

**MATERIAIS COMPÓSITOS DE  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -BIOGLASS® 45S5**  
**OBTIDOS POR PRENSAGEM**  
**A QUENTE PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

**SERAFIM PAULO MELO DE OLIVEIRA**  
(ENG. METALURGICA E DE MATERIAIS, FEUP)

TESE DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS, OUTUBRO DE 1998

*catalogada*

Dissertação para prestação de provas de Mestrado  
em Engenharia de Materiais pela Faculdade de  
Engenharia da Universidade do Porto, sob a  
orientação do Prof. Dr. José Domingos Santos.

0037672

661043/OLIS/NAI

|                         |
|-------------------------|
| UNIVERSIDADE DO PORTO   |
| Faculdade de Engenharia |
| BIBLIOTECA M            |
| N.º 42416               |
| CDU                     |
| Data / / 19             |

*Aos meus pais  
e ao meu irmão*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço ao **Prof. Dr. José Domingos Santos** a orientação, críticas e sugestões, e o grande empenho revelado durante a realização deste trabalho.

Em seguida agradeço ao **Prof. Dr. Rui Silva** pela disponibilidade que sempre mostrou para discutir e fornecer meios para a realização do trabalho

Ao **Eng. Filipe Oliveira** e **Eng. Pedro Tavares** quero agradecer por toda a disponibilidade manifestada para discutirem, sugerirem e apoiarem a nível científico e tecnológico.

Agradeço à **Eng. Ana Queirós** por todo o apoio prestado durante o final desta dissertação.

Pelo apoio e disponibilidade demonstrada durante o final desta dissertação quero agradecer ao **Eng. Hilário Santos** e ao **Sr. Paulo Coelho** da Empresa PECOL s.a.

Pela amizade e encorajamento quero agradecer a todos os Amigos e colegas do INEB.

Finalmente expresso o meu agradecimento à **Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica** pela concessão de bolsa FMRH 1797 do projecto PBIC/C/CTM/1890/95, que tornou possível a realização deste trabalho.

## Resumo

Diversas tentativas têm sido feitas para produzir materiais cerâmicos bioativos com resistência mecânica e tenacidade à fractura próximas das do osso cortical. Nestes materiais incluem-se o fosfato de cálcio, os biovidros e os vidros cerâmicos. Apesar da boa ligação aos tecidos vivos, resultando numa interface saudável, é conhecida a sua limitação em termos da resistência às elevadas solicitações mecânicas verificadas em grande parte das aplicações biomédicas. Enquanto que o osso cortical apresenta uma tenacidade à fractura que pode atingir o valor de  $6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , aqueles materiais apresentam valores inferiores a  $2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

O nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) é caracterizado por possuir baixa massa específico ( $3,2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), elevada dureza (18GPa), elevada tenacidade à fractura ( $6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ), boa estabilidade química, baixo coeficiente de atrito (0,4) e coeficiente de desgaste reduzido ( $10\text{-}16\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ). Este cerâmico é usado em diversas aplicações de engenharia, como sejam chumaceiras em sistemas não lubrificados, válvulas de motores de combustão, componentes mecânicos de veículos da indústria aeroespacial e de sistemas avançados de produção de energia. No domínio biomédico, o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foi considerado recentemente como um material biocompatível e bioinerte.

No presente trabalho desenvolveram-se novos compósitos bioativos com base numa matriz bioinerte e tenaz de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com adições de um vidro bioactivo (Bioglass®45S5) baseado no sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ . Este vidro, desenvolvido por L. Hench há cerca de 25 anos, têm a capacidade de se ligar ao tecido ósseo envolvente aos implantes.

Estes compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Bioglass}^{\circledR}45\text{S5}$ , foram preparados por prensagem a quente assistida por dilatometria e caracterizados do ponto de vista das suas propriedades físico-químicas, mecânicas e de bioactividade *in vitro*.

Foi possível obter compósitos densos por esta técnica de processamento, nos quais a matriz de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  estava rodeada intergranularmente pelo biovidro. Os valores de dureza determinados situaram-se entre 5,33 e 11,8GPa, os de tenacidade à fractura entre 2,32 e  $3,94\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  e o módulo de Young entre 180 e 200GPa, dependendo da quantidade de biovidro adicionada e das condições de processamento. Estes biocompósitos demonstraram capacidade de desenvolverem um filme de apatite superficial em soluções de *SBF*, a qual é considerada um requisito fundamental na ligação ao tecido ósseo.

Os novos biocompósitos poderão ser aplicados na regeneração dos tecidos ósseos, como osso alveolar na cirurgia dentária, como implantes de ligação óssea e implantes da coluna.

## Summary

Several attempts have been made to prepare bioactive ceramic materials that match cortical bone in terms of its mechanical strength and fracture toughness. These bioactive ceramics include calcium phosphates, glasses and glass-ceramics. Although they bond to local living tissues and a healthy interface is achieved, it is well recognised that they cannot withstand the high load requirements of many biomedical applications. As while cortical bone has a fracture toughness that can go up to  $6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , these materials present values that are not higher than  $2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

Silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) presents low specific mass ( $3.2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), high fracture toughness ( $6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ), good chemical stability, low coefficient of friction (0.4) and low wear rate ( $10\text{-}16\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ). It has been used in many high performances engineering applications such as bearing elements for unlubricated systems, valves of internal combustion engines, machine elements in aerospace vehicles and components of energy efficient equipment. In the biomedical field,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  has recently been considered as a biocompatible and bioinert material in biological terms.

In this work novel bioactive composites were developed with a bioinert and tough  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix with additions of a bioactive glass (Bioglass<sup>®</sup>45S5) based on the  $\text{SiO}_2$ -CaO- $\text{Na}_2\text{O}$  system. This glass developed by L. Hench 25 years ago, has the ability to strongly bond to bone tissue.

Composites of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / Bioglass were prepared using a hot pressing sintering technique assisted by dilatometry, physically, chemically and mechanically characterised and its behaviour *in vitro* studied.

Fully dense composites were obtained, being the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix surrounded intergranularly by Bioglass<sup>®</sup>45S5. Depending on the amount of glass addition and processing conditions, values of hardness between 5.33 e  $11.8\text{GPa}$ , values of fracture toughness between 2.32 e  $3.94\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , Young's modulus between 180 e  $200\text{GPa}$  were obtained.

These new biocomposites could therefore be used in guided osseous regeneration, alveolar ridges in dental surgery, bone bridge implants and spinal implants.

## Résumé

Plusieurs tentatives ont été réalisées dans le but de produire des matériaux céramiques bioactifs ayant une résistance mécanique et une ténacité à la fracture proches de celles de l'os cortical. Ces matériaux comprennent le phosphate de calcium, les bioverres et les verres céramiques. Malgré une bonne liaison aux tissus vivants, donnant lieu à une interface saine, on connaît sa limitation en terme de résistance aux sollicitations mécaniques élevées, vérifiées en grande partie dans les applications biomédicales. Tandis que l'os cortical présente une ténacité à la fracture pouvant atteindre une valeur de  $6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , ces matériaux présentent des valeurs inférieures à  $2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

Le Nitride de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) est caractérisé par une faible masse spécifique ( $3.2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), une dureté élevée (18GPa), une haute ténacité à la fracture ( $6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ), une bonne stabilité chimique, un faible coefficient d'attrition (0.4) et un coefficient d'usure réduit ( $10\text{-}16\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ). Ce céramique a plusieurs utilisations en ingénierie. Comme des coussinets dans des systèmes non lubrifiés, des soupapes de moteurs à combustion, des composants mécaniques de véhicules de l'industrie aérospatiale et de systèmes avancés de production d'énergie. Dans le domaine biomédical, le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a été considéré récemment comme un matériel biocompatible et bioinert.

Pendant ce travail, de nouveaux composés bioactifs ont été développés ayant pour base une matrice bioinerte et tenace de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et des additions d'un verre bioactif (Bioglass<sup>®</sup>45S5) basé sur le système  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ . Ce verre développé par L. Hench il y a environ 25 ans a la capacité de se lier au tissu osseux enveloppant des implants.

Ces composés  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Bioglass}^{\text{®}}45\text{S5}$ , ont été préparés par pressage à chaud assisté par dilatométrie et sont caractérisés du point de vue de leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et de bioactivité *in vitro*.

Il fut possible d'obtenir des composés denses à partir de ce processus, dans lesquels la matrice de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  était entourée intergranulairement par le bioverre. Les valeurs de la dureté déterminées sont situées entre 5.33 et 11.8GPa, celles de la ténacité à la fracture entre 2.32 et  $3.94\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  et le module de Young entre 180 et 200GPa, selon la quantité de bioverre additionné et des conditions de procédure. Ces biocomposés ont démontré la capacité de développer un film d'apatite superficiel en solution de *SBF*, laquelle est considérée une condition fondamentale dans la liaison au tissu osseux.

Les nouveaux biocomposés pourront être appliqués à la régénération des tissus osseux, comme l'os alvéolaire en chirurgie dentaire, comme des implants de liaison osseuse et des implants de la colonne.

# ÍNDICE

|                                                                      |           |
|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| Índice.....                                                          | I         |
| Índice de Figuras.....                                               | IV        |
| Índice de Tabelas.....                                               | VII       |
| Nomenclatura.....                                                    | VIII      |
| <b>1 - Materiais Cerâmicos.....</b>                                  | <b>1</b>  |
| 1.1 - Introdução.....                                                | 1         |
| 1.2 - Biocerâmicos.....                                              | 2         |
| 1.2.1 - Cerâmicos bioinertes.....                                    | 4         |
| 1.2.1.1 - Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....                   | 4         |
| 1.2.1.2 - Zircónia ( $\text{ZrO}_2$ ).....                           | 6         |
| 1.2.2 - Cerâmicos bioactivos.....                                    | 7         |
| 1.2.2.1 - Vidros cerâmicos.....                                      | 8         |
| 1.2.3 - Cerâmicos reabsorvíveis.....                                 | 9         |
| 1.2.3.1 - Fosfatos de cálcio.....                                    | 9         |
| 1.3 - Nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).....            | 10        |
| 1.3.1 - Processos de fabrico.....                                    | 11        |
| 1.3.1.1 - Ligação por reacção.....                                   | 11        |
| 1.3.1.2 - Sinterização com aditivos.....                             | 15        |
| 1.3.2 - Propriedades e aplicações.....                               | 17        |
| <b>2 - Vidros.....</b>                                               | <b>20</b> |
| 2.1 - Introdução.....                                                | 20        |
| 2.2 - Temperatura de transformação.....                              | 20        |
| 2.3 - Vidros do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ ..... | 22        |
| 2.4 - Propriedades dos vidros fundidos.....                          | 24        |
| 2.4.1 - Viscosidade.....                                             | 24        |
| 2.4.2 - Cristalização.....                                           | 25        |
| 2.5 - Vidros bioactivos.....                                         | 26        |
| 2.6 - Bioactividade.....                                             | 28        |

|                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>3 - Procedimentos e técnicas experimentais</b>                                 | 33 |
| 3.1 - Preparação de materiais                                                     | 33 |
| 3.1.1 - Preparação do Bioglass®45S5                                               | 33 |
| 3.1.2 - Preparação dos compósitos Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Bioglass®45S5  | 35 |
| 3.1.3 - Prensagem unidirecional a quente (PUQ)                                    | 36 |
| 3.1.3.1 - Ensaio dilatométrico                                                    | 38 |
| 3.1.4 - Preparação das amostras                                                   | 39 |
| 3.2 - Técnicas de caracterização                                                  | 39 |
| 3.2.1 - Medição de densidade                                                      | 39 |
| 3.2.2 - Caracterização mecânica                                                   | 40 |
| 3.2.2.1 - Ensaio de dureza                                                        | 40 |
| 3.2.2.2 - Tenacidade à fractura                                                   | 41 |
| 3.2.2.3 - Módulo de Young                                                         | 44 |
| 3.2.3 - Caracterização microestrutural                                            | 44 |
| 3.2.3.1 - Análise térmica diferencial (ATD)                                       | 44 |
| 3.2.3.2 - Difrakção de raios-X (DRX)                                              | 45 |
| 3.2.3.3 - Microscopia electrónica de varrimento (MEV)                             | 46 |
| 3.3 - Ensaio de bioactividade <i>in vitro</i>                                     | 47 |
| 3.3.1 - Espectroscopia de fotoelectrões de raios-X (XPS)                          | 48 |
| 3.3.2 - Espectrofotometria de absorção atómica (EAA)                              | 48 |
| <b>4 - Resultados</b>                                                             | 49 |
| 4.1 - Introdução                                                                  | 49 |
| 4.2 - Caracterização das matérias primas                                          | 49 |
| 4.2.1 - Análise granulométrica do Bioglass®45S5                                   | 49 |
| 4.2.2 - Análise térmica diferencial (ATD)                                         | 50 |
| 4.2.3 - Difrakção de raios-X                                                      | 51 |
| 4.3 - Caracterização dos compósitos Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Bioglass®45S5 | 52 |
| 4.3.1 - Condições de processamento                                                | 52 |
| 4.3.2 - Densificação e caracterização microestrutural                             | 54 |
| 4.3.2.1 - Densificação                                                            | 54 |
| 4.3.2.2 - Difrakção de raios-X (DRX)                                              | 59 |



## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1 - Esquema representativo do mecanismo de nitruração do $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....                                                                                                                                                | 14 |
| Figura 1.2 - Representação das várias fases que ocorrem durante a sinterização do $\text{Si}_3\text{N}_4$ ..                                                                                                                                   | 17 |
| Figura 2.1 - Dependência do volume específico em função da temperatura, para cerâmicos cristalinos e vítreos.....                                                                                                                              | 21 |
| Figura 2.2 -Representação bidimensional da estrutura da $\text{SiO}_2$ cristalina (a), vidro de $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (b) e vidro $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (c).....                                                   | 23 |
| Figura 2.3 - Viscosidade devários tipos de vidros em função da temperatura. A curva 3 refere-se a um vidro do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ .....                                                                             | 25 |
| Figura 2.4 - Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ .....                                                                                                                                                         | 26 |
| Figura 2.5 - Corte do digrama ternário do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ , com identificação do comportamento dos materiais pertencentes a este sistema, em função da composição química. $I_B$ - índice de bioactividade..... | 28 |
| Figura 3.1 - Fluxograma do procedimento experimental para preparação do Bioglass®45S5.....                                                                                                                                                     | 34 |
| Figura 3.2 - Esquema do ciclo térmico utilizado para fusão do Bioglass®45S5.....                                                                                                                                                               | 34 |
| Figura 3.3 - Esquema, em corte, do equipamento de PUQ.....                                                                                                                                                                                     | 37 |
| Figura 3.4 - Fissuras resultantes das indentações de dureza Vickers, (a) fissuras de Palmqvist, (b)fissuras radiais/medianas.....                                                                                                              | 41 |
| Figura 3.5 - Fotomicrografia representativa das fissuras resultantes de uma indentação num compósito de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Bioglass}^{\circledR}45\text{S5}$ obtido por PUQ.....                                                     | 42 |
| Figura 3.6 - Esquema representativo do aparelho ATD utilizado, <i>Shimadzu DTA50</i> .....                                                                                                                                                     | 45 |
| Figura 3.7 - Esquema de funcionamento do aparelho de difracção de raios-X utilizado.....                                                                                                                                                       | 46 |
| Figura 4.1 - Distribuição granulométrica do pó de Bioglass®45S5.....                                                                                                                                                                           | 49 |
| Figura 4.2 - Curva ATD do bioglass45s5 realizada a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . $T_g$ - temperatura de transição vítrea, $T_{pc}$ - temperatura do pico de cristalização.....                                                             | 50 |
| Figura 4.3 - Curva ATD do Bioglass®45S5, realizada a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .....                                                                                                                                                     | 51 |
| Figura 4.4 - Difractograma de raios-X do pó de $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....                                                                                                                                                                   | 52 |

|                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.5 – Curva de densificação em função da temperatura da amostra 73-14, sinterizada por PUQ.....                                                    | 55 |
| Figura 4.6 – Curva de densificação em função da temperatura da amostra 73-18, sinterizada por PUQ.....                                                    | 56 |
| Figura 4.7 - Fotomicrografias da amostra 73-18 polida até 0,25µm, (a) ampliação de 2000x e (b) ampliação de 30000x.....                                   | 56 |
| Figura 4.8 – Curva de densificação em função da temperatura da amostra 82-11, sinterizada por PUQ.....                                                    | 57 |
| Figura 4.9 – Fotomicrografia da amostra 82-11 polida até 0,25µm, para uma ampliação de 30000x.....                                                        | 58 |
| Figura 4.10 – Fotomicrografias das amostras 73-14 (a) e 82-11 (b), atacadas com solução de <i>SBF</i> , durante 21 dias.....                              | 58 |
| Figura 4.11 - Difractograma de raios-X da amostra 73-14.....                                                                                              | 59 |
| Figura 4.12 - Difractograma de raios-X da amostra 73-18.....                                                                                              | 60 |
| Figura 4.13 - Difractograma de raios-X da amostra 82-11.....                                                                                              | 60 |
| Figura 4.14 – Concentração dos iões $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{P}^{5+}$ e $\text{Si}^{4+}$ na solução de <i>SBF</i> , após imersão do compósito 73-14..... | 64 |
| Figura 4.15 – Concentração dos iões $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{P}^{5+}$ e $\text{Si}^{4+}$ na solução de <i>SBF</i> , após imersão do compósito 73-18..... | 65 |
| Figura 4.16 – Concentração dos iões $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{P}^{5+}$ e $\text{Si}^{4+}$ na solução de <i>SBF</i> , após imersão do compósito 82-11..... | 66 |
| Figura 4.17 – Concentração dos iões $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{P}^{5+}$ e $\text{Si}^{4+}$ na solução de <i>SBF</i> , após imersão do compósito 82-13..... | 66 |
| Figura 4.18 - Fotomicrografia do compósito 73-18, após 1 dia de imersão em <i>SBF</i> .....                                                               | 67 |
| Figura 4.19 – Fotomicrografias dos compósitos 73-14 (a) e 73-18 (b), após 7 dias de imersão em <i>SBF</i> .....                                           | 68 |
| Figura 4.20 – Fotomicrografias dos compósitos 73-14 (a) e 73-18 (b), após 14 dias de imersão em <i>SBF</i> .....                                          | 68 |
| Figura 4.21 - Fotomicrografias dos compósitos 82-11, após 7 dias de imersão em <i>SBF</i> , (a) ampliação de 5000x, (b) ampliação de 40000x.....          | 69 |

|                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.22 – Fotomicrografias dos compósitos 82-11, após 14 dias (a) e 21 dias (b) de imersão em <i>SBF</i> .....                        | 70 |
| Figura 4.23 - Espectro de XPS do filme de Ca e P formado sobre o compósito 73-14, após 7 dias de imersão em <i>SBF</i> .....              | 71 |
| Figura 4.24 - Desconvolução do pico de C do filme formado na superfície do compósito 73-14, após 7 dias de imersão em <i>SBF</i> .....    | 73 |
| Figura 5.1 - Mecanismo de formação do filme de apatite na superfície dos vidros de SiO <sub>2</sub> -CaO após imersão em <i>SBF</i> ..... | 82 |
| Figura 5.2 - Fotomicrografia do filme de apatite formado sobre a superfície do Bioglass®45S5 segundo L. Hench.....                        | 85 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1.1 - Propriedades fundamentais dos biomateriais.....                                                                       | 3  |
| Tabela 1.2 - Parâmetros de malha do $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ e $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....                   | 14 |
| Tabela 1.3 - Propriedades térmicas e mecânicas do $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....                                                    | 18 |
| Tabela 1.4 - Aplicações de engenharia do $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....                                                             | 19 |
| Tabela 3.1 - Grau de pureza dos reagentes para obtenção do Bioglass®45S5.....                                                      | 33 |
| Tabela 3.2 - Composição química do $\text{Si}_3\text{N}_4$ utilizado.....                                                          | 35 |
| Tabela 3.3 - Proporções de $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass®45S5 utilizadas.....                                                  | 36 |
| Tabela 3.4 - Concentrações nominais do plasma humano e da solução <i>SBF</i> .....                                                 | 47 |
| Tabela 4.1 - Designação e densidade teórica de cada composição preparada.....                                                      | 53 |
| Tabela 4.2 - Condições de ensaio e densidade relativa das amostras produzidas por PUQ..                                            | 53 |
| Tabela 4.3 - Dureza Vickers dos compósitos $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass®45S5.....                                             | 61 |
| Tabela 4.4 - Tenacidade à fractura dos compósitos $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass®45S5.....                                      | 62 |
| Tabela 4.5 - Módulo de Young dos compósitos $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass®45S5.....                                            | 63 |
| Tabela 4.6 - Concentrações de Ca e P no filme de apatite, após imersão em <i>SBF</i> .....                                         | 72 |
| Tabela 4.7 - Energias de ligação dos elementos presentes no filme formado na superfície dos compósitos imersos em <i>SBF</i> ..... | 73 |
| Tabela 5.1 - Propriedades de alguns materiais utilizados em aplicações médicas e do osso humano.....                               | 81 |

## NOMENCLATURA

**Ra** - rugosidade superficial.

**E** - módulo de Young.

$\alpha$  - coeficiente de expansão térmica

$\nu$  - coeficiente de poisson

$\sigma_f$  - resistência à flexão

**m** - módulo de weibull

**K<sub>IC</sub>** - tenacidade à fractura.

**Tg** - temperatura de transição vítrea

$\tau_{xy}$  - tensão de corte

$\eta$  - coeficiente de viscosidade

**I<sub>B</sub>** - índice de bioactividade

**R** - velocidade de dissolução

**K<sub>i</sub>** - constantes de dissolução

**t** - tempo

**T** - temperatura

$\Delta l_i$  - deslocamento instantâneo

$d\rho/dt$  - velocidade de densificação

$\rho$  - densidade relativa

**d** - densidade final

**dt** - densidade teórica

**h<sub>f</sub>** - espessura final

$\Delta l_f$  - deslocamento final

$\Delta l = |\Delta l_i - \Delta l_f|$

**M** - massa

**I** - impulsão

**r** - raio

**h** - altura

**HV** - dureza Vickers

**F** - força

**D** - diagonal

**l** - dimensão característica de uma indentação

**a** - dimensão característica de uma indentação

**c** - dimensão característica de uma indentação

$\phi$  - factor de confinamento

**f<sub>f</sub>** - frequência de vibração

**L** - comprimento

**h** - altura

**w** - largura

**T<sub>s</sub>** - diferença de potencial

**T<sub>f</sub>** - temperatura de fusão

**T<sub>pc</sub>** - temperatura do pico de cristalização

**T<sub>f(i)</sub>** - temperatura de início de fusão

**T<sub>f(f)</sub>** - temperatura de fim de fusão

## **1 - Materiais Cerâmicos**

### **1.1 - Introdução**

Os materiais cerâmicos são compostos mono ou policristalinos refractários, usualmente inorgânicos, incluindo silicatos, óxidos metálicos, carbonetos, nitretos e sulfuretos. Os óxidos, tais como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{SiO}_2$ , contêm elementos metálicos, não-metálicos e sais iónicos, tais como  $\text{NaCl}$  e  $\text{CsCl}$ , por exemplo [1,2].

Com a necessidade crescente de utilização destes materiais, é cada vez maior a procura de melhores propriedades mecânicas, químicas e físicas. Assim, actualmente, os materiais cerâmicos são utilizados em inúmeros produtos, abrangendo desde os cerâmicos tradicionais (utilizados em construção civil), até aos cerâmicos de engenharia (desde componentes para a electrónica, componentes de motores, ferramentas de corte, etc).

Os materiais cerâmicos são utilizados em aplicações médicas desde há milénios aparecendo, ainda hoje, vestígios destes materiais em civilizações antigas [3-7]. No entanto, devido à sua fragilidade, com consequente elevada susceptibilidade para microfissurar, estes materiais não foram, de imediato, largamente utilizados [2].

Nos últimos anos, tem-se assistido à utilização dos materiais cerâmicos em elementos de substituição de várias partes do corpo humano, particularmente do tecido ósseo. Os cerâmicos utilizados com estes fins são designados como *biocerâmicos* [8,9]. A sua relativa inerticidade aos fluidos presentes no corpo humano e a elevada resistência à compressão e ao desgaste [10], são os principais factores que conduziram, inicialmente, ao uso destes materiais em aplicações médicas.

Devido à elevada resistência específica na forma de fibras e à biocompatibilidade, os cerâmicos também têm sido usados para componentes de reforço de alguns compósitos para aplicações onde são solicitados em tensão, tais como ligamentos e tendões artificiais [2,11].

## **1.2 - Biocerâmicos**

O gesso ( $\text{CaSO}_4$ , *Plaster of Paris*) foi o material mais correntemente utilizado em aplicações médicas e dentárias, até há algumas décadas atrás. É conhecido que este material, quando em contacto com os fluidos orgânicos, incorpora na sua estrutura iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{P}^{5+}$ , os quais promovem a regeneração óssea. No entanto, e apesar da sua boa biocompatibilidade, este material é muito frágil e degrada-se rapidamente no meio fisiológico. Por estas razões, a utilização do gesso em biomateriais é muito limitada. Para além do gesso, outros materiais cerâmicos foram inicialmente utilizados, em particular o fosfato tricálcico,  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , e o hidróxido de sódio,  $\text{NaOH}$ , particularmente entre as décadas 20 a 50 [4-6].

Actualmente, são utilizados em implantomologia óssea diferentes tipos de biomateriais: metais e ligas metálicas (aço inoxidável 316L, ligas de Co-Cr-Mo, ligas de Ti) [12], polímeros (polietilmetacrilato, polietileno de alta densidade) [13], cerâmicos (alumina, hidroxiapatite, vidros e vidros cerâmicos) e materiais compósitos [2].

Os materiais cerâmicos são, cada vez mais, uma alternativa aos metais, devido às suas melhores características de biocompatibilidade. Os metais, regra geral considerados materiais biotolerados, embora possuidores de uma elevada resistência mecânica e tenacidade, são mais susceptíveis a fenómenos de corrosão, os quais são responsáveis por reacções adversas do organismo, com consequentes complicações inflamatórias que podem, em casos limites, conduzir à rejeição do implante [14,15].

Com a crescente necessidade de práticas cirúrgicas em pessoas cada vez mais jovens, provocadas em muitos casos por acidentes de viação, e em pessoas idosas, as quais têm agora uma maior esperança de vida, estima-se um aumento do mercado mundial de biomateriais em cerca de 15% ao ano, até ao ano 2017 [15]. Assim, tornou-se imperativo encontrar novos biomateriais que proporcionem uma melhoria da qualidade de vida e uma redução dos custos da saúde pública.

Na Tabela 1.1 apresenta-se, de um modo simplificado, as principais propriedades às quais um biomaterial deve obedecer.

Tabela 1.1 - Propriedades fundamentais dos biomateriais [2].

---

|                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------|
| Não apresentar toxicidade;                                                       |
| Possuir estabilidade mecânica, isto é, não fracturar ou deformar excessivamente; |
| Não provocar reacções químicas nos tecidos humanos adjacentes;                   |
| Não provocar reacções imunológicas por parte do organismo;                       |
| Ser reabsorvível a um índice desejável.                                          |

---

A principal característica que qualquer biomaterial deve apresentar em serviço é a biocompatibilidade, isto é, deve ser aceite pelo organismo sem induzir respostas biológicas indesejáveis. Outras propriedades essenciais são as que afectam a compatibilidade mecânica e a fixação eficiente e permanente aos tecidos envolventes.

Assim, a selecção e o desenvolvimento de um material de implante deve ter em conta vários factores, desde físicos, fisiológicos, clínicos e técnicos, dependendo da estrutura que substituem.

Na sequência dos trabalhos realizados nas últimas décadas, o espectro de biocerâmicos é muito vasto, tendo-se já realizado algumas tentativas para os agrupar em diferentes classes.

L. Hench classificou os biocerâmicos de acordo com a sua interação com o tecido ósseo, em *bioinertes*, *bioativos* e *biorreabsorvíveis* [6,17].

### **1.2.1 – Cerâmicos bioinertes**

Os cerâmicos bioinertes mantêm as suas propriedades mecânicas, físicas e químicas, durante o tempo de implantação no hospedeiro sem sofrer alterações significativas à superfície [18]. Saliente-se que não há nenhum material que seja 100% bioinerte.

As principais aplicações para estes materiais são as seguintes: implantes estruturais de suporte (placas de fixação, parafusos, próteses de substituição da cabeça do fêmur, etc) e aplicações não-estruturais (por exemplo: componentes de tubos de ventilação, ferramentas de esterilização, etc). Alguns exemplos de cerâmicos bioinertes são: a alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sob as formas porosa e densa, a zircônia,  $\text{ZrO}_2$ , e mais recentemente o nitreto de silício,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [19,20].

#### **1.2.1.1 - Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )**

A  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é usada como implante desde há pelo menos 20 anos [18,21]. Mais recentemente, apenas a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de elevada densidade e elevada pureza (>99,5%) é utilizada em aplicações médicas, nomeadamente próteses da articulação coxo-femural e em implantes dentários, devido à sua excelente resistência à corrosão, elevada biocompatibilidade e alta resistência ao desgaste e à compressão [21,22].

Embora existam implantes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  monocristalina, na maioria das aplicações ela é utilizada na fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  policristalina de grão fino, a qual é produzida por prensagem e sinterização a temperaturas compreendidas entre 1600 e 1700°C [18,23]. Para promover e facilitar o processo de densificação é, normalmente, utilizada uma pequena percentagem (<0,5% em

peso) de óxido de magnésio, MgO, como aditivo de sinterização e retardador do crescimento do grão [24].

A resistência à compressão, a resistência à fadiga e a tenacidade à fractura da  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> policristalina, são função do tamanho de grão e da percentagem de aditivos de sinterização [24]. A Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com um grão médio inferior a 4 $\mu$ m e uma pureza superior a 99,7% apresenta uma boa resistência à flexão e excelente resistência à compressão. Um aumento no tamanho médio de grão para valores >7 $\mu$ m provoca uma diminuição de 20% nas propriedades mecânicas. A elevada concentração de aditivos de sinterização deve ser evitada, uma vez que estes concentram-se nas fronteiras de grão, conduzindo a uma diminuição da resistência à fadiga [25,26].

As boas propriedades tribológicas (fricção e desgaste) da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> só ocorrem quando existe um tamanho de grão muito pequeno (< 4 $\mu$ m) e distribuição uniforme dos grãos, pois só estes podem conduzir a uma baixa rugosidade superficial ( $R_a \leq 0,02\mu$ m). Na presença de grãos de maiores dimensões, estes podem desprender-se do restante material, conduzindo a uma elevada velocidade de desgaste das superfícies, uma vez que estas partículas passariam a funcionar como terceiro corpo de desgaste. A Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quando aplicada em articulações sujeitas a taxas de desgaste e cargas elevadas, tal como a articulação coxo-femural, deve possuir muito bom acabamento superficial [26,27].

Outras aplicações ortopédicas da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são as próteses do joelho (rótula), os parafusos para fixação de fracturas, a reconstrução maxilofacial e implantes de substituição de osso colear [28,29].

### 1.2.1.2 - Zircónia ( $\text{ZrO}_2$ )

A  $\text{ZrO}_2$  pura pode ser obtida a partir da conversão química do silicato de zircónio,  $\text{ZrSiO}_4$ , o qual existe com abundância em depósitos minerais. Este cerâmico tem sido utilizado, fundamentalmente, como material refractário. Pelo seu carácter polimórfico, a sua aplicação é limitada quando se exige elevada resistência ao desgaste [2]. Enquanto que a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se mantém estável desde a temperatura ambiente até altas temperaturas, a  $\text{ZrO}_2$  sofre transformações de fase em função da temperatura. À temperatura ambiente apresenta-se no estado monoclinico, passando a tetragonal a  $1175^\circ\text{C}$ . A esta transformação está associada uma variação de densidade de 5,85 para 6,10. A cerca de  $2100^\circ\text{C}$  aproximadamente, a fase tetragonal passa a uma estrutura cúbica. Devido a este comportamento polimórfico em função da temperatura, há necessidade de estabilizar a  $\text{ZrO}_2$  [30].

A  $\text{ZrO}_2$  estável (fase cúbica) é conhecida desde há longos anos tendo, no entanto, sido pouco utilizada para aplicações de resistência ao desgaste ou à fricção. Uma grande mudança entretanto se verificou quando, em 1975, se conseguiu obter  $\text{ZrO}_2$  parcialmente estabilizada (ZPE), com propriedades mecânicas superiores, devido à existência de precipitados tetragonais no interior da rede cúbica, transformação esta que é do tipo martensítico [31]. Nos últimos 15 anos, desenvolveu-se um novo tipo de  $\text{ZrO}_2$  parcialmente estabilizada, designada por policristais de zircónia tetragonal (PZT), os quais quando são estabilizados com ítria,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , são designados como Y-PZT [32,33].

A Y-PZT embora apresente uma tenacidade à fractura ligeiramente inferior ( $\approx 8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) à da ZPE ( $\approx 10\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ), consegue desenvolver uma resistência à flexão de duplo valor, aproximadamente de 950MPa para 500MPa, visto que apresenta uma maior taxa de densificação [33,34].

Foram as atractivas propriedades mecânicas e a elevada taxa de densificação que transportaram a  $ZrO_2$  para utilizações no campo da ortopedia, nomeadamente em aplicações da articulação coxo-femural, onde se consegue um bom desempenho funcional em conjunto com acetábulos em polietileno [35-38].

### **1.2.2 –Cerâmicos bioactivos**

Os cerâmicos bioactivos são caracterizados pela sua dissolução controlada e pela ligação com os tecidos adjacentes ao implante, sem ocorrer uma significativa alteração do seu volume [39-41]. Alguns exemplos deste tipo de cerâmicos são: a hidroxiapatite, (HA)  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , os vidros cerâmicos e os biovidros cujo óxido formador é a  $SiO_2$ . A HA utiliza-se sob a forma densa ou macroporosa em implantes e próteses, sendo também utilizada como veículo para a libertação controlada de fármacos. A sua baixa tenacidade à fractura ( $\approx 1MPa.m^{1/2}$ ) limita a sua utilização ao preenchimento de defeitos ósseos, cirurgia maxilofacial e algumas aplicações dentárias. É, ainda, vulgarmente utilizada como revestimento de próteses metálicas, dada a sua excelente biocompatibilidade [43-46].

Os biovidros com base no óxido formador  $SiO_2$ , foram desenvolvidos por L. Hench [17,39,47] e têm vindo a ser utilizados em inúmeras aplicações ortopédicas e dentárias, muitas vezes em substituição da HA.

Uma vez que neste trabalho foi utilizado um biovidro de  $SiO_2$ , designado por Bioglass<sup>®</sup>45S5, como aditivo de sinterização do  $Si_3N_4$ , as propriedades deste biovidro serão descritas com detalhe no Capítulo 2.

### **1.2.2.1 – Vidros cerâmicos**

Os principais vidros cerâmicos utilizados em biomateriais pertencem ao sistema que tem como base a  $\text{SiO}_2$ , com ou sem adição de pentóxido de fósforo,  $\text{P}_2\text{O}_5$  [47-49].

Os vidros cerâmicos são cerâmicos policristalinos produzidos a partir da cristalização controlada de vidros [47]. A formação deste tipo de materiais é influenciada pela nucleação e crescimento de pequenos cristais ( $< 1 \mu\text{m}$  de diâmetro), assim como pela sua distribuição na matriz vítrea. Estima-se que sejam necessários  $10^{12}$  a  $10^{15}$  núcleos/ $\text{cm}^3$ , para que se consiga atingir cristais com aquele tamanho [1,2].

Os vidros cerâmicos desenvolvidos para implantologia pertencem aos sistemas  $\text{SiO}_2$ -CaO- $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{Li}_2\text{O}$ -ZnO- $\text{SiO}_2$ . O primeiro sistema é o mais utilizado, e é através de variações nas proporções dos três primeiros compostos, que se obtêm as melhores composições de vidros cerâmicos que induzem a ligação com o osso [48,50]. A ligação ao osso é referida como a formação, em simultâneo, de um fosfato de cálcio e de um filme rico em  $\text{SiO}_2$  na superfície do material [50]. Se existir a formação de um filme rico em  $\text{SiO}_2$  inicialmente e a formação de um filme de fosfato de cálcio posteriormente (fenómeno que ocorre para amostras com 46 a 55% molar de  $\text{SiO}_2$ ), ou se o filme de fosfato de cálcio não se formar (ocorre para amostras com percentagem molar de  $\text{SiO}_2$  igual ou superior a 60), não há ligação directa com o osso. Este comportamento dos vidros bioactivos será analisado no Capítulo 2.

### **Ceravital**

Materiais com uma composição em  $\text{SiO}_2$  semelhante à presente nos biovidros, e com uma composição em  $\text{P}_2\text{O}_5$  entre 0 e 5% em peso, também desenvolvem ligação com os tecidos ósseos. Quando a estes materiais são feitas pequenas adições de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{TiO}_2$ , há uma inibição do crescimento do osso, uma vez que estes compostos controlam a velocidade de

dissolução deste vidro cerâmico [51]. Um vidro cerâmico composto por apatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OHF}_2$ ), cristais de wollastonite ( $\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ) e por uma matriz de  $\text{SiO}_2$  vítrea, designado por vidro cerâmico A-W (VCA-W), tem sido recentemente utilizado, uma vez que apresenta excelente bioactividade [52]. A nucleação e cristalização neste tipo de materiais ocorre normalmente entre 680 e 750°C, para um período de tempo de cerca de 24 horas [50].

### **1.2.3 – Cerâmicos reabsorvíveis**

Consideram-se cerâmicos reabsorvíveis os materiais que sofrem uma rápida degradação após serem implantados no hospedeiro. A velocidade de degradação varia de material para material e também com as características do hospedeiro. Os cerâmicos reabsorvíveis são basicamente constituídos por sais de fosfatos de cálcio, em particular nas formas alotrópicas  $\alpha$  e  $\beta$  do fosfato tricálcio,  $(\text{Ca}_3\text{PO}_4)_2$  [32].

#### **1.2.3.1 - Fosfatos de cálcio**

Os fosfatos de cálcio são sintetizados por via química para obtenção de pós e são de seguida sinterizados para obtenção de materiais de implante densos ou microporosos [53]. Eles podem ainda ser utilizados no revestimento de próteses metálicas, através da técnica de projecção por plasma.

A forma porosa e multicristalina do  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  tem sido usada com sucesso na correcção de problemas periodontais [53-55].

A preparação do  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ocorre através de um processo de precipitação a partir de uma solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , sendo o precipitado calcinado a 1150°C durante 1 hora. Os pós assim obtidos são sinterizados a temperaturas compreendidas entre 1150 e 1200°C, e o produto final utilizado sob a forma de grânulos para o preenchimento de defeitos ósseos ou sob a forma de um cerâmico monolítico para o fabrico de implantes [53,56].

Para temperaturas inferiores a 1450°C a forma  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  é estável termicamente, sofrendo uma transformação alotrópica em  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  a partir dessa temperatura. Esta última fase cristalina apresenta uma elevada taxa de dissolução em contacto com os fluidos orgânicos, o que limita a sua utilização em implantes de substituição óssea [53,57].

### **Coral "*Coralline*"**

O coral é uma substância natural produzida por invertebrados marinhos, sendo considerada uma pedra calcária [2]. Os corais são utilizados em materiais de implante por apresentarem composição próxima da parte mineral do osso [55,57]. Uma vez que estes materiais apresentam uma estrutura porosa, são excelentes para promover o crescimento ósseo pelo seu interior. Tendo como constituinte principal o carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ , os corais são reabsorvidos gradualmente pelo organismo. Podem ainda ser convertidos em HA através de um processo hidrotérmico. Quer o coral puro (biocoral), quer o coral transformado em HA, são frequentemente usados como implantes para substituir e corrigir vários tipos de defeitos ósseos [58-60].

O biocoral é composto por um carbonato de cálcio cristalino (oragonite) que é a forma metaestável do  $\text{CaCO}_3$  [2]. A resistência à compressão do biocoral varia de 26 (50% denso) a 395 MPa (100% denso), o módulo de Young, E, varia de 8 (50% denso) a 100 MPa (100% denso), pelo que a gama de aplicações médicas pode ser bastante abrangente [59].

### **1.3 - Nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )**

A nitruração do silício (Si) foi referida pela primeira vez em 1857 [61]. O produto desta reacção foi caracterizado como sendo um material resistente química e termicamente, mas só em 1910 é que foi apresentada a fórmula química do nitreto de silício,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [62]. O interesse

por este material para aplicações em engenharia, iniciou-se em meados dos anos 50, no Reino Unido [63]. No entanto, só a partir dos anos 60 foi publicado o primeiro estudo sobre a microestrutura e propriedades mecânicas deste material, uma vez que o primeiro  $\text{Si}_3\text{N}_4$  denso foi produzido em 1961 [64].

Nos últimos 20 anos têm existido melhorias consideráveis nas propriedades gerais do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , as quais podem ser atribuídas aos processos que envolvem o seu fabrico, tais como reacção de ligação e prensagem a quente. As melhores propriedades foram alcançadas após a produção de pós ultra-finos de Si e  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [65,66]. Este factor é muito importante porque, para se obter uma densificação total do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , há necessidade da adição de alguns óxidos metálicos (principalmente MgO e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), os quais fundem durante o processo de densificação. A presença destes aditivos conduz a reacções secundárias que influenciam a microestrutura e as propriedades mecânicas, especialmente a elevadas temperaturas [67,68].

### **1.3.1 - Processos de fabrico**

Vários métodos têm sido utilizados para a produção de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  denso, mas são dois os mais importantes, sendo ambos realizados sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , por forma a evitar a sua decomposição [69-72]:

(a) Ligação por reacção dos pós de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e (b) Sinterização com aditivos.

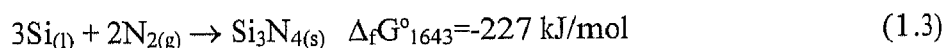
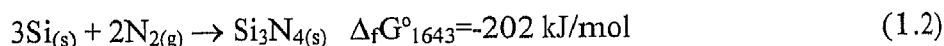
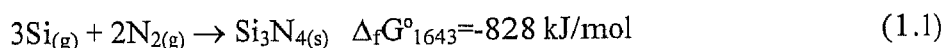
#### **1.3.1.1 - Ligação por reacção**

Este método consiste no aquecimento de compactos de Si, com pureza compreendida entre 98 a 99% em peso, num fluxo de azoto obtido a partir de  $\text{NH}_3$  ou de uma mistura de  $\text{N}_2/\text{H}_2$ , a uma temperatura compreendida entre 1250 e 1400°C [72]. Esta gama de temperaturas é inferior à temperatura de fusão do Si. A conversão exotérmica de Si em  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é acompanhada de um ganho teórico de 66% em peso e atinge uma densidade relativa de 70 a 80% [69].

O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  não é de fácil sinterização, o que implica que não exista uma contracção macroscópica apreciável durante o aquecimento. A difícil sinterização está directamente relacionada com as suas ligações covalentes, podendo ser explicável a partir de considerações de ordem termodinâmica e cinética. Uma vez que a densificação deve ser acompanhada por uma difusão volúmica de material e ocorrer através das fronteiras de grão, as fortes ligações covalentes orientadas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  criam uma elevada energia de activação para a formação e auto-difusão de defeitos estruturais. Além disso, ocorre crescimento do grão e do colo de sinterização devido à difusão superficial, reduzindo a área superficial e inibindo a contracção por rearranjo de partículas. A ausência de difusão dos defeitos estruturais é, portanto, o factor responsável pelas dificuldades encontradas no processo de densificação [64].

### Mecanismo de nitruração

A nitruração do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pode ocorrer com o Si no estado gasoso, sólido ou líquido de acordo com as reacções seguintes [73]:



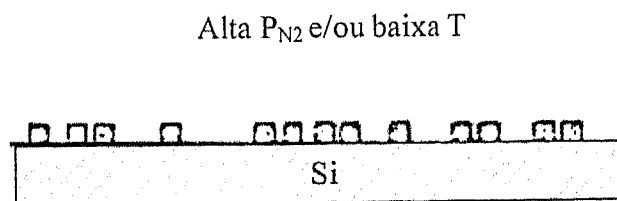
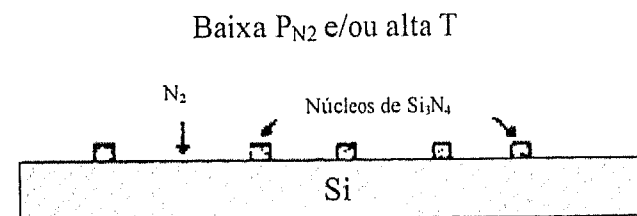
De entre estas, as reacções do  $\text{Si}_{(\text{s})}$  e do  $\text{Si}_{(\text{g})}$  são de maior interesse do que a do  $\text{Si}_{(\text{l})}$ , uma vez que desta última resulta uma microestrutura de baixa resistência e Si residual sem reagir [72,74]. Para que o  $\text{Si}_{(\text{s})}$  reaja com o  $\text{N}_2$  é necessário que este se dissocie em N atómico. Este tipo de reacção favorece a formação de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  [75].

O mecanismo de nitruração do Si puro baseia-se nos trabalhos realizados por de Atkinson et al. [76], conforme se apresenta na Figura 1.1. De acordo com este modelo, o  $\text{N}_2$  gasoso é

adsorvido na superfície de Si, o qual é transportado por difusão superficial e/ou evaporação-condensação, resultando na formação e crescimento de núcleos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Figura 1.1(a).

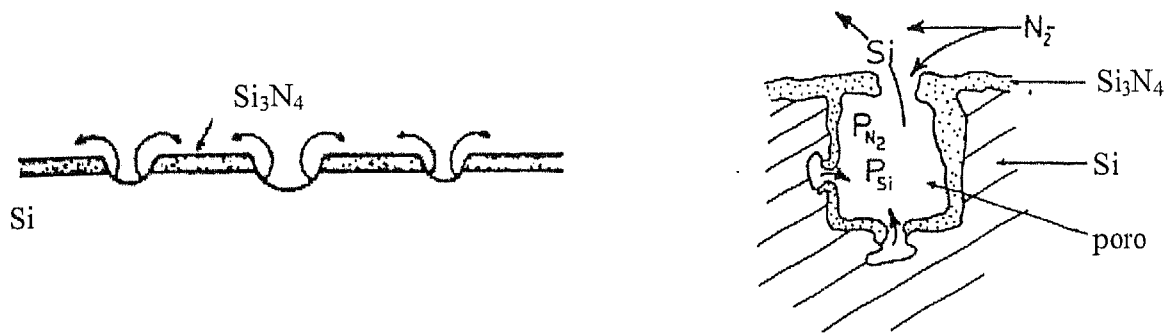
Numa segunda fase, ver Figura 1.1(b), os núcleos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  crescem lateral e verticalmente, ocorrendo a formação de defeitos estruturais na superfície do Si, conduzindo a uma diminuição da velocidade da reacção. De seguida, inicia-se um crescimento do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  das extremidades dos defeitos para o interior destes. À medida que a distância de difusão aumenta, a nitruração directa diminui [76].

Com a aproximação entre os núcleos, os defeitos estruturais tornam-se mais profundos e ocorre um crescimento no interior dos canais, perpendicularmente à superfície. No entanto, há formação de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  CVD (deposição química em fase de vapor) por reacção que envolve volatilização do Si e a reacção com o  $\text{N}_2$  [76]. Quando há obstrução total dos canais, deixa de existir contacto entre os reagentes e a reacção termina.

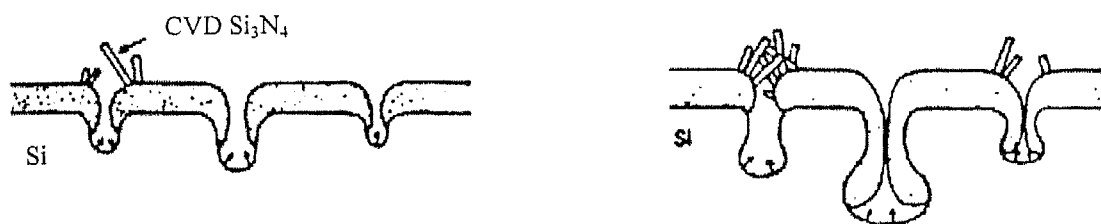


(a) - Formação de núcleos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  na superfície do Si.

A densidade de núcleos é função da pressão parcial de  $\text{N}_2$  e da temperatura.



(b) - Os núcleos crescem lateral e verticalmente. A velocidade de reação é função do  $N_2$  que atinge as extremidades de crescimento.



(c) - Diminuição da superfície livre do Si e aumento da distância de difusão.

Figura 1.1 - Esquema representativo do mecanismo de nitruração do  $Si_3N_4$  [77].

### Transformação $\alpha \rightarrow \beta$ do $Si_3N_4$

A estrutura do  $Si_3N_4$  é composta por duas formas hexagonais,  $\alpha$ - $Si_3N_4$  e  $\beta$ - $Si_3N_4$ , cujos parâmetros de malha estão apresentados na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Parâmetros de malha do  $\alpha$ - $Si_3N_4$  e  $\beta$ - $Si_3N_4$  [69].

|                      | a      | c      |
|----------------------|--------|--------|
| $\alpha$ - $Si_3N_4$ | 7,758Å | 5,623Å |
| $\beta$ - $Si_3N_4$  | 7,603Å | 2,909Å |

Quando a nitruração se realiza a temperaturas inferiores à temperatura de fusão do Si, há um favorecimento na formação da fase  $\alpha$ - $Si_3N_4$ , ocorrendo a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$  quando se realiza um estágio a temperaturas superiores a 1500°C. Esta transformação também ocorre durante a prensagem a quente a altas temperaturas [78].

A fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  apresenta melhores propriedades mecânicas que a fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , nomeadamente tenacidade à fractura e resistência mecânica, uma vez que os seus cristais são alongados na direcção do eixo c, enquanto os grãos da fase  $\alpha$  são equiaxiais [79].

Admite-se que este processo de transformação é o resultado de um mecanismo de dissolução-precipitação. O crescimento do grão durante a transformação ocorre por uma dissolução preferencial das partículas de  $\alpha$  e reprecipitação das partículas de  $\beta$  pré-existentes. Na presença de uma fase líquida, promove-se a transformação  $\alpha \rightarrow \beta$  e favorece-se o crescimento desta última [80,81].

### Efeito do Ferro

O ferro é um contaminante comum nos pós de Si comercial, estando usualmente presente na percentagem de 1%, aproximadamente. O efeito deste elemento é o de acelerar a reacção de nitruração, visto que volatiliza a  $\text{SiO}_2$  que se encontra geralmente na superfície do Si, facilitando assim a sua difusão [82].

#### 1.3.1.2 - Sinterização com aditivos

Uma vez que a reacção por ligação não permite obter  $\text{Si}_3\text{N}_4$  denso, foram estudados métodos alternativos, destacando-se entre eles a sinterização com aditivos. A sinterização com aditivos é um processo no qual se utiliza uma mistura de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e cerca de 5% em peso de aditivos (ex:  $\text{MgO}$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) pré-prensada a frio, podendo decorrer com pressão aplicada (*prensagem a quente*) ou sem pressão aplicada, *sinterização sem pressão*.

Durante a sinterização, os aditivos formam uma fase líquida que permite uma maior difusão, reacção e rearranjo das partículas, atingindo-se densidades próximas da teórica. Estes vários

fenómenos que ocorrem durante o processo de sinterização, conduziram à divisão do processo em vários estágios, os quais são descritos a seguir.

Dado que cada partícula de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  se encontra envolvida por uma camada superficial de  $\text{SiO}_2$ , quando se juntam aditivos tais como  $\text{MgO}$  ou  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , estes compostos reagem com a  $\text{SiO}_2$  e com algum  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para formar uma fase líquida, desenvolvendo-se, a partir deste momento, três estágios de densificação [67]:

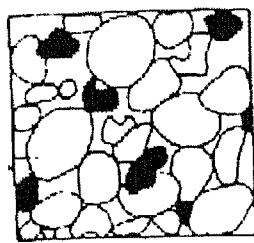
- a) Rearranjo das partículas sólidas, induzido pela fase líquida.
- b) Dissolução do  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  na fase líquida, seguida de difusão do Si e do N com posterior precipitação da fase estável  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .
- c) Coalescência. Nesta etapa, a fase líquida actua de forma a eliminar a porosidade fechada e a produzir grãos equiaxiais.

Após estes três estágios, ocorre o arrefecimento da fase líquida. Neste processo, o líquido forma uma fase vítrea com o  $\text{MgO}$ , ou cristaliza para formar várias fases cristalinas de óxinitreto com a ítria [68,83].

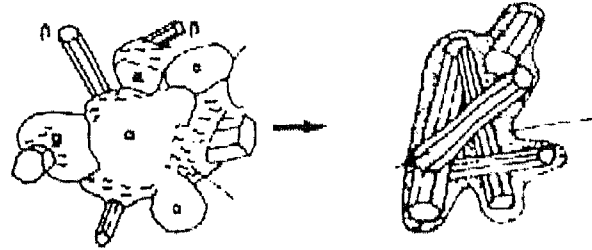
A Figura 1.2 ilustra o processo de sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , podendo ser observada a inexistência de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  nos pós iniciais e o aparecimento de grãos com elevada razão de aspecto, fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , com o decorrer do processo.

A densificação por prensagem a quente é um processo que ocorre pela aplicação do calor e da pressão uniaxial em simultâneo sobre um molde de grafite aquecido por indução a temperaturas no intervalo entre 1650 e 1850°C, durante 1 a 4 horas e sob pressão de 10 a 30MPa. Para prevenir a reacção entre a grafite e o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , reveste-se o interior do molde com uma camada de nitreto de boro, BN. Este composto também funciona como lubrificante a altas temperaturas, permitindo um melhor deslocamento dos punções de prensagem e facilitando, no final, a extracção da peça prensada. Embora este processo apresente grandes vantagens na densificação do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , é pouco versátil em relação às formas finais conseguidas,

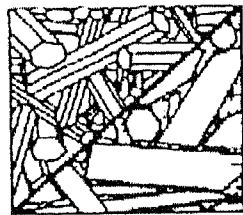
pois apenas possibilita a prensagem de formas simples, tais como cilindros e placas. Estas peças têm que sofrer operações de maquinagem posteriores, para se obter um produto final, o que implica normalmente custos muito elevados.



a) Pós iniciais



b) Dissolução-Precipitação da fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



c) Morfologia e microestrutura  
após sinterização

Figura 1.2 - Representação das várias fases que ocorrem durante a sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [83].

### 1.3.2 - Propriedades e aplicações

Um vasto conjunto de excelentes propriedades químicas, físicas e mecânicas fazem do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  um material com elevado interesse industrial, as quais lhe possibilitam inúmeras aplicações.

Essas propriedades podem ser sumariadas do seguinte modo [84]:

- a) Elevada dureza e resistência mecânica à temperatura ambiente e a altas temperaturas.
- b) Elevada resistência ao impacto.
- c) Elevada razão resistência mecânica / densidade.
- d) Elevado módulo de Young.
- e) Boa resistência à fluência.
- f) Excelente resistência ao choque térmico, resultante do baixo coeficiente de expansão térmica.
- g) Resistência à oxidação, resultante da formação de filmes passivos de  $\text{SiO}_2$ .
- h) Boa estabilidade química.
- i) Boa estabilidade térmica (temperatura de decomposição é de  $\approx 1900^\circ\text{C}$ ).

- j) Resistência à corrosão a elevadas temperaturas.
- k) Boa resistência ao desgaste.
- l) Baixo coeficiente de atrito.
- m) Não molhável por metais líquidos.
- n) Elevada resistência dielétrica.

Dependendo do tipo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  considerado, apresentam-se, na Tabela 1.3, as principais propriedades térmicas e mecânicas.

Tabela 1.3 - Propriedades térmicas e mecânicas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [84].

|                        |                                                                                   | RBSN           | HPSN             | SSN           | SRBSN     | HIP-SN     |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------|---------------|-----------|------------|
| Propriedades térmicas  | Densidade relativa<br>(% teórica)                                                 | 70-88          | 99-100           | 95-99         | 93-99     | 99-100     |
|                        | Coef. expansão térmica, $\alpha$ ,<br>de 25 a 1000°C ( $10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) | 3,0            | 3,2-3,3          | 2,8-3,5       | 3,0-3,5   | 3,0-3,5    |
|                        | Condutividade térmica (W/m.°C)                                                    | 25°C<br>1000°C | 7-14<br>30-43    | 15-31<br>5-10 | -<br>-    | 22<br>-    |
|                        | Calor específico (J/Kg.°C)                                                        | 25°C<br>1000°C | 700-1100<br>1250 | -<br>-        | -<br>-    | -<br>-     |
| Propriedades mecânicas | Módulo de Young, $E$<br>(GPa)                                                     | 120 a 250      | 310 a 330        | 260 a 320     | 280 a 300 | -          |
|                        | Coeficiente de Poisson, $\nu$                                                     | 0,20           | 0,27             | 0,25          | 0,23      | 0,23       |
|                        | Resistência à flexão ( $\sigma_f$ ) a<br>25°C (MPa)                               | 150 a 350      | 450 a 1000       | 600 a 1200    | 500 a 800 | 600 a 1200 |
|                        | Módulo de Weibull, $m$                                                            | 19-40          | 15-30            | 10-25         | 10-20     | -          |
|                        | Tenacidade à fractura, $K_{IC}$<br>(MPa.m <sup>1/2</sup> )                        | 1,5-2,8        | 4,2-7,0          | 5,0-8,5       | 5,0-5,5   | 4,2-7,0    |

RBSN -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de reacção por ligação; HPSN -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  prensado a quente; SSN -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sinterizado; SRBSN -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sinterizado por reacção de ligação; HIP-SN -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  prensado isostaticamente a quente

O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é largamente utilizado como cerâmico de engenharia, conforme se pode observar na Tabela 1.4, onde se encontram sumariadas algumas das aplicações mais importantes.

Tabela 1.4 - Aplicações de engenharia do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [84].

| Campos de aplicação                              | Componentes                                                                                                    |
|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Motores diesel                                   | Pistões, camisas de cilindros, câmaras de pré-combustão, velas, guias de válvulas, rotor de turbo, chumaceiras |
| Turbinas de gás                                  | Rotores, palhetas de extractores, discos de reforço de rodas dentadas                                          |
| Componentes resistentes ao desgaste e à corrosão | Chumaceiras, peneira de grenalhagem, componentes de bombas                                                     |

O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foi recentemente considerado como um material *bioinerte*, o que lhe abre novas perspectivas de aplicação [19,20]. A sua excelente tenacidade à fractura, resistência mecânica, resistência ao desgaste e inerticidade química podem ser propriedades muito importantes em aplicações na medicina dentária e ortopédica.

## 2 - Vidros

### 2.1 - Introdução

O vidro pode ser definido como um produto inorgânico resultante de um fundido, o qual foi arrefecido em condições muito severas de forma a evitar a cristalização [84,85].

Quando comparados os vidros e os cristais, a estrutura dos primeiros é desprovida de um arranjo regular dos átomos na malha [86]. Esta diferença entre a estrutura do vidro e a estrutura dos materiais cristalinos é bem demonstrada com a  $\text{SiO}_2$ , a qual pode apresentar várias formas vítreas, simultaneamente, numa mesma microestrutura. Para ambos os estados, o tetraedro  $\text{SiO}_4^{4-}$  constitui a unidade básica da malha, na qual a distância entre os átomos de Si e os átomos de O é de 0,16nm. Quando se observa a  $\text{SiO}_2$  através da difracção de raios-X, verifica-se que, para distâncias superiores a 1nm, o estado vítreo apresenta desvios do arranjo normal do tetraedro, como por exemplo na distância entre o Si e o O [87].

### 2.2 - Temperatura de transformação

A capacidade de certas substâncias para formar um vidro está relacionada com as técnicas utilizadas no seu fabrico uma vez que, independentemente da composição química, existe uma forte relação entre o estado vítreo e a velocidade de arrefecimento. A elevada velocidade de arrefecimento impede que haja um rearranjo das partículas até ao seu estado de maior estabilidade, que é a estrutura cristalina [88].

Os vidros exibem uma outra característica, a existência da chamada *temperatura de transição vítreo*,  $T_g$ . Esta transformação pode representar-se através de um diagrama de temperatura em função do volume específico [89].

Para a maioria das substâncias, no arrefecimento a partir da fase líquida, ocorre a solidificação ou cristalização no ponto de fusão, estando associada a esta transformação uma variação abrupta de volume [88]. Um líquido com capacidade de formar um vidro não sofre esta variação abrupta de volume à temperatura de fusão ou na *linha de liquidus*. Abaixo desta temperatura, estes materiais comportam-se como um líquido sobrearrefecido e o seu volume específico decresce continuamente (gama de equilíbrio metaestável) [90].

Só quando se atinge uma viscosidade da ordem de  $10^{12}$  Pa.s (após um considerável sobrearrefecimento, quando as substâncias passam de um estado plástico a um estado rígido) é que ocorre uma deflexão na curva temperatura-variação de volume específico. Acima desta temperatura de transformação, estas substâncias podem ser consideradas como um líquido sobrearrefecido metaestável. Abaixo desta temperatura as substâncias apresentam-se no estado vítreo, o qual é também metaestável. É esta transição do líquido sobrearrefecido para o estado vítreo que se designa por  $T_g$ . A Figura 2.1 representa a variação de volume específico em função da temperatura para materiais vítreos e cristalinos.

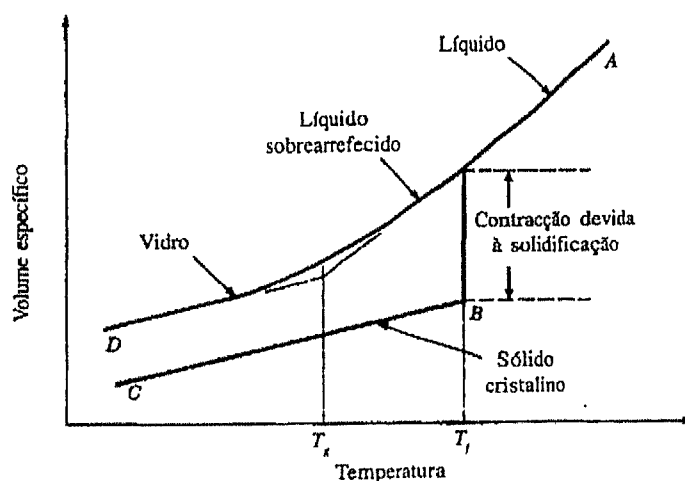


Figura 2.1 - Dependência do volume específico em função da temperatura para cerâmicos cristalinos e vítreos [30].

A  $T_g$  depende da velocidade de arrefecimento, como se pode verificar na Figura 2.1. Quanto menor é a velocidade de arrefecimento mais baixa é a  $T_g$ . Por esta razão, é utilizado preferencialmente o termo *gama de transformação vítrea* em substituição de *temperatura de transição vítrea* [89].

### 2.3 - Vidros do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$

Os vidros do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  (tipo mais comum) quando fundidos, dissociam-se em catiões  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$  e aniões de silicato,  $\text{SiO}_4^{4-}$ , ou mais genericamente  $\text{Si}_m\text{O}_n^{p-}$ . No arrefecimento, os aniões produzem um rede sólida tri-dimensional, a qual, ao contrário dos cristais, se apresenta sob a forma desordenada. No entanto, o  $\text{SiO}_4^{4-}$  permanece como unidade básica [91-93].

A falta de periodicidade na ordenação estrutural é explicada pelo facto do tetraedro  $\text{SiO}_4^{4-}$  estar ligado pelos vértices e não por arestas ou planos. Com este conceito geométrico, as ligações Si-O-Si na  $\text{SiO}_2$  vítrea tem um ângulo médio de ligação de  $152^\circ$ . No entanto, este ângulo pode variar no intervalo de  $120$  a  $180^\circ$ , o que contribui para a formação de uma estrutura não-regular [92,93].

O arranjo aleatório nos vidros mais complexos é também devido à presença de catiões situados nas lacunas da rede de  $\text{SiO}_2$  [85]. Esta organização estrutural está representada na Figura 2.2.

O primeiro conceito de estrutura aleatória foi sugerido por Zachariasen em 1923 [92], e mais tarde foi confirmado através de estudos de raios-X por Warren et al. de 1933 a 1938 [93].

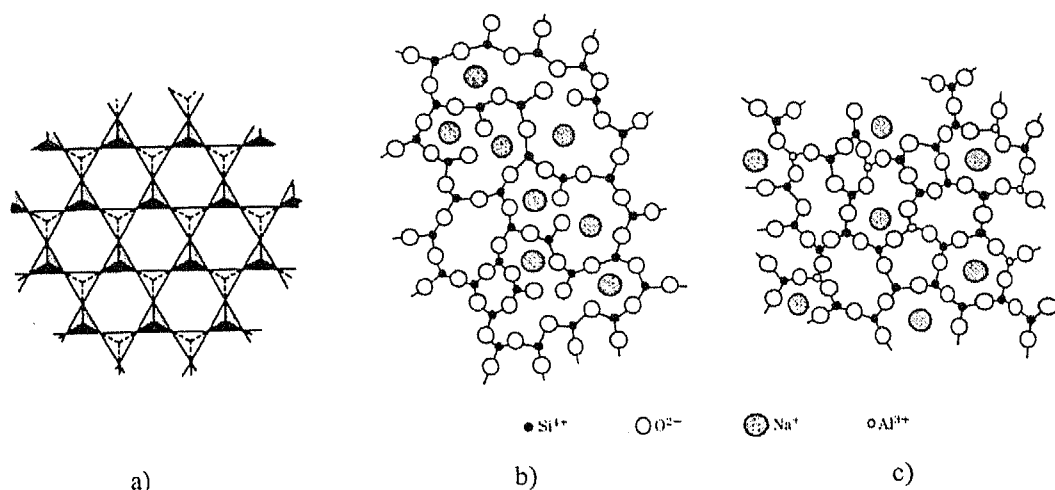
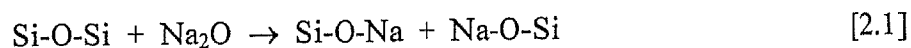


Figura 2.2 - Representação bidimensional da estrutura da SiO<sub>2</sub> cristalina (a), vidros de SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O (b) e vidro Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (c) [30,85].

Segundo estes autores as regras para a formação de vidros de óxidos R<sub>x</sub>O<sub>y</sub> podem ser resumidas da seguinte forma:

- Um átomo de oxigénio (O) não se liga a mais do que dois átomos R.
- O número de átomos de O, em redor de um átomo R, deve ser pequeno (3 ou 4).
- Existir uma partilha de vértices do poliedro de O e não partilha de arestas ou faces.
- No mínimo, três vértices em cada poliedro de O têm que ser partilhados.

Estas regras são também a base para classificar os óxidos em: formadores de rede, capazes de formar vidros por eles próprios (ex. SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO<sub>2</sub>) e modificadores de rede (ex. CaO, BaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O), os quais não têm capacidade de formar vidros por si só, mas alteram a rede de SiO<sub>2</sub>. Estes óxidos rompem as ligações Si-O-Si de acordo com a seguinte equação estequiométrica [90]:



O rompimento destas ligações conduz a um enfraquecimento da continuidade da rede.

Existe ainda uma terceira categoria designada por óxidos intermédios, os quais não sendo capazes de formar uma rede vítrea por si só incorporam-se na estrutura da rede já

existente [90]. Um exemplo deste tipo de óxidos é a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a qual consegue entrar na rede de  $\text{SiO}_2$  sob a forma de  $\text{AlO}_4^{4-}$  substituindo alguns grupos de  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Contudo, uma vez que o Al tem valência de 3+ em vez dos 4+ necessários para o tetraedro, há incorporação de cationes álcali ( $\text{Na}^+$ ) que produzem a neutralidade eléctrica [86].

## 2.4 - Propriedades dos vidros fundidos

O processo de fusão não é o único existente para a produção de vidros. Existem outras técnicas, tais como a condensação de vapores e a conversão de cristais em formas amorfas usando meios mecânicos ou irradiação com neutrões acelerados e sinterização de géis [90].

Sendo o processo de fusão o mais comum para a produção de vidros, é necessário controlar algumas propriedades dos vidros fundidos, pois estas determinam o comportamento nos diferentes estágios do processo de fabrico. As propriedades a controlar são, em particular, a viscosidade, a temperatura de cristalização, a tensão de superficial, a densidade, o calor específico e a condutividade térmica e eléctrica [90].

### 2.4.1 - Viscosidade

Mesmo à temperatura ambiente, medidas de viscosidade provaram que ocorre uma ligeira deformação irreversível nos vidros [87]. Contudo, usualmente, o seu fluxo viscoso é apenas considerado para temperaturas acima da gama de transição. Para os vidros correntes, esta temperatura começa normalmente acima dos 500°C. Neste tipo de materiais, a alteração de viscosidade não é abrupta, existindo uma dependência contínua da temperatura, quer no aquecimento, quer no arrefecimento, a menos que ocorra cristalização ou separação de fases [87].

Do ponto de vista reológico, acima da gama de  $T_g$  o vidro comporta-se como um líquido newtoneano, ou seja, quando este é deformado por uma força exterior, a tensão de corte,  $\tau_{xy}$ , é proporcional ao gradiente local de velocidade,  $v$  [94]:

$$\tau_{xy} = -\eta \left( \frac{dv_x}{dy} \right) \quad [2.2]$$

Em que  $\eta$  é o coeficiente de viscosidade. A unidade SI de  $\eta$  é Pa.s.

Apenas para termo de comparação, a água possui uma viscosidade de 0,001 Pa.s, a glicerina de 0,7 Pa.s e o mel entre 100 e 1000 Pa.s [94].

A Figura 2.3 apresenta uma curva típica de viscosidade de um vidro do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ , em função da temperatura.

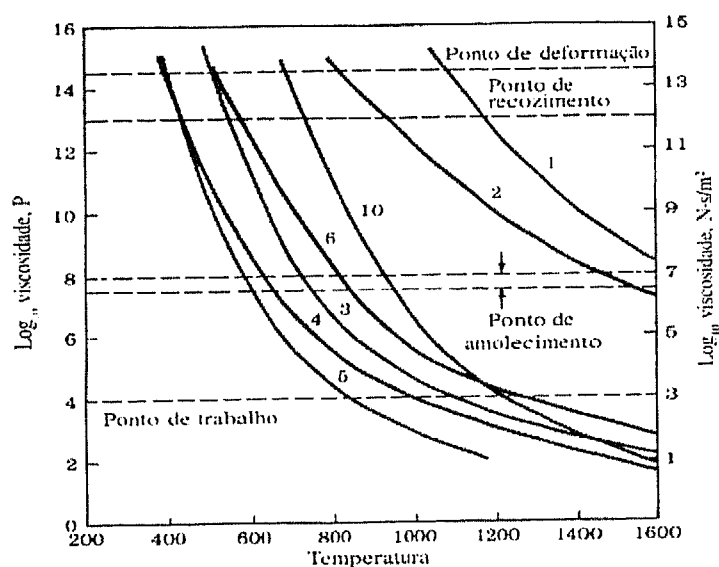


Figura 2.3 - Viscosidade de vários tipos de vidros em função da temperatura.

A curva 3 refere-se a um vidro do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  [30].

### 2.4.2 - Cristalização

O aquecimento dos vidros a uma dada temperatura e durante um certo período de tempo, conduz à cristalização destes materiais [85]. O estado mais estável, ocorre quando todo o

material está cristalino. No entanto, há certos vidros cuja cinética de cristalização é tão lenta que o seu estado amorfo é praticamente estável [87].

A capacidade para cristalização dos vidros pode ser caracterizada através dos seguintes parâmetros [87]: a) Temperatura de liquidus; b) Velocidade de nucleação; c) Velocidade de crescimento dos cristais.

Com base em diagramas de fase pode identificar-se qual a fase que cristaliza em primeiro lugar. A Figura 2.4 mostra o diagrama do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ , o qual é a base dos vidros produzidos comercialmente.

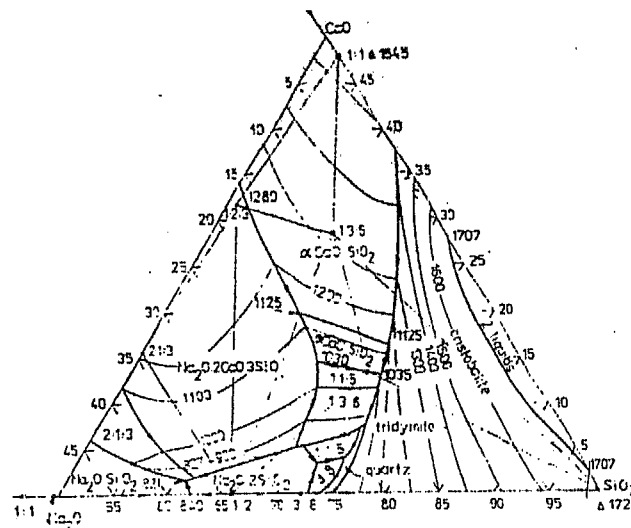


Figura 2.4 - Diagrama de fases do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  [94].

## 2.5 - Vidros bioativos

Certas composições de vidros, cerâmicos, vidros cerâmicos e compósitos, apresentam a capacidade de se ligarem com os tecidos ósseos. Estes materiais são conhecidos como *cerâmicos bioativos* [5,6,8,95,96]. A característica comum entre vidros e cerâmicos bioativos está relacionada com a modificação que ocorre na superfície após implantação. Na superfície forma-se um filme carbonatado de HA, a qual é biologicamente activa e promove uma interface de ligação com os tecidos [97,98,99]. Esta interface é aderente aos tecidos e

resiste a esforços mecânicos relativamente elevados. Em muitos casos, a resistência interfacial de adesão é equivalente ou superior à resistência de coesão do material implantado ou do tecido [2,100,101].

A ligação com os tecidos ósseos foi demonstrada inicialmente para vidros bioactivos contendo  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  em proporções específicas. Nestas composições, há três características que distinguem estes materiais dos vidros tradicionais: a) possuem menos de 60% molar de  $\text{SiO}_2$ ; b) têm uma elevada percentagem molar de  $\text{CaO}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  e c) elevada razão  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ . São estas características que tornam a superfície destes materiais altamente reactiva quando expostos a meios aquosos. Muitos vidros bioactivos de  $\text{SiO}_2$  são baseados na fórmula 45S5, na qual o S significa que o óxido formador de rede é o Si e 45 significa que possui 45% em peso de  $\text{SiO}_2$ , finalmente o último 5 corresponde à razão  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  [4,6].

Vidros com uma menor razão  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  não formam ligação com o osso, no entanto, substituições na fórmula 45S5 de 5 a 15 % em peso de  $\text{SiO}_2$  por óxido de boro,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , ou 12,5% em peso de  $\text{CaO}$  por fluoreto de cálcio,  $\text{CaF}_2$ , ou ainda realizar um tratamento térmico de forma a obter um vidro cerâmico, não têm influência na capacidade do material para formar ligação com o osso [49].

Na Figura 2.5 apresentam-se as regiões de composição, no sistema ternário  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Na}_2\text{O}$ , para as quais estes materiais podem estabelecer ligação com os tecidos ósseos. Todos os vidros apresentados nesta Figura possuem uma composição fixa de 6% em peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Composições na zona central do diagrama (região A), formam ligação com o osso, sendo designada como a *zona bioactiva* [6]. Vidros cuja composição se insere na região B (vidros silicatados: vidros de janela e vidros de garrafas), comportam-se como inertes quando implantados em organismos vivos, havendo uma reacção por parte destes no sentido de os isolar com um invólucro fibroso [6].

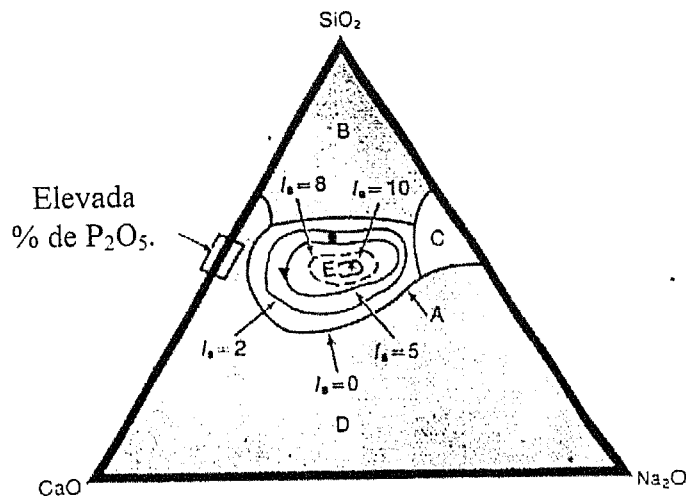


Figura 2.5- Corte do diagrama ternário do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ , com identificação do comportamento dos materiais pertencentes a este sistema em função da composição química.

$I_B$  - índice de bioactividade [8]

Os vidros da região C, são reabsorvidos num intervalo de tempo entre 10 e 30 dias após implante. Para as composições pertencentes à zona tracejada que se encontra no interior da região A, consegue-se uma forte ligação com os tecidos moles [6,8].

## 2.6 - Bioactividade

A bioactividade dos vidros e vidros cerâmicos é função das reacções químicas que se desenvolvem à superfície quando estes materiais são implantados [102,103]. Um vidro de elevada percentagem em  $\text{SiO}_2$  reage com o meio que o envolve, desenvolvendo uma camada hidratada na superfície. Este tipo de resposta designa-se como *reacção do tipo I*. Exemplos destes materiais são a  $\text{SiO}_2$  vítrea e alguns vidros inertes (região B da Figura 2.5) [104,105].

Quando a rede vítrea é suficientemente rica em  $\text{SiO}_2$  ocorrem trocas de iões álcali ( $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) do material por iões  $\text{H}^+$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  da solução formando-se um filme denso e rico em  $\text{SiO}_2$  que protege o interior do material de posterior ataque químico. Este tipo de reacção designa-se *reacção do tipo II* e é comum para a maioria dos vidros silicatados comerciais,

caracterizando-se a sua resposta biológica pela formação de um invólucro fibroso (comportamento típico da maioria dos vidros da região B da Figura 2.5) [105].

Um outro extremo da reactividade é aquele em que um vidro silicatado sofre uma rápida troca de iões álcali por iões  $H^+$  ou  $H_3O^+$ , deixando um filme rico em  $SiO_2$  mas poroso, não sendo desta forma protector. Esta é uma *reacção do tipo IV*. Em condições estáticas ou de baixos fluxos de fluidos, o pH local torna-se muito alcalino ( $pH > 9$ ), sendo a superfície de  $SiO_2$  dissolvida a elevada velocidade. Esta reacção é designada por *reacção do tipo V*. Exemplos de materiais que apresentam reacções do tipo IV e V, são as composições pertencentes à região C da Figura 2.5 [105].

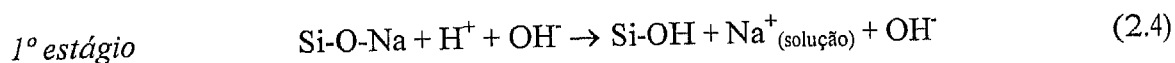
As reacções do tipo IIIA são características de silicatos bioactivos. Para estes materiais, forma-se um filme protector rico em  $CaO$  e  $P_2O_5$  sobre o filme rico em  $SiO_2$  e ausente de iões álcali. Quando catiões multivalentes, tais como:  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Ti^{4+}$  estão presentes no vidro ou em solução, formam-se multicamadas no vidro consoante a saturação de cada catião é excedida. Este tipo de reacção dá uma superfície do tipo IIIB, a qual não se liga com os tecidos ósseos [106].

Para o estudo da velocidade máxima de trocas iónicas na superfície dos vidros e o aparecimento das interfaces entre estes e os tecidos, utiliza-se a equação (2.3) [106]:

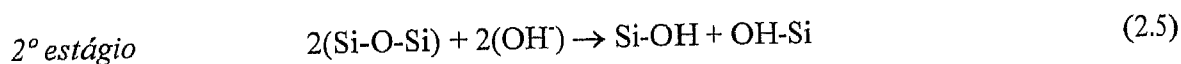
$$R = - K_1 t^{0,5} - K_2 t^{1,0} + K_3 t^{1,0} + K_4 t^y + K_n t^z \quad (2.3)$$

Em que  $R$  é a velocidade de reacção,  $K_1$ ,  $K_2$ , ...,  $K_n$  são constantes e  $t$  é o tempo de dissolução. A velocidade de reacção,  $R$ , depende pelo menos de 4 termos para um vidro monofásico. Os vidros cerâmicos, os quais têm várias fases, possuem um valor de  $R_i$  para cada fase.

O primeiro termo da equação descreve a velocidade de extracção dos iões  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  do interior do vidro. Este processo envolve troca entre estes iões e os iões  $\text{H}^+$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  da solução, não havendo qualquer outra alteração superficial. Este processo designa-se por *1º estágio da reacção*.

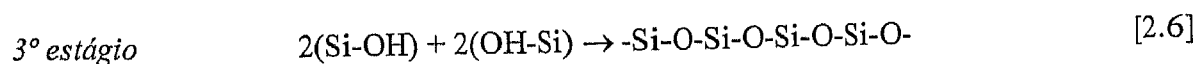


O 2º estágio é um processo em que há desintegração da estrutura da  $\text{SiO}_2$  e dissolução de todo o material da superfície, o qual é descrito pela seguinte reacção:



Este tipo de reacção conduz à formação de uma superfície do *tipo V*, embora também contribua para o aparecimento de superfícies do *tipo IV*. A cinética deste estágio corresponde ao segundo termo da equação 2.3, o qual descreve um andamento linear,  $-k_2 t^{1,0}$ .

Quando existe a presença de mais do que um filme na superfície dos vidros, esta superfície é designada do *tipo III*. A superfície do *tipo III* forma-se como resultado da repolimerização das camadas ricas em  $\text{SiO}_2$  e pela condensação de grupos silanol ( $\text{Si-OH}$ ) formados no estágio 1 da reacção. Esta reacção de repolimerização da  $\text{SiO}_2$  contribui para o seu enriquecimento na superfície do vidro, o qual é uma das características das superfícies do *tipo II, III e IV*, e é responsável pela espessura da interface dos vidros bioactivos. Todo este processo é descrito pelo 3º termo da equação 2.3, de acordo com a reacção 2.6.



O 4º termo da equação 2.3 descreve as reacções de precipitação que resultam na formação de um filme múltiplo, característico dos vidros de superfície *tipo III* (se se formam apenas dois

filmes, existe uma superfície *tipo IIIA*, se se forma um número maior de filmes, existe uma superfície *tipo IIIB*).

A espessura do 2º filme que se forma na superfície pode variar desde 0,01µm, para filmes ricos em  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  em vidros inactivos, até 30µm para filmes ricos em  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  em vidros bioactivos. Este filme precipita na camada rica em  $\text{SiO}_2$  e é formado por um fosfato de cálcio. Quando ocorre a precipitação ele é amorfo, cristalizando posteriormente, e dando origem a cristais de HA carbonatada.

Os iões de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{P}^{5+}$ , nos vidros e vidros cerâmicos, promovem locais de nucleação para a cristalização. Aniões carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ , substituem os aniões  $\text{OH}^-$  na estrutura da apatite formando uma HA carbonatada, semelhante à encontrada nos tecidos ósseos. A presença de  $\text{CaF}_2$  nos vidros conduz à incorporação de aniões  $\text{F}^-$  na rede cristalina da apatite [105,106,107].

Para que um material seja bioactivo e forme uma boa ligação interfacial, a cinética da reacção na equação 2.3, e especialmente a velocidade do estágio 4, devem aproximar-se da velocidade de biomineralização que ocorre normalmente *in vivo*. Se a cinética de dissolução do implante é demasiado rápida o implante é absorvido. Pelo contrário, se a velocidade é demasiado lenta, o implante não é bioactivo [4,6].

*4º estágio* Migração dos grupos  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  para a superfície através da  $\text{SiO}_2$ , formando um filme amorfo, rico em  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ , sobre a camada rica em  $\text{SiO}_2$ .

*5º estágio* Cristalização do filme amorfo rico em  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  com incorporação de  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ou  $\text{F}^-$  originários da solução, formando uma camada de apatite carbonatada e rica em flúor.

6º estágio Aglomeração e ligação química entre o tecido biológico e a camada de apatite formada, conduzindo à incorporação de fibrilas de colagénio produzidas pelos osteoblastos ou fibroblastos.

Através de alterações de composição química dos vidros, é possível controlar a cinética da reacção, sendo a velocidade de formação dos tecidos, envolvendo os implantes, alterada. Deste modo, o nível de bioactividade num material corresponde ao tempo necessário para que mais de 50% da interface esteja ligada ( $t_{0.5bb}$ ),  $I_B=100/t_{0.5bb}$  [108].

A concentração inicial de macrófagos, osteoblastos e fibroblastos na zona envolvente ao implante, varia em função do preenchimento da sua superfície e das condições locais [106]. Consequentemente, todos os implantes bioactivos requerem um período de incubação antes da proliferação celular e posterior ligação. Este período de incubação depende fundamentalmente da composição química do implante e do local de implantação.

A espessura da zona de ligação entre o implante bioactivo e o osso, é proporcional ao seu  $I_B$  e a ruptura numa interface de ligação é inversamente proporcional à espessura de ligação. Por exemplo, o biovidro 45S5, o qual possui um elevado  $I_B$ , desenvolve uma interface de 200µm, a qual apresenta uma baixa tensão de corte,  $\tau$ , por outro lado o vidro-cerâmico A-W com um  $I_B$  intermédio desenvolve uma interface de 10 a 20µm e uma elevada  $\tau$  na interface. Multiplos estudos de implantação demonstraram que o melhor  $I_B$  é 4. Convém, no entanto, salientar que a resistência interfacial é dependente do tempo pós-operatório, de factores morfológicos (área de interface) e capacidade de mineralização dos tecidos da interface [109].

### 3 - Procedimentos e técnicas experimentais

#### 3.1 - Preparação de materiais

##### 3.1.1 - Preparação do Bioglass®45S5

Para a preparação do Bioglass®45S5 foram utilizados os reagentes apresentados na Tabela

3.1. O Bioglass®45S5 possui a seguinte composição química:  $\text{SiO}_2=45\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O}=24,5\%$ ,  $\text{CaO}=24,5\%$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5=6\%$  (% em peso).

Tabela 3.1 - Grau de pureza dos reagentes utilizados para obtenção do Bioglass®45S5.

| Compostos                | Grau de pureza (%) |
|--------------------------|--------------------|
| $\text{SiO}_2$           | 100,0              |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 99,9               |
| $\text{CaCO}_3$          | 99,0               |
| $\text{P}_2\text{O}_5$   | >97,0              |

O procedimento experimental (ver fluxograma na Figura 3.1) iniciou-se com o balanço de massas e a pesagem dos reagentes, os quais foram de seguida introduzidos num moinho de Pascal, para se proceder à sua mistura. Este processo decorreu durante 6 horas, de forma a garantir uma boa homogeneidade.

Após a operação de mistura foi necessário realizar o ciclo térmico que possibilitasse a reacção dos diferentes constituintes até à sua fusão, o qual está esquematicamente representado na Figura 3.2.

No decorrer do processo de fusão, ocorrem as reacções de decomposição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e do  $\text{CaCO}_3$ , obtendo-se as concentrações adequadas de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  no biovidro. A fusão foi realizada no interior de um forno vertical da marca *Termolab*, tendo-se utilizado um cadinho de platina com volume de 50ml.

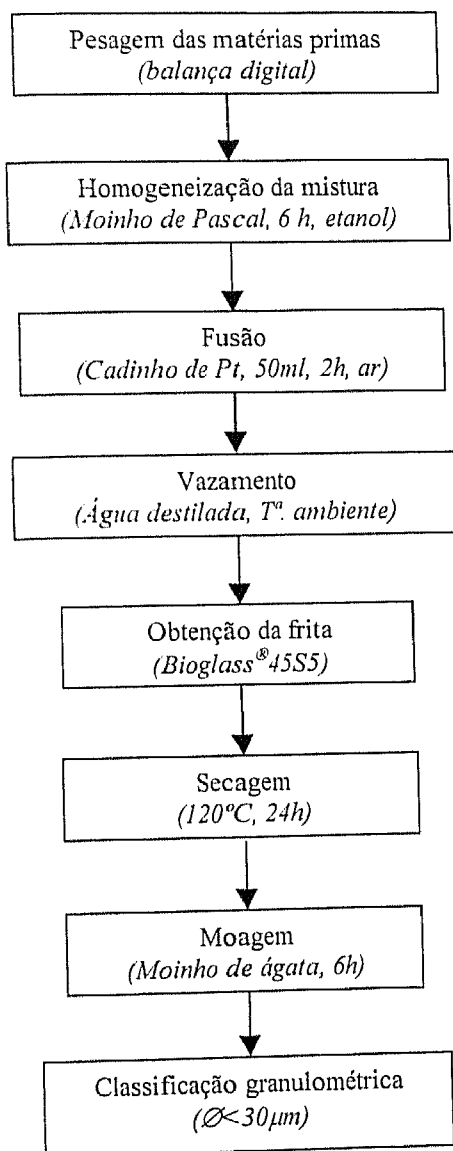


Figura 3.1 - Fluxograma do procedimento experimental para preparação do Bioglass® 45S5.

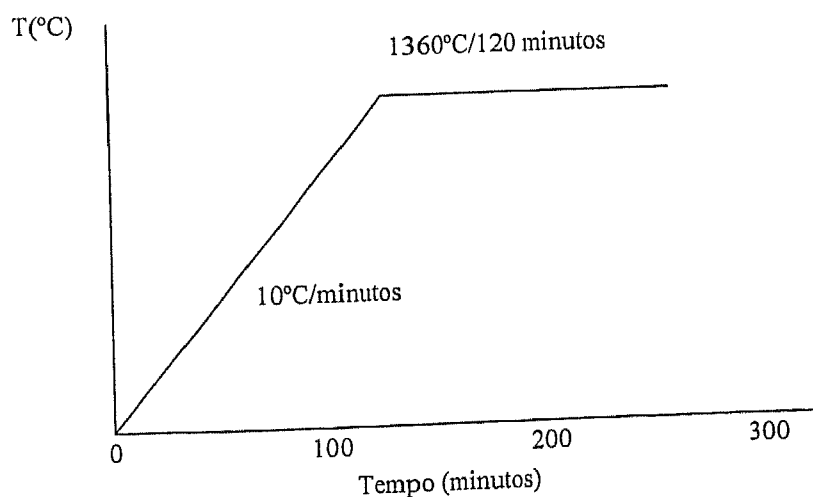


Figura 3.2 - Esquema do ciclo térmico utilizado na fusão do Bioglass® 45S5.

Para a obtenção da frita de Bioglass®45S5, foi necessário vaziar o fundido para o interior de um recipiente com água destilada à temperatura ambiente. Para impedir qualquer dissolução do vidro, este foi retirado rapidamente do interior do recipiente e colocado numa estufa a 120°C para secagem.

Após secagem, a frita foi introduzida no moinho de ágata, durante 6 horas, para se proceder à sua moagem. No final, o biovidro foi classificado por um sistema de crivos vibratórios, cuja menor granulometria era de 30µm.

O biovidro do infracrivo (<30µm), foi recolhido e utilizado para produção de compósitos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bioglass®45S5. Para além da classificação pelo sistema de crivos, também foram realizadas análises granulométricas por difracção laser.

O comportamento térmico do biovidro foi estudado por análise térmica diferencial (ATD), conforme se indica na secção 3.2.3.1.

### 3.1.2 - Preparação dos compósitos Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bioglass®45S5

A preparação dos materiais compósitos baseou-se na mistura do biovidro, em várias proporções, com o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> industrial, cuja composição se apresenta na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Composição química do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> utilizado.

| Composição                       | % em peso |
|----------------------------------|-----------|
| α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | >90,00    |
| O                                | 1,40      |
| C                                | 0,20      |
| Al                               | 0,08      |
| Ca                               | 0,01      |
| Fe                               | 0,01      |

O Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> utilizado é um produto comercial com uma granulometria média de 1µm, adquirido à empresa *H. C. Strack do Reino Unido*. O pó de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi analisado por difracção de raios-X para se conhecer a sua composição fásica.

As misturas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bioglass®45S5 foram introduzidas num moinho de ágata, durante 24 horas, tendo-se adicionado etanol, na proporção de 17ml para 20g de mistura. Para eliminação

do etanol, procedeu-se à secagem numa estufa a 100°C, por um período de 4 horas. No final, procedeu-se à desaglomeração dos pós através de um processo de crivagem manual até uma granulometria inferior a 30µm. Neste processo não foi utilizada qualquer vibração, uma vez que esta agrupa os materiais de acordo com as suas densidades. Os pós desaglomerados foram utilizados para produção de amostras por sinterização e prensagem unidireccional a quente (PUQ).

A Tabela 3.3 apresenta as misturas Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bioglass®45S5 utilizadas para a preparação dos compósitos.

Tabela 3.3 - Proporções de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bioglass®45S5 utilizadas

| Amostras | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub><br>(% peso) | Bioglass®45S5<br>(% peso) |
|----------|--------------------------------------------|---------------------------|
| 70-30    | 70                                         | 30                        |
| 75-25    | 75                                         | 25                        |
| 80-20    | 80                                         | 20                        |
| 90-10    | 90                                         | 10                        |

### 3.1.3 - Prensagem unidireccional a quente (PUQ)

O equipamento de prensagem unidireccional a quente (PUQ) utilizado é composto pelos seguintes componentes: um gerador de indução de rádio-frequência (*Inductelec-450kHz*), uma prensa hidráulica (*Automa-250bar*), um pirómetro (*Mikron M67*), um sistema de controlo de pressão e um sistema de controlo de deslocamento ponto móvel/ponto fixo. Outro componente que também pertence ao equipamento mas que é amovível é um forno de indução. A Figura 3.3 representa um esquema do equipamento utilizado.

O gerador de indução é controlado pelo sinal do pirómetro de radiação infravermelha, a partir de um controlador programável (*Eurotherm 818S*). O valor da pressão é obtido por conversão

do sinal de uma sonda (*Philips PCS*) colocada no circuito hidráulico de alimentação. O deslocamento prato móvel/prato rígido é obtido pelo sinal eléctrico de um sensor indutivo sem contacto (*Analog IA8*). Os sinais de temperatura, pressão e deslocamento são recebidos por uma placa de conversão analógica/digital e processados num computador.

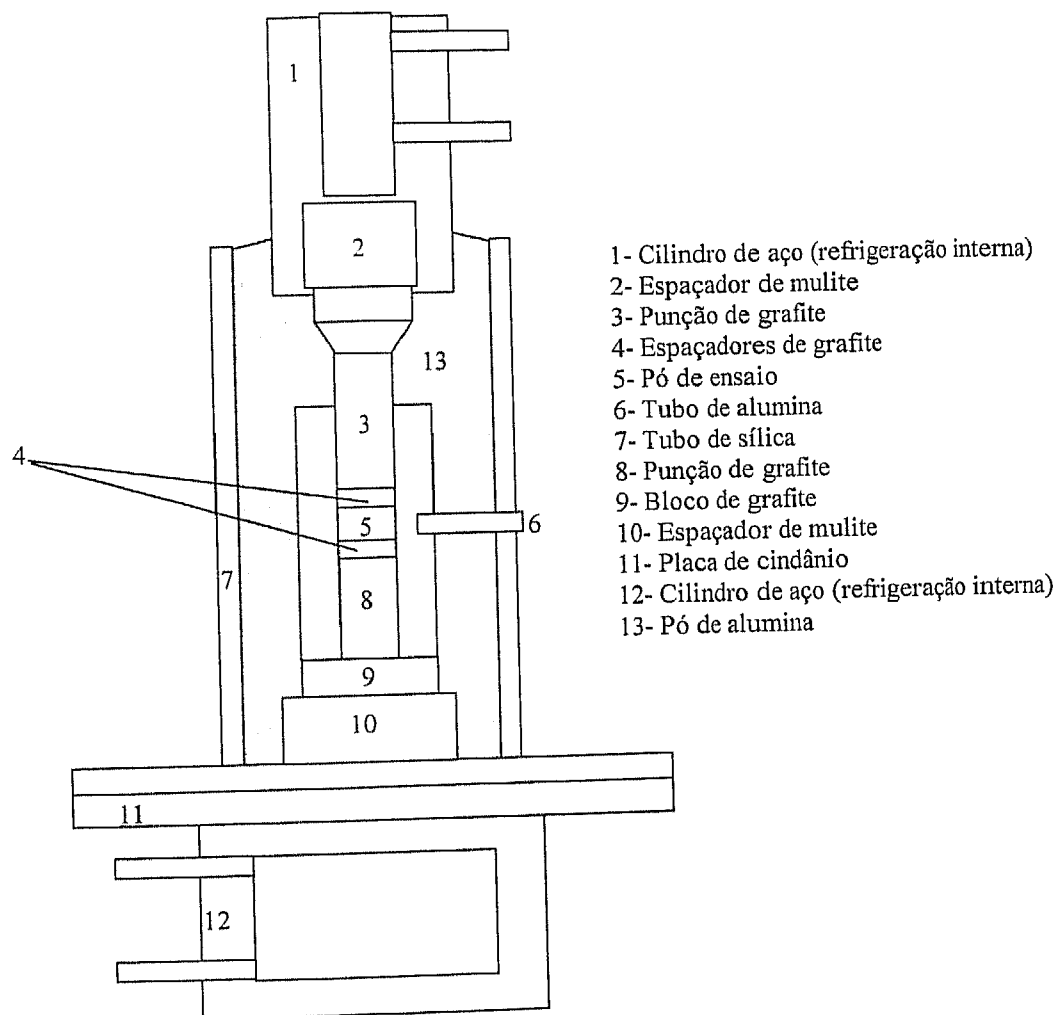


Figura 3.3 - Esquema, em corte, do equipamento PUQ.

As ferramentas de prensagem, punções, espaçadores e moldes foram maquinados em grafite de alta pureza. O molde de grafite é assente num bloco refractário de mulite sintética, com elevada resistência à compressão a altas temperaturas. O conjunto refractário/molde é colocado sobre um prato de cindânio, também ele refractário, montado sobre uma peça cilíndrica em aço, refrigerada por um circuito interno de água. O cilindro metálico, contacta directamente com o prato inferior, móvel, da prensa. O punção superior de grafite é separado

do prato superior, fixo, da prensa por um disco de mulite e um espaçador cilíndrico de aço também refrigerado internamente por água.

As superfícies do molde e dos espaçadores que contactaram com o pó a prensar foram revestidas com uma camada fina de BN, aplicada por pintura, a partir de uma suspensão de BN em acetona. A amostra, foi carregada entre os espaçadores de grafite e prensada a frio à pressão de sinterização. Antes do ciclo de aquecimento retirou-se a carga. A amostra foi aquecida inicialmente à velocidade máxima de aquecimento do forno (cerca de 32°C/min) até à temperatura de 1100°C, valor inicial de leitura do pirómetro. A partir dos 1100°C, a velocidade de aquecimento até ao patamar isotérmico passou a ser controlada pela taxa imposta pelo controlador (10°C/min). À temperatura de 1120°C, iniciou-se a aquisição automática de dados e à temperatura de 1150°C aplicou-se a pressão de 30MPa.

### **3.1.3.1 - Ensaio dilatométrico**

Os dados adquiridos durante o ensaio foram o tempo,  $t$ , temperatura,  $T$ , o deslocamento instantâneo,  $\Delta l_i$ , e a pressão,  $P$ . Os valores instantâneos de densidade relativa,  $\rho$ , e a velocidade de densificação,  $d\rho/dt$ , são calculados a partir de  $\Delta l_i$ , da medida de densidade final e da espessura final da amostra. Utilizando para isso a seguinte Equação:

$$\rho = \frac{d}{d_t \left( \frac{h_f}{h_f + \Delta l} \right)} \quad (3.1)$$

Na equação,  $d$  é a densidade final da amostra,  $d_t$  é a densidade teórica da composição ensaiada,  $h_f$  a espessura média da amostra e  $\Delta l$  a diferença entre o valor final do deslocamento  $\Delta l_f$  e o valor instantâneo  $\Delta l_i$ .

Durante cada ensaio, é representado no monitor o valor aproximado de  $\rho$ , calculada com base nos valores previsíveis da densidade no início da prensagem isotérmica a quente e nos valores de  $\Delta l_i$ .

### **3.1.4 - Preparação das amostras**

As amostras obtidas por PUQ são cilíndricas com 25 ou 50mm de diâmetro e com 4mm de altura, aproximadamente. Para os diferentes ensaios, estas amostras foram cortadas em barras de secção quadrada com 4mm de lado. Os cortes foram efectuados na direcção paralela ao plano de prensagem, numa rectificadora *Jones & Shipman-série 540*, equipada com um disco diamantado.

O polimento das amostras foi efectuado numa máquina automática *Kemet 15*, em que estas rodam sobre o prato de polimento em sentido oposto ao deste. Os pratos utilizados foram três: prato de ferro fundido, prato de cobre e prato de estanho, tendo sido utilizadas suspensões de granulometria diferente para cada prato. Estas suspensões foram respectivamente: *winter 15* (suspensão de diamante, 15 $\mu$ m), *winter 7* (7 $\mu$ m) e *syton* (suspensão de sílica coloidal, 0,25 $\mu$ m).

## **3.2 - Técnicas de caracterização**

### **3.2.1 - Medição de densidade**

Para a medição da densidade,  $d$ , das amostras foram utilizados dois métodos: imersão em mercúrio e o método geométrico. O método de imersão em mercúrio baseia-se no princípio de Arquimedes. Para o cálculo da densidade utilizou-se a Equação 3.2.

$$d = \frac{13,6 \times M}{M + I} \quad (3.2)$$

onde  $M$  é a massa da amostra,  $I$  o valor da impulsão e 13,6 corresponde à densidade do mercúrio. Para o cálculo da percentagem de densificação foi utilizada a densidade relativa,  $\rho$ , e a densidade teórica,  $d_t$ . Esta última foi calculada pela regra das misturas, a partir dos balanços das fracções volúmicas e das densidades teóricas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 3,2 [84] e do biovidro, 2,7 [8].

O método geométrico foi utilizado como primeira aproximação e baseia-se na determinação do volume de cada amostra cilíndrica de raio,  $r$  e altura  $h$ , após prensagem a quente.

### 3.2.2 - Caracterização mecânica

A caracterização mecânica destes materiais foi realizada através de ensaios de dureza Vickers,  $HV$ , tenacidade à fractura,  $K_{IC}$  e módulo de Young,  $E$  sobre amostras previamente polidas e maquinadas, de acordo com o processo descrito na secção 3.1.4, efectuando-se o polimento das 4 faces das amostras no caso do  $E$ .

#### 3.2.2.1 - Ensaio de dureza

A dureza foi determinada pelo método de dureza Vickers, no qual se utilizou um penetrador piramidal em diamante de base quadrada. Os valores de dureza foram calculados com base no comprimento médio das diagonais da indentação, através da Equação 3.3.

$$HV = 1,854 \times \frac{F}{D^2} \quad (3.3)$$

Os ensaios de dureza foram realizados num macrodurómetro *Esway-hardness tests*, aplicando uma carga de 294N com um tempo de indentação de 15 segundos, ao fim do qual a carga foi libertada. Foram realizadas 10 indentações por amostra, tendo sido medido o comprimento das diagonais com o auxílio de um microscópio óptico de reflexão de luz polarizada, *Nikom microphot-tipo 114*, equipado com um *software-Quantimet*, de aquisição e quantificação de imagem. Como termo de comparação, foram também realizadas microdurezas Vickers, num microdurómetro *Shimadzu-modelo M*, utilizando uma carga de 9,8N, com um tempo de aplicação da carga de 15 segundos.

### 3.2.2.2 - Tenacidade à fractura

Para a avaliação do valor de  $K_{IC}$ , utilizou-se a medida do comprimento médio das fissuras resultantes das indentações Vickers. Este método consiste na realização de ensaios de dureza Vickers, com uma carga superior à crítica necessária para se iniciar a propagação de fissuras nos vértices das indentações, determinando-se o comprimento das fissuras que têm origem a partir dos quatro vértices, Figura 3.4.

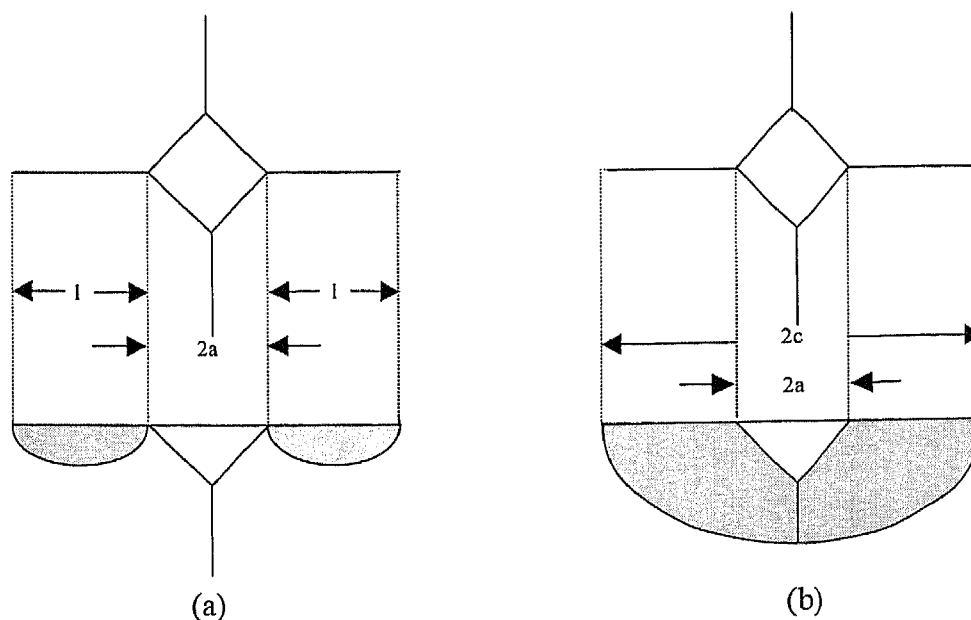


Figura 3.4 - Fissuras resultantes das indentações de dureza Vickers, (a) fissuras de Palmqvist, (b) fissuras radiais/medianas.

Na Figura 3.5 observa-se uma indentação, na qual é possível verificar o aparecimento de fissuras a partir dos vértices.

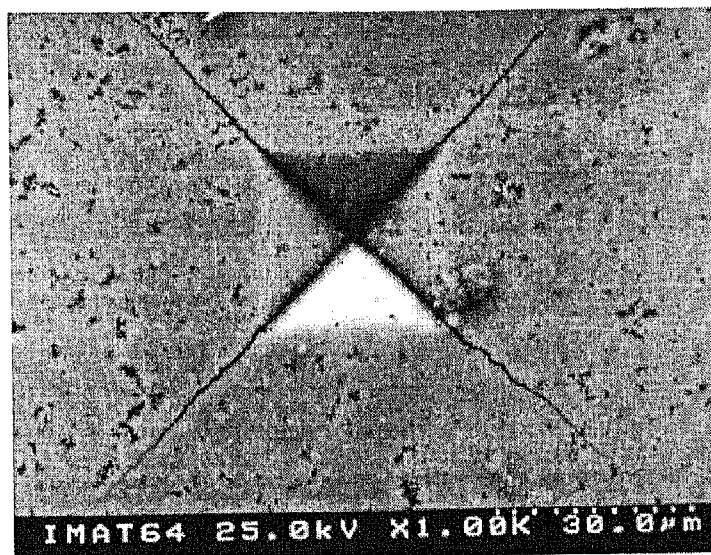


Figura 3.5 - Fotomicrografia representativa das fissuras resultantes de uma indentação num compósito  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass<sup>®</sup>45S5 obtido por PUQ.

Existem várias equações publicadas na bibliografia, que relacionam as dimensões características das fissuras que se formam nos ensaios de indentação com a tenacidade à fractura dos materiais. Entre as várias equações publicadas, seleccionaram-se para este trabalho as três das mais correntemente citadas: a equação de Nihara [110], a de Anstis [111] e a de Evans [112].

A equação de Nihara aplica-se a sistemas de fissura de Palmqvist, ver Figura 3.4(a). Esta equação é traduzida por:

$$K_{IC} = 0,035 \frac{HV \times a^{\frac{1}{2}}}{\phi} \left[ \frac{E \times \phi}{HV} \right]^{\frac{1}{2}} \left[ \left( \frac{1}{a} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \quad (3.4)$$

onde  $HV$  é a dureza Vickers,  $\phi$  é o factor de confinamento ( $\approx 3$ ),  $E$  é o módulo de Young, e  $a$  e  $l$  são dimensões características das fissuras, de acordo com a Figura 3.4(a).

Os sistemas que apresentam fissuras do tipo Palmqvist ocorrem geralmente para cargas de indentação pequenas, até 200g aproximadamente e obedecem à relação:

$$0,25 \leq \frac{c}{a} \leq 2,5$$

A equação de Anstis, aplica-se a sistemas de fissuras radiais/medianas, de acordo com a Figura 3.4(b). Esta equação traduz-se por:

$$K_{IC} = 0,016 \left[ \frac{E}{HV} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{F}{c^{\frac{3}{2}}} \quad (3.5)$$

onde  $c$  é uma dimensão característica das fissuras e os outros símbolos correspondem aos da equação 3.4.

Os sistemas de fissuras do tipo radiais/medianas, ocorrem geralmente para cargas de indentação mais elevadas, usualmente maiores que 10Kg e obedecem à relação:

$$\frac{c}{a} \geq 2,5$$

A equação empírica de Evans é independente do sistema de fissuras e é dada por:

$$K_{IC} = HV a^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{E \times \phi}{HV} \right] 10^y \quad (3.6)$$

onde  $y$  é uma função polinomial de  $\frac{c}{a}$ , dada por:

$$y = 1,59 - 0,34 \log\left(\frac{c}{a}\right) - 2,02 \left[ \log\left(\frac{c}{a}\right) \right]^2 + 11,23 \left[ \log\left(\frac{c}{a}\right) \right]^3 - 24,97 \left[ \log\left(\frac{c}{a}\right) \right]^4 + 16,32 \left[ \log\left(\frac{c}{a}\right) \right]^5 \quad (3.7)$$

### 3.2.2.3 - Módulo de Young

Para a determinação do módulo de Young,  $E$ , dos compósitos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass<sup>®</sup>45S5 foi utilizado o método de excitação por impulso. Este método consiste na utilização de amostras paralelepípedicas de secção rectangular, as quais são apoiadas a uma distância de 0,224 do comprimento, às extremidades da amostra. Após correctamente apoiadas, as amostras sofrem um impulso mecânico instantâneo, provocado por um martelo, o qual lhes provoca uma vibração longitudinal contínua [113].

A frequência com que as amostras vibram é detectada através de um transdutor, e o seu valor é calculado por um analisador de frequência. O módulo de Young é calculado a partir do conhecimento da massa,  $M$ , das dimensões ( $L$ -comprimento,  $w$ -largura,  $h$ -altura) e da frequência de vibração,  $f_f$ , da amostra, através a equação 3.8.

$$E = 0,9465 \left[ \frac{M \cdot f_f^2}{w} \right] \left[ \frac{L^3}{h^3} \right] T_1 \quad (3.8)$$

$T_1$  é um factor de correcção.

Para a realização destes ensaios foram utilizadas 5 barras, por cada tipo de material compósito, com as seguintes dimensões:  $L=40\text{mm}$ ,  $h=3\text{mm}$  e  $w=4\text{mm}$ .

## 3.2.3 - Caracterização microestrutural

### 3.2.3.1 - Análise térmica diferencial (ATD)

As temperaturas de transformação do Bioglass<sup>®</sup>45S5 foram determinadas por análise térmica diferencial (ATD). A análise térmica foi realizada num aparelho *Shimadzu-modelo DTA-50*, ao qual está acoplado o *software-TA workstation WS*, para aquisição e tratamento de dados. Na Figura 3.6 apresenta-se um esquema do equipamento de ATD utilizado.

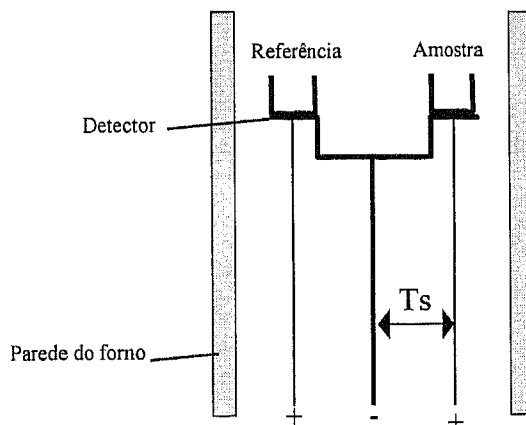


Figura 3.6 - Esquema representativo do aparelho de ATD utilizado, *Shimadzu DTA50*.

Os ensaios decorreram sempre tendo 30mg de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  como referência no cadinho esquerdo, e a mesma massa de Bioglass<sup>®</sup>45S5 no cadinho direito. Os cadinhos utilizados foram de platina, *Pt*. A atmosfera foi de  $\text{N}_2$ , com um caudal de 40ml/min.

Até 300°C, foi utilizada uma velocidade de aquecimento de 50°C/min, uma vez que até esta temperatura não ocorre qualquer transformação do Bioglass<sup>®</sup>45S5. A partir desta temperatura, foi imposta uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, até aos 1400°C, para permitir o estudo da temperatura de transição vítrea,  $T_g$  e temperatura de fusão,  $T_f$ . O arrefecimento foi feito com o aparelho desligado.

Após conhecimento de  $T_g$ , foram realizadas análises térmicas a diferentes temperaturas, com o objectivo de determinar a temperatura de cristalização.

### 3.2.3.2 - Difracção de raios-X (DRX)

A difracção de raios-X foi realizada num difractómetro *DRX-Rigaku*, equipado com um goniómetro horizontal de alta resolução, *modelo PMG-VH*, com um filtro de Ni e precisão de

0,0025°. O gerador de raios-X, modelo 4006 A3 Analix A41L-Cu, operou a 60kV, 30kW, 2°/min com radiação CuK $\alpha$ .

Na Figura 3.7 apresenta-se um esquema representativo do sistema de funcionamento deste modelo.

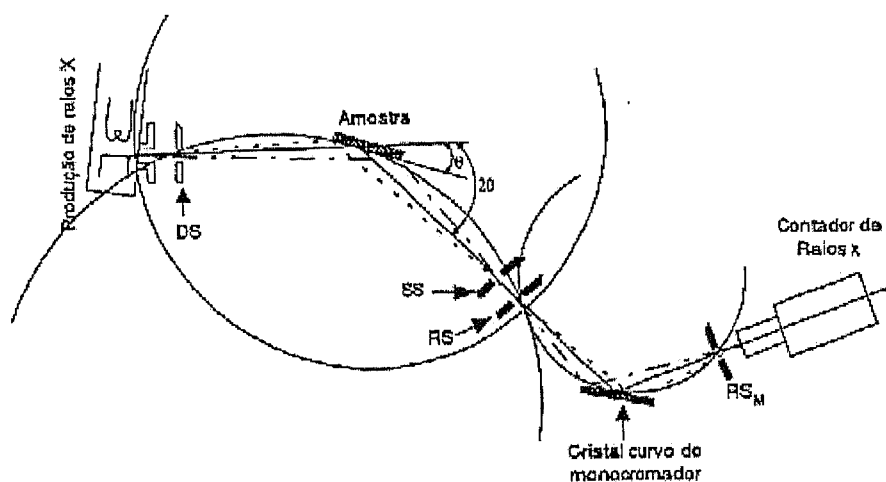


Figura 3.7 - Esquema de funcionamento do aparelho de difração de raios-X utilizado.

Nas análises utilizaram-se amostras em pó, quer para caracterização do biovidro quer para caracterização das amostras sinterizadas. As amostras sinterizadas foram reduzidas a pó num almofariz em aço.

### 3.2.3.3 - Microscopia electrónica de varrimento (MEV)

O microscópio electrónico de varrimento utilizado foi da marca *Hitachi*, modelo *S4100*, capaz de desenvolver um potencial de aceleração máximo de 30kV. Este aparelho utiliza o sistema de emissão de campo, "*field emission*", com um filamento de tungsténio com resolução 15Å. O suporte das amostras permite uma inclinação de 45°.

Ao microscópio estavam associados dois detectores:

- a) detector *Quantum Kevec-modelo 3600-0615*, para análise química quantitativa e qualitativa (EDS) de elementos com número atómico superior a 4 e 11, respectivamente;

b) detector de electrões retrodifundidos, *Robinson ETPSEMRA*, modelo *RBH-4100FML*, com uma resolução espacial de 3nm.

Este aparelho foi utilizado no estudo dos materiais compósitos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass<sup>®</sup>45S5 e dos filmes de apatite formados sobre a superfície destes após ensaios de bioactividade *in vitro*, os quais serão apresentados na secção 3.3. Para uma boa caracterização microestrutural das amostras, recorreu-se a análises quantitativas e de imagens de electrões secundários e retrodifundidos. Uma vez que estes materiais não são condutores, houve necessidade de revestir as amostras com um filme de carbono de forma a aumentar a sua condutividade.

### 3.3 - Ensaios de bioactividade *in vitro*

Para caracterização da bioactividade *in vitro* dos compósitos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass<sup>®</sup>45S5 foi utilizada uma solução sintética de *SBF-Simulated body fluid*, cuja composição química é próxima da do plasma humano, conforme se apresenta na Tabela 3.4. Esta solução foi tamponada a pH=7,25, com uma solução de hidroximetilaminometano, 50mM e uma solução de HCl, 45mM.

Tabela 3.4 - Concentrações nominais do plasma humano e da solução *SBF*.

|                      | $\text{Na}^+$ | $\text{K}^+$ | $\text{Ca}^+$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{HCO}_3^-$ | $\text{HPO}_4^-$ | $\text{SO}_4^-$ |
|----------------------|---------------|--------------|---------------|------------------|---------------|------------------|------------------|-----------------|
| <b>Plasma humano</b> | 142,0         | 5,0          | 2,5           | 1,5              | 103,0         | 27,0             | 1,0              | 0,5             |
| <b>SBF</b>           | 142,0         | 5,0          | 2,5           | 1,5              | 148,8         | 4,2              | 1,0              | 0,5             |

As amostras previamente polidas, de acordo com o processo já descrito na secção 3.1.4, possuíam dimensões de 12x5x1mm<sup>3</sup>. Estas amostras foram imersas na solução *SBF*, em frascos de polietileno, durante períodos de tempo de 1, 2, 4, 7, 14, 21 dias, à temperatura de 37°C e mantidas sob agitação. Nos ensaios, utilizou-se uma relação área da amostra/volume da solução de 1cm<sup>2</sup>:20ml.

Após retirar as amostras, foram analisados os teores em  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  por espectroscopia de absorção atômica (EAA) e o  $\text{P}^{5+}$  por espectrofotometria de UV/Visível. A superfície das amostras foi analisada por MEV e por espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS).

### **3.3.1 - Espectroscopia de fotoelectrões de raios-X (XPS)**

Os filmes de apatite formados na superfície dos compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass<sup>®</sup>45S5, após os ensaios de imersão em *SBF*, foram analisados por Espectroscopia de fotoelectrões de raios-X.

As análises de XPS foram realizadas sob ultra-vácuo ( $10^{-6}\text{Pa}$ ) e as amostras irradiadas com uma fonte de raios-X monocromática de baixa energia, a qual provoca emissão de fotoelectrões das orbitais atômicas dos elementos presentes na superfície. Esta técnica permitiu identificar os elementos presentes no filme de apatite assim como o tipo de ligações atômicas estabelecidas entre eles. A espessura máxima analisada é de cerca de 10nm. As amostras utilizadas para análise foram devidamente lavadas em água desionizada, após serem retiradas da solução de *SBF*.

### **3.3.2 - Espectrofotometria de absorção atômica (EAA)**

A espectrofotometria de absorção atômica (EAA) é baseada na absorção de radiação, idealmente monocromática, por espécies atômicas em fase de vapor. Esta técnica foi utilizada com o objectivo de determinar a concentração de iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  nas soluções de *SBF*, após imersão das amostras durante os períodos de tempo indicados em 3.3.

## 4 - Resultados

### 4.1 - Introdução

Os resultados experimentais obtidos no estudo do processo de preparação dos compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass<sup>®</sup>45S5, na sua caracterização microestrutural, nas propriedades mecânicas e de bioactividade, serão apresentados segundo a estrutura definida na secção anterior de procedimentos e técnicas experimentais. No início do capítulo, é ainda feita uma abordagem à caracterização das matérias primas utilizadas na preparação dos compósitos.

### 4.2 - Caracterização das matérias primas

#### 4.2.1-Análise granulométrica do Bioglass<sup>®</sup>45S5

A análise granulométrica, realizada por difracção laser, do Bioglass<sup>®</sup>45S5 obtido após as operações de fusão, vazamento e moagem, apresenta-se na Figura 4.1.

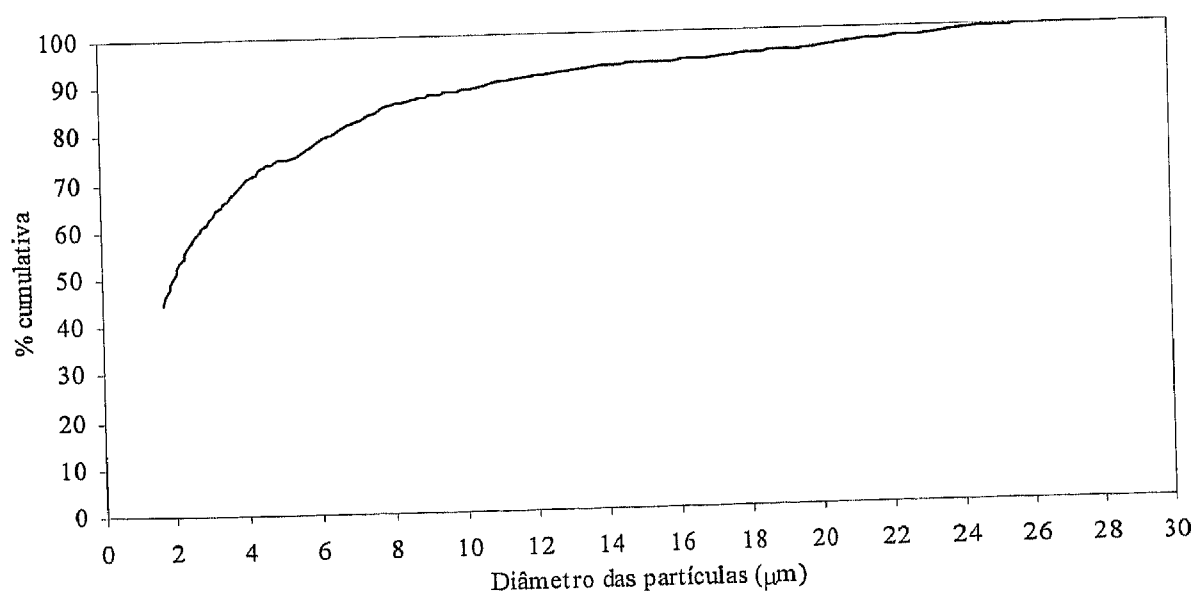


Figura 4.1 - Distribuição granulométrica do pó de Bioglass<sup>®</sup>45S5

O pó de biovidro pode ser considerado fino, uma vez que 85% das partículas apresentavam um diâmetro médio inferior a  $8\mu\text{m}$ , após crivagem a  $30\mu\text{m}$ , embora existissem cerca de 15% das partículas com diâmetro médio até  $28\mu\text{m}$ .

No que se refere ao  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , não foi realizada qualquer análise da distribuição granulométrica das partículas, uma vez que o fornecedor indica um tamanho médio do pó de  $1\mu\text{m}$ . Este valor está bastante abaixo do obtido para o biovidro, logo esta análise foi considerada desnecessária.

#### 4.2.2 - Análise térmica diferencial (ATD)

Os ensaios de ATD foram realizados com o objectivo de se determinar as temperaturas de transição vítrea,  $T_g$ , de cristalização,  $T_c$ , e de fusão,  $T_f$ , do biovidro, tendo-se utilizado uma velocidade de aquecimento relativamente lenta ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ), que permite definir estas transformações. Os resultados referentes aos ensaios de ATD são apresentados nas Figuras 4.2 e 4.3.

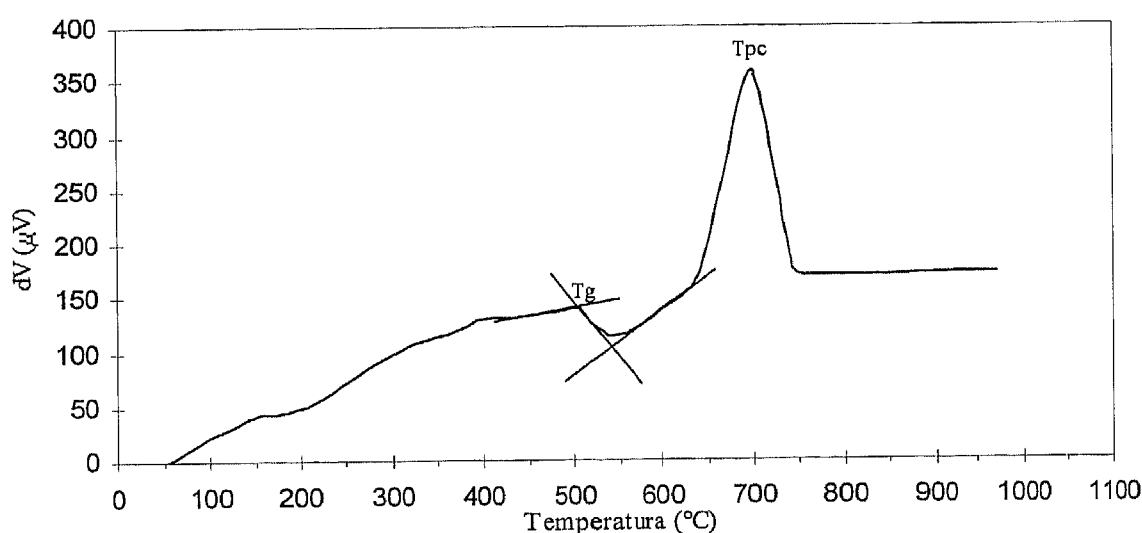


Figura 4.2 - Curva ATD do Bioglass®45S5 realizada a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .  $T_g$  - Temperatura de transição vítrea  
 $T_{pc}$  - Temperatura do pico de cristalização

Na Figura 4.2 observa-se um patamar referente a uma transformação que se inicia a cerca de  $500^\circ\text{C}$  prolongando-se até  $540^\circ\text{C}$ , aproximadamente. Esta gama de temperaturas corresponde à transição vítrea, definindo-se  $T_g$  como o ponto de início deste patamar. Na mesma Figura, observa-se uma transformação exotérmica que corresponde ao pico de cristalização,  $T_{pc}=700^\circ\text{C}$ .

Para as mesmas condições de ensaio utilizadas na obtenção do termograma da Figura 4.2, apresenta-se a curva da Figura 4.3, onde se observa a temperatura de início e fim da fusão do biovidro,  $T_{f(i)}=1180^{\circ}\text{C}$  e  $T_{f(f)}=1230^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

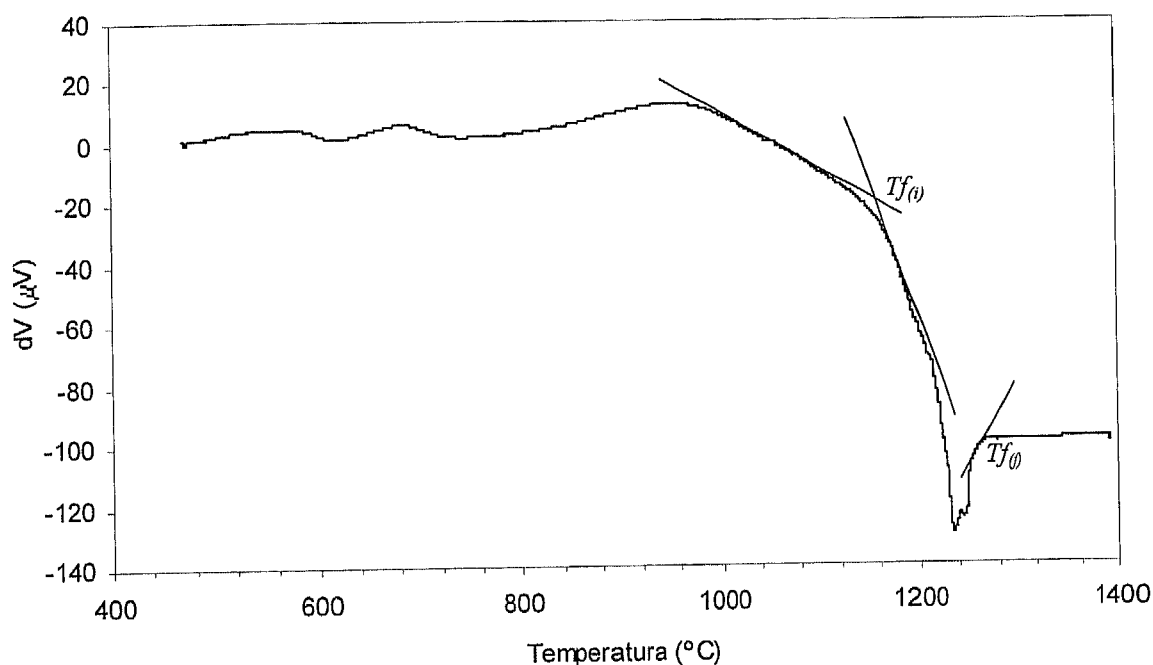


Figura 4.3 - Curva ATD do Bioglass®45S5, realizada a 10°C/min

#### 4.2.3 - Difracção de raios-X (DRX)

A difracção de raios-X foi realizada apenas para o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , uma vez que o biovidro foi arrefecido em condições muito severas, de forma a impedir a cristalização. Por outro lado, as temperaturas utilizadas em PUQ são superiores à temperatura de fusão do biovidro, eliminando quaisquer cristais que eventualmente se tivessem formado durante o arrefecimento.

Na Figura 4.4 apresenta-se o difractograma de raios-X do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  utilizado para preparação dos compósitos. Neste difractograma, pode constatar-se que o pó era fundamentalmente constituído pela fase  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , por comparação com os padrões JCPDS. No entanto, aparecem alguns picos, referentes à fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

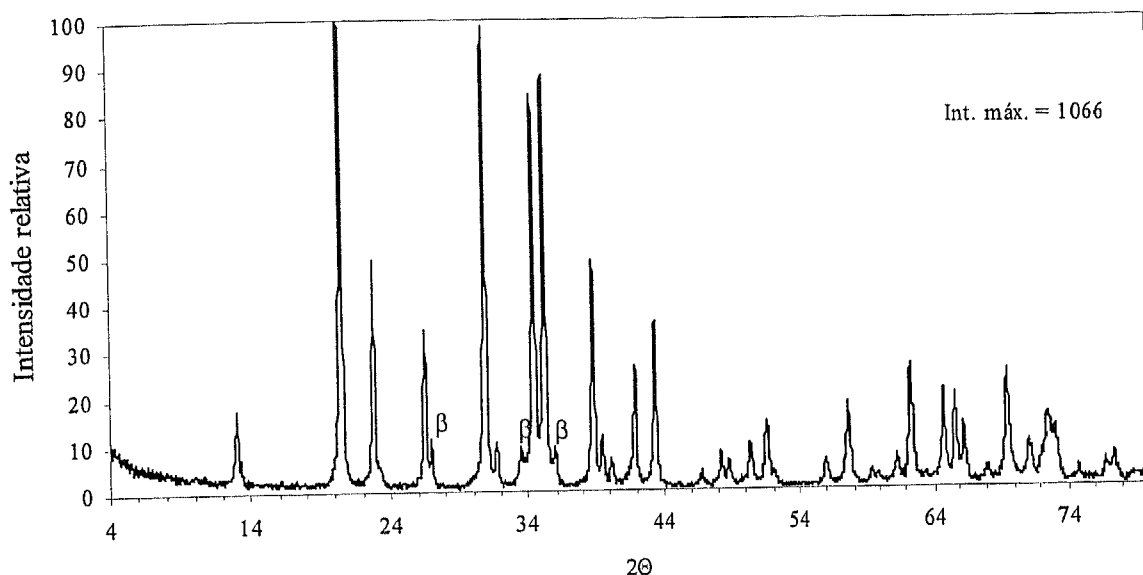


Figura 4.4 - Difractograma de raios-X do pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

### 4.3 - Caracterização dos compósitos $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass® 45S5

#### 4.3.1 - Condições de processamento

Os compósitos foram preparados com base nas diferentes percentagens de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e biovidro, tendo-se atribuído as designações que se apresentam na Tabela 4.1, de acordo com a percentagem relativa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e biovidro. Nesta mesma Tabela, apresenta-se ainda a densidade teórica para cada composição, calculada a partir da regra das misturas, considerando-se que a densidade teórica do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é de 3,2 e a do biovidro é de 2,7.

Tal como foi referido no Capítulo 3, os compósitos foram preparados pelos processos de sinterização sem pressão e prensagem a quente. Os compósitos produzidos por sinterização sem pressão apresentaram, em todas as condições de processamento, densidades relativas inferiores a 78%, pelo que foi decidido abandonar este método de preparação dos compósitos. Estes resultados encontram-se descritos no Apêndice A deste trabalho.

Tabela 4.1 - Designação e densidade teórica de cada composição preparada.

| Amostras   |                   | Composição química<br>(% em peso) |                |
|------------|-------------------|-----------------------------------|----------------|
| Designação | Densidade teórica | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>    | Bioglass® 45S5 |
| 55         | 2.95              | 50                                | 50             |
| 64         | 3.00              | 60                                | 40             |
| 73         | 3.05              | 70                                | 30             |
| 72         | 3.07              | 75                                | 25             |
| 82         | 3.10              | 80                                | 20             |
| 91         | 3.15              | 90                                | 10             |

O prosseguimento deste trabalho foi então realizado com base nos compósitos produzidos pelo processo PUQ, uma vez que se pretendia obter amostras totalmente densas. Na Tabela 4.2 apresentam-se os resultados de densificação obtidos, através da medição da densidade por imersão em mercúrio, segundo o princípio de Arquimedes.

Tabela 4.2 - Condições de ensaio e densidade relativa das amostras produzidas por PUQ.

| Amostras | Ciclo térmico    |             | Densidade | Densidade relativa | Pressão (MPa) |
|----------|------------------|-------------|-----------|--------------------|---------------|
|          | Temperatura (°C) | Tempo (min) |           |                    |               |
| 73-12    | 1400             | 180         | 2,8       | 90,5               | 30            |
| 73-13    | 1500             | 180         | 2,7       | 90,0               | 30            |
| 73-14    | 1300             | 90          | 2,7       | 88,0               | 30            |
| 73-17    | 1380             | 90          | 2,8       | 90,5               | 30            |
| 73-18    | 1350             | 90          | 2,7       | 90,0               | 30            |
| 82-6     | 1300             | 60          | 2,6       | 83,0               | 30            |
| 82-7     | 1400             | 180         | 2,9       | 96,0               | 30            |
| 82-9     | 1400             | 180         | 3,1       | 98,0               | 30            |
| 82-10    | 1400             | 180         | 3,1       | 98,0               | 30            |
| 82-11    | 1400             | 180         | 3,1       | 98,0               | 30            |
| 82-13    | 1400             | 90          | 2,8       | 90,0               | 30            |

Das amostras com 30% de biovidro densificadas apenas se analisaram as amostras 73-14 e 73-18 por corresponderem a temperaturas mais baixas e a tempos mais curtos de PUQ. Para os compósitos com 20% em peso de biovidro, foram analisadas as amostras 82-11 e 82-13, uma vez que a primeira possui a taxa de densificação mais elevada e a segunda o menor tempo de PUQ.

A PUQ permitiu obter todas as amostras com densidades relativas superiores a 83%, na sua maioria acima de 90%, sendo de salientar que para algumas condições de processamento foram mesmo obtidas densidades relativas de 98%.

#### **4.3.2 - Densificação e caracterização microestrutural**

##### **4.3.2.1 - Densificação**

A densidade dos compósitos produzidos por PUQ foi determinada por dois métodos : a) por imersão em mercúrio, segundo o princípio de Arquimedes e (b) por dilatometria. Os resultados apresentados na Tabela 4.2, referem-se apenas aos valores determinados por imersão em mercúrio. Os resultados obtidos por dilatometria, estão descritos nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.8.

O dilatómetro que se encontrava acoplado ao sistema de PUQ, permitiu uma avaliação contínua da taxa de densificação, para uma dada temperatura e em função do tempo. Este método permitiu otimizar os tempos de densificação a utilizar no processo PUQ.

De seguida, apresentam-se os gráficos de densificação por PUQ, onde se encontram as curvas de densificação das amostras mais representativas, isto é, as amostras 73-14 e 73-18 com adição de 30% em peso de biovidro e as amostras 82-11 e 82-13 com adição de 20% em peso de biovidro.

Na Figura 4.5 representa-se a curva de densificação referente à amostra 73-14. Verifica-se que nesta curva, após 90 minutos a 1300°C, se alcança uma densificação final de 88%, aproximadamente. Nesta mesma Figura, pode observar-se uma paragem de densificação ligeiramente acima dos 1100°C, uma vez que a esta temperatura ainda não se tinha verificado a fusão do biovidro,  $T_{f(i)}=1180^{\circ}\text{C}$ , de acordo com a curva de ATD da Figura 4.3.

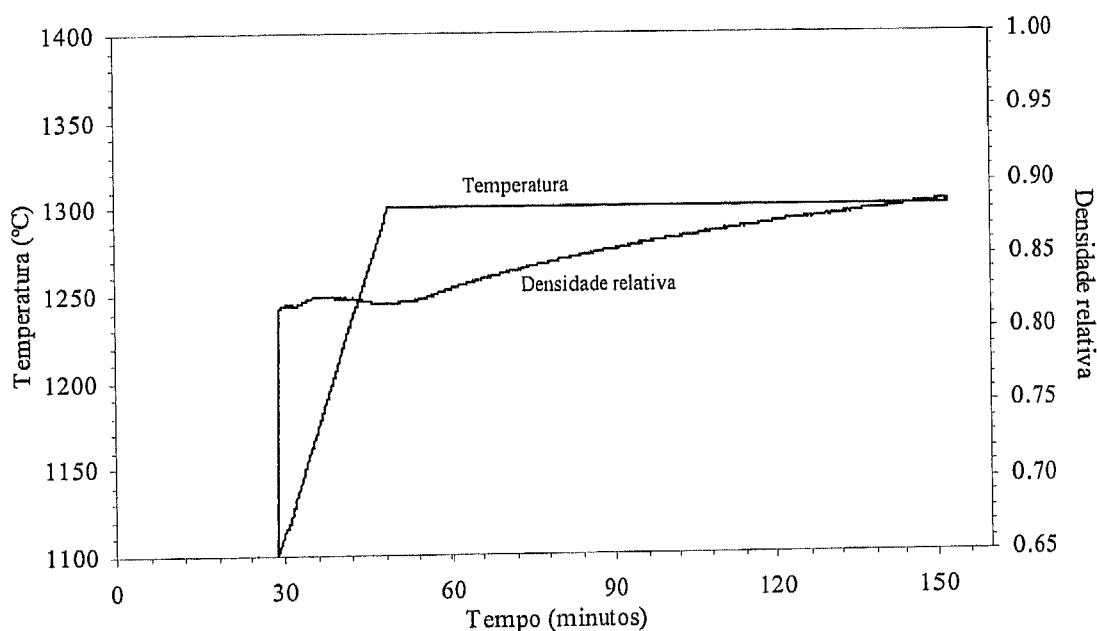


Figura 4.5 - Curva de densificação em função da temperatura da amostra 73-14, sinterizada por PUQ.

Na Figura 4.6 está representada a curva de densificação da amostra 73-18. Neste compósito observou-se uma densificação de 93% aproximadamente, ao fim de 90 minutos à temperatura de 1350°C. A densificação desta amostra iniciou-se durante o processo de aquecimento, embora só ao fim de 5 minutos, após o início da aquisição dos valores (momento de aplicação da pressão), se tenha observado uma subida significativa dos valores de densificação. Neste momento à temperatura de 1150°C aproximadamente, a densificação é de 83%. No início do patamar de sinterização a densidade relativa é já de 85% e no final foi obtida uma densificação de 93% para este compósito.

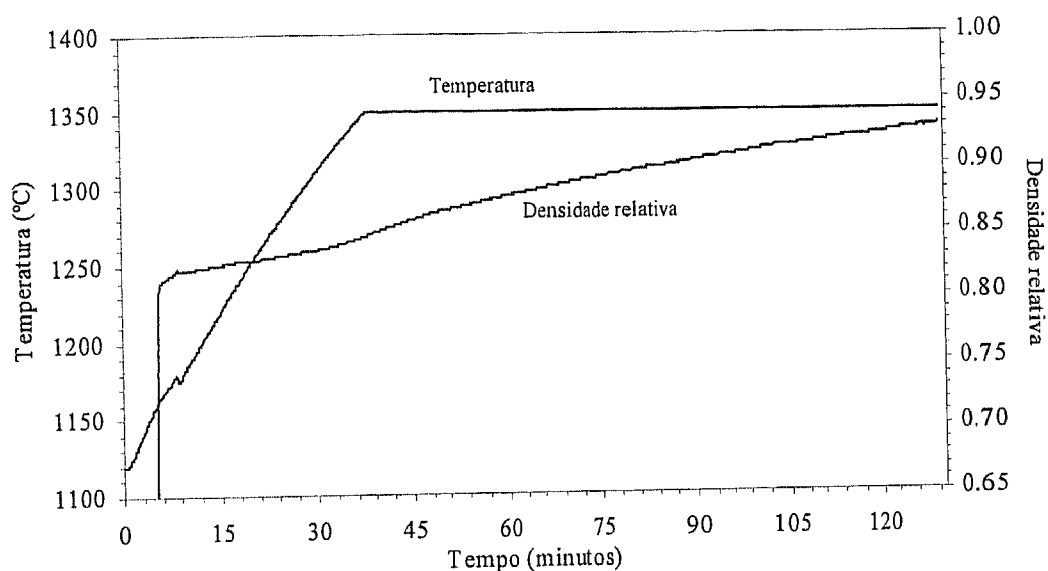
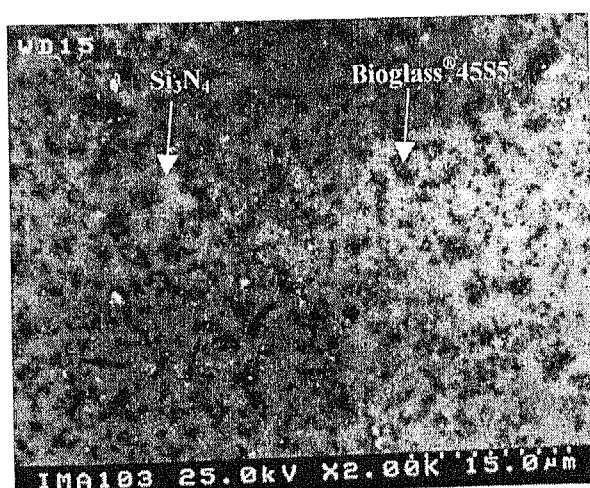
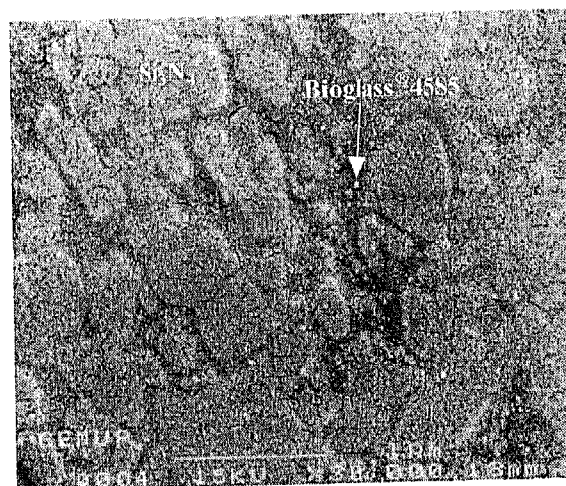


Figura 4.6 - Curva de densificação em função da temperatura da amostra 73-18, sinterizada por PUQ.

A Figura 4.7 apresenta duas fotomicrografias da superfície polida da amostra 73-18, onde se pode observar a distribuição do biovidro nas regiões intergranulares do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é o composto que apresenta a tonalidade mais clara e o biovidro é o composto intergranular mais escuro.



(a)



(b)

Figura 4.7 - Fotomicrografias da amostra 73-18 polida até  $0,25\mu\text{m}$ ,  
(a) ampliação de 2000x (b) ampliação de 30000x.

Na Figura 4.8 apresenta-se a curva de densificação da amostra 82-11, isto é com uma adição de 20% de biovidro ao  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Nesta mesma Figura também se representa o processo de

densificação da amostra 82-13, uma vez que entre ambas há apenas diferença no tempo de sinterização por PUQ.

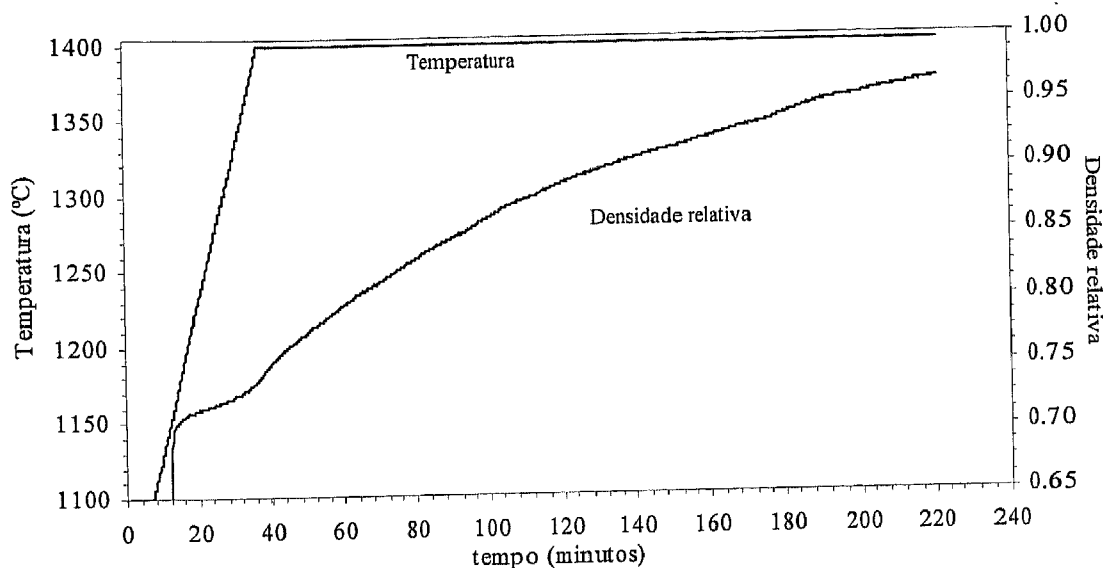


Figura 4.8 - Curva de densificação em função da temperatura da amostra 82-11, sinterizada por PUQ.

A densidade final da amostra 82-11 é de 97%, após um tempo de 180 minutos à temperatura de 1400°C. Ao contrário das amostras com 30% em peso de biovidro, esta amostra apenas se encontra 70% densa no momento da aplicação da pressão, isto é a 1150°C. Este facto foi provocado pela menor percentagem de biovidro adicionado à matriz de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Para a temperatura de 1300°C, observa-se uma densificação de 72% a qual aumenta ligeiramente para cerca de 74% a 1350°C. Estes valores de densidade encontram-se muito abaixo dos valores obtidos para as amostras 73-14 e 73-18, no início dos respectivos patamares isotérmicos.

A Figura 4.9 mostra a superfície polida da amostra 82-11. A presença do biovidro nos espaços intergranulares do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é bem visível pela sua tonalidade mais escura. É ainda possível detectar coalescência de alguns grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , a partir da aniquilação de outros mais pequenos.

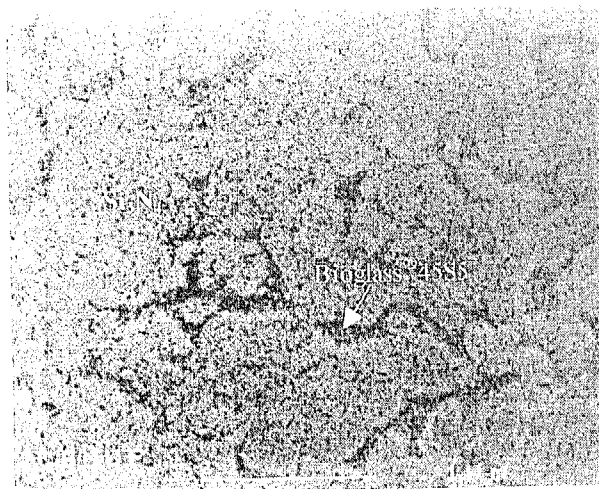
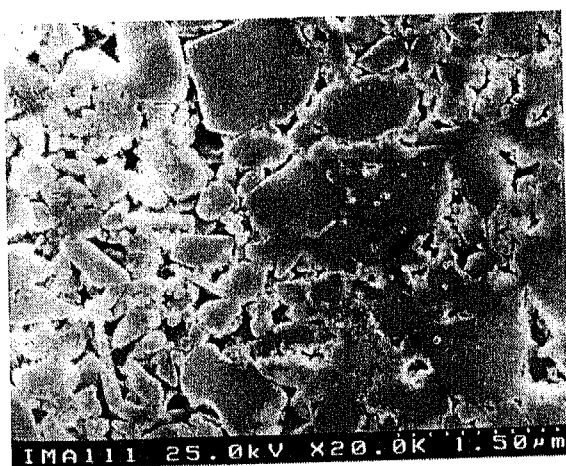
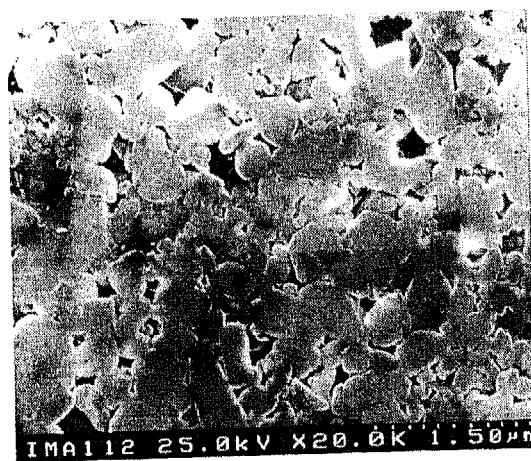


Figura 4.9 - Fotomicrografia da amostra 82-11 polida até 0,25 $\mu$ m, para uma ampliação de 30000x.

Para melhor conhecimento da distribuição e interacção entre os grãos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e a fase vítrea intergranular dos compósitos Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bioglass®45S5, recolheram-se as amostras 73-14 e 82-11, nas quais se dissolveu o biovidro por reacção com a solução de *SBF*. Na Figura 4.10(a) verifica-se que a amostra 73-14 apresenta maiores espaços intergranulares que a amostra 82-11, os quais são originários da dissolução do biovidro.



(a)



(b)

Figura 4.10 - Fotomicrografias das amostras 73-14 (a) e 82-11 (b), atacadas com solução de *SBF*, durante 21 dias.

#### 4.3.2.2 - Difração de raios-X (DRX)

A análise de DRX ao pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  revelou que este era constituído pela fase  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , embora existissem alguns picos de difracção relativos à fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , conforme se pode observar na Figura 4.4.

Na figura 4.11 está representado o difractograma de raios-X da amostra 73-14 após sinterização por PUQ, tendo-se procedido à identificação dos picos através da comparação com os padrões de JCPDS. Neste difractograma é possível verificar que este compósito é maioritariamente constituído pela fase  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  embora exista uma pequena percentagem de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  a qual, no entanto, se encontra em maior percentagem do que no pó inicial.

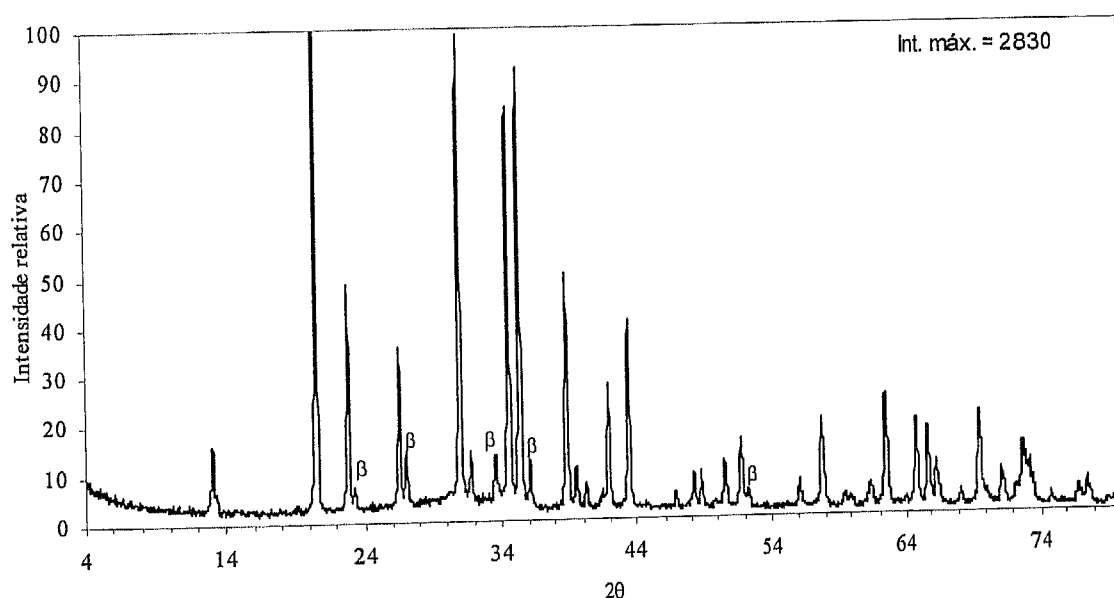


Figura 4.11 - Difractograma de raios-X da amostra 73-14.

O difractograma de raios-X da amostra 73-18 pode ser observado na Figura 4.12. A microestrutura deste compósito é também ela bifásica, possuindo  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  e  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Contudo, como esta amostra foi densificada a temperatura mais elevada, ocorreu uma maior transformação da fase  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  na fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , aparecendo os picos desta última fase com uma intensidade superior relativamente aos da amostra 73-14.

É então possível concluir que um aumento da temperatura de PUQ favorece a transformação  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

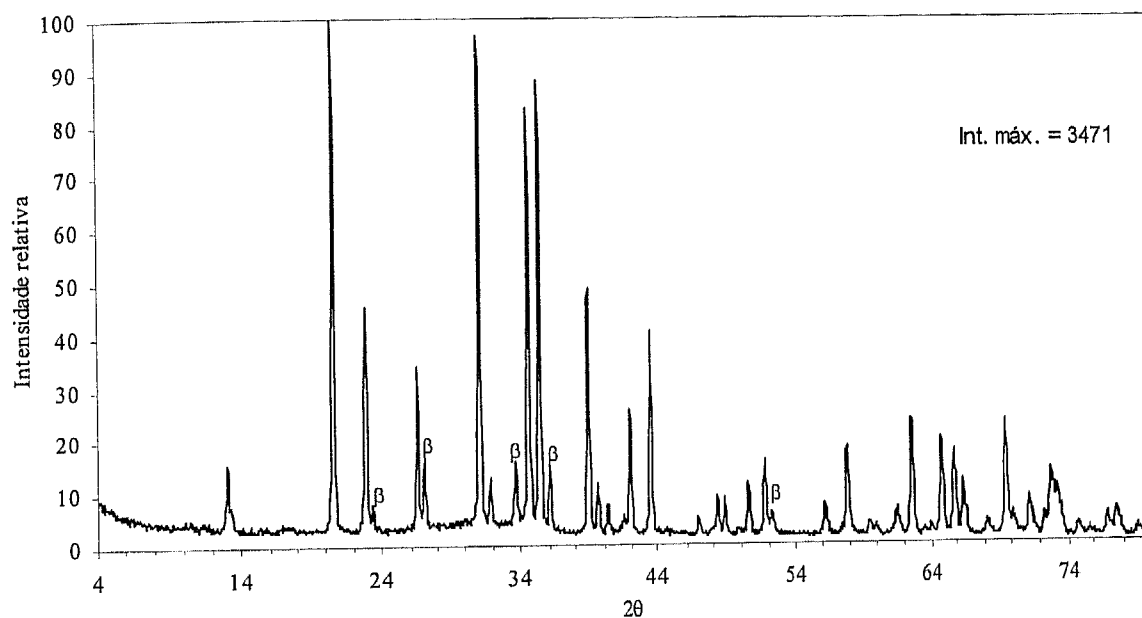


Figura 4.12 - Difratograma de raios-X da amostra 73-18.

A amostra do compósito com a referência 82-11 possuía uma quantidade de biovidro de apenas 20% em peso, enquanto que para os compósitos anteriores o valor era de 30%. A estrutura da amostra 82-11 é igualmente bifásica, sendo constituída pelas fases  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  e  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , tal como pode ser observado na Figura 4.13.

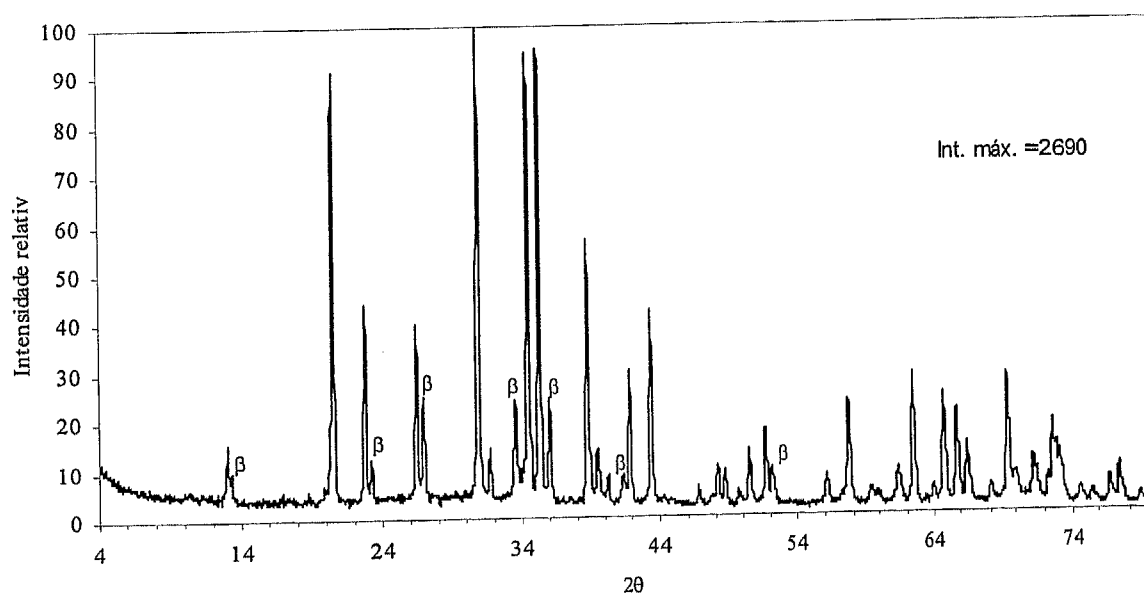


Figura 4.13 - Difratograma de raios-X da amostra 82-11.

Comparando os difractogramas anteriores, é possível verificar que há maior quantidade de fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  na estrutura deste compósito do que nos compósitos com 30% de biovidro, facto que deve ser atribuído à temperatura mais elevada e tempo de estágio mais longo em PUQ, factores estes que favorecem a transformação  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

#### 4.3.3 - Caracterização mecânica

As principais propriedades mecânicas estudadas neste trabalho foram a dureza Vickers,  $HV$ , a tenacidade à fractura,  $K_{IC}$ , e o módulo de Young,  $E$ , cujos resultados são a seguir apresentados. Os valores de  $K_{IC}$  e  $HV$  foram determinados para todas os compósitos produzidos, sendo apresentados nas Tabelas seguintes apenas os referentes aos compósitos mais representativos. Os valores referentes aos outros compósitos apresentam-se no Apêndice B.

##### 4.3.3.1 - Dureza

Na Tabela 4.3 apresentam-se os resultados de  $HV$  para os compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass<sup>®</sup>45S5. Os compósitos que possuem 20% em peso de biovidro, apresentaram valores de dureza que são cerca de duas vezes superiores aos das amostras com 30%. Este comportamento deve ser atribuído à maior proporção de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  na microestrutura, o qual apresenta uma dureza que oscila entre 12 e 18 GPa, de acordo com os valores bibliográficos.

Tabela 4.3 - Dureza Vickers dos compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass<sup>®</sup>45S5.

| Amostras | Patamar isotérmico |             | Dureza (GPa) |
|----------|--------------------|-------------|--------------|
|          | Temperatura (°C)   | Tempo (min) |              |
| 73-14    | 1300               | 90          | 5,33±0,48    |
| 73-18    | 1350               | 90          | 5,41±0,18    |
| 82-11    | 1400               | 180         | 11,80±0,13   |
| 82-13    | 1400               | 90          | 8,59±0,59    |

Para as amostras com 30% em peso de biovidro, a um aumento da temperatura de 1300°C para 1350°C correspondeu um aumento de dureza de 5,33 para 5,41 GPa. Sendo este aumento, tão pouco significativo, é de supor que o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  não contribuiu para melhorar esta propriedade, nestes compósitos.

As amostras contendo 20% de biovidro, foram ambas densificadas a 1400°C, tendo-se variado apenas o tempo de sinterização. Observa-se na Tabela 4.3 que para um aumento de 90 minutos à temperatura de 1400°C, há um aumento de 3,21 GPa no valor de dureza. Este aumento de dureza está relacionado com o aumento de densificação destas amostras de 90,0 para 98,0%.

#### 4.3.3.2 - Tenacidade à fractura

Os valores de tenacidade à fractura apresentados na Tabela 4.4 foram determinados com base no comprimento das fissuras resultantes das indentações Vickers, através das equações 3.4, 3.5, 3.6.

Para as amostras com 30% em peso de biovidro verifica-se uma diminuição do valor de  $K_{IC}$  para um aumento de temperatura. Como o compósito 73-14 apresenta uma elevada porosidade, não é possível definir esta afirmação como correcta.

Tabela 4.4 - Tenacidade à fractura dos compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass®45S5.

| Amostras | Patamar isotérmico |             | $K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> ) |           |           |
|----------|--------------------|-------------|----------------------------------|-----------|-----------|
|          | Temperatura (°C)   | Tempo (min) | Eq. 3.4                          | Eq. 3.5   | Eq. 3.6   |
| 73-14    | 1300               | 90          | 3,39±0,26                        | 3,19±0,48 | 3,62±0,25 |
| 73-18    | 1350               | 90          | 2,67±0,67                        | 1,85±0,13 | 2,32±0,19 |
| 82-11    | 1400               | 180         | 4,27±0,28                        | 2,69±0,28 | 3,94±0,14 |
| 82-13    | 1400               | 90          | 3,08±0,68                        | 1,91±0,15 | 2,45±0,30 |

As amostras com 20% em peso de biovidro evidenciam um aumento de  $K_{IC}$  de 2,32 para 3,94GPa, o qual deve estar relacionado com o aumento da densificação de 90,0 para 98,0%.

#### 4.3.3.3 - Módulo de Young

Os valores do módulo de Young, foram determinados pelo método de impulso-excitação, utilizando a equação 3.8. Conforme se pode verificar pelos valores da Tabela 4.5, os compósitos com 30% de biovidro, apresentam menor módulo de Young que os compósitos com 20%. Estes resultados eram de esperar, uma vez que o  $Si_3N_4$  possui um módulo de Young bastante superior ao do biovidro.

Tabela 4.5 - Módulo de Young dos compósitos  $Si_3N_4$ -Bioglass®45S5.

| Amostras | Patamar isotérmico |             | Módulo de Young<br>(GPa) |
|----------|--------------------|-------------|--------------------------|
|          | Temperatura (°C)   | Tempo (min) |                          |
| 73-14    | 1300               | 90          | 180±8                    |
| 73-18    | 1350               | 90          | 180±5                    |
| 82-11    | 1400               | 180         | 200±6                    |
| 82-13    | 1400               | 90          | 200±7                    |

#### 4.3.4 - Ensaios de bioactividade *in vitro*

O comportamento bioactivo dos compósitos  $Si_3N_4$ -Bioglass®45S5, obtidos por PUQ, foi avaliado através de ensaios de imersão em *SBF*. Neste estudo, foram analisadas as amostras dos compósitos 73-14, 73-18, 82-11 e 82-13. Em todos estes compósitos desenvolveu-se um filme superficial rico em Ca e P, ao fim de diferentes tempos de imersão, o qual foi posteriormente analisado por MEV-EDS e XPS, conforme a seguir será descrito nas secções 4.3.4.2 e 4.3.4.3, respectivamente.

#### 4.3.4.1 - Concentração iónica em solução

Recorrendo a análises da composição química da solução *SBF*, por técnicas de AAS e E-UV/V, foi possível avaliar a evolução da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  e  $\text{Si}^{4+}$ , após imersão dos compósitos, durante diferentes períodos de tempo.

A variação dos iões  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  em solução para os compósitos produzidos a partir de 30% em peso de biovidro está representada nas Figuras 4.14 e 4.15.

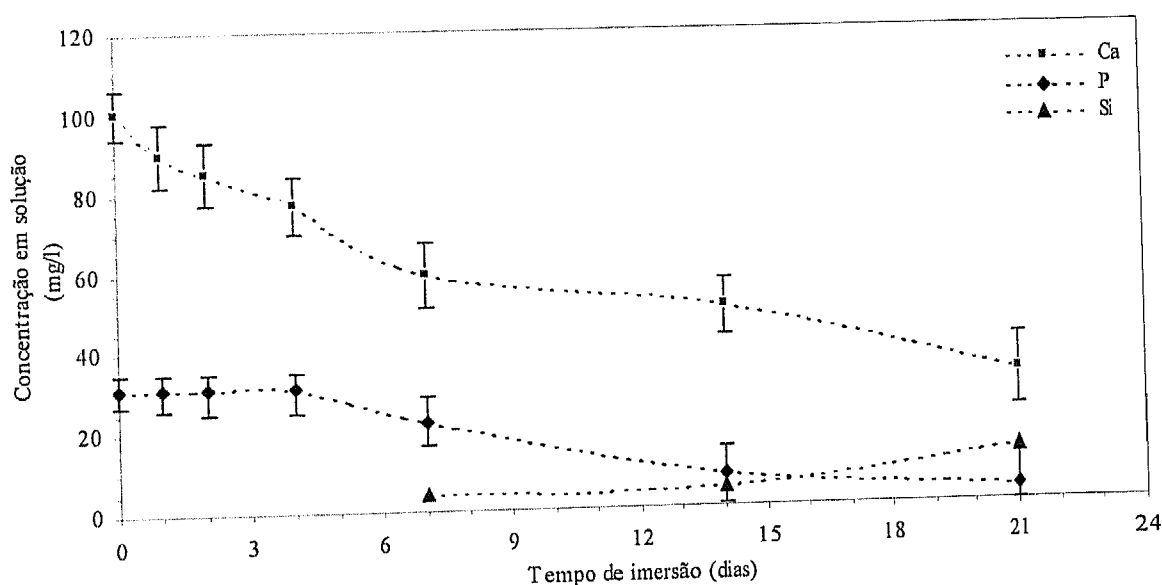


Figura 4.14 - Concentração dos iões  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  na solução de *SBF*, após imersão do compósito 73-14.

Para o compósito 73-14 observou-se uma queda significativa na concentração do ião  $\text{Ca}^{2+}$ , logo a partir do 1º dia de imersão. Esta queda prosseguiu até ao dia 7, ocorrendo a partir desta altura e até final do ensaio, uma diminuição mais lenta da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ .

No que se refere ao ião  $\text{P}^{5+}$ , este não apresenta uma variação significativa até ao 4º dia de imersão. Contudo, para o 7º dia já se observa um decréscimo nesta concentração, a qual continuou até ao final do ensaio.

O ião  $\text{Si}^{4+}$  não foi detectado na solução até ao 7º dia de imersão, ocorrendo um ligeiro acréscimo a partir deste dia.

A diminuição das concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{P}^{5+}$  na solução de *SBF*, é um indicador da formação de um filme de Ca e P à superfície das amostras.

Os resultados da variação das concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  em função do tempo de imersão, para o compósito 73-18, apresentam um perfil semelhante ao do compósito 73-14, conforme se pode observar na Figura 4.15.

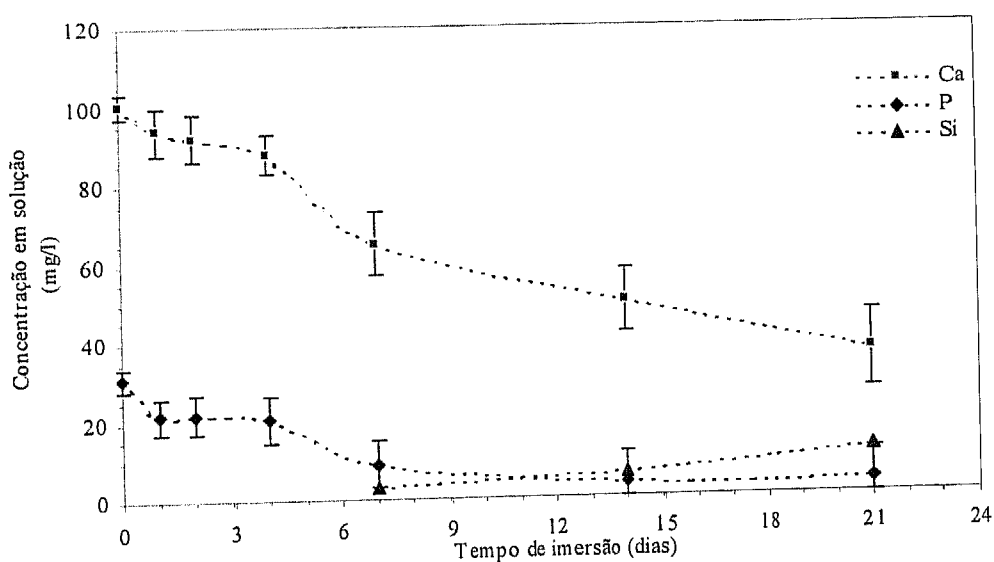


Figura 4.15 - Concentração dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  na solução de *SBF*, após imersão do compósito 73-18.

Para os compósitos que possuíam 20% em peso de biovidro, isto é os compósitos 82-11 e 82-13, a variação da concentração dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  só foi detectada após o 7º dia de imersão em *SBF*, como se observa nas Figuras 4.16 e 4.17. Tal facto deve ser atribuído à mais baixa percentagem em peso de biovidro para estes compósitos, uma vez que este era o constituinte solúvel dos compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass®45S5.

Em ambos os compósitos, a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{P}^{5+}$  decresceram de uma forma acentuada entre o 7º e o 21º dia de imersão, e a concentração do ião  $\text{Si}^{4+}$  aumentou. Este comportamento é um indicador da formação de um filme de Ca e P na superfície.

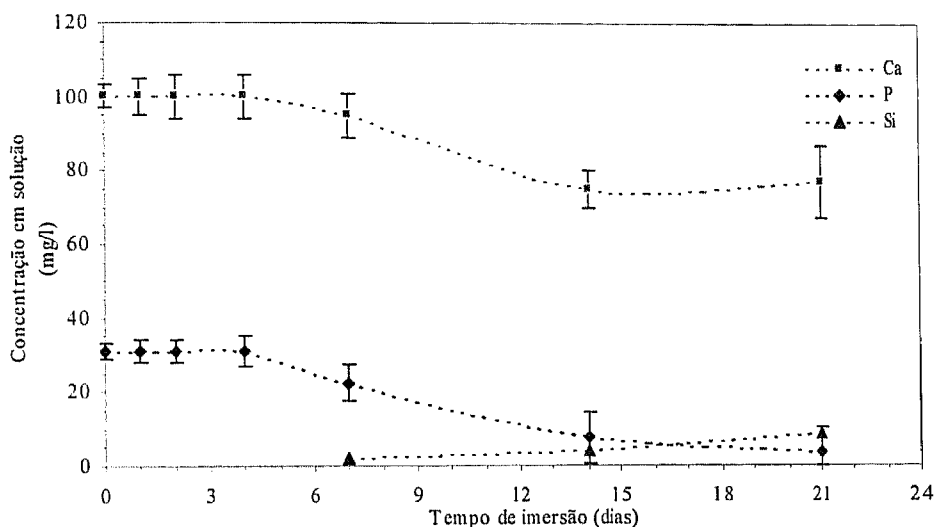


Figura 4.16 - Concentração dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  na solução de *SBF*, após imersão do composto 82-11.

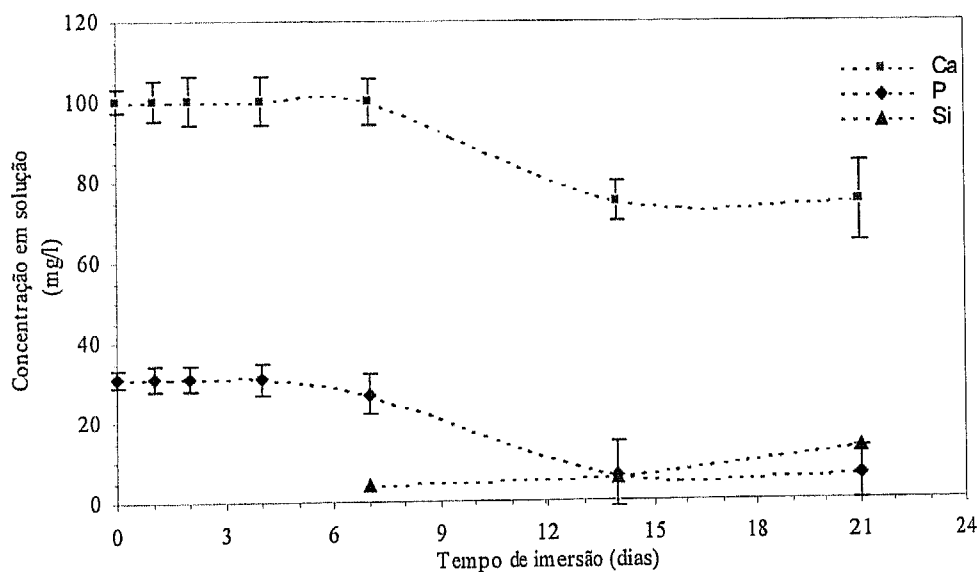


Figura 4.17 - Concentração dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  na solução de *SBF*, após imersão do composto 82-13.

Comparando estes resultados com os das amostras 73-14 e 73-18 é possível constatar que a formação do filme de Ca e P foi mais rápida para estas amostras as quais possuem maior percentagem de biovidro.

#### 4.3.4.2 - Microscopia eletrônica de varrimento (MEV)

A superfície das amostras, após imersão na solução de *SBF*, foi analisada através de imagens de electrões secundários por MEV, tendo-se observado formação de um precipitado de Ca e P em todos os compósitos, após 7 dias de imersão.

Para amostras com 30 % em peso de biovidro, foi possível detectar a presença de um filme contínuo de Ca e P após 1 dia de imersão, como se pode observar na Figura 4.18. Na região do lado direito desta fotomicrografia mostra-se o rectângulo do lado esquerdo ampliado de 10x, sendo possível demarcar claramente a presença do filme de Ca e P (zonas mais claras) e a superfície da amostra (zonas mais escuras).



Figura 4.18 - Fotomicrografia do compósito 73-18 após 1 dia de imersão em *SBF*.

Após 7 dias de imersão, o filme de Ca e P formado nestes compósitos possuía maior espessura do que para 1 dia de imersão, o qual cobriu agora toda a superfície da amostra, conforme se observa na Figura 4.19(a) para o compósito 73-14 e na Figura 4.19(b) para o compósito 73-18.

A fotomicrografia da Figura 4.19(b), na região do lado direito, encontra-se ampliada 5x relativamente à região esquerda, na zona do rectângulo. A ampliação inicial é de 1000x.

Na Figura 4.20 observam-se as fotomicrografias que evidenciam os filmes formados sobre os compósitos 73-14 e 73-18, após imersão durante 14 dias na solução de *SBF*. Estas fotomicrografias são semelhantes às observadas para os mesmos compósitos após imersão de 7 dias em *SBF*, aparentando possuir apenas uma maior espessura do filme de Ca e P.

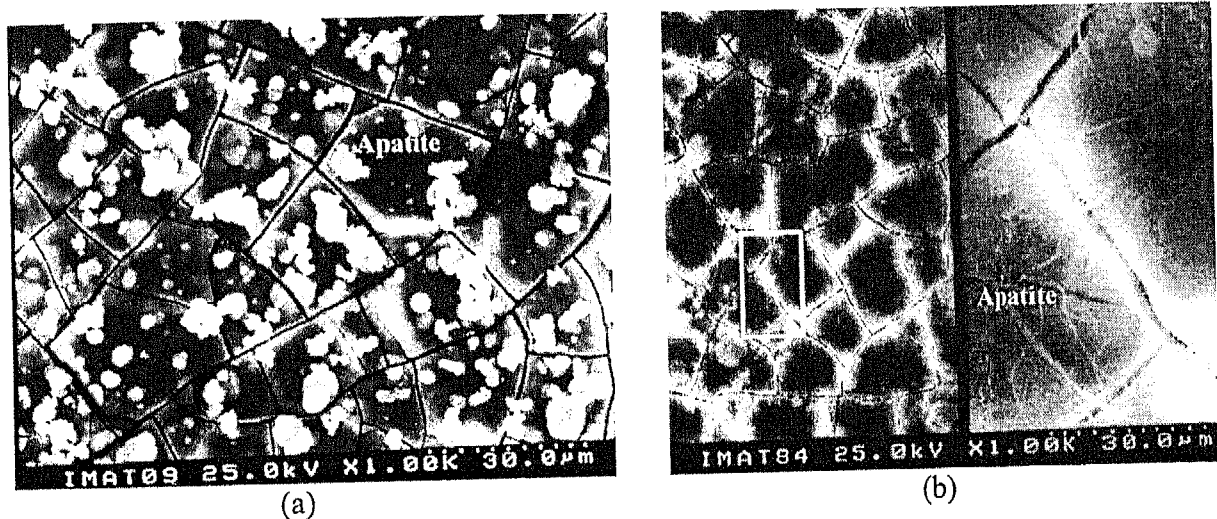


Figura 4.19 - Fotomicrografias dos compósitos 73-14 (a) e 73-18 (b) após 7 dias de imersão em *SBF*.

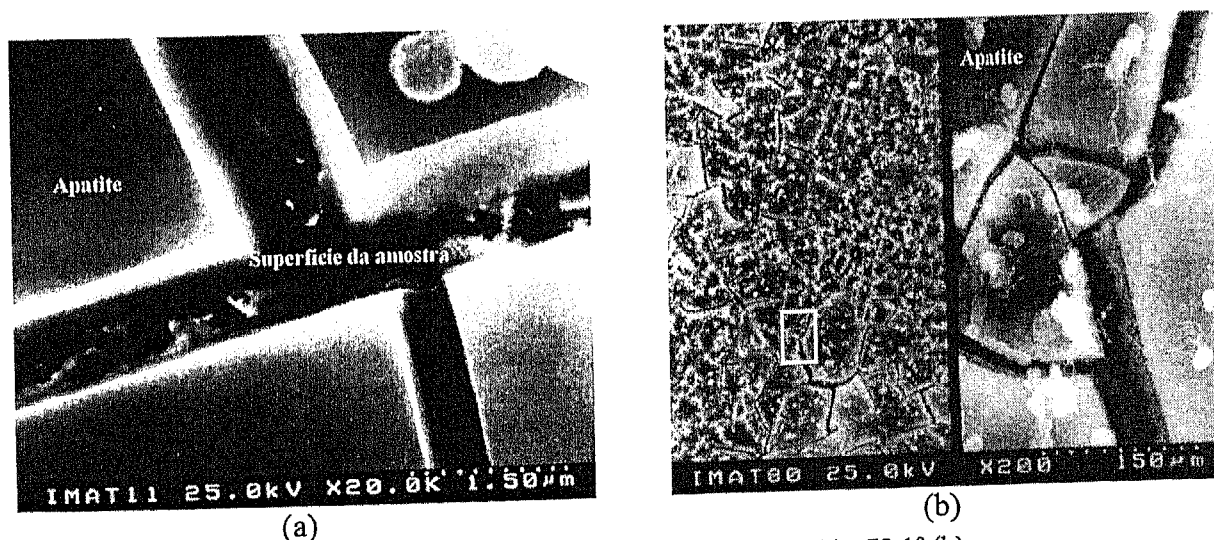


Figura 4.20 - Fotomicrografias dos compósitos 73-14 (a) e 73-18 (b), após 14 dias de imersão em *SBF*.

Os filmes de Ca e P formados na superfície destes compósitos, após 21 dias de imersão, são semelhantes aos descritos anteriormente mantendo, no entanto, a característica de aumentarem a sua espessura em função do aumento de tempo de imersão em *SBF*.

Para as amostras produzidas a partir de 20% em peso de biovidro, ao fim de 7 dias de imersão em *SBF*, não se observou um filme contínuo na superfície destes compósitos, embora fossem detectados cristais de Ca e P, correspondendo à etapa inicial da nucleação. Na Figura 4.21 apresenta-se a superfície destes compósitos, evidenciando-se os cristais de Ca e P na Figura 4.21(b).

Nas Figuras 4.22 (a) e (b) foi possível determinar a espessura do filme de Ca e P nos compósitos com 20% de biovidro, após 14 e 21 dias de imersão na solução de *SBF*, respectivamente. Na fotomicrografia da Figura 4.22(a) observa-se que a espessura do filme é bastante inferior a  $1\mu\text{m}$ . Para a mesma amostra, quando imersa durante 21 dias, a espessura é aproximadamente  $1,5\mu\text{m}$ , como se observa na Figura 4.22(b). É então possível concluir que a espessura do filme aumentou com o tempo de imersão na solução de *SBF*.

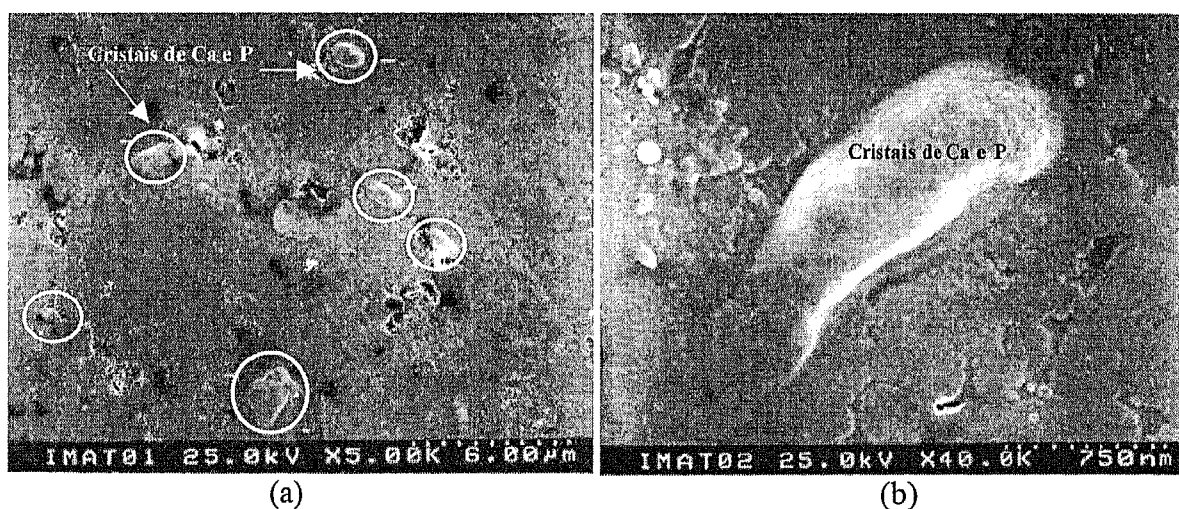


Figura 4.21 - Fotomicrografias do compósito 82-11 após 7 dias de imersão em *SBF*,  
(a) ampliação de 5000x, (b) ampliação de 40000x.

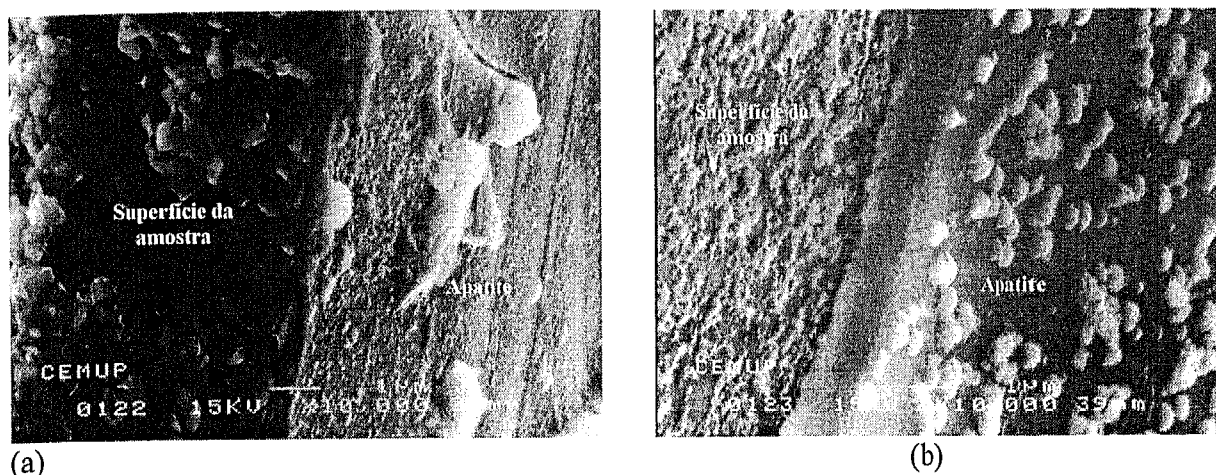


Figura 4.22 - Fotomicrografias do compósito 82-11, após de 14 dias (a) e 21 dias (b) imersão em *SBF*.

#### 4.3.4.3 - Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

O estudo microestrutural e a determinação da composição química do filme de Ca e P formado à superfície dos compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass®45S5 foi realizado com o auxílio da técnica de XPS, uma vez que esta possibilita o conhecimento da energia correspondente à ligação entre compostos e a determinação da respectiva concentração relativa de cada elemento químico. Esta técnica recolhe dados de uma profundidade máxima de cerca de 10nm a partir da superfície.

Na Figura 4.23 é apresentado um espectro de XPS, na gama de energias de ligação de 0 a 1200eV em função da intensidade relativa, para a amostra 73-14, bem como a identificação de cada pico. É possível verificar que o filme era fundamentalmente constituído por Ca, P e O. A energia associada ao pico de um dado elemento permite identificar o composto químico onde ele está presente e a área sob o pico é utilizada para o cálculo da sua concentração relativa.

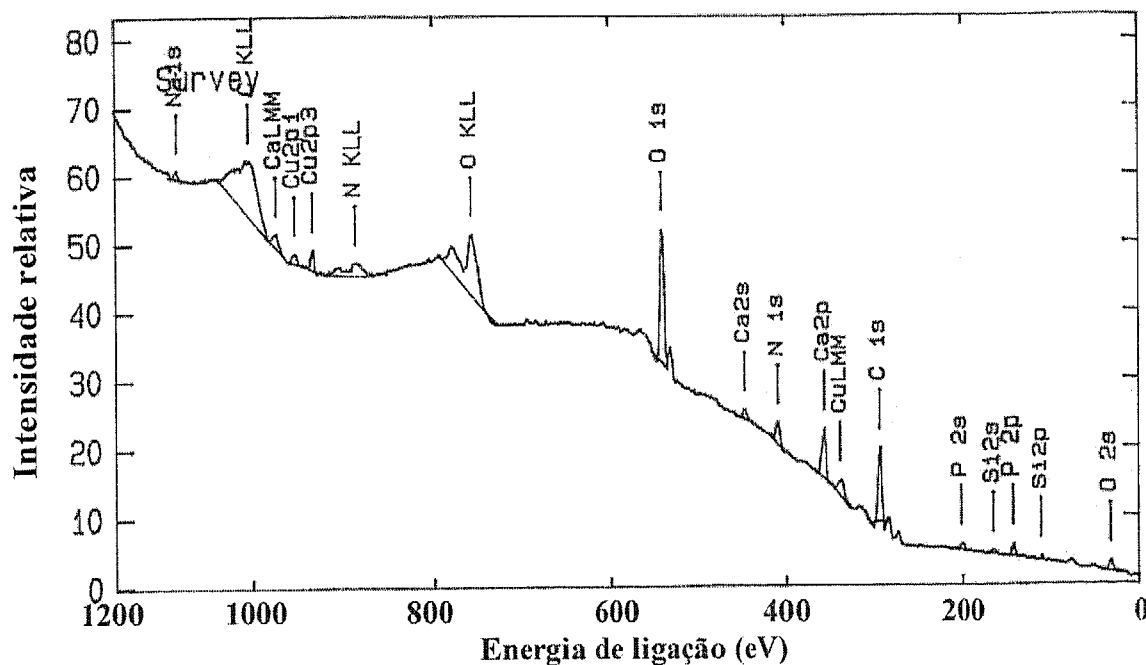


Figura 4.23 - Espectro de XPS do filme de Ca e P formado sobre o compósito 73-14, após 7 dias de imersão em *SBF*.

O cálculo da energia de ligação e da concentração relativa associada a cada elemento foi realizado com a ajuda do *software*, NIST- X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, tendo sido determinada a área do pico correspondente a um dado elemento, com aplicação de um processo de desconvolução, sempre que necessário.

A evolução das concentrações dos elementos Ca, P, O e C detectados na superfície das amostras, em função do tempo de imersão e a razão molar Ca/P, apresentam-se na Tabela 4.6.

O filme de apatite formado sobre os compósitos 82-11 e 73-18 apresenta uma razão Ca/P de 1,3, o que indica que este não corresponde a uma apatite estequiométrica, a qual possui uma razão molar Ca/P=1,67. O filme de apatite formado sobre o compósito 73-14, possuía uma razão Ca/P=1,67. O filme de apatite formado sobre o compósito 73-14, possuía uma razão Ca/P=1,6 ao fim de 14 e 21 dias de imersão em *SBF*, o que indica que há uma tendência para razão Ca/P aumentar com o tempo de imersão.

Tabela 4.6 - Concentrações de Ca e P no filme de apatite dos compósitos, após imersão em SBF.

| Amostras | Tempo de imersão (dias) | Concentração relativa (% atômica) |      |      |     |      |
|----------|-------------------------|-----------------------------------|------|------|-----|------|
|          |                         | Ca                                | P    | O    | C   | Ca/P |
| 73-14    | 7                       | 13,2                              | 9,8  | 75,8 | 1,2 | 1,3  |
|          | 14                      | 16,3                              | 10,5 | 71,2 | 2,0 | 1,6  |
|          | 21                      | 15,2                              | 9,6  | 72,9 | 2,3 | 1,6  |
| 73-18    | 7                       | 10,5                              | 7,9  | 80,2 | 1,4 | 1,3  |
|          | 14                      | 14,9                              | 11,1 | 72,0 | 2,0 | 1,3  |
|          | 21                      | 16,6                              | 12,0 | 69,4 | 2,0 | 1,4  |
| 82-11    | 7                       | 16,0                              | 12,2 | 70,7 | 1,1 | 1,3  |
|          | 14                      | 16,4                              | 12,3 | 69,5 | 1,7 | 1,3  |
|          | 21                      | 19,5                              | 14,7 | 64,0 | 1,8 | 1,3  |

Na Tabela 4.7 apresentam-se as energias de ligação correspondentes a cada elemento analisado, para cada um dos materiais compósitos.

As energias de ligação de 347,1 para o Ca, 133,1 para o P e 531,3 para o O, correspondem a um fosfato de cálcio, com a composição química da HA,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , conforme será discutido no Capítulo 5.

Foi possível detectar a presença de duas energias de ligação, através da desconvolução do pico de C, como se observa na Figura 4.24. A energia de 285,0 eV corresponde ao C de contaminação, e a energia de 287,8 eV corresponde ao grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ , de acordo com o *software*, Nist. Esta análise permitiu verificar que o filme superficial formado, se tratava de uma HA carbonatada. Resultados semelhantes foram encontrados para os filmes formados à superfície dos outros compósitos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass<sup>®</sup> 45S5.

Tabela 4.7 - Energias de ligação dos elementos presentes no filme formado na superfície dos compósitos imersos em *SBF*.

| Amostras | Tempo de imersão (dias) | Energias de ligação (eV) |       |       |       |
|----------|-------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|
|          |                         | Ca                       | P     | O     | C     |
| 73-14    | 7                       | 347,1                    | 132,8 | 531,4 | 287,2 |
|          | 14                      | 347,6                    | 133,3 | 531,9 | 287,3 |
|          | 21                      | 37,7                     | 133,3 | 532,0 | 287,1 |
| 73-18    | 7                       | 347,2                    | 132,8 | 531,5 | 287,4 |
|          | 14                      | 347,3                    | 132,9 | 531,2 | 287,2 |
|          | 21                      | 347,5                    | 133,2 | 531,5 | 287,2 |
| 82-11    | 7                       | 347,3                    | 133,4 | 531,6 | 287,3 |
|          | 14                      | 347,1                    | 132,8 | 531,5 | 287,3 |
|          | 21                      | 347,5                    | 132,9 | 531,5 | 287,7 |

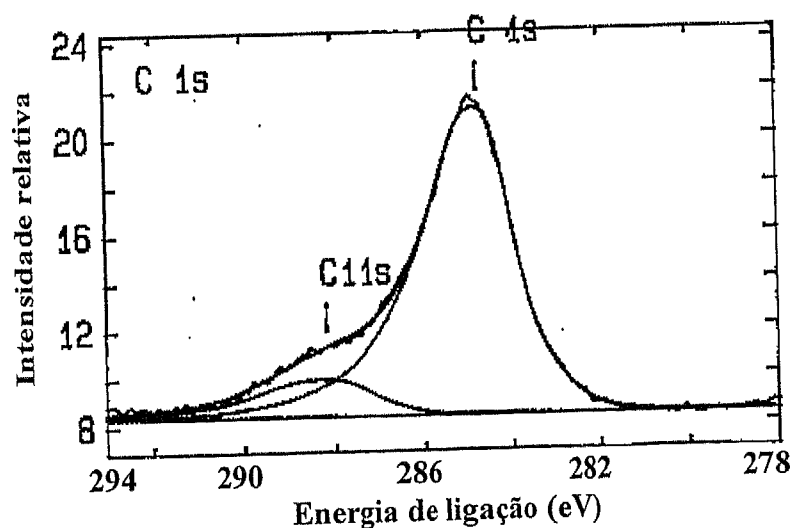


Figura 4.24 - Desconvolução do pico de C do filme formado na superfície do compósito 73-14, após 7 dias de imersão em *SBF*.

## 5 - Discussão

### 5.1 - Análise do tamanho de partículas

O tamanho das partículas dos materiais utilizados para sinterização é muito importante, uma vez que condiciona a velocidade de densificação [26,64,65]. A um menor tamanho de partículas corresponde uma maior área superficial a qual, por sua vez, aumenta a força motriz da sinterização.

Com base nestes conceitos, foi utilizado um biovidro, Bioglass®45S5, que apresentava 45% das partículas com tamanho inferior a 2  $\mu\text{m}$ , como se observa na Figura 4.1. Como o tamanho médio das partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  era de 1  $\mu\text{m}$ , a mistura ocorreu entre dois compostos com tamanhos de partículas relativamente próximos, conseguindo-se obter uma boa homogeneização. Esta variável foi um factor muito importante para que ocorresse uma rápida e eficiente densificação durante a sinterização por PUQ dos compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass®45S5.

Todos os compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass®45S5 produzidos foram densificados sob uma pressão de 30MPa e a temperaturas iguais ou superiores a 1300°C. Sendo a temperatura de fusão do Bioglass®45S5 de 1180°C, conforme se pode observar nos resultados de ATD da Figura 4.3, a sinterização dos compósitos ocorreu na presença de uma fase líquida, resultando assim numa acentuada densificação inicial. Esta densificação inicial foi provocada pelo rápido preenchimento dos espaços intergranulares do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pela fase líquida. Nesta situação, uma boa distribuição das partículas diminui o tempo para que todo o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  esteja envolvido por biovidro, o que acelera o processo de densificação [64, 65].

O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é utilizado em inúmeras aplicações industriais sendo processado por prensagem a quente a temperaturas da ordem dos 1700°C [114]. Esta elevada temperatura possibilita uma

melhor dissolução do  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e sua posterior transformação em  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , a qual confere melhores propriedades mecânicas ao sinterizado [115,116].

Os compósitos estudados neste trabalho possuem na sua composição um biovidro de baixo ponto de fusão, o qual limita superiormente a temperatura a utilizar no processo de PUQ por ocorrer volatilização, pelo que há maior necessidade de utilizar pequenos tamanhos de partículas e uma boa homogeneização da mistura  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass<sup>®</sup>45S5, de forma a acelerar o processo de densificação, com consequente aumento da velocidade de transformação  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Na curva de ATD do Bioglass<sup>®</sup>45S5 da Figura 4.2, pode observar-se o pico de cristalização,  $T_{pc}$ , o qual é de 700°C. Esta transformação corresponde a uma reacção exotérmica, ocorrendo libertação de energia resultante da passagem da fase vítrea para uma fase cristalina de energia mais baixa. A fase cristalina que se forma é a  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$  [117]. Contudo, esta fase cristalina não foi detectada por DRX, provavelmente, por ter ocorrido reacção do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com o biovidro, às elevadas temperaturas de PUQ, e por este se encontrar em pequena percentagem.

Refira-se que a 500°C ocorre a transformação vítrea,  $T_g$ , do Bioglass<sup>®</sup>45S5, a qual conduz a aumento de energia do sistema. Esta transformação é endotérmica e provoca uma diminuição acentuada da viscosidade do biovidro [89].

A temperatura de fusão do Bioglass<sup>®</sup>45S5, é uma das transformações mais importantes para o processamento dos compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass<sup>®</sup>45S5, pois foi com base nesta temperatura que foram definidas as temperaturas de PUQ. Assim, tornou-se possível sinterizar o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  na presença de uma fase líquida, com um melhor rearranjo das partículas, dissolução e difusão durante o processo de densificação [118].

## 5.2 - Difração de raios-X

O pó inicial de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  utilizado era constituído maioritariamente pela fase  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , contendo uma percentagem muito pequena da  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , conforme se pode observar no difractograma da Figura 4.4. No entanto, para obtenção de compósitos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com boas propriedades mecânicas é necessário uma elevada percentagem de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  [119,120].

A melhor forma de se obter  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  é partindo de pós iniciais de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , pois esta forma cristalográfica melhora a sinterabilidade [69,77,79,80] e possibilita a formação, no final do processo, de grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  com elevada razão de aspecto [119,121]. Contudo, há necessidade da presença de alguns cristais da fase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  no pó inicial, pois estes funcionam como agentes de nucleação desta fase. No final, obtém-se uma estrutura de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  com alta percentagem de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  de elevada razão de aspecto, a qual reforça as propriedades mecânicas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [81].

## 5.3 -Densificação dos compósitos

Para misturas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass®45S5 com 40 e 50% em peso de biovidro observou-se, pelo processo de sinterização sem pressão, realizado à temperatura de 1300°C durante 1 hora, que ocorreu formação de um compósito poroso, com 50 a 60% de porosidade relativa, não sendo assim possível a densificação completa das amostras com estas composições. É possível que este comportamento se deva a um excesso de fase líquida a qual, embora envolvendo toda a superfície dos grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , apresentou tendência a volatilizar-se durante a sinterização. A perda de peso nestes compósitos situou-se entre 15 e 20% em peso.

Quando se utilizaram percentagens de Bioglass®45S5 mais baixas, entre 10 e 30% em peso, a velocidade de difusão diminuiu, ocorrendo uma densificação baixa dos compósitos, a qual se

situou entre 65 e 78%. Procurou-se então aumentar a densificação das amostras através do aumento da temperatura de sinterização para 1500 e 1700°C, mas a esta temperatura ocorreu uma volatilização excessiva do Bioglass<sup>®</sup>45S5, uma vez que a sua temperatura de fusão é relativamente baixa.

Sendo a pressão um parâmetro muito importante para a densificação, recorreu-se à técnica de PUQ para produção destes novos materiais compósitos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bioglass<sup>®</sup>45S5, tendo-se obtido densificações bastante mais elevadas, entre 88 e 98%, conforme se apresenta na Tabela 4.2. A utilização da pressão é uma nova forma de fornecer energia ao sistema, permitindo acelerar o processo de rearranjo e reacção entre as diferentes partículas [118].

Uma vez que a leitura da temperatura se iniciou apenas a 1100°C, por limitações do pirómetro óptico, só a partir desta altura é que a temperatura, a pressão e a densificação no processo PUQ, puderam ser seguidos em simultâneo.

Conforme se pode observar na Figura 4.5, à temperatura de 1100°C a densificação do compósito 73-14 é já de 83%, aproximadamente. Este grau de densificação manteve-se até ao início do patamar isotérmico, isto é 1300°C. Esta rápida densificação deve-se ao facto de o Bioglass<sup>®</sup>45S5 possuir uma temperatura de transição vítrea baixa, 500°C, o que conduziu a uma diminuição acentuada da sua viscosidade, para temperaturas superiores a esta. A diminuição da viscosidade do vidro conduziu a um rápido e eficiente rearranjo das partículas, e todo o biovidro teve tendência para fluir para os espaços intergranulares do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, conforme se pode comprovar nas fotomicrografias da Figura 4.7. No entanto, a temperatura de 1100°C é considerada geralmente muito baixa para se obter Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> denso. Após 90 minutos a 1300°C, verificou-se que a densificação do compósito 73-14 não foi além dos 88%.

Na Figura 4.6 apresenta-se a densificação do compósito 73-18. À temperatura de 1300°C, este compósito possuía uma densificação de 83%, à semelhança do valor obtido para o compósito

anterior, no início do seu patamar isotérmico. A 1350°C a densificação era de 85% para o instante inicial, e ao fim de 90 minutos, a densificação obtida foi de 93%.

O parâmetro temperatura é muito importante para a densificação, pois permite uma maior reacção do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com o biovidro. Para os compósitos com 30% de biovidro, a um aumento de 50°C na temperatura correspondeu um aumento de 5% na densificação.

Para os compósitos que possuíam 20% de biovidro, os valores de densificação foram bastante diferentes dos encontrados para os compósitos com 30%. Na Figura 4.8 observam-se as curvas de densificação e da temperatura de PUQ para o compósito 82-11. Para este compósito verifica-se que para a temperatura de 1150°C a densificação é de apenas 70%, enquanto que os compósitos com 30% em peso de biovidro apresentaram, para esta temperatura, uma densificação de 83%.

Esta diferença de valores está relacionada com a percentagem de biovidro uma vez que, os 30% de adição conduziram ao preenchimento de mais espaços intergranulares e a uma maior acomodação dos grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Tal como ocorreu para os compósitos com 30%, a 1150°C o biovidro dos compósitos com 20% também já se encontrava no estado líquido, ocorrendo assim densificação na presença de uma fase líquida.

A posterior densificação destas misturas é resultado da reacção entre o biovidro e o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Assim, para o compósito 82-11, desde a temperatura de 1300°C até ao início do patamar isotérmico, a densificação cresceu muito ligeiramente, de 72 para 74%. A densificação final deste compósito foi de 98% após 180 minutos. A curva de densificação do compósito 82-11 é também válida para o compósito 82-13, uma vez que entre ambas apenas se alterou o tempo de PUQ, de 180 para 90 minutos respectivamente. A densificação mais elevada obtida para este compósito relativamente ao compósito 82-13, é o resultado do maior tempo de sinterização, o qual conduziu a uma maior reacção entre os componentes da mistura,

resultando no final uma estrutura densa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que possui excelentes propriedades mecânicas.

Para os compósitos que possuem 20% de biovidro, uma vez que a temperatura de PUQ utilizada foi mais elevada, obteve-se uma maior razão  $\alpha/\beta$ , como se observa na Figura 4.13, onde os picos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  atingem intensidades relativas de cerca de 25% em relação à fase  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

As fases  $\alpha$  e  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  foram as únicas detectadas na difracção de raios-X, o que sugere que não ocorreu reacção significativa entre o biovidro e o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , com formação de novos compostos cristalinos e que não houve cristalização apreciável do biovidro.

#### 5.4 - Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas podem constituir um factor decisivo na selecção de um biomaterial para muitas aplicações médicas [25,28,29,36]. Em particular, a baixa tenacidade à fractura é o factor mais limitativo da utilização dos materiais cerâmicos em aplicações médicas sujeitas a cargas elevadas. O processamento de materiais compósitos a partir de uma matriz de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , a qual é fortemente tenaz [122], garantia à partida, que os compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass®45S5 poderiam possuir excelentes valores de tenacidade, se fosse possível obter densificações elevadas.

De entre os diversos materiais compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass®45S5 preparados, observam-se algumas diferenças nos valores das diferentes propriedades. No entanto, para os compósitos contendo 30% em peso de biovidro densificadas a 1300 e 1350°C durante 90 minutos, não há uma alteração significativa nos valores de dureza, apresentando ambas valores próximos dos encontrados para o Bioglass®45S5, 4,58GPa [8].

Os compósitos com 20% em peso de biovidro, isto é, 82-11 e 82-13, apresentam durezas de 11,8 e 8,59GPa, respectivamente. Estes valores aproximam-se dos valores de dureza encontrados para alguns compósitos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  utilizados em aplicações industriais [120]. Os resultados obtidos para os compósitos 82-11 e 82-13 são função da menor percentagem de biovidro e da alta taxa de densificação. Saliente-se que a um aumento de densificação de 8% correspondeu um aumento de dureza de 2,21GPa.

Para o cálculo do  $K_{IC}$  foram utilizados três métodos distintos, de acordo com as equações 3.4, 3.5 e 3.6. No entanto, uma vez que não se conhecia o sistema de fendas, os valores de  $K_{IC}$  considerados devem ser os determinados a partir da equação empírica universal.

No que respeita aos valores de  $K_{IC}$  destes novos materiais compósitos, verifica-se que o compósito 82-11 demonstrou possuir o  $K_{IC}$  mais elevada, um valor de  $3,94 \text{ MPa.m}^{1/2}$ , conforme se apresenta na Tabela 4.4, segundo a eq.3.6. Os valores encontrados diferem para os compósitos com 20 e 30% de biovidro e são no mínimo, o dobro dos publicados para o Bioglass®45S5 [8]. Este comportamento deve-se ao facto de, as partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  desempenharem um papel muito importante na deflexão das fissuras, conduzindo assim a uma absorção de energia com consequente aumento do valor de  $K_{IC}$  [120,123,124].

O  $K_{IC}$  dos compósitos com 20% em peso de biovidro também é fortemente dependente da densificação, uma vez que a influência da matriz de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é o factor preponderante no valor da tenacidade. De facto, quanto mais densa a microestrutura do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , maior a proximidade entre as propriedades dos compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass®45S5 e as do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  utilizado em aplicações industriais. Os valores comuns de  $K_{IC}$  para o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  estão compreendidos entre 5 e  $8 \text{ MPa.m}^{1/2}$  [120,122].

Os compósitos desenvolvidos neste trabalho, e em particular o compósito 82-11, apresentam características mecânicas iguais ou superiores à maioria dos materiais encontrados na bibliografia para aplicações biomédicas, conforme se apresenta na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Propriedades de alguns materiais utilizados em aplicações médicas e do osso humano [8,125,126].

|                                                  |              | $\rho$      | $H_V$<br>(GPa) | $K_{IC}$<br>(MPa.m <sup>1/2</sup> ) | $E$<br>(GPa) |
|--------------------------------------------------|--------------|-------------|----------------|-------------------------------------|--------------|
| <b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bioglass®45S5</b> | <b>73-14</b> | 2,70        | 5,3            | 3,62                                | 180          |
|                                                  | <b>82-11</b> | 3,10        | 11,8           | 3,94                                | 200          |
| <b>Osso humano</b>                               |              | 1,70 - 2,00 | -              | 2,0 - 12,0                          | 3 - 30       |
| <b>Bioglass®45S5</b>                             |              | 2,70        | 4,6            | -                                   | 35           |
| <b>Cerabone®</b>                                 |              | 3,10        | 6,8            | 2,0                                 | 218          |
| <b>Bioverit®</b>                                 |              | 2,80        | 5,0 - 8,0      | 1,0                                 | 70 - 88      |
| <b>HA</b>                                        |              | 3,16        | 6,0            | 1,0                                 | 80 - 110     |
| <b>β-TCP</b>                                     |              | 3,10        | -              | 1,2                                 | 90 - 120     |
| <b>B1-TZP</b>                                    |              | 5,60        | -              | 2,4 - 2,8                           | 195 - 210    |
| <b>B2-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>            |              | 3,80        | 11,5 - 12,1    | 3,6 - 4,0                           | 350 - 400    |

*B1-biovidro do sistema MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B2-vidro do sistema SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO.*

A associação dos valores das propriedades mecânicas obtidas, com a capacidade demonstrada para formarem um filme de apatite superficial, isto é, de apresentarem um comportamento bioactivo *in vitro* em *SBF*, tornam estes materiais susceptíveis de serem utilizados numa vasta gama de aplicações médicas.

### 5.5 - Ensaio de bioactividade

Vários autores referem que a formação de um filme de Ca e P, com uma estrutura apatítica, na superfície dos materiais, após imersão em *SBF*, é um indicador muito forte da sua

bioactividade, uma vez que os materiais bioativos se ligam ao tecido ósseo, através da formação de uma apatite carbonatada que se desenvolve na interface entre ambos [100,101].

Quando um biovidro pertencente ao sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  é imerso em *SBF* a pH constante e igual a 7,25, forma-se um filme de apatite na sua superfície [4,103,105]. Esta apatite é identificada por possuir pequenas cristallites de HA carbonatada, não-estequiométrica e com uma relação  $\text{Ca/P} < 1,67$ . Através da utilização de várias técnicas de ensaio, foi possível observar que os vidros pertencentes a este sistema se dissolviam, libertando quantidades apreciáveis de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  para a solução de *SBF* [99,102]. Esta dissolução inicial indica que estes iões têm um papel importante na formação do filme de apatite, pois produzem uma camada de hidrogel de  $\text{SiO}_2$ , através da permuta dos iões  $\text{Ca}^{2+}$  do vidro por iões  $\text{H}_3\text{O}^+$  da solução de *SBF*. Esta camada de hidrogel de  $\text{SiO}_2$  induz a posterior formação da apatite [104,106]. Após nucleação do filme de apatite, há um crescimento espontâneo deste (*processo autocatalítico*), a partir do consumo de iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{P}^{5+}$  da solução, tal como se descreve na Figura 5.1. Para que este processo ocorra, é necessário que a solução de *SBF* se encontre supersaturada nos iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{P}^{5+}$  [99].

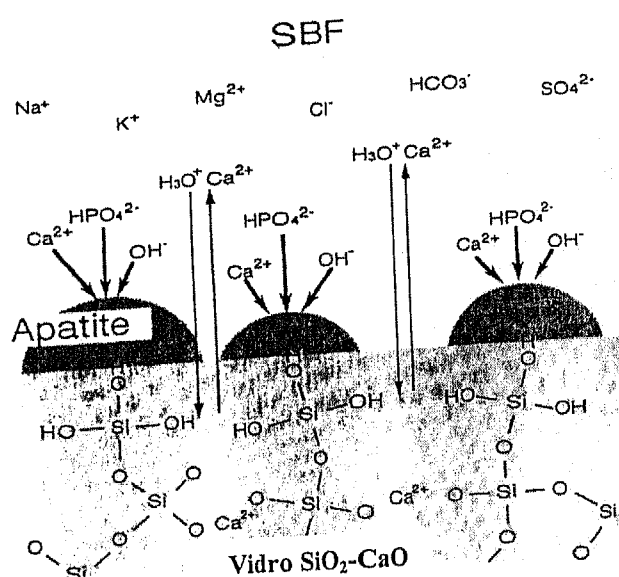


Figura 5.1 - Mecanismo de formação do filme de apatite na superfície dos vidros de  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$  após imersão em *SBF* [102].

Neste trabalho, para a caracterização dos filmes de Ca e P formados na superfície dos compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass<sup>®</sup>45S5, foram utilizadas as seguintes técnicas de ensaio: (a) espectroscopia de absorção atômica e espectrofotometria de UV/visível, para avaliação da concentração iônica em solução (b) microscopia electrónica de varrimento (MEV) e (c) espectroscopia de fotoelectrões de raios-X (XPS), para análise morfológica e química do filme de apatite, respectivamente.

### 5.5.1 - Concentração iônica em solução

As primeiras análises realizadas, que auxiliaram a caracterizar o filme de Ca e P, relacionaram-se com a variação de concentração iônica de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  na solução de *SBF*, em função do tempo de imersão dos compósitos, conforme se apresenta nas Figura 4.14 a 4.17. Nestas Figuras é possível verificar uma diminuição das concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  e um aumento na concentração de  $\text{Si}^{4+}$  na solução de *SBF*, desde os primeiros dias de imersão, para os compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass<sup>®</sup>45S5 com 30% deste biovidro. A maior percentagem de biovidro nestes compósitos, relativamente aos que possuíam 20% de biovidro, proporciona uma maior tendência à troca iônica entre a superfície do material e a solução, visto que é a fase vítrea a responsável pelo fenómeno de bioactividade.

Na Figura 4.14 a diminuição da concentração dos iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{P}^{5+}$  em solução é bem significativa, o que demonstra que ocorreu uma forte formação da camada de apatite. Estes resultados foram confirmados pelas imagens de MEV, como será descrito a seguir.

Para as amostras que possuíam 20% de biovidro, não é observada nenhuma diminuição nas concentrações dos iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{P}^{5+}$  para os primeiros dias de imersão, ver Figuras 4.16 e 4.17. Conforme se referiu atrás, este fenómeno está provavelmente relacionado com a menor percentagem de biovidro nestes compósitos. Por outro lado, estes compósitos foram

produzidas a temperaturas de sinterização mais elevadas e apresentam maior taxa de densificação. A temperatura de PUQ mais elevada implicou numa reacção mais acentuada entre o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e o biovidro, diminuindo a concentração de fase vítrea existente na microestrutura do compósito. A maior densificação também conduziu a uma menor área superficial das amostras, a qual se reflectiu numa menor superfície de contacto solução-amostra, provocando uma diminuição da velocidade de reacção entre ambos, com consequente diminuição da velocidade de formação do filme de apatite.

O aumento da concentração dos iões  $\text{Si}^{4+}$  na solução de *SBF* evidencia a dissolução do biovidro, que se encontrava na superfície dos compósitos. Esta dissolução associada à diminuição da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{P}^{5+}$  nas soluções, faz supor que ocorreu a formação de precipitados de Ca e P na superfície dos compósitos.

### 5.5.2 - Caracterização estrutural do filme de apatite

#### 5.5.2.1 - Microscopia electrónica de varrimento (MEV)

As fotomicrografias de MEV obtidas a partir da superfície das amostras, são um bom indicador da nucleação e crescimento dos filmes de apatite. Para os tempos de imersão mais curtos (1 dia), verificou-se a formação de um filme de Ca e P de baixa espessura e pouco aderente ao substrato, o qual apresentou tendência a desagregar-se, conforme se pode observar na Figura 4.18 para o compósito 73-18.

Após 7 dias de imersão, o filme apresenta-se mais opaco e contínuo, conforme se apresenta na Figura 4.19. Para períodos de imersão superiores a 7 dias, observa-se o aumento da espessura do filme, ver Figura 4.20, não tendo ocorrido alterações significativas na sua morfologia e constituição.

Para os compósitos que continham 20% de biovidro, não foi possível observar a formação de um filme contínuo após imersão de 7 dias na solução de *SBF*, conforme se pode observar na Figura 4.21. No entanto, detectaram-se indícios da nucleação de cristais de Ca e P. Estes resultados confirmam a baixa variação das concentrações dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{P}^{5+}$  em solução, obtidas ao fim deste tempo de imersão.

Para períodos de imersão superiores a 7 dias, os compósitos com 20% de biovidro, apresentam um filme totalmente contínuo, o qual aumentou de espessura em função do tempo de imersão, ver Figura 4.22(a) e (b). A Figura 4.22(a) corresponde à secção transversal do compósito 82-11 imerso durante 14 dias em *SBF*. O filme formado apresenta uma espessura de  $0,1\mu\text{m}$ , aproximadamente.

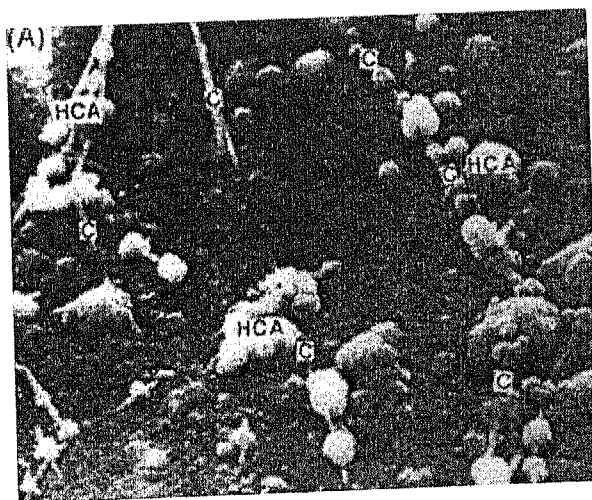


Figura 5.2 - Fotomicrografia do filme de apatite formado sobre a superfície do Bioglass®45S5 segundo L. Hench [8].

Ao fim de 21 dias em imersão, a espessura do filme aumentou para cerca de  $1,5\mu\text{m}$ , conforme se pode observar na Figura 4.22(b). A estrutura e morfologia do filme formado na superfície dos compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass®45S5 é semelhante à descrita por L. Hench para o Bioglass®45S5 imerso em solução de *SBF*, conforme se pode observar na Figura 5.2 [8].

### 5.5.2.2 - Espectroscopia de fotoeletrões de raios-X (XPS)

A composição química dos filmes de Ca e P observados por MEV, foi analisada por espectroscopia de fotoeletrões de raios-X (XPS). Os resultados obtidos por esta técnica mostraram que o filme de Ca e P formado na superfície de todos os materiais compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass<sup>®</sup>45S5 possuía uma razão molar Ca/P que variou entre 1,3 e 1,6. Este último valor foi apenas atingido para o compósito 73-14, imerso durante 14 e 21 dias na solução de *SBF*. Verifica-se assim, que a apatite formada na superfície dos compósitos é não-estequeométrica e é deficiente em Ca, uma vez que a razão molar Ca/P é menor do que 1,67. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por diversos autores para vidros e cerâmicos bioactivos. Por exemplo, Anderson et al. [127], refere a formação de uma apatite deficiente em Ca na superfície do Bioglass<sup>®</sup>45S5, com uma razão molar Ca/P compreendida entre 1,0 e 1,3.

A razão Ca/P mais baixa encontrada na apatite que se forma em solução *SBF* relativamente à HA estequeométrica, pode ser explicada pelo seu carácter amorfo. De facto, no processo de formação da HA por via química (reação de precipitação), o fosfato de cálcio inicial que se forma é fortemente deficiente em Ca. No entanto, com o aumento do tempo de maturação em solução, este fosfato de cálcio transforma-se numa estrutura HA estequeométrica. Este comportamento pode explicar a razão Ca/P mais elevada encontrada nos filmes dos compósitos 73-14, ao fim de tempos longos de imersão, isto é 14 e 21 dias, relativamente aos filmes formados para tempos mais curtos, 7 dias. Esta evolução crescente na razão Ca/P do filme de apatite pode estar relacionada com a transformação da apatite deficiente em Ca, numa apatite mais estequeométrica, à semelhança do que acontece no processo de precipitação química.

No caso dos compósitos com 20% de biovidro, o tempo de nucleação do filme de apatite foi mais longo que para os compósitos com 30%, conforme se pode observar nas fotomicrografias das Figuras 4.18 e 4.21. Este comportamento pode ser explicado pelo facto de existir menor quantidade de biovidro, com consequente diminuição dos locais de nucleação do filme de apatite, uma vez que, à superfície do material, a substituição dos iões  $\text{Ca}^{2+}$  pelos  $\text{H}_3\text{O}^+$  da solução ocorreu em menor escala. O retardamento deste 1º estágio do mecanismo de nucleação do filme (ver Figura 5.1 ), conduziu a uma velocidade global de formação do filme mais lenta.

A energia de referência utilizada nas análises obtidas por XPS foi o C de contaminação, C1s, cujo valor está localizado a 285,0eV. Todos os picos dos espectros foram corrigidos tendo por base a diferença entre o valor obtido para o C de contaminação e o seu valor de referência.

As energias de ligação determinadas para Ca2p3, P2p e O1s foram respectivamente de 347,3, 133,0 e 531,5eV. De acordo com os resultados obtidos por Landis et al. [128], estes valores de energia correspondem às energias de ligação destes elementos no composto HA,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Resultados recentes determinaram valores semelhantes para as energias de ligação de biocompósitos cerâmicos após imersão em *SBF* [45,129].

Da desconvolução do pico relativo ao C1s, resultaram dois picos distintos, um com uma energia de 285,0eV correspondente ao C de contaminação, e um outro a 288,0eV que corresponde ao grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ .

A associação de todos os resultados obtidos por XPS permite concluir que o filme de Ca e P que se formou na superfície dos compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass®45S5, possui a estrutura da HA, é deficiente em Ca e incorpora iões  $\text{CO}_3^{2-}$ . É este tipo de apatite que se forma na superfície dos materiais bioactivos quando estes são implantados *in vivo*, conforme foi demonstrado por vários autores [96,103,130].

Os resultados de bioactividade permitem, então, concluir que estes novos compósitos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass<sup>®</sup>45S5 possuem um comportamento bioactivo *in vitro*, o que sugere que eles são susceptíveis de se ligarem aos tecidos ósseos humanos após implantação.

## 6 - Conclusões

A técnica de prensagem a quente, assistida por dilatometria, permitiu obter novos compósitos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass<sup>®</sup>45S5 com densificações que oscilaram entre 88 e 98%, dependendo da quantidade de biovidro adicionado e das condições de processamento.

A microestrutura destes compósitos era constituída por uma matriz de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e uma fase intergranular de biovidro. Durante o processo PUQ ocorreu transformação parcial da fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  em  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Os compósitos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com 20% de biovidro apresentaram as taxas de densificação mais elevadas, atingindo o valor de 98%, quando prensadas a quente à temperatura de 1400°C durante 180 minutos. Os compósitos de 30% de biovidro possuíam densificações mais baixas, as quais oscilaram entre 88 e 93% após sinterização por PUQ a 1300 e 1350°C. Temperaturas superiores conduziram a elevadas taxas a volatilização do biovidro. A temperatura e o tempo de sinterização mostraram ser os factores essenciais no processo de densificação dos compósitos.

Os compósitos com 20% de biovidro apresentaram propriedades mecânicas mais elevadas do que os compósitos com 30%, em particular uma dureza de 5,42 para 11,8GPa, uma tenacidade à fractura de 3,66 para 3,94MPa.m<sup>1/2</sup> e um módulo de Young de 180 para 200GPa. A maior proporção de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  na matriz dos compósitos com 20% de biovidro e a sua mais elevada densificação, são os factores responsáveis por este comportamento mecânico.

As propriedades mecânicas obtidas para estes novos materiais compósitos igualam ou são superiores às referenciadas na bibliografia para os cerâmicos utilizados em aplicações biomédicas (ver Tabela 5.1). o valor de tenacidade à fractura mais elevado obtido, 3,94MPa.m<sup>1/2</sup>, sugere que estes materiais podem ser utilizadas em aplicações médicas sujeitas

a cargas elevadas, uma vez que este valor se assemelha ao do osso cortical, entre 3,0 e 6,0MPa.m<sup>1/2</sup>.

Os compósitos Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bioglass®45S5 mostraram possuir um comportamento bioactivo *in vitro*, através de imersão em *SBF*. A taxa de nucleação do filme de apatite foi superior para os compósitos com 30% de biovidro do que para os que possuíam 20% de biovidro, respectivamente menos que 1 dia e cerca de 7 dias. É possível concluir que a maior proporção de biovidro na estrutura do compósito é o factor determinante para o seu comportamento bioactivo.

O mecanismo de formação do filme de apatite é semelhante ao proposto por L. Hench, para o Bioglass®45S5, ocorrendo dissolução de Si<sup>4+</sup> do material e precipitação simultânea de Ca<sup>2+</sup> e P<sup>5+</sup> da solução de *SBF*.

As análises MEV e XPS permitem concluir que o filme de apatite formado corresponde há HA, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, com uma estrutura não estequiométrica, deficiente em Ca e com iões CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> incorporados, semelhante à que se forma *in vivo* para os materiais bioactivos.

Este comportamento bioactivo sugere que os compósitos Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Bioglass®45S5 são susceptíveis de se ligarem aos tecidos ósseos, após implantação.

**Bibliografia**

- [1] - Kingery WD, Bowen HK and Uhlmann DR, Introduction to ceramics, 2 ed., Wiley, 1976
- [2] - Park JB and Langers RS, Biomaterials: An introduction, Plenum Press, 1992
- [3] - Hulbert SF, Biomaterials - the case for ceramics, Clemson University Press, 1969.
- [4] - Hench LL, La fabbricazione dei ceramici, Ceramurgia, Vol.VII, 1979, pag. 253-266.
- [5] - Hulbert SF, Hench LL, Forbers D and Bowman LS, History of bioceramics, Ceramics international, Vol. 8, 1982, pag. 131-140.
- [6] - Hench LL, Bioceramics - From concept to clinic, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74(7), 1991, pag. 1487-1510.
- [7] - Hench LL, The processing of bioceramics, Advances in ceramics processing - Proceedings of the 3<sup>rd</sup> CIMTEC, 1978, pag. 92-100.
- [8] - Hench LL, Bioceramics, J. Am. Ceram. Soc., Vol.81(7), 1998, pag. 1705-1728.
- [9] - Hulbert SF, Bokros JC, Hench LL et al., Ceramics in clinical applications: past, present and future, High tech ceramics, Elsevier, 1987, pag. 189-213.
- [10] - Barinov SM and Bashenko YV, Applications of ceramics composites as implants: result and problems, Elsevier applied science, London, 1992
- [11] - Adams D and Williams DF, Carbon fibre - Reinforced carbon as a potential implant material, J. Biom. Mat. Res., 1978, pag. 12-35.
- [12] - Davidson JA, Mishra AK, Kovacs P et al., New surface hardness, low modulus-corrosion resistance Ti-13Nb-13Zr alloy for total hip arthroplasty, Biomedical Materials Engineering, Vol. 4, 1994, pag. 231.
- [13] - Heikila JT, Aho AJ, Kangasmieni I, Yli-UrpoA, Polymethylmetacrylate composites: Disturbed bone formation at the surface of bioactive glass and hydroxyapatite, Biomaterials, Vol. 17, 1996, pag. 1755-1760.
- [14] - Weistein AM, Spires WP, Klawiter JJ et al., Corrosion and degradation of implant materials, American Soc. For Testing and Materials, pag 245 -248.

- [15] - Williams DF, Orthopaedic implants: Fundamentals, principles and the significance of biocompatibility, Biocompatibility of Orthopaedic Implants, Vol.1, Pag. 1-50.
- [16] - Von Recum AF, Biomaterials: Education goals, 20<sup>th</sup> Annual Meeting, 1994.
- [17] - Hench LL, Bioceramics: from concept to clinic, Am. Ceram. Soc. Bull., 1993, pag. 72-93.
- [18] - Kawahara H, Hirabayashi M and Shikita T, Single crystal alumina for dental implants and bone screws, J. Biom. Mat. Res., Vol.14, 1980, pag. 597-606.
- [19] - Ravaglioli A, Krajewski A, Bioceramics: Materials-properties-applications, Chapman Hall, pag. 44 e 45.
- [20] - Fishman G, Clare A, Hench LL, Bioceramics: Materials and Applications, Vol. 48, 1995.
- [21] - Kawahara H, Oral implantology and biomaterials, Elsevier, 1989.
- [22] - Park JB, Aluminium oxides: Biomedical applications, Concise encyclopædia of Advanced Ceramic Materials, Pergamon Press, 1991, pag. 13-16.
- [23] - Hulbert SF, The use of alumina and zirconia in surgical implants, An introduction to bioceramics, 1993, pag. 125-138.
- [24] - McKinney and Lemos J., The dental implants, PSG publications, 1985.
- [25] - Christel P, Meunier H and Dorlot JM, Biomechanical compatibility and design of ceramic implants for orthopaedic surgery, Bioceramics, Vol.523, 1988, pag.234.
- [26] - Ritter JE, Greenspan DC, Palmer RA and Hench LL, Use of fracture mechanism theory in life time predictions for alumina and bioglass coated alumina, J. Biom. Mat. Res., vol.13, 1979, pag. 251-263.
- [27] - Chanticul P, Benninson SR and Lown BR, Role of grain size in the strength characteristics, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 73(8), 1990, pag. 2419-2427.
- [28] - Oonishi H, Bioceramics in orthopaedic surgery-our clinical experience, Bioceramics, vol 3, 1992, pag 31-42.

- [29] - Piddock V and Qualtrough AJE, Dental ceramics an update, *Journal Dental*, vol 18, 1990, pag 227-235.
- [30] - Smith WF, *Princípios da ciência e engenharia dos materiais*, 3ª edição, McGraw Hill.
- [31] - Tzer-Shin Shou, Tzeng-ying Tien and I-Wei Chen, Cubic to tetragonal (t') transformation in zirconia-containing systems, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol 75(5), 1992, pag 1108-1116.
- [32] - Hentrich RL, Graver Ja, Stein HG and Bajpai PK, An evaluation of inert and resorbable ceramics for future clinical applications, *J. Biom. Mat. Res.*, 1971, pag 5-25
- [33] - Drennan J, Steele BCH, Zirconia, *Concise encyclopaedia of advanced ceramic materials*, 1991, pag 525-528.
- [34] - Burger W, Richter HC and Piconi C, New Y-TZP powders for medical grade zirconia, *J. Mat. Sci.: Mat. in Med.*, vol 8, 1997, pag. 113-118.
- [35] - Kuem P, Shimizu K, Oka M et al., Biological reaction of zirconia ceramics, *Bioceramics: Proceedings of 1<sup>st</sup> international symposium on ceramics in medicine*, 1989, pag 341-346.
- [36] - Murakami T, Ohtzuki N, Friction and wear characteristics of sliding pairs of bioceramics and polyethylene, *Bioceramics: Proceedings of 1<sup>st</sup> international symposium on ceramics in medicine*, 1989, pag 225-230.
- [37] - Hench LL and Wilson JW, *An introduction to bioceramics*, World scientific Singapore, 1993.
- [38] - Hulbert S, *The use of alumina and zirconia in surgical implants*, An introduction to bioceramics, World scientific Singapore, 1993.
- [39] - Hench LL, Ethridge EC, *Biomaterials: An interfacial approach*, Academic Press, 1982.
- [40] - Bernach-Assolant D, *Biomaterials: Degradation-fundamental aspects and reacted clinical phenomena*, ed. Barbosa MA, E-MRS Monograph, vol 1, 1991, pag 111-117.
- [41] - Royer P, Amrah Bouali S, French M and Rey C, nucleation of calcium phosphate salts onto biomaterial surfaces, Toulouse, France.

- [42] - Kangasniemi I, De Groot K, Wolke J and Andersson Z, The stability of hydroxyapatite in an optimised bioactive glass matrix at sintering temperatures, *J. Mat. Sci.:Mat. in Med.*, vol 2, 1991, pag 133-137.
- [43] - Kangasniemi JMO, DeGroot K and Becht JGM, Preparation of dense hydroxyapatite or rhenanite containing bioactive glass composites, *J. Mat. Sci.:Mat. in Med.*, vol 26, 1992, pag 663-674.
- [44] - Santos JD, Silva PL, Knowels JC, Talal S and Monteiro FJ, Reinforcement of hydroxyapatite by adding  $P_2O_5$ -CaO glasses with  $Na_2O$ ,  $K_2O$  and  $MgO$ , *J. Mat. Sci.:Mat. in Med.*, vol 7, 1996, pag 187-189.
- [45] - Jha LJ, Santos JD and Knowels JC, Characterisation of apatite layer formation on  $P_2O_5$ -CaO,  $P_2O_5$ -CaO- $Na_2O$  and  $P_2O_5$ -CaO- $Na_2O$ - $Al_2O_3$  glass hydroxyapatite composites, *J. Biom. Mat. Res.*, vol 31, 1996, pag 481-486.
- [46] - Afonso A, Santos JD, Vasconcelos M, Branco R and Cavaleiro J, granules of osteoapatite and glass reinforced hydroxyapatite implanted in rabbit tibiae, *J. Mat. Sci.:Mat. in Med.*, vol 7, 1996, pag 507-510.
- [47] - McMillan PW, *Glass Ceramics*, Academic Press, 1979.
- [48] - Nakamura T, Yamumuro T, Higashi S, Kokubo T, A new glass ceramic for bone replacement: Evaluation of its bonding to the tissue, *J. Biom. Mat. Res.*, vol 19, 1985, pag 685.
- [49] - Yamumuro T, Hench LL and Wilson J, *Handbook on bioactive ceramics*, vol I, *Bioactive glasses and glass ceramics* vol II, Calcium phosphate ceramics, CRC Press, 1990.
- [50] - Park JB and Laker RS, *Biomaterials: An introduction*, Plenum Press, 1992, pag 127.
- [51] - Gross V and Strunz V, The interface of various glasses and glass ceramics with the bony implantation bed, *J. Biom. Mat. Res.*, vol 19, 1985, pag 251.
- [52] - Gross V, Kinne R, Schmitz HJ and Strunz V, The response of bone to surface active glass and glass-ceramics, *CRV Crit. Biocompatibility*, Vol 4.

- [53] - Metsger SD, Driskell TD and Paulsrud JR, Tricalcium Phosphate ceramics-a resorbable bone implants. Review and current status, J. Am. Dent. Assoc., vol 105(6), 1982, pag 1035-1038.
- [54] - Konig K, Haas M and Bratschko RO, The use of tricalcium phosphate ceramic and hydroxyapatite in the therapy of advanced periodontal disease, FDI, Buenos Aires , vol 87.
- [55] - Bajpai PK, Biodegradable scaffolds in orthopaedic, oral and maxillofacial surgery, Biomaterials in reconstructive surgery, pag 312-328.
- [56] - Lemos JE, Bajpai PK, Patka P, Significance of the porosity and physical chemistry of calcium phosphate ceramics for orthopaedic uses, Bioceramics , Academy of Sciences, 4988, pag 190-197.
- [57] - Morris LM, Bajpai PK, Development of resorbable tricalcium phosphate (TCP) antibiotic composite, Mat. Res. Soc. Symp., 1989, pag 110-293.
- [58] - Sartoris DJ, Gershuni DH and Akson WH (1986), Preliminary report of radiographic evaluation, Radiology, 1986, pag, 133.
- [59] - Woldford LM, Wardrop RW and Hartog JM, Coralline porous hydroxyapatite as a bone craft substitute in orthognathic surgery, J. Oral Maxillofac surg. Vol. 45, 1987, pag.1034.
- [60] - Guillemain G, Meurrier A and Dallant P, Comparason of coral resorption and bone apposition with two natural corals of different porosities, J. Biom. Mat. Res., vol 23, pag 765.
- [61] - Deville STC and Wolher F, *Annalen der Chemie und pharmacie*, 1857, pag 104-256.
- [62] - Weiss L and Engelhardt T, *Z. Anorg. Chem.*, pag 38.
- [63] - Hardie D and Jack KH, *Nature*, 1957, pag 180-332.
- [64] - Thompson DS and Pratt PL, The structure of silicon nitride, *Sci. Ceramics*, vol 3, 1967, pag 33-51.
- [65] - Wotting G and Hausner H, Influence of powder properties and processing parameters on the sintering of silicon nitride, *Progress in nitrogen ceramics*, 1983, pag. 211-218.
- [66] - Yamada T, Kanetsuki K, Fueda T and Takahashi Y, Effect of powder characteristics on sintering behaviour of silicon nitride, *Key engineering materials*, vol 89-91, pag 177-180.

- [67] - Kuang S, Hoffmann MJ, Lucas Hland Petzow G, Experimental study and thermodynamic calculation of the  $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system, Key engineering materials, vol 89-91, pag 399-404.
- [68] - Hampshire S, The role of additives in the pressureless sintering of nitrogen ceramics for engine applications, Met. Forum. vol 7(3), 1984, pag 162-170.
- [69] - Sorrel CC, Silicon nitride and related nitrogen ceramics: I- phases equilibrium and properties of reaction bonded and hot pressed M-Si-O-N systems, Journal of the Australian Ceram. Soc., vol 18(2), pag 22-33.
- [70] - Giachillo A and Papper P, Post sintering of reaction bonding silicon nitride, Energy and Ceramics, Elsevier, 1980, pag 620-631.
- [71] - Mangalles JA, Tennenhouse densification of reaction bonded silicon nitride, Am. Ceram. Soc. Bull., vol 59, 1980, pag 1216-1218.
- [72] - Moulson AJ, Review: Reaction bonded silicon nitride: Its formation and properties, J. Mat.Sci., vol 14, 1979, pag 1670.
- [73] - Ashkin A, Formation of silicon nitride based materials by nitridation and sintering, Doutoral Thesis, 1995.
- [74] - Dolgleish BJ and Pratt PL, The microstructure of reaction bonded silicon nitride, Proc, Brith. Ceram.Soc., vol 22, 1973, pag 323-326.
- [75] - Jennings HM, Review on reactions between silicon and nitrogen, J. Mat. Sci., vol 18, 1983, pag 951-967.
- [76] - Atkinson A, Moulson AJ and Roberts EW, J.Am. Ceram.Soc., vol 59, 1976, pag. 285.
- [77] - Moulson AJ, 1979, J. Mat. Sci., vol 13, pag 22-79.
- [78] - Bowen LJ, Weston RJ, Corruthers TG and Brook RJ, Hot pressing and the  $\alpha \rightarrow \beta$  phase transformation in silicon nitride, J. Mat. Sci., vol 13, 1978, pag. 341-350.
- [79] - Sajgalik P and Galusek D,  $\alpha \rightarrow \beta$  phase transformation of silicon nitride homogeneous and heterogeneous nucleation, J. Mat. Sci. Letters, vol 12, 1993, pag 1937-1939.

- [80] - Lee DD, Keng SJL, Petzou G and Yoon DN, Effect of  $\alpha$  to  $\beta$  phase transition on the sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics, J. Am. Ceram. Soc., vol 73(3), 1990, pag 767-769.
- [81] - Hirao K, Tsuge A, Brito ME and Kansaki S, Preparation of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  single crystal particles, Key engineering materials, Vol 89-91, pag 1014-1025.
- [82] - Moser WR, Briere DS and Correia R, Kinetics of iron promoted silicon nitridation, J. Mat. Res., vol 1, 1986, pag 797-802.
- [83] - Ziegler G, Heinrich J and Wotting G, Review: relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction bonded silicon nitride, J. Mat. Sci. vol 22, 1987, pag 3041-3086.
- [84] - Engineering materials Handbook, Ceramics and Glasses, ASM international, Vol 4, 1995, pag 812-820.
- [85] - Feltz A, Amorphous Inorganic materials and glasses, VCH, 1993.
- [86] - Oberlies F, Phase separation in glass, Naturwissenschaften, vol 43(10), 1956, pag 224
- [87] - Vogel W, Structure and Crystallisation of glasses, Pergamon Press, 1971.
- [88] - Elmer TH, Sintering of porous glass, Am. Ceram. Soc. Bull., vol 42(4), 1983, pag 513-516.
- [89] - Jones GO, Glass, Wiley, New York, 1956.
- [90] - Vogel W, Chemistry of Glass, The American Ceramic Society, 1985.
- [91] -Engineering materials Handbook, Ceramics and Glasses, ASM international, Vol 4, 1995, pag 377-432.
- [92] - Zachariasen WH, J. Am. Chem. Soc., Vol 54, 1932, pag 3841.
- [93] - Warren BE and Bischof J, J. Am. Ceram. Soc., vol 17, 1938, pag 259-287.
- [94] - Hlavác J, The technology of glass and ceramics: An introduction, vol 4, 1983, pag 55-225.
- [95] - DeGroot K, Bioceramics of calcium Phosphate, CRC Press, 1983,pag 1-32.

- [96] - Hench LL, Bioactive ceramics: Theory and clinical applications, *Bioceramics*, vol 7, 1994, pag 3-14.
- [97] - Hench LL and Paschall HA, Direct chemical bond of Bioactive glass-ceramic material to bone and muscle, *Biomed. Mater. Res. Symp.*, vol 4, 1973, pag 27-45.
- [98] - Fujichiro Y, Hench LL, Oonishi H, Quantitative Rates of in vivo bone generation for Bioglass® and hydroxyapatite particles as bone graft substitute, *J. Mat. Sci.: Mat. in Med.*, vol8, 1997, pag 649-652.
- [99] - Kokubo T and Sakka S, Chemical reaction of bioactive glass and glass-ceramics with a simulated body fluid, *J. Mat. Sci.: Mat. in Med.*, vol 3, 1992, pag 79-83.
- [100] - Neo M, Nakamura T and Kokubo T, A comparative study of ultrastructures of the interfaces between four kinds of surface-active ceramic and bone, *J. Biom. Mat. Res.*, vol 26, 1992, pag 1419-1432.
- [101] - Neo M and Kokubo T, Differences in ceramic-bone interface between surface active ceramics and resorbable ceramics: A study by scanning and transmission electron microscopy, *J. Biom. Mat. Res.*, vol 26, 1992, pag 255-267.
- [102] - Kokubo T, Apatite formation on surface of ceramics, metals and polymers in body environment, *Acta Materials*, Vol 46(7), 1998, pag 2519-2527.
- [103] - Ohtsuki C, kushitani H and Kokubo T, Apatite formation on the surface of Ceravital-type glass ceramic in the body, *J. Biom. Mat. Res*, vol 25, 1991, pag 1363-1370.
- [104] - Hench LL, Andersson OH and LaTorre GP, The kinetics of bioactive ceramics PartIII: Surface reactions for bioactive glasses compared with an inactive glass, *Bioceramics*, Vol 4, 1991, pag.153 a 162.
- [105] - Ohtsuki C and Kokubo T, Mechanism of apatite formation on  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  glasses in a simulated body fluid, *J. Non-crystalline solids*, vol 143, 1992 pag 84-92.
- [106] - Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ and Lemons JE, *Biomaterials Science: An introduction to materials in medicine*, 1996, Academic Press, 1996, pag 52-147.

- [107] - Hench LL, Spilman DB and Bolletti DR, Fluoride bioglasses, Biological and biomechanical performance of biomaterials edited by P. Christel, A. Meunier and A. J. C. Lee, Elsevier Science Publishers B. V., 1986, pag 89-104.
- [108] - Hench LL, Bioactive ceramics, Bioceramics: Materials characteristics versus in vivo behaviour, Ann. New York Academic Science, vol 523, 1988, pag 54.
- [109] - Hench LL, Cementless fixation, Biomaterials and clinical applications, Ed. Elsevier, 1987, pag 23.
- [110] - Nihara K, Morena R and Hasselman DPH, J. Mat. Sci. Let. Vol 1, 1986, 13.
- [111] - Anstis GR, Chantkul P, Lawn BR and Marshall DB, J. Am. Ceram. Soc., vol 64, 1981, pag 533.
- [112] - Evans AG, Fracture toughness: The role of indentation techniques, Fracture mechanics applied to brittle materials, ASTM STP 678, S. W. Freiman, Ed., American Society for testing and Materials, 1979, pag 112-135.
- [113] - Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio for advanced ceramics by impulse excitation vibration, ASTM committee C-28, 1995.
- [114] - Schubert H, Deuerlein J and Lange H, The effect of powder modification on sinterability, microstructure and properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Key engineering materials, vol 89-91, 1994, pag 141-146.
- [115] - Sarin VK, On the  $\alpha$  to  $\beta$  phase transformation in silicon nitride, Mat. Sci. and Engineering, A105-A106, 1988, pag. 151-159.
- [116] - Bowen LJ and Brook Rj, Hot-pressing and  $\alpha$ - $\beta$  phase transformation in silicon nitride, J. Mat. Sci., vol 13, 1978, pag 341-350.
- [117] - Filho OP, LaTorre GP and Hengh LL, Effect of crystallisation on apatite layer formation of bioactive glass 45S5, J. Biom. Mat. Res, vol 30(4), 1996, pag 509-514.
- [118] - Silva RF, Cinética de sinterização e desgaste de pastilhas de corte do sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{CeO}_2$ - $\text{AlN}$ , Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 1994.

- [119] - Lange F, Fabrication and properties of dense polyphase silicon nitride, J: Am. Ceram. Soc. Bull., Vol 62(12), 1983, pag. 1369-1374.
- [120] - Piekarczyk J and Bialoskóski J, Elastic properties, hardness and indentation fracture toughness of  $\beta$ -Sialons, Key engineering, vol 89-91, 1994, pag 541-546.
- [121] - Dresster W and Petzow G, Correlation among powder characteristics, microstructure development and fracture toughness of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , key engineering materials, Vol 89-91, 1994, pag 165-170.
- [122] - Mizuno M and Okuda H, VAMAS Round Robin on Fracture Toughness of Silicon Nitride, J. Am. Ceram. Soc. Vol 78(7), 1995, pag 1793-1801.
- [123] - Arato P, The effect of interparticle contacts on the mechanical properties, Key engineering materials, vol 89-91, 1994, pag 529-534.
- [124] - Mechanical properties of some  $\text{Si}_3\text{N}_4$  automobile gas turbine rotor ceramics, Key engineering materials, vol 89-91, 1994, pag 535-540.
- [125] - Toshiro K and Nakajima K, Preparation of zirconia-toughness bioactive glass ceramics, J. Mat. Sci., vol 23, 1988, pag 2255-2258.
- [126] - Wolf WD, Kaushik JV and Lorraine FF, Mechanical properties and failure analysis of alumina glass dental composites, J. Am. Ceram. Soc., vol 79(7), 1996, pag 1769-1776.
- [127] - Anderson OH and Kangasniemi, Calcium phosphate formation at the surface of bioactive glasses *in vitro*, J. Biom. Mat. Res., vol 25, 1991, pag 1019-1030
- [128] - Landis WJ and Martin JR, J. Vac. Sci. Technol. Vol A2, 1984, pag 1108.
- [129] - Santos JD, Jha LJ and Monteiro FJ, *In vitro* calcium phosphate formation on  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  glass reinforced hydroxyapatite composite: A study by XPS analysis, J. Mat. Sci.: Mat. in Med, vol7, 1996, pag 181-185.
- [130] - Kokubo T, Ito S, Sakka S, Formation of a High-Strength Bioactive Glass-Ceramic for Prosthetic Application, J. Mater. Sci., vol 20, 1985, pag 2001-2004.



## **Apêndice A**

Ciclos térmicos e densidades obtidas para compósitos  
não abordados ao longo do trabalho.

Tabela 1 - Amostras produzidos por sinterização sem pressão aplicada.

Tabela 2 - Amostras produzidos por PUQ.

Tabela 1

| Amostras | Ciclo térmico    |            | Densidade | Densidade relativa |
|----------|------------------|------------|-----------|--------------------|
|          | Temperatura (°C) | Tempo(min) |           |                    |
| 55-1     | 1300             | 60         | -         | -                  |
| 64-1     | 1300             | 60         | -         | -                  |
| 73-1     | 1400             | 60         | 2,03      | 66                 |
| 73-2     | 1500             | 60         | 1,90      | 64                 |
| 73-3     | 1600             | 60         | 1,87      | 63                 |
| 73-4     | 1700             | 60         | 1,90      | 64                 |
| 73-5     | 1400             | 300        | 2,08      | 68                 |
| 73-6     | 1400             | 600        | 2,08      | 68                 |
| 73-7     | 1600             | 60         | 2,23      | 73                 |
| 73-8     | 1700             | 60         | 2.21      | 72                 |
| 73-9     | -                | -          | -         | -                  |
| 73-10    | 1400             | 240        | 2,21      | 72                 |
| 73-11    | 1300             | 240        | 2,07      | 69                 |
| 72-1     | 1600             | 240        | 2,24      | 72                 |
| 82-1     | 1600             | 60         | 2,33      | 75                 |
| 82-2     | 1700             | 60         | 2,34      | 76                 |
| 82-3     | 1600             | 240        | 2,41      | 78                 |
| 82-4     | 1400             | 240        | 2,07      | 67                 |
| 82-5     | 1700             | 240        | 2,20      | 71                 |
| 91-1     | -                | -          | -         | -                  |
| 91-2     | 1600             | 60         | 2,18      | 70                 |
| 91-3     | 1700             | 60         | 2,26      | 72                 |
| 91-4     | 1700             | 240        | 2,33      | 74                 |

Tabela 2

| Amostras | Ciclo térmico    |             | Densidade | Densidade relativa | Pressão (MPa) |
|----------|------------------|-------------|-----------|--------------------|---------------|
|          | Temperatura (°C) | Tempo(min ) |           |                    |               |
| 73-12    | 1400             | 180         | 2,87      | 90                 | 30            |
| 73-13    | 1500             | 180         | 2,73      | 90                 | 30            |
| 73-14    | 1300             | 90          | 2,67      | 88                 | 30            |
| 73-15    | -                | -           | -         | -                  | 30            |
| 73-16    | 1400             | 180         | 2,87      | 90                 | 30            |
| 73-17    | 1380             | 90          | 2,75      | 90                 | 30            |
| 73-18    | 1350             | 90          | 2,73      | 90                 | 30            |
| 82-6     | 1300             | 60          | 2,55      | 83                 | 30            |
| 82-7     | 1400             | 180         | 2,92      | 96                 | 30            |
| 82-8     | -                | -           | -         | -                  | 30            |
| 82-9     | 1400             | 180         | 3,05      | 98                 | 30            |
| 82-10    | 1400             | 180         | 3,05      | 98                 | 30            |
| 82-11    | 1400             | 180         | 3,05      | 98                 | 30            |
| 82-12    | -                | -           | -         | -                  | 30            |
| 82-13    | 1400             | 90          | 2,79      | 90                 | 30            |

## **Apêndice B**

Propriedades mecânicas

Propriedades mecânicas referentes a amostras produzidas, sem que se tenha prosseguido com ensaios de bioatividade.

| Composito | E (GPa) | HV (GPa) | K <sub>IC</sub> (MPa.m <sup>1/2</sup> ) |         |         |
|-----------|---------|----------|-----------------------------------------|---------|---------|
|           |         |          | Eq. 3.4                                 | Eq. 3.5 | Eq. 3.6 |
| 73-12     | 180     | 9,9      | 2,1                                     | 3,5     | 3,0     |
| 73-14     | 180     | 5,3      | 3,2                                     | 3,4     | 3,6     |
| 73-17     | 180     | 5,6      | 1,9                                     | 2,7     | 2,3     |
| 73-18     | 180     | 5,4      | 1,9                                     | 2,7     | 2,3     |
| 82-7      | 200     | 10,5     | 3,4                                     | 4,5     | 4,7     |
| 82-9      | 200     | 11,5     | 2,8                                     | 4,3     | 4,1     |
| 82-10     | 200     | 11,6     | 2,9                                     | 4,4     | 4,3     |
| 82-11     | 200     | 11,8     | 2,7                                     | 4,3     | 3,9     |
| 82-13     | 200     | 8,6      | 1,9                                     | 3,1     | 2,5     |

## **Apêndice C**

New Silicon Nitride - Bioglass Composites  
Part I: Sintering and Mechanical Properties

## New Silicon Nitride - Bioglass Composites

### Part I: Sintering and Mechanical Properties

S.M. Oliveira<sup>\*</sup>, R.F. Silva<sup>†</sup>, J.D. Santos<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Dep. of Metallurgical Engineering, FEUP, University of Porto, Rua dos Bragas 4099 Porto Codex Portugal

INEB - National Institute for Biomedical Engineering, Rua do Campo Alegre, 823, 4150 Porto, Portugal

<sup>†</sup> Dep. of Glass and Ceramics Engineering, University of Aveiro, 3810 Aveiro, Portugal

#### Introduction

Bioactive ceramics are known to present very low fracture toughness for most orthopaedic and dental applications. Silicon nitride has been considered as being a bionert material and its mechanical properties are well known, particularly its high strength and toughness. This study aims at preparing a novel bioactive ceramic composed of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix and a bioactive glass. Densification was studied as a function of temperature, time and additive amount. Mechanical properties of resulting materials were characterised. In the second part of this paper the bioactive characteristics of these novel bioceramics will be presented.

#### Materials and methods

A Bioglass with composition  $45\text{SiO}_2$ - $24.5\text{Na}_2\text{O}$ - $24.5\text{CaO}$ - $6\text{P}_2\text{O}_5$  in wt%, was selected to be used as sintering aid of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Composites containing 20 wt% and 30 wt% of glass powders with  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder were prepared by agatha ball milling in ethanol for 4 hours. Powders were placed inside a BN coated graphite die and densified by hot pressing (30 MPa) at  $1300^\circ\text{C}$  to  $1400^\circ\text{C}$ . Densification rate was assisted by a pressure dilatometer. After hot pressing samples were cut using a diamond saw, grinded and polished for SEM observation. Hardness was evaluated using a load of 9.8 and 294 N and crack lengths at indentation corners were measured to calculate fracture toughness.

#### Results and discussion

Samples of 30wt%-glass composite attained almost full densification at relative low temperatures ( $1300^\circ\text{C}$ ), Table I. At the onset of pressure application ( $t=0\text{min}$ ), this composition was 90% densified whereas for low glass content (20wt%) densification was only possible for 180min at higher temperature ( $1400^\circ\text{C}$ ), Fig. 1.

Samples were considered to be completely dense when linear shrinkage rate was less than  $10^{-5}\text{mm/s}$  and no porosity was observed by SEM.

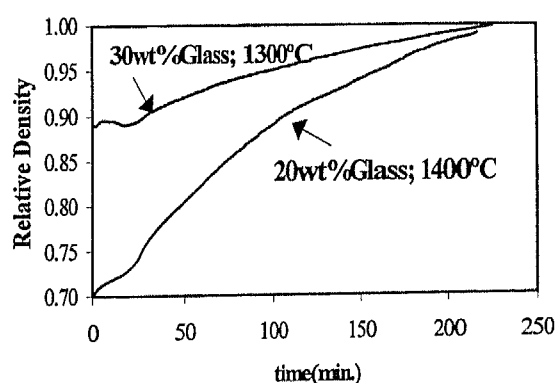


Figure 1. Densification curves of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass composites.

Table I. Relative density ( $R_p$ ) for the different samples.  $T_{sk}$  – soaking temperature,  $t$  – time,  $H$  – hardness,  $K_{IC}$  – fracture toughness.

| Glass (wt%) | $T_{sk}$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $t$ (min) | $R_p$ (%) | $H$ (GPa) | $K_{IC}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) |
|-------------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|----------------------------------------------|
| 20          | 1400                          | 90        | 93        | 8.4       | 3.0                                          |
| 20          | 1400                          | 180       | 100       | 10.5      | 4.7                                          |
| 30          | 1300                          | 180       | 98        | 5.3       | 3.7                                          |
| 30          | 1350                          | 180       | 100       | 5.6       | 2.8                                          |

The mechanical properties of these materials are closely related to the final density and to the content of glass, Table I.

The  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Bioglass composites showed a significant increasing of fracture toughness comparing to conventional bioceramics.

## Apêndice D

New Silicon Nitride - Bioglass Composites  
Part II: *In vitro* bioactivity Testing



## New Silicon Nitride - Bioglass Composites

### Part II: *In vitro* bioactivity Testing

S.M. Oliveira<sup>\*</sup>, R.F. Silva<sup>†</sup>, J.D. Santos<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Dep. of Metallurgical Engineering, FEUP, University of Porto, Rua dos Bragas 4099 Porto codex Portugal

INEB - National Institute for Biomedical Engineering, Rua do Campo Alegre, 823, 4150 Porto, Portugal

<sup>†</sup>Dep. of Glass and Ceramics Engineering, University of Aveiro, 3810 Aveiro, Portugal

#### Introduction

Several attempts have been made to prepare bioactive ceramics with high mechanical strength for biomedical applications, namely glass-ceramics and reinforced hydroxyapatite. Although some improvements have been achieved, this bioactive ceramics are still limited to low load biomedical applications. In the present study, a new bioactive ceramic was developed by uniaxial hot pressing (HP), composed of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and bioglass. Bioactivity evaluation was carried out using simulated body fluid (SBF) with ionic concentration very similar to acellular human plasma. The sintering mechanism and mechanical characterisation of these bioceramic composites are described in part I.

#### Materials and methods

Silicon Nitride - Bioglass composite was densified using  $45\text{SiO}_2\text{-}24.5\text{Na}_2\text{O-}24.5\text{CaO-}6\text{P}_2\text{O}_5$  (%wt) glass as sintering additive. Composites containing 20 wt% and 30 wt% of glass with  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder were prepared by agatha ball milling in ethanol for 4 hours. Sintering was carried out inside a BN coated graphite die by HP (30 MPa) in the range of  $1300^\circ\text{C}$  to  $1400^\circ\text{C}$ . Densification rate was assisted by a pressure dilatometer. After hot pressing, samples were polished down to  $0.25\text{ }\mu\text{m}$  and then immersed in SBF solution for several time periods. Calcium and phosphorus concentrations in solution were evaluated by atomic absorption spectroscopy and colourimetric method, respectively. Duplicated samples were immersed to each test and a constant sample surface area /volume solution of 1:20 was used.

#### Results and discussion

After 7 days immersion the surface of 30wt% glass samples was already fully covered by apatite layer formation while

20wt% glass samples no indication of apatite crystals, as it may be seen in Fig 1. Ionic concentrations in Ca and P confirmed SEM observations since they rapidly decreased for 30wt% glass samples and no significant changes were detected for 20wt% glass samples (see Fig 2).

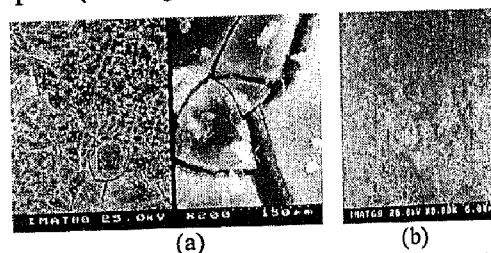


Fig. 1 After 7 days, (a) apatite formation on 30wt% glass samples but (b) no formation on 20wt% glass samples

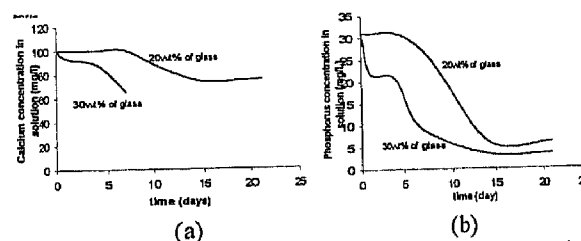


Fig. 2 - Ca (a) and P(b) concentration vs.immersion time

The mechanism of apatite formation is strongly dependent upon the relative proportion of bioglass added to  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix. The dissolution of glass from composite surface is the key factor for apatite nucleation. EDS analysis, FTIR-Raman spectroscopy, X-ray photo-electron spectroscopy (XPS) showed that this layer was a Ca-P rich layer with an apatite structure.