro fundido em atmosfera ambiente. Como este foi fundido a vácuo pode ter ocorrido perda de alguns componentes durante a fusão, como de P_2O_5 , por exemplo. Sabe-se que P_2O_5 é um inibidor da cristalização de vidros do sistema estudado.

Portanto, se o vidro fundido a vácuo apresentar menor teor de P_2O_5 deve ter taxa de nucleação maior em relação aos outros.

ii) outro fator importante a ser considerado é a taxa de resfriamento para obtenção do vidro após a fusão, isto é, uma possível explicação seria a nucleação de cristais durante o resfriamento, pois o vidro fundido a vácuo foi vertido dentro do forno, por centrifugação, e por isto apresentou uma taxa de resfriamento menor que a conseguida na fusão dos dois outros vidros. Para testar esta hipótese o vidro foi submetido a um ensaio de difração de raios-X. O difratograma apresentou um pequeno indício de cristais no vidro, mas para confirmar a presença de cristais no volume do vidro, formados no resfriamento, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, que é uma ferramenta muito eficaz nos estudos de estágios iniciais de nucleação.

As micrografias eletrônicas (Figuras 4.49 e 4.50) comprovaram a hipótese da nucleação durante o resfriamento e os cristais os cristais identificados por difração de elétrons, como combeita ($Na_2Ca_2Si_3O_9$).

iii) o vidro fundido em atmosfera ambiente apresentou coloração amarela intensa, o fundido em atmosfera úmida apresentou coloração amarela menos intensa e o fundido em atmosfera a vácuo mostrou-se incolor. A coloração amarela pode ser explicada pela presença de ferro na sílica. Esse elemento imprime ao vidro uma coloração esverdeada com tonalidades que vão do azul ao amarelo. A origem desta coloração se encontra nos espectro de absorção dos íons férrico (Fe^{+3}) e ferroso (Fe^{+2}). O primeiro absorve fortemente na zona entre o violeta e o verde e também no vermelho, por isto sua presença no vidro imprime ao mesmo uma coloração amarela. Os íons ferrosos, por sua vez absorvem desde o verde até o vermelho, o que dá ao vidro uma coloração azul. Em geral existe a presença dos dois íons e a cor resultante será verde com uma tonalidade amarela ou azul segundo a predominância de um ou outro íon.

No entanto, após a fusão a vácuo o vidro obtido apresentou-se incolor, ou seja, sem a cor amarela intensa observada no vidro que serviu como matéria-prima. A técnica utilizada pra entender este fenômeno foi a

espectroscopia no visível. Nos espectros apresentados na Figura 4.51 é possível observar claramente uma banda de absorção em 365nm para os vidros fundidos sob atmosfera normal e em atmosfera úmida, no entanto esta banda não está presente no vidro fundido a vácuo.

A banda em 365nm, associada à presença de Fe^{+3} , explica a cor amarelada observado nos vidros [74]. Considerando que o teor de Fe^{+3} é aumentado em vidros alcalinos, a forte presença destes íons no vidro estudado é coerente pois este apresenta um alto teor de cálcio e sódio.

Uma aparente incoerência é o fato da banda de Fe^{+3} não aparecer no espectro do vidro fundido a vácuo, pois segundo a literatura é impossível obter vidros sem a presença de Fe^{+3} , pois os silicatos contendo FeO são decompostos em altas temperaturas produzindo silicatos com Fe_2O_3 e ferro metálico, que é imediatamente reoxidado. O Fe^{+2} apresenta uma forte banda de absorção na região do infravermelho em 970nm [74], banda esta que não está presente em nenhum dos espectros. Portanto se este íon está presente ele não foi detectado pela técnica. A suposição da conversão de Fe^{+3} em Fe^{+2} é justificada na fusão a vácuo devido ao fato de que a redução do ferro é favorecida pela diminuição da pressão parcial de oxigênio no forno.

Os resultados obtidos pela técnica de absorção óptica levantam uma nova hipótese para entender o aumento da taxa de nucleação muito alta no vidro fundido a vácuo. A ausência dos picos de Fe^{+3} e Fe^{+2} sugere a formação de ferro metálico durante a fusão a vácuo, e portanto estes estariam funcionando como agentes de nucleação.

Na micrografia apresentada na Figura 4.46 observamos que os cristais estão nucleados de maneira heterogênea formando estrias com alta densidade de cristais, que poderiam ter sido formadas pela falta de homogeneização das partículas metálicas de Fé. Infelizmente em nenhuma das micrografias de MET é possível observar um partícula no interior de núcleo que confirmasse esta hipótese. Estudos posteriores devem ser feitos, para entender melhor este fenômeno e tentar controlá-lo já que a fusão a vácuo acabou, surpreendentemente sendo a técnica mais eficiente para o aumento da taxa de nucleação volumétrica do vidro SSP4.

Quando se observa a micrografia (Figura 4.45) do vidro fundido em atmosfera úmida após tratamento térmico, é possível observar que o vidro tratado termicamente é completamente heterogêneo quanto à densidade de cristais. Há regiões de alta densidade permeada por regiões de densidade muito baixa. Na técnica utilizada para aumentar o teor de água no vidro utiliza-se um tubo de platina onde passa vapor de água, e como a viscosidade do vidro é alta não foi possível a distribuição uniforme da “água” no vidro. Na micrografia (Figura 4.45) portanto é possível observar as estrias de alta densidade de cristais que são, certamente as regiões de maior concentração de OH^- . Esta falta de homogeneidade do vidro impossibilitou um estudo quantitativo da influência do teor de OH^- sobre a taxa de nucleação, mas o vidro mostrou-se muito interessante nos estudos de medidas de homogeneidade de vidros.

Com os resultados apresentados anteriormente, concluímos que não seria viável obter uma vitro-cerâmica com boas propriedades mecânicas (superiores as já produzidas), via cristalização volumétrica já que nenhum dos aditivos provocou um aumento considerável (pelo menos duas ordens de magnitude) na taxa de nucleação. No item 4.3 mostramos que para este sistema a técnica de extrusão também não apresentou bons resultados.

Contudo, para produção de uma vitro-cerâmica ainda restava testar a rota via sinterização com cristalização posterior do pó. Técnica que vem sendo bastante utilizada, como por exemplo na produção das bio vitro-cerâmicas baseadas em apatita-wollastonita desenvolvidas por KoKubo [50]. Portanto, no item 4.4 são apresentados e discutidos os resultados encontrados para os testes de sinterização para os vidros SSP6 e SSPF2.

4.4 RESULTADOS DAS MEDIDAS EXPERIMENTAIS E SIMULAÇÃO DA COMPETIÇÃO ENTRE SINTERIZAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO

Nesta seção são apresentados os resultados experimentais sobre a sinterização e os teste do modelo de sinterização com cristalização concorrente descrito no item 3.4.9 para os vidros SSP6, SSPF e SSPF2.

4.4.1 DADOS DE VISCOSIDADE

Os dados de viscosidade para as composições SSP6, SSPF e SSPF2 utilizadas nos estudos de sinterização são apresentados nas figuras 4.52, 4.53 e 4.54

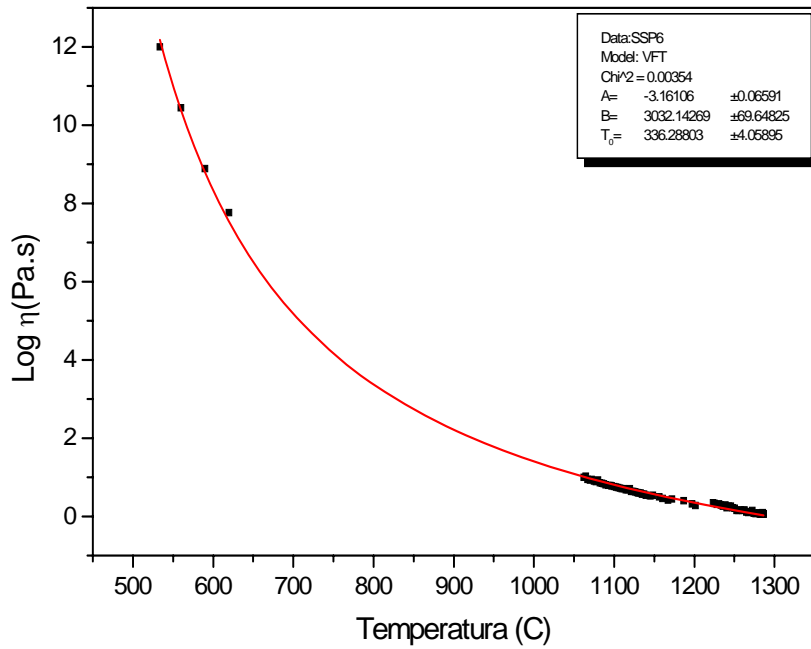


Figura 4.52 Curva de viscosidade para composição SSP6.

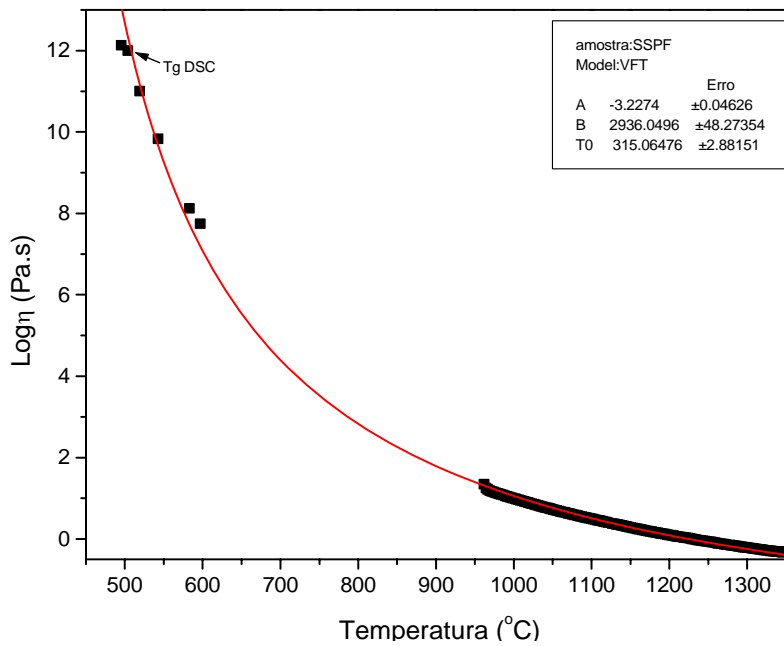


Figura 4.53 Curva de viscosidade para composição SSPF.

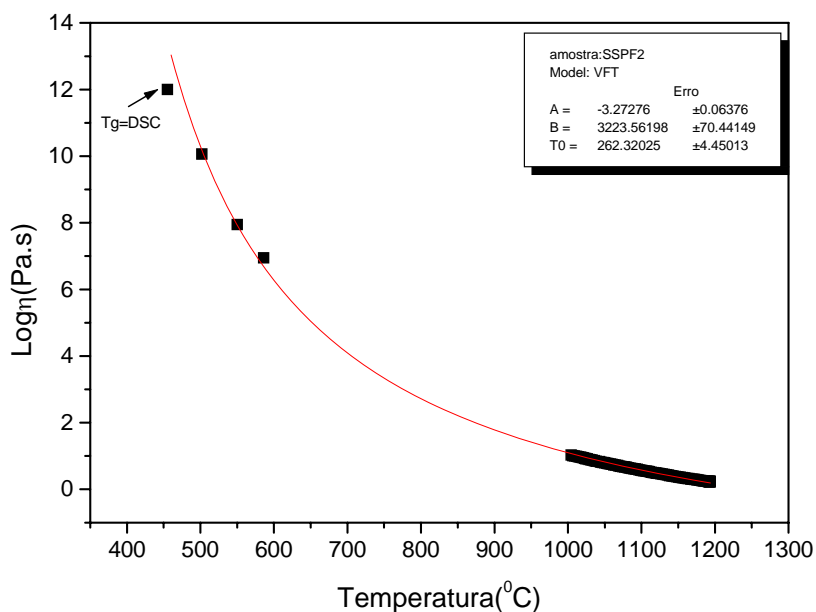


Figura 4.54 Curva de viscosidade para composição SSPF2.

A linha sólida nos gráficos representa a curva de Vogel-Fucher obtida com a combinação dos valores experimentais de viscosidade obtidos para altas e baixas temperaturas. As equações utilizadas para a construção dos gráficos das curvas das figuras 4.52, 4.53 e 4.54 são respectivamente:

$$\log \eta = -3,16 + \frac{3032}{(T - 336,29)} \quad (4.1)$$

$$\log \eta = -3,23 + \frac{2936,05}{(T - 315,06)} \quad (4.2)$$

$$\log \eta = -3,27 + \frac{3223,56}{(T - 262,32)} \quad (4.4)$$

4.4.2 MEDIDAS DO DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS

Como visto na seção 3.4.9, para realizar a simulação é necessário conhecer a distribuição de tamanho das partículas do vidro moído. Os pós utilizados para sinterização foram obtidos por moagem manual em almofariz de ágata, o que produz um pó de morfologia bastante irregular como pode se observar nas figuras 4.55 e 4.56.

O pó foi separado sempre entre duas peneiras, uma de abertura grande e outra de abertura menor.

1ª granulometria: Pós que passavam por peneira de abertura 300 μm e não passavam em abertura de 175 μm .

2ª granulometria: Pós que passavam por peneira de abertura 175 μm e não passavam em abertura de 75 μm .

3ª granulometria: Pós que passavam por peneira de abertura 75 μm e não passavam em abertura de 38 μm .

4ª granulometria: Pós que passavam por peneira de abertura 38 μm e não passavam em abertura de 22 μm .

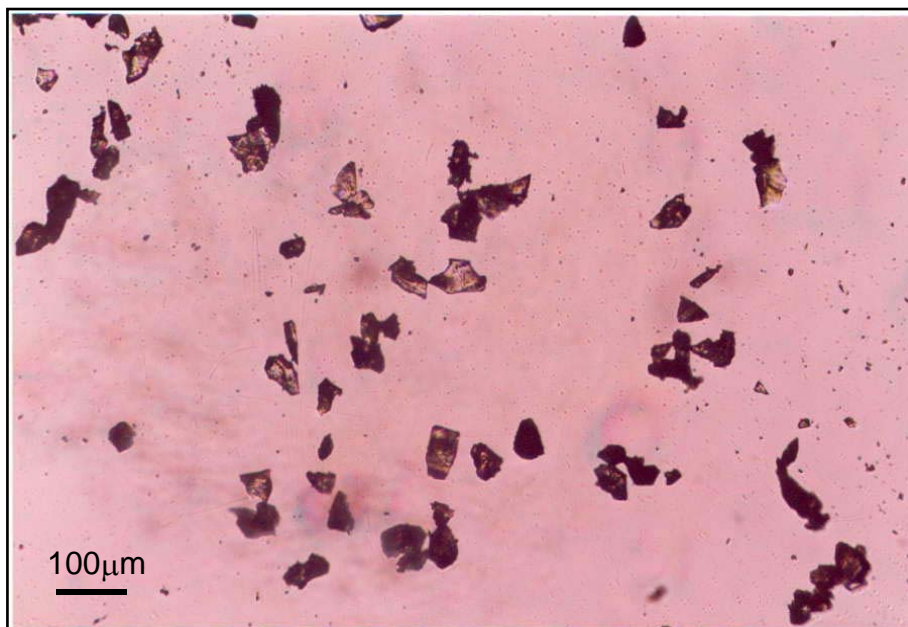


Figura 4.55 Microscopia Ótica do pó de granulometria 4 ($22 < n < 38$).

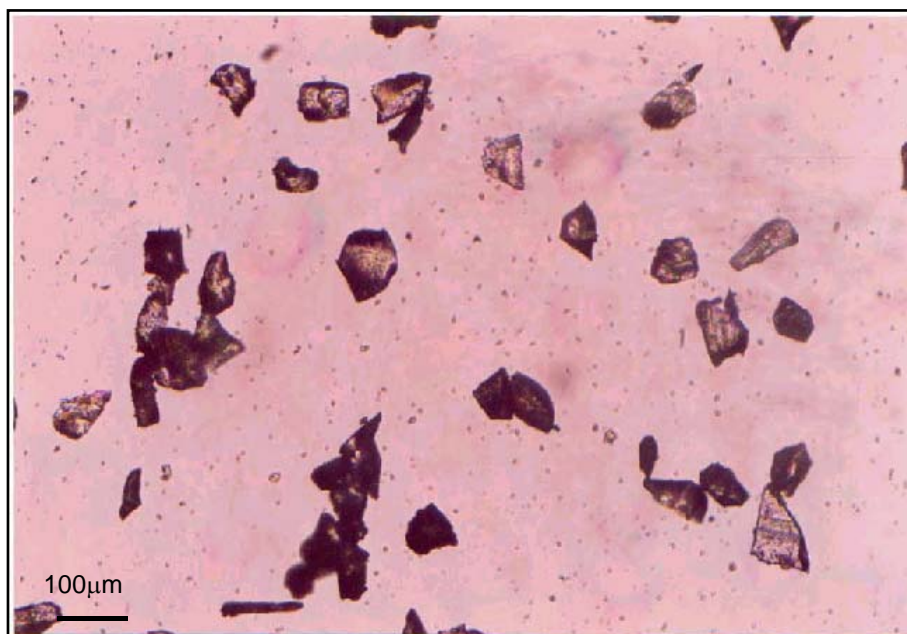


Figura 4.56 Microscopia Ótica do pó de granulometria 3 ($38 <n < 75$).

Como visto nas micrografias, mesmo sendo restringido por uma peneira de abertura $38\mu\text{m}$, há partículas maiores que $38\mu\text{m}$, pois a forma das mesmas é muito irregular, assim como partículas muito finas são encontradas nas granulometrias 1 e 2, já que estas aderem nas partículas maiores

Portanto, há uma larga distribuição de tamanhos de partículas para as diferentes granulometrias. Esta distribuição foi determinada para as quatro granulometrias, através de medidas por microscopia ótica. Os gráficos das Figuras.4.57 a 4.60 apresentam a distribuição de freqüência do diâmetro de partículas para as duas granulometrias.

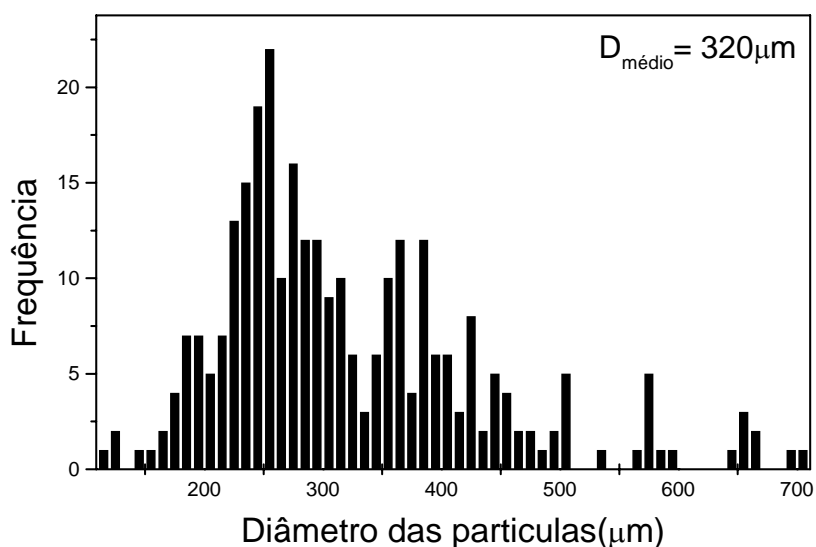


Figura 4.57 Distribuição de frequência do diâmetro das partículas para granulometria 1 ($175 < n < 300$).

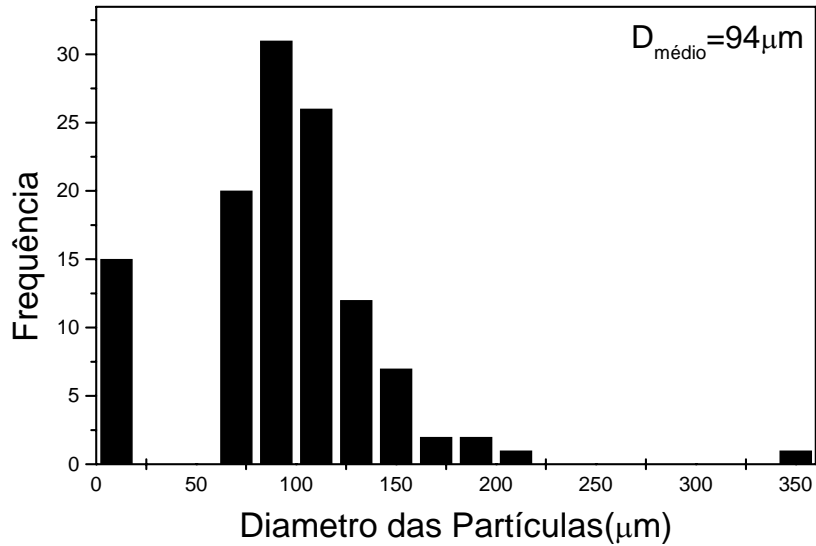


Figura 4.58 Distribuição de frequência do tamanho de partículas para granulometria 2 ($175 < n < 75$).

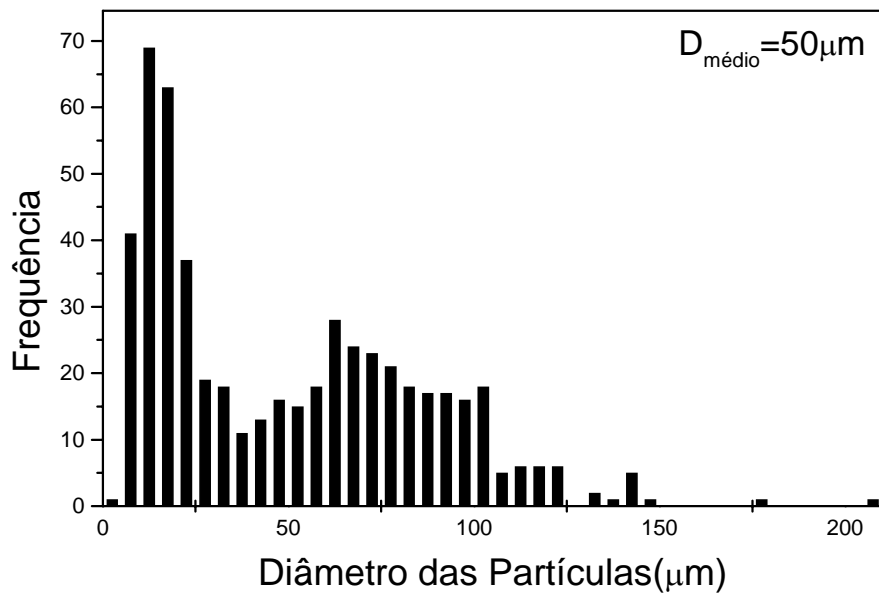


Figura 4.59 Distribuição de frequência do tamanho de partículas para granulometria 3 ($75 < n < 38$).

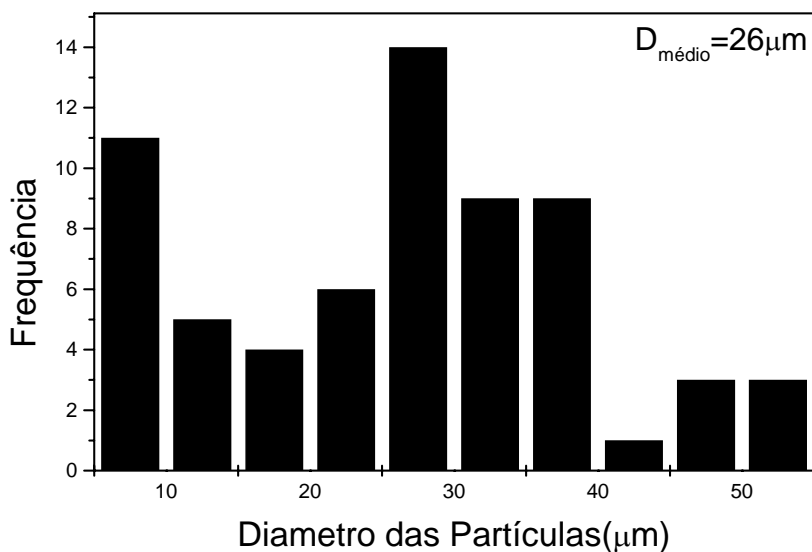


Figura 4.60 Distribuição de freqüência do tamanho de partículas para granulometria 4 ($38 < n < 28$).

4.4.3 MEDIDAS DAS TAXAS DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO

A simulação matemática foi feita utilizando dados (N_s) determinados por pela técnica descrita por Muller [75]. A utilização desta estimativa decorreu, da impossibilidade de determinação experimental de N_s , a partir da técnica tradicional por contagem dos núcleos na superfície por microscopia, nas temperaturas de sinterização.

Diversas tentativas foram feitas para determinar N_s , inicialmente placas de vidros foram tratadas termicamente e avaliadas por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. A impossibilidade de observação dos cristais na composição SSPF2 deve-se ao fato das amostras que tinham superfície inicialmente lisa, antes do tratamento térmico, tornaram-se rugosas após o tratamento.

Tentativas de observação foram feitas também no microscópio de estágio quente, mas o mesmo problema impediu a obtenção dos dados de N_s . A Figura 4.61 mostra o aspecto de uma superfície, inicialmente lisa, após tratamento térmico. As amostras também foram observadas por microscopia eletrônica de varredura, mas nenhum cristal foi observado.

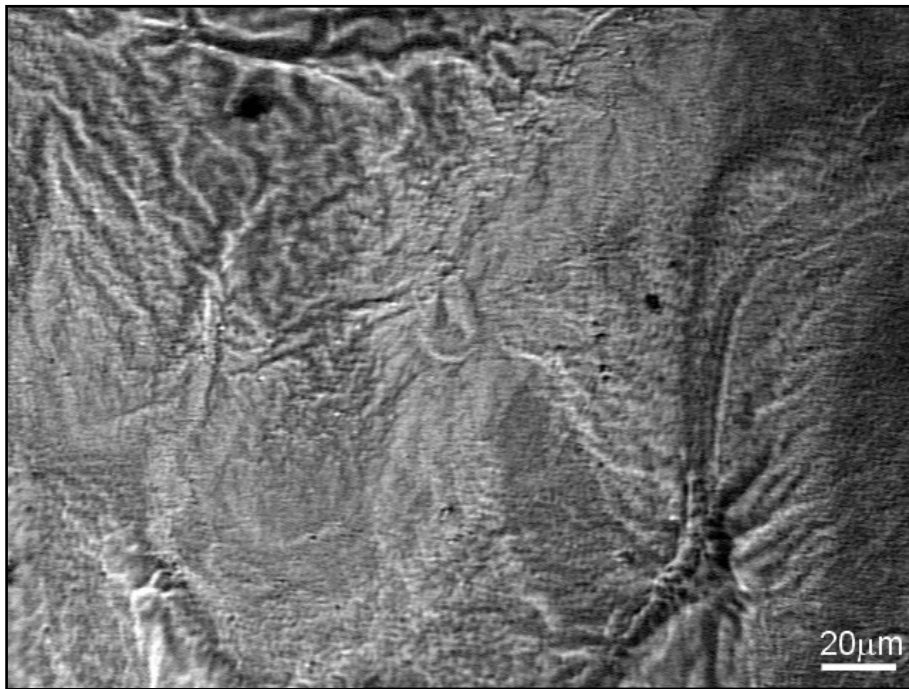


Figura 4.61 Micrografia ótica da superfície polida do vidro SSPF2 tratado a 570°C por 18h.

Uma segunda tentativa foi um estudo qualitativo sobre a cristalização na superfície através da técnica de infravermelho. Utilizando a técnica de FTIR de reflexão difusa. Por ser esta uma técnica de análise superficial, seria possível acompanhar a cristalização da superfície do vidro. Os resultados são apresentados nas figuras 4.62 e 4.63.

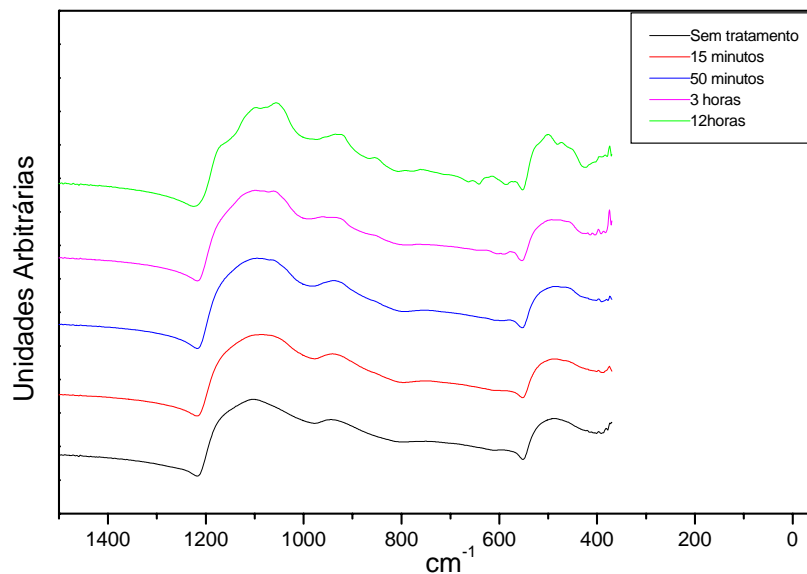


Figura 4.62 Espectro de Infravermelho por refletância difusa da superfície polida do vidro SSPF2 tratado em 610⁰C por diferentes tempos.

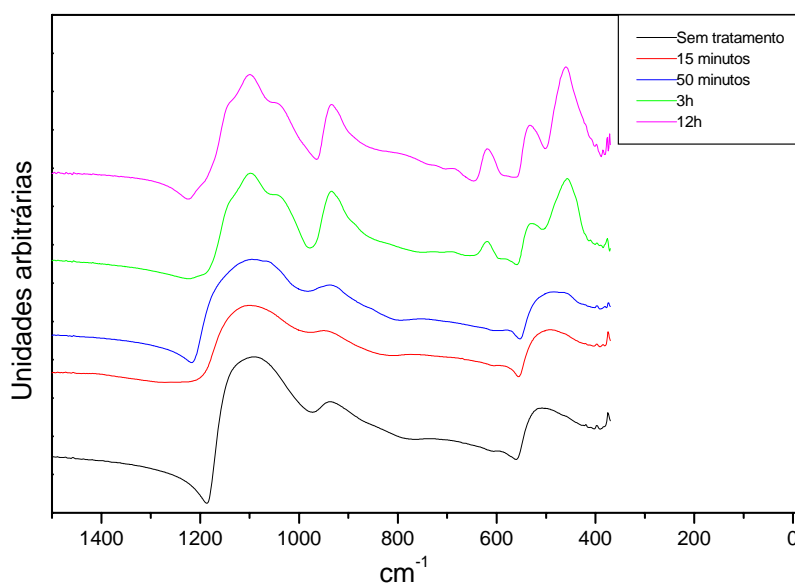


Figura 4.63 Espectro de Infravermelho por refletância difusa da superfície polida do vidro SSP6 tratado em 610⁰C por diferentes tempos.

Como uma tentativa de quantificar o valor de N_s , utilizamos o método descrito por Muller [75], no qual o valor de N_s é estimado a partir de medidas de DSC. Considerando que a velocidade de crescimento de cristais é dada por:

$$U(T) = U_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (4.5)$$

temos que :

$$r(T) = \frac{U_0 T^2 R}{\alpha E} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4.6)$$

onde:

T = temperatura de máxima cristalização obtida por DSC

E= energia de ativação obtida através do gráfico LnU X 1/T

α = taxa de aquecimento utilizado no ensaio de DSC

R = Constante universal do gases

Sendo T a temperatura de máximo do DSC, podemos considerar que r(T), será o raio do cristal no momento do encontro (impegment) dos cristais. Considerando 2l como a distância entre o centro dos dois cristais. Teremos 2l igual a 2r(T). E calculamos portanto N_s A partir da equação:

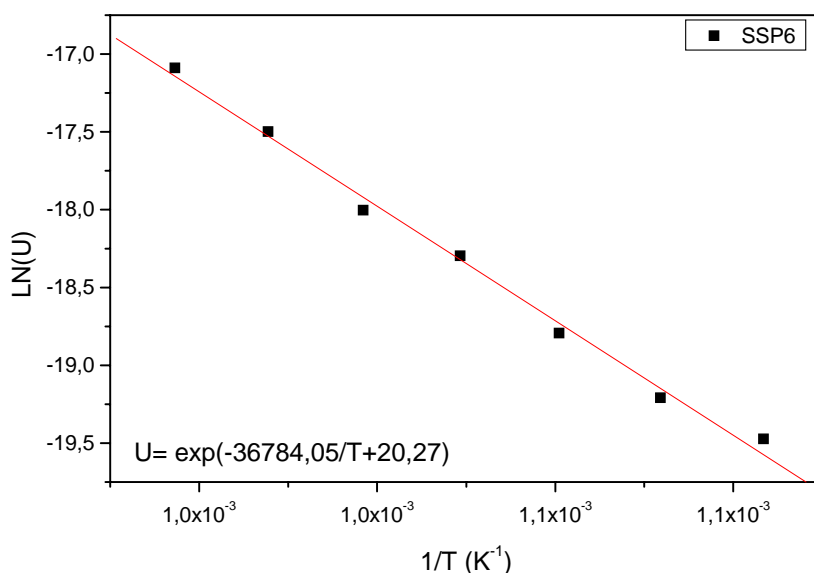
$$2l = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \quad (4.7)$$

Os dados obtidos para o vidro SSP6 e SSPF2 são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Valores calculados de N_s a partir de medidas de DSC.

Vidro	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	$U(T)$ m/s	$r(T)$ m	N_s (cristais/ m^2)
SSP6	726	$6,05 \times 10^{-8}$	$1,05 \times 10^{-5}$	$2,24 \times 10^9$
SSPF2	694	$8,96 \times 10^{-6}$	$7,08 \times 10^{-6}$	$4,99 \times 10^9$

Os dados de U utilizados na simulação para o vidro SSP6 foram os obtidos por Peitl [46]. A Figura 4.64 apresenta o gráfico $\ln U \times 1/T$ que apresenta uma reta e os valores do ajuste desta reta permitem obter a equação que descreve a velocidade de crescimento dos cristais no vidro SSP6 em função da temperatura, necessária para realizar a simulação dos processos de sinterização e cristalização.

Figura 4.64 $\ln(U) \times 1/T$ para o vidro SSP6.

Para comparar os valores da taxa de crescimento obtidos por Peitl [46] para cristais no volume, foi medida a velocidade de crescimento da camada cristalizada no vidro SSP6 (Figura 4.65).

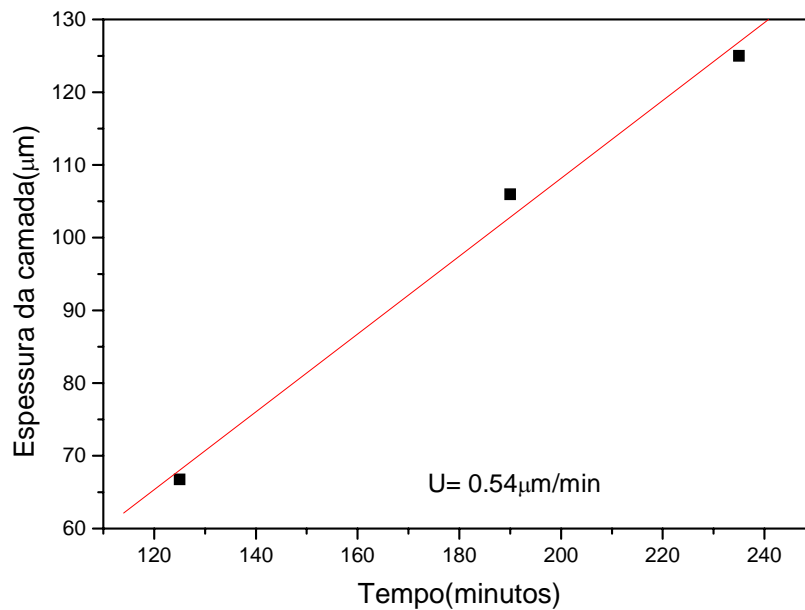


Figura 4.65 Esessura da camada em função do tempo de tratamento térmico a 697°C do vidro SSP6.

A micrografia na Figura 4.66 mostra a camada superficial na amostra de vidro SSP6 tratado termicamente a 697°C .

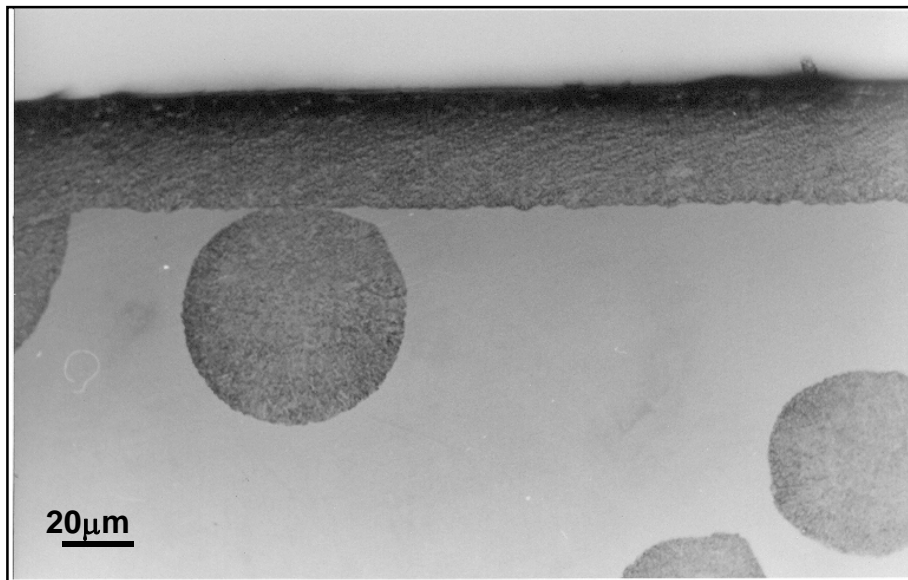


Figura 4.66 Micrografia ótica do vidro SSP6 tratado termicamente a 697°C por 40 minutos.

Antes de iniciar os estudos de crescimento de cristais no vidro SSPF2 foi feito um DSC para estimar as temperaturas dos ensaios, a curva é apresentada na Figura.4.67. Os dados de velocidade de crescimento dos cristais para o sistema SSPF2 foram obtidos como descrito na seção 3.4.10. Os dados obtidos são apresentados na Figura 4.68 na forma do gráfico $\ln(U) \times 1/T$ e a equação do crescimento dos cristais pode ser obtida ajustando a melhor reta aos pontos experimentais obtidos. A Figura 4.69 mostra a micrografia da camada cristalizada em um vidro SSPF2 tratado a 605° por 4 horas.

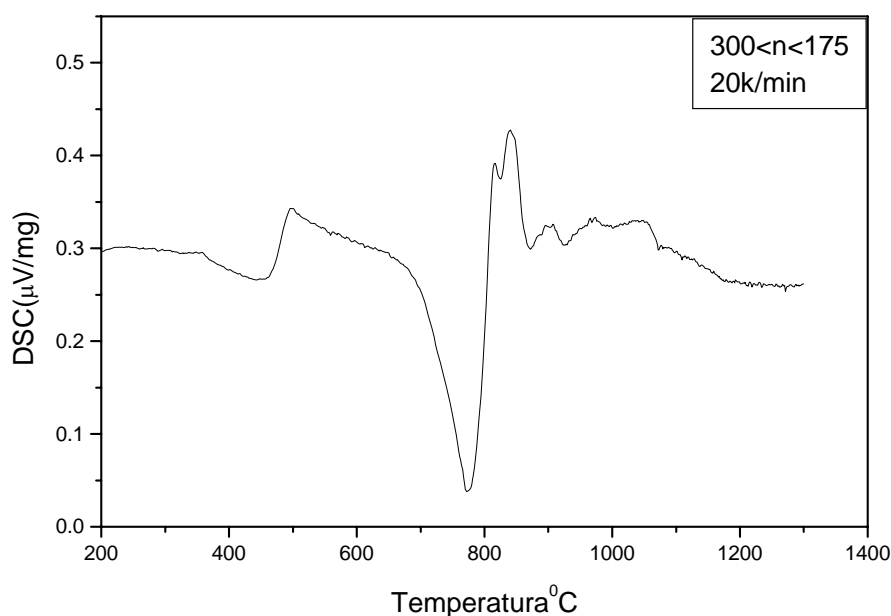


Figura 4.67 Curva de DSC para o vidro SSPF2.

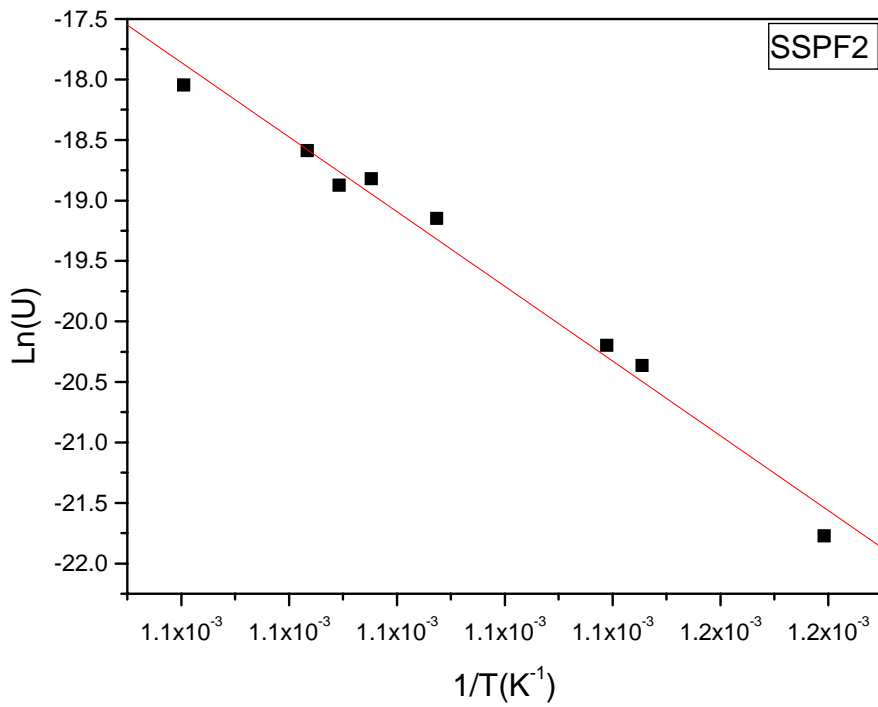


Figura 4.68 $\text{Ln}(U) \times 1/T$ para o vidro SSPF2.

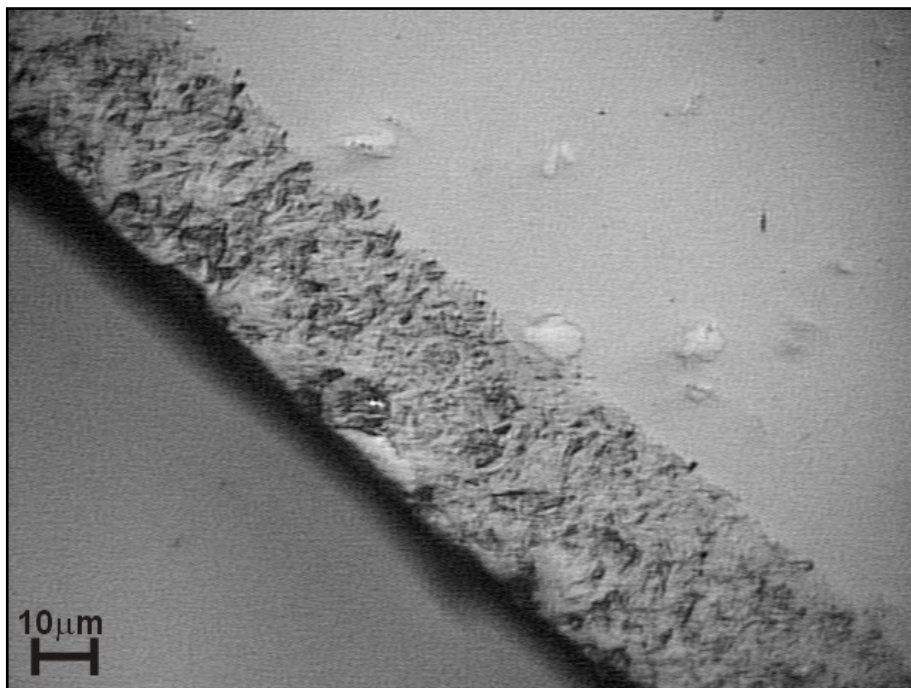


Figura 4.69 Micrografia ótica do vidro SSPF2 tratado termicamente a 605°C por 4h.

O ajuste da reta aos pontos do gráfico $\ln(U)$ versus $1/T$ pode ser utilizado para determinar a energia de ativação para crescimento de cristais em um vidro. Os resultados obtidos para a equação da velocidade de crescimento são apresentados nos próprios gráficos, e a partir destes valores foi calculada a energia de ativação para a composição SSP6 (306kJ/mol) e SSPF2 (253kJ/K).

Outro método para estimar a energia de ativação para cristalização é através de medidas de DSC, variando a taxa de aquecimento durante o ensaio.

As Figuras 4.70 4.71 e 4.72 apresentam os resultados obtidos para o vidro SSP6, SSPF2 e SS, respectivamente. A energia de ativação para crescimento dos cristais, estimada pelo DSC, é muito próxima o que é um indicativo de que a mesma fase cristalina aparece nos três sistemas.

Comparando estes dados com os obtidos através dos gráficos de $\ln(U)$ X $1/T$ observamos uma diferença para o sistema SSPF2.

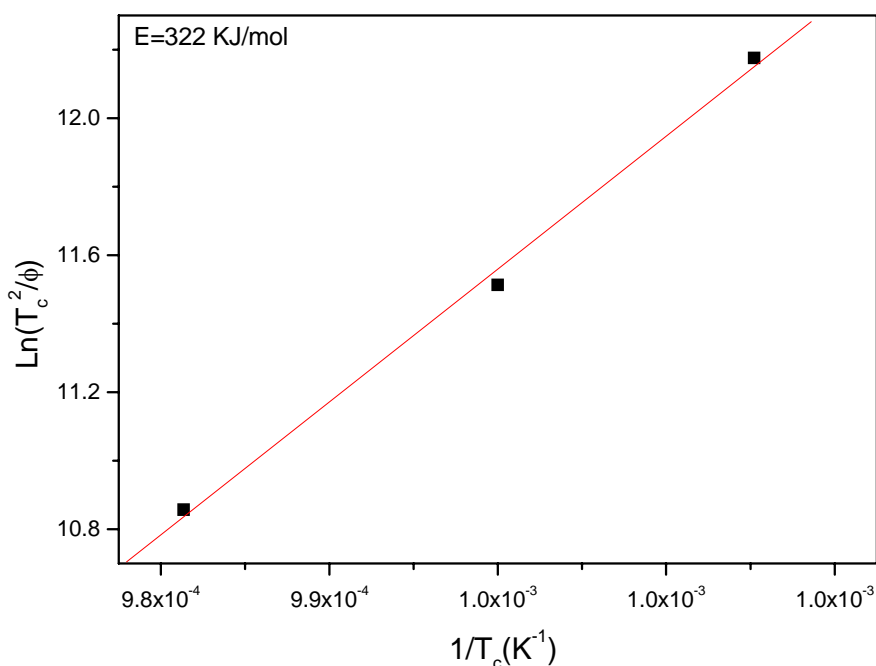


Figura 4.70 $\ln(T_c^2 / \phi)$ X $1/T_c(K^{-1})$ para o vidro SSP6 (ϕ = taxa de aquecimento).

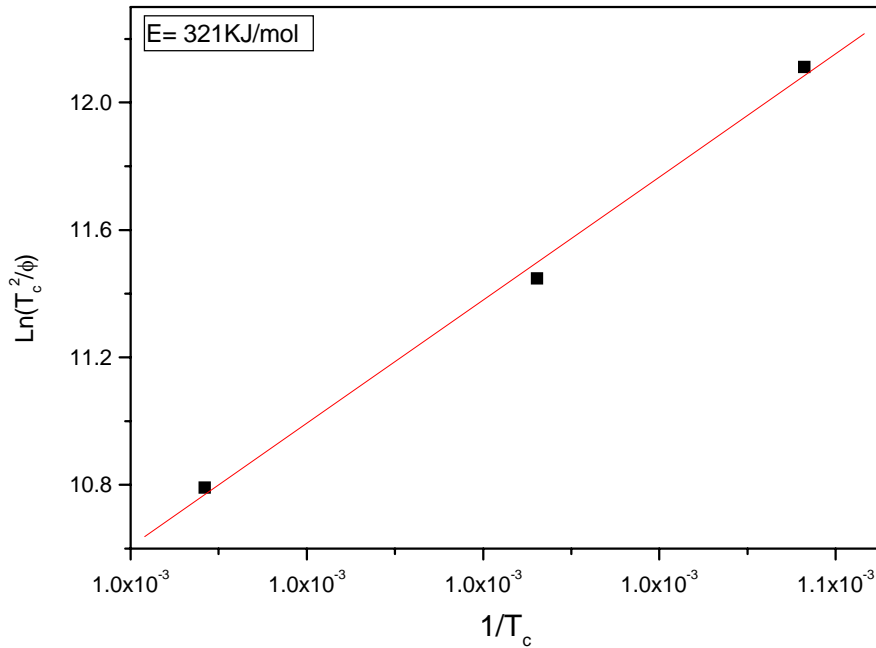


Figura 4.71 $\ln(T_c^2 / \phi) \times 1/T_c(K^{-1})$ para o Vidro SSPF2 (ϕ = taxa de aquecimento).

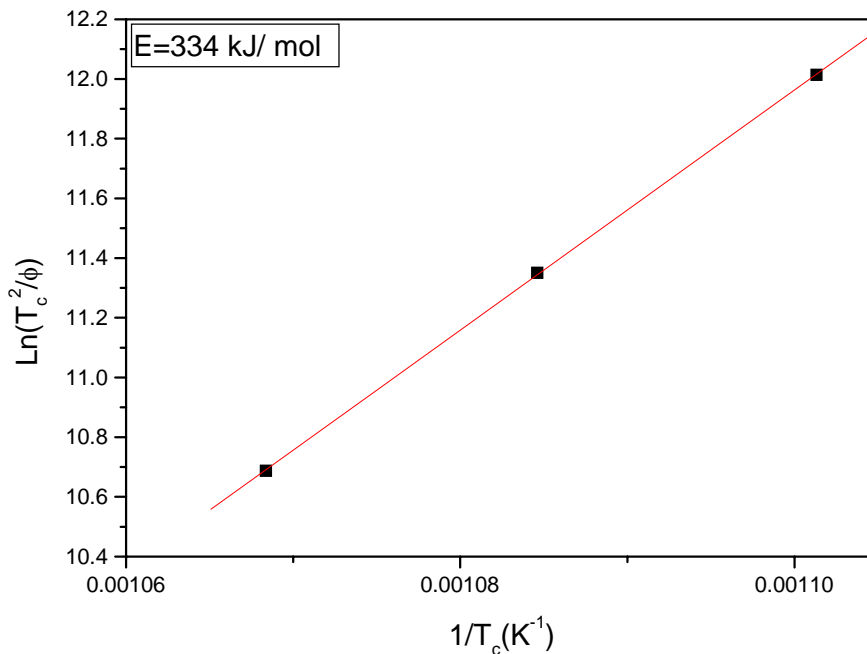


Figura 4.72 $\ln(T_c^2 / \phi) \times 1/T_c(K^{-1})$ para o Vidro SS (ϕ = taxa de aquecimento).

Micrografias óticas mostram a microestrutura dos cristais no sistema SSPF2 onde é possível verificar o aparecimento de mais de uma morfologia.

A micrografia apresentada na Figura 4.73 foi obtida por microscopia ótica de transmissão onde é possível observar 2 morfologias diferentes: uma fase redonda que provavelmente é a combeita já que a morfologia é a mesma dos cristais no vidro SSP4 e SSP6, e uma outra em forma de arroz. No entanto aparece uma terceira fase de cristais alongados, que não são bem visualizados por microscopia ótica de transmissão, mas pôde ser observada por microscopia ótica de reflexão (Figura 4.74). A fração cristalina de cada fase depende da temperatura de tratamento térmico como pode se observar nas Figuras de 4.73 a 4.78. Os resultados de velocidade de crescimento foram obtidos medindo a espessura da camada superficial, onde é impossível determinar qual das fases cristaliza na superfície podendo ainda se considerar que as três fases pareçam.

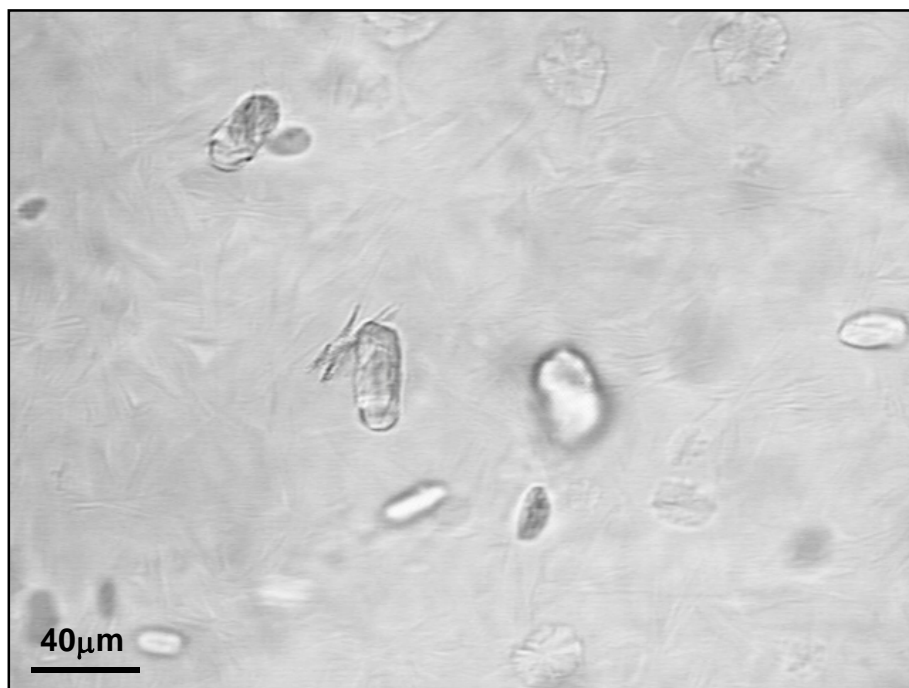


Figura 4.73 Micrografia ótica de transmissão do vidro SSPF2 tratado termicamente em 650°C por 4 h.

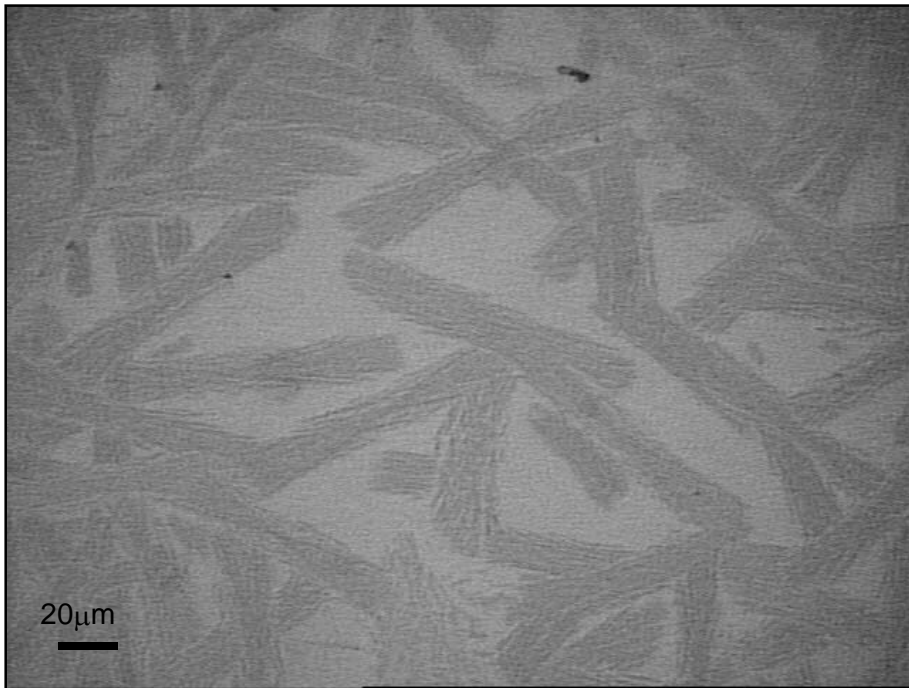


Figura 4.74 Micrografia ótica de reflexão do vidro SSPF2 tratado termicamente em 650°C por 4 h.



Figura 4.75 Micrografia ótica de transmissão do vidro SSPF2 tratado termicamente em 650°C por 4 h.

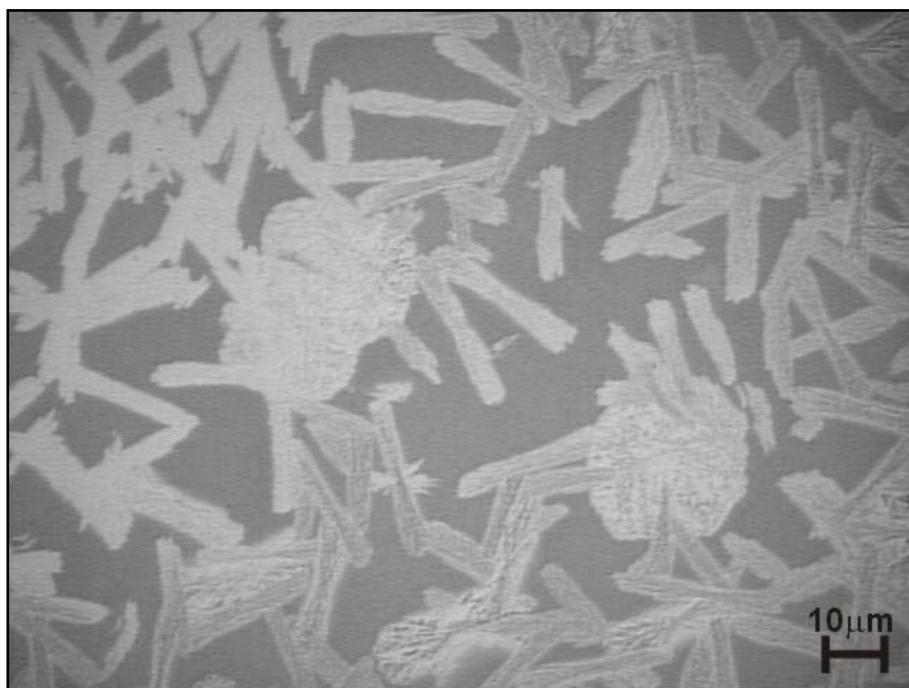


Figura 4.76 Micrografia ótica de transmissão do vidro SSPF2 tratado termicamente em 630°C por 3 h.

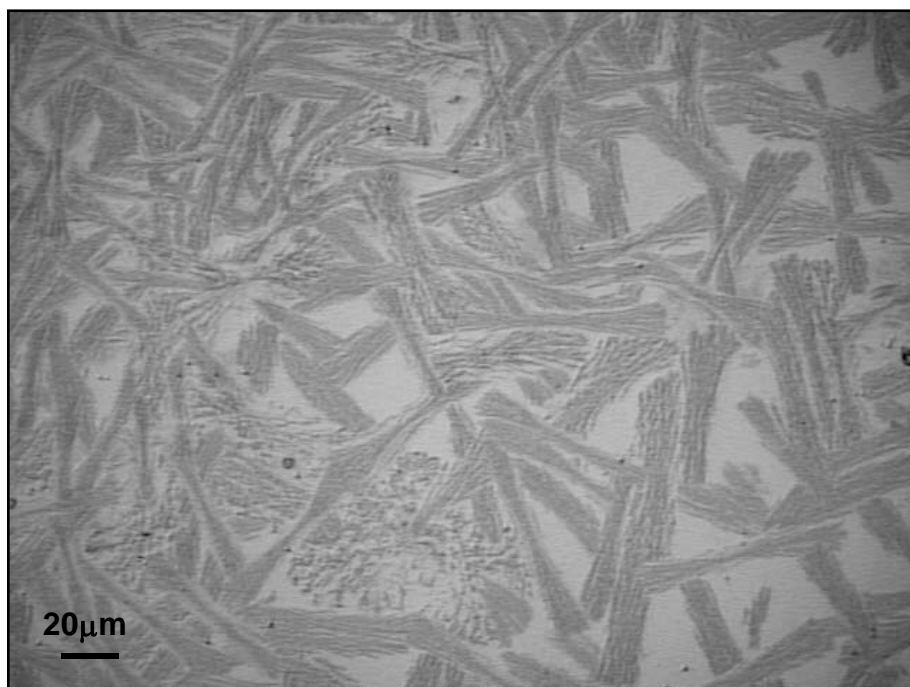


Figura 4.77 Micrografia ótica de transmissão do vidro SSPF2 tratado termicamente em 630°C por 6 h.

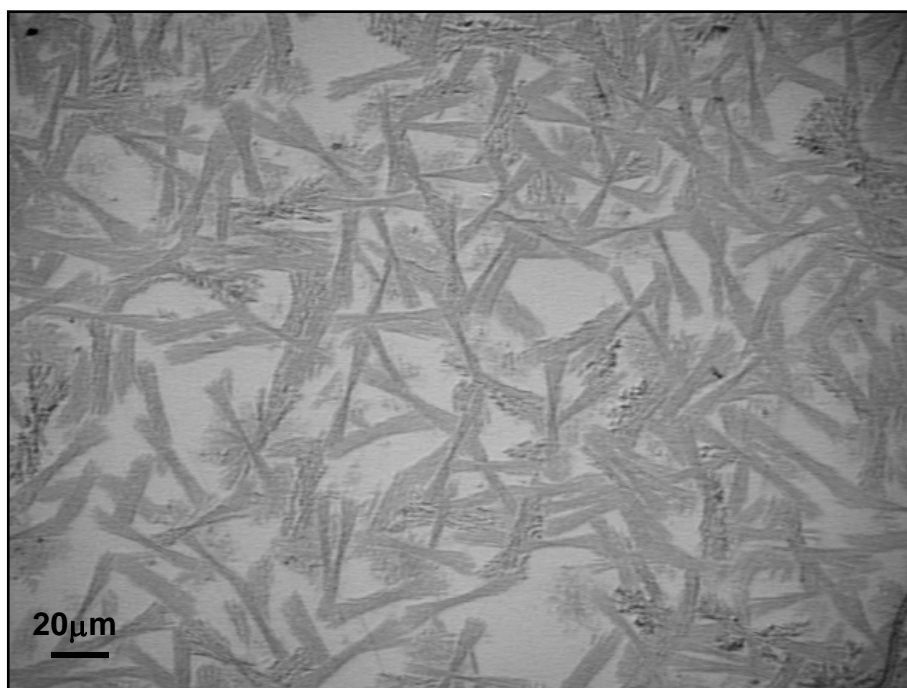


Figura 4.78 Micrografia ótica de transmissão do vidro SSPF2 tratado termicamente em 590°C por 11 h.

4.4.4 MEDIDAS DE DENSIDADE DO VIDRO

Na Tabela 4.5 são apresentados os valores de densidade obtidos por picnometria de hélio, e que serão utilizados na simulação matemática descrita na seção 3.4.12.1

Tabela 4.5 Dados de densidade dos vidros SSPF2 e SSP6.

Vidro	Número de medidas	Densidade(g/cm ³)	Desvio Padrão
SSPF2	05	2,6509	0,0004
SSP6	05	2,6633	0,0009

4.4.5 MEDIDAS DE DENSIDADE DO CORPO VERDE

Como descrito na seção 3.4.13, as amostras utilizadas nos ensaios de sinterização foram utilizadas em forma de pastilhas prensadas, ou simplesmente através da compactação manual dos pós em um cadinho de alumina de volume 1 cm³. As densidades dos compactos verde obtida é

resultado da média de 5 medidas independentes e estão apresentadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Densidades das amostras antes da sinterização (compactação).

Granulometria	Volume do Cadinho(cm ³)	Massa (g)	Densidade(g/cm ³)
1	1	1,32	1,32
2	1	1,19	1,19
3	1	1,12	1,12
4	1	1,07	1,07

Para obtenção de pastilhas, tentativas de prensagem foram feitas com as diversas granulometrias. No entanto, sem a utilização de ligantes, somente com a granulometria 3 ($38 < n < 75$) foi possível obter pastilhas com resistência a verde suficientemente altas para serem manuseadas. As pastilhas obtidas tinham densidade igual a $1,62 \text{ g/cm}^3$ o que representa 61% da densidade do vidro. As pastilhas obtidas com a granulometria ($175 < n < 300$) foram prensadas com a utilização do ligante PVB, e a densidade a verde obtida foi de 1.87 g/cm^3 o que representa 70% da densidade do vidro. A utilização de pastilhas prensadas, mesmo com a utilização de ligante foi utilizada pois ensaios preliminares feitos em cadinho mostraram diferenças no grau de sinterização das amostras sinterizadas em cadinhos, as partes em contato com o cadinho sinterizavam mais rápido que as outras e esta era uma complicação adicional ao testar o modelo.

4.4.6 RESULTADOS DE DENSIFICAÇÃO NA SINTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO SSP6

Com os resultados experimentais obtidos, foi possível testar o modelo de sinterização versus cristalização utilizando o programa Mathcad, os dados experimentais são apresentados juntos com os cálculos realizados na forma de curvas de densificação em função do tempo de sinterização

Os dados obtidos para o vidro SSP6 , que foram utilizados para simular as curvas de densificação são resumidos abaixo.

Os dados experimentais são :

Número de núcleos por metro quadrado (N_s) onde utilizaou-se utilizou-se o dado de N_s obtido por DSC seguindo o método descrito por Ralf Müller ($2,24 \times 10^9$ ristsais/m²)

Taxa de crescimento(U) (m/s) : $U = \exp(-36784,05/T + 20,27)$

Curva de viscosidade($\eta(T)$) η (Pa.s) T(K) $\log \eta = -3,16 + \frac{3032}{(T - 336,29)}$

Densidade real do vidro = $2,6633 \text{ g/cm}^3$

Densidade a verde (ρ_0) = 1.61 g/cm^3 ($38 < n < 75 \mu\text{m}$), 1.87 g/cm^3 ($175 < n < 300 \mu\text{m}$)

Os resultados são apresentados nas Figuras 4.79 a 4.81 para as amostras com granulometria ($175 < n < 300 \mu\text{m}$) e na Figura 4.82 e 4.83 para aquelas com granulometria ($8 < n < 75 \mu\text{m}$).

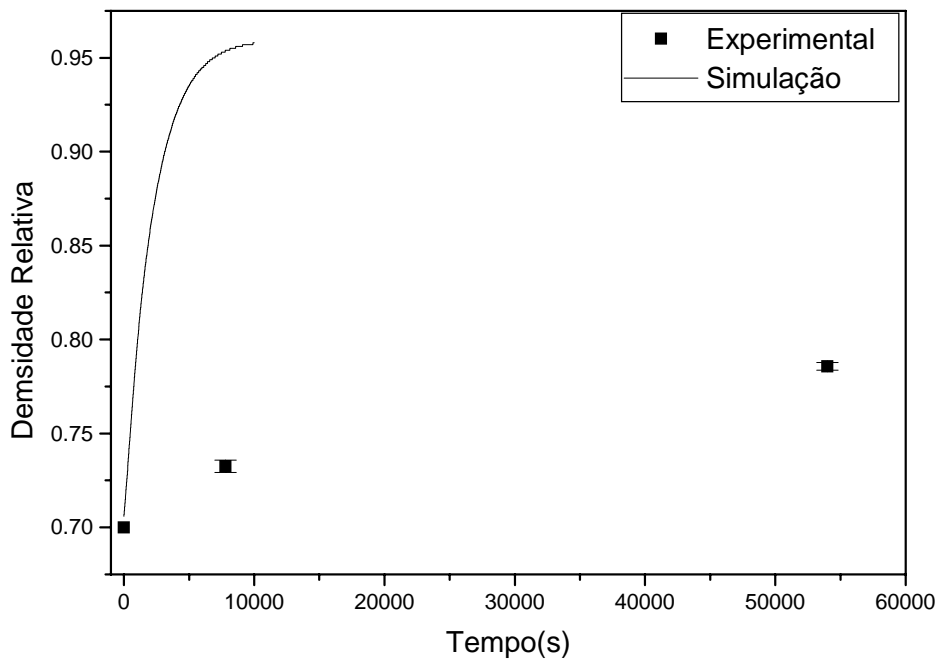


Figura 4.79 Curva de densificação do vidro SSP6 com granulometria ($175 < n < 300 \mu\text{m}$), tratado isotermicamente a 630°C .

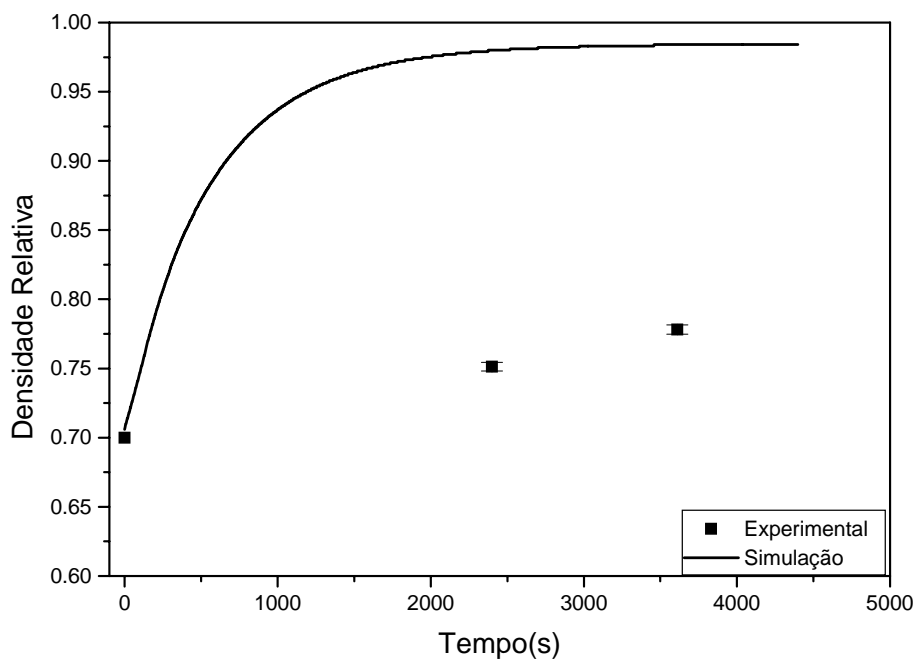


Figura 4.80 Curva de densificação do vidro SSP6 com ($175 < n < 300 \mu\text{m}$), tratado isotermicamente a 650°C .

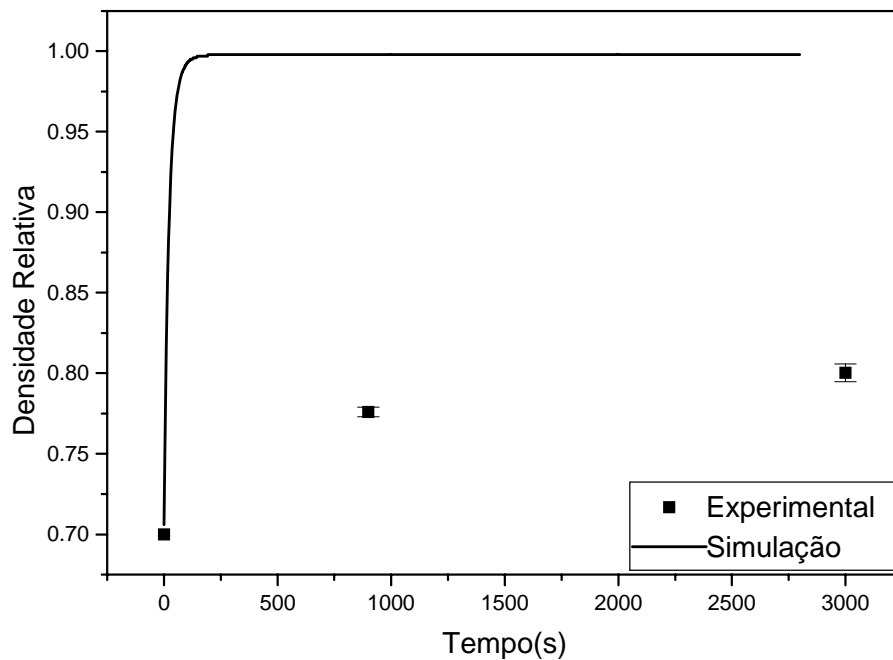


Figura 4.81 Curva de densificação do vidro SSP6 com ($175 < n < 300 \mu\text{m}$), tratado isotermicamente a 705°C .

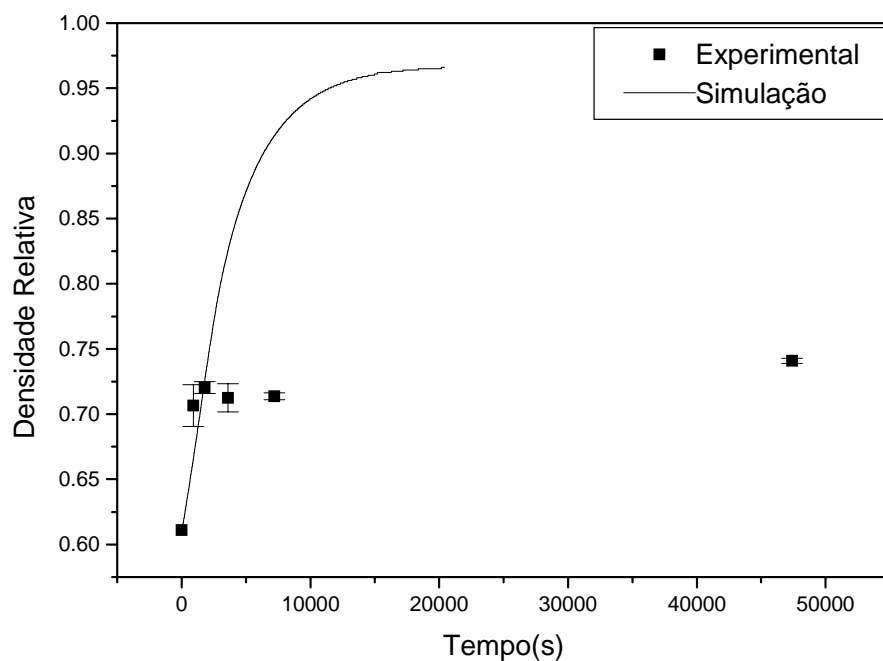


Figura 4.82 Curva de densificação do vidro SSP6 com granulometria ($8 < n < 75 \mu\text{m}$), tratado isotermicamente a 610°C .

Para as pastilhas prensadas com granulometria ($8 < n < 75 \mu\text{m}$) foram realizados sinterização em tempos mais longos em diferentes temperaturas o resultado é apresentado na Figura 4.83.

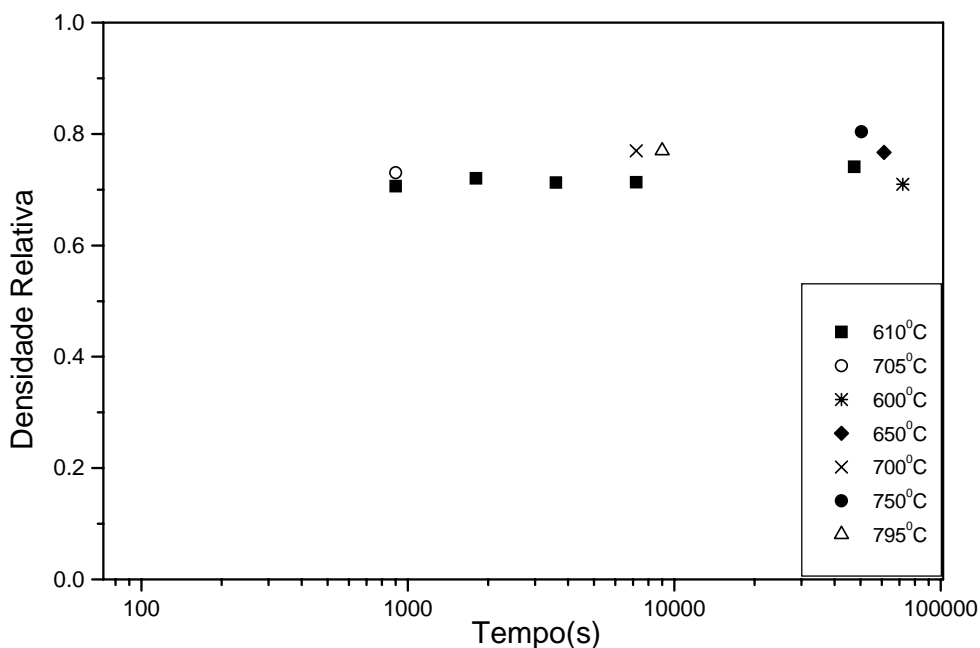


Figura 4.83 Curva de densificação do vidro SSP6 com granulometria ($38 < n < 75 \mu\text{m}$), tratado isotermicamente a 600°C , 610°C , 650°C , 700°C , 705°C e 795°C por diferentes tempo.

4.4.7 RESULTADOS DE MEV DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS DE COMPOSIÇÃO SSP6

As amostras tratadas em cadinhos de alumina não tinham densidades suficientemente altas após a sinterização para serem manuseadas. As Figuras 4.84, 4.85 e 4.86 mostram uma amostra tratada em 750°C por 6 horas. As Figuras 4.87 e 4.88 mostram pastilhas de granulometria ($38 < n < 75 \mu\text{m}$) sinterizadas em 600°C por 4 e 6 h, respectivamente.

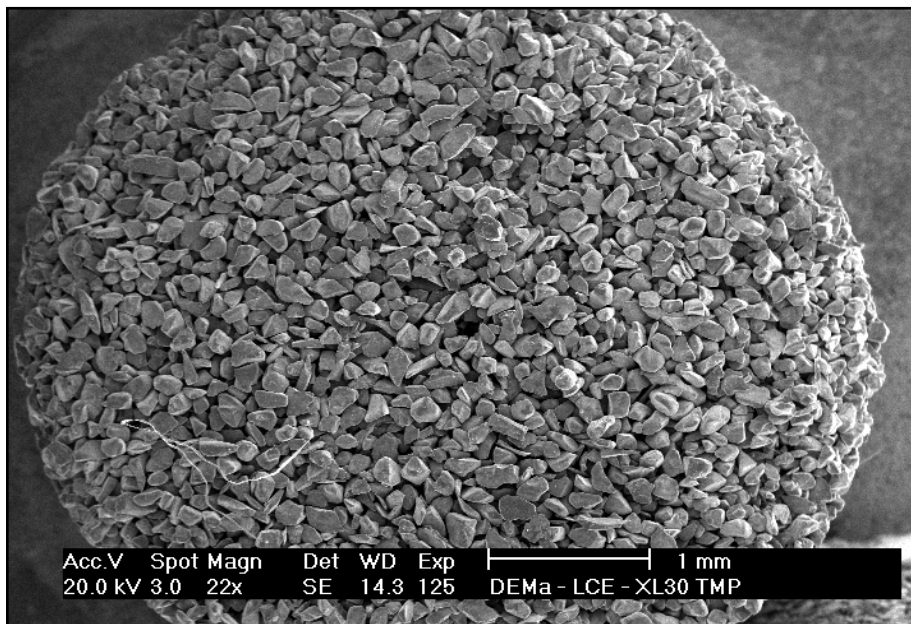


Figura 4.84 SSP6 granulometria ($175 < n < 75 \mu\text{m}$) sinterizado em cadinho de alumina isotermicamente a 750°C por 6 h.

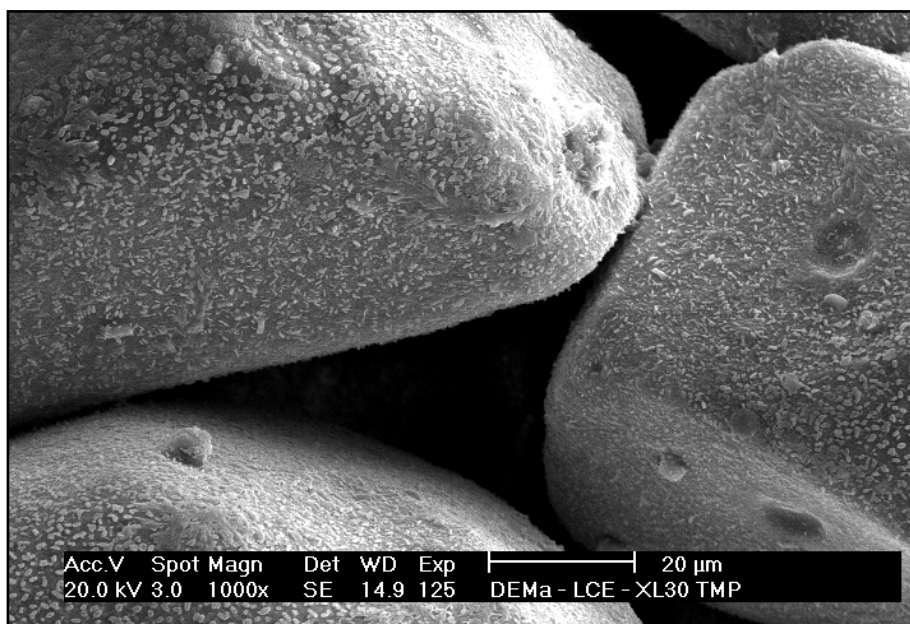


Figura 4.85 SSP6 granulometria ($175 < n < 75 \mu\text{m}$) sinterizado em cadinho de alumina isotermicamente a 750°C por 6 h.

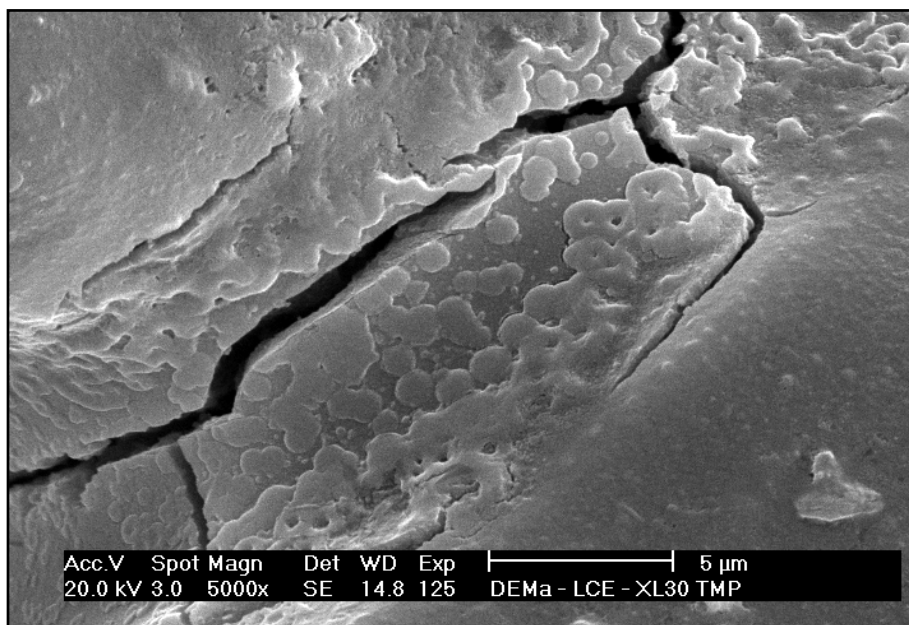


Figura 4.86 SSP6 granulometria ($175 < n < 75 \mu\text{m}$) sinterizado em cadinho de alumina isotermicamente a 750°C por 6 h.

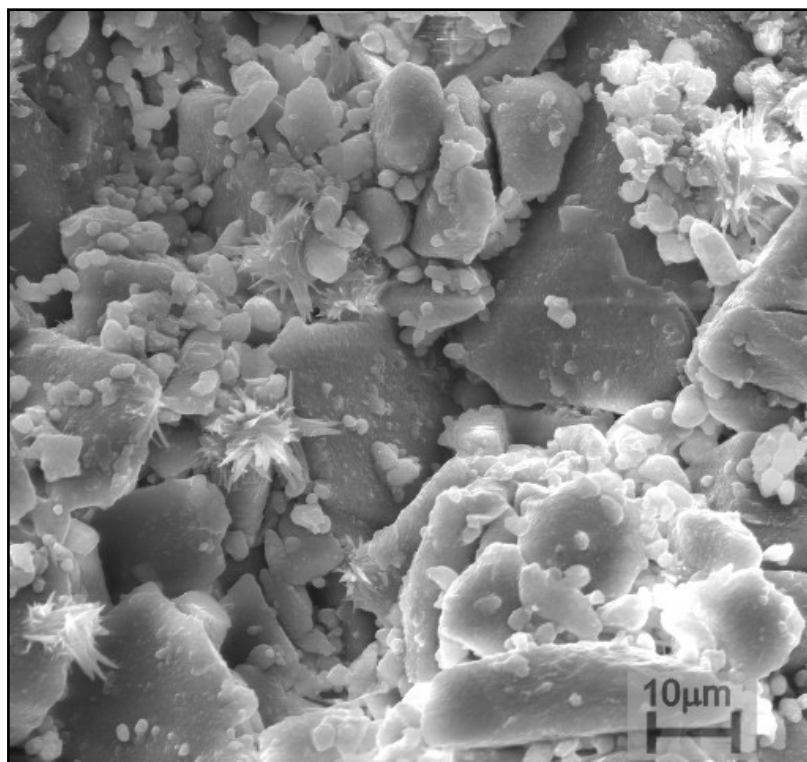


Figura 4.87 Pastilha prensada do vidro SSP6 de granulometria ($38 < n < 75 \mu\text{m}$) sinterizado em isotermicamente a 600°C por 4 h.

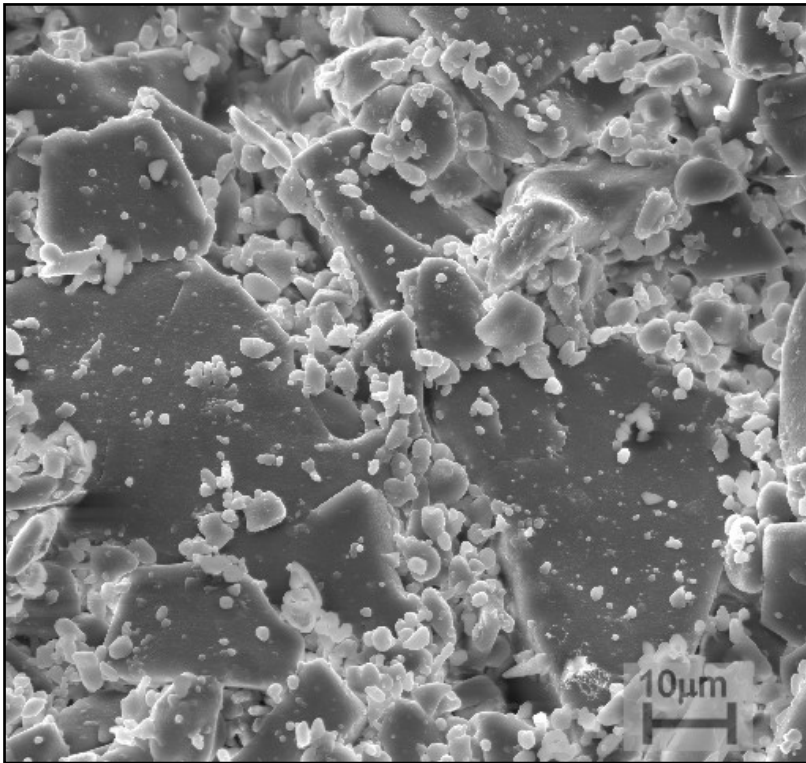


Figura 4.88 Pastilha prensada do vidro SSP6 de granulometria ($38 < n < 75 \mu\text{m}$) sinterizado em isotermicamente a 600°C por 6 h.

4.4.8 RESULTADOS DE DENSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS DE COMPOSIÇÃO SSPF2

Os dados experimentais utilizados para testar o modelo de sinterização com cristalização concorrente obtidos para o vidro SSF2 são resumidos abaixo:

Número de núcleos pôr metro quadrado (N_s) onde utilizou-se o dado de N_s obtido por DSC seguindo o método descrito por Ralf Müller ($4,99 \times 10^9$ cristais/ m^2)

Taxa de crescimento(U) (m/s) : $U = \exp(-30847,51/T + 14,84)$

Curva de viscosidade($\eta(T)$) $\eta(\text{Pa.s})$ $T(\text{K})$ $\log \eta = -3,27 + \frac{3223,56}{(T - 262,32)}$

Densidade real do vidro = $2,6509 \text{ g/cm}^3$

Densidade a verde (ρ_0) = Densidade a verde (ρ_0) = 1.605 g/cm^3 ($38 < n < 75 \text{ }\mu\text{m}$),
 1.865 g/cm^3 ($175 < n < 300 \text{ }\mu\text{m}$).

Os resultados experimentais são apresentados nas Figuras 4.89 a 4.92.

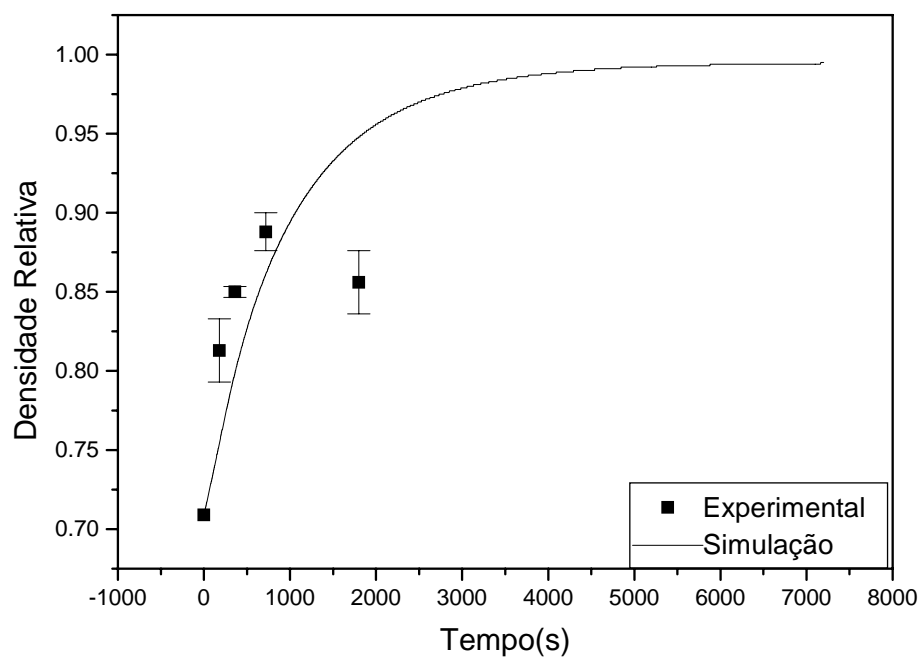


Figura 4.89 Vidro SSPF2 granulometria $175 < n < 300 \mu\text{m}$, tratado isotermicamente a 585°C .

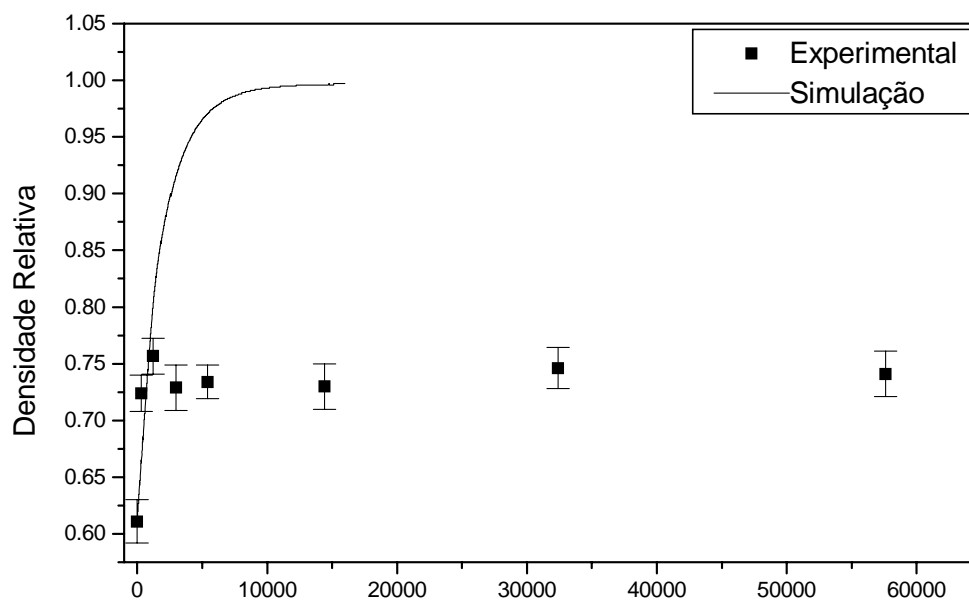


Figura 4.90 Vidro SSPF2 granulometria $38 <n < 75 \mu\text{m}$, tratado isotermicamente a 560°C .

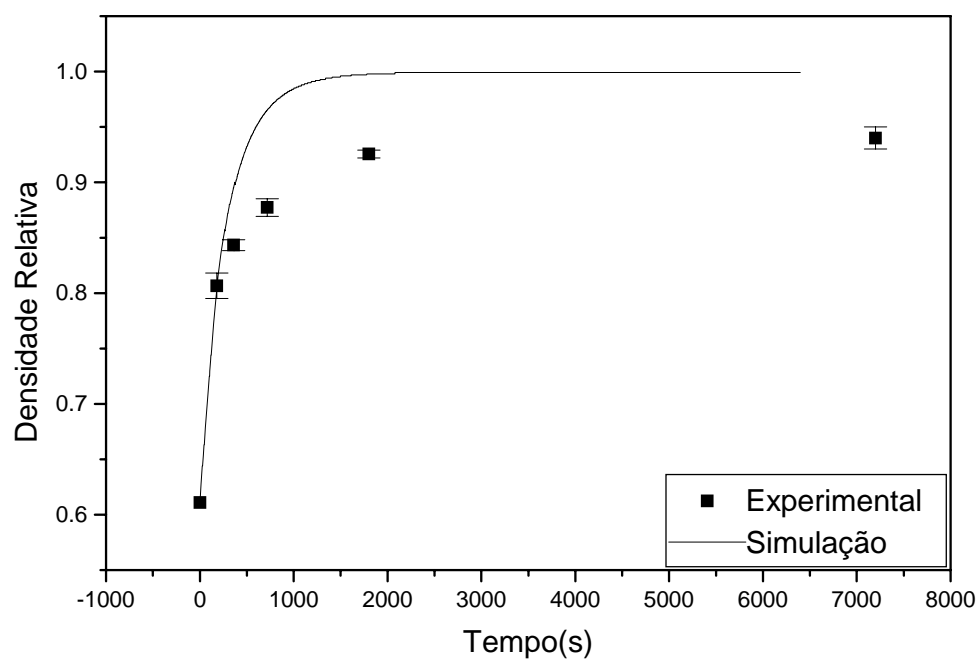


Figura 4.91 Vidro SSPF2 granulometria $38 <n < 75 \mu\text{m}$, tratado isotermicamente a 585°C .

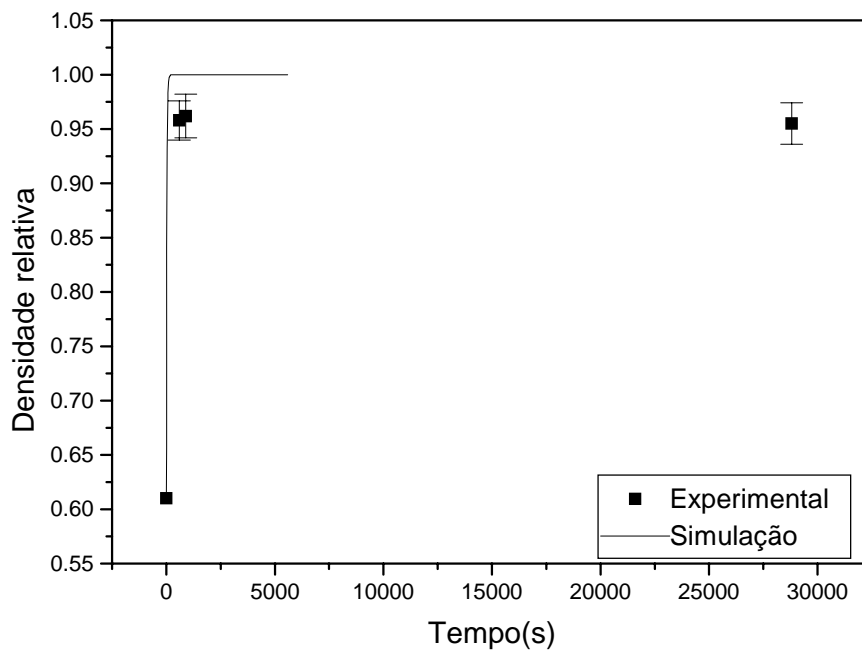


Figura 4.92 Vidro SSPF2 granulometria $38 < n < 75 \mu\text{m}$, tratado isotermicamente a 625°C .

4.4.9 RESULTADOS DE MICROSCOPIA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS DE COMPOSIÇÃO SSF2

Os resultados são apresentados nas Figuras 4.93 a 4.96

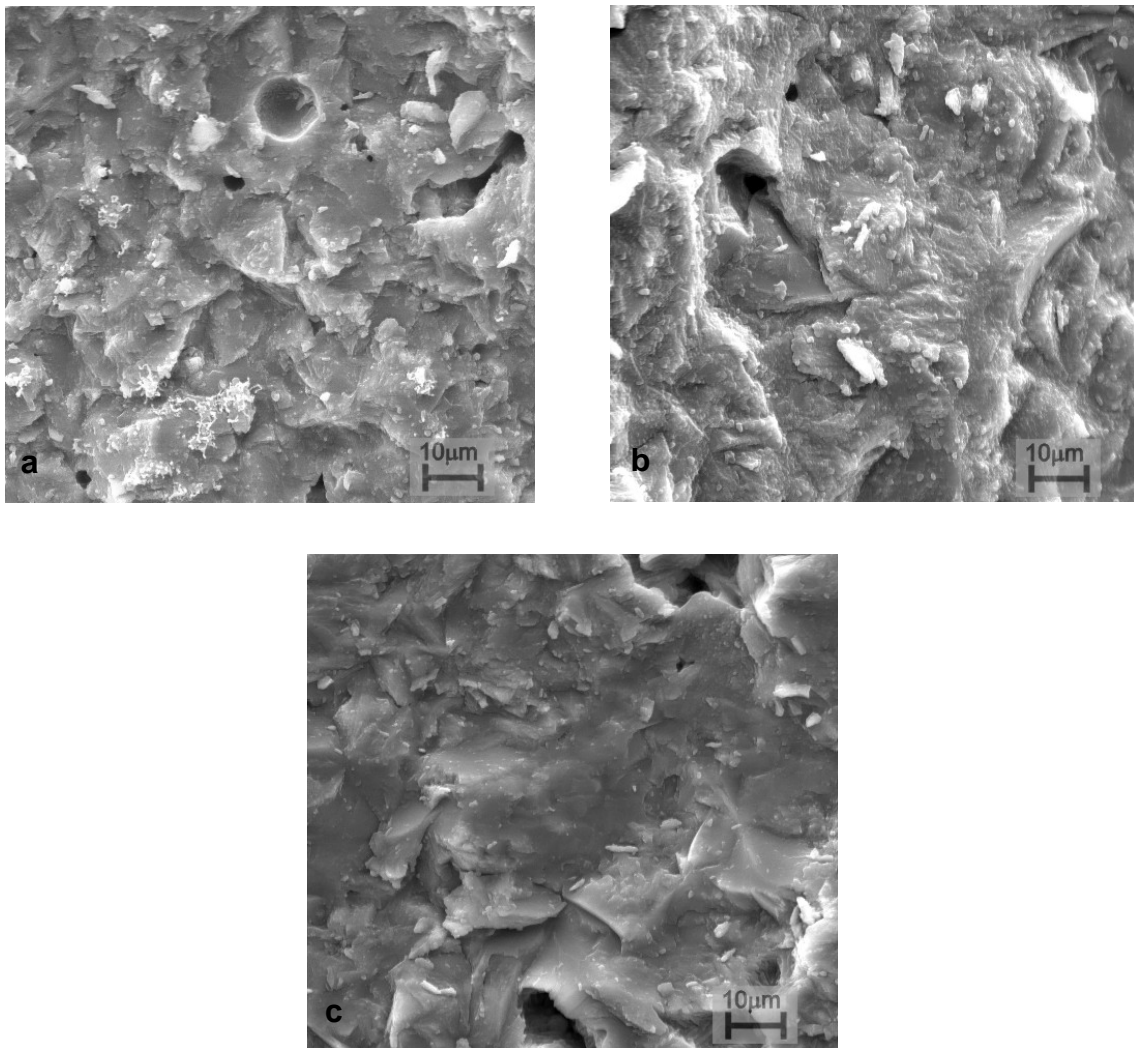


Figura 4.93 Vidro SSF2 sinterizado em isotermicamente em 610°C por 4h. (a) granulometria ($38 < n < 75 \mu\text{m}$) prensada; (b) granulometria ($38 < n < 75 \mu\text{m}$) compactada; (c) granulometria ($22 < n < 38 \mu\text{m}$) compactada.

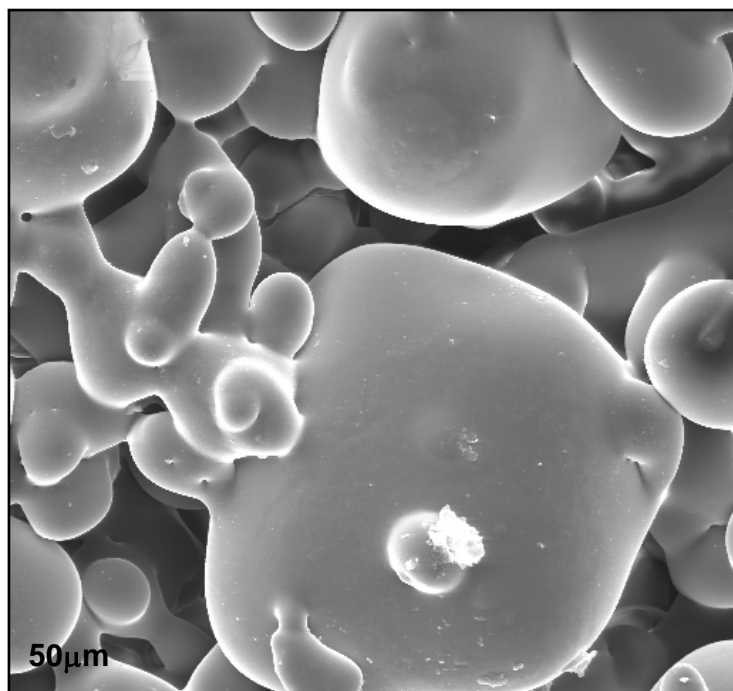


Figura 4.94 Vidro SSF2 sinterizado em isotermicamente em 570°C por 0.5h (a) granulometria ($175 < n < 300 \mu\text{m}$) compactado.

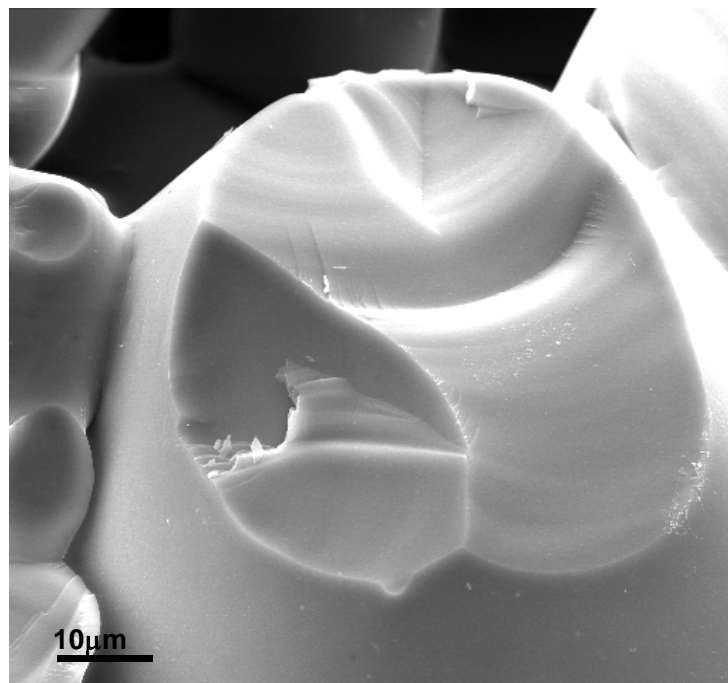


Figura 4.95 Fratura de um vidro SSF2 com granulometria ($175 < n < 300 \mu\text{m}$) sinterizado isotermicamente em 570°C por 0.5h (compactado).

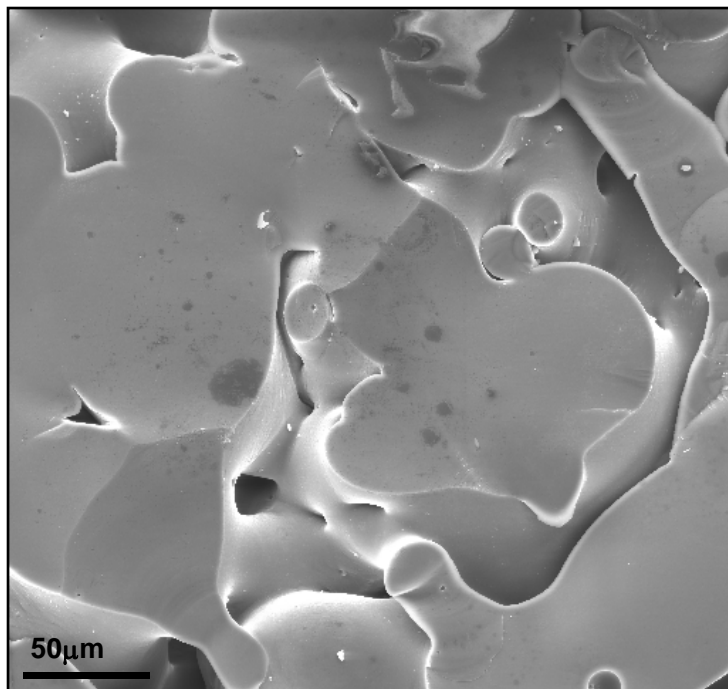


Figura 4.96 Fratura de um vidro SSF2 com granulometria ($175 < n < 300 \mu\text{m}$) sinterizado isotermicamente em 590°C por 0.5h. (compactado).

Um problema adicional surgiu na sinterização de pastilhas do vidro SSPF2 em temperaturas altas. Após a sinterização as mesmas apresentaram dilatação com formação de poros no seu interior como pode se observar nas Figuras 4.97, 4.98 e 4.99. As amostras apresentaram menor densificação (0.43%) em relação ao corpo verde (0,62%).

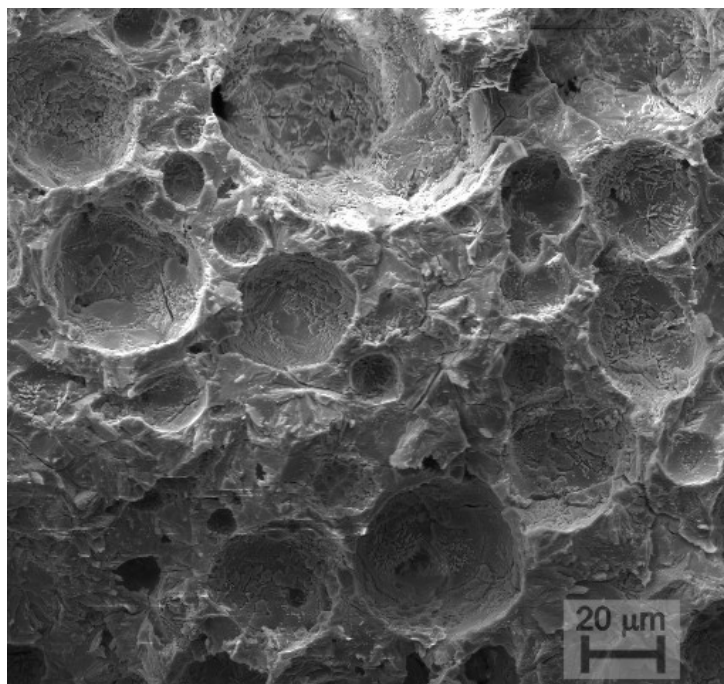


Figura 4.97 Pastilha prensada do vidro SSf2 de granulometria ($38 < n < 75 \mu\text{m}$) sinterizado em isotermicamente em 650°C por 20h.

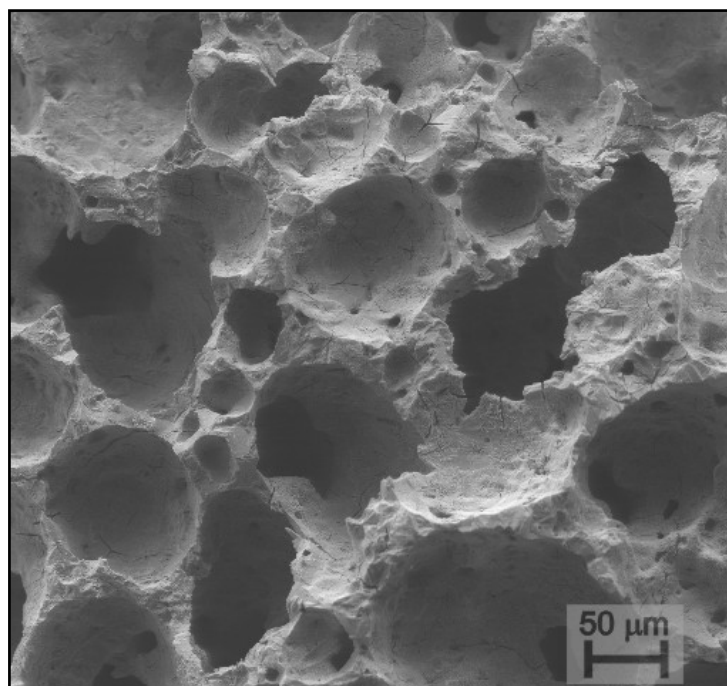


Figura 4.98 Pastilha prensada do vidro SSf2 de granulometria ($38 < n < 75 \mu\text{m}$) sinterizado em isotermicamente em 700°C por 23h.

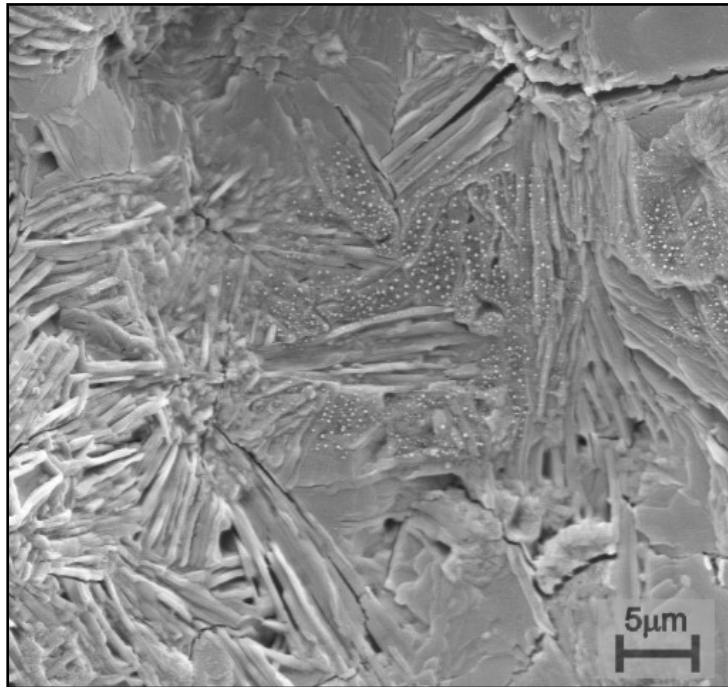


Figura 4.99 Pastilha prensada do vidro SSF2 de granulometria ($38 < n < 75 \mu\text{m}$) sinterizado isotermicamente em 700°C por 23h.

Outra observação importante durante a sinterização foi a alteração da cor das pastilhas com relação ao tempo e temperatura de tratamento térmico, a Figura 4.100 mostra uma foto das pastilhas sinterizadas em temperaturas de 560°C a 655°C , onde podemos observar uma acentuação da tonalidade cinza com o aumento da temperatura. A pastilha sinterizada em 625°C que apresenta o fenômeno de dilatação não apresenta mais a coloração cinza.



Figura 4.100 Amostras dos vidros SSPF2 sinterizados em diferentes tempos e temperaturas para granulometria ($38 < n < 75 \mu\text{m}$).

As Figuras 4.101, 4.102 e 4.103 apresentam a microscopia eletrônica de varredura de uma pastilha de granulometria ($38 < n < 75 \mu\text{m}$) sinterizada a 600°C por 6 horas que apresentou coloração cinza.

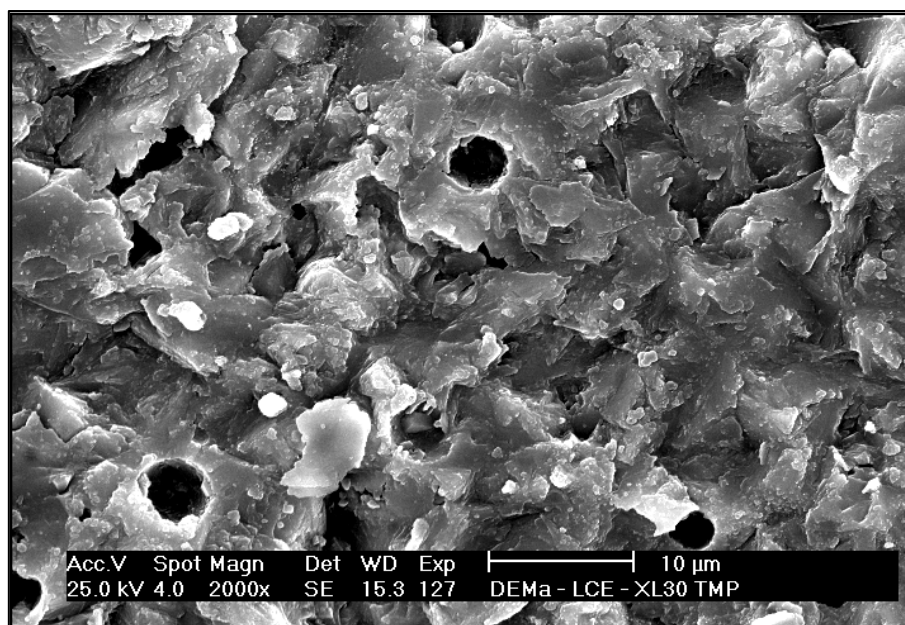


Figura 4.101 Pastilha prensada do vidro SSF2 de granulometria ($38 < n < 75 \mu\text{m}$) sinterizado em isotermicamente em 600°C por 6h.

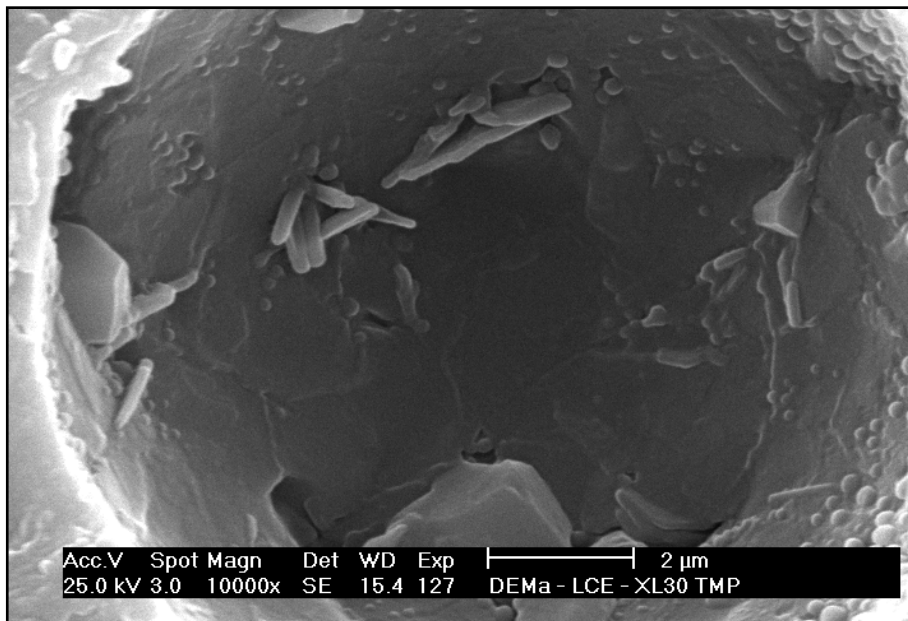


Figura 4.102 Pastilha prensada do vidro SSF2 de granulometria ($38 < n < 75 \mu\text{m}$) sinterizado em isotermicamente em 600°C por 6h.

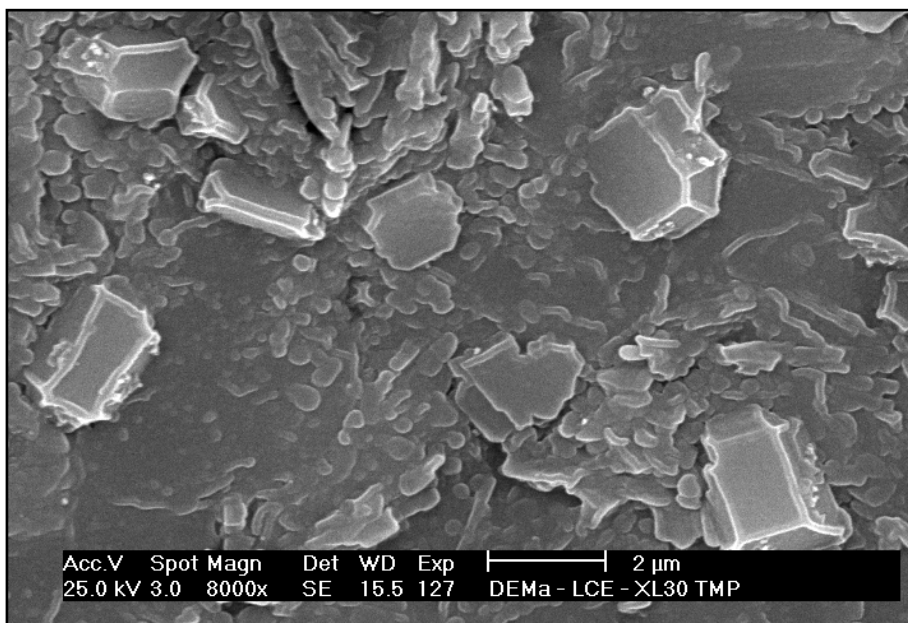


Figura 4.103 Pastilha prensada do vidro SSF2 de granulometria ($38 < n < 75 \mu\text{m}$) sinterizado em isotermicamente em 600°C por 6h.

4.4.10 RESULTADOS DE DRX NA SINTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO SSPF2

Como visto nas Figuras 4.73 a 4.78 diferentemente da composição SSP6 que somente apresenta a fase identificada como combeita, o vidro SSPF2 mostra nas micrografias pelo menos 3 morfologias distintas. A técnica de difração de raios-X foi utilizada na tentativa de identificar as fases presentes. Abaixo são apresentados os resultados para tratamentos em diferentes temperaturas e tempo, já que as micrografias indicaram que a formação de cada uma das morfologias varia com o tempo e temperatura. As pastilhas de granulometria ($38 < n < 75 \mu\text{m}$) eram sinterizadas e depois moídas. Os resultados são apresentados nas Figuras de 4.104 a 4.112 sendo que as condições de cada ensaio estão descritas nos mesmos.

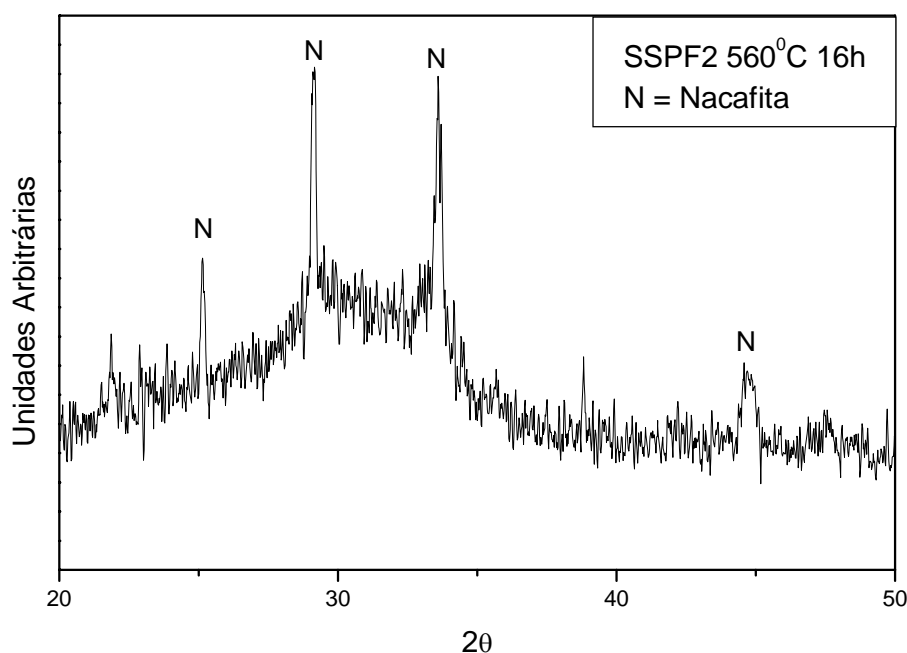


Figura 4.104 Difratograma de raios X da amostra SSPF2 tratada termicamente a 560°C pastilha 16h (step 0.02 tempo 3s).

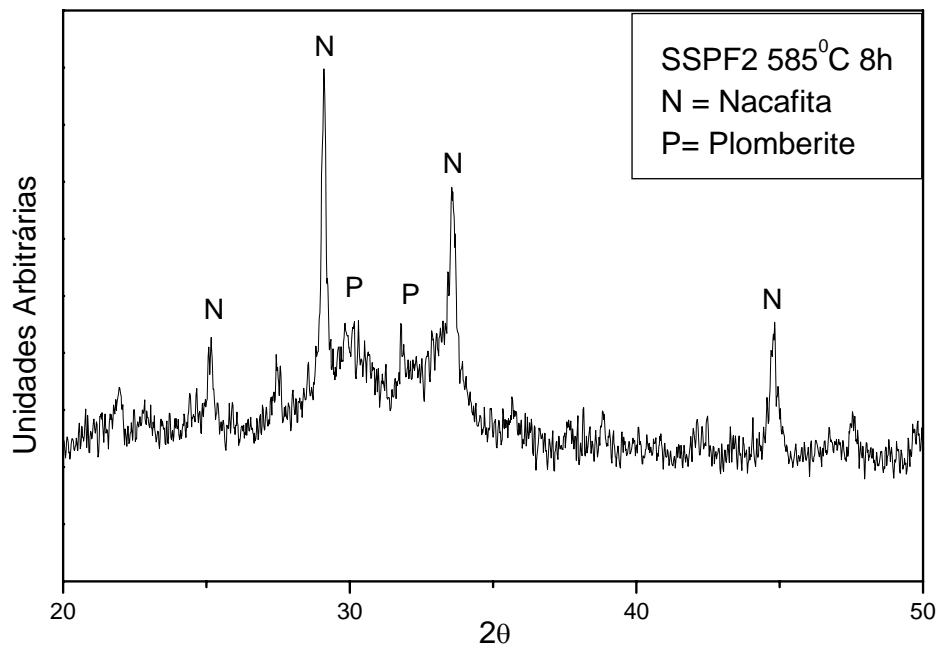


Figura 4.105 Difratoograma de raios X da amostra SSPF2 tratada termicamente a 585⁰C pastilha 8h (step 0.02 tempo 3s).

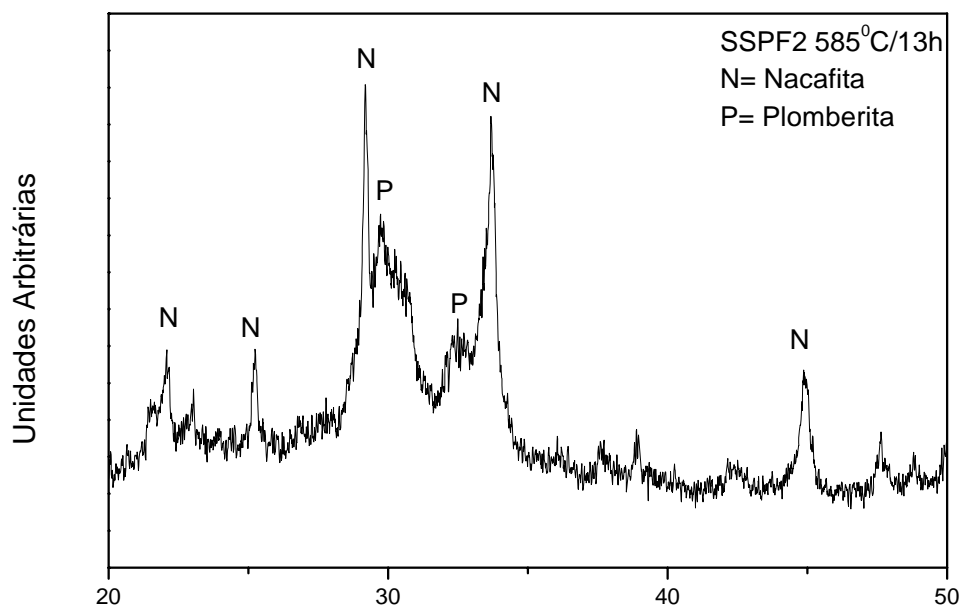


Figura 4.106 Difratoograma de raios X da amostra SSPF2 tratada termicamente a 585⁰C pó 13h (step 0.02 tempo 3s).

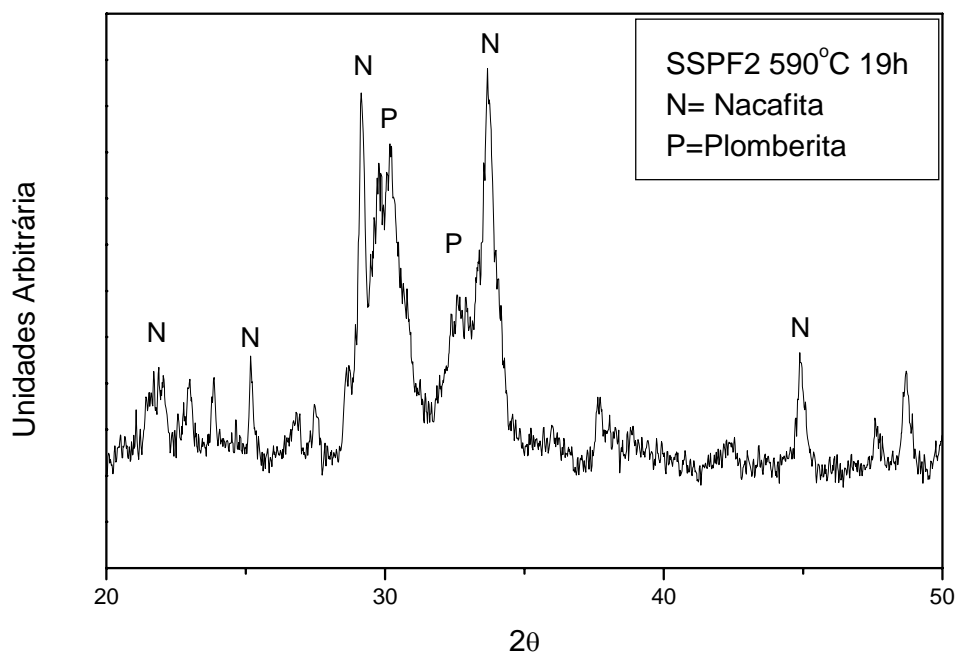


Figura 4.107 Difratoograma de raios X da amostra SSPF2 tratada termicamente a 590°C pastilha 19h (step 0.02 tempo 3s).

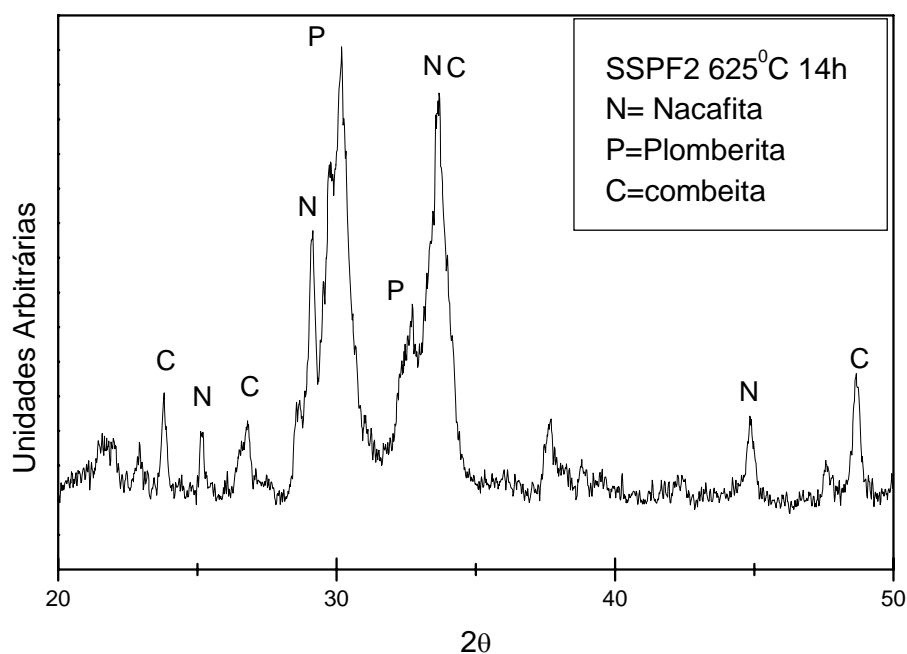


Figura 4.108 Difratoograma de raios X da amostra SSPF2 tratada termicamente a 625°C pastilha 14h (step 0.02 tempo 3s).

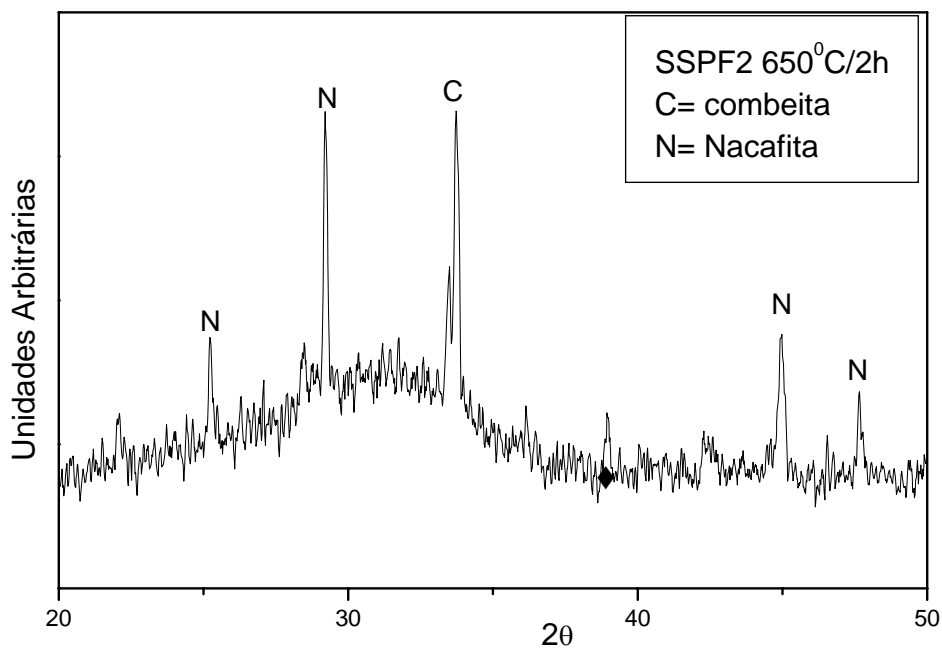


Figura 4.109 Difratoograma de raios X da amostra SSPF2 tratada termicamente em 650°C pastilha 2h (step 0.02 tempo 3s).

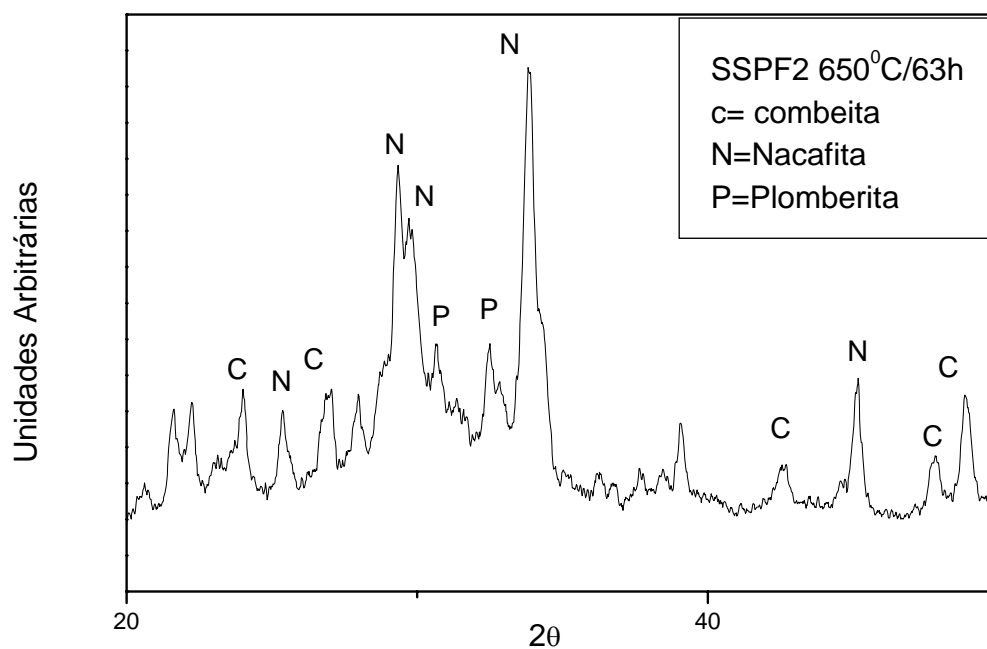


Figura 4.110 Difratoograma de raios X da amostra SSPF2 tratada termicamente em 650°C pastilha 63h (step 0.02 tempo 3s).

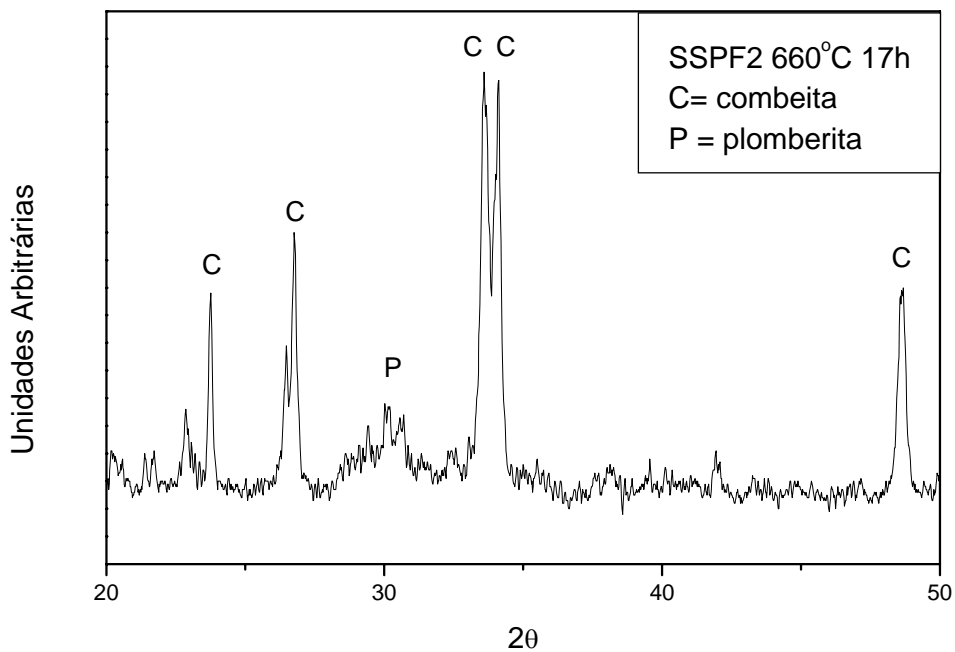


Figura 4. 111 Difratoograma de raios X da amostra SSPF2 tratada termicamente em 660°C pó 17h (step 0.02 tempo 1s).

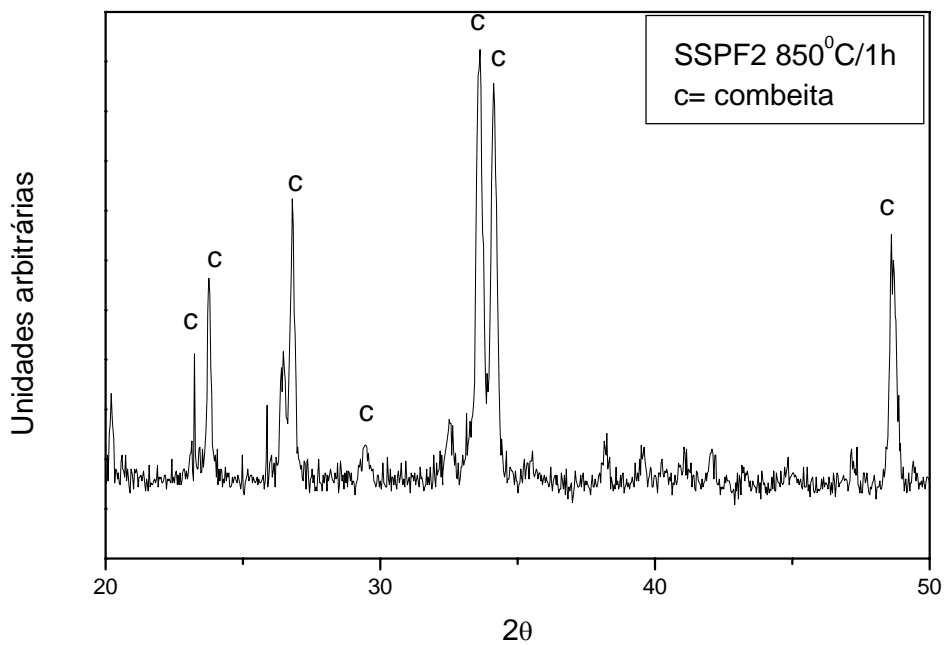


Figura 4.112 Difratoograma de raios X da amostra SSPF2 tratada termicamente em 850°C pó 1h (step 0.03 tempo 1s).

Os resultados sobre sinterização apresentados no item 4.4 serão discutidos separadamente para cada uma das composições testadas.

Inicialmente discutiremos os dados obtidos nos estudos de sinterização para o vidro SSP6. A maior dificuldade no processo de sinterização de pós de vidro surge do fato da sinterização por fluxo viscoso e a cristalização ocorrem na mesma faixa de temperatura. A composição SSP6 foi escolhida para este estudo por apresentar a menor tendência à cristalização, e assim tentamos minimizar o efeito da cristalização durante o processo de sinterização.

No item 4.4.6 apresentamos os resultados experimentais de taxa de densificação junto com as curva simuladas a partir dos dados apresentados nos itens de 4.4.1 a 4.4.5 .utilizando para isto o modelo descrito nos itens 4.4.1 a 4.4.5 utilizando para isto o modelo descrito no item 3.4.9.

As figuras 4.79, 4.80 e 4.81 apresentam os resultados obtidos na sinterização de vidro SSP6 de granulometria $300\mu\text{m} < n < 175\mu\text{m}$ em temperatura de 630°C , 650°C e 705°C . Nas 3 temperaturas utilizadas é possível verificar que, para as condições experimentais utilizadas, a densidade relativa alcançada pelas amostras não ultrapassou o valor de aproximadamente 0.8, Para amostra de granulometria mais fina $75 < n < 38$ tratada a 610°C (Figura 4.82) a densidade relativa obtida foi ainda menor, aproximadamente 0.7, com um tempo de saturação do processo de sinterização muito curto, por volta de 15 minutos.

Como dito anteriormente a sinterização deve ser interrompida no momento em que toda a superfície da amostra estiver cristalizada, entretanto, mesmo considerando o processo de cristalização que ocorre simultaneamente a sinterização a curva gerada pelo modelo prevê que as amostras atinjam densidade relativa de até 0,96 com tempo de saturação da sinterização em 5 horas de tratamento.

Considerando os parâmetros utilizados no modelo temos inicialmente a consideração de que a cristalização ocorre a partir de nucleação heterogênea de cristais esféricos crescendo na superfície com uma taxa de crescimento $U(T)$ de sítios de nucleação. A consideração da esfericidade dos cristais é verdadeira para este sistema, como mostrado na micrografia mostrada na

Figura 4.66. Os parâmetros experimentais utilizados, $U(T)$ e N_s foram apresentados no item 4.4.3.

Embora os dados de $U(T)$ utilizados para determinar a equação do crescimento ($U = u_0 \exp(E_0/kT)$) tenham sido os obtidos por Peitl [39] através de medidas de crescimento de cristais no volume, sabemos que o SSP6 nucleia uma única fase para o intervalo de temperatura utilizado nas sinterizações, e portanto a velocidade da camada deve ser a mesma que a dos cristais do volume. Esta consideração fica comprovada através da micrografia apresentada na Figura 4.66 onde observamos uma camada cristalizada com aproximadamente $30\mu\text{m}$ e cristais esféricos nucleados no volume com raio igual a $30\mu\text{m}$ aproximadamente.

Se não há nenhuma dúvida quanto aos dados de velocidade de crescimento, que não os erros inerentes à técnica experimental utilizada nas medições, o mesmo não ocorre para os valores utilizados de N_s (número de cristais por unidade de área). Após inúmeras tentativas sem sucesso, de medidas direta por microscopia ótica e eletrônica, os dados de N_s utilizados foram os obtidos por DSC, segundo a técnica utilizada por Muller [23], descrita no item 4.4.3, pela qual o valor encontrado foi de 2.24×10^9 cristais/ m^2 .

No entanto, mesmo tendo utilizado a técnica, consideramos que vários pontos considerados por Muller são discutíveis. Em seu trabalho ele utilizou pós muito finos (com diâmetro de aproximadamente $3\mu\text{m}$) para medidas de N_s e encontrou valores de aproximadamente 10^{11} cristais/ m^2 , como ele considera que $r(T)=l$, o valor de 10^{11} cristais/ m^2 equivale a um valor de $r(T)$ aproximadamente igual a $3\mu\text{m}$. que é justamente o valor do tamanho da partícula. A técnica por ele descrita parece mais refletir uma medida do tamanho da partícula do que propriamente um valor real de N_s .

Com tamanha incerteza nos valores de N_s e com as curvas de simulação superestimando a sinterização, pareceria razoável pensar em N_s muito mais alto, no entanto para que o modelo se ajuste aos dados experimentais seria necessário utilizar valores de N_s na ordem de 10^{13} cristais/ m^2 , o que é um valor muito alto, tendo em vista que o maior valor já citado na literatura é de 10^{11} cristais/ m^2 . Outro ponto importante a ser considerado sobre N_s é que os

sítios de nucleação na superfície podem ser oriundos de partículas sólidas ou de “pontas” ou riscos presentes devido ao processo de moagem. Portanto, temos que parte destes sítios, as pontas poderiam sumir durante o aquecimento, causando uma diminuição em N_s , o que significa que o modelo já superestima os valores de N_s . A explicação para o desajuste pode ter parte oriunda da incerteza em N_s mas certamente há mais fatores envolvidos.

Outro dado experimental utilizado foi a viscosidade, cuja curva apresentada na Figura 4.52 foi obtida através de um ajuste da equação de VFT a pontos experimentais medidos em altas e baixa temperaturas por duas técnicas diferentes. O ajuste foi realizado com pontos experimentais suficientes para garantir a confiabilidade da equação utilizada.

Como as sinterizações foram realizadas através de tratamentos isotérmicos temos o valor de viscosidade fixo para cada temperatura utilizada, no entanto isto pode não estar acontecendo durante o processo de sinterização, pois o vidro utilizado não é estequiométrico e portanto o processo de cristalização deve gerar variações na composição do vidro residual.

A fase combeita (solução sólida do $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$) que cristaliza neste sistema não tem fósforo, que representa 6% em peso na composição do vidro, portanto podemos supor que durante o processo de cristalização o fósforo esteja sendo eliminado e com isto a matriz residual de vidro se tornaria muito mais rica em fósforo.

O modelo pode ser utilizado para estimar qual seria a variação na taxa de densificação se consideramos o efeito do aumento de fósforo na matriz, para que isto fosse feito era necessário conhecer a influencia do fósforo na viscosidade deste vidro.

Para esta estimativa comparamos a curva de viscosidade do vidro SSP6 (Figura 4.52) com a do vidro SSP4 que contem 2% menos de fósforo na sua composição. Como só tínhamos dados de viscosidade do vidro SSP4 em baixas temperaturas estimamos alguns dados a partir dos dados de velocidade de crescimento de cristais, retirados da literatura. Os dados são apresentados na Figura 4.113.

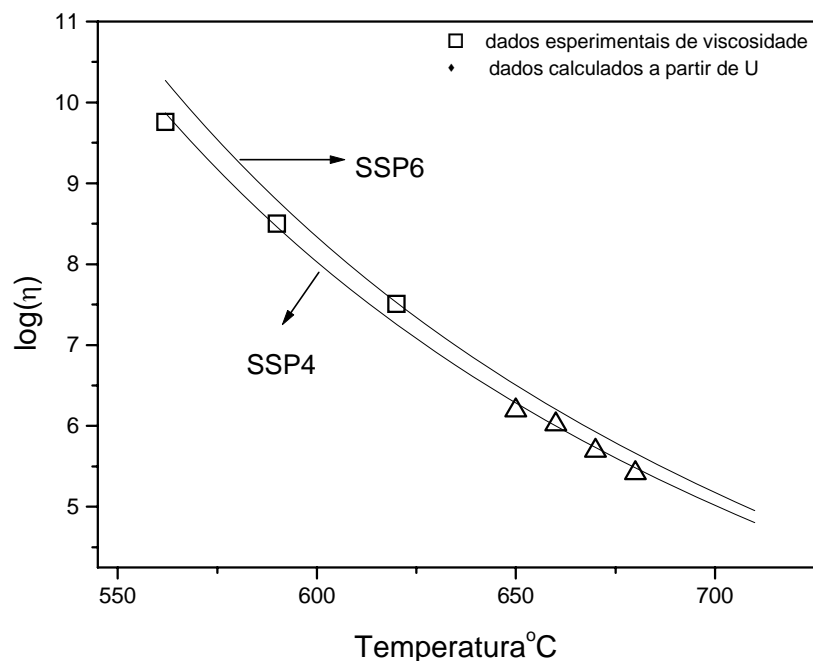


Figura 4.113 Curva de viscosidade para a composição SSP4 e SSP6.

Tendo, portanto, uma estimativa da variação da viscosidade com o aumento do teor de fósforo as curvas de densificação, simuladas pelo modelo, foram refeitas considerando a viscosidade variando durante o tratamento térmico de sinterização, isto é, o modelo passa a considerar que há um aumento gradativo de viscosidade provocado pela eliminação do fósforo (na matriz vítrea residual) pelo processo de cristalização. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 4.114.

Observamos que o efeito do aumento de fósforo na matriz vítrea realmente provocaria uma inibição na sinterização, entretanto os valores simulados para taxa de densificação continuam superiores aos encontrados no experimento.

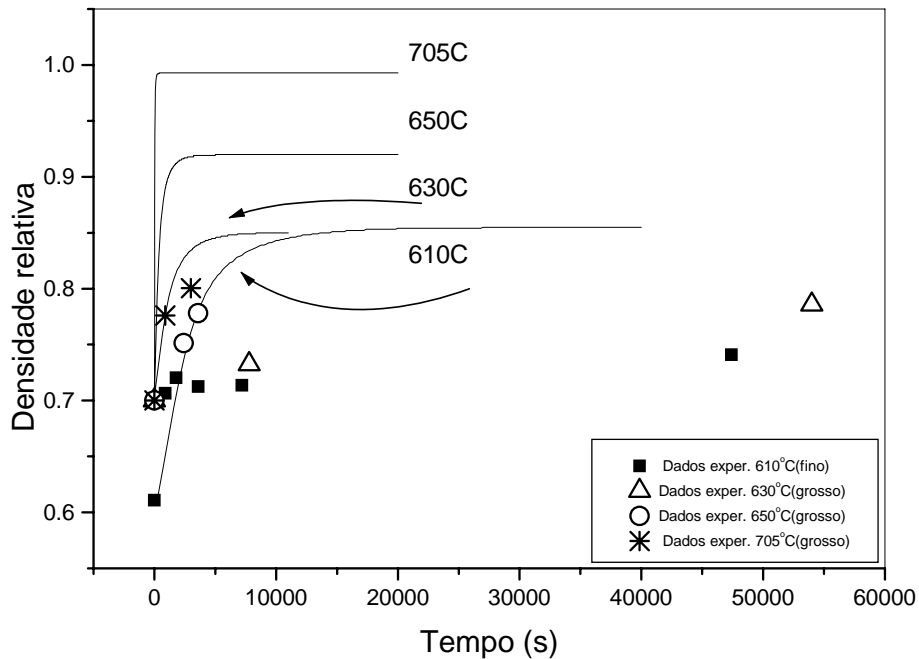


Figura 4.114 Curvas de densificação para composição SSP6 considerando variações de viscosidade com o processo de cristalização.

O modelo aqui utilizado já foi testado com sucesso para dois outros sistemas. Um vidro de cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) e para um vidro alumina-boro-silicato, entretanto a cordierita é um vidro estequiométrico portanto as variações com a composição durante o processo de cristalização são muito pequenas, já o segundo vidro testado não apresenta cristalização na faixa de temperatura utilizada na sinterização.

Portanto, concluímos que a cristalização no sistema SSP6 está inibindo a sinterização muito mais que o esperado, isto é, a sinterização pode estar sendo interrompida mesmo antes da superfície estar totalmente cristalizada (tempo que seria previsto pelo modelo), devido a alterações de composições provocadas pela cristalização efeito que não é considerado pelo modelo.

Estudos mais detalhados sobre a variação da composição do vidro durante o processo de cristalização devem ser desenvolvidos, pois como será discutido no item 4.5 estas variações parecem ter efeito sobre a variação da bioatividade das vitro-cerâmicas.

Com as dificuldades encontradas no processo de sinterização do vidro SSP6 escolhemos uma nova composição para os estudos de sinterização.

Dos estudos sobre adição agentes de nucleação constatamos que o flúor funciona como um inibidor da cristalização neste sistema, procuramos então entre os vidros estudados por Hench uma composição que apresentasse flúor e já tivesse sua bioatividade comprovada. Escolhemos a composição que designamos por SSPF (Tabela.3.1), entretanto, ensaios preliminares mostraram que sua densificação era semelhante a do SSP6, selecionamos então uma terceira composição por esta conter maior teor de flúor, e a designamos como SSPF2.

O ensaio de DSC, apresentado na Figura 4.67, foi realizado como um teste preliminar para a escolha das temperaturas de tratamento térmico para nucleação e crescimento. Quando comparamos a curva obtida pra esta composição com as demais obtidas neste trabalho observamos uma mudança acentuada no aspecto da curva.

O primeiro ponto importante da curva de DSC é o desaparecimento do pico de fusão que aparecia em aproximadamente 1200°C em todos os ensaios de DSC realizadas com as demais composições. Este pico, segundo análises de raios-X, deve estar associado ao ponto de fusão da fase identificada com uma solução sólida $\text{Na}_2\text{2CaO3SiO}_2$.

As micrografias apresentadas nas Figuras.4.73 a 4.78 mostram que a morfologia dos cristais nucleados nesta composição são completamente diferentes das observadas para série de vidros SSP4 e SSP6 e mesmo dos cristais nucleados no vidro SSP4 com adição de 4% NaF (Figura.4.29 e 4.30).

Através das micrografias óticas, obtidas em amostras sujeitas a tratamento térmico em diferentes temperaturas, foi possível identificar três morfologias diferentes. A presença de 3 fases, e sendo uma delas uma solução sólida tornou o processo de identificação das fases muito complexo.

Com a utilização do programa EVA foi possível identificar com os padrões apresentados na Ficha 33-1212 Nacafita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)\text{F}$), Ficha 29-0331 Plombierita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2\text{-8H}_2\text{O}$) e a presença da combeita fase já identifica nas composições SSP6 e SSP4.

O aparecimento de cada uma das fases e fração de cada uma delas variava com a temperatura e o tempo de tratamento térmico, a Figura 4.104 mostra o difratograma obtido para uma amostra tratada a 560°C por 16h onde só identificamos a fase nacafita,

Na Figura.4.105, de uma amostra tratada a 585°C por 8 horas identificamos além da nacafita o aparecimento da fase plombierita. Para tratamentos mais longos (13h) e tratamento em 590°C a 19h somente as duas fases continuam aparecendo (Figuras 4.106 e 4.107). Na Figura 4.108 para uma amostra tratada a 625°C os picos da plombierita são os mais intensos, mas aparecem os picos da nacafita e surgem os picos referentes à fase combeita. Em amostras tratadas em 650°C por duas horas, estão presentes os picos associados a nacafita e a combeita e para tratamento mais longo (63h), nesta temperatura, também se identificam os picos da fase plombierite (Figura 4.109 e 4.110).

A Figura.4.111 mostra os resultados de uma amostra tratada a 660°C por 17h onde a fase majoritária é a combeita, há traços da presença de uma outra fase, possivelmente a plombierita, no entanto a fração presente deve ser muito baixa dificultando a identificação precisa. Para a amostra tratada a 850°C somente a fase combeita foi identificada.(Figura 4.112).

Associando os resultados de raios-X com os resultados obtidos por microscopia ótica, observamos que as micrografias de amostras tratadas em 650°C mostram 3 morfologias diferentes e nos difratogramas de raios-X foram identificadas 3 fases diferentes. Observando a micrografia de uma amostra tratada a 590°C por 11 horas só foi possível observar uma única morfologia, possivelmente seria esta a nacafita. A plombierita que parece estar em menor fração nas amostras, teria então a morfologia apresentada na Figura.4.75. Os cristais esféricos seriam portanto da fase combeita.

As medidas de velocidade de crescimento dos cristais foram realizadas, através da medida da espessura da camada cristalina formada na superfície, os dados foram obtidos na faixa de 560°C a 640°C, os resultados são apresentados na Figura 4.68.

Como já discutido para composição SSP6, também para este sistema não foi possível determinar o valor de N_s (cristais por unidade de área). A micrografia da Figura.4.61 mostra uma superfície polida após tratamento térmico em 570°C por 17 horas, é possível ver a formação de “rugos” e nenhum cristal pode ser visualizado. O processo de formação de rugas na superfície de um vidro durante tratamento térmico pode estar associada a diferenças de viscosidade entre a superfície e o volume, este efeito também foi observado por Fredericci [76], em vidros que apresentavam diferenças de viscosidade oriundas da contaminação da superfície por estanho durante o processo de produção do vidro. No sistema aqui estudado esta variação poderia surgir devido ao processo de cristalização, como já foi discutido para o vidro SSP6.

Para o Sistema SSPF2 o valor de N_s estimado por DSC foi de $4,99 \times 10^9$, o dobro do valor encontrado para o sistema SSP6. Embora os dois vidros tenham sido preparados pelo processo de moagem, existe sempre a possibilidade de diferenças entre os sítios de nucleação, já que por exemplo partículas sólidas que podem funcionar como sítios de nucleação para um sistema podem não ser efetivos para o outro.

Os dados de densificação foram apresentados juntamente com as curvas obtidas pela simulação. Na Figura.4.89 mostramos os resultados para granulometria $300 \mu\text{m} < n < 175 \mu\text{m}$ tratado a 585°C. Novamente o modelo superestima a sinterização, prevendo uma sinterização com densidade relativa de aproximadamente 1 enquanto as amostras só atingem densidade relativa de aproximadamente 0.85, há também um desajusto quanto ao tempo de saturação do processo de sinterização, o mesmo comportamento foi observado para as amostras de granulometria $75 \mu\text{m} < n < 38 \mu\text{m}$ tratadas isotermicamente a 560°C (Figura.4.90).

No entanto nas Figuras 4.91 e 4.92 observamos um ajuste melhor tanto para o tempo de saturação quanto em relação a densificação máxima.

Para temperatura de 585°C a sinterização passa o estágio de Frenkel atingido o de MS, e portanto o processo de aprisionamento de gases nos poros ou mesmo liberação de gases durante a sinterização podem ser a explicação

para que as amostras não atingem densidade igual a 1 como previsto pelo modelo.

O aprisionamento de gases nos poros, fica bastante evidente em amostras tratadas em temperaturas superiores a 650°C , como pode se observar nas micrografias eletrônicas apresentadas nas Figuras.4.97, 4.98 e 4.99, onde observamos uma redução na densidade relativa de 0.61 para aproximadamente 0.43 com a dilatação das amostras.

Outra observação feita durante os estudos de sinterização no sistema SSPF2 foi a mudança de cor das pastilhas em função da temperatura de tratamento térmico utilizado.

A Figura.4.100 mostra as diferentes tonalidades de cinza encontradas, a mais intensa observada em amostras tratadas a 625°C , que segundo os difratogramas de Raios-X seria a temperatura onde encontramos a maior fração da fase Plombierite.

Uma dificuldade adicional nos estudos de sinterização neste sistema veio do fato das amostras tornarem-se altamente higroscópicas após o tratamento térmico, o que dificultou muito os estudos, já que se não fossem adequadamente armazenadas as amostras se dilatavam e esfarelavam completamente.

Em resumo, com todos os problemas apresentados durante a parte experimental de sinterização das amostras SSPF2, é importante enfatizar que estes foram os primeiros estudos de cristalização neste sistema, e não encontramos na literatura qualquer relato anterior sobre a identificação das fases nacafita e plombierita.

A identificação destas duas novas fases neste sistema abre um novo campo para estudos de bioatividade, já que nunca foram realizados ensaios com vitro-cerâmicas contendo estas fases.

A obtenção de uma morfologia com cristais alongados também abre novas perspectivas para utilização da técnica de extrusão para produção de vitro-cerâmicas com textura. No momento amostras do vidro SSPF2 foram extrudados e as análises estão em andamento.

Quanto à sinterização, apesar de não termos conseguido produzir amostras completamente densificadas, existe muito a ser feito antes que se possa concluir sobre a impossibilidade de densificação completa para este sistema. Novos estudos utilizando tratamentos isotérmicos devem ser testados.

Estudos preliminares, mostraram que amostras aquecidas a uma taxa de 20°C/min até 700°C e mantidas nesta temperatura por 1 hora, não apresentaram o fenômeno de dilatação.

Quanto ao modelo utilizado, mesmo superestimando a sinterização, pode ser uma ferramenta extremamente útil para que possam ser testados os efeitos das alterações de alguns dos parâmetros de sinterização de maneira bastante rápida, facilitando a tomada de decisões quando as condições ótimas para os ensaios.

No item 4.5 apresentaremos os resultados e discussões referentes aos testes de bioatividade.

4.5 RESULTADOS DOS TESTES DE BIOATIVIDADE

Todos os resultados aqui apresentados foram realizados em conjunto com a Doutora Pilar Sepulvera do Department of Materials, Centre for Tissue Regeneration and Repair, Imperial College of Science. As fusões, moagem dos pós e os ensaios de Difração de raios-X foram realizados no DEMA–UFSCar.

4.5.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

A Tabela 4.6 e as Figuras 4.115 e 4.116 apresentam os resultados da distribuição do tamanho de partículas dos biovidros e bio vitro-cerâmicas.

Tabela 4.7 Resultado da distribuição do tamanho de partículas dos biovidros e bio vitro-cerâmicas.

Amostr a	D ₁₀ % [μm]	D ₅₀ % [μm]	D ₉₀ % [μm]	Área Superficial [m ² /g]
grosso	126	287	453	0.080

1.07N2C3 vidro	médio	67	119	186	0.077
	fino	6.3	42	88	0.288
1,07N2C3 100%cristalinol	grosso	133	282	452	0.014
	médio	37	106	174	0.056
	fino	4.6	37	78	0.032
SSP4 vidro	grosso	141	288	453	0.030
	médio	56	112	180	0.104
	fino	10	43	83	0.385
SSP4 34%cristalino	grosso	117	282	451	0.033
	médio	49	112	182	0.013
	fino	9.2	47	94	0.043

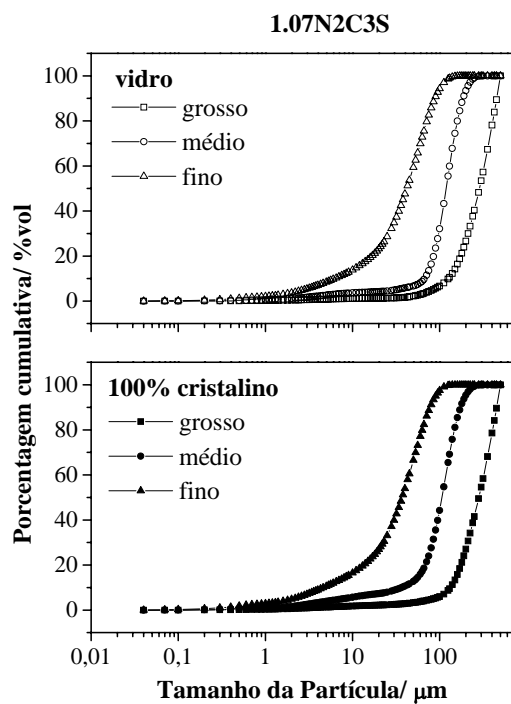


Figura 4.115 Distribuição do tamanho da Partícula do 1,07N2C3S, vidro e totalmente cristalizado.

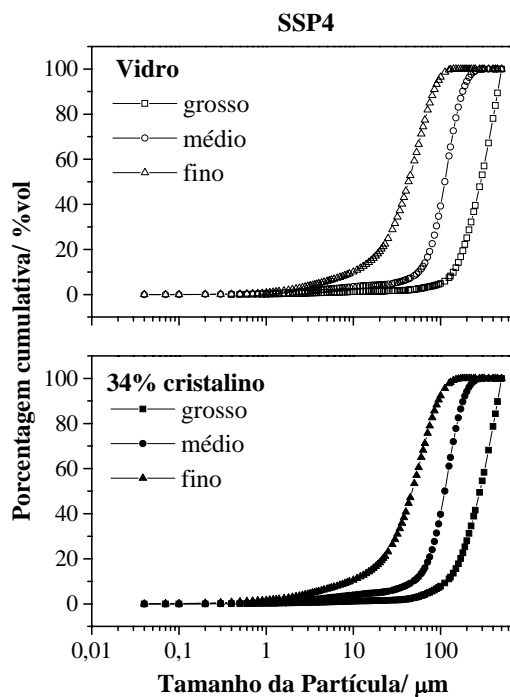


Figura 4.116 Distribuição do tamanho de Partículas do SSP4, vidro e totalmente cristalizado.

As Figuras 4.117 e 4.118 apresentam os difratogramas de Raios-X das amostras SSP4 com 34% de fração cristalizada e da amostra 1,07N2CS totalmente cristalizada.

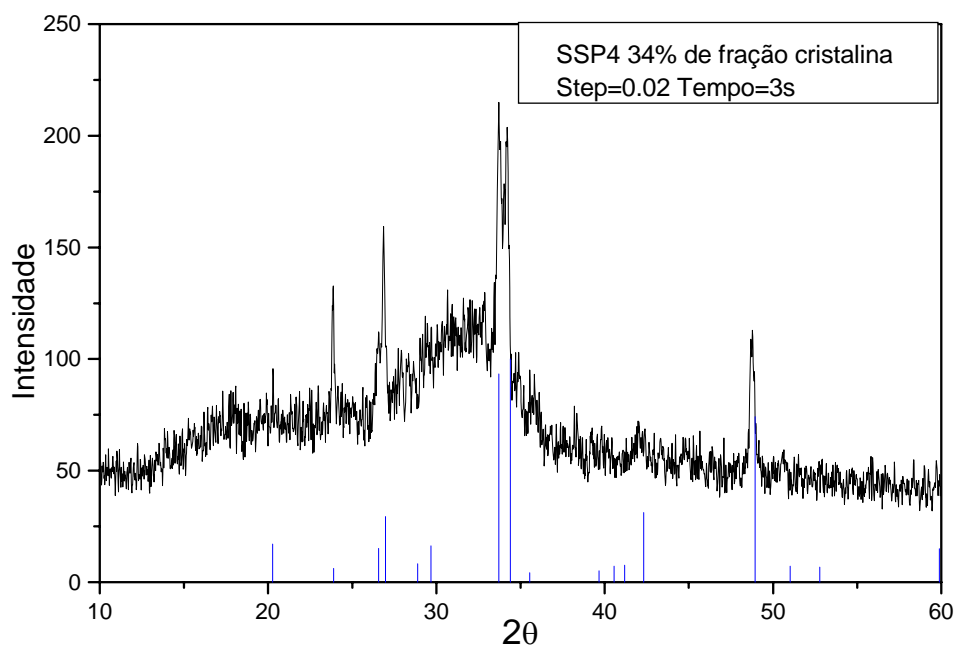


Figura 4.117 Difração de Raios-X da amostra SSP4 com 34% de fração cristalizada.

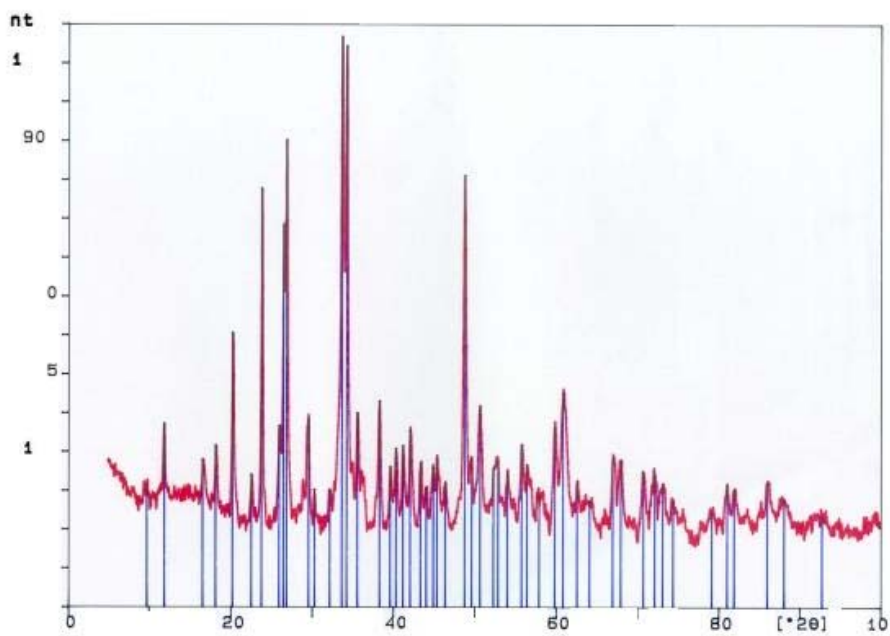


Figura 4.118 Difração de Raios-X da amostra 1,07NCS, 100% cristalizada.

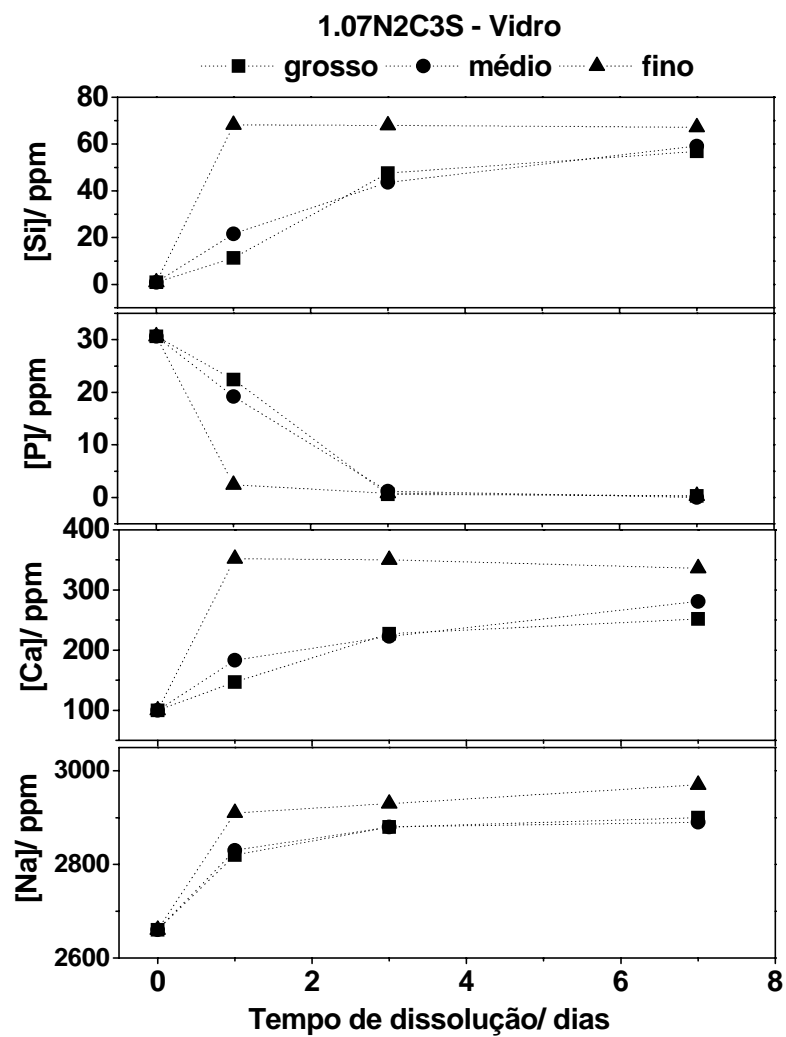


Figura 4.119 Concentração dos elementos obtidos por ICP em função do tempo de dissolução para as composições 1,07N2C3S (vidro).

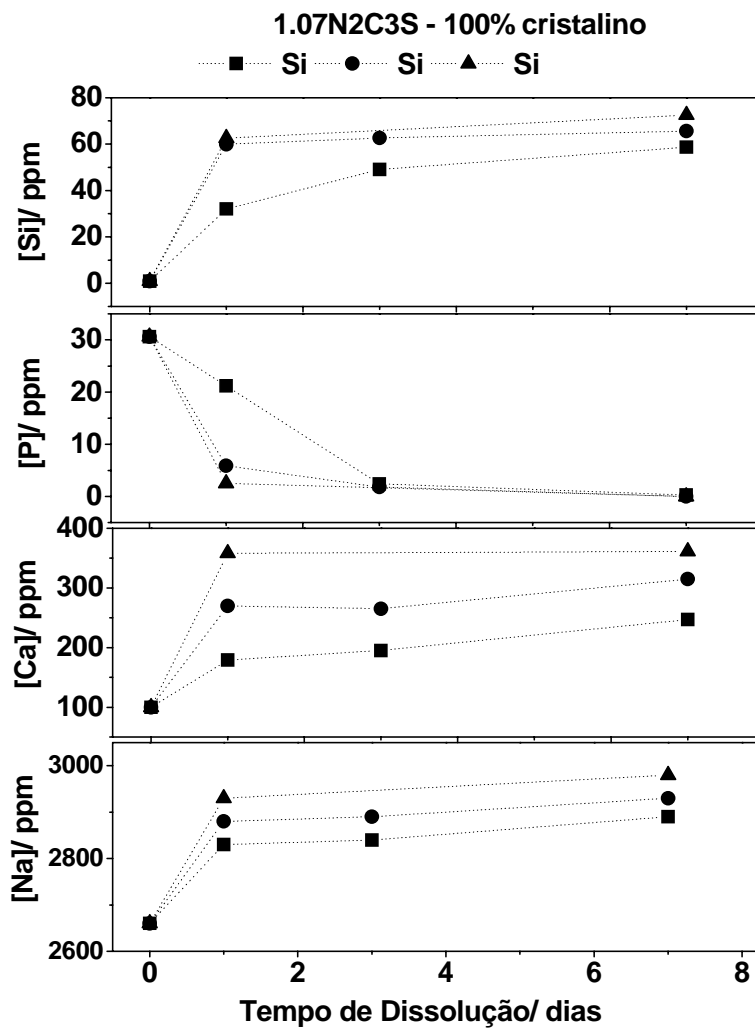


Figura 4.120 Concentração dos elementos obtidos por ICP em função do tempo de dissolução para as composições 1,07N2C3S (100% cristalizada).

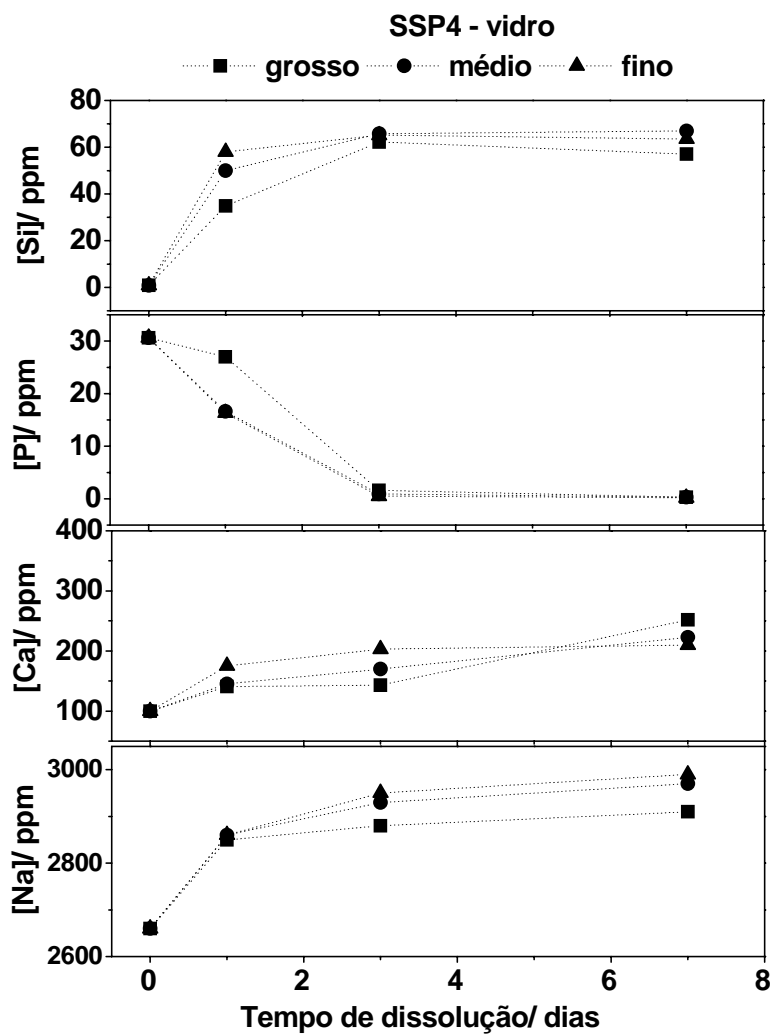


Figura 4.121 Concentração dos elementos obtidos por ICP em função do tempo de dissolução para as composições SSP4 (vidro).

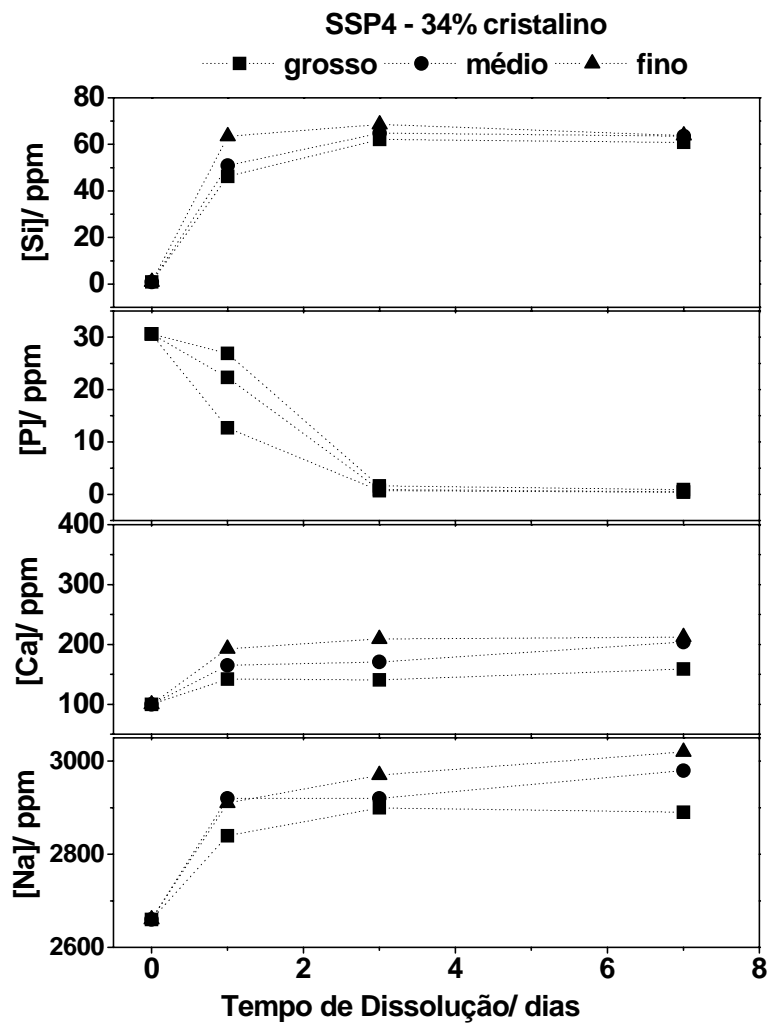


Figura 4.122 Concentração dos elementos obtidos por ICP em função do tempo de dissolução para as composições SSP4 (34% cristalizada).

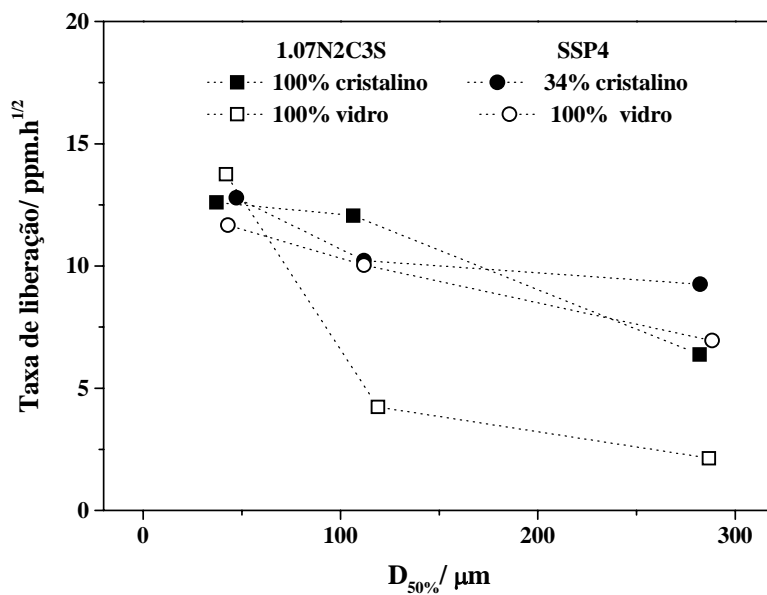


Figura 4.123 Cinética de liberação dos íons Si em SBF em função do diâmetro $D_{50\%}$.

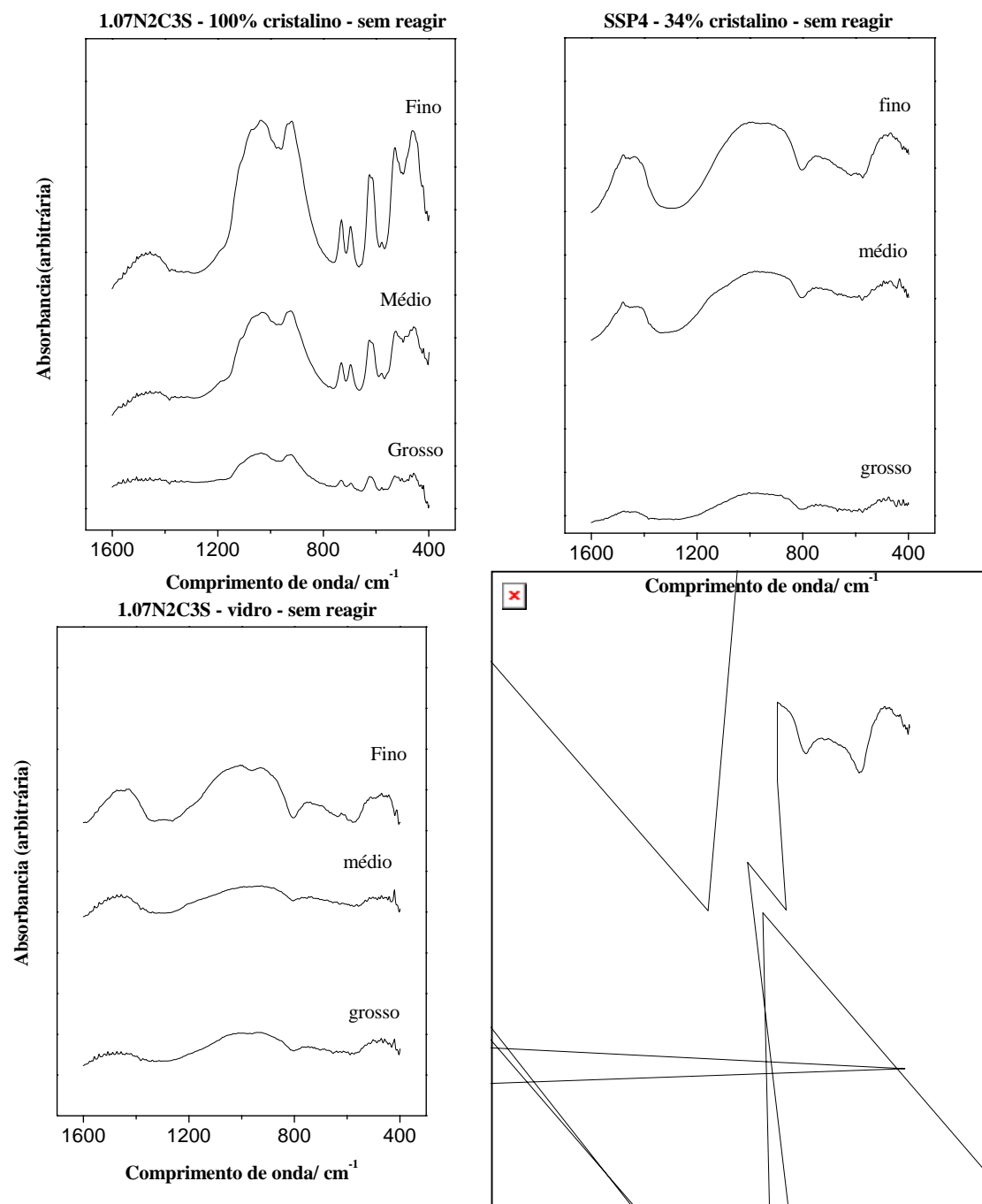


Figura 4.124 Espectros de FTIR dos pós sem reagir.

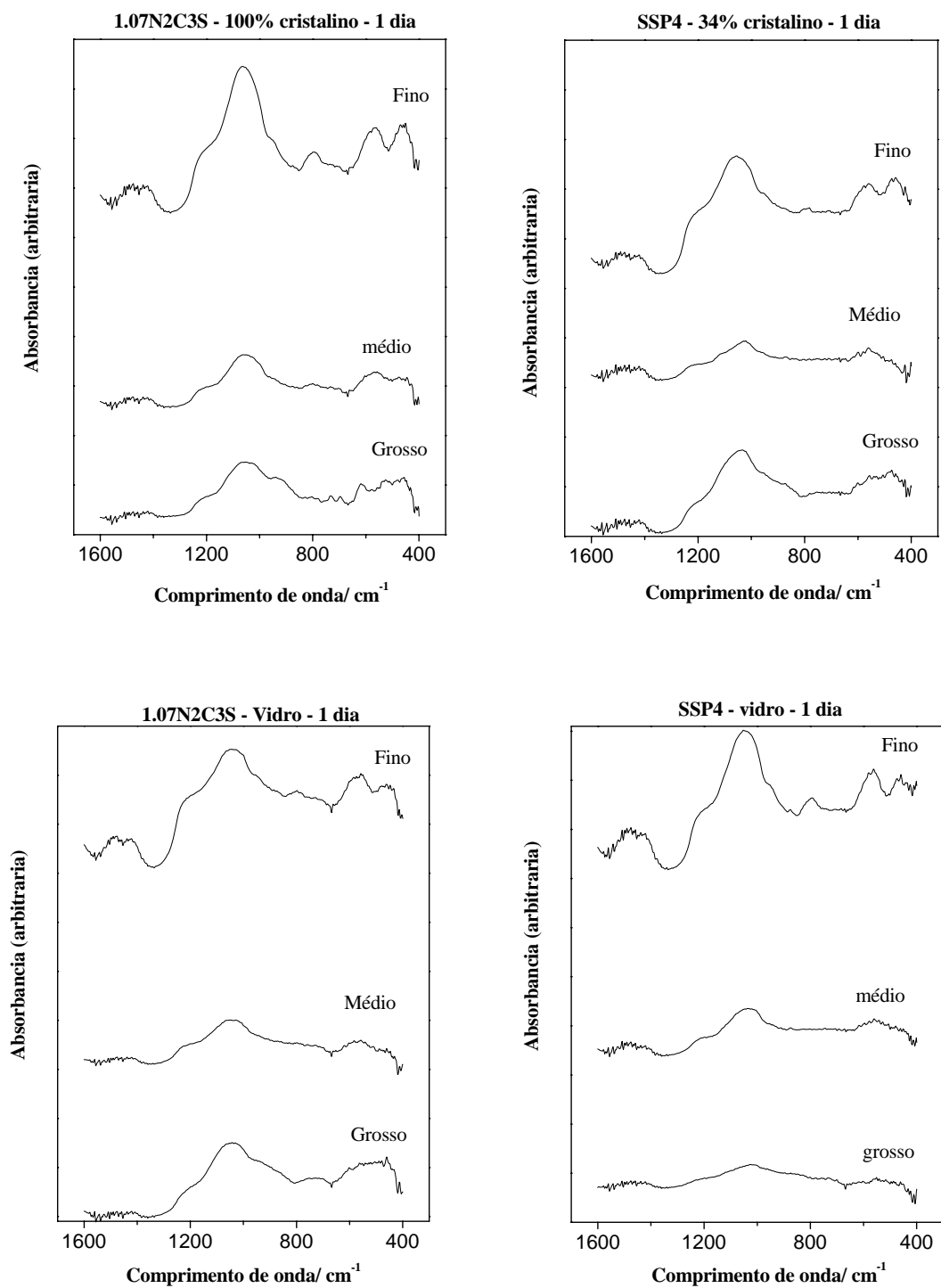


Figura 4.125 Espectros de FTIR dos pós após um dia em SBF.

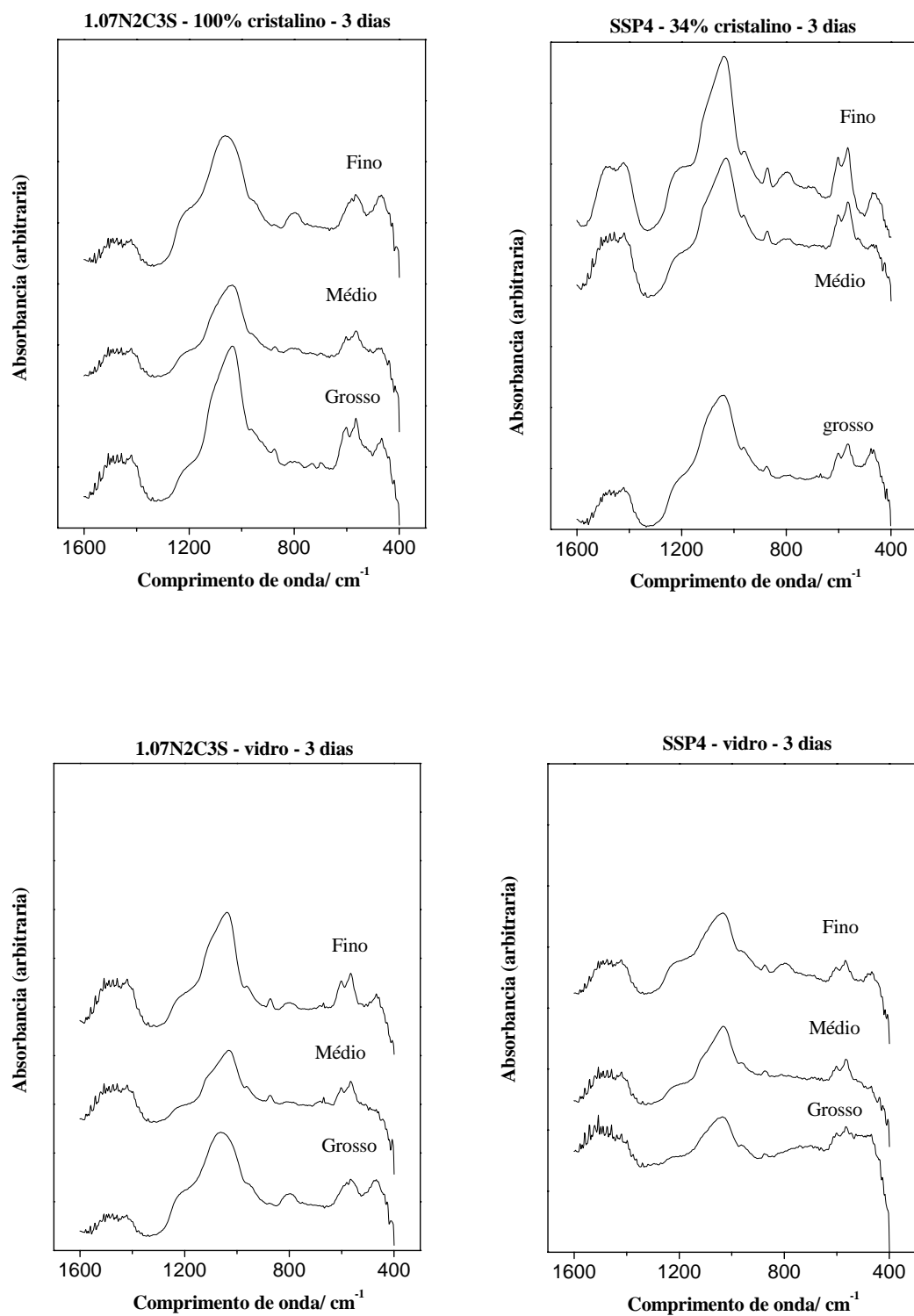


Figura 4.126 Espectros de FTIR dos pós após 3 dias em SBF.

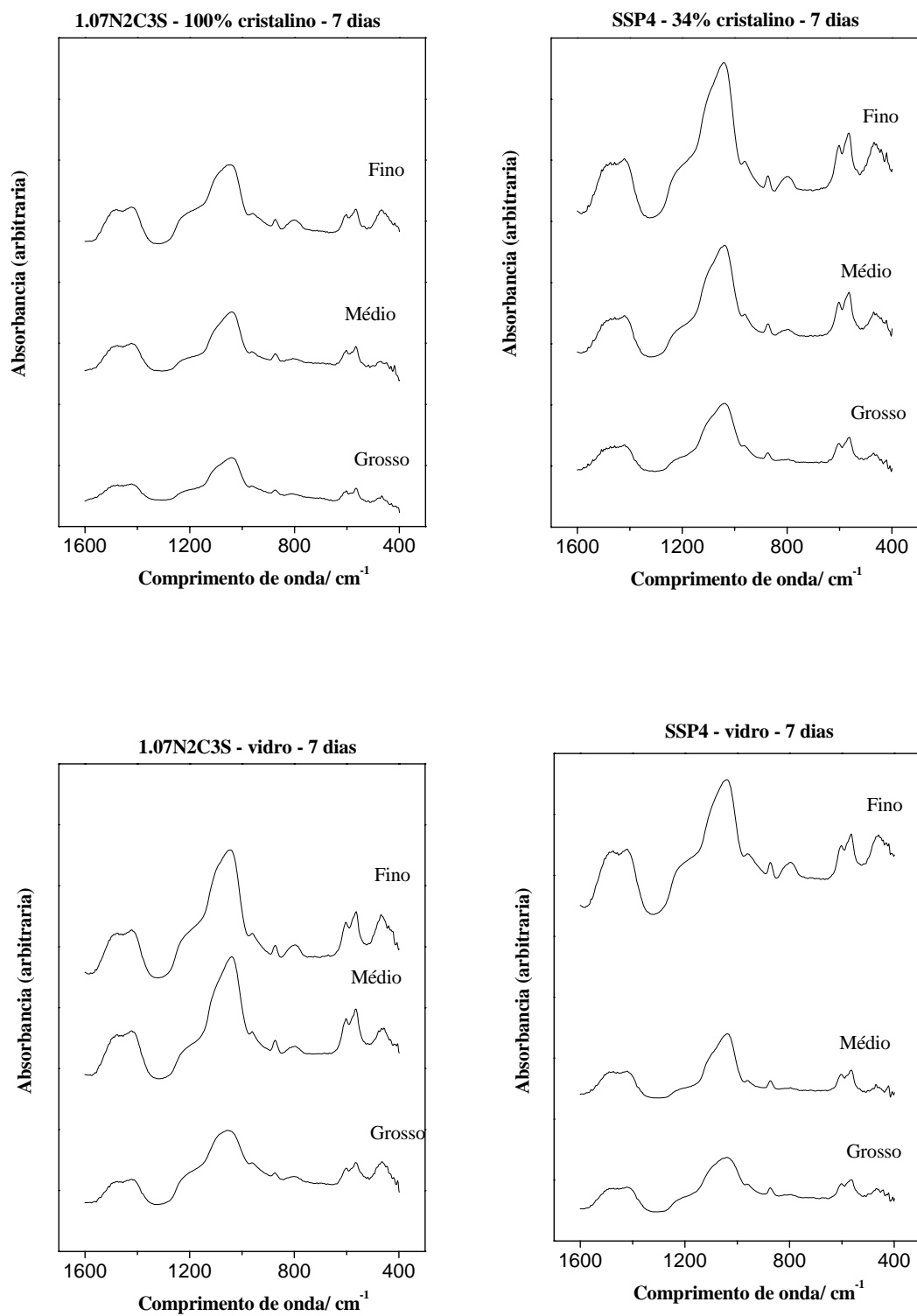


Figura 4.127 Espectros de FTIR dos pós após 7 dias.

Passamos a discussão dos resultados apresentados nos itens 4.5 sobre os testes de bioatividade em pós de vidro e vito-cerâmicas.

A caracterização dos pós é resumida na Tabela 4.6. A distribuição de tamanho de partículas também pode ser observada nas Figuras 4.115 e 4.116. Os pós obtidos têm tamanho de partícula muito similar dentro dos diferentes conjuntos produzidos. A área superficial medida por BET foi muito baixa, sendo ligeiramente maior para as granulometrias mais finas, cujas superfícies podem ter uma rugosidade maior devido ao processo de moagem. Os valores da constante C são extremamente baixos, sendo muitas vezes negativos, mostrando a baixa energia de interação entre o absorvido e o material. As isotermas são típicas de materiais não porosos. Ocorreu absorção muito baixa absorção para o intervalo de pressão utilizado, um aumento da absorção é observado em pressão igual a 1.

As concentrações de Ca, P, Si e Na, na solução SBF, foram medidos em função do tempo de ensaio in vitro. As figuras 4.119 e 4.120 mostram respectivamente, os resultados para a composição 1,07N2C3S vítrea e 1,07N2C3S completamente cristalizada. Nas figuras 4.121 e 4.122 são apresentados o padrão de dissolução do vidro SSP4 e SSP4 com 34% de fração cristalizada, composições que contem 4% de fósforo.

Para todas as amostras analisadas observamos uma diminuição na concentração de fósforo da solução, que está sendo consumido devido a formação da camada de HCA(hidroxicarbonato de apatita). Os tempos utilizados nos ensaios não permitem estudos dos estágios iniciais de formação da camada onde, segundo a literatura, há uma diferença marcante entre as composições com e sem fósforo.

Nos estágios iniciais do ensaio in vitro, os vidros que contem fósforo em sua composição, perdem fósforo para a solução devido ao intenso processo de liviação que ocorre nos estágios 1 e 2 descritos na tabela 2.2.

Quanto a concentração de silício, os resultados mostram que todos os pós estudados perderam silício para a solução. Como esperado, os pós mais finos apresentaram uma perda mais acentuada, mostrando que as cinéticas

das reações envolvidas na formação da camada de HCA devem ser mais rápidas com a diminuição do tamanho da amostra.

Os espectros de FTIR dos vitros e vitro cerâmicos antes de serem imersos na solução SBF são apresentados na figura 4.124. Para melhor visualização, o espectro de FTIR para a composição 1,07N2C3S totalmente cristalizada é representada na Figura 4.128.

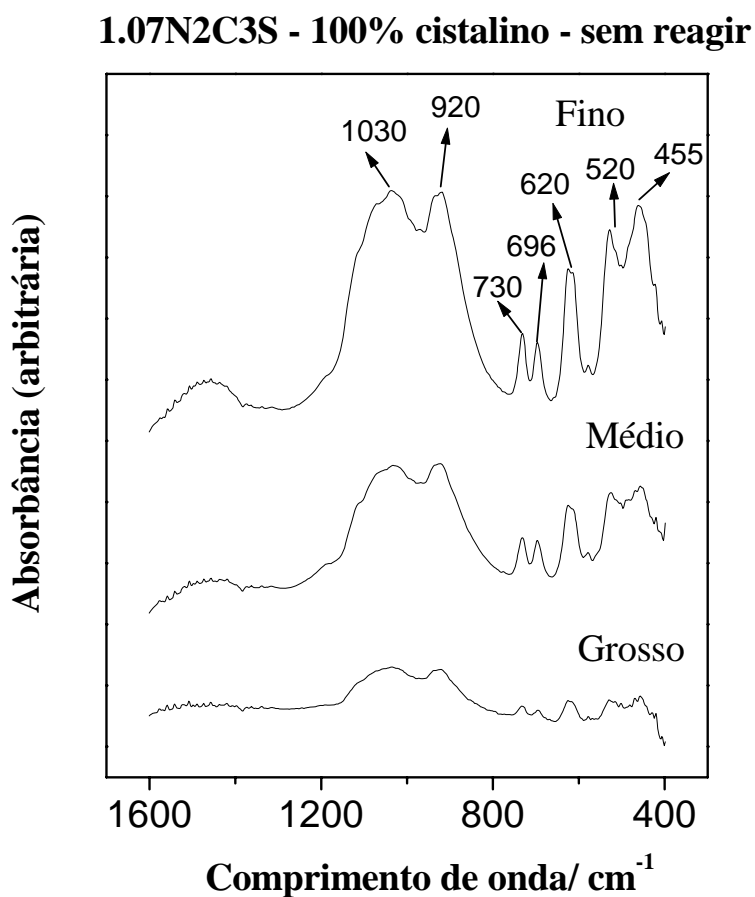


Figura 4.128 Espectro de FTIR para a composição 1,07N2C3S (100% cristalina) sem reagir.

Enquanto nas amostras vítreas temos bandas largas, na amostra totalmente cristalizada os picos são mais definidos e mais e mais estreitos indicando o aumento da cristalinidade. Os picos correspondem a vibrações da rede de sílica. Os picos em 1030 e 90 cm^{-1} correspondem a vibração de estiramento Si-O-Si_(stre). Os picos 756 e 630 cm^{-1} estão associados a ligação

Si-O(2 oxigênios não ponteantes), a flexão Si-O-Si está associada aos picos em 520 e 455 cm^{-1} . A ocorrência dos picos em 620 cm^{-1} tem sido atribuída a fase cristalina $1\text{N}2\text{C}3\text{S}$, confirmada na Figura 4.118 que mostra o padrão de raios-X do pó 100% cristalino. O FTIR do SSP4 com 34% de fração cristalina, mostra o aspecto da fase vítrea, no entanto o padrão de difração de raios-X é possível identificar os picos da fase cristalina presente (Figura 4.117).

O espectro de FTIR dos pós imersos por 1, 3 e 7 dias em SBF são apresentados nas Figuras 4.125, 4.126 e 4.127 .O espectro revela o início da formação de HCA após um período de imersão em SBF de 1 dia , a banda larga em $\sim 600\text{cm}^{-1}$ é caracterizada ligação P-O do fosfato de cálcio não cristalino.

Após três dias, o processo de cristalização da camada de CaP é observado pelo aparecimento dos picos 555 cm^{-1} e 605 cm^{-1} (como pode se observar na Figura 4.129).referentes a vibração de flexão da ligação P-O cristalina e pela vibração de estiramento da ligação P-O cristalina associada ao pico 1040 cm^{-1} .A incorporação do carbonato é observada pelo surgimento da vibração de estiramento a ligação C-O.

Comparando os espectros de infravermelho das quatro amostras, após três dias de imersão (Figura 4.126), é possível observar que os picos referentes ao processo de cristalização da camada HCA são mais nítidos para os pós mais finos, o que esta de acordo com a maior taxa de dissolução encontrada para estes pós. Os pós de SSP4, composição com 4% em peso de P_2O_5 , apresentam picos mais intensos e definidos que a outra composição, sendo que a amostra com 34% de cristalinidade tem os picos mais bem definidos que a amostra vítrea. Um indicio de que a cinética de reação para a formação da camada foi beneficiada com a cristalização da amostra.

Quanto a dissolução, a amostra SSP4 com 34% de fração cristalizada apresenta, após 3 dias, uma perda de silício ligeiramente superior a da amostra SSP4, no entanto a variação é muito pequena(dentro do erro experimental).

Com o aumento do tempo de permanência em SBF as intensidades das bandas correspondentes ao modo de vibração P-O aumentam, depois de sete

dias todos os pós mostraram picos bem definidos correspondente a formação de HCA. Confirmando a alta bioatividade do material

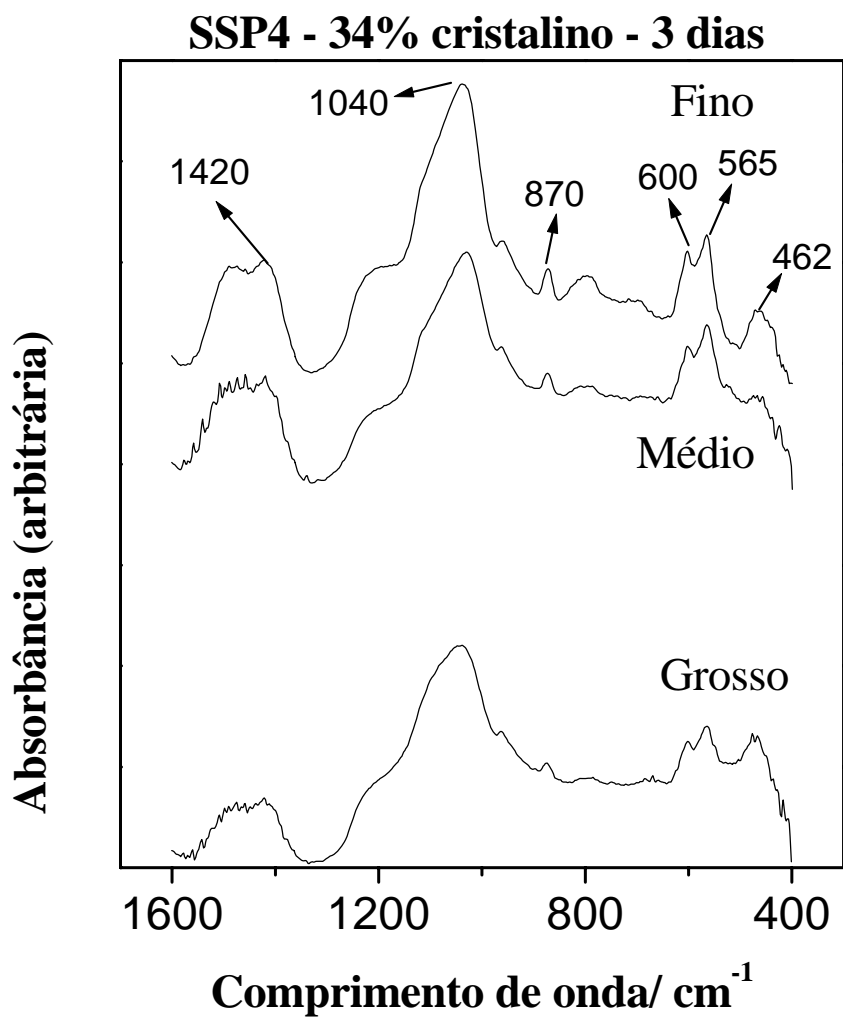


Figura 4,129 espectro de infravermelho para a composição SSP4 com 34% de fração cristalina, imersa 3 dias em SBF.

4.6 RESULTADOS DA MEDIDA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE VIDROS

Os vidros utilizados nas medidas de homogeneização foram obtidos como descrito na seção 3.2 e, para facilitar a leitura, nas legendas serão denominados 0 M, 1 M e 2M. O vidro 0M foi fundido por apenas uma hora, o 1M, foi refundido 1 vez e o 2M refundido 2 vezes, esperando-se aumentar o

grau de homogeneização química. Para todos os tratamentos térmicos utilizados os vidros foram colocados juntos no forno para evitar possíveis variações de temperatura no tratamento térmico.

Os vidros assim obtidos foram tratados termicamente em 570°C por tempos de 8, 10, 16 e 20 horas para nucleação e subsequente submetidos a tratamento de crescimento de cristais em 720°C por 10 ou 20 minutos. Estes foram analisados por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura para contagem de cristais variando as janelas de contagem, isto é, variando a área de observação.

Para interpretar os dados obtidos nos testes de homogeneidade é necessário algumas definições sobre a distribuição de probabilidades de Poisson. O modelo descreve o número de eventos raros que ocorrem em uma unidade de tempo, área, volume, etc.; considerando que a probabilidade que o evento ocorra é a mesma para uma dada unidade de área, volume, etc., e é independente do número que ocorre em outras unidades. É fácil visualizar que o tipo de experimento que estamos propondo para análise de homogeneidade deve obedecer uma distribuição de Poisson se o vidro for quimicamente homogêneo.

Nosso experimento consiste em contar o número de vezes que um evento particular (um núcleo) ocorre em uma dada unidade de área (janela de observação). Se imaginarmos uma amostra de área total = 100 mm² (tamanho aproximado das amostras utilizadas), com uma densidade de cristais de 120 cristais/mm², onde os cristais são na verdade considerados como pontos, e portanto, pensando no surgimento do núcleo que tem da ordem de Angstrom de diâmetro, teríamos a área total ocupada por cristais (pontos) aproximadamente de 3x10⁻¹²mm². O que justifica o tratamento do evento (núcleo) como um evento raro. Como o vidro utilizado nucleia homogeneamente no volume, fica garantida a segunda suposição, isto é, a probabilidade de que um núcleo ocorra é a mesma para qualquer parte da amostra, e ainda que o aparecimento de um núcleo não interfere no aparecimento de outro.

Com as considerações acima aceitas, podemos utilizar a distribuição de probabilidades de Poisson:

$$p(y) = \frac{\lambda^y e^{-\lambda}}{y!} \quad (y = 0, 1, 2, \dots) \quad (4.8)$$

onde:

λ = número de médio de eventos em uma dada área.

Desvio padrão : $\sigma = \sqrt{\lambda}$

No nosso experimento λ é N o número de cristais contados em uma dada área, isto é a janela de observação, que variava em função do aumento utilizado.

Portanto, assumindo que o experimento deve ser descrito por uma distribuição de Poisson, um teste de verificação pode ser feito plotando-se um gráfico de σ/N (onde N é o valor médio) versus $(N)^{-1/2}$. Se a distribuição for de Poisson, então o gráfico deve ser uma reta com inclinação igual a um.

Para testar as suposições acima, uma simulação computacional foi feita, gerando-se uma superfície com pontos distribuídos ao acaso (Figura 4.130) e contando-se o número de pontos por unidade de área a partir de sobreposição de 500 janelas, cujas áreas reproduziam as utilizadas no experimento.

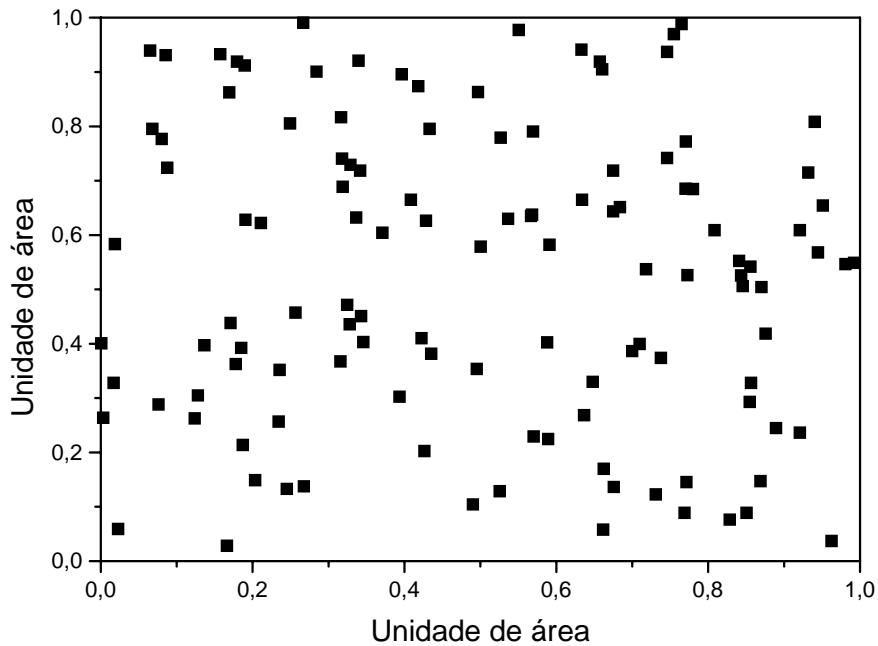


Figura 4.130 Superfície com pontos aleatoriamente distribuídos, gerada por simulação computacional.

Por simulação também foi possível gerar superfícies com regiões com diferentes densidades de cristais, simulando, portanto, possíveis heterogeneidades. As Figuras 4.131 e 4,132 mostram superfícies geradas com diferentes graus de heterogeneidades. Em uma delas temos 4 estrias de 0,1 unidade de comprimento e densidade 1,5 vezes maior que a da matriz. Na segunda a densidade de cristais nas estrias é 50 vezes maior que na matriz.

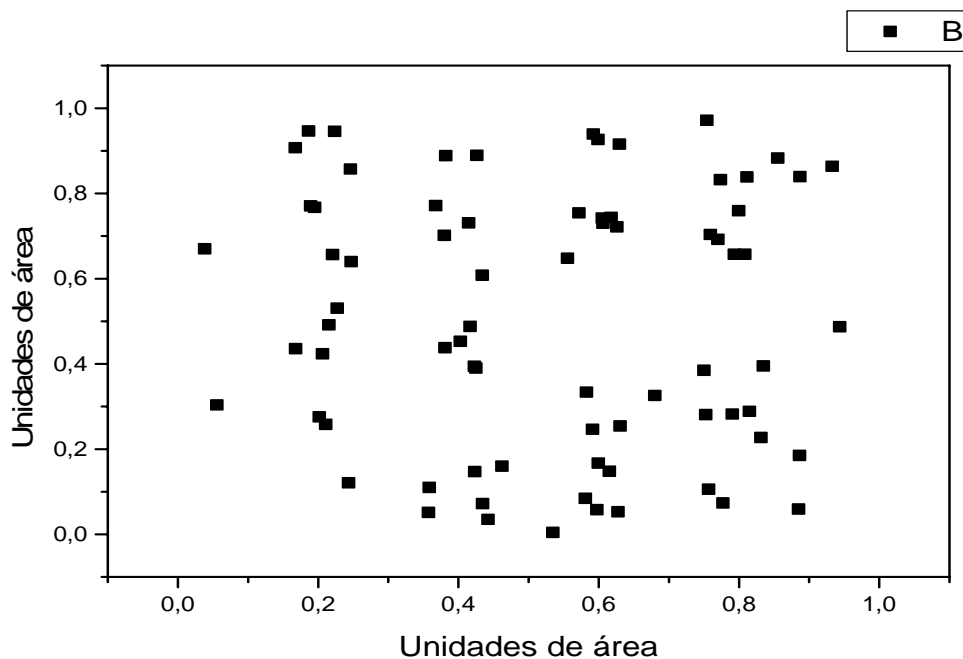


Figura 4.131 Simulação de uma superfície com regiões de densidade 1,5 vezes maior que a da matriz.

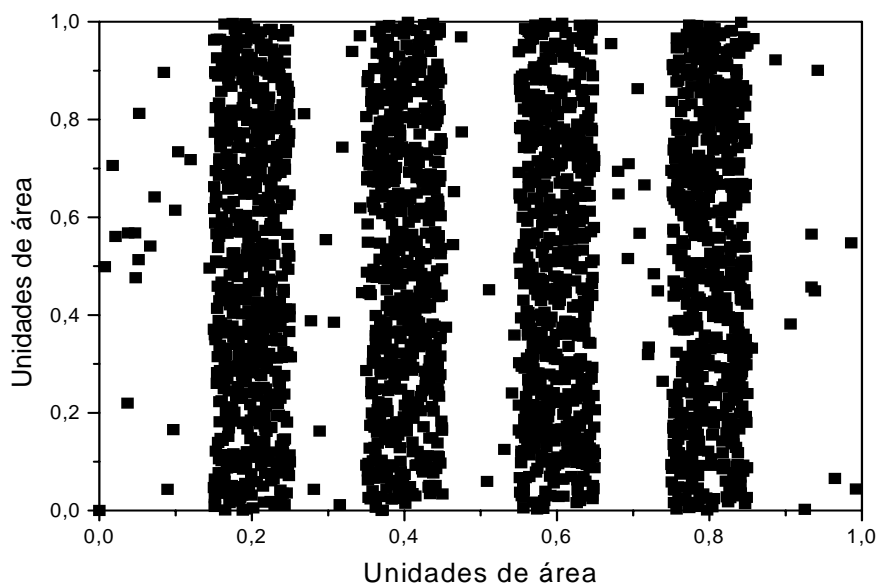


Figura 4.132 Simulação de uma superfície com regiões de densidade 50 vezes maior que a da matriz.

Simulando 500 contagens com diferentes áreas, as cinco utilizadas nos experimentos, obtivemos o número de núcleos em cada área, sendo possível

realizar o teste da distribuição de Poisson. Os resultados encontrados são apresentados no gráfico abaixo.

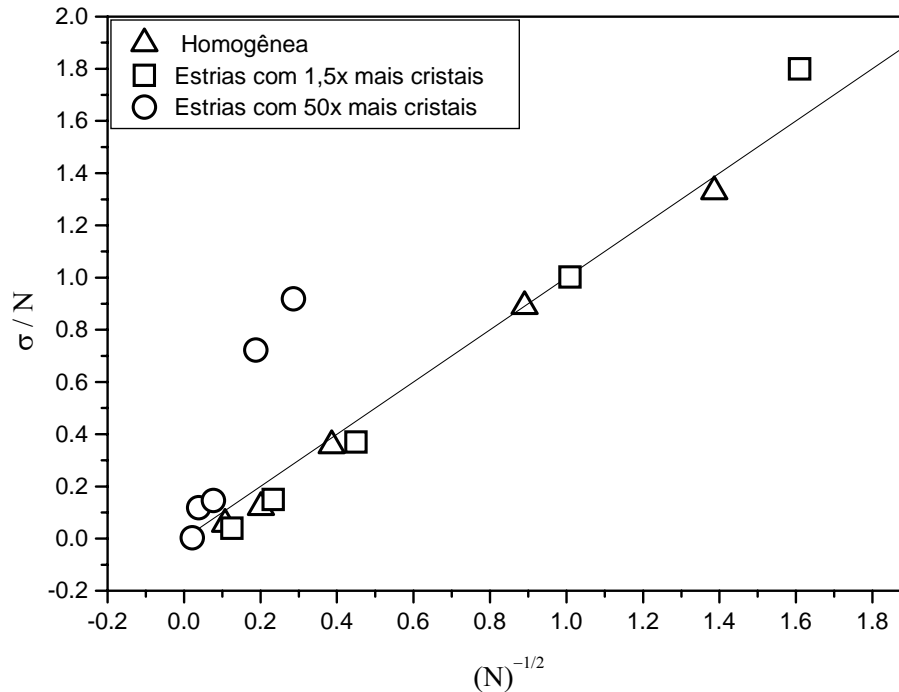
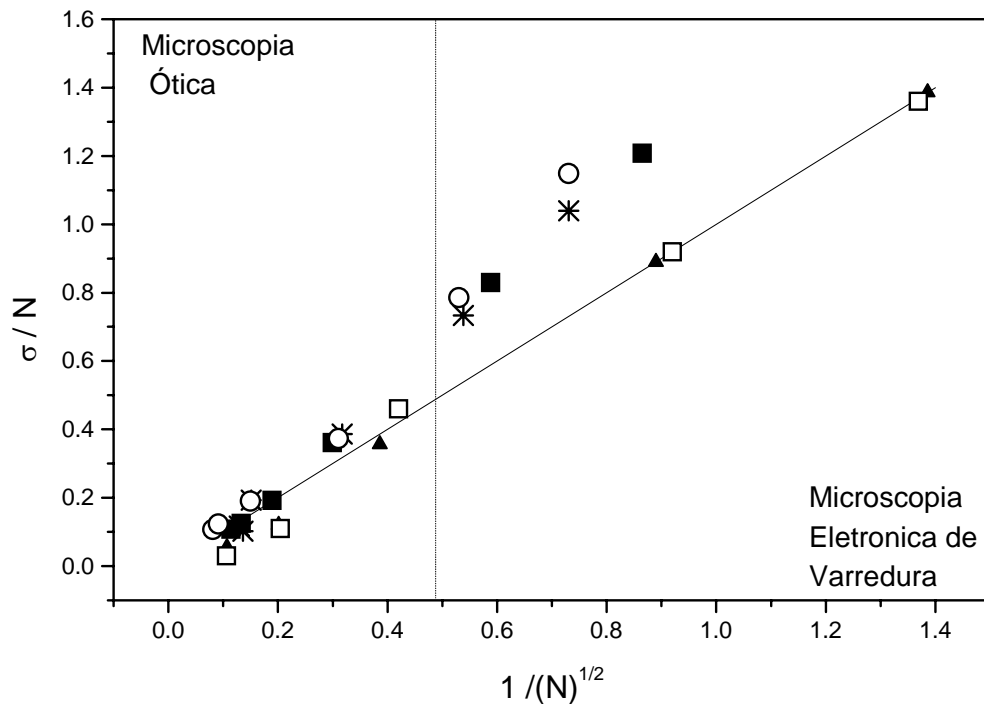


Figura 4.133 Simulação considerando matriz heterogênea.

O mesmo procedimento foi utilizado com os dados experimentais a Figura.4.134 mostra os resultados obtidos para os vidros 0M, 1 M e 2 M tratado termicamente a 570 por 10h. Na figura também são apresentados os resultados obtidos para ao experimento simulado de contagem de cristais em um matriz com densidade de cristais similar ao do vidro utilizado no experimento (120cristais/mm²).



σ (1) Simulação(500 Janelas)

□ (6) Simulação(número de janelas iguais as utilizadas no experimento)

* (2) Vidro sem refusão Ω

■ (4) Vidro com 1 refusão

○ (5) Vidro com 2 refusões

□ (6) Simulação(número de janelas iguais as utilizadas no experimento)

Figura 4.134 Teste de Poisson para os dados experimentais de N_s para os vidros 0M, 1M e 2M tratados a 570°C por 10h, comparados aos calculado a partir de uma matriz gerada com a mesma densidade de cristais.

Analisando a Figura 4.134 observamos que, na região onde os experimentos foram realizados com microscopia ótica, os dados estão bastante próximos dos obtidos pela simulação de uma matriz homogênea, não houve qualquer diferença em função de tempo de fusão. O mesmo teste foi realizado para dois outros conjuntos de amostras e o resultado foi similar ao apresentado na figura 4.134.

Portanto refusões do vidro SSP6 para homogeneização são desnecessários. Esta conclusão é importante, já que um número maior de horas de fusão pode ocasionar perdas de alguns dos componentes do vidro como por exemplo, o fósforo. O gráfico da Figura 4.135 mostra os resultados de N_s para três dos conjuntos de amostras analisadas. É possível observar que não houve alteração significativa do valor de N_s em função do tempo de fusão.

Caso houvesse perda de fósforo, o valor de N_s deveria se mais elevado. Todos os valores de N_s obtidos encontram-se dentro do erro experimental da medida. Portanto se houve perda de algum componente, ela não foi significativa para o processo de cristalização

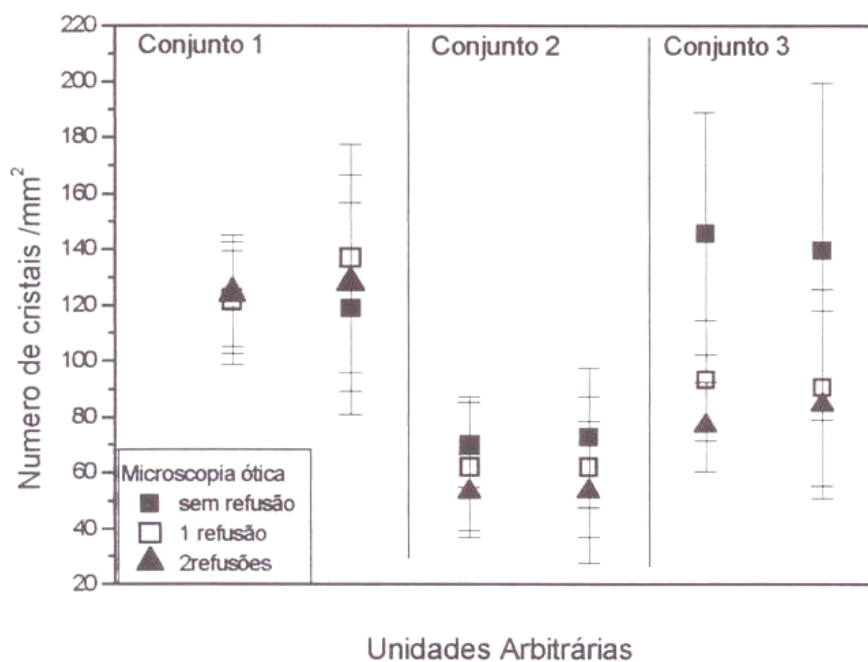


Figura 4,135 valores de N_s para vidros com diferentes tempos de fusão (conjunto 1) vidros tratadas por 10h em 570⁰C (conjunto2) tratado por 8 h e (conjunto3) tratado por 16h.

No gráfico da Figura 4.134 observamos que, na região de dados experimentais obtidos por microscopia eletrônica estes se desvia do comportamento descrito pela simulação. Para avaliar como é o comportamento de um vidro heterogêneo, as mesmas medidas foram realizadas com um vidro

SSP6 fundido em atmosfera úmida, já que este apresentou heterogeneidades quanto a cristalização, como visto na micrografia apresentada na Figura 4.45. Os resultados são apresentados na Figura 4.136 na forma de um gráfico σ/N versus $1/(N)^{-1/2}$.

A heterogeneidade constatada na micrografia da Figura 4.45 é bem visualizada no desvio dos dados experimentais em relação ao comportamento previsto, no entanto, embora bastante heterogêneo o comportamento dos dados experimentais, na região de Microscopia eletrônica é bem similar ao apresentado na Figura 4.134. O desvio pode estar associado à falta de representatividade das janelas(muito pequenas) utilizadas em microscopia eletrônica .Um modelo para quantificar o grau de heterogeneidade esta sendo desenvolvido, e portanto será possível avaliar em que escala as heterogeneidades passam a ser representativas.

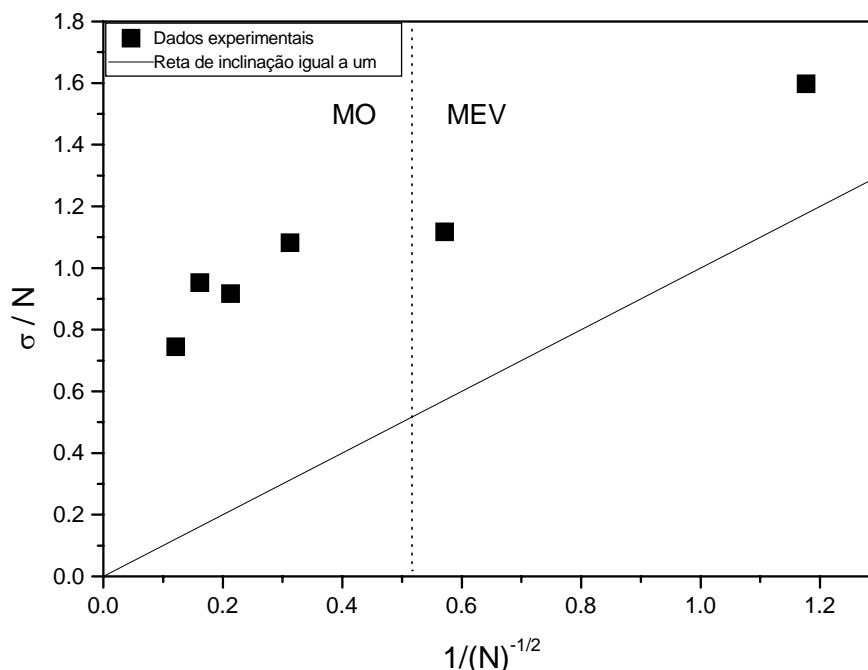


Figura 4.136 Teste de Poisson para os dados experimentais de Ns obtidos para o vidro SSP6 obtido por fusão em atmosfera úmida.

5 CONCLUSÕES

Esta tese apresenta um estudo sobre a cristalização e a sinterização de vidros bioativos do sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$. O objetivo principal foi avaliar as reais possibilidades de melhoria das propriedades mecânicas do material através da obtenção de uma vitro-cerâmica com fina microestrutura.

As principais conclusões foram:

- 1- Adições de 2% em peso de ZrO_2 , 6% em peso de Fe_2O_3 , 3%, 4% e 20% em peso de TiO_2 e 3% em peso de WO_3 ao vidro SSP4 reduzem a taxa de nucleação de cristais. Contrariando os dados da literatura, a adição de NaF também provocou uma redução na taxa de nucleação embora, conforme previsto, tenha provocado um aumento na velocidade de crescimento dos cristais. Por outro lado, a adição de 2% em peso de Li_2O aumentou a taxa de nucleação em uma ordem de magnitude.
- 2- Para todas as composições de SSP4 com adição de aditivos de nucleação a única fase neste sistema foi a $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ (combeita).
- 3- As tentativas para variar o teor de OH^- nos vidros, através de variações da atmosfera de fusão mostraram dificuldades na obtenção de amostras homogêneas (isto é, o OH^- fica disperso heterogeneamente nas amostras). Vidros fundidos em atmosfera úmida apresentaram maiores taxas de nucleação e de crescimento de cristais em relação aos fundidos em atmosfera normal. Ao contrário do previsto, amostras fundidas à vácuo, com menor concentração de OH^- , apresentaram taxa de nucleação superior às fundidas em atmosfera úmida. Este fato pode ser, tentativamente, relacionado à provável perda de P_2O_5 ou a mudança de estado de oxidação do ferro (presente como impureza).
- 4- As vitro-cerâmicas, obtidas a partir do vidro SSP4 (48,49% SiO_2 , 23,75% Na_2O , 23,76% CaO e 4% P_2O_5 , porcentagem em peso) com adição de 2% em peso de ZrO_2 e 6% em peso de Fe_2O_3 , extrudado a quente, não exibiram orientação preferencial.
- 5- Os estudos de sinterização do vidro SSP6 (47,48% em peso de SiO_2 , 23,26% em peso de Na_2O , 23,26% em peso de CaO e 6% em

peso de P_2O_5 mostraram que a cristalização superficial inibe muito mais a sinterização do que o previsto por um modelo teórico. Para as amostras prensadas isostaticamente e tratadas no intervalo de temperatura de $600^{\circ}C$ a $795^{\circ}C$, a máxima densidade relativa atingida foi de 80%.

- 6- Estudos de cristalização do vidro SSF2 (49,09% em peso de SiO_2 , 20,90% em peso de Na_2O , 12,56% em peso de CaO , 11,65% em peso de CaF e 5,79% em peso de P_2O_5) por DRX, identificaram a presença de 3 fases cristalinas: a combeita ($Na_2Ca_2Si_3O_9$), fase que também está presente nos vidros SSP4 e SSP6, a nacafita (Na_2CaPO_4F) e a plombierita ($Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 8H_2O$). Estudos de microscopia ótica mostraram que essas fases apresentam diferentes morfologias de cristais. Os vidros destas composições tornaram-se higroscópicos após a cristalização.
- 7- Estudos de sinterização do vidro SSF2 (49,09% em peso de SiO_2 , 20,9% em peso de Na_2O , 12,56% em peso de CaO , 11,65% em peso de CaF_2 e 5,79% em peso de P_2O_5) no intervalo de temperatura de $560^{\circ}C$ a $700^{\circ}C$ apresentaram amostras com densificação máxima de 96% na temperatura de $625^{\circ}C$; e o tempo de saturação para a sinterização inferior a 15 minutos. A dificuldade em se atingir densificação completa pode estar relacionada com a liberação de gases induzida pela cristalização e aprisionamento do mesmo nos poros durante o processo de sinterização. As amostras tratadas em temperaturas superiores a $650^{\circ}C$ inclusive dilataram-se, apresentando densidade relativa de 43%.
- 8- A simulação do processo de sinterização, utilizando o modelo de sinterização com cristalização simultâneas superestimou a capacidade de sinterização das amostras. As explicações para esta discrepância entre previsão teórica e os dados experimentais estão relacionados com o fato do modelo não considerar a variação da composição química com a cristalização (que ocorre em vidros não estequiométricos) e o aprisionamento de gases nos poros durante a sinterização.

9- Estudos de homogeneidade de vidros SSP6 a partir de dados de cristalização mostraram que esses vidros apresentam similar grau de homogeneização para os tempos de fusão de 1, 2 ou 3 horas. Os dados também demonstraram que se há perda de fósforo devido ao aumento do tempo de fusão ela não foi significativa para o processo de cristalização do vidro.

Sumarizando, a adição de possíveis agentes nucleantes (ZrO_2 , Fe_2O_3 , Li_2O , WO_3 , TiO_2 e NaF) não provocou um aumento substancial na taxa de nucleação dos vidros estudados. O aumento da taxa de nucleação foi observado para o vidro fundido em atmosfera úmida e o vidro fundido a vácuo, no entanto o processo de fusão destes vidros apresentou dificuldades na obtenção de amostras homogêneas.

As tentativas de extrusão não se mostraram eficientes para o sistema estudado. A simulação do processo de sinterização utilizando o modelo de sinterização com cristalização simultânea superestimou a capacidade de sinterização das amostras. Nos experimentos de sinterização a densidade relativa máxima atingida foi de 96%. Finalmente foi desenvolvido um modelo que permite avaliar a homogeneidade química de vidros a partir de medidas de cristalização.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo com o vidro SSP6 fundido a vácuo, para determinar a presença de partículas de ferro metálico e sua influencia na taxa de nucleação.

Estudo da variação de composição durante o processo de cristalização no vidro SSP6, com o objetivo de analisar a influência desta variação na sinterização do vidro e na bioatividade das vitro-cerâmicas.

Com a possibilidade de nuclear nacafita e plombierita no vidro SSPF2 será necessário um estudo da cristalização neste sistema para produzir amostras com diferentes frações cristalinas de cada fase. Todos os testes de bioatividade com vitro-cerâmicas obtidas a partir dos vidros desenvolvidos por Hench apresentaram unicamente a fase combeita, que já tem sua bioatividade comprovada.

Estudo de sinterização do vidro SSPF2 com o objetivo de otimizar as variáveis do processo, utilizando para isto o modelo de sinterização com cristalização concorrente

Extrusão do vidro SSPF2 e análise de textura das vitro-cerâmicas obtidas a partir do vidro extrudado.

Aplicação do modelo para medida de heterogeneidades para um vidro com alta viscosidade na temperatura de fusão com intuito de verificar o número ideal de refusões.

7 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- [1] VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. London: Academic Press, 1994. 570 p.
- [2] VOLF, M.B. **Chemical Approach to Glass: Glass Science and Technology**. New York: Elsevier Science Publishing Company, 1984, v. 7, 594 p.
- [3] MCMILLAN, P. W. **Glass Ceramics**. 2 ed. London: Academic Press, 1979.
- [4] GUTZOW, I.; SCHMELZER, J. **The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization**. Berlin: Springer, 1995, 467 p.
- [5] TURNBULL, D.; COHEN, M.H. Concerning reconstructive transformation and formation of glass. **Journal of Chemical Physics**, v. 29, n.5, p.1049-1053, 1958.
- [6] JAMES, P.F. Kinetics of Crystal Nucleation in Silicate Glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 73, p. 517-540, 1985.
- [7] GRANASY, R. Diffuse Interface Model of Crystal Nucleation. In: International Symposium on Glass Crystallization. **Program e Abstract**: Florianópolis: 1996, p. 3-7.
- [8] ZANOTTO, E.D. Crystallization of Glass: A Ten Year Perspective Proceedings of the International Symposium on Glass Science and Technology. **Chemical Chromica**, v. 23, Special Editor. Atenas (Grécia): 1993, p. 3-17.
- [9] WEINBERG, M.C.; ZANOTTO, E.D. Re-examination of Temperature Dependence of the Classical Nucleation Rate: Homogeneous Crystal Nucleation in Glass, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 108, p. 99-108, 1989.
- [10] CAMPOS, F. M. P. **Solidificação e fundição de metais e suas ligas**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1978. p. 129-154.
- [11] STRNAD, Z. Glass Ceramic Materials. **Glass Science and Technology**, Vol. 8. Amsterdam: Elsevier, 1986.
- [12] DUBEY, K.S.; CARACHANDRARAO, P.; LELE, S. Estimation of Free Energy of Undercooled Oxide Melts. **Phys. Chem. Glasses**. v. 30, n. 4, p. 163, 1989.

- [13] PAUL, A. **Chemistry of Glasses**. New York: Chapman and Hall, 1982, 293 p.
- [14] JAMES, P. F. Volume Nucleation in Silicate Glasses. **Glasses and Glass-Ceramics**. London: Chapman and Hall, 1989, p. 59.
- [15] SHELBY, J.E.; MCVAY, G.L. Influence of water on the viscosity and thermal expansion of sodium trisilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 20, p. 439-449, 1976.
- [16] MCMILLAN, P.W; CHELIBICK, A. The effect of Hydroxylion content on the mechanical and other properties of a soda-lime-silica glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 38-39, p. 909-514, 1980.
- [17] KALININA, A.M. et al. Three types of catalyses of lithium disilicate crystal nucleation in lithium disilicate glasses. In: **14th Int. Congress On Glass**, Calcutta, India: 1986.
- [18] GONZALEZ-OLIVIER, C.J.R. Influence of water content on the rates of crystal nucleation and growth in lithia-silica and soda-lime silica glasses. **Journal of Material Science**, v. 14, p. 1159-1169, 1979.
- [19] SAKKA, S., KAMIYA, Z., HUANG, J. **Research report of Engineering**. Nagoya: Mie University, v. 7, p. 137, 1982.
- [20] DAVIS, M.J. et al. Influence of water on nucleation kinetics in silicate melt. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 219, p. 62-69, 1997.
- [21] BIANCHINI, F.G.; BEISLER, H.; KRAMER, I.H. Recommended procedure for the IR spectroscopic determination of water in soda-lime silica glass. **Glass Science Technology**, v. 72, n.4, p 103-111, 1999.
- [22] SCHMELZER, J. et al. Surface-induced devitrification of glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 162, p. 26-39, 1993.
- [23] MULLER, R.; ZANOTTO, E.D.; FOKIN, V.M. Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 274, p. 208-231, 2000.
- [24] MULLER, R. Surface nucleation in Cordierite Glass, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 219, p.110-118, 1997.

- [25] CUTLER, B.I; HENRICHSEN, R.E. Effects of Particle Shape on the Kinetics of Sintering of Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 51, p. 604-605, 1968.
- [26] KINGERY, W.D. **Introduction to Ceramics**. 2^a ed. New York: Academic Press, 1975, 1032 p.
- [27] RABINOVICH, E.M. Review Preparation of Glass by Sintering, **Journal of Material Science**. v.20, p. 4259-4297, 1985.
- [28] CLARK, T.J.; REED, S.J. Kinetic Process Involved in the Sintering and Crystallization of Glass Powder. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, p.837-846, 1986.
- [29] ZANOTTO, E.D., PRADO, M.O. Isothermal Sintering with Concurrent Crystallization of Monodispersed and Polydispersed Glass Particles. **Physical, Chem. Glasses**, v. 06, [2001].
- [30] SCHERER, G.W. Sintering of Gels. **J. Sol-Gel. Sci. Tech.**, p. 221-225, 1989.
- [31] PRADO, M.O.; FREDERICCI, C.; ZANOTTO, E.D. Glass Sintering with Concurrent Crystallization Patl- Non-isothermal Sintering of Spherical and Jageed Polydispersed Particle. [ca. 1960].
- [32] ATKINSON, D.I.H.; MCMILLAN, P.W. Glass-ceramic with randon and oriented microstructures. Part 2-The physical properties of a randomly oriented glass-ceramic. **Journal of Material Science**, v. 11, p. 994-1002, 1976.
- [33] RUSSEL, C. Oriented crystallization of glass. A review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 219, p. 212-218, 1997.
- [34] ATKINSON, D.I.H.; MCMILLAN, P.W. Glass-ceramic with randon and oriented microstructures. Part1-The microstructure of a randomly oriented glass-ceramic. **Journal of Material Science**, v.11, p. 989-993, 1976.
- [35] ATKINSON, D.I.H; MCMILLAN, P.W. Glass-ceramic with randon and oriented microstructures. Part 3-The preparation and microstructure of an aligned glass-ceramic. **Journal of Material Science**, v. 12, p. 443-450, 1977.
- [36] GROSSMAN, D.G.J. Machinable Glass-Ceramics Based on Tetrasilicic Mica. **Journal of the American Ceramic Society**. Soc., 55, p.446, 1972,p 446

- [37] ASHBEE, K.H.G. Anisotropic glass-ceramics produced by extrusion through opposed dies **Journal of Material Science**, v. 10, p. 911, 1975.
- [38] DURSCHANG, B. R. et al. Glass-ceramic with orientation of Li Si O crystals produced by extrusion below crystallization temperature and subsequent heat treatment. **Glass Science and Technology**, v. 67, n.6, p.171-177, 1994.
- [39] HABELITZ, S. et al. Oriented mica glass-ceramic by extrusion and subsequent heat treatment. **Glass Science and Technology**, v. 70, n. 3, p.86-92, 1997.
- [40] FILGUEIRAS, M.R.; LA TORRE, G; HENCH, L.L. Solution effects on the surface reactions of three bioactive glass compositions. **Journal Biomedical Material Research**, v. 27, p. 1485-1493, 1993.
- [41] FILGUEIRAS, M.R.; LA TORRE, G; HENCH, L.L. Solution effects on the surface reactions of a bioactive glass. **Journal Biomedical Material Research**, v. 27, p. 445-453, 1993.
- [42] KIM, H. M.; MUYAJI, F.; KOKUKO, T. Bioactivity of Na₂O-CaO-SiO₂ Glass **Journal of the American Ceramic Society**, v.78, n. 9, p. 2405-2411, 1995.
- [43] KIM, C.Y, CLARK, A.E., HENCH, L.L. Compositional dependence of calcium phosphate layer formation in fluoride bioglasses. **Journal Biomedical Material Research**, v. 26, p. 1147-1161, 1992.
- [44] HENCH, L.L. Biomaterials: a forecast for the future. **Biomaterials**, v. 19, p. 1419-1423, 1998.
- [45] HENCH, L.L. Bioceramics: From Concept to Clinic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 7, p.1487-510, 1991.
- [46] PEITL, O.F. **Vitro-Cerâmica Bioativa de Alto Desempenho Mecânico**. 1995, 370p. Tese (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [47] HENCH, L.L. **Biomaterials: Na Interfacial Approach**. New York: Academic Press, 1982.
- [48] KOKUBO, T. et al. Mechanical Properties of a new Type of Apatite-Containing Glass Ceramic for prosthetic Applications. **Journal of Material Science**, v. 20, p. 2001-2004, 1985.

- [49] KOKUBO, T. et al. Formation of a high-strength bioactive glass-ceramic in the system $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{-O}_5$. **Journal of Material Science**, v.21, p. 536-540, 1986.
- [50] KOKUBO, T. et al. Fatigue and life-time of bioactive glass-ceramic A-W containing apatite and wollastonite. **Journal of Material Science**, v. 22, p. 4067-4070, 1987.
- [51] HÖLAND, W. et al. Control Phase Formation process in Glass-ceramic for Medicine and Technology. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 129, p. 152-162, 1991.
- [52] HÖLAND, W. Biocompatible and bioactive glass-ceramic state of the art and new directions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 219, p. 192-197, 1997.
- [53] MOISESCU, C.; JANA, C.; RUSSEL, C. Crystallization of rod-shaped fluoroapatite from glass melts in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-F}$. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 248, p.169-175, 1999.
- [54] MOISESCU, C. et al. Oriented fluoroapatite glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 248, p. 176-182, 1999.
- [55] HÖGEL, K.; FRISCHAT, G.H. Homogenization of Glass Melts by Bubbling on a Laboratory Scale. **Glass Science and Technology**, v. 67, n. 6, p. 145, 1994.
- [56] HOFFMANN, H. J.; STEINHART, R. Spectral Transmittance of Christiansen filters-Experimental Observations. **Glass Science and Technology**, v. 71, n. 11, p. 319-326, 1998.
- [57] HOFFMANN, H. J. Does Shelyuskii's Evaluation Method Characterize the homogeneity of Glass? **Glass Science and Technology**, v. 72, n. 4, p. 99-102, 1999.
- [58] SPEYER, R. F. **Thermal Analysis of Materials**. New York: Marcel Dekker, 1994.
- [59] THAKUR, R.L. Determining the Suitability of Nucleating Agents for Glass Ceramics. Advances in Nucleation and Crystallization in Glass. **American Ceramic Society**. v. 5, p. 166-172, 1971.

- [60] LEITE, M.L.G et al. Crystallization study of of a Bioglass™ by TEM. **Micromat**, 2000.
- [61] BIANCHINI, F. et al. Recommended procedure for the IR spectroscopic determination of water in soda-lime silica glass. **Glass Science and Technology**, v. 72, n. 4, p 103-111, 1999.
- [62] HEIDEPRIEM, H, E.; EHRT, D. Determination of the OH content of glass. **Glass Science and Technology**. v. 68, n. 4, p 139-146, 1995.
- [63] JOANNI, E. **Vidros para absorção de calor e cadinhos do Sistema $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$** . 1986, 125 p. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [64] FREDERICCI ,C. **Vitro-cerâmicas a partir de Escoria de Alto-Forno**. 1997, 241 p. Tese (Doutorado). Universidade federal de São Carlos, São Carlos.
- [65] NAVARRO, J.M.F. **El vidreo- Construición. Fabricacion**. Madrid, 1985, 667 p.
- [66] ROEDER, E. Extrusion of Glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 5, p. 377-388, 1971.
- [67] ROEDER, E. Flow Behavior of glass During Extrusion. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 7, p. 203-220, 1972.
- [68] DE HOFF, R.T.; RHINES, F.N. Determination of Number of Particles per unit Volume from measurements Made on Randon Plane Sections the general Cylinder and the Ellipsoid. **Trans. Aim**, v. 221, p. 975-982, 1961.
- [69] LEITE, M.L.G. **Mecanismo de nucleação no Dissilicato de Lítio Vitreo**.1995, 87 p. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [70] MONTEIRO, R.C.C.; SILVA, F.I.F; LIMA, M.R.A. Effect of the addition of TiO_2 and ZrO_2 on the crystallization of Calcium Aluminosilicate Glasses. **XVI International Congress on Glass**. Vol. 5, Madrid, 1992
- [71] OLIVIER, C.J.R.; JAMES, P.F. Crystal nucleation and growth in soda-lime-silica glasses close to the $Na_2O_2CaO_3SiO_2$ composition. Crystal nucleation kinetics in the stoichometric NC_2S_3 composition. **Thermochemica Acta**, v. 280-281, p. 223-236, 1996.

- [72] OLIVIER C.J.R. **Crystal nucleation and growth in soda-lime-silica glasses**. 1979, 175 p. Ph.D. Thesis. University of Sheffield, Sheffield.
- [73] ZANOTTO, E.D.; JAMES, P.F. Experimental tests of the Classical Nucleation for Glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 74, p. 373-394, 1985.
- [74] JOHNSTON, W.D. Oxidation-Reduction Equilibria in Iron Containing Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 47, n. 4, p. 198-201, 1964.
- [75] MULLER, R. On The kinetics of Sintering and Crystallization of Glass Powder. In: **Proceedings of the 5th International Otto Schott Colloquium**, vol 67C. Jena (Alemanha): 1994.
- [76] FREDERICCI, C. **Relatório FAPESP**. São Carlos, 2000.

8 APENDICE A

Vidro absorvedor de nêutrons

Este trabalho foi desenvolvido em conjunto com um grupo de Física Nuclear da Universidade de Harvard nos EUA, chefiado pelo Prof. John Doyle. O objetivo foi desenvolver um vidro que fosse transparente a luz e opaco para nêutrons, mas que não se tornasse radioativo.

O vidro será utilizado em um equipamento desenvolvido para determinar a meia vida de nêutrons. Neste estudo nêutrons super-resfriados (UCN) são gerados pelo processo super térmico. Os UCN em um estado de spin apropriado são confinados em três dimensões por uma “armadilha” magnética por 22 minutos. O feixe de nêutrons é então desligado e os eventos de decaimento são detectados e gravados em função do tempo. O tempo de vida do nêutron é extraído a partir do decaimento exponencial e independente do número total de nêutrons aprisionados.

O decaimento dos nêutrons ocorre em uma região cercada por um tubo acrílico recoberto com uma fina camada de TPB na superfície interna. A luz emitida do TPB é transportada pelas paredes do tubo por reflexão total e entra em guia de luz sólido no fim da região de aprisionamento. A luz passa então através de várias janelas e é detectada usando tubos fotomultiplicadores (PMTs). O vidro que estamos desenvolvendo será utilizado como uma das janelas deste equipamento

Alguns elementos são ótimos para absorver nêutrons, no entanto tornam-se perigosamente radioativos, como por exemplo o Cádmiio e, portanto não podem ser utilizados na produção da janela.

Com intuito de tornar mínimo o número de decaimento radioativo deve-se tentar fazer o comprimento de atenuação do feixe de nêutrons tão curto quando possível. A taxa de decaimento radioativo é linearmente dependente do comprimento de atenuação. É necessário então utilizar uma grande

quantidade de Boro na confecção do vidro. Boro 10 pode absorver nêutrons com grande eficiência sem tornar-se radioativo.

O vidro de Boro apresenta várias características atrativas para uso como absorvedor de neutros transparente a luz. Primeiro porque é possível obter um vidro com boa transparência ótica. Segundo, por ter um comprimento de atenuação de aproximadamente 0.2mm seria necessário obter um vidro de aproximadamente 2 a 4 mm de espessura, o que é possível pelos métodos de fusão normal. Um a janela feita de um polímero requereria uma espessura 100 vezes maior para atenuar tão bem quanto o vidro de Boro. Terceiro, um vidro com esta espessura apresentaria muito menos ruído radioativo, assumindo que seja possível fazer vidros tão puros quanto plásticos, borrachas e líquidos

O oxido de Boro cristalino apresenta um fenômeno de luminescência quando exposto a um feixe de nêutrons, e este fenômeno é prejudicial ao experimento a ser realizado já que causa um aumento do ruído de fundo. O fenômeno da luminescência não é ainda bem entendido, mas já foi verificado em diferentes materiais cristalinos expostos a neutrons. Não há dados na literatura sobre esse fenômeno de luminescência em vidros de Boro, portanto, existe a possibilidade do vidro não apresentar este fenômeno.

Apesar de satisfazer as exigências acima citadas o vidro de boro é altamente higroscópico, e com isto perde sua transparência devido ao ataque que sua superfície sofre quando em contato com água, portanto o desafio técnico foi aumentar a resistência ao ataque químico de um vidro de boro

Alguns elementos podem ser adicionados ao vidro com o intuito de aumentar sua resistência química, mas os elementos que podem ser adicionados a este vidro sofrem severas restrições, pois os elementos que podem ser adicionados, assim como as impurezas toleradas dependem fortemente do material, sendo o principal requisito evitar isótopos radioativos que tenham tempo de vida entre 30 segundos e 1 ano.

Os pesquisadores do grupo de física nuclear de Harvard fizeram um planejamento simulando por técnicas de Monte Carlo a quantidades de elementos que poderiam ser utilizados no vidro. Variando as condições dos

cálculos propuseram uma situação ótima (menor restrição) e péssima (maior restrição), os dados obtidos por eles são apresentados na tabela A1

Tabela A1- Dados teóricos para elementos permitidos no vidro.

Menor restrição(%peso)	Maior restrição(% peso)
Na – 1,2%	Na – 0
Mg – 2,4%	Mg – 0
Ca – 4,9%	Ca – 0
Cr – 1,5%	Cr – 0
Fe – ilimitado	Fe – 16%
Pb – ilimitado	Pb – 2,5%
Zr – ilimitado	Zr – 3,5%

Dentre os elementos citados na tabela A1 sabe-se da literatura que Fe, Zr e Pb podem aumentar a resistência química de um vidro de boro, entretanto a utilização de Fe foi descartada pois pequenas quantidades(1%) dão cor ao vidro, o que não é desejável já que o primeiro requisito foi a produção de um vidro transparente a luz. Portanto o sistema escolhido foi $B_2O_3 - PbO - ZrO_2$.

As matérias primas utilizadas nas fusões foram B_2O_3 (Aldrich), Pb_3O_4 (Riedel De Haën) e ZrO_2 (Aldrich), que após a pesagem eram misturadas por uma hora em um misturador planetário e fundidas em cadinhos de platina. Os vidros foram vertidos em moldes de grafite com diâmetro de 4cm e profundidade de 2 cm e, então, sujeitos a tratamento de recozimento para alívio das tensões . A temperatura de recozimento variou em função do teor de chumbo, os tratamentos foram feitos próximos a T_g , que para o B_2O_3 puro é de $280^{\circ}C$ enquanto que com adição de 33% de PbO sobe para $420^{\circ}C$.

A figura A1 apresenta o diagrama de fases para o sistema c – PbO. Como se pode observar existe um eutético em 88%peso PbO-12% peso de B_2O_3 na temperatura de $550^{\circ}C$. Composições do eutético em geral formam facilmente vidro, portanto, um vidro com a composição do eutético foi fundida. Como previsto, a composição forma facilmente vidro, no entanto o material obtido apresentou uma cor amarela intensa (cor de mel) o que inviabiliza a

utilização desta composição pela falta de transparência da amostra. O vidro obtido é mostrado na figura A2.

Uma segunda composição foi pesada, 44,49% peso de PbO – 55,51% peso de B₂O₃. Nessa composição estaríamos fora da região de imiscibilidade de dois líquidos . Durante o processo de fusão desta composição observamos a formação de um líquido de aparência leitosa. Quando vertido no molde de grafite o vidro apresentou uma camada branca (opaca) que cobria toda a superfície , camada esta que desprendia-se com facilidade, mas, no interior a amostra apresentava aspecto vítreo e transparente.

A explicação para ocorrência deste fenômeno deve-se possivelmente a problemas durante a pesagem do B₂O₃. Como o B₂O₃ é muito higroscópico, a precisão na pesagem fica comprometida, e a composição real se afasta para a região de imiscibilidade, o que explica a formação de um líquido “leitoso” durante a fusão, assim como a formação do camada opaca sobre a superfície da amostra.

A parte transparente obtida (parte interna) foi imersa em água para testar a durabilidade e após 2 horas apresentava-se severamente atacada, perdendo completamente a transparência e apresentando uma superfície completamente opaca. Isso mostra a necessidade de aumentar o teor de PbO para aumentar a resistência ao ataque químico, assim como fugir da região de imiscibilidade entre dois líquidos.

Como tentativa de solução do problema foi fundido um vidro com 51,66% peso de PbO e 48,4% peso B₂O₃, que apresentou o mesmo comportamento do vidro anterior. Portanto, o teor de chumbo foi novamente aumentado, agora para 62,69% peso PbO (37,1% peso B₂O₃). Para esta composição não houve mais a formação do líquido leitoso e o vidro obtido era transparente. Um pedaço do vidro foi imerso em água, e após duas horas um ligeiro ataque foi observado, comprovando que o aumento do teor de chumbo ajudou a aumentar a resistência química do vidro.

A segunda etapa do trabalho foi estudar a possibilidade de adição de ZrO₂ ao vidro. Partindo do vidro de composição 62,69%PbO-37,1% B₂O₃(%peso) foi adicionado 1% peso de ZrO₂ de granulometria de 5µm , o

vidro fundido a 800°C era transparente e não houve problemas na obtenção de peças no tamanho desejado.

Aumentamos então a adição de Zircônia para 5% peso, o vidro obtido era completamente opaco. A causa mais provável foi a cristalização a partir de partículas de Zircônia não dissolvidas. Reduzimos a adição para 3% e então foi possível observar que realmente a dissolução de Zircônia durante a etapa de fusão não foi completa. Como pode ser constatado na figura A3, o vidro observado por microscopia ótica de transmissão apresenta partículas aglomeradas de Zircônia que não foram dissolvidas durante a fusão.

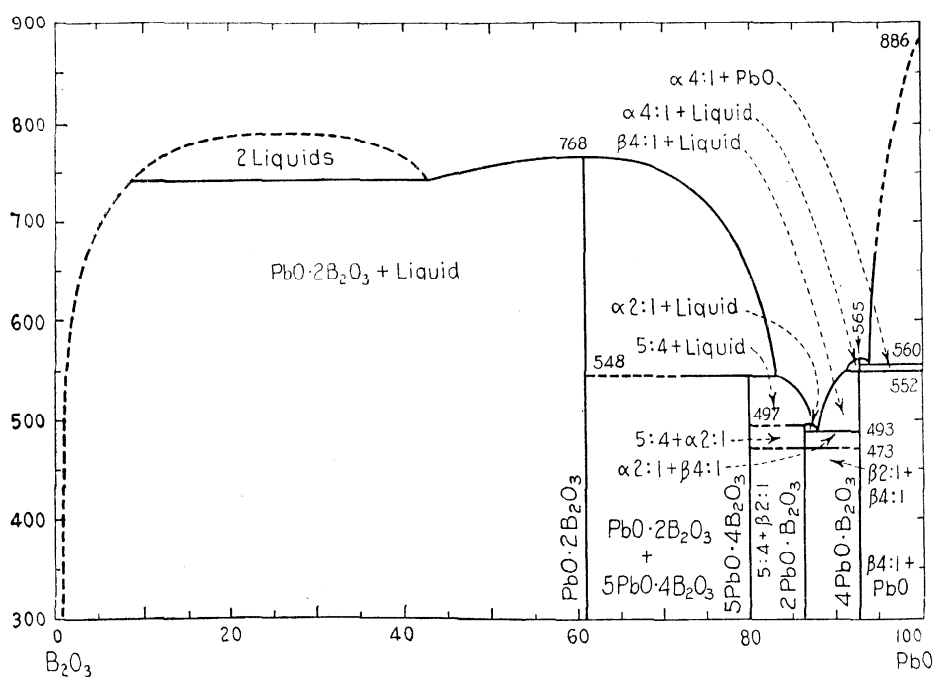


Figura A1 Diagrama de Fase PbO- ZrO

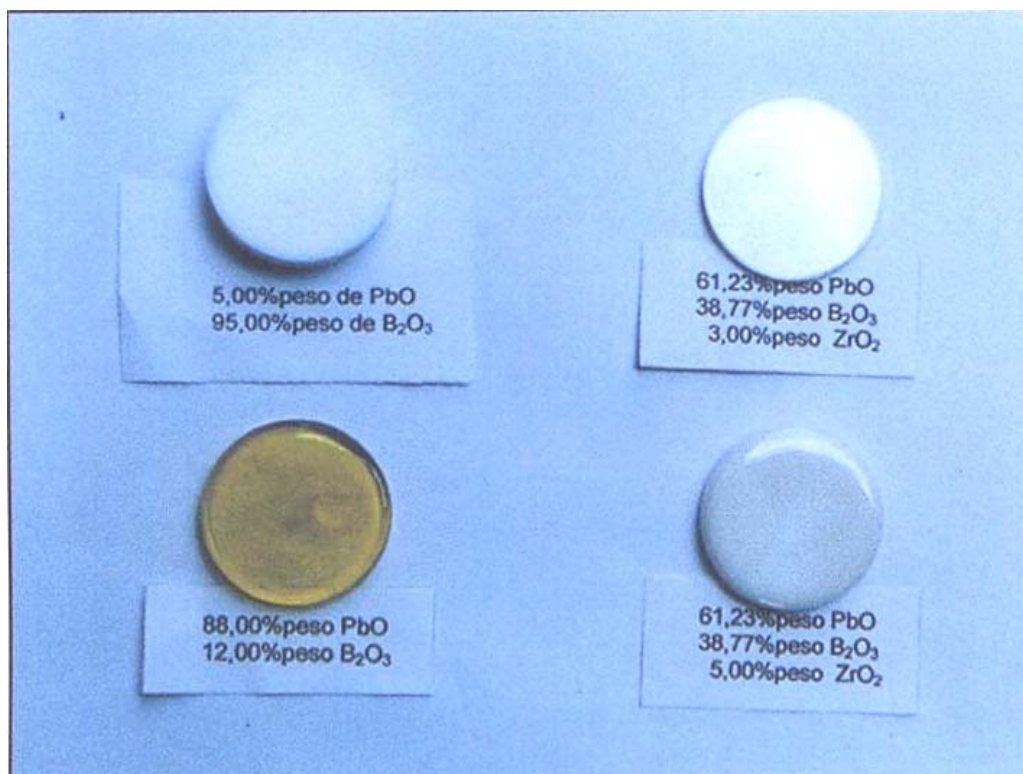


Figura A2 Vidros do sistema B₂O₃- Pb -ZrO₂

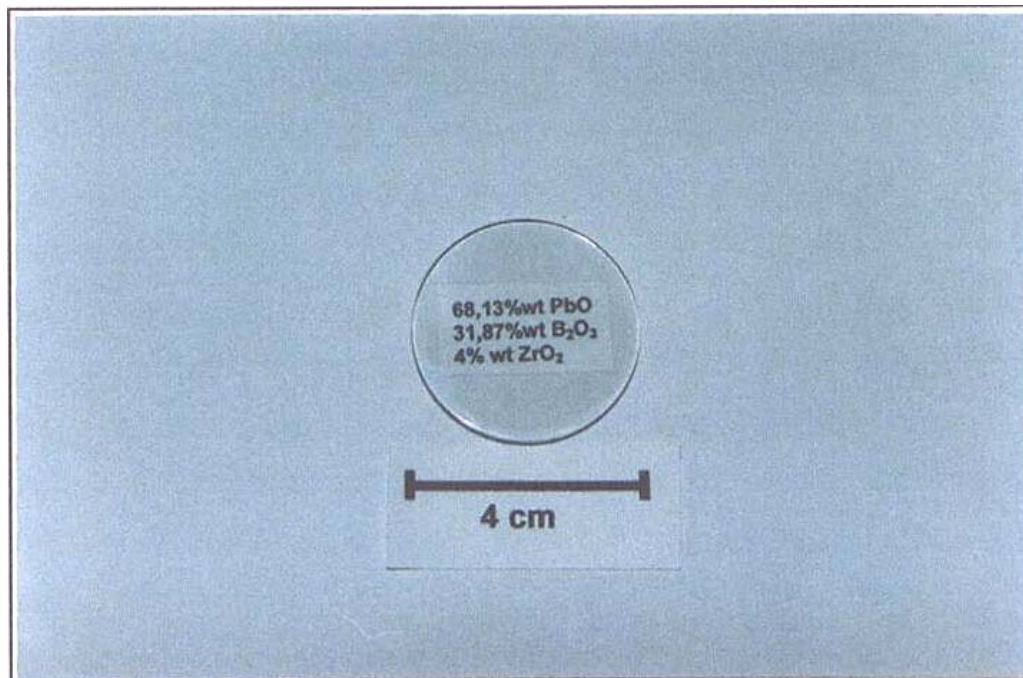


Figura A3 Vidro do sistema B₂O₃-PbO-ZrO₂ selecionado para os primeiros testes como janela de nêutron .

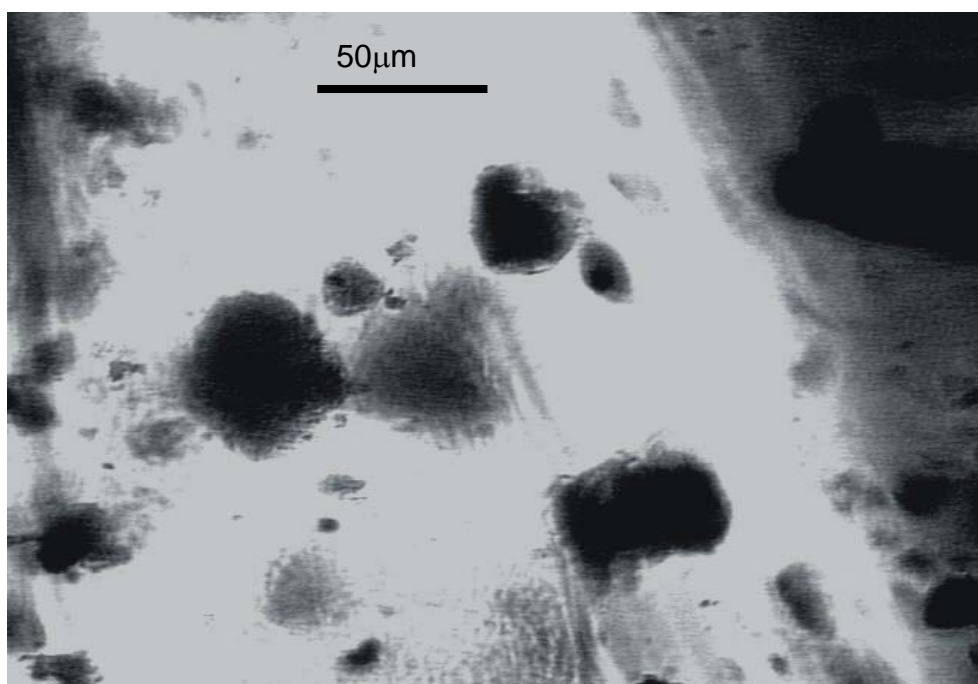


Figura A4 Micrografia óptica obtida por transmissão para um vidro de composição 62,69% PbO - 37,1% B₂O₃ - 3% de ZrO₂ (% peso) apresentando partículas de Zircônia não dissolvidas

Como tentativa de dissolução da Zircônia o vidro foi refundido em temperatura de 900⁰C resultando num vidro completamente transparente. Isto é, a elevação da temperatura em 100 ⁰C foi suficiente para dissolver as partículas de Zircônia que tinha permanecido no vidro anteriormente fundido a 800⁰C. Para o vidro com 5% nova fusão a 900⁰C e fusão a 1000⁰C não foi eficiente e o vidro obtido continuou sendo opaco.

Segundo a literatura [2], a adição de PbO ajuda o processo de dissolução de Zircônia e, portanto, um vidro com um teor de 68,12% peso de PbO e adição de 4% peso de ZrO foi fundido a 800⁰ C, o vidro obtido foi transparente.

O vidro com 68,12%PbO - 31,87% B₂O₃- 4% ZrO₂ foi enviado para os nossos colaboradores de Harvard para que os primeiros testes quanto a possibilidade de utilização dos mesmos .

Uma preocupação adicional durante as fusões é a contaminação dos vidros por Platina. Durante a fusão o vidro pode reagir e dissolver um pouco da

platina do cadinho. nos cálculos realizados o limite de aceitação de platina é de 500ppm (menor restrição) e 5ppm (maior restrição). A análise do teor de platina do vidro foi realizada no Laboratório de Análises por Ativação Neutronica -Centro Atômico Bariloche pela Dra Maria Arribere. Os resultados são apresentados na tabela A2.

Com o limite de variações de composições estabelecido procurou-se uma nova maneira de aumentar a resistência hidrolítica e a durabilidade química dos vidros boratos através do processo de nitretação.

Seguindo o procedimento de fusão já descrito, foram preparados as composições B_2O_3 e 62,69% peso PbO -37,1% peso B_2O_3 . Amostras de massa 12,37 e 16,36 g respectivamente foram introduzidas em um forno em cadinhos de grafites em temperatura de $675^{\circ}C$ e então submetidas a um fluxo de NH_3 por um período de 3 horas. A temperatura foi escolhida com base nas curvas de viscosidade dos vidros, curva que foi calculada com dados de literatura e os resultados são apresentadas nas figuras A5 e A6

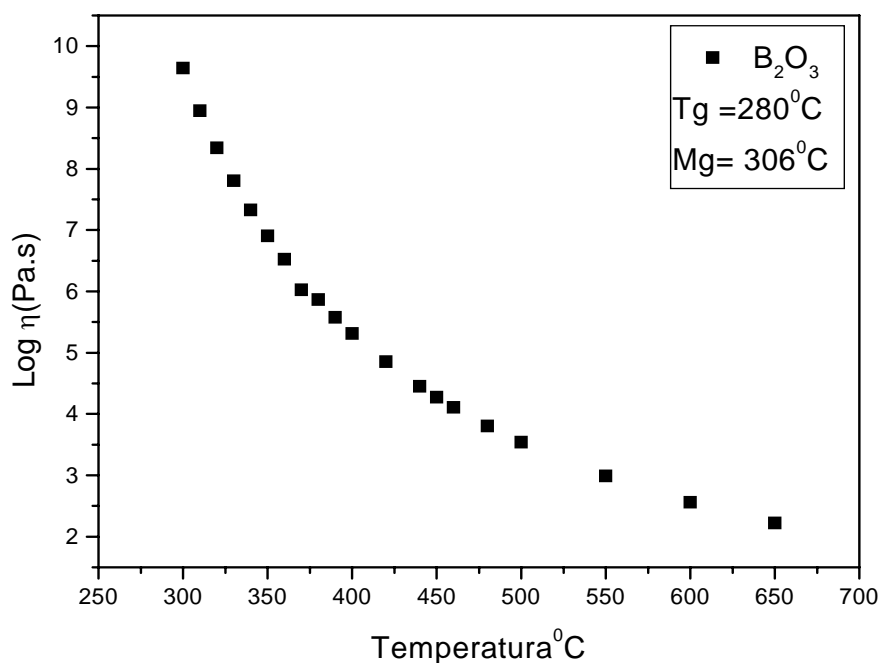


Figura A5 Curva de viscosidade do vidro B_2O_3

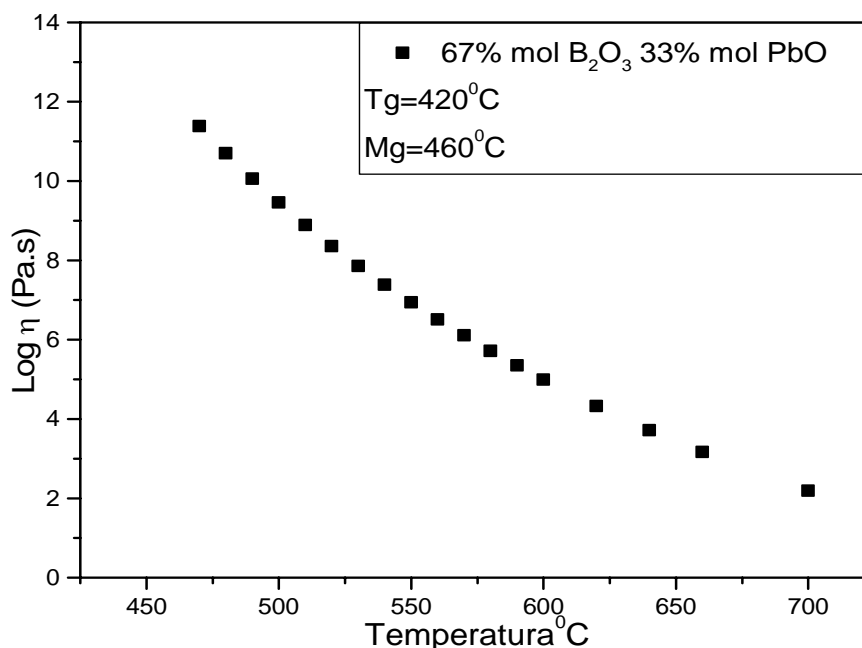
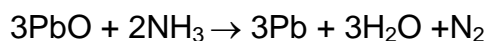


Figura A6 Curva de viscosidade do vidro 62,69% peso PbO -37,1% peso B₂O₃

Após os ensaios de nitretação, a determinação dos teores de nitrogênio incorporado nos materiais foi realizado através de um analisador LECO modelo TC-436 com forno EF-400. Para o vidro de B₂O₃ a incorporação foi de 0,66% de nitrogênio já para o vidro 62,69% peso PbO -37,1% peso B₂O₃ a incorporação foi de 0,34 a 0,39%.

O comportamento dos vidros durante o processo de nitretação foi bastante distinto. O vidro de B₂O₃ apresentou um aspecto vítreo, e aderiu completamente ao cadinho de grafite sendo necessária nova fusão para retirá-lo do cadinho. Já o vidro com PbO apresentou-se negro e poroso mostrando ainda regiões azuladas na superfície. A explicação para coloração negra observada após o processo de nitretação deve-se certamente a precipitação de chumbo metálico, em geral vidros com chumbo devem ser fundidos em atmosferas fortemente oxidantes para evitar a redução do chumbo. A redução de vidros com Pb ocorre durante a fusão com formação de estrias negras e também pelo efeito de chama durante a conformação térmica (formação de espelho metálico negro) sendo este fenômeno somente devido ao efeito da temperatura. (Chemical Approach to Glass-M.B. Volf).

O NH_3 é um agente redutor para o PbO , sendo proposta a seguinte equação de redução:



Em testes feitos em atmosfera oxidante, com o vidro sem sofrer processo de nitretação, com a temperatura de 600°C este apresentou uma coloração cinza

Definindo a composição ideal a próxima etapa do trabalho será obter o vidro a partir de matéria prima de alta pureza para evitar qualquer tipo de contaminação do vidro que possam torná-lo radioativo após a irradiação por nêutrons. A equipe de físicos de Harvard fizeram cálculos sobre a restrição de impurezas no vidro. Considerando para isto a taxa de decaimento radioativo de 1000 segundos após o feixe de nêutrons ter sido desligado, considerando que o vidro é exposto ao feixe pelo tempo de 3000 segundos. Dentre os elementos que compõem o vidro (Pb, Zr, B e O), o chumbo fornece a mais alta taxa de ativação, absorvendo nêutrons o chumbo vai da forma Pb-208 para Pn-209 com um tempo médio de vida de 3,25 horas. Se cada impureza considerada é restrita a dar um décimo de decaimento do chumbo após segundos então teremos os limites apresentados na tabela A6

Tabela A2 restrições a impurezas no vidro

Elemento	Restrição	Elemento	Restrição
Na	<100ppm	Mo	<160ppm
Mg	<300ppm	Ru	<4ppm
Cl	<20ppm	Pd	<14ppm
Ar	<10ppm	Sn	<800ppm
K	<400ppm	Sb	<1ppm
V	<7ppm	I	<0,2ppm
Mn	<0,6ppm	Ba	<14ppm
Co	<15ppm	Nd	<12ppm
Ni	<500ppm	Eu	<0,2ppm

Cu	<550ppm	Gd	<800ppm
Zn	<260ppm	Dy	<200ppm
Ga	<1ppm	Er	<4ppm
As	<20ppm	Ta	<80ppm
Se	<350ppm	W	<7ppm
Br	<9ppm	Re	<0,6ppm
Rb	<30ppm	Pt	<500ppm
Nb	<10ppm	Au	<1ppm
Ti	<500ppm	Hg	<600ppm

Como pode se observar da tabela, felizmente as impurezas com limite de tolerância baixo como Mn, I, Cs e Re são incomuns como contaminantes nos reagentes utilizados para a obtenção do vidro.

O ZrO_2 que foi utilizado como matéria prima do vidro tem 99,978% de pureza, no entanto as impurezas detectadas (Si, Al, Cu, Hf, Fe e Ag) estão abaixo da concentração máxima permitida, e portanto sem nenhum problema.

O B_2O_3 que foi utilizado tinha pureza de 99,999% e nenhuma contaminação que ocasione problemas. No momento os estudos aguardam a compra de um reagente Pb_3O_4 de alta pureza para que o vidro seja produzido e novos testes realizados.