

AVALIAÇÃO DE MICRODUREZA E MICROESTRUTURA DE VITROCERÂMICAS DO SISTEMA NIOBOFOSFATO*

Matheus da Silva domingos¹
Jheison Lopes dos Santos²
Édio Pereira Lima Júnior³
Ladário da Silva⁴
Renato Martins Abreu⁵
Gustavo Otranto Silva⁶
Ariel José Assayag do Lago⁷
Flávio James Humberto Tommasini⁸
Camila Ferreira da Silva⁹
Marcelo Henrique Prado da Silva¹⁰

Resumo

O presente trabalho consistiu na produção e caracterização de biovidros e vitrocerâmicas do sistema niobofosfato. Os vidros foram produzidos por fusão e resfriamento dos componentes em moldes metálicos pré-aquecidos. Foram realizados tratamentos térmicos em diferentes temperaturas para observar o processo de cristalização. O biovidro foi primeiramente analisado em espectrometria na faixa do ultra-violeta/visível (UV-VIS). Amostras do biovidro foram tratadas termicamente e as amostras amorfas e cristalizadas (vitrocerâmicas) foram analisadas em microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). Foram realizados ensaios de microdureza nas amostras de vitrocerâmicas, para avaliar os valores de microdureza nas amostras.

Palavras-chave: Niobofosfato; Vitrocerâmicas; Cristalização.

EVALUATION OF MICROHARDNESS AND MICROSTRUCTURE OF GLASS-CERAMICS BASED ON THE NIOBO-PHOSPHATE SYSTEM

Abstract

The present work consisted in the production and characterization of biocompatible glasses and glass-ceramics of the Niobo-phosphate system. The glasses were produced by fusion and cooling of the components on pre-heated metallic molds. Heat treatments were carried out in order in different temperatures in order to assess the crystallization process. The biocompatible glass was first analyzed by UV spectrometry. Samples of the biocompatible glass were heat treated and both amorphous and crystallized samples were analyzed by scanning electron microscopy with field emission gun (FEG-SEM), and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Microhardness tests were performed on the glass-ceramics samples, in order to assess microhardness values on the samples.

Keywords: Niobo-phosphate; Glass-ceramic; Crystallization.

¹ Graduando em engenharia de materiais, aluno, Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

² Físico, doutor, pesquisador pós-doutoral, Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

³ Engenheiro mecânico e de armamentos, doutor, professor, Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

⁴ Físico, doutor, professor, Instituto de Ciências Exatas (ICEx-UFF), Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil.

- ⁵ *Graduando em engenharia mecânica, aluno, Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.*
- ⁶ *Graduando em engenharia, aluno, Seção de Ensino 1, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.*
- ⁷ *Graduando em engenharia de materiais, aluno, Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.*
- ⁸ *Graduação em desenho industrial, doutor, pesquisador pós-doutoral, Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.*
- ⁹ *Engenheira metalúrgica, mestre, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM-UFF), Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil.*
- ¹⁰ *Engenheiro metalúrgico, doutor, professor, Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Com o avanço dos tratamentos e aplicações de materiais na área médica, é necessário um constante desenvolvimentos de biomateriais com características desejáveis para utilização segura e eficiente na área. Tais características abrangem desde propriedades mecânicas, como resistência mecânica, até biocompatibilidade e bioatividade.

Os biomateriais utilizados em próteses e relacionados com o tecido ósseo devem possuir boa resistência mecânica e interagir de forma construtiva com os tecidos envolvidos, apresentando boa compatibilidade e se possível possibilitando a integração direta com o tecido (bioatividade)[1].

A grande maioria dos vidros inorgânicos pode ser transformada de um estado não-cristalino em um estado cristalino por um tratamento térmico específico a altas temperaturas. Tal processo é chamado de cristalização e o seu produto é chamado de vitrocerâmicas. Os materiais vitrocerâmicos possuem, em sua maioria, as seguintes propriedades: baixos coeficientes de expansão térmica, resistências mecânicas relativamente elevadas, capacidade de utilização em altas temperaturas, boas propriedades dielétricas e, quando produzidas a partir de biovidros, mantêm a boa compatibilidade biológica, podendo ser utilizadas em implantes dentais e ósseos. A característica mais atraente desse tipo de material é a facilidade com que ele pode ser fabricado. As técnicas convencionais de conformação dos vidros podem ser usadas para produção de peças praticamente isenta de poros.

Devido à vasta aplicação desses materiais, torna-se necessário o desenvolvimento de técnicas de cristalização que produzam amostras com diferentes propriedades. Uma das principais importâncias das vitrocerâmicas é a possibilidade de se obter um material com composição química uniforme e moldada a uma forma desejada. Durante o processo de devitrificação, é possível controlar a nucleação dos cristais e o seu crescimento.

O presente estudo envolve um vidro niobofosfato e vitrocerâmicas obtidas a partir de tratamentos térmicos realizados em amostras do biovidro. O nióbio adicionado compete com o fosfato substituindo seus grupamentos. Os vidros desse sistema niobofosfato podem ser utilizados como preenchimento ósseo ou reforço para a hidroxiapatita [2], mostrando uma possível aplicação para o material produzido nesse trabalho. Outros trabalhos relacionados também mencionam que a adição de nióbio em vitrocerâmicas com base em fluorapatita confere um aumento na biocompatibilidade e na bioatividade do material [3]. O nióbio age como agente de nucleação promovendo a nucleação de carbonato apatita (“bone-likeapatite”) a partir de testes de bioatividade. O principal objetivo deste trabalho foi caracterizar o biovidro e as vitrocerâmicas obtidas a partir de tratamentos térmicos.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e métodos

2.1.1 Produção do biovidro

O biovidro foi produzido a partir da mistura e homogeneização dos precursores de quatro componentes, os óxidos Nb_2O_5 , P_2O_5 e CaO e o fluoreto CaF_2 . A composição molar final da mistura é: 30% pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), 30% pentóxido de fósforo (P_2O_5), 20% óxido de cálcio (CaO) e 20% fluoreto de cálcio (CaF_2). O precursor do CaO foi o carbonato de cálcio (CaCO_3) e o precursor do P_2O_5 foi o ácido ortofosfórico.

A mistura foi colocada em um cadinho de platina e fundida à 1350 °C por 1 hora, em um forno elétrico resistivo tipo caixa, modelo F1650, marca MAITEC. Após uma retirada rápida do forno, a mistura fundida foi vertida em moldes pré-aquecidos com formato retangular, a fim de se produzirem placas de vidro, e resfriadas ao ar.

2.1.2 Espectrometria UV-VIS

Foi realizado um teste de espectrofotometria em uma lâmina de biovidro em um espectrofotômetro Cary, onde foi possível aferir a transmitância do material em função do comprimento de onda incidente.

2.1.3 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados em temperaturas próximas aos eventos termodinâmicos indicados por calorimetria diferencial de varredura (DSC), em estudo recente [4]. As temperaturas de tratamento térmico selecionadas foram 830 °C, 880 °C e 930 °C.

Os tratamentos foram realizados em um forno de marca Jung, modelo 0914. Todos os tratamentos térmicos tiveram um patamar de uma hora na temperatura de tratamento, com a finalidade dar tempo suficiente para a ocorrência das transformações homogeneamente no material. Os cadinhos utilizados para o tratamento eram de platina, para evitar reação entre o biovidro e o cadinho a altas temperaturas. Foi realizada análise macrográfica das amostras antes e após tratamento térmico.

2.1.4 Tratamento estatístico – distribuição t de student

Os dados numéricos obtidos para os ensaios de microdureza e de Arquimedes foram tratados estatisticamente pela distribuição t de student, a fim de encontrar um intervalo de confiança para o valor da média final a partir do número de medições realizadas.

O fator t de student é tabelado em função da certeza do intervalo e do número de medições.

O cálculo do intervalo de confiança envolve, também, o desvio padrão experimental. As equações relevantes são mostradas a seguir (Equações 1 e 2), onde x_m é a média dos valores, N é o número de medições e s é o desvio padrão amostral:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - x_m)^2}{N-1}} \quad (1)$$

$$IC: x_m \pm \frac{t^*s}{\sqrt{N}} \quad (2)$$

2.1.5 Ensaio de microdureza

Os ensaios de microdureza foram realizados utilizando-se um microdurômetro HMV – G21DT, que possui um software com funções estatísticas e gráficas excelentes, boa exatidão devido a sua câmera CCD de uma alta precisão, acerca de 0,095µm de resolução (objetiva de 40x de aumento).

Pelo método de análise de dureza Vickers, utiliza-se um indentador em forma de pirâmide de diamante de base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces opostas. Quando se é utilizado cargas de 1 a 120kgf o número de dureza é o mesmo qualquer que seja a carga em materiais homogêneos, entretanto com cargas muito pequenas, a dureza Vickers pode variar de uma carga para outra, devendo então sempre ser mencionada a carga utilizada. O cálculo final da dureza pelo método citado está na equação 3.

$$HV = 1,8544 \frac{F}{d^2} \quad (3)$$

Nos ensaios feitos neste projeto, todas as normas da ASTM E386-99 foram respeitadas, utilizando-se forças de 200gf com velocidade de 50µm/s, por um tempo de 15 segundos. Os valores HV obtidos foram transformados para gigapascal (GPa). Foram medidos quatro valores de microdureza para cada vitrocerâmica, fazendo-se as devidas considerações estatísticas para se encontrar o valor médio e o intervalo de confiança pela distribuição t de student.

2.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)

As análises morfológicas das amostras antes e após tratamentos térmicos foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) FEI Quanta FEG 250, com espectrômetro de dispersão de energia (EDS) acoplado.

Foi depositado um filme de platina sobre as amostras, para minimizar efeitos de carregamento.

2.2 Resultados e Discussão

2.2.1 Espectrometria UV-VIS

A Figura 1 apresenta espectro de transmitância do material, que representa o percentual de intensidade transmitida em função do comprimento de onda da luz incidente. Observa-se que o vidro permite a transmissão de radiação eletromagnética em uma faixa bem definida de comprimentos de onda. Observa-se que o material é transparente à radiação eletromagnética na faixa de comprimentos de onda entre 500 e 2800 nm. No espectro visível, particularmente, o material não transmite radiação em comprimentos de onda inferiores a 500 nm, o que explica a coloração amarelada do vidro. Isso se deve à composição do vidro, particularmente aos níveis de energia definidos pelos constituintes.

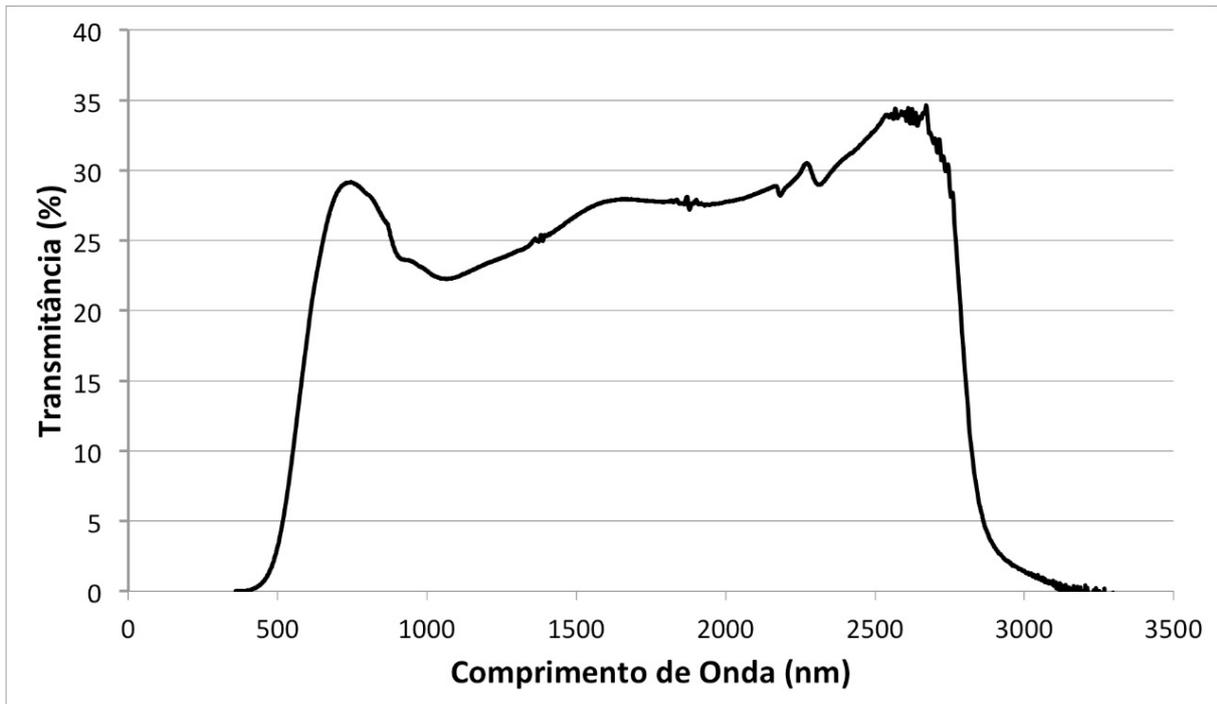


Figura 1. Espectro de UV-VIS do biovidro não tratado termicamente.

2.2.2. Tratamentos Térmicos

As temperaturas de 830 °C, 880 °C e 930 °C foram escolhidas como temperaturas de tratamento térmico por estarem logo acima de picos exotérmicos determinados em artigo recente [4].

As Figuras 2 (a) e (b) apresentam os resultados de análise macrográfica nas amostras antes e após tratamento térmico.

Observou-se que houve perda de transmitância no espectro do visível após a realização do tratamento térmico.

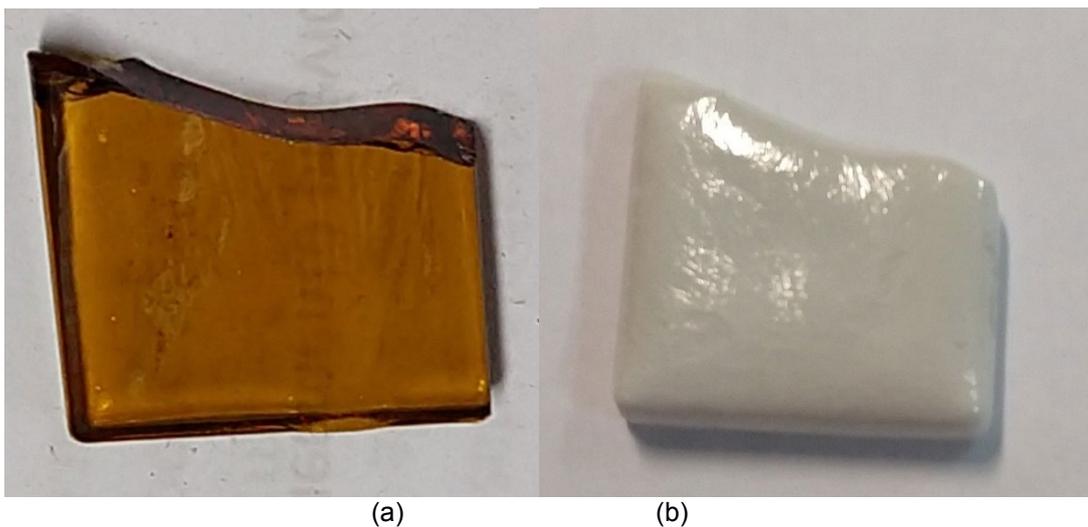


Figura 2. Macrografia do biovidro (a) e da vitrocerâmica (b).

2.2.3 Microdureza

O ensaio de microdureza forneceu os seguintes dados (Tabela 1):

Tabela 1. Valores obtidos pelo ensaio de microdureza

Medição	BV 830 °C (GPa)	BV 880 °C (GPa)	BV 930 °C (GPa)
1	6,461	6,433	6,302
2	6,461	6,612	6,231
3	6,658	6,290	6,311
4	6,829	6,461	6,495

BV: Biovidro tratado.

O fato t de student para confiança de 95% e N=4 é 3,18. Os valores das médias de microdureza e dos intervalos de confiança são dados na tabela a seguir (Tabela 2):

Tabela 2. Valores obtidos pelo ensaio de microdureza

	BV 830 °C (GPa)	BV 880 °C (GPa)	BV 930 °C (GPa)
Média	6,602	6,449	6,335
Desvio padrão	0,177	0,132	0,113
Intervalo de confiança	0,282	0,210	0,179

BV: Biovidro tratado.

A partir das médias é possível observar uma redução do valor de microdureza com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

O indentador do microdurômetro não consegue distinguir as fases na superfície das vitrocerâmicas, então o valor de dureza obtido é mais próximo de uma média das durezas das fases constituintes do material.

2.2.4 Análise em MEV e EDS

2.2.4.1 Vitrocerâmicas produzidas a 830 °C

Foi possível identificar fases aciculares (Figura 3 (a)) e fases globulares (Figura 3 (b)) nas análises em MEV, havendo também pequenas regiões escuras ao redor da fase globular. As regiões de predominância de fases eram bem delimitadas na superfície, como pode ser observado na figura 4 (a).

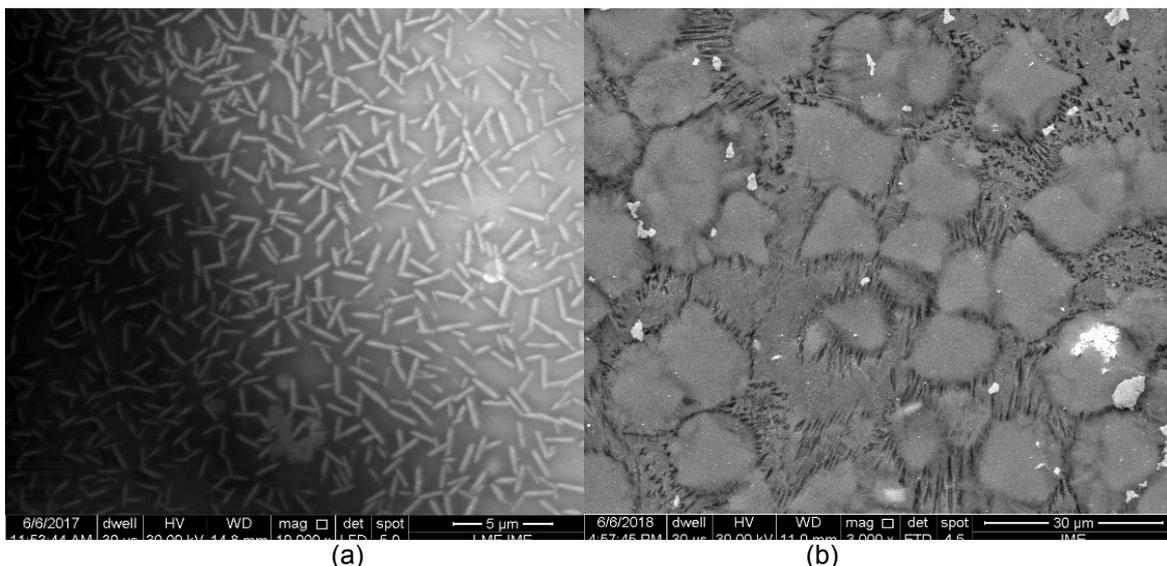


Figura 3. Eletromicrografias em MEV das vitrocerâmicas tratadas a 830 °C, evidenciando as diferentes fases no material: fase acicular (a) e fase globular (b).

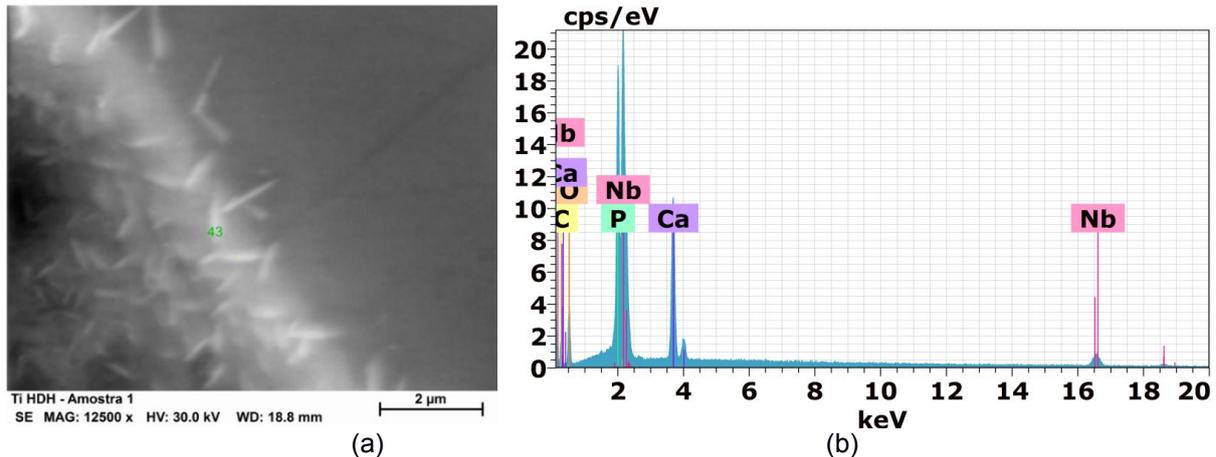


Figura 4. Eletromicrografia em MEV-FEG identificando região (ponto 43) (a) onde foi realizada a aquisição do espectro de EDS (b).

Tabela 3. Semi-quantificação dos elementos no ponto 43

Elemento	Número atômico	Composição atômica (%)	Erro (%)
C	6	24,6	1,16
O	8	29,4	1,48
P	15	19,84	0,51
Ca	20	15,49	0,39
Nb	41	10,66	0,64

As Figuras 4 (a) e (b) estão relacionadas com análises de EDS realizadas na fase acicular. A Tabela 3 fornece apresenta o resultado da análise semi-quantitativa, realizada por EDS, da composição dessa fase, um composto de Ca, Nb e P.

2.2.4.2 Vitrocerâmicas produzidas a 880 °C

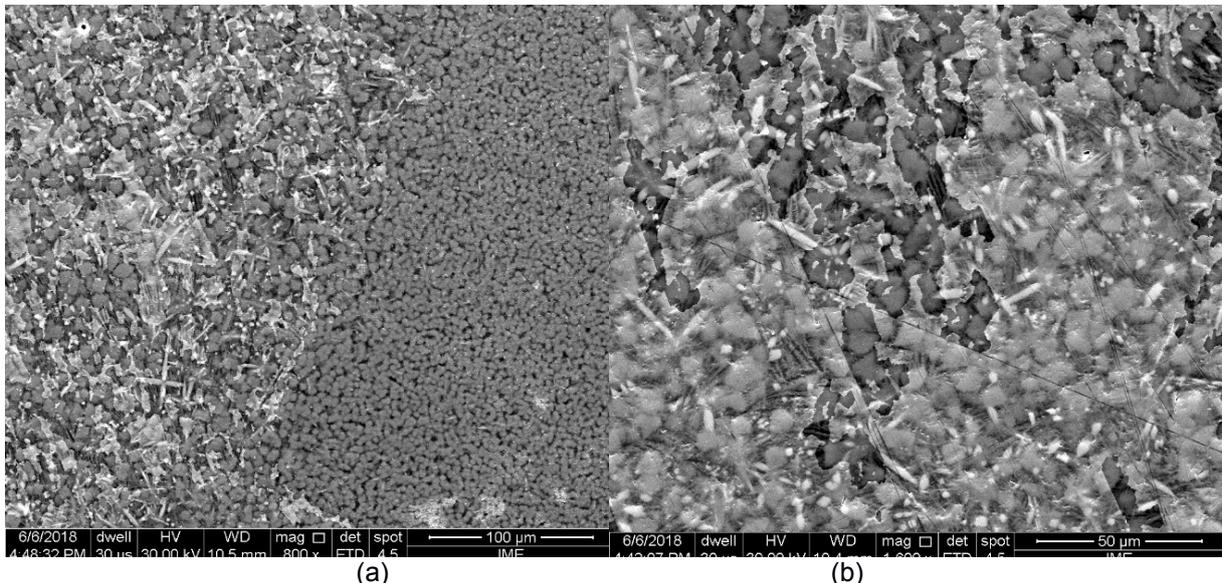


Figura 5. Eletromicrografia em MEV das vitrocerâmicas tratadas a 880 °C, evidenciando diferentes fases presentes no material.

A microestrutura da vitrocerâmica tratada a 880 °C é apresentada na Figura 5. Observou-se a o crescimento da fase acicular, em relação às vitrocerâmicas obtidas a 830 °C.

A temperatura de 880 °C ultrapassa o segundo pico exotérmico do gráfico do DSC, indicando que a formação da nova fase está relacionada com esse evento. Observou-se uma microestrutura composta de fases globulares e aciculares, sem a presença da matriz contínua mostrada nas Figuras 3 (a) e 4 (a). Esse resultado deve estar associado ao consumo da matriz vítrea pelo processo de cristalização.

2.2.4.3 Vitrocerâmicas produzidas a 930 °C

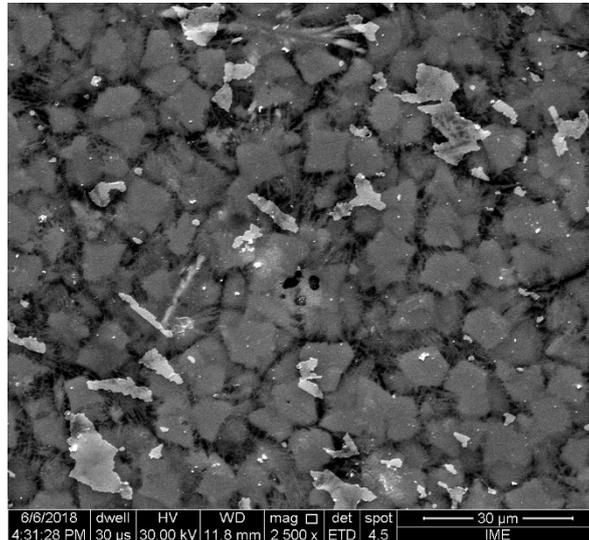


Figura 6. Eletromicrografia em MEV da vitrocerâmica produzida a 930 °C.

A vitrocerâmica tratada a 930 °C apresentou quantidade consideravelmente menor da fase acicular, indicando uma possível solubilização da mesma a essa temperatura.

Foram realizadas análises de EDS em três fases diferentes regiões, para avaliar a diferença de composição química das fases presentes.

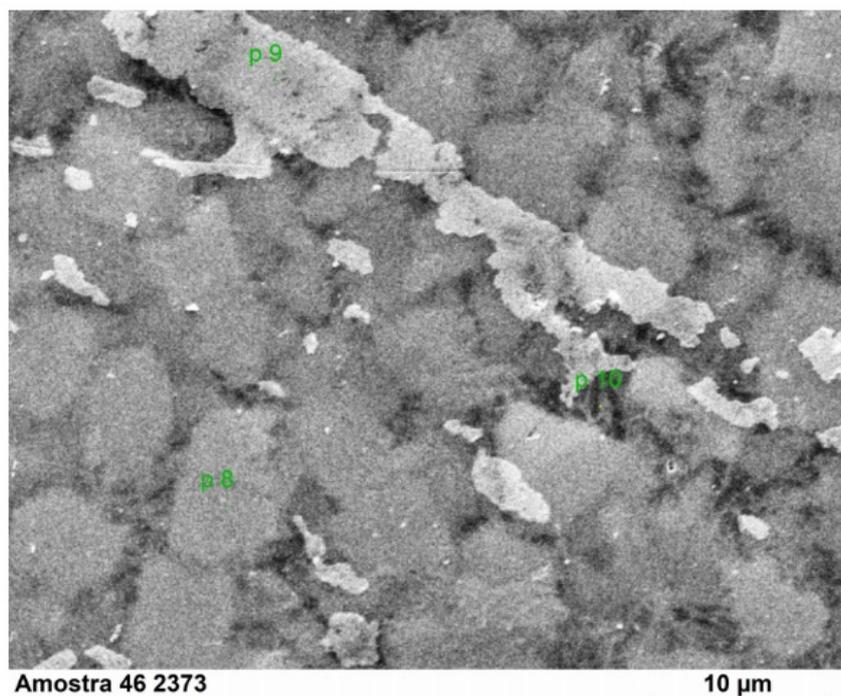


Figura 7. Eletromicrografia indicando regiões onde as análises de EDS da vitrocerâmica obtida a 930°C foram realizadas, pontos 8, 9 e 10.

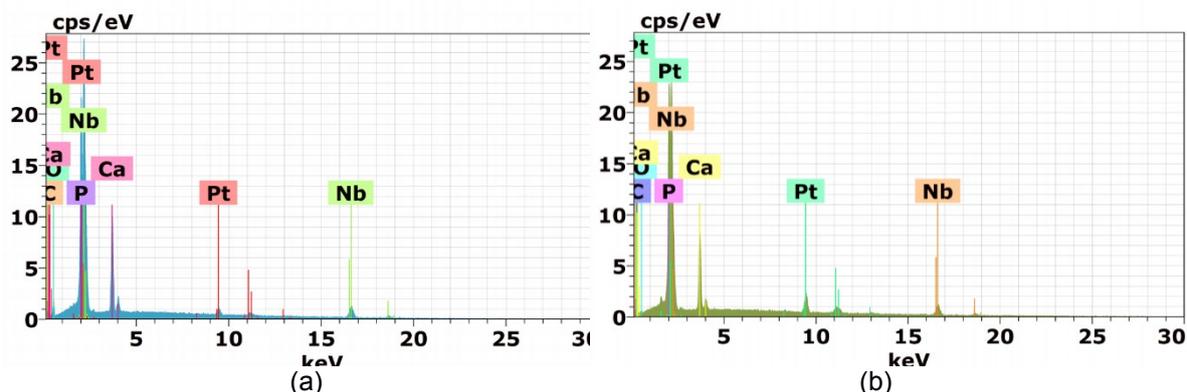


Figura 8. Espectros de EDS para os pontos 8 (a) e 9 (b), indicados na Figura 7.

Tabela 4. Semi-quantificação dos elementos no ponto 8

Elemento	Número atômico	Composição atômica (%)	Erro (%)
C	6	15,83	1,09
O	8	19,70	1,35
P	15	9,57	0,28
Ca	20	10,01	0,28
Nb	41	43,46	2,62
Pt	78	1,43	0,20

Tabela 5. Semi-quantificação dos elementos no ponto 9

Elemento	Número atômico	Composição atômica (%)	Erro (%)
C	6	15,15	0,85
O	8	5,64	0,47
P	15	9,65	0,22
Ca	20	10,86	0,24
Nb	41	53,84	2,46
Pt	78	4,85	0,43

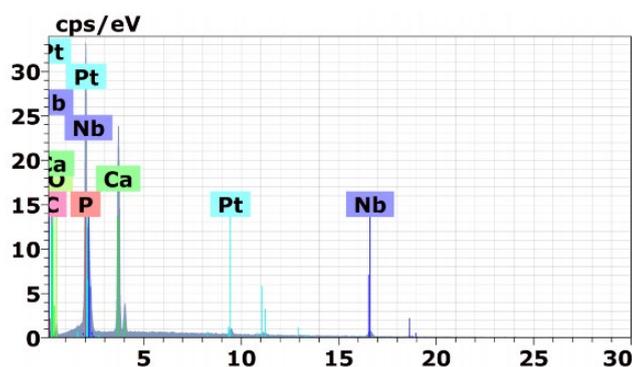


Figura 9. Espectros de EDS para o ponto 10, indicado na Figura 7.

Tabela 6. Semi-quantificação dos elementos no ponto 10

Elemento	Número atômico	Composição atômica (%)	Erro (%)
C	6	16,23	1,15
O	8	18,74	1,38
P	15	14,69	0,44
Ca	20	23,34	0,65
Nb	41	25,49	1,81

Pt	78	1,52	0,23
----	----	------	------

Os pontos de análise são indicados na Figura 7. As Tabelas 4, 5 e 6 apresentam os resultados de análise semi-quantitativa por EDS. Observou-se que a fase globular é rica em Nb, enquanto que a região contida entre essas fases é rica em Ca, P e Nb, mas apresentando frações desses elementos significativamente diferentes daquelas encontradas na fase acicular. A presença de platina nas tabelas deve ser ignorada, já que é proveniente do recobrimento, e não influencia nas fases do material.

3 CONCLUSÃO

Observou-se a presença de diferentes fases após os tratamentos térmicos. Os ensaios de microdureza indicaram uma tendência de redução da dureza com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Entretanto, ensaios de nanodureza devem ser realizados a fim de se caracterizar a dureza de cada fase presente. A identificação das fases presentes deve ser realizada por ensaios de difração de raios X ou difração de elétrons.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio através do programa de iniciação científica PIBITI, dos anos 2016-2018, processo 127999/2017-5; à CAPES e FAPERJ pelo fomento à infra-estrutura; ao Laboratório de Fusão e Tratamentos Térmicos do Departamento de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena da USP pela produção das placas de vidro por fundição.

REFERÊNCIAS

- 1 RATNER I.; BUDDY D et al. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. 2 ed. Academic Press;
- 2 M. H. Prado da Silva, C. Moura Ramirez, J. M. Granjeiro, A. M. Rossi. In Vitro Assessment of New Niobium Phosphate Glasses and Glass Ceramics. Key Engineering Materials. 2008; 361-363: 229-232.
- 3 I. L. Denry, J. A. Holloway, R. J. Nakkula, J. D. Walters. Effect of Niobium Content on the Microstructure and Thermal Properties of Fluorapatite Glass-Ceramics. Journal of Biomedical Materials Research. 2005 [acesso em 04 junho 2018]; 75B:18-24. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jbm.b.30295>.
- 4 Oliveira TJS, Junior EPL, Paula AS, Domingos OM, Rocha DN, et al. (2017) Thermal Analysis of Two Niobo-Phosphate Glasses. Biomater Med Appl 1:1.