



## FLASH SINTERING EM HIDROXIAPATITA

Isabela R. Lavagnini<sup>1\*</sup>, João V. Campos<sup>2</sup>, Anderson O. Lobo<sup>3</sup> and Eliria M. J. A. Pallone<sup>1</sup>

1 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA), Universidade de São Paulo (USP), Pirassununga, SP, Brasil.

2 - Center for Research, Technology, and Education in Vitreous Materials, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, SP, Brasil

3 – LIMAV-Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, PI, Brasil

[isabela.lavagnini@usp.br](mailto:isabela.lavagnini@usp.br)

### RESUMO

Desde 2010, a técnica Flash Sintering (FS) tem demonstrado muitas vantagens no que se diz respeito a sinterização de materiais. Quando comparada à sinterização convencional, além de diminuir substancialmente a temperatura da sinterização, a duração do processo também é reduzida (de horas para segundos), o que a torna uma técnica de menor consumo energético. Por ser relativamente nova, o estudo do comportamento e das propriedades finais dos materiais, quando submetidos a esta técnica, é muito interessante. A hidroxiapatita é uma cerâmica de interesse biológico, sendo muito utilizada para enxertos e implantes ósseos. Quando sinterizada convencionalmente, a hidroxiapatita apresenta algumas dificuldades, como por exemplo uma transformação de fase indesejada. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi avaliar, pela primeira vez, a microestrutura, a densificação e as fases cristalinas de hidroxiapatita sinterizada usando a técnica FS em diferentes magnitudes de densidade de corrente elétrica. Para isso, amostras de hidroxiapatita foram conformadas por prensagem uniaxial e sinterizadas em um forno tubular adaptado para executar a FS. Foi utilizada taxa de aquecimento de 15 °C/min, campo elétrico de 1300 V/cm em corrente contínua e densidades de corrente elétrica com magnitudes de 3, 6, 12 e 24 mA/mm<sup>2</sup>, aplicadas por 10 segundos. Posteriormente, as amostras foram caracterizadas quanto a sua densidade aparente (princípio de Arquimedes), quanto a sua microestrutura (microscopia eletrônica de varredura) e quanto a suas fases cristalinas (difração de raios X). De maneira geral, observou-se que a densidade aparente foi menor para as amostras submetidas à maior magnitude de densidade de corrente elétrica. Pela análise microestrutural foi possível observar que o a distribuição de tamanho de grãos foi homogênea para ambas as condições, entretanto observou-se que a variação na densidade de corrente elétrica influenciou no tipo de fratura (inter/intra grãos). A FS evitou a formação da fase  $\beta$ -TCP, embora tenha sido observado a formação de outras fases de fosfatos de cálcio em pequenas quantidades. Os resultados sugerem que a técnica FS permitiu a obtenção de uma microestrutura refinada para a hidroxiapatita, além de reduzir a duração e a temperatura do processo.

**Palavras-chave:** Flash Sintering, hidroxiapatita, sinterização.

## INTRODUÇÃO

Hidroxiapatita (HAp)  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  é o principal componente inorgânico de ossos e dentes. Portanto, é amplamente utilizada em aplicações biomédicas, por exemplo, em sistemas de liberação de drogas<sup>(1)</sup>, implantes ósseos<sup>(2)</sup> e revestimentos bioativo<sup>(3,4)</sup>. No entanto, a sinterização convencional de HAp requer várias horas a 900–1300 °C<sup>(5)</sup>. Além disso, a HAp não é estável em altas temperaturas, o que pode levar à formação de fases secundárias (indesejáveis) de fosfatos de cálcio durante o processo de sinterização<sup>(5-7)</sup>.

Uma vez que a transformação de fase dos fosfatos de cálcio é afetada por parâmetros da sinterização, como: temperatura, taxa de aquecimento e tempo de espera, é interessante estudar se sinterização não convencionais podem melhorar a densificação e fases formadas deste material. Nesse sentido, a técnica chamada de *Flash Sintering* (FS) se torna uma candidata em potencial, pois é conhecida por reduzir drasticamente a temperatura do forno e reduzir o tempo de sinterização para alguns segundos de duração<sup>(8)</sup>. Além disso, a FS também é conhecida por sua rápida taxa de aquecimento, resultando em uma difusão acelerada que pode inibir a transformação de fase, impedir o crescimento de grãos e suprimir a volatilização de componentes, parâmetros difíceis de serem controlados durante a sinterização convencional<sup>(8-13)</sup>.

No presente trabalho, foi estudada a influência do limite de densidade de corrente da FS na transformação de fase, densidade e microestrutura de hidroxiapatita.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O pó de HAp usado foi sintetizado usando o método realizado por Barbosa et al. (2013)<sup>(14)</sup>. O pó foi conformado usando prensagem uniaxial (280 MPa) em amostras com formato de osso de cachorro (com orifícios em suas extremidades), com seção transversal de 1,6 mm × 3,3 mm e comprimento de 15 mm. Pasta condutora de platina foi usada nos orifícios nas bordas da amostra para melhorar o contato entre fios de platina que foram conectados à fonte de alimentação. As amostras foram penduradas dentro de um forno tubular a partir de dois fios de platina. Um multímetro foi conectado ao circuito para medir a corrente elétrica. A tensão foi medida pela fonte de alimentação. Uma câmera CCD (*charge-coupled device*) foi colocada na parte inferior do forno para gravar imagens a 60 fps. As amostras foram sinterizadas via *Flash Sintering* sob um campo elétrico DC de 1300 V/cm. Os limites de densidade de corrente elétrica utilizados foram: 3, 6, 12 e 24 mA/mm<sup>2</sup>. O experimento foi realizado aplicando o campo elétrico desde o início do aquecimento do forno (15 °C/min). A amostra foi mantida no estado de *flash* por 10 s. Para comparação, foi realizada a sinterização convencional (sem aplicação de campo elétrico) a 1200 °C por 2 h (15 °C/min), mais detalhes em<sup>(15)</sup>. Todos os experimentos foram realizados em atmosfera de ar.

As temperaturas das amostras durante o estágio II da FS (após a densidade de corrente atingir seu valor máximo pré-estabelecido) foram calculadas de acordo com o modelo *Black Body Radiation* (BBR)<sup>(16)</sup>. As densidades aparentes (usando o princípio de Arquimedes) das amostras foi determinada de acordo com a norma ASTM C373-88. A densidade relativa foi calculada usando a densidade teórica (%TD) da fase cristalina majoritária (HAp - 3,156 g/cm<sup>3</sup><sup>(17)</sup>). A análise microestrutural foi realizada usando microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies de fratura. Para determinar as fases cristalográficas do material (antes e depois de cada condição de sinterização), foi realizada difração de raios X (DRX).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para as amostras em FS, a temperatura de *onset* do *flash* foi de  $1060 \pm 10$  °C. Após o seu início, o *flash* foi mantido por 10 segundos e então todo o conjunto: forno + fonte elétrica foram desligados. A Tabela 1 apresenta as temperaturas das amostras sinterizadas por FS calculadas a partir do modelo BBR. Os dados para sinterização convencional estão incluídos. A Tabela 1 também apresenta os valores de densidade relativa das amostras HAp convencionalmente e por FS sob diferentes densidades de corrente elétrica.

Tabela 1 - Temperatura, tempo de sinterização e densidade relativa seguidos de desvio padrão da HAp sinterizada convencionalmente e por FS sob diferentes limites de densidade de corrente.

Condição	Temperatura BBR (°C)	Tempo (s)	Densidade Relativa (%)
Convencional	1200*	7200	$94.6 \pm 0.4$
3 mA/mm <sup>2</sup>	$1160 \pm 5$	10	$91.5 \pm 0.1$
6 mA/mm <sup>2</sup>	$1196 \pm 4$	10	$90.6 \pm 0.3$
12 mA/mm <sup>2</sup>	$1213 \pm 2$	10	$89.3 \pm 0.1$
24 mA/mm <sup>2</sup>	$1254 \pm 6$	10	$88.5 \pm 0.2$

\*temperatura medida pelo termopar.

Observa-se que a temperatura das amostras aumentou com o limite de densidade de corrente. Ainda assim, a temperatura das amostras onde usou-se densidade de corrente de 3 e 6 mA/mm<sup>2</sup> permaneceram abaixo da temperatura de sinterização convencional. Para o caso das amostras onde usou-se 12 e 24 mA/mm<sup>2</sup>, a temperatura foi alguns graus superior à temperatura de sinterização convencional. A Tabela 1 também mostra que as densidades relativas diminuíram com o aumento da densidade de corrente.

A Figura 1 apresenta as micrografias das amostras sinterizadas por FS usando diferentes densidades de corrente e sinterizada convencionalmente. Observa-se que a natureza da fratura na amostra sinterizada convencionalmente é transgranular. Já das amostras sinterizadas por FS a fratura é intergranular para amostras submetidas a limites baixos de densidade de corrente, porém passa a ser transgranular com o aumento da mesma. A amostra de 24 mA/mm<sup>2</sup> apresenta poros em sua microestrutura, o que é consistente com sua menor densidade relativa.

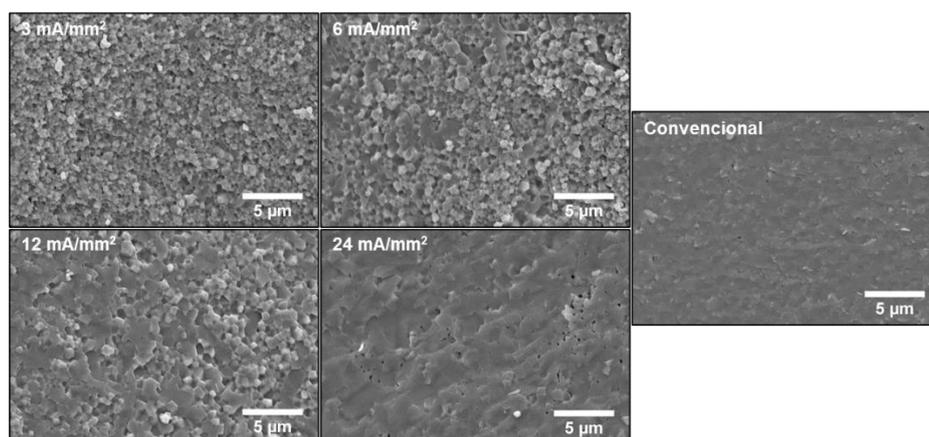


Figura 1 - Micrografias das superfícies de fratura de HAp sinterizada convencionalmente e por FS sob diferentes limites de densidade de corrente.

A Figura 2 mostra os padrões de DRX do pó, da amostra sinterizada convencionalmente, e das amostras sinterizadas por FS. O pó sintetizado combina perfeitamente com o modelo estrutural HAp (PDF #9-432). A amostra sinterizada convencionalmente apresenta picos de  $\beta$ -TCP (PDF #09-169) como uma fase secundária. Nenhuma amostra sinterizada por FS apresenta transformação de fase de HAp para  $\beta$ -TCP, entretanto a formação de outras fases de fosfatos de cálcio é observada em pequenas quantidades. A quantidade de fases secundárias é muito

menor nas amostras sinterizadas por FS com baixos limites de densidade de corrente do que na sinterizada convencionalmente. Observa-se que a quantidade de fases de fosfatos de cálcio, com picos dentro de  $29,5^\circ < 2\theta < 31,5^\circ$ , variou com o limite de densidade de corrente. Maior densidade de corrente aumentou a presença de outras fases de fosfato de cálcio. A temperatura do corpo de prova aumenta com o limite de densidade de corrente, o que pode explicar o aumento da presença dessas fases. Portanto, os valores intermediários de densidade de corrente apresentaram melhor eficiência na densificação de HAp sem a formação indesejada de fases secundárias em maiores quantidades, juntamente com menor crescimento de grãos e tempo de sinterização drasticamente menor.

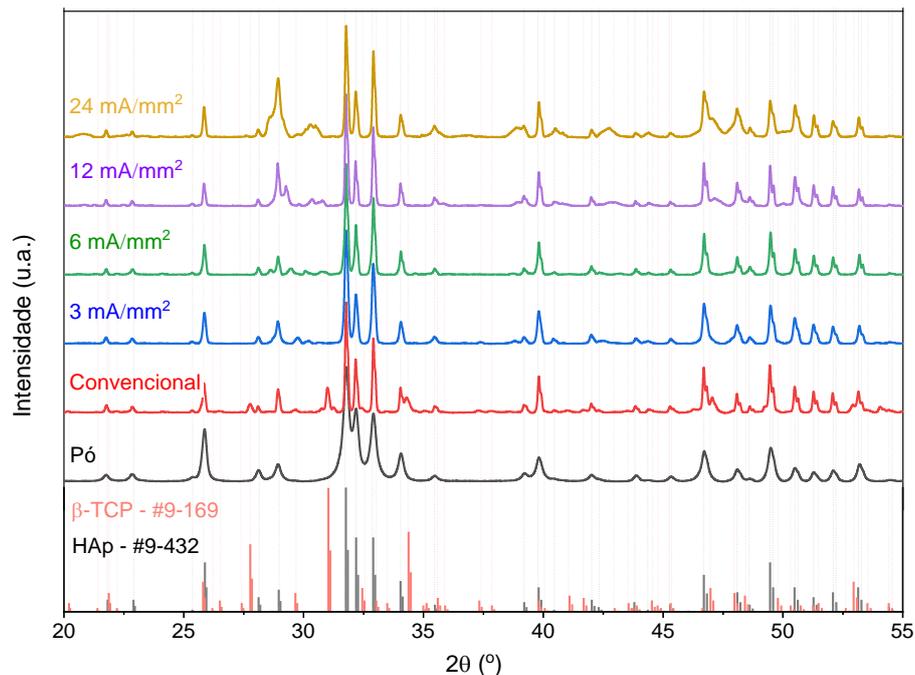


Figura 2 - Difratogramas de raios X do pó de HAp, da amostra sinterizada convencionalmente e da amostra sinterizada por FS sob diferentes limites de densidade de corrente.

## CONCLUSÕES

Foi observado que o limite de densidade de corrente usado na FS influenciou a microestrutura da HAp em tamanho de grão, tipo de fratura e porosidade e também na temperatura máxima (modelo BBR) atingida. A rápida taxa de aquecimento da FS, proporcionada pelo aquecimento Joule, pode ser responsável por evitar transformações de fase na HAp. As amostras sinterizadas por FS não apresentaram a formação de  $\beta$ -TCP, como observado nas amostras sinterizadas convencionalmente. Assim, limites baixos de densidade de corrente foram capazes de sinterizar com sucesso a HAp, com boa densificação, pequenos tamanhos de grãos e transformações de fase mínimas sob uma temperatura de forno mais baixa e com tempo de processamento significativamente mais curto do que os processos convencionais.

## AGRADECIMENTOS

Este estudo foi financiado em parte pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) [200573/2018-7], pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001, e pela Fundação de

Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) [2018/04331-5; 2019/03786-1; 2018/11143-0].

## REFERÊNCIAS

1. VALLET-REGÍ, M.; ARCOS, D. Bioceramics for drug delivery. *Acta Materialia*, v. 61, n. 3, p. 890–911, 2013.
2. KHOSHZABAN, A. et al. Effect of sintering temperature rise from 870 to 920°C on physicochemical and biological quality of nano-hydroxyapatite: An explorative multi-phase experimental in vitro/vivo study. *Materials Science and Engineering C*, v. 77, p. 142–150, 2017.
3. HARUN, W. S. W. et al. A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials. *Ceramics International*, v. 44, n. 2, p. 1250–1268, 2018.
4. SARTORI, T. A. I. da C. et al. Formation of different calcium phosphate phases on the surface of porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, n. 2, p. 743–751, 2018.
5. CHEN, P. Y. et al. Evolution of the microstructural and mechanical properties of hydroxyapatite bioceramics with varying sintering temperature. *Ceramics International*, v. 45, n. 13, p. 16226–16233, 2019.
6. SHIH, W. et al. A study on the phase transformation of the nanosized hydroxyapatite synthesized by hydrolysis using in situ high temperature X-ray diffraction. *Materials Science and Engineering: C*, v. 26, n. 8, p. 1434–1438, 2006.
7. HASSAN, M. N. et al. Sintering of naturally derived hydroxyapatite using high frequency microwave processing. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 682, p. 107–114, 2016.
8. COLOGNA, M.; RASHKOVA, B.; RAJ, R. Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850°C. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 93, n. 11, p. 3556–3559, 2010.
9. PEREZ-MAQUEDA, L. A. et al. Flash sintering of highly insulating nanostructured phase-pure BiFeO<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 100, n. 8, p. 3365–3369, 15 ago. 2017.
10. BIESUZ, M.; SGLAVO, V. M. Flash sintering of ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 39, n. 2–3, p. 115–143, 2019.
11. BIESUZ, M.; SGLAVO, V. M. Beyond flash sintering: How the flash event could change ceramics and glass processing. *Scripta Materialia*, v. 187, p. 49–56, 2020.
12. SERRAZINA, R. et al. Mechanism of densification in low-temperature FLASH sintered lead-free potassium sodium niobate (KNN) piezoelectrics. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 7, n. 45, p. 14334–14341, 2019.
13. YOON, B. et al. Reactive flash sintering of the entropy-stabilized oxide Mg<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.2</sub>O. *Scripta Materialia*, v. 181, n. 3, p. 48–52, 2020.
14. BARBOSA, M. C. et al. The effect of ultrasonic irradiation on the crystallinity of nano-hydroxyapatite produced via the wet chemical method. *Materials Science and Engineering C*, v. 33, n. 5, p. 2620–2625, 2013.
15. LAVAGNINI, I. R. et al. Influence of flash sintering on phase transformation and conductivity of hydroxyapatite. *Ceramics International*, v. 47, n. 7, p. 9125–9131, 2021.
16. RAJ, R. Joule heating during flash-sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 32, n. 10, p. 2293–2301, 2012.
17. EBRAHIMI, M.; BOTELHO, M. G.; DOROZHKIN, S. V. Biphasic calcium phosphates bioceramics (HA/TCP): Concept, physicochemical properties and the impact of standardization of study protocols in biomaterials research. *Materials Science & Engineering C*, v. 71, p. 1293–1312, 2017.

## FLASH SINTERING IN HYDROXYAPATITE

### ABSTRACT

*Since 2010, the Flash Sintering (FS) technique has demonstrated many advantages to sintering different materials. When compared to conventional sintering, the process substantially decreases the sintering temperature, and the duration is also reduced (from hours to seconds), which makes it a technique with lower energy consumption. As it is relatively new, the study of the behavior and final properties of materials is very interesting when submitted to this technique. Hydroxyapatite is a ceramic of biological interest, being widely used for bone grafts and implants. When conventionally sintered, hydroxyapatite presents the formation of some undesired phases. The goal of this work was to evaluate, for the first time, the microstructure, densification, and crystalline phases of sintered hydroxyapatite in FS using different magnitudes of electric current density. For this, hydroxyapatite samples were formed by uniaxial pressing and sintered in a tubular oven adapted to perform FS. A heating rate of 15 °C/min, an electric field of 1300 V/cm in direct current, and electric current densities with magnitudes of 3, 6, 12, and 24 mA/mm<sup>2</sup> were applied for 10 seconds. Subsequently, the sintered samples' apparent density (Archimedes principle) was measured, their microstructure (scanning electron microscopy) was analyzed, and the crystalline phases (X-ray diffraction) were characterized. In general, it was observed that the apparent density was lower for the samples submitted to the highest magnitude of electric current density. By the microstructural analysis, it was possible to observe that the grain size distribution was homogeneous for both conditions, however, it was observed that the variation in the electric current density influenced the type of fracture (Inter/Intragrain). FS prevented the formation of the  $\beta$ -TCP phase, although the formation of other calcium phosphate phases in small amounts was observed. The results suggest that the FS technique allowed a refined microstructure for hydroxyapatite, in addition to reducing the duration and temperature of the process.*

**Keywords:** *Flash Sintering, hydroxyapatite, sintering.*