Medidas de fadiga no biovidro 45S5 e na biovitrocerâmica Biossilicato

Rafaely de Fátima Perek (PIBIC/CNPq), Iolanda Cristina Justus Dechandt, Francisco Carlos Serbena (Orientador) e-mail: fserbena@uepg.br
Universidade Estadual de Ponta Grossa/ DEPARTAMENTO DE FÍSICA.

PALAVRAS-CHAVE: Biosilicato, modulo de weibull, parâmetro de fadiga.

RESUMO

O estudo da fratura de materiais de alta bioatividade cuja composição foi especialmente desenvolvida para substituir o tecido ósseo é essencial para o projeto de próteses e enxertos aplicáveis clinicamente. No entanto a cristalização dos vidros é um importante método de aumento das propriedades mecânicas de vitrocerâmica. O objetivo deste projeto é estudar o efeito de fadiga na resistência mecânica de dois importantes materiais bioativos: o vidro 45S5 e a vitrocerâmica Biosilicato. Através de vários tratamentos térmicos, foi possível obter uma fração cristalina de aproximadamente 38% e tamanho de grão aproximado de 12 μm para a vitrocerâmica biosilicato. Os parâmetros de fadiga em solução de SBF foram determinados. O biosilicato apresentou uma alta dependência na taxa de carregamento. Por outro lado, o vidro 45S5 apresentou o parâmetro de fadiga igual a 11 ± 1.

INTRODUÇÃO

O conhecimento de propriedades mecânicas de materiais com aplicações biomédicas é essencial para o desenvolvimento de próteses e enxertos ósseos seguros. O vidro 45S5 foi o primeiro biovidro utilizado como prótese óssea e foi desenvolvido por Larry Hench em 1969 (HENCH et al, 1971). Desde então, houve uma expansão muito grande nessa área, com a criação de vidros bioativos com os aditivos Ca, K, Sr, Mg entre outros (CAO; HENCH, 1995), incluindo o vitrocerâmico Biosilicato.

A caracterização destes materiais é fundamental pois é necessário a combinação de alta bioatividade e de propriedades mecânicas razoáveis. Um dos fatores limitantes do vidro e das vitrocerâmicas é a propagação da trinca em tensões abaixo da tensão crítica para a sua fratura. Esse regime é chamado de fadiga e é fortemente influenciado pelo ambiente em que a trinca está inserida tais como a água, ph, temperatura, etc.

A velocidade de propagação v da trinca durante a fadiga no estágio II é dada por:

$$v = AK^n \qquad (1)$$

onde K é a intensidade de tensão na ponta da trinca, A e n são constantes. Valores típicos de n são de 25 a 35.

Em nossos ensaios, utilizamos uma solução de fluido corpóreo simulado (solução de SBF) para simularmos as condições do corpo humano. A solução SBF conta com o mesmo ph e concentração iônica do plasma sanguíneo a fim de mimetizar as condições do tecido hospedeiro que irá receber o implante (KOKUBO; TAKADAMA, 2006). O objetivo foi a determinação do expoente n para o 45S5 e o Biosilicato.

MATERIAL E MÉTODOS

Os vidros 45S5 e Biosilicato foram preparado no Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV/UFSCar). Os pós precursores foram fundidos em cadinho de Pt em 1450°C por três vezes. O vidro 45S5 foi recozido por 2 horas a 530°C e o vidro Biosilicato por 2 horas

a 510°C e resfriados a uma taxa de 2°C/min até a temperatura ambiente.

Ensaios de calorimetria de varredura diferencial (DSC) foram realizadas utilizando um equipamento SETSYS da Setaram. As amostras foram testadas na forma de bulk, com taxa de aquecimento de 10º/min e até 1200ºC. Com base na curva de DSC, as amostras de Biosilicato sofreram um tratamento térmico de 545° C por 7 horas para nucleação e um tratamento térmico de 650° C por 3m minutos para crescimento dos cristais com tamanho final de 12 μm e com fração cristalizada de 40%. As amostras foram polidas com polimento final em solução de CeO_2.

Para o ensaio de flexão biaxial de esfera-sobre-três esferas (B3B), utilizamos uma máquina de ensaios universal da Shimadzu AGS com capacidade de carga de 5 kN. Foram realizados ensaios com velocidades de carregamento de 5, 50, 500 e 5000 μm/min em solução de SBF a temperatura ambiente até a ruptura da amostra. Foram utilizadas um total de 20 amostras para cada condição de teste. Os valores de resistência mecânica foram calculados a partir das dimensões da amostra e da carga de ruptura. Gráficos de Weibull foram construídos a partir dos valores obtidos.

O expoente de fadiga n pode ser calculado a partir dos dados obtidos nos testes de B3B utilizando a seguinte equação [BERNEJO; 2013]:

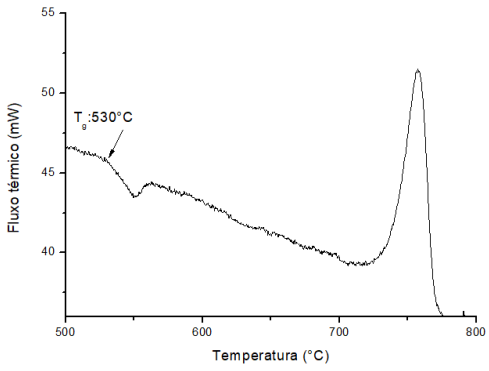
$$\log \sigma = \frac{1}{n+1} \log \frac{d\sigma}{dt} + \log D \qquad (2)$$

onde σ é a resistência mecânica, dσ/dt é a taxa de variação da tensão com o tempo no instante da ruptura e D é uma constante. Foram utilizados os valores médios de σ e $d\sigma/dt$ para cada taxa de carregamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura (1) apresentamos a curva de DSC para o vidro de Biosilicato. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada através do método de intersecção de prolongamento das retas correspondentes a transição vítrea. A T_g medida foi de 530ºC. Observa-se também um pico de cristalização com temperatura máxima em torno de 760ºC.

Figura 1: Medida de DSC do vidro de Biossilicato. A temperatura de transição vítrea está indicada.



No trabalho de Peitl et al (2012), foi encontrado um valor de T_g igual a 520°C para o vidro Biosilicato com a composição 1,5N1,5C3S+4P, a qual é a mesma utilizada neste trabalho. Para uma composição muito próxima, a 1,5N1,5C3S+6P, o valor de T_g obtido foi de 531°C. Para a composição 1,07N2C3S foi encontrado um valor de T_g igual a 576°C. Através dos dados obtidos na literatura, podemos afirmar que nossos valores de DSC são concordam com a literatura. A partir da curva de DSC, as temperaturas de nucleação e de crescimento dos cristais foram determinadas. Dezessete tratamentos térmicos de

nucleação e crescimento diferentes foram realizados no vidro biossilicato com o objetivo de obter uma microestrutura composta de cristais de 12 μm de diâmetro e fração volumétrica cristalizada aproximada de 40% para os testes de resistência mecânica.

Na figura 2 mostra a distribuição de Weibull para o vitrocerâmico Biossilicato e para o vidro 45S5 para diferentes taxas de carregamento em SBF. Para o vidro Biossilicato, os valores de módulo de Weibull ficaram entre 2,91 e 6,42. Segundo Migliore e Zanotto (1992), valores de módulo de Weibull abaixo de 4 não são recomendados para aplicações cerâmicas. As prováveis causas do baixo módulo de Weibull podem ser atribuídas ao preparo da amostra, como o polimento e a dificuldade em manter a espessura das amostras iguais. Outros valores encontrados na literatura que podem ser comparados com nossos resultados. Kumar et al (2016) encontraram um módulo de Weibull igual a 8,2, 7,8 e 6,8 para vidros sílica, aluminosilicato e borossilicato, respectivamente. No trabalho de Migliorie e Zanotto (1992),foi encontrado um valor entre 4,68 e 11,63 para um vitrocerâmico de alumina comercial.

Para o vidro 45S5, os valores de módulo de Weibull ficaram entre 7,37 e 8,15. No trabalho de Baino Fiume (2019), foi encontrado um valor de módulo de Weibull para o *Scaffolds* de vidro 45S5 igual a 6.

Na figura 3 é ilustrado o gráfico com o expoente de fadiga para os sistemas Biosilicato e 45S5.

Figura 2 - Distribuição de Weibull para (a) a vitrocerâmica Biosilicato e (b) o vidro 45S5 em solução de fluido corpóreo simulado (SBF).

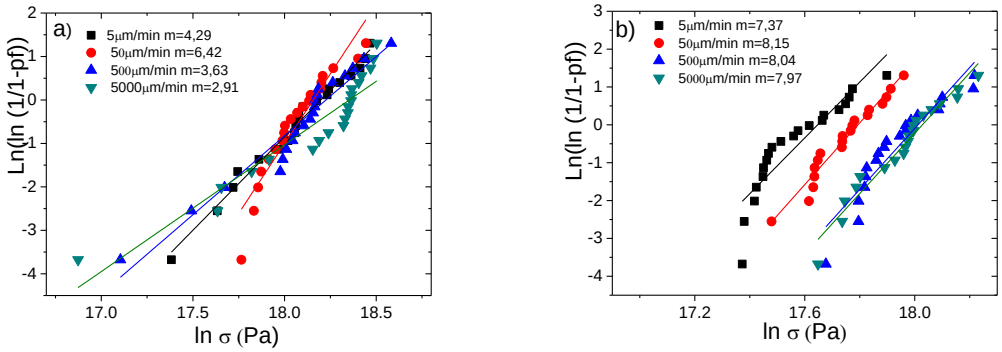
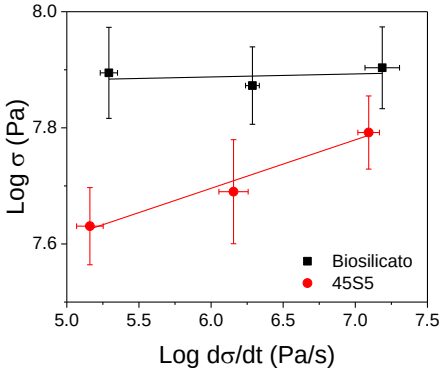


Figura 3 – Gráfico de log de σ em função de dσ/dt utilizado para determinar o parâmetro de fadiga do biosilicato e vidro 45S5.



Para ambas as composições, os dados obtidos na taxa de carregamento de 5 mm/min foram descartadas devido a alta dispersão dos dados. O expoente de fadiga calculado do vitrocerâmico Biosilicato foi n = 200 ± 600 enquanto que para o vidro 45S5, foi obtido n = 11 ± 1. No trabalho de Bermejo et al (2013), foi obtido um parâmetro de fadiga igual a 15 ± 1 para um ambiente em óleo mineral, n = 35 ± 2 em 40% de umidade relativa

e n = 31 ± 1 para testes realizados na água. No trabalho de Tandon et al (2007), foi encontrado para uma cerâmica sinterizada (LTCC) valores de parâmetro de fadiga iguais a 14,21 (em ambiente com menos de 2% de umidade relativa) e 22,38 (com 98% de umidade relativa). Em Tang e Brow (2014), o expoente n foi de 37,8 para um ambiente completamente úmido e n = 29,2 para um ambiente com 3,4% de umidade relativa.

O parâmetro de fadiga é importante pois fornece uma estimativa de duração do material em estado de tensão, especialmente em condições de alta umidade, onde as moléculas de água agem na ponta da trinca tensionada acelerando o crescimento da trinca. Segundo Bermejo e Tandon, ambientes com valores elevados de umidade levam a maiores valores de parâmetro de fadiga.

CONCLUSÃO

Os parâmetros de fadiga em solução de SBF foram determinados para a vitrocerâmica borossilicato e o vidro 45S5. O biosilicato apresentou uma alta dependência na taxa de carregamento. Por outro lado, o vidro 45S5 apresentou o parâmetro de fadiga igual a 11 ± 1.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao auxílio financeiro do CNPq e da UGF/PR e à Central de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU/UEPG) e ao Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV/UFSCAR) pela realização de medidas.

REFERÊNCIAS

BERMEJO, et al. Subcritical crack growth in Low Temperature Co-Fired Ceramics under biaxial loading**. Engineering Fracture Mechanics**, v. 100, p. 108-121, 2013.

CAO, W.; HENCH, L. Bioactive Materials, **Ceramics International**, v. 22, p. 493-507, 1995.

HENCH, L. L.; SPLINTER, R. J.; GREENLEE, T. K. Mechanisms at the interface ofceramic prosthetic materials, **Jornal of Biomedical Materials Research**, p. 117–141,1971.

KOKUBO, T; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone activity.

Biomaterials, v. 27, 2907–2915, 2006.

MIGLIORE, R. A.; ZANOTTO, D. E. Sobre a determinação dos parâmetros de Weibull. **Cerâmica**, v. 38, p.7-11, 1992.

TANDON, R. et al. Sub-Critical crack growth behavior of a low-temperature Co-Fired ceramic. Journal **of American Ceramic Society**, v. 90, p.1527-1533, 2007

TANG, Z; BROW, K. R. Environmental Fatigue of Silicate Glasses in Humid Conditions. **Journal of applied Glass Science**, v. 5, p. 287-296, 2017.

WILSON et al. Toxicology and biocompatibility of bioglasses. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 15, p. 805-817, 1981.

(http://ri.uepg.br/riuepg/bitstream/handle/123456789/901/LIVRO_ManualNormaliza%C3%A7%C3%A3o%283-ed_rev.-atual-2017%29.pdf?sequence=4). Acesso em: 29/07/19.