

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE CERÂMICAS DE FOSFATO TRICÁLCICO DOPADAS COM MAGNÉSIO

R. Borges¹, S. Ribeiro², H.N. Yoshimura³, J. Marchi¹

1 - Centro de Ciências Naturais e Humanas (CCNH), Universidade Federal do ABC (UFABC) Campus Santo André, Santo André, São Paulo, Brasil

2 - Departamento de Materiais (DEMAR), Universidade de São Paulo (USP), Campus Lorena, Lorena, São Paulo, Brasil

3 - Centro de Engenharia e Ciências Sociais Aplicadas (CECS), Universidade Federal do ABC (UFABC), Campus Santo André, Santo André, São Paulo, Brasil

juliana.marchi@ufabc.edu.br;

RESUMO

Neste trabalho, foram estudadas as propriedades mecânicas de cerâmicas de fosfato tricálcico dopado com íon de magnésio, um potencial biocerâmica para aplicações em reparação óssea. Corpos de prova cerâmicos de β -TCP puros e com 2,25% mol de íon de Mg foram sintetizados pelo método de neutralização via úmida, secos em liofilizador, calcinados (800 °C/1h), conformados por prensagem uniaxial e sinterizados a 1200°C/1h. Foram avaliadas as resistências à flexão e à compressão, tenacidade à fratura e módulo de Young. As superfícies de fratura e sua homogeneidade após o ensaio de tenacidade foram avaliadas por microscopia. Foi verificado que a adição do íon de Mg na estrutura do β -TCP (TCP-Mg) ocasiona uma maior retração linear, responsável por gerar um maior estresse residual, diminuindo as propriedades mecânicas em relação às cerâmicas de TCP não dopadas (TCP). No entanto, esta diminuição das propriedades mecânicas não impede que estas biocerâmicas sejam utilizadas como materiais para regeneração óssea, principalmente em sítios que não exigem solicitações mecânicas elevadas.

Palavras-chave: Biomateriais, Comportamento Mecânico, Fosfato Tricálcico

INTRODUÇÃO

Cerâmicas de fosfato tricálcico (TCP), com maior ênfase na fase β -TCP, são amplamente empregadas para diferentes aplicações em próteses ósseas e dentárias, por associar seu comportamento bioabsorvível às suas propriedades biocompatíveis e ostecondutoras^{1,2,3,4,5,6}

As cerâmicas de TCP podem existir em três diferentes fases polimórficas: β -TCP, que é uma fase estável até 1120°C e tem massa específica de 3,07 g/cm³ em temperatura ambiente; α -TCP, estável entre 1120 e 1470°C, com massa específica de 2,86 g/cm³ a temperatura ambiente, α' -TCP, que é estável entre 1470 a 1750°C⁸.

Cerâmicas de β -TCP de elevada densidade são difíceis de serem obtidas devido à insuficiente densificação quando sinterizadas abaixo da temperatura de transição de fase β -TCP $\rightarrow$ α -TCP^{7,9}. Acima desta temperatura, a transformação de fase causa expansão térmica no material, durante o processo de sinterização, e pode criar microtrincas, que impedem uma maior densificação.

Tem-se relatado que a dopagem com íon de Mg (que participa na estrutura cristalina do TCP como íon substitucional a determinados sítios do Ca) aumenta a temperatura de transição β -TCP $\rightarrow$ α -TCP e possibilita maior densificação nas cerâmicas de TCP^{7,10,11,12}. Estes fatores podem favorecer a obtenção de cerâmicas mais densas e com maiores propriedades mecânicas, consequentemente¹³.

Neste trabalho, foi caracterizado o comportamento mecânico de cerâmicas de β -TCP puras e dopadas com íons de magnésio a fim de obter-se uma maior compreensão da influência deste dopante sobre estas propriedades.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foram selecionadas duas composições de estudo: β - TCP (TCP) e β -TCP dopado com 2,25% em mol de íon de Mg (TCP-Mg). A síntese de β -TCP foi realizada pelo método de neutralização. Os precursores usados foram hidróxido de cálcio (0,1M, VETEC), ácido fosfórico (85%, 0,3M, CAAL Reagentes Analíticos) e hidróxido de magnésio (CAAL Reagentes Analíticos). A quantidade de hidróxido de magnésio adicionada foi calculada para se obter 2,25% em mol de íons Mg²⁺ durante a síntese. A metodologia de síntese, caracterização dos pós e

transformação de fase foram estudadas em trabalhos anteriores^{12,14}

Os corpos de prova de β -TCP após calcinação a 800°C foram confeccionados por prensagem uniaxial (pressão de ~ 40MPa) e sinterizados à 1200°C/1h com taxa de aquecimento de 10°C/min em forno elétrico Linderber/Blue. Posteriormente, foi determinada a densidade aparente dos corpos de prova.

A avaliação da resistência à flexão em quatro pontos foi realizada com base na norma ASTM C1161-02¹⁵ com velocidade de avanço de 0,5mm/min utilizando um dispositivo de flexão totalmente articulado com distâncias entre apoios de 6 e 12mm. O ensaio à compressão foi realizado segundo a norma ASTM C 773-88¹⁶ utilizando uma taxa de carregamento de 50 kN/min. O ensaio de tenacidade à fratura, K_{Ic} , foi realizado pelo método SEVNB (*Single edge V-notched beam*), no qual os corpos de prova foram entalhados com ponta (raiz) de entalhe em “V” utilizando equipamento específico para esta finalidade e, então, submetidos ao ensaio de flexão nas mesmas condições do ensaio de resistência à flexão citado anteriormente. Estes três ensaios mecânicos foram realizados em equipamento universal de ensaio mecânico (modelo INSTRON).

A determinação do módulo de Young foi realizada segundo a norma JIS-R 1602¹⁷, utilizando o método do pulso-eco ultra-sônico^{17,18}.

A homogeneidade da superfície dos corpos de prova antes de serem submetidos aos ensaios mecânicos e a superfície de fratura dos ensaios de tenacidade foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figuras 1 apresenta os valores obtidos após ensaio de tenacidade. Observou-se que a tenacidade à fratura foi menor para a composição TCP-Mg em relação à composição TCP. Em trabalhos anteriores realizados com as mesmas composições¹⁴, foi observado, através da determinação de curvas de calorimetria diferencial de varredura, que a calcinação à temperatura de 800°C é necessária para a completa transformação $CDHA \rightarrow \beta$ -TCP¹⁴. Uma retração do corpo cerâmico de β -TCP ocorreu na temperatura de 800°C, no entanto, a dopagem com íon de magnésio diminuiu a retração linear à temperatura de 700°C; para ambas as composições houve a estabilização da retração linear em uma temperatura próxima

a 1200°C, com retração de ~25% para a composição TCP e ~45% para a composição TCP-Mg. Assim, é suposto que esta retração linear, que ocorre durante a sinterização, foi ocasionada pelo rearranjo das partículas juntamente com a diminuição da interface sólido/gás associada ao crescimento dos grãos da composição TCP-Mg; este processo de densificação pode gerar uma variação de força sobre a superfície das partículas gerando tensão residual; a qual parece estar relacionada à diminuição de tenacidade à fratura, por favorecer o crescimento de trincas no material.

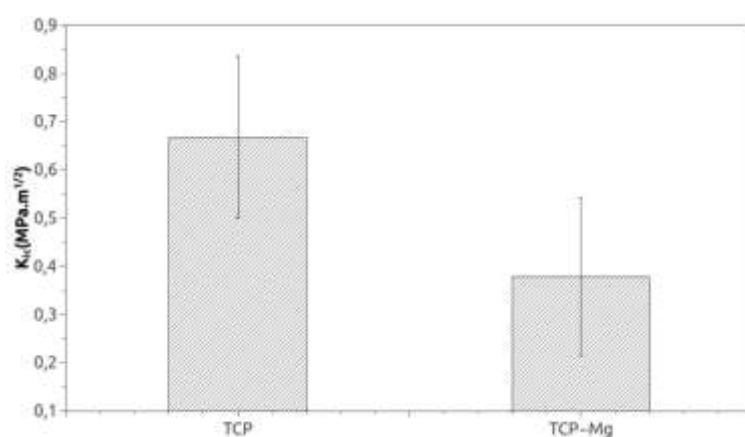


Figura 1 – Resultados de Tenacidade à Fratura das composições TCP e TCP-Mg

A partir dos resultados obtidos de densidade aparente (Figura 2) foi possível verificar que, apesar desta retração linear na composição TCP-Mg, não houve uma variação significativa da densidade quando comparado com a composição TCP.

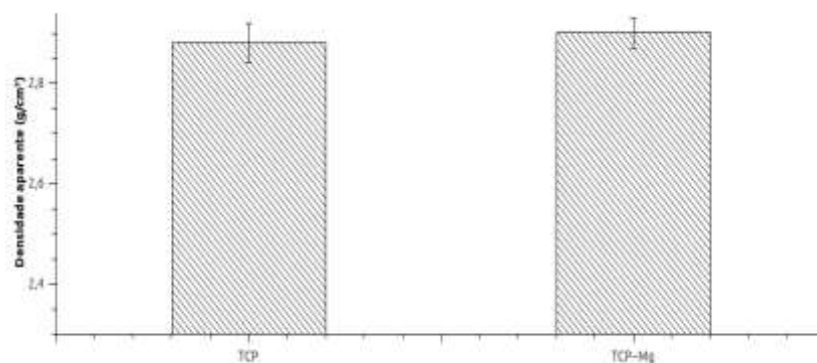


Figura 2 – Valores de Densidade Aparente determinados para as composições TCP e TCP-Mg

A Figura 3 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura das amostras após o ensaio de tenacidade em diferentes aumentos. Observou-se que a propagação das trincas (Figura 3a e 3b) ocorre através do mecanismo de deflexão de trinca, tipicamente favorecido em cerâmicas policristalinas. Este mecanismo eleva os valores de tenacidade à fratura destas cerâmicas devido à mudança do plano da trinca em relação à direção do carregamento e ao maior comprimento da trinca, que cresce preferencialmente pelos contornos de grão. Com um maior comprimento de trinca, é necessária uma maior energia aplicada (trabalho realizado pela força externa aplicada sobre o corpo de prova) para a ruptura das ligações químicas e formação das superfícies de fratura. É possível observar a presença de grandes poros na composição TCP-Mg (Figura 3b), supostamente associados à liberação gasosa de resíduos da síntese, ocasionados durante o processo de calcinação. A formação destes poros no material diminui a resistência à propagação da trinca e favorece a extensão da trinca, diminuindo a tenacidade à fratura. Nas superfícies de fratura de ambos os materiais também é possível observar a presença de microtrincas causadas pelas tensões residuais geradas durante a sinterização ou pela ramificação da trinca principal.

Em maior aumento (Figura 3c e 3d), observou-se a presença de poros na superfície de fratura, com tamanhos menores que 3 μm . Estes poros podem estar associados à liberação de gases durante a calcinação e ao processo de crescimento

dos grãos durante a sinterização. A difícil eliminação destes poros pode estar associada a dois fatores: área poros oclusos no interior dos grãos, devido a lenta cinética de difusão das lacunas ou dos gases no interior do grão até o contorno de grão, onde a cinética de difusão é maior e favorece a eliminação dos mesmos; ou presença de poros nos contornos de grão, os quais não foram eliminados por razões cinéticas. É possível observar a propagação de microtrincas favorecida por estes poros (Figura 3d), este fator corrobora para a diminuição a tenacidade à fratura da composição TCP-Mg.

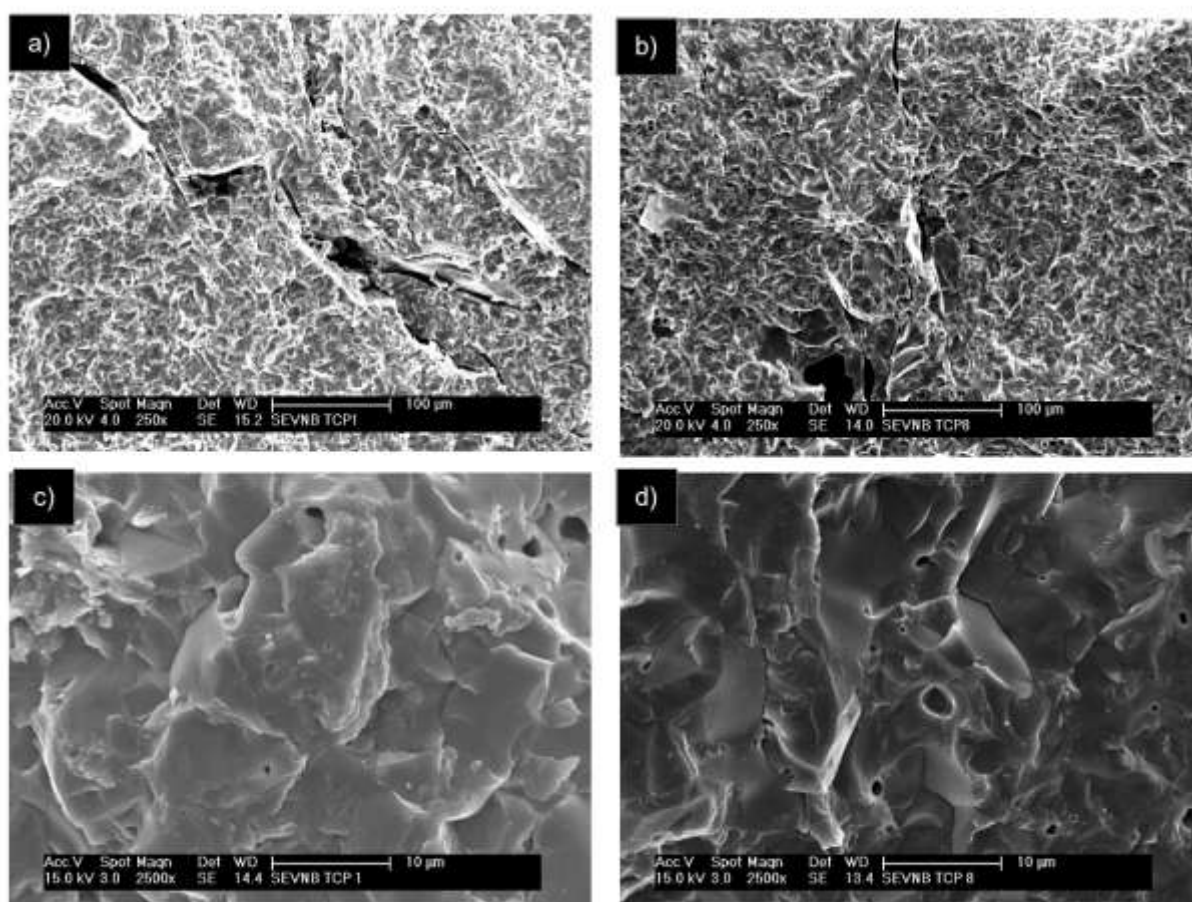


Figura 3: Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura: (a) e (c): composição TCP; (b) e (d): composição TCP-Mg

Os resultados de módulo de Young (Figura 4) indicam que a adição de íon de magnésio no TCP também diminui rigidez. Era esperado que o menor raio iônico do magnésio ($0,66\text{\AA}$) em relação ao raio iônico do cálcio ($0,99\text{\AA}$) aumentasse os valores de módulo de elasticidade após a dopagem de magnésio no TCP, pois a substituição iônica do Ca pelo Mg em determinados sítios conferiria uma menor distância do raio interatômico entre o magnésio e os átomos coordenados a ele, aumentando a energia de ligação química¹³. Este mecanismo permitiria que um maior trabalho pudesse ser aplicado sobre o material e uma maior quantidade de energia pudesse ser armazenada nas ligações químicas, na forma de energia elástica no material. No entanto, acredita-se que a maior retração linear da composição TCP-Mg seja responsável pela formação de tensão residual e defeitos (microtrincas). Isto porque a superfície dos defeitos são áreas de maior energia, que contribui para o aumento da energia interna do material, devido às ligações químicas rompidas ou rearranjo irregular dos átomos e das ligações químicas. Estes defeitos, portanto, competem diretamente com a transformação de trabalho em energia interna no material, diminuindo os valores de módulo de Young.

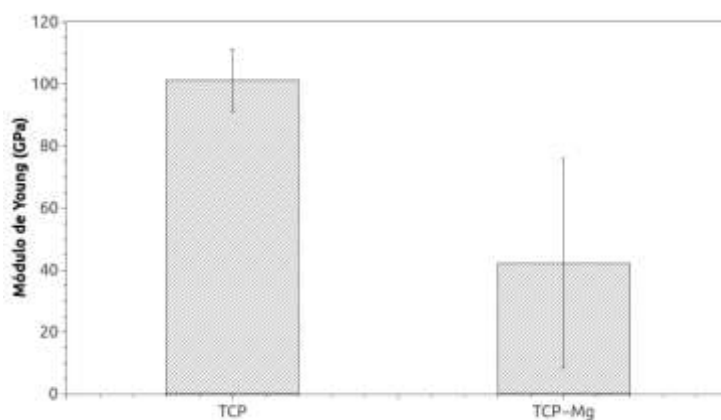


Figura 4: Resultados da determinação do Módulo de Young das composições TCP e TCP-Mg

A partir dos valores determinado de tenacidade à fratura, K_{IC} , e módulo de Young, E , e considerando o coeficiente de Poisson, ν , de 0,25, calculou-se a energia de superfície de fratura, γ_f , por meio da Equação 1 para o estado plano de

deformação¹⁹:

$$K_{Ic} = \sqrt{2E\gamma_f / (1-\nu^2)} \quad \text{Eq. 1}$$

Os valores de γ_f para as composições TCP e TCP-Mg foram, respectivamente, de 2 e 1,65 J/m².

Os resultados dos ensaios de resistências à flexão e à compressão estão apresentados na Figura 5a e 5b, respectivamente. Nota-se que não há diferenças estatísticas entre os resultados das composições TCP e TCP-Mg para ambas as resistências. Uma vez que em ambos os ensaios, a presença de defeitos é um fator crítico para a diminuição da tensão máxima suportada, infere-se que a adição de íons de magnésio, mesmo com a formação de tensão residual, não induz uma quantidade de defeitos suficientes que influencie nestas propriedades.

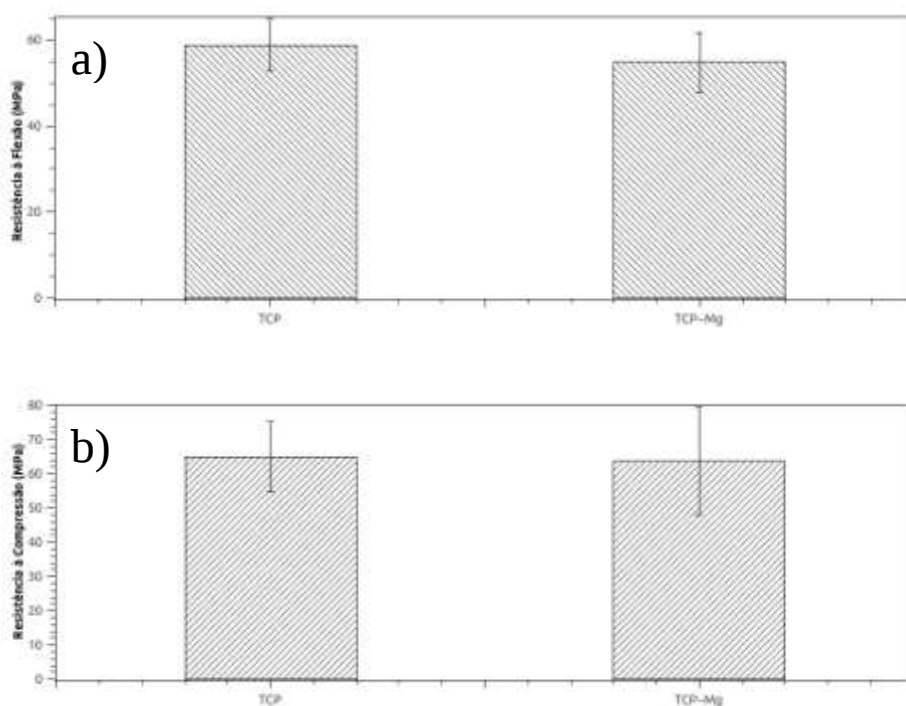


Figura 5: Valores de resistência das composições TCP e TCP-Mg: (a) resistência à flexão; (b) resistência à compressão

A partir dos valores determinados de resistência à flexão, σ_f , e tenacidade à fratura, K_{Ic} , calculou-se o tamanho de defeito crítico, a , que causou a fratura do

material, por meio do critério de fratura frágil de Griffith-Irwin (Equação 2) e considerando o valor da constante geométrica Y de 1,4, para trincas superficiais semielípticas²⁰:

$$K_{Ic} = \sigma_f Y \sqrt{a} \quad \text{Eq. 2}$$

Os valores de tamanho do defeito crítico para as composições TCP e TCP-Mg foram, respectivamente, de 68,03 e 25,60 μm . Estes resultados mostram que o tamanho das microtrincas no material TCP-Mg foi significativamente menor do que no material TCP.

CONCLUSÃO

Apesar da dopagem de Mg em cerâmicas de fosfato tricálcico ocasionar menores valores de tenacidade à fratura e módulo de elasticidade, os valores de resistência à flexão e compressão não são alterados em relação ao TCP puro, indicando que estas cerâmicas dopadas tem a mesma aplicação potencial enquanto substitutos ósseos, principalmente em sítios de solicitação mecânica não tão elevada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao aluno Erick de Lima, da faculdade de Odontologia da USP, e ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas pela ajuda e realização dos ensaios de módulo de Elasticidade; aos alunos Carlos A.V. Machado e Karen Kai, da Universidade Federal do ABC, pela realização da síntese dos pós; ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CCTM/IPEN), em especial o laboratório de Bioateriais, pela disponibilização da estrutura dos laboratórios para realização das sínteses; a Universidade Federal do ABC e ao Departamento de Materiais da Universidade de São Paulo, campus Lorena, pela disponibilização de seus laboratórios para realização dos ensaios mecânicos; e à UFABC, FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Peters,F.; Reif,D. Functional Material for Bone Regeneration. Mat-wiss u Werkstofftech, v.35, n.4, p.203-207,2004.
- 2 - Kondo, N. Et al. Bone Formation and resorption of highly purified beta-tricalcium phosphate in the rat femoral condyle. Biomaterials, v.26, p.5600, 2005.
- 3 - Koepp, H.E. Bioconmpatibility abd Osseointegration of beta-TCP: Histomophological and Biomechanical Studies in a Weight-Bearing Sheep Model. J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater. v.70, p.209-217, 2004.
- 4 - Matsushita, N.et al. A new bone-inducing biodegradable porous beta-tricalcium phosphate. Biomed. Mater. Res. Part A, v.70, p.450-458, 2004.
- 5 - Miranda, P.; Saiz,E.; Gryn, K.; Tomsia, A.P. Sintering and robocasting of beta-tricalcium phosphate scaffolds for orthopeadic applications. Acta Biomater. v.2, n.4, p.457-466, 2006.
- 6 - Kumta, P.N.; Sfeir, C.; Lee,D.H.; Olton, D.; Choi, D. Nanostructured calcium phosphate for biomedical applications: novel synthesis and characterization. Acta Biomater. v.1, n.1, p.65-83, 2005.
- 7 - Famery, R.; Richard, N.; Boch, P. Preparation of alpha and beta-tricalcium phosphate ceramics, with and without magnesium addition. Ceram. Int. v.20, n.5, p.327-336, 1994.
- 8 - Descamps, M.; Hornez, J.C.; Leriche, A. Effects of the power stoichiometry on the sintering of beta-tricalcium phosphate. J. Eur. Ceram. Soc. v.27, n.6, p.2401-2406 2007.
- 9 - Itatani, K.; Takahashi, M.; Howell, F.S.; Aizawa, M. Effect of metal-oxide addition on the sintering of beta-tricalcium orthophosphate. J. Mater. Sci. Mater. Med. v.13, p.707-713 2002.

- 10 - Enderle, R.; Götz-Neunhoeffler, F.; Göbbels, M.; Müller, F.A.; Greil, P. Influence of magnesium doping on the phase transformation temperature of beta-TCP ceramics examined by Rietveld refinement. *Biomaterials*, v.26, p.3379-3384, 2005.
- 11 - Wolff, D.M.B.; Ramalho, E.G.; Acchar, W. Phase transition behaviour of tricalcium phosphate (TCP) doped with MgO and TiO₂ as additives. *Mater. Sci. Forum*, v.530-531, p.581-586, 2006.
- 12 - Marchi, J.; Dantas, A.C.S.; Greil, P.; Bressiani, J.C.; Bressiani, A.H.A.; Muller, F.A. Influence of Mg-substitution on the physicochemical properties of calcium phosphate powders. *Mater. Res. Bull.* v.42, n.5, p.1040-1050, 2007.
- 13 - Wachtman, J.B.; Cannon, W.R.; Matthewson, M.J. *Mechanical Properties of Ceramics*. New-York, Wiley, 2010.
- 14 - Kai, K.C.; Machado, C.A.V.A.; Genova, L.A.; Marchi, J. *Materials Science Forum*, enviado para publicação.
- 15 - ASTM C 1161-02 "Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature"
- 16 - ASTM C 773-88 "Standard Test Method for Compressive (Crushing) Strength of Fired Whiteware Materials" – Procedimento B.
- 17 - Norma JIS-R 1602 "Testing Method for Elastic Modulus of Fine Ceramics", 1986, Método do pulso-eco ultra-sônico.
- 18 - Yoshimura, H.N.; Molisania, A.L.; Naritaa, N.E.; Cesar, P.; Goldenstein, H.; Porosity Dependence of Elastic Constants in Aluminum Nitride Ceramics. *Materials Research*, v. 10, p.127-133, 2007.
- 19 - YOSHIMURA H.N; GONZAGA C.C; CESAR P.F; MIRANDA Jr W.G. Relationship between elastic and mechanical properties of dental ceramics and their index of

brittleness. Ceramics International v.38, p.4715-4722, 2012.

21 - QUINN G.D.. Fractography of ceramics and glasses. National Institute of Standards and Technology, Washington, 2007.

MECHANICAL CHARACTERIZATION OF TRICALCIUM PHOSPHATE BASED CERAMICS DOPED WITH MAGNESIUM

ABSTRACT

In this work, the mechanical properties of tricalcium phosphate based ceramics doped with magnesium were studied, as a potential bioceramic used in bone repair. Ceramics samples of two compositions (pure β -TCP and TCP with 2,25% in mol of Mg) were prepared by wet chemical synthesis, lyophilization drying, calcination (800°C/1h), uniaxially pressing and sintered at 1200°C/1h. The flexural and compression resistance, the fracture toughness and Young's Modulus were estimated. The fracture surface and samples homogeneity after fracture toughness test were analyzes through scanning electron microscopy.

It was verified that the Mg addition in β -TCP structure (TCP-Mg) causes a higher linear shrinkage, increasing the residual stress, which thus decreases the mechanical properties when compared with pure β -TCP. However, the lower mechanical properties do not restrict these bioceramics to be used as materials for bone regeneration, mainly in applications that do not require high mechanical stress.

Key Words: Bioceramics, Tricalcium Phosphate, Mechanical Properties