

## MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS BIOATIVOS DE NITRETO DE SILÍCIO

Souza, P.A.H.<sup>1</sup>; Carvalho, F.M.S.<sup>2</sup>; Genova, L.A.<sup>1</sup>; ; Guedes-Silva, C.C.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN

<sup>2</sup>Instituto de Geociências - IGC/USP

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo - SP, Brazil, 05508-000

[paloma.fatecsp@live.com](mailto:paloma.fatecsp@live.com)

### Resumo

*Nitreto de silício é uma cerâmica consagrada para aplicações estruturais, em virtude de sua alta resistência mecânica, condutividade térmica moderada, baixo coeficiente de dilatação térmica, alta dureza e relativamente alta tenacidade à fratura. Seu comportamento biológico adequado tem motivado o desenvolvimento de diversos trabalhos para viabilizar sua utilização como componentes e dispositivos médicos. Esse trabalho visa avaliar a influência do MgO em compósitos de nitreto de silício contendo SiO<sub>2</sub> e CaO. Para tanto, composições com concentrações variadas de MgO, SiO<sub>2</sub> e CaO foram moídas, prensadas e sinterizadas a 1815°C, em atmosfera controlada de N<sub>2</sub>. Após a sinterização, as amostras foram caracterizadas quanto à densidade, microestrutura e propriedades mecânicas. Os resultados obtidos mostraram que os materiais atingiram densidade de até 99 % da densidade teórica e altos valores de dureza (13 GPa), dependendo da quantidade e composição de aditivos utilizadas. Os dados de difração de raios X mostraram a formação da fase secundária CaSiO<sub>3</sub> (volastonita) e completa transformação  $\alpha \rightarrow \beta$  de nitreto de silício.*

Palavra chave: Nitreto de silício, biocerâmicas, sinterização

### INTRODUÇÃO.

O nitreto de silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) é uma cerâmica não óxida que exhibe várias propriedades que a tornam atraente para diversas aplicações ortopédicas<sup>1</sup>. Tal cerâmica pode ser produzida de forma a desenvolver uma microestrutura completamente densa, composta por grãos alongados, exibindo

uma combinação ótima de resistência ao desgaste, resistência à flexão e tenacidade à fratura<sup>2</sup>. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é biocompatível, exibe adequada visibilidade radiográfica como um material parcialmente radiotransparente<sup>3</sup>, e é capaz de diminuir a atividade bacteriana em comparação com o PEEK e o titânio<sup>4</sup>.

A primeira aplicação clínica de nitreto de silício ocorreu em 1986, na Austrália, como implante de coluna vertebral<sup>5</sup>. No entanto, mesmo diante das relevantes aplicações de nitreto de silício, é necessário considerar sua forma de fixação ao osso pré-existente, característica dos materiais bioinertes. O desenvolvimento de materiais com elevada bioatividade, que promovam ligação química direta com o osso, e com elevadas propriedades mecânicas tem sido uma busca constante desde a década de 1980<sup>6,7</sup> com o objetivo de aumentar o tempo de vida do implante final. Compósitos de nitreto de silício contendo uma fase bioativa apresentam grande potencial como biomaterial por possibilitar reduzir a instabilidade mecânica e maior interação com o tecido hospedeiro, além de diminuir as falhas mecânicas, em decorrência da maior resistência mecânica em comparação com os demais materiais cerâmicos usados clinicamente.

De um modo geral, os materiais bioativos apresentam habilidade para formar apatita sobre sua superfície. A sequência de eventos que levam a formação de apatita sobre um biovidro inclui a liberação de íons, formação e condensação de grupos silanol sobre a superfície do vidro, adsorção de íons de cálcio e fosfato para nuclear fosfato de cálcio amorfo e crescimento e cristalização da camada de fosfato de cálcio<sup>8</sup>. Como a formação de apatita é afetada por diferentes variáveis, inclusive pela composição do vidro, esse estudo visa estudar a influência de magnésio na microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos de nitreto de silício e biovidro à base de SiO<sub>2</sub> e CaO, mas livre de fósforo e de sódio.

A introdução de magnésio em compósitos de nitreto de silício e biovidro tende a gerar resultados promissores já que magnésio é um dos substitutos do cálcio em apatitas biológicas, além de estar associado à mineralização de tecidos calcificados e estimular as atividades osteoblástica e osteoclástica<sup>9,10</sup>.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

### Preparação dos corpos de prova

Para a preparação dos corpos de prova foram designadas sete composições diferentes com 80 e 90 % de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (UBE) e concentrações variadas de SiO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich), MgO (Vetec) e CaO (Merck), conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Composições estudadas

Composições	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (% em peso)	SiO <sub>2</sub> (% em peso)	CaO (% em peso)	MgO (% em peso)
SNM1	90	6	2	2
SNM2	90	6	3	1
SNM3	90	6	3,5	0,5
SNM4	90	4	3	3

As composições foram misturadas em moinho de alta energia a 400 rpm durante 4 horas, utilizando álcool isopropílico como meio líquido. Após a moagem, os pós foram secos em rotoevaporador a 90°C e, em seguida, desaglomerados.

Os pós das diferentes composições foram compactados por prensagem uniaxial (50 MPa), e isostática a frio (500 MPa) para posterior sinterização.

As amostras foram sinterizadas a 1815°C em forno de resistência de grafite (Thermal Technology), utilizando atmosfera controlada de N<sub>2</sub> e uma cama de pó de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, para minimizar a vaporização da fase líquida e a decomposição do nitreto de silício.

### Caracterização das amostras

Após a sinterização, as amostras foram caracterizadas quanto à densidade - pelo método de Arquimedes - e quanto à microestrutura - por difratometria de raios X (difratômetro de raios X Siemens D5000, radiação CuK<sub>α</sub>) e microscopia eletrônica de varredura (Hitachi microscópio TM3000). Com isso, foi possível observar a ocorrência e identificação de fases cristalinas, bem como a porosidade, distribuição das fases, forma e tamanho dos grãos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Adicionalmente, as amostras foram avaliadas quanto dureza e tenacidade à fratura - por meio do método da impressão Vickers (Durômetro Buhler VH1150).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES.

A Tabela 2 mostra os resultados de densidade relativa e porosidade aparente das amostras

sinterizadas. A partir dessa tabela, observa-se que maiores quantidades de sílica combinadas com maiores teores de MgO conduziram a elevados resultados de densificação, de até 98,92 % da densidade teórica como é o caso da amostra SNM1. Ao contrário, a amostra SNM4 obteve baixas densidades devido ao baixo teor de sílica e ao elevado teor de magnésia.

Tabela 2: Densidade relativa (%DT) e porosidade aparente (P) das amostras

Amostra	%DT	P(%)
SNM1	98,92±0,20	1,50±0,08
SNM2	94,71±0,25	2,76±0,37
SNM3	89,13±0,71	7,15±0,52
SNM4	91,85±0,17	5,13±0,08

Os difratogramas de raios X da Figura 1 mostram que houve completa transformação  $\alpha \rightarrow \beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  durante o processo de sinterização, além da cristalização de uma fase intergranular, identificada como fase  $\text{CaSiO}_3$  (volastonita), na etapa de resfriamento do tratamento térmico. A total transformação  $\alpha \rightarrow \beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  é de grande relevância no desenvolvimento microestrutural do material por promover a obtenção de componentes com elevadas propriedades mecânicas, enquanto que a presença da fase  $\text{CaSiO}_3$ , bioativa e osteocondutiva, garante características um comportamento biológico promissor ao material final<sup>11</sup>.

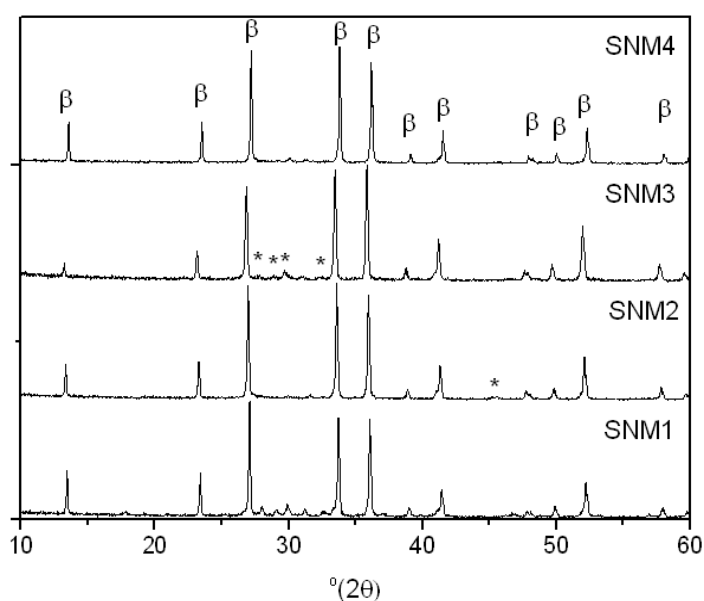


Figura 1 -Difratogramas das composições estudadas.  $\beta$  é a fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e \* é a fase  $\text{CaSiO}_3$ .

As diferentes fases das amostras sinterizadas podem ser observadas a partir das microscopias eletrônicas de varredura por elétrons retroespalhados mostradas na Figura 2. Por meio dessa figura, é possível observar os grãos alongados de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (fase escura) uniformemente dispersos em uma fase parcialmente cristalina, identificada como volastonita nos difratogramas de raios X da Figura 1 e caracterizada pelas regiões mais claras nas microestruturas.

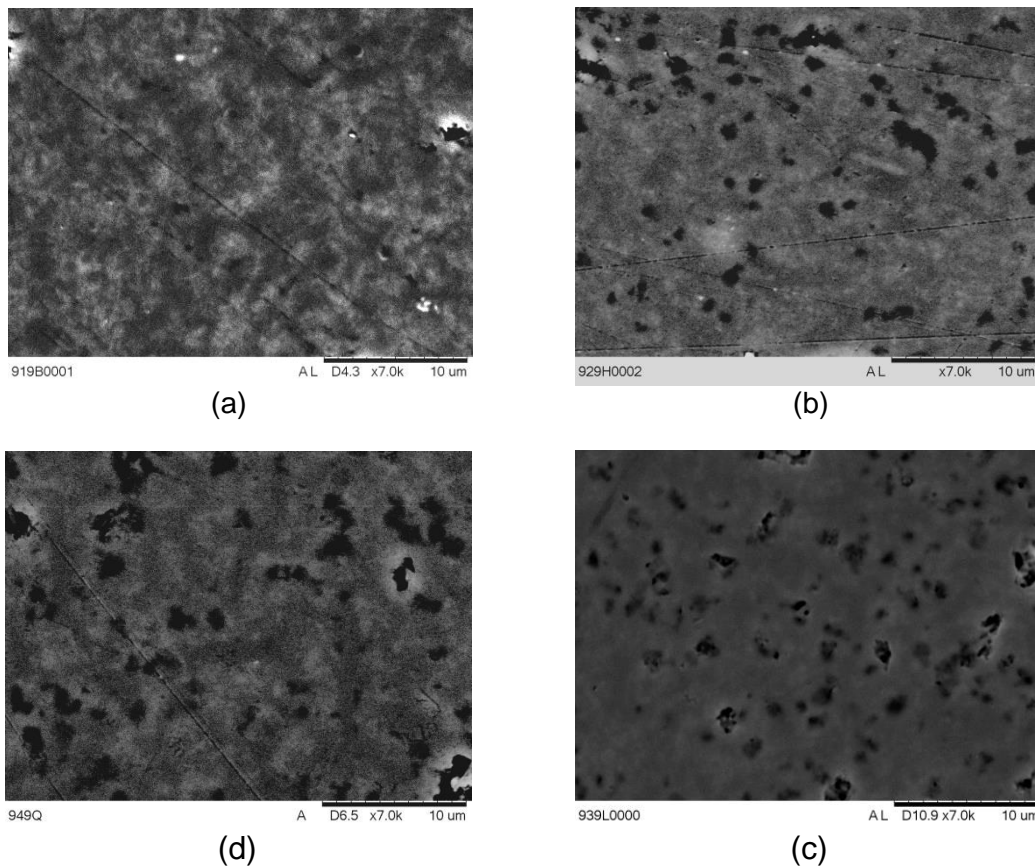


Figura 2: Micrografias eletrônicas de varredura por elétrons retroespalhados (a) SNM1 , (b) SNM2 (c) SNM3 e (d) SNM4

As características microestruturais do material, tais como porosidade, composição da fase intergranular, quantidade da fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , bem como sua forma e tamanho, exercem grande influência nos seus valores de dureza e tenacidade à fratura. A Tabela 3 exhibe as variações nos valores de dureza e tenacidade à fratura em função das composições estudadas. Os elevados valores de dureza encontrados para as composições SNM1, SNM2 e SNM4 se devem justamente à elevada concentração da fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , composição e concentração da fase secundária e altos valores de densidade. Por outro lado, a composição SNM3 resultou em um valor de dureza de apenas 8,45 GPa associado à insuficiente densificação do material, conforme indicado nos

resultados da Tabela 2.

Valores de tenacidade à fratura (Tabela 3) de até  $7,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  puderam ser atingidos pelas amostras, indicando que a utilização dos óxidos de silício, cálcio e magnésio, além de serem promissores para a produção de materiais com bom comportamento biológico, são capazes de promover a formação de cerâmicas de nitreto de silício com elevadas propriedades mecânicas.

Tabela 3: Dureza e tenacidade à fratura das amostras

Amostra	HV (GPa)	$K_{Ic}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )
SNM1	$11,80\pm 0,47$	$7,03\pm 0,54$
SNM2	$12,47\pm 0,56$	$5,78\pm 0,42$
SNM3	$8,45\pm 0,22$	$6,55\pm 0,47$
SNM4	$12,24\pm 0,48$	$6,70\pm 0,61$

## CONCLUSÃO.

Dependendo da composição de aditivos utilizada, as amostras atingiram adequada densificação, sendo que a composição SNM1 foi a que resultou em maior valor de densidade teórica (98 %DT). A presença de magnésia combinada com altos teores de sílica parece ter influenciado positivamente nos dados de densidade.

As amostras foram caracterizadas pela presença de grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  uniformemente distribuídos em uma fase secundária contendo  $\text{CaSiO}_3$  cristalizada durante o processo de resfriamento.

Elevados valores de dureza e tenacidade à fratura foram atingidos para as amostras estudadas, com exceção da amostra SNM3 que teve dureza de apenas 8,45 GPa devido a sua insatisfatória densificação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .

- <sup>1</sup>RILEY FL . Silicon nitride and related materials. J Am Ceram Soc 2000;v3:p45–65.
- <sup>2</sup>Y.S. ZHOU, K. IKEUCHI, M. OHASHI, Comparison of the friction properties of four ceramic materials for joint replacements, Wear 210 (1997) p71-177.
- <sup>3</sup>RILEY FL. Silicon nitride and related materials. J Am Ceram Soc 2000;83:p45-65
- <sup>4</sup>BROOK RJ, editor. Concise encyclopedia of advanced ceramic materials. Oxford: Pergamon Press; 1991.
- <sup>5</sup>HOWLETT CR, MCCARTNEY E, CHING W. The effect of silicon nitride ceramic on rabbit skeletal cells and tissue. An in vitro and in vivo investigation. Clin Orthop Relat Res 1989;v244 p293-304
- <sup>6</sup>NAKAMURA, T.; YAMAMURO, T.; SHOICHIRO, H.; KOKUBO, T.; ITOO, S. A new glass-ceramic for bone replacement: Evaluation of its bonding to bone tissue. J. Biomed. Mater. Res., v. 19, p.685-689, 1985.
- <sup>7</sup>HÖLAND, W.; VOGEL, W.; NAUMANN, K.; GUMMEL, J. Interface reactions between machinable bioactive glass-ceramics and bone. J. Biomed. Mater. Res., v. 19, p. 303-312, 1985.
- <sup>8</sup>L.L. HEMCH Bioceramics. J. Am. Ceram. Soc., v. 81, p. 1705-1728, 1998.
- <sup>9</sup>I. GUTOWSKA, Z. MACHOY, B. MACHALISKI. The role of bivalent metals in hydroxyapatite structures as revealed by molecular modeling with the HyperChem software. J Biomed. Mater. Res., v. 75, p. 788-793, 2005.
- <sup>10</sup>C.C. LIU, J.K. YEH, J.F. ALOIA. Magnesium directly stimulates osteoblast proliferation. J. Bone Miner. Res., v, 3, p. S104, 1988.
- <sup>11</sup>AZA, P.N.; LUKLINSKA, Z.B.; ANSEAU, M.R.; HECTOR, M.; GUINTIÁN, F.; AZA, S. Reactivity of a wollastonite–tricalcium phosphate Bioeutectic® ceramic in human parotid saliva. Biomaterials, v. 21, p. 1735-1741, 2000.

## ABSTRACT

### MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF BIOACTIVE SILICON NITRIDE COMPOSITES

*Silicon nitride is an important ceramic for structural applications owing to the high mechanical strength, moderate thermal conductivity, low thermal expansion coefficient, high hardness and relatively high fracture toughness. Its adequate biological behavior has motivated the development of several works to make viable its use as medical components and devices. This study aims to evaluate the influence of MgO additions on silicon nitride composites containing SiO<sub>2</sub> and CaO. For this purpose, compositions with different concentrations of MgO, CaO and SiO<sub>2</sub> were ground, compacted and sinterized at 1815 °C under controlled N<sub>2</sub> atmosphere. After sintering, the samples were characterized in regard to density, microstructure and mechanical properties. Samples reached relative density as high as 99% and great hardness values (13 GPa), depending on the amount and composition of used additives. Results obtained from X-ray powder diffraction showed the formation of CaSiO<sub>3</sub> (wollastonite) as a secondary phase and total  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> transformation.*

Keywords: Silicon nitride, bioceramics, sintering

Agradecimentos:

Projeto FAPESP 15/02265-7.