



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

DEPARTAMENTO DE MATERIALES CERÁMICOS Y
REFRACTARIOS

**Efecto del Sembrado y Reforzamiento In Situ en la
Síntesis y Procesamiento de Biocerámicos
Hidroxiapatita/Alúmina**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS: EN METALURGIA Y
CIENCIAS DE LOS MATERIALES
PRESENTA: ING. DANIEL ROSALES SUÁREZ

Asesor: Dr. Juan Zarate Medina
Asesor Externo: Juan Muñoz Saldaña



MORELIA, MICHOACAN

AGOSTO DE 2007

CONTENIDO

Lista de Figuras	i
Lista de Tablas	iv
Resumen	vi
Objetivos	vii
Justificación	viii
Introducción	ix
I. Revisión Bibliográfica	1
1.1 Biomateriales	1
1.1.1 Biometales	2
1.1.2 Biopolímeros	4
1.1.3 Biocerámicos	5
1.2 Alúmina como material biocerámico	7
1.2.1 Propiedades de la alúmina de uso biomédico	8
1.2.2 Alúmina en medicina	11
1.3 Hidroxiapatita densa	13
1.3.1 Estructura general de la hidroxiapatita	13
1.3.2 Apatitas biológicas	15
1.3.3 Preparación y procesamiento de hidroxiapatita densa	17
1.3.3.1 Preparación de los polvos	17
1.3.3.2 Conformado y sinterización	20
1.3.4 Composición de la hidroxiapatita densa	21
1.3.5 Propiedades de la hidroxiapatita densa	22
1.3.5.1 Propiedades mecánicas	22
1.3.5.2 Propiedades de disolución	24
1.3.5.3 Propiedades superficiales	24
1.3.5.4 Otras propiedades de la hidroxiapatita	25
1.3.6 Avances en el reforzamiento de hidroxiapatita	26
II. Desarrollo Experimental	30
2.1 Preparación de los polvos precursores	30
2.1.1 El diseño experimental 3 ²	30

2.1.2	Síntesis de hidroxiapatita y compuestos HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados	32
2.1.3	Secado por aspersión	36
2.1.4	Caracterización de los polvos precursores	38
2.2	Elaboración de cuerpos densos de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados	40
2.2.1	Formado de los polvos por prensado biaxial	40
2.2.2	Caracterización de los cuerpos en verde	40
2.2.2.1	Densidad en verde	40
2.2.2.2	Dilatometría térmica	41
2.2.3	Sinterización de los cuerpos en verde	42
2.2.4	Caracterización de los cuerpos sinterizados	43
2.2.4.1	Difracción de rayos-X	43
2.2.4.2	Espectroscopia infrarroja	43
2.2.4.3	Microestructura y tamaño de grano	44
2.2.4.4	Propiedades físicas y mecánicas	44
2.2.4.5	Nanoindentación	47
III.	Resultados y Discusión	50
3.1	Polvos precursores de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados	50
3.1.1	Análisis químico	50
3.1.2	Difracción de rayos-X	51
3.1.3	Espectroscopia infrarroja	56
3.1.4	Microscopia electrónica de barrido	60
3.1.5	Distribución de tamaño de partícula	62
3.2	Caracterización de los cuerpos en verde de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados	64
3.2.1	Densidad en verde	64
3.2.2	Dilatometría térmica	66
3.3	Caracterización de los cuerpos sinterizados de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados	67
3.3.1	Difracción de rayos-X	67
3.3.2	Espectroscopia infrarroja	70
3.3.3	Microestructura y tamaño de grano	71
3.3.4	Propiedades físicas y mecánicas	74
3.3.5	Evaluación del diseño experimental 3 ² en las propiedades de los cuerpos sinterizados de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados.	79
3.3.6	Nanoindentación	83

Conclusiones	92
Bibliografía	94
Apéndice I	102
Apéndice II	103
Apéndice III	122

LISTA DE FIGURAS

Número	Descripción	Página
1.1	a) Diagrama tiempo de probabilidad de falla (SPT) para alúmina grado biomédico en solución Ringer. (b) Prótesis de cadera con cabeza femoral de alúmina.	10
1.2	Efecto del tiempo sobre el coeficiente de fricción y desgaste en articulaciones de cadera alúmina/alúmina contra metal/UHMWPE.	12
1.3	Arreglo atómico de la celda hexagonal de hidroxiapatita.	14
1.4	Diagrama de fases CaO-P ₂ O ₅ .	20
1.5	Diagrama de solubilidad para diferentes fosfatos de calcio.	24
1.6	Representación esquemática del proceso de disolución-precipitación en implantes de hidroxiapatita densa.	25
2.1	Diagrama general del desarrollo experimental.	31
2.2	Combinaciones de tratamientos en el diseño experimental 3 ² .	32
2.3	Esquema del procedimiento general utilizado para la preparación de los compuestos HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados.	34
2.4	Esquema del ciclo de sinterización.	42
2.5	Esquema del arreglo para la determinación del módulo elástico.	45
2.6	Indentaciones Vickers a diferentes cargas de trabajo.	46
2.7	Pruebas de flexión en tres puntos.	47
2.8	Curva típica carga-desplazamiento obtenida en un experimento de carga múltiple.	48
2.9.	(a) Ajuste lineal de la rigidez a partir de la curva de carga múltiple. (b) Parámetros del ajuste de (S) para cada muestra.	48
3.1	Difractogramas de hidroxiapatita pura (muestra 00) calcinada a diferentes temperaturas.	52
3.2	Difractogramas de los compuestos HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados calcinados a 700°C (a).	53

3.3	Difractogramas de los compuestos HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados calcinados a 700°C (b).	54
3.4	Difractogramas de los compuestos HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados calcinados a 1000°C.	55
3.5	Difractogramas de los compuestos HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados calcinados a 1200°C.	56
3.6	Espectros FT-IR de los compuestos HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados sin calcinar.	57
3.7	Espectros FT-IR de los compuestos HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados calcinados a 700°C.	58
3.8	Espectros FT-IR de los compuestos HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados calcinados a 1000°C.	59
3.9	Espectros FT-IR de los compuestos HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados calcinados a 1200°C.	60
3.10	Fotomicrografías de los polvos de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados sin calcinar mostrando la morfología típica de secado por aspersión.	61
3.11	Fotomicrografías de los polvos de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados sin calcinar mostrando la morfología detallada.	62
3.12	Distribuciones de tamaño de aglomerado de los polvos de polvos de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados.	64
3.13	Densidad en verde de los cuerpos prensados de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados.	65
3.14	Curvas de encogimiento para los cuerpos en verde HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados.	66
3.15	Difractogramas de los cuerpos sinterizados de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados (a).	68
3.16	Difractogramas de los cuerpos sinterizados de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados (b).	69
3.17	Espectros de infrarrojo de las muestras sinterizadas a 1350°C.	71
3.18	Imágenes de MFA mostrando la microestructura revelada mediante ataque térmico para la muestra.	72
3.19	Efecto de la adición de semillas y alúmina sobre la microestructura.	75
3.20	Densidad aparente y propiedades mecánicas de los cuerpos sinterizados de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados.	77
3.21	Gráficas de superficie mostrando el efecto de las variables de entrada Sobre las propiedades de los cuerpos sinterizados de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados.	80

3.22	Curvas típicas carga-desplazamiento obtenidas para los materiales sinterizados de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados.	84
3.23	Imágenes de gradiente obtenidas por MFA mostrando las huellas residuales generadas por nanoindentación en los materiales sinterizados de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados.	85
3.24	Dureza y módulo de Young obtenidos por nanoindentación en los materiales sinterizados de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados.	86
3.25	Curvas típicas esfuerzo de indentación - deformación de indentación obtenidas para los materiales sinterizados de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados.	88
A.II.1	Regiones de un plasma acoplado inductivamente.	104
A.II.2	Esquema de la información que puede obtenerse por microscopia electrónica.	106
A.II.3	Etapas involucradas en el proceso de prensado.	110
A.II.4	Las etapas de la sinterización.	112
A.II.5	Geometría de un indentador usado en la prueba de dureza Vickers.	114
A.II.6	Representación de una prueba de flexión en tres puntos.	115
A.II.7	(a) Experimento típico de nanoindentación y b) Curva carga desplazamiento obtenida por nanoindentación.	117
A.II.8	Sección transversal de una huella hecha en un material elástico-plástico.	118
A.II.9	Esquema del contacto entre un indentador rígido y una muestra plana.	119

LISTA DE TABLAS

Número	Descripción	Página
I.1	Algunas propiedades mecánicas de biometales.	3
I.2	Ejemplos de aplicaciones biomédicas de polímeros.	4
I.3	Propiedades mecánicas de biopolímeros.	6
I.4	Propiedades mecánicas de biocerámicos.	8
I.5	Características físicas de biocerámicos de alúmina.	10
I.6	Otras propiedades de alúmina para implantes.	10
I.7	Razón de desgaste promedio en prótesis totales de cadera.	12
I.8	Parámetros de red de diferentes apatitas.	16
I.9	Comparación de propiedades entre las apatitas biológicas.	17
I.10	Propiedades mecánicas de hidroxiapatita y hueso cortical.	24
I.11	Algunas propiedades físicas de hidroxiapatita.	26
I.12	Propiedades de compuestos base hidroxiapatita.	27
II.1	Características de los reactivos utilizados.	33
II.2	Composición de los compuestos HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados en base al diseño experimental 3 ² .	34
II.3	Características de los polvos comerciales α -Al ₂ O ₃ e hidroxiapatita utilizados.	35
II.4	Tamaños de partícula obtenidos después de la molienda de los polvos comerciales de hidroxiapatita.	35
II.5	Condiciones de operación utilizadas en el secado por aspersión.	38

III.1	Análisis químico de la relación Ca/P.	50
III.2	Tamaño promedio de aglomerados de los polvos de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados.	63
III.3	Densidad en verde de los cuerpos prensados de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados.	65
III.4	Tamaño de grano promedio de los cuerpos sinterizados de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados.	73
III.5	Densidad aparente y propiedades mecánicas de los cuerpos sinterizados de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados.	76
III.6	Matriz codificada utilizada para la evaluación del diseño experimental 3 ² .	81
III.7	Comparación entre las variables de respuesta calculadas mediante los modelos obtenidos y los resultados experimentales.	82
III.8	Dureza y módulo de Young obtenidos por nanoindentación en los materiales sinterizados de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados.	86
III.9	Presión de contacto de cedencia obtenida en los materiales sinterizados de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados a partir de las curvas P _m vs a/R.	89
III.10	Esfuerzo de cedencia en compresión obtenido en los materiales sinterizados de HA- α -Al ₂ O ₃ -Sembrados.	90
A.II.1	Modos de prensado.	108

RESUMEN

Los fosfatos de calcio son ampliamente utilizados como sustitutos de tejido óseo. En especial la hidroxiapatita [HA; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] ha sido el material más comúnmente usado debido a su excelente biocompatibilidad con el tejido duro. A pesar de su excelente biocompatibilidad, las aplicaciones de la HA ha sido limitadas en implantes que no requieran soportar grandes esfuerzos ya que tiene pobres propiedades mecánicas, y por lo tanto, baja confiabilidad. Por lo anterior, existe la necesidad de llevar a cabo estudios en cuanto al reforzamiento de la hidroxiapatita.

En este trabajo, fue estudiado el efecto de la adición in situ de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (como elemento de refuerzo) y semillas de HA comercial durante la síntesis de hidroxiapatita (HA) a partir de precursores inorgánicos de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. El precipitado obtenido fue filtrado, lavado y posteriormente granulado mediante secado por aspersion. Los polvos fueron caracterizados por ICP-OES, DRX, FT-IR, MEB y distribución de tamaño de partícula. Posteriormente, los polvos fueron prensados biaxialmente, sinterizados a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ y caracterizados por XRD, FT-IR y se determinaron las propiedades mecánicas de módulo de Young, dureza Vickers y resistencia a la flexión. Se aplicó un diseño experimental factorial 3^2 con el fin de evaluar el efecto del % de semillas y % de Al_2O_3 en las propiedades físicas y mecánicas. Además fue utilizada la técnica de MFA y nanoindentación con la finalidad de estudiar la microestructura, propiedades mecánicas (dureza y módulo elástico) y el comportamiento elasto-plástico de los cuerpos sinterizados.

Las adiciones de semillas promueven una mayor densificación y, por lo tanto, mejoran el módulo de Young y dureza. Sin embargo, los mejores resultados de resistencia a la flexión se obtuvieron en los materiales conteniendo alúmina, presumiblemente debido al refinamiento de la microestructura o a un reforzamiento por microagrietamiento y/o deflexión de grietas. Finalmente, en ambos casos se presentó descomposición de hidroxiapatita a $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_6$ como consecuencia de una desviación en la relación Ca/P de los polvos sintetizados, contrariamente, a lo observado en el polvo hidroxiapatita pura

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto del sembrado y reforzamiento in situ en la síntesis y procesamiento de biocerámicos hidroxiapatita-alúmina.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- 1.- Sintetizar biocerámicos de hidroxiapatita vía precipitación química.
- 2.- Obtener compuestos de hidroxiapatita (HA) reforzados con alúmina mediante la adición in situ de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y semillas de HA durante la síntesis.
- 3.- Producir agregados de partículas con tamaño y morfología controlados a través de secado por aspersión para un mejor procesamiento.
- 4.- Determinar el efecto del refuerzo (alúmina) y semillas en las propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos y evaluar estas propiedades mediante un diseño experimental 3^2 .
- 5.- Estudiar las propiedades mecánicas (dureza y módulo elástico) de los materiales compuestos mediante nanoindentación.

JUSTIFICACIÓN

El empleo de materiales cerámicos con fines biomédicos ha sido motivo de intensivos estudios en el ámbito científico durante los últimos 40 años debido a la necesidad de diseñar y fabricar cerámicos para la reparación o reconstrucción de partes del cuerpo humano dañadas o enfermas, y así lograr mejorar la calidad de vida de los seres humanos. Los cerámicos utilizados para este propósito son llamados biocerámicos. El potencial de los materiales biocerámicos para ser usados en aplicaciones biomédicas radica en su gran compatibilidad con el cuerpo humano debido a que generalmente están constituidos por elementos tales como el calcio, potasio, magnesio, sodio, etc., que son iones comúnmente encontrados en el medio fisiológico.

La mayoría de las aplicaciones clínicas de los biocerámicos están relacionadas con la reparación del sistema óseo (hueso, articulaciones y dientes) y el aumento de tejidos duros y blandos. Así, los podemos encontrar en implantes dentales, prótesis de cadera, dispositivos auditivos y en válvulas cardíacas. También son utilizados como material de relleno mientras los procesos naturales del organismo reparan la función de los tejidos. En otros casos, son usados como recubrimiento de un sustrato, generalmente metálico, así combinado las características de ambos materiales.

Entre los biocerámicos más empleados se encuentran los fosfatos de calcio, alúmina, zirconia, hidroxiapatita, y los llamados biovidrios. De los materiales mencionados anteriormente la hidroxiapatita es el cerámico más comúnmente utilizado en implantes óseos y dentales debido a su gran similitud con la fase mineral del hueso y a su capacidad de formar una unión directa con el tejido.

Sin embargo, a pesar de su excelente biocompatibilidad, las aplicaciones de los cerámicos de hidroxiapatita se han visto limitadas a implantes que no requieran soportar grandes cargas mecánicas debido a sus bajas propiedades mecánicas. Por lo tanto, existe la necesidad de llevar a cabo estudios referentes a su reforzamiento con la finalidad de lograr el incremento en sus propiedades mecánicas y así, en un futuro, llegar a fabricar implantes óseos constituidos por el mismo material del que se compone este tejido.

INTRODUCCIÓN

Durante mucho tiempo cuando un tejido o un órgano humano se encontraba dañado o enfermo de gravedad se disponía de muy pocas alternativas y generalmente se recurría a la práctica de amputación de un miembro o extirpación del tejido u órgano dañado, de esta manera evitando la muerte del paciente, pero la calidad de vida no resultaba muy satisfactoria. Sin embargo, con el descubrimiento de nuevas medicinas, el desarrollo de la tecnología, así como la utilización de materiales como implantes en el cuerpo humano, la situación cambio radicalmente, de tal forma que hoy en día las expectativas de vida son de cerca de los 80 años.

El uso de materiales en medicina se remonta hasta hace unos 2500 años en las culturas orientales y sobre todo en los egipcios, griegos y romanos que llegaron a desarrollar sofisticados implantes con fines de distinción social. A pesar de ello, la ciencia de los biomateriales no se desarrolló rigurosamente sino hasta mediados del siglo XX, sobretodo con el fin de responder a los problemas médicos asociados con la culminación de la segunda guerra mundial y los avances han ido produciéndose paralelamente a los de ciencia de materiales [1].

El término “biomaterial” esta asociado con materiales que son utilizados en medicina, cirugía, odontología y medicina veterinaria, ya sea en implantes, prótesis o dispositivos extracorporales. La definición más aceptada de un biomaterial es: “cualquier sustancia (diferente a un medicamento) o combinación de sustancias, de origen sintético o natural, el cual puede ser usado por cierto período de tiempo, como un todo o formando parte de un sistema y sirve para tratar, mejorar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo” [2]. Así, los biomateriales se pueden clasificar en cuatro grandes grupos: metales, polímeros, cerámicos y materiales compuestos. Sin embargo, en el campo de los biomateriales se debe tomar en cuenta el criterio de biocompatibilidad el cual los hace distintos a los demás materiales.

Los materiales metálicos han sido utilizados principalmente en implantes que están expuestos a esfuerzos mecánicos, como prótesis de cadera, rodilla y también como elementos de fijación en fracturas (placas, tornillos, clavos, etc.). Entre los metales

denominados biomédicos se encuentran: acero inoxidable (316L), aleaciones de cobalto-cromo y aleaciones de titanio.

Los polímeros son los más ampliamente usados en el campo biomédico, sobre todo en dispositivos cardiovasculares y en reemplazo de tejido suave. También tienen aplicación en sistemas de liberación controlada de fármacos.

Los materiales cerámicos han tenido pocas aplicaciones como biomaterial debido a su baja tenacidad comparada con los metales y polímeros. Sin embargo, los podemos encontrar en implantes dentales, prótesis de cadera, dispositivos auditivos y válvulas cardíacas. Entre los cerámicos más empleados tenemos a los fosfatos de calcio, alúmina, zirconia, hidroxiapatita, y los llamados biovidrios [3].

De los materiales mencionados anteriormente, la hidroxiapatita es el cerámico que por excelencia se ha utilizado en implantes óseos y dentales debido a su similitud con la fase mineral del hueso y que forma una unión directa con el tejido. A pesar de su excelente biocompatibilidad las aplicaciones de los cerámicos de hidroxiapatita se han visto limitadas por sus bajas propiedades mecánicas [4].

Entonces, las propiedades de los materiales se ven fuertemente influenciadas por su composición, y a su vez, éstas pueden ser modificadas a través de las técnicas de síntesis y procesamiento, en especial, las propiedades mecánicas son fuertemente dependientes de la microestructura.

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo es mejorar las propiedades mecánicas de los cerámicos base hidroxiapatita a través de tres posibles maneras: a) sintetizando hidroxiapatita de alta pureza por vía química y adicionando in situ semillas de hidroxiapatita comercial durante la síntesis, b) agregando alúmina como elemento de refuerzo (también in situ durante la síntesis de hidroxiapatita) y c) a través del procesamiento de los polvos vía secado por aspersión.

I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 BIOMATERIALES

El uso de materiales en medicina se remonta hasta hace unos 2500 años en las culturas orientales y sobre todo en los egipcios, griegos y romanos que llegaron a desarrollar sofisticados implantes con fines de distinción social. A pesar de ello, la ciencia de los biomateriales no se desarrolló rigurosamente sino hasta mediados del siglo XX, sobre todo con el fin de responder a los problemas médicos asociados con la culminación de la segunda guerra mundial, y los avances han ido produciéndose paralelamente a los de la ciencia e ingeniería de materiales [1].

De esta manera, hoy en día la rápida y continua expansión de las prácticas medicinales ha llevado a que existan una gran cantidad de dispositivos médicos y productos de diagnóstico en el mercado. Se estima que las ventas anuales en Estados Unidos de estos productos se acercan a los 100 billones de dólares, y se espera sigan incrementando ya que, a la lista de las aplicaciones tradicionales, deben agregarse sistemas de liberación controlada de medicamentos, cultivos de tejido, órganos híbridos e ingeniería de tejidos. Así, la cantidad de personas que han recibido implantes médicos asciende a los 10 millones.

Indudablemente, el mayor impacto de los biomateriales ha sido en la medicina contemporánea y en el cuidado del paciente, en ambos casos, salvando o mejorando la calidad de vida de humanos y animales. Así, la era moderna de los biomateriales aprovecha los avances en el campo de los materiales tradicionales (no médicos) pero siempre considerando los aspectos de biocompatibilidad y biofuncionalidad de implantes.

El término biomaterial esta asociado con materiales que son utilizados en medicina, cirugía, odontología y medicina veterinaria, ya sea en implantes, prótesis o dispositivos extracorporales. La definición más aceptada de un biomaterial es: “cualquier sustancia (diferente a un medicamento) o combinación de sustancias, de origen sintético o natural, el cual puede ser usado por cierto período de tiempo, como

un todo o formando parte de un sistema y sirve para tratar, mejorar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo” [2]. La característica primordial de todas las definiciones que han sido propuestas para biomaterial es el reconocimiento de que son diferentes a otra clase de materiales ya que el criterio de biocompatibilidad debe ser conocido.

De esta manera, los materiales sintéticos utilizados frecuentemente en aplicaciones biomédicas incluyen metales y aleaciones, polímeros y cerámicos. Debido a que las propiedades características de estos materiales son diferentes, sus aplicaciones en el cuerpo humano también son distintas. Estas tres clases de materiales serán descritas en las siguientes secciones de este capítulo.

1.1.1 Biometales

El uso de los metales se ha limitado casi exclusivamente en implantes que se encuentran sometidos a esfuerzos mecánicos, tales como prótesis de cadera, rodilla y en dispositivos de fijación en fracturas como placas, tornillos, y clavos. Básicamente el grupo de los metales biomédicos incluye solamente tres: acero inoxidable 316L, titanio y aleaciones de titanio y aleaciones de cobalto-cromo-molibdeno. Las principales consideraciones en la selección de metales y aleaciones para aplicaciones biomédicas son la biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas apropiadas, y costos razonables [2].

Debido a que las interacciones entre células y tejido con un biomaterial en la interfase implante-tejido es principalmente un fenómeno superficial, las propiedades superficiales de los materiales adquieren una gran importancia. En el caso de los metales el proceso superficial que ocurre durante la interacción implante-tejido es la corrosión del material.

El medio fisiológico del cuerpo humano es considerado un medio acuoso que se encuentra a una temperatura de 37°C y a un pH aproximado de 7.3, con gases disueltos (oxígeno), electrolitos, células y proteínas. Bajo estas condiciones es posible que se presente corrosión de los metales liberando iones que pueden reducir la

biocompatibilidad. Por ejemplo, el tipo y concentración de los productos de corrosión liberados puede alterar la función de las células en las cercanías al implante.

Los efectos nocivos producidos como consecuencia de la corrosión pueden ser reducidos o prevenidos utilizando metales o aleaciones que presentan alta resistencia a la corrosión por su característica de formar una superficie pasivada constituida por óxidos estables y compactos. Un ejemplo es el acero inoxidable 316L, que a pesar de su gran resistencia a la corrosión, se recomienda utilizar en aplicaciones donde se requieran periodos cortos, como es el caso de dispositivos de fijación en fracturas ya que es susceptible a fallar por picaduras o hendiduras cuando se utiliza por largos períodos. En aplicaciones de largos períodos, como prótesis para articulaciones o dentales, el titanio y sus aleaciones además de las aleaciones de cobalto-cromo poseen mejores características de resistencia a la corrosión.

Otra característica importante en el diseño de materiales utilizados en aplicaciones clínicas ortopédicas y dentales que se encuentran sometidas a esfuerzos de carga son las propiedades mecánicas. Algunas de las propiedades mecánicas de biometales se listan en la tabla I.1.

Tabla I.1. Algunas propiedades mecánicas de biometales [2].

Material	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a la Cedencia (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)	Límite de fatiga (MPa)
Acero inoxidable*	190	221 – 1,213	586 – 1,351	241 – 820
Co-Cr*	210-253	448 – 1,606	655 – 1,896	207 – 950
Ti-6Al-4V*	116	896 – 1,034	965 – 1,103	620

* Los valores más bajos corresponden al material en su estado de recocido y los valores más altos son para los materiales deformados plásticamente en frío.

Con algunas excepciones, la gran resistencia a la tensión y a la fatiga de los metales comparada con cerámicos y polímeros les proporciona una gran ventaja en aplicaciones en las que se requiere soportar cargas. Sin embargo, una desventaja de los metales es que su módulo elástico es de por lo menos unas siete veces mayor que el del hueso. Esta gran diferencia en la rigidez de ambos materiales causa el llamado fenómeno de “stress shielding” el cual consiste en la reabsorción de hueso (pérdida de hueso) en las cercanías del implante [3]. Este problema surge debido a la distribución preferencial

de la carga mecánica sobre el material metálico evitando la estimulación mecánica, la cual es necesaria para mantener la homeostasis. El Ti y sus aleaciones tienen un módulo elástico aproximadamente de la mitad respecto al acero inoxidable y a las aleaciones de Co-Cr, y sólo un orden de magnitud mayor al del hueso, por lo cual adquiere ciertas ventajas. Además el Ti posee una resistencia específica superior (relación resistencia/densidad) ya que su densidad es de 4.5 g/cm³ comparada con 8.8 g/cm³ y 7.8 g/cm³ para el acero inoxidable y las aleaciones de Co-Cr, respectivamente. Finalmente, la capa superficial de TiO₂ estable y coherente formada en aleaciones de Ti le confiere una mayor resistencia a la corrosión en comparación con las otras aleaciones. Sin embargo, tiene la desventaja de presentar baja resistencia al corte y al desgaste, además de ser un material de difícil fabricación.

1.1.2 Biopolímeros

Los polímeros son los materiales más utilizados en medicina. Sus aplicaciones incluyen dispositivos cardiovasculares, reemplazo o aumento de tejido blando, sistemas de liberación controlada de medicamentos y como material de soporte en ingeniería de tejidos. Algunos ejemplos de su uso en medicina son: injertos vasculares, válvulas cardíacas, corazones artificiales, implantes de silicon, lentes de contacto, componentes en oxigenadores, dializadores, recubrimientos en tabletas y cápsulas, suturas, adhesivos, sustitutos de sangre, etc. En la tabla I.2, se resumen algunos de los materiales poliméricos de mayor aplicación.

Tabla I.2. Ejemplos de aplicaciones biomédicas de polímeros [2].

Aplicación	Polímero (s)
Implantes cardiovasculares	Polietileno, cloruro de polivinilo, poliéster, silicón, polietileno-tereftalato, poli-tetrafluor-etileno.
Implantes ortopédicos	Polietileno de ultra alto peso molecular, poli-metil-metacrilato
Liberación de medicamentos	Poli-láctido-coglicolido
Ingeniería de tejidos	Acido poli láctico, ácido poli-glicolido, Poli-láctido-coglicolido

La degradación de un polímero implica la alteración de su estructura macromolecular o incluso de sus enlaces interatómicos covalentes entre cadenas. Sin embargo, esto no sucede fácilmente en el medio fisiológico. Una de las principales causas de la

alteración en las propiedades de un material polimérico de uso biomédico son los métodos de esterilización. Las altas temperaturas (120-180°C), los químicos y la radiación pueden modificar la forma y las propiedades mecánicas de los polímeros.

Otro aspecto a tomar en cuenta en el uso de polímeros como biomateriales es que pueden contener aditivos, trazas de catalizador, inhibidores u otros químicos necesarios para su síntesis y que, frecuentemente, no son especificados. Estas sustancias pueden ser liberadas como productos de reacción en el medio fisiológico y (en forma similar a la corrosión en metales) provocar reacciones adversas locales o sistémicas causando complicaciones clínicas.

Al igual que en los metales, las propiedades mecánicas de los polímeros son un punto importante a considerar y dependen de varios factores como su composición, el arreglo de sus cadenas y su peso molecular. La tabla I.3 presenta algunas propiedades mecánicas de biopolímeros de uso común.

En comparación con metales y cerámicos, los polímeros poseen baja resistencia y módulo de Young, pero pueden ser deformados extensamente antes de fallar. Por lo que, generalmente, no son usados en aplicaciones que requieran soportar carga mecánica. El polietileno de ultra alto peso molecular es una excepción el cual se utiliza en prótesis de cadera y rodilla. A pesar de esto, las propiedades mecánicas de los polímeros son suficientes para numerosas aplicaciones como las mencionadas anteriormente y las listadas en la tabla I.3.

1.1.3 Biocerámicos

El gran potencial de los cerámicos como biomateriales radica en su biocompatibilidad con el medio fisiológico ya que están constituidos por iones comúnmente encontrados en el cuerpo humano (calcio, potasio, magnesio, sodio, etc.). Sin embargo, los cerámicos han tenido aplicaciones limitadas como biomateriales en comparación con los metales y polímeros. Sus principales aplicaciones se encuentran en componentes de prótesis de cadera y de válvulas cardíacas, implantes dentales, en implantes auriculares y como recubrimiento sobre materiales metálicos. Generalmente, se utilizan como materiales sustitutos de hueso por lo que, frecuentemente, se utiliza solamente la

palabra tejido sin distinción alguna sabiendo de antemano que nos referimos al tejido duro o (hueso).

Tabla I.3. Propiedades mecánicas de biopolímeros [2].

Polímero	Resistencia a la tensión (MPa)	Módulo de Young (GPa)	% Elongación
Poli-metil-metacrilato (PMMA)	30	2.2	1.4
Nylon 6/6	76	2.8	90
Polietilen-tereftalato	53	2.14	300
Acido poliláctico	28 – 50	1.2 – 3	2 – 6
Poli-propileno	28 – 36	1.1 – 1.55	400 – 900
Silicón	17 – 28	0.5	120 – 350
Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)	≥ 35	4 – 12	≥ 300

Los materiales cerámicos se clasifican de acuerdo con la respuesta con el tejido que presentan cuando son implantados [4].

a) **Bioinertes o casi inertes.** Son materiales densos con porosidad nula. Su unión con el tejido es morfológica y se lleva acabo de tres maneras: por crecimiento del tejido en las irregularidades superficiales del implante, por unión a través de un material (cementos acrílicos) o por acoplamiento del implante mediante presión. Entre este tipo de materiales se encuentran la alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y la zirconia (ZrO_2). Este tipo de biocerámicos será tratado con más detalle en secciones posteriores.

b) **Porosos.** Los poros del material son de un tamaño suficiente para que la unión con el tejido sea biológica, es decir, las células pueden “penetrar” en el material resultando en crecimiento de tejido a través de los poros del implante. Es posible fabricar materiales porosos de alúmina o de hidroxiapatita.

c) **Bioactivos.** La fijación con el tejido es de tipo químico o bioactivo. La unión es a través de reacciones químicas en la interfase tejido-implante, lo cual resulta en crecimiento de tejido hacia el implante. A este grupo de materiales pertenecen los llamados biovidrios y las vitrocerámicas bioactivas. La hidroxiapatita densa también se encuentra dentro de esta clasificación y será tratada en forma detallada posteriormente.

d) **Reabsorbibles.** El material es degradado y reemplazado lentamente por el tejido. A este grupo pertenecen la familia de materiales de los fosfatos de calcio así como también el sulfato cálcico.

Por lo anterior, la degradación de los materiales cerámicos en el medio fisiológico depende del tipo de cerámico. Aunque no se presenta la corrosión en cerámicos, éstos son susceptibles a otro tipo de degradación. Por ejemplo, en la alúmina a pesar de ser considerada bioinerte, se ha reportado una disminución en su resistencia mecánica después de ser inmersa en soluciones salinas de fluido corporal simulado y después de ser implantada. Este proceso puede ser resultado de disolución preferencial de impurezas lo cual genera propagación de grietas. Los cerámicos bioactivos y los biovidrios también son degradados en el cuerpo dependiendo de su composición (en el caso de los biovidrios existe una gran variedad de composiciones utilizadas) y del historial de procesamiento del material (porosos o densos). Los fosfatos de calcio tienen una velocidad de disolución totalmente dependiente de la composición, siendo la hidroxiapatita la que presenta el valor más bajo, y por lo tanto, es estable en el medio fisiológico [5].

La mayor limitación en el uso de biocerámicos como implantes es su fragilidad y baja resistencia a la tensión (tabla I.4). A pesar de tener gran resistencia a la tensión tienden a fallar a bajos niveles de esfuerzo cuando se someten a flexión o a tensión. Entre los biocerámicos, la alúmina posee las mejores propiedades mecánicas, sin embargo, su valor de resistencia a la tensión apenas se encuentra cercano al que tienen los biometales. Otra propiedad de los cerámicos de alúmina es su bajo coeficiente de fricción, lo cual hace que su principal aplicación sea como componente de prótesis que se encuentren sometidas a altos niveles de desgaste (ver sección 1.2.2)

1.2 ALÚMINA COMO MATERIAL BIOCERÁMICO

La alúmina es el material cerámico de mayor interés biomédico debido a su característica de ser bioinerte o casi inerte. El término casi inerte es usado para un material considerado no tóxico y biológicamente inactivo pero en el cual se forma una capa superficial fibrosa de tejido de unos cuantos micrómetros de espesor o menor

alrededor del implante inmovilizándolo y como consecuencia quedando aislado [4]. Los materiales casi inertes pueden sufrir, o no, pequeños cambios químicos durante su exposición en el medio fisiológico por períodos largos. A pesar de que pueden llegar a ser degradados ligeramente, la concentración de los productos liberados en las cercanías de los tejidos es fácilmente controlada por las funciones metabólicas regulares del organismo.

Tabla I.4. Propiedades mecánicas de biocerámicos.

Cerámico	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a la compresión (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)
Alúmina	380	4500	480
Biovidrios	22	500	56 – 83
Fosfatos de calcio	40 – 117	510 – 896	63 – 196
Carbón pirolítico	18 – 28	517	280 – 560

1.2.1 Propiedades de la alúmina de uso biomédico

La alúmina de alta pureza (99.5%) y de elevada densidad presenta excelente biocompatibilidad, buena resistencia a la corrosión, alta resistencia al desgaste y elevada resistencia mecánica [1,4,5].

Generalmente, los componentes biomédicos de α -Al₂O₃ son obtenidos a partir de polvos ultrafinos policristalinos, los cuales son conformados y sinterizados a temperaturas en el rango de 1600°C-1800°C dependiendo de las características de los polvos precursores iniciales. Se adicionan pequeñas cantidades de MgO (<0.5% en peso) como inhibidor del crecimiento de grano, el cual es esencial para alcanzar un cuerpo sinterizado bien densificado y con una microestructura de grano fino. La cantidad de SiO₂ y de óxidos alcalinos (CaO, Na₂O, K₂O) debe ser menor al 0.1% ya que impiden la densificación y promueven el crecimiento de grano resultando en la disminución de las propiedades mecánicas.

La resistencia mecánica, la tenacidad a la fractura y la resistencia a la fatiga de la α -Al₂O₃ dependen del tamaño de grano, del porcentaje de sinterización y de la pureza. Alúmina con un tamaño promedio de grano < 4 μ m y pureza > 99.7 % exhibe buena

resistencia a la flexión y excelente resistencia a la compresión. Un incremento en el tamaño promedio de grano mayor a $7 \mu\text{m}$ puede deteriorar las propiedades mecánicas de la alúmina hasta en un 20 %. Los altos contenidos de aditivos para la sinterización tienen que ser evitados ya que éstos permanecen en los límites de grano y reducen la resistencia a la fatiga. Algunas propiedades físicas como estas y otras se presentan en la tabla I.5 para implantes comerciales de alúmina junto con los requerimientos ISO 6474 (International Standard Organization) y los nuevos estándares propuestos para implantes de alúmina [6].

Tabla I.5. Características físicas de biocerámicos de alúmina [5].

Propiedad	Alúmina comercial para implantes	ISO 6474	Nuevos estándares ISO
Contenido de alúmina (% en peso)	> 99.7 %	$\geq 99.5 \%$	
$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ (% en peso)	< 0.02 %	< 0.1	
Densidad (g/cm^3)	3.98	≥ 3.94	≥ 3.94
Tamaño promedio de grano (μm)	3.6	< 7	< 4.5
Dureza (HV)	2400	> 2000	
Resistencia a la flexión (MPa)*	595	> 400	> 450

* Después inmersión en solución Ringer.

Los implantes de alúmina han mostrado tener excelente resistencia tanto a la fatiga dinámica como estática, tenacidad a la fractura y al crecimiento subcrítico de grieta en extensivas pruebas realizadas, superando los estándares ISO [7]. Otras propiedades típicas de alúmina comercial en implantes se listan en la tabla I.6.

Tabla I.6. Otras propiedades de alúmina para implantes [5].

Propiedad	Alúmina comercial para implantes
Rugosidad (μm)	0.02
Resistencia a la compresión (MPa)	4000 – 4500
Módulo de Young (GPa)	380 – 420
Tenacidad a la fractura K_{Ic} (MPa $\sqrt{\text{m}}$)	4 – 6

Los métodos existentes para la predicción de la vida de biocerámicos de alúmina muestran que los límites de carga pueden ser fijados basándose en la resistencia a la flexión del material después de haber sido tratado en un medio fisiológico simulado [8]. Se han obtenido tiempos de vida de 30 años a 12000 N de carga o 200 MPa de esfuerzo [5]. En la figura 1.1a se muestra un diagrama del tiempo de probabilidad de falla (SPT) para alúmina grado médico en función de la carga aplicada. Se puede observar que para un tiempo de vida de 30 años con la falla de no más de un componente de un grupo de cien, el esfuerzo máximo que puede ser aplicado está limitado a 200 MPa. Si son aplicados esfuerzos de 250 MPa, dentro de 3 años el 4% de los implantes fallarán y para 30 años el 7%.

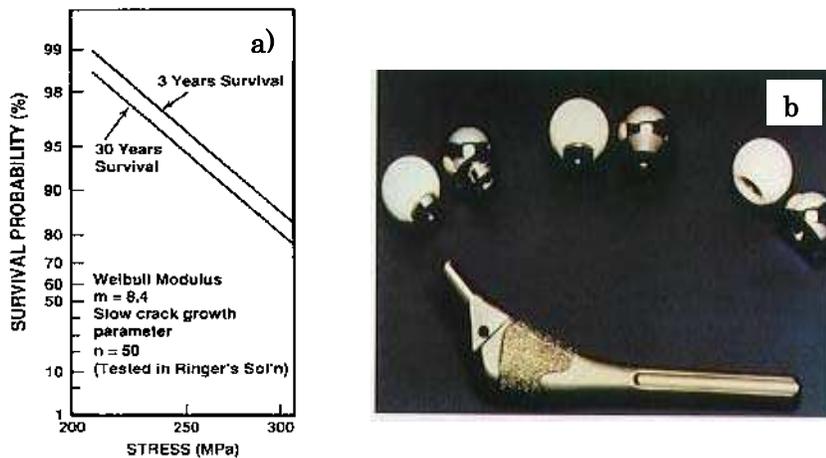


Fig.1.1 (a) Diagrama de probabilidad de falla (SPT) para alúmina grado biomédico en solución Ringer. (b) Prótesis de cadera con cabeza femoral de alúmina.

La utilización de diagramas SPT en conjunto con análisis de elemento finito para distribuciones de esfuerzos localizados, hace posible diseñar componentes cerámicos que tengan probabilidades de falla bajas durante el tiempo de vida del paciente. Es esencial que los implantes de alúmina sean producidos bajo los estándares más estrictos y con los niveles más altos de calidad, especialmente si serán usados en prótesis ortopédicas para pacientes jóvenes.

1.2.2 Alúmina en medicina

Los cerámicos de alúmina se han utilizado en prótesis de cadera y rodilla debido a su excelente biocompatibilidad y gran resistencia al desgaste. Se estima que hoy en día medio millón de prótesis de cadera han sido implantadas con cabeza femoral de alúmina y que el número seguirá creciendo en al menos 100,000 por año [9]. La figura 1.1(b) muestra una prótesis total de cadera con cabeza femoral de alúmina.

El principal problema que se presenta en cadera es la pérdida del componente acetabular causada por el desgaste. Numerosos estudios clínicos indican que usando cabezas cerámicas de alúmina soportadas contra copas, también de alúmina, se reduce el desgaste en un factor de diez o mayor y cuando se usan copas de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) en un factor mayor a dos [5].

Otra modalidad en prótesis totales de cadera son aquellas con cabeza femoral de alúmina y copa cementada también de alúmina. Sin embargo, se reportan una buena cantidad de fallas (entre 10 y 15%) debido a pérdida de la interfase en la copa cementada atribuido a la diferencia de módulo elástico entre los dos componentes. A pesar de esto, el porcentaje de fallas fue menor al observado en prótesis con copas de UHMWPE [5].

Un gran número de estudios han comparado las razones de desgaste en los componentes de UHMWPE contra las cabezas de alúmina y contra cabezas metálicas. Existe una variación considerable en los datos, pero en todos los casos el desgaste en componentes metálicos es mucho mayor que en componentes con cabezas de alúmina. En la tabla I.7, se presentan estos valores, resultado de experiencias clínicas de 16 años.

Tabla I.7. Razón de desgaste promedio en prótesis totales de cadera [5].

Material	Razón de desgaste ($\mu\text{m}/\text{año}$)
Co-Cr-Mo/UHMWPE	200
Alúmina/UHMWPE	20 – 130
Alúmina/Alúmina	2

En el caso del par alúmina/UHMWPE, el valor de 20 μm se refiere al valor de desgaste medido en los componentes cuando fueron retirados y el valor de 130 μm a la penetración entre la cabeza y el componente acetabular observado a través del análisis de radiografías, esto incluye además del desgaste también el flujo plástico [5].

Otra ventaja de usar el par alúmina/alúmina como superficie de articulación es que su coeficiente de fricción decrece con el tiempo y se aproxima al valor de la unión natural, como puede observarse en la figura 1.2. Sin embargo, un requisito trascendental para producir los resultados superiores observados en los cerámicos de alúmina, en cuanto a fricción y desgaste, es tener una superficie extremadamente pulida con una rugosidad promedio de 0.01 μm y una gran congruencia de las caras de deslizamiento con una desviación de redondez entre 0.1 y 1 μm .

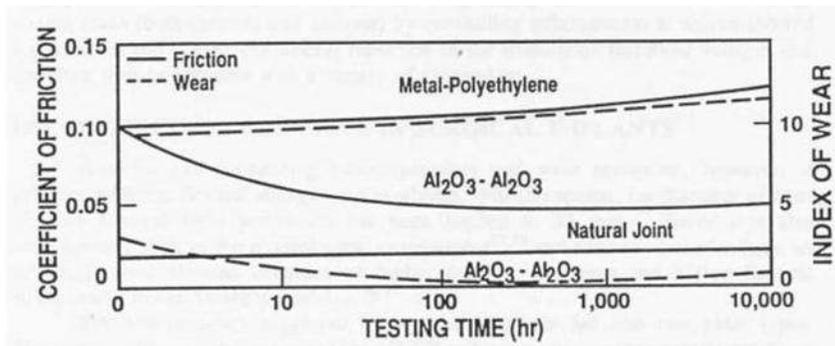


Fig. 1.2. Efecto del tiempo sobre el coeficiente de fricción (—) y desgaste (---) en articulaciones de cadera alúmina/alúmina contra metal/UHMWPE [5].

Otras aplicaciones de la alúmina como material biocerámico son como componente femoral en prótesis de rodilla en conjunto con UHMWPE como elemento de tibia [10]. Sin embargo, los casos que involucran esta aplicación no han sido tan divulgados como en prótesis de cadera. Adicionalmente, la alúmina se ha utilizado clínicamente en articulaciones de tobillo, codo, hombro, muñeca y en dedos, con resultados iguales o incluso mejores que con otros materiales [11-15].

La alúmina también ha tenido aplicaciones en odontología mediante el implante llamado Tübingen, el cual consiste de alúmina densa policristalina y se utiliza como implante después de una extracción o en regiones dañadas. Este implante ha sido

exitoso en un 92.5% en implantes de larga duración [3]. Otra modalidad de implantes dentales es usar alúmina monocristalina que posee tres veces mayor resistencia a la flexión que la alúmina policristalina [16]. Estos implantes han tenido un rendimiento del 97.3% para cinco años de implantación y 96.2% para diez años.

Entre otros de los usos de la alúmina en medicina se encuentran: reemplazo de hueso osicular en forma parcial o total en cirugías maxilofaciales con veinte años de experiencias clínicas mostrando mejores resultados que los componentes poliméricos, en neurocirugías para la reparación de defectos óseos, en prótesis de ojo mediante el uso de alúmina monocristalina (zafiro) y como material de soporte (alúmina porosa) en medicamentos [4,5].

1.3 HIDROXIAPATITA DENSA

La hidroxiapatita (HA) parece ser el material cerámico más apropiado para la sustitución artificial de dientes y hueso, debido a su excelente biocompatibilidad, ya que es química y estructuralmente similar a la fase mineral del tejido duro y forma una unión directa con el tejido cuando es implantado (material bioactivo). Desafortunadamente, sus propiedades mecánicas son bajas, por ejemplo, su tenacidad a la fractura (K_{IC}) no excede el valor de $1.0 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ cuando la del hueso es de entre 2 y $12 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$. Adicionalmente, el módulo de Weibull (n) es bajo en ambientes húmedos ($n = 5 - 12$) lo cual indica muy baja confiabilidad de los cerámicos de hidroxiapatita. Por lo anterior, los cerámicos de hidroxiapatita no pueden ser usados en implantes que requieran soportar cargas mecánicas como en dientes y huesos artificiales. Sus aplicaciones médicas están limitadas a implantes sin carga mecánica, polvos, recubrimientos o implantes porosos con cargas ligeras [17]. En las siguientes secciones se revisarán algunas de las propiedades de los cerámicos de hidroxiapatita, los métodos de procesamiento y algunos avances en el reforzamiento del material.

1.3.1 Estructura general de la hidroxiapatita

El término apatita describe una familia de compuestos que tienen estructuras similares pero diferente composición. Específicamente, la hidroxiapatita es un compuesto de composición definida, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, y estructura cristalográfica

particular. La estructura de la hidroxiapatita es hexagonal compacta (HCP) con un grupo espacial $P6_3/m$. Este grupo espacial se caracteriza por tener seis ejes c perpendiculares a tres ejes equivalentes a (a_1, a_2, a_3) con ángulos de 120° entre cada uno [5]. En la figura 1.3 se muestra la celda unitaria hexagonal, la cual representa la estructura general de la hidroxiapatita.

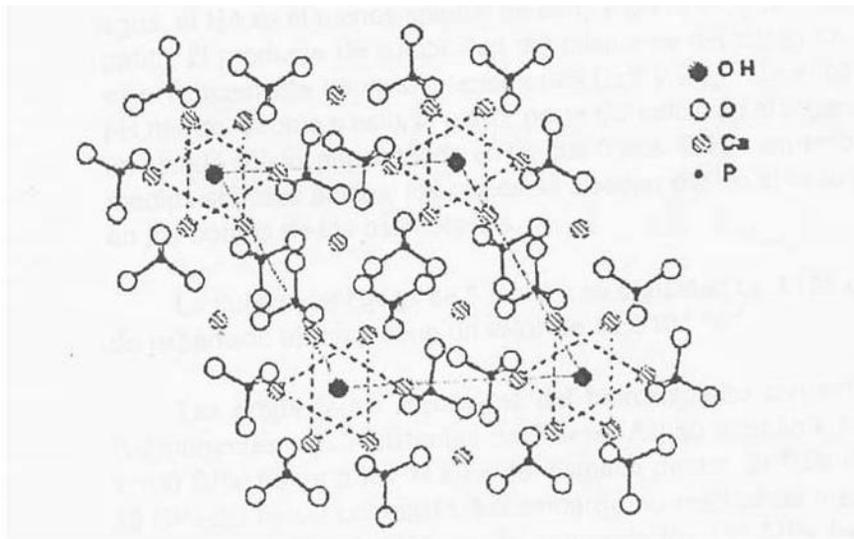


Fig.1.3. Arreglo atómico de la celda hexagonal de hidroxiapatita [1].

Los diez átomos de calcio corresponden a Ca(I) o Ca(II) dependiendo de su alrededor. Cuatro átomos de calcio ocupan las posiciones Ca(I): dos en el eje $z = 0$ y dos en $z = 0.5$. Los otros seis átomos de calcio ocupan las posiciones Ca(II): un grupo de tres átomos formando un triángulo localizado en $z = 0.25$ y el otro grupo de tres átomos en $z = 0.75$, rodeando los grupos OH^- , localizados en las esquinas de la celda unitaria en $z = 0.25$ y $z = 0.75$, respectivamente. Los seis grupos PO_4^{2-} forman tetraedros de distancias $z = 0.25$ a niveles $z = 0.75$. La red de grupos PO_4^{2-} proporciona el soporte al arreglo atómico dando estabilidad a la estructura de la hidroxiapatita.

Los componentes de la hidroxiapatita (Ca^{2+} , PO_4^{2-} y OH^-) pueden ser fácilmente sustituidos en la estructura por una gran cantidad de iones dando como resultado cambios en sus propiedades como: parámetros de red (tabla I.8), morfología,

solubilidad, pero sin afectar significativamente la simetría hexagonal. Por ejemplo, la sustitución de F^- por OH^- causa una contracción en las dimensiones de a sin cambiar las de c , usualmente se asocia con un aumento en la cristalinidad reflejado en el incremento del tamaño de cristal (y/o decremento en la tensión del cristal) e impartiendo gran estabilidad a la estructura. El ion carbonato (CO_3^{2-}) puede sustituir a los grupos hidroxilo OH^- o a los de fosfato PO_4^{2-} ; designadas como sustitución tipo A o tipo B, respectivamente. Este tipo de sustituciones tienen efectos opuestos sobre los parámetros de red. En el caso de la sustitución tipo A, ocurre una expansión del eje a y una contracción del eje c debido a que el grupo CO_3^{2-} es de mayor tamaño que el grupo OH^- . El efecto contrario de la sustitución tipo B se debe al menor tamaño del grupo CO_3^{2-} respecto al tamaño del grupo PO_4^{2-} . Otro efecto de la sustitución de iones CO_3^{2-} en la estructura de las apatitas es sobre la solubilidad del material haciéndolo más soluble que las apatitas sin sustituir [5].

Entre otros iones que pueden sustituirse en la estructura de apatita se encuentran: estroncio (Sr^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), bario (Ba^{2+}), plomo (Pb^{2+}), etc., en las posiciones de calcio o vanadatos, boratos, manganatos, etc., en las posiciones de fosfato y/o hidróxido [18]. Al igual que las sustituciones mencionadas anteriormente, el que otros iones ocupen las posiciones del calcio en la estructura de apatita, afecta la cristalinidad, estabilidad térmica y solubilidad del material. Por ejemplo, la sustitución de Sr^{2+} o Mg^{2+} por Ca^{2+} provoca un incremento en el grado de disolución [19-20].

1.3.2 Apatitas biológicas

El término apatitas biológicas hace referencia a las fases minerales de los tejidos calcificados (esmalte, dentina y hueso) y generalmente se identifican como hidroxiapatita [5]. Sin embargo, difieren en estequiometría, composición y cristalinidad y en otras propiedades físicas y mecánicas con la hidroxiapatita pura (tabla I.9). Generalmente, las apatitas biológicas son deficientes en calcio y siempre están sustituidas por carbonato. Por estos motivos, es más apropiado llamarlas como apatitas carbonatadas y no como hidroxiapatita. El carbonato en las apatitas biológicas sustituye principalmente a los grupos fosfato en forma de “par”, es decir, Ca^{2+} por Na^+ y CO_3^{2-} por PO_4^{2-} referida como sustitución tipo B. La sustitución “par” es

necesaria para balancear la carga residual de la sustitución de CO_3^{2-} divalente por PO_4^{2-} trivalente.

Tabla I.8. Parámetros de red de diferentes apatitas [5].

Tipo de apatita	Sustitución mayor	Parámetros de red (Å)	
		a	c
Mineral			
Apatita-OH (Holly Springs)	–	9.422	6.880
Apatita-F (Durango, México)	F ⁻	9.375	6.880
Dalita (Wyoming)	CO ₃	9.380	6.885
Estafelita (Staffel, Alemania)	CO ₃ , F ⁻	9.345	6.880
Fosforita marina (E.U.A.)	CO ₃ , F ⁻	9.322	6.882
Sintética (no acuosa)			
Apatita-OH (hidroxiapatita)	–	9.441	6.882
Apatita-F	F ⁻	9.375	6.880
Apatita-Cl	Cl ⁻	9.646	6.771
Apatita-CO ₃	CO ₃ ²⁻	9.544	6.859
Sintética (acuosa)			
Apatita-OH deficiente en Ca	HPO ₄ ²⁻	9.438	6.882
Apatita-F	F ⁻	9.382	6.880
Apatita-(Cl,OH)	Cl ⁻	9.515	6.858
Apatita-(CO ₃ ,OH)	CO ₃ ²⁻	9.298	6.924
Apatita-(F, CO ₃)	CO ₃ ²⁻ , F ⁻	9.268	6.924
Apatita-Sr	Sr ²⁺	9.739	6.913
Apatita-Pb	Pb ²⁺	9.894	7.422
Apatita-Ba	Ba ²⁺	10.162	7.722
Biológica			
Apatita-(CO ₃ ,OH)	HPO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , Mg ²⁺	9.441	6.882
Esmalte humano	F ⁻	9.382	6.880
Apatita-F (esmalte de tiburón)	CO ₃ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻		

Las apatitas del esmalte se diferencian de la dentina y hueso en su mayor tamaño de cristal y en la menor concentración de elementos menores, principalmente CO₃ y Mg. En lo que respecta a disolución, las apatitas del esmalte son menos solubles que las de la dentina o el hueso, pero mucho más solubles que la hidroxiapatita densa preparada a elevadas temperaturas [5]. Otra diferencia importante entre las apatitas biológicas son los productos de calcinación obtenidos a temperaturas por arriba de los 800°C como resultado de sus composiciones y deficiencias de calcio. Para el esmalte y la dentina se obtienen HA y pequeñas cantidades de β-TCP (fosfato tricálcico) en cantidades del 5% en peso y 12% en peso, respectivamente, cuando son calcinadas por arriba de los 800°C. La calcinación de hueso humano por arriba de los 800°C da como resultado HA y pequeñas cantidades de CaO [5].

Tabla I.9. Comparación de propiedades entre las apatitas biológicas [5].

Propiedad	Esmalte	Hueso	HA
Composición (% peso)			
Ca	36.0	24.5	39.6
P	17.7	11.5	18.5
Ca/P molar	1.62	1.65	1.67
Na	0.5	0.7	–
K	0.08	0.03	–
Mg	0.44	0.55	–
CO ₃	3.2	5.8	–
F	0.01	0.02	–
Cl	0.30	0.10	–
Total inorgánico	97.0	65.0	100
Total orgánico	1.0	25.0	–
H ₂ O*	1.5	9.7	–
Propiedades cristalográficas			
<i>Parámetros de red (Å)</i>			
a	9.441	9.419	9.422
c	6.882	6.880	6.880
Cristalinidad	70 – 75	33 – 37	100
Tamaño de cristal (Å)	1300 x 1300	250 x 25 – 50	
Productos de calcinación (950°C)			
	HA + TCP	HA + CaO	HA
Propiedades mecánicas			
Módulo Elástico (GPa)	14	20*	100
Resist. a la tensión (MPa)	70	150*	100

* Valores para hueso cortical, propiedades mecánicas de esmalte humano.

1.3.3 Preparación y procesamiento de hidroxiapatita densa

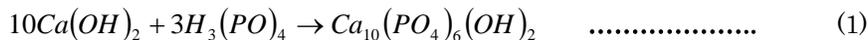
En general, la preparación de cerámicos densos de hidroxiapatita consiste de las siguientes etapas: (1) preparación de los polvos o la utilización de reactivos de hidroxiapatita comerciales; (2) compactación o conformado en la forma y tamaño deseado; y (3) sinterización. Estas etapas se describen brevemente a continuación.

1.3.3.1 Preparación de los polvos

La hidroxiapatita pura se puede obtener mediante reacciones en sistemas acuosos o por reacciones en estado sólido. Sin embargo, cuando es preparada a través de sistemas acuosos de precipitación o métodos de hidrólisis es importante manejar las cantidades adecuadas de precursores para lograr una hidroxiapatita totalmente

estequiométrica (relación molar Ca/P = 1.67) ya que, en ocasiones, se obtiene una hidroxiapatita deficiente en calcio. El uso de métodos acuosos en condiciones alcalinas provoca que el precipitado contenga carbonato, lo cual también afecta la relación molar Ca/P [5].

a) Métodos de precipitación. El método esta basado en el usado por Rathje [21], el cual consiste en la adición por goteo de ácido fosfórico (H₃PO₄) a una suspensión de hidróxido de calcio, Ca(OH)₂, manteniendo el sistema en agitación continua (reacción 1). Este método puede ser modificado por la adición de hidróxido de amonio (NH₄OH) para mantener el pH de la reacción alcalino y asegurar la formación de hidroxiapatita.



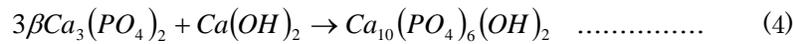
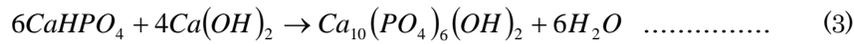
Otro método es el propuesto por Hayek y Newesely [22] que consiste en la reacción entre nitrato de calcio, Ca(NO₃)₂, fosfato ácido de amonio, (NH₄)₂HPO₄ agregando NH₄OH (reacción 2).



La formación de hidroxiapatita a través de este método es sensible a las concentraciones de cada precursor y al pH de la reacción. La temperatura de precipitación varia en un rango desde temperatura ambiente hasta 100°C. Se pueden preparar una hidroxiapatita sustituida mediante la adición de los precursores que contengan los iones involucrados en la sustitución (carbonatos, fluoruros, vanadatos, boratos, magnesio, estroncio, manganeso, etc) y ajustando la relación estequiométrica.

b) Hidrólisis. La preparación de la hidroxiapatita es a partir de la hidrólisis de fosfatos ácidos de calcio, por ejemplo, fosfato de calcio dihidratado (DCPD, CaHPO₄·2H₂O), fosfato octacálcico (OCP, Ca₈H₂(PO₄)₆·5H₂O) fosfato dicálcico anhídrido (DCP, CaHPO₄, monetita). Los precursores son mezclados en soluciones de hidróxido de amonio, sodio o potasio, o de carbonatos, fluoruros o cloruros dependiendo de la composición deseada. Al igual que en los métodos de precipitación el pH y la temperatura son controlados [18,19].

c) **Reacciones al estado sólido.** Este método se lleva a cabo mezclando los precursores de calcio y fósforo procurando que la relación molar Ca/P sea de 1.67. Variaciones en esta relación conducen a la formación de otras fases diferentes a la hidroxiapatita como fosfato tricálcico alfa o beta (α -TCP o β -TCP) o bien fosfato tetracálcico (TTCP) dependiendo de la temperatura de preparación. En general, el proceso consiste en una molienda de los sólidos y la sinterización a temperaturas por encima de los 950°C [1,5]. La reacción puede ser seguida a través del diagrama binario de fases CaO-P₂O₅ (figura 1.4). Algunos ejemplos de reacción en estado sólido se presentan a continuación:



La hidroxiapatita obtenida por esta ruta se caracteriza por su alta cristalinidad, estequiometría bien definida y baja solubilidad. También pueden obtenerse hidroxiapatitas sustituidas utilizando los precursores adecuados.

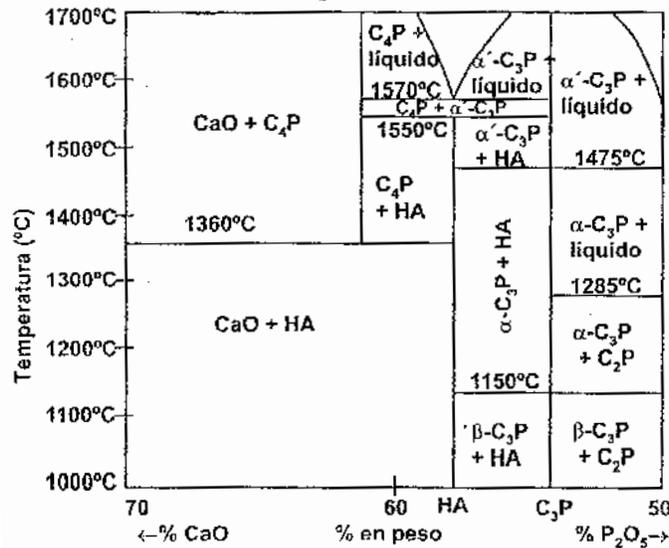
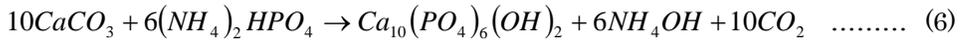
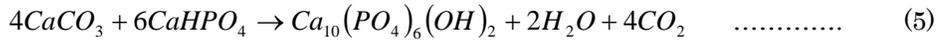


Fig. 1.4. Diagrama de fases CaO-P₂O₅. Ca₂P = fosfato dicálcico, C₃P = fosfato tricálcico, C₄P = fosfato tetracálcico y HA = hidroxiapatita [1].

d) Reacciones hidrotérmicas. Las reacciones anteriores (3) y (4) se pueden llevar a cabo también hidrotérmicamente a 275°C bajo una presión de 820 atmósferas [5,18]. De manera similar, tanto el β -TCP (β -Ca₃(PO₄)₂) como el TTCP (Ca₄O(PO₄)₂) pueden convertirse por esta vía en hidroxiapatita bajo dichas condiciones. También el carbonato de calcio (CaCO₃) puede ser transformado en hidroxiapatita en presencia de cantidades apropiadas de fosfato ácido de calcio (CaHPO₄) o fosfato ácido de amonio, (NH₄)₂HPO₄, de acuerdo con las siguientes reacciones:



1.3.3.2 Conformado y sinterización

Los polvos de hidroxiapatita obtenidos de acuerdo a los métodos descritos anteriormente, pueden ser procesados de dos maneras: densa o porosa. Los cerámicos densos de HA deben tener una porosidad menor al 5% en volumen y un máximo tamaño de poro menor a 1 μ m. En esta sección, nos limitaremos a discutir el procesamiento de hidroxiapatita densa.

El procedimiento para fabricar cerámicos densos de hidroxiapatita es el mismo utilizado para procesar cualquier cerámico. En una primera etapa el polvo es comprimido o compactado en un molde a una presión de 60 a 80 MPa. Esta etapa puede estar acompañada del uso de aditivos como “ligantes” que proporcionan resistencia al cuerpo en verde y lubricantes que reducen la fricción del material con el dado. Posteriormente, el cuerpo compactado (en verde) es sinterizado en aire (método convencional) a la temperatura deseada, usualmente 950 a 1300°C, con velocidad de calentamiento controlada (entre 5 y 10°C/min) y un tiempo de permanencia a la temperatura máxima por varias horas [5].

También han sido usados otros métodos como el prensado isostático en frío o en caliente. El proceso consiste en aplicar presión mientras el material es calentado simultáneamente. Este procedimiento permite lograr mejores densificaciones a menores temperaturas que en los métodos tradicionales. Las menores temperaturas de

procesamiento previenen la formación de otras fases de fosfatos de calcio (α o β -TCP o TTCP) que, generalmente, se forman cuando la hidroxiapatita es sinterizada por arriba de los 900°C [5,17,23].

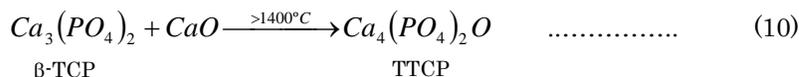
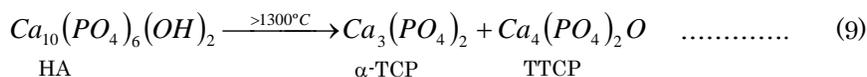
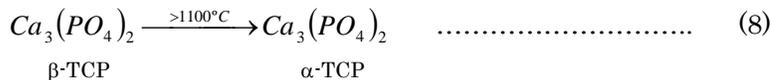
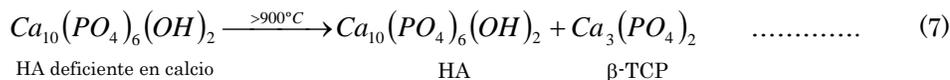
En general, los productos cerámicos obtenidos por las técnicas de prensado están limitados a geometrías sencillas. Por esto, otra variante de procesamiento utilizada para fabricar formas más complejas es el vaciado de suspensiones y el moldeo por inyección. En estos métodos, una suspensión de los polvos debe ser acondicionada con un alto contenido de sólidos y una baja viscosidad, para lograr altas densificaciones y buenas propiedades reológicas. Esto se logra mediante la adición de diferentes aditivos como defloculantes, “ligantes”, plastificantes, lubricantes, etc. La suspensión es alimentada en un molde con la forma requerida, es retirada del molde y posteriormente es calcinada para eliminar el solvente y los aditivos. Finalmente, la pieza se sinteriza en el rango de temperaturas y bajo las condiciones mencionadas anteriormente [24,25].

1.3.4 Composición de la hidroxiapatita densa

La hidroxiapatita pura tiene una composición teórica de 39.68% en peso de Ca y 18.45% en peso de P, lo cual da una relación Ca/P en peso de 2.15 y molar de 1.67. Esta composición generalmente se ve reflejada en las fases adicionales en los cerámicos de hidroxiapatita después de ser sinterizados. En el caso de que la relación Ca/P sea igual a 1.67 solamente la fase de hidroxiapatita será observada por difracción de rayos-X (DRX). Si la relación Ca/P es menor a 1.67, además de hidroxiapatita estarán presentes otras fases tales como fosfato tricálcico (α o β -TCP) o fosfato tetracálcico (TTCP) en el material sinterizado. Ahora bien, si la relación Ca/P es mayor a 1.67, la fase adicional a la hidroxiapatita que estará presente es CaO. La cantidad de las fases presentes dependerá de las condiciones de sinterización, temperatura y tiempo de permanencia.

Los rangos reportados de temperaturas de sinterización para hidroxiapatita comercial y no comercial varían entre los 900 y los 1500°C [5]. Las fases

adicionales a la hidroxiapatita, formadas debido a la desviación en la estequiometría, resultan de las siguientes reacciones:



Como puede observarse en la reacción (7), la hidroxiapatita descompone a β -TCP por arriba de los 900°C y transforma cerca de los 1100°C a α -TCP (reacción 8). Finalmente, a temperaturas mayores a 1300°C, se presenta la formación TTCP producto de la reacción entre el CaO y el TCP (reacciones 9 y 10). De esta manera, la relación molar Ca/P de los polvos precursores y las condiciones de sinterización determinan la composición final de la hidroxiapatita densa [5]. Para el estudio de caracterización apropiado de la composición, es conveniente usar las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (IR) y análisis químicos.

1.3.5 Propiedades de la hidroxiapatita densa

En esta sección se describen algunas de las propiedades más importantes que deben tomarse en cuenta cuando se trabaja tanto con hidroxiapatita densa como en recubrimiento sobre materiales metálicos.

1.3.5.1 Propiedades mecánicas

En general, las propiedades mecánicas de la hidroxiapatita densa dependen fuertemente de los polvos precursores y de las condiciones y métodos de procesamiento. Una generalidad observada en varias propiedades físicas y mecánicas

de la hidroxiapatita densa (densidad, resistencia a la compresión o a la flexión, etc.) es que disminuyen conforme incrementa la porosidad del material y aumentan a medida que se utilizan mayores temperaturas de sinterización durante el procesamiento. Sin embargo, el procesamiento a mayores temperaturas puede conducir a la descomposición de la hidroxiapatita a fosfatos de calcio o, a un crecimiento de grano exagerado con la consecuente degradación de las propiedades mecánicas [17].

En la tabla I.10, se presentan algunas de las propiedades mecánicas de la hidroxiapatita densa y del hueso cortical humano más importantes. Esta comparación se hace debido a que la finalidad de fabricar hidroxiapatita densa es la sustitución de hueso cortical en forma de implantes.

Tabla I.10. Propiedades mecánicas de hidroxiapatita y hueso cortical [6,17].

Propiedad	HA Densa	Hueso cortical
Módulo de Young (GPa)	40 – 110	17 – 20
Dureza (HV)	500 – 600	120 – 200
Resistencia a la flexión (MPa)	100 – 160	160
Resistencia a la compresión (MPa)	100 – 200	170 – 190
Tenacidad a la fractura, K_{IC} (MPa·√m)	1	2 – 12

Las variaciones en los datos se deben a la naturaleza misma en las mediciones de resistencia (técnica empleada para la medición), además de que son influenciadas por la porosidad remanente, tamaño de grano, impurezas, etc., que a su vez, dependen de los polvos precursores y el procesamiento del material. En el caso del hueso, las variaciones se deben a la composición y al tipo de hueso. De la tabla anterior, es posible encontrar valores similares en algunas propiedades, lo que hace pensar que el material fácilmente podría reemplazar al hueso. Sin embargo, la resistencia a la flexión y la tenacidad a la fractura de la hidroxiapatita densa es menor en ambientes “húmedos”. Esto se ve reflejado en la disminución del módulo de Weibull (n) de 50 hasta 12, para la hidroxiapatita en un ambiente seco y en un ambiente fisiológico “húmedo”, respectivamente. Este parámetro describe la susceptibilidad del material a fallar y, en implantes con un valor de $n = 10 - 20$, se espera que fallen solo en algunos meses de uso. Esta característica convierte a la hidroxiapatita en un cerámico

inapropiado para implantes con requerimientos de soportar cargas mecánicas a pesar de su excelente biocompatibilidad y gran osteoconductividad [17].

1.3.5.2 Propiedades de disolución

La disolución de la hidroxiapatita depende de varios factores como: el tipo y concentración de la solución, pH de la solución, relación sólido/solución, cristalinidad y composición de la HA, entre otras. En la figura 1.5, se muestra una curva de disolución comparativa para los diferentes fosfatos de calcio. Se puede apreciar que a pH fisiológico (7.4), la hidroxiapatita presenta el menor valor de solubilidad. Así, el grado de disolución de la hidroxiapatita densa estará afectado por el tipo y la cantidad de fase adicional que contenga. En general, la solubilidad de hidroxiapatita disminuye de la siguiente manera:

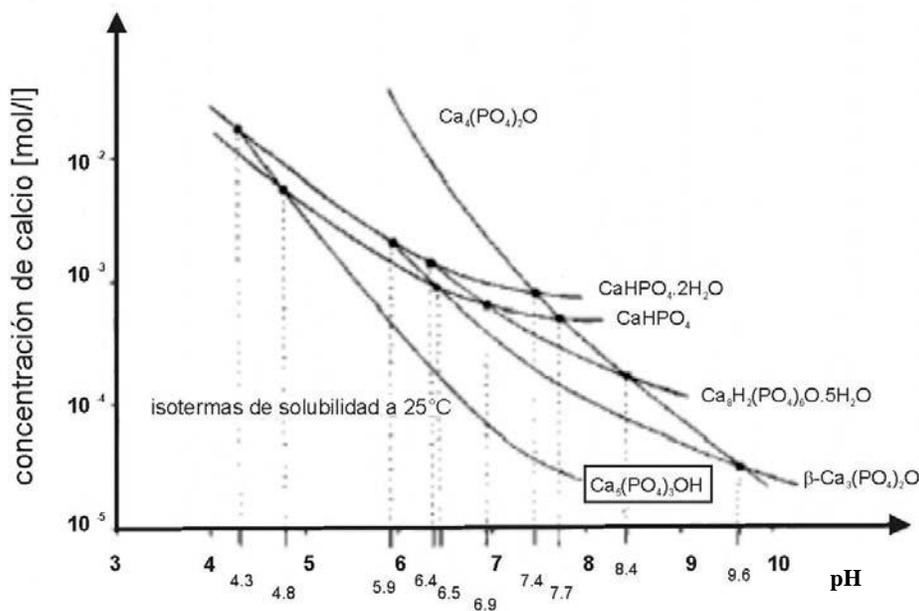


Fig. 1.5. Diagrama de solubilidad para diferentes fosfatos de calcio [5].

1.3.5.3 Propiedades superficiales

Las características superficiales de la hidroxiapatita dependen de su composición y el pH de la solución en la que esté expuesta. Así, en un ambiente ácido causará disolución parcial de la superficie, enriqueciendo la población de iones Ca^{2+} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , H^+ , OH^- , $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ y CaOH^+ en una capa hidratada.

Estas modificaciones sobre la superficie de los cerámicos de hidroxiapatita son las que le proporcionan su bioactividad al material formando una unión directa con el tejido a través de una capa de apatita-carbonatada en la interfase del implante-tejido. Este fenómeno es conocido como un proceso de disolución-precipitación [4,5]. La disolución parcial de iones tales como Ca^{2+} , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , provocada por el medio fisiológico y la actividad celular, incrementan la concentración de estos iones en las zonas cercanas al implante respecto a la cantidad natural. En condiciones ácidas es posible que se formen fases como el fosfato dicálcico ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD), fosfato octacálcico [$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, OCP] o, en condiciones ya sean ácidas o básicas, fosfato tricálcico beta sustituido por magnesio [$(\text{Ca},\text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$, β -TCP]. Estas fases pueden ser hidrolizadas en presencia de iones CO_3^{2-} en el fluido biológico a una apatita carbonatada. Adicionalmente, la apatita carbonatada se puede formar directamente en pH fisiológico por precipitación de los iones liberados debido a la disolución de hidroxiapatita y de los iones contenidos en el fluido fisiológico (CO_3^{2-} y Mg^{2+}) como se aprecia en la figura 1.6.

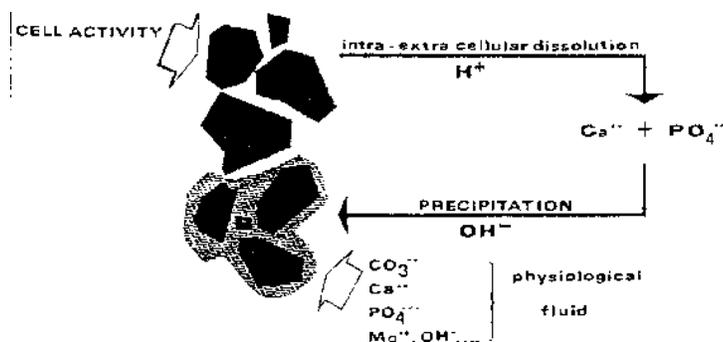


Fig. 1.6. Representación esquemática del proceso de disolución-precipitación en implantes de hidroxiapatita densa [5].

1.3.5.4 Otras propiedades de hidroxiapatita

Algunas otras propiedades de la hidroxiapatita, también importantes de considerar, se muestran en la tabla I.11. Entre éstas, se encuentran la densidad, que afecta directamente las propiedades mecánicas. El coeficiente de expansión térmica se vuelve significativo durante el enfriamiento, después del proceso de sinterización cuando se trabaja con hidroxiapatita y otro material como refuerzo, es decir, materiales compuestos. Finalmente, el punto de fusión debe ser considerado cuando la hidroxiapatita es sinterizada a elevadas temperaturas o cuando se utiliza procesamiento de spray térmico por plasma para producir recubrimientos de hidroxiapatita que también involucra altas temperaturas.

Tabla I.11. Algunas propiedades físicas de hidroxiapatita [6].

Propiedad	HA
Densidad teórica (g/cm ³)	3.16
Coeficiente de expansión térmica (K ⁻¹)	11 x 10 ⁻⁶
Punto de fusión (°C)	1650

1.3.6 Avances en el reforzamiento de hidroxiapatita

El conocimiento en la preparación de los polvos de hidroxiapatita y su procesamiento ha permitido fabricar cerámicos densos con microestructura y composición bien controladas. Sin embargo, a pesar de estos avances las aplicaciones de HA han sido limitadas debido a su baja confiabilidad mecánica. Por lo anterior, en años recientes, se han utilizado una gran cantidad de materiales de refuerzo incluyendo partículas, “whiskers”, fibras, metales dispersados, y nanopartículas en cerámicos de hidroxiapatita con el fin de mejorar su confiabilidad [17]. Los valores más altos de tenacidad a la fractura ($K_{IC} = 6.0 - 7.4 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$) y resistencia a la flexión (175 – 224 MPa) han sido logrados usando entre un 20 y 30 % de fibras largas metálicas (aleación de FeCr) como material de refuerzo en HA. El posible inconveniente de los materiales compuestos de HA reforzados con metales, es si estos son tan biocompatibles como la hidroxiapatita pura. En el caso de otros materiales compuestos base hidroxiapatita, el K_{IC} logrado esta en un rango de entre 1.4 y 3.9 $\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ dependiendo del refuerzo utilizado (tabla I.12).

Una ventaja de los compuestos de hidroxiapatita es su mayor resistencia y tenacidad a la fractura. Sin embargo, la introducción de materiales extraños en la matriz de hidroxiapatita puede conducir a una reducción en la biocompatibilidad y promover su descomposición en fosfatos de calcio (TCP). La presencia de TCP en la hidroxiapatita incrementa su biodegradabilidad y la susceptibilidad al crecimiento lento de grietas (slow-crack-growth). El proceso de descomposición puede tener por sí mismo un efecto adverso sobre la densificación del compuesto debido a la formación de una fase nueva y a la evaporación de agua, reduciendo la resistencia mecánica [26-28]. Por otro lado, el uso de materiales bioinertes como refuerzo afecta la habilidad de la hidroxiapatita para enlazarse con el tejido óseo (bioactividad) [26-31]. Otra consecuencia asociada con el uso de agentes de refuerzo en hidroxiapatita es el incremento en su módulo elástico con la posible aparición del efecto de “stress shielding” debido a las diferencias entre los módulos elásticos del implante y el hueso [1-3].

Tabla I.12. Propiedades de compuestos base hidroxiapatita [17].

Refuerzo	Densidad relativa (%)	Resistencia a la flexión (MPa)	K _{IC} (MPa·√m)	Composición (solo fases de Ca y P)	Procesamiento
Whiskers de SiC y Si ₃ N ₄ (5-60 % vol.)	72.5 – 98 %	180 – 300	2.5 – 3.2	HA, β-TCP, α-TCP	Sint.* (1250-1300°C) HP** (1000 – 1200°C) (+HIP***)
Fibras largas metálicas (10-30% vol.)	94 – 100%	96 – 224	3.7 – 7.4	HA, TCP (?)	HP (1000°C)
Partículas de Al ₂ O ₃ (5 – 30% vol.)	96 – 99.7 %	90 – 250	1.4 – 2.5	HA, β-TCP	HP (1000°C – 1250°C)
Placas de SiC (5 – 15 % vol.)	76 – 81 %	-----	-----	HA, β-TCP, α-TCP	Sint. (1000 – 1200°C)
Nanopartículas de SiC (5% peso)	-----	110	2.1	-----	-----
Fibras de Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , C (10% vol.)	68 – 82 %	-----	-----	HA, β-TCP	Sint. (1000-1250°C)
ZrO ₂ -3Y (10 – 50% vol.)	93 – 99.5 %	160 – 310	1.0 – 3.0	HA, β-TCP, α-TCP	HP (1000 – 1150°C) (+HIP)

* Sinterización, ** Prensado en caliente y *** Prensado isostático en caliente.

La gran ventaja de reforzar hidroxiapatita con materiales metálicos es el incremento en la tenacidad en la fractura (K_{IC}). Desafortunadamente, existen múltiples problemas asociados al uso de implantes metálicos debido a corrosión, desgaste y/o reacciones negativas en el tejido. En general, los implantes metálicos son encapsulados por una capa densa y fibrosa de tejido, lo cual impide la apropiada distribución de esfuerzos y puede causar la pérdida del implante. Por lo anterior, se espera que la biocompatibilidad de implantes HA/metal sea mucho menor que para la hidroxiapatita pura.

Una ventaja de los materiales cerámicos de refuerzo, es su resistencia a la corrosión y al desgaste, además de su mínima reacción con el tejido. Por lo tanto, se han utilizado varios cerámicos como refuerzo de hidroxiapatita como: ZrO_2 [27,32], Al_2O_3 [26,27,28,30,33] y SiC [34]. En el caso de la utilización de ZrO_2 la principal desventaja es su degradación en ambientes húmedos [17]. El uso de Al_2O_3 y SiC como refuerzo de hidroxiapatita resulta en una mejor aceptación por los tejidos que los compuestos HA/metal. Sin embargo, sus propiedades mecánicas aún no son apropiadas.

Otra desventaja de los compuestos de hidroxiapatita esta relacionada con su procesamiento, ya que es difícil alcanzar altas densificaciones mediante los métodos tradicionales de prensado y sinterización. Para solucionar esta limitación, generalmente, se usan técnicas de procesamiento más costosas como el prensado en caliente (HP) y/o el prensado isostático en caliente (HIP). También se recurre a la utilización de aditivos de sinterización que mejoran la densificación debido a la formación de una fase líquida.

Otra opción para mejorar las propiedades mecánicas de la hidroxiapatita sin incrementar su rigidez, es la fabricación compuestos de HA/polímero [17]. Uno de los compuestos más estudiados de hidroxiapatita reforzada con polímeros es el HA/polietileno [35-38]. Con el incremento en el contenido de HA, se mejora tanto el módulo de Young como la bioactividad del material, mientras que la ductilidad disminuye presentando una transición dúctil-frágil con un contenido de HA del 40-45%. En comparación con el hueso cortical, los compuestos tienen una tenacidad a la fractura superior para contenidos de HA menores al 40 % y similar en el rango de 45-

50%. El módulo elástico está en el rango de 1-8 GPa, lo cual es bastante cercano al del hueso cortical. Desafortunadamente, los compuestos HA/polietileno no son biodegradables y reducen la bioactividad de la hidroxiapatita.

Un avance atractivo en el reforzamiento de hidroxiapatita es el empleo de colágeno, esto debido a la similitud con el hueso desde el punto de vista de la composición, pero sin llegar al complejo arreglo microestructural del hueso. Los compuestos son preparados mezclando hidroxiapatita con una solución de colágeno y se endurecen mediante irradiación ultravioleta (UV) para, posteriormente, ser prensados a 40°C y 200 MPa por varios días. Las propiedades mecánicas alcanzadas a partir de esta técnica son bastante bajas (resistencia a la compresión = 6.5 MPa y módulo de Young = 2 GPa). A pesar de sus propiedades mecánicas, este tipo de compuestos exhibe una gran osteoconducción (mejor que los materiales por sí solos) y es considerado adecuado como relleno para defectos óseos grandes [39-41].

Para finalizar con esta sección, es importante mencionar la aportación principal de este trabajo. En general, se propone una nueva ruta de procesamiento para obtener biocerámicos densos de hidroxiapatita y/o hidroxiapatita-alúmina, la cual consiste en mezclar "in situ", durante la síntesis de hidroxiapatita los polvos de alúmina y también semillas de hidroxiapatita. Además, los polvos obtenidos son tratados mediante una granulación a través de la técnica de secado por aspersión. Este método de procesamiento no ha sido reportado en la literatura mencionada anteriormente.

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo, se describen los métodos y procedimientos empleados para la realización de este trabajo y se encuentra dividido en dos secciones. En la sección 2.1 se presenta la metodología seguida para la obtención y preparación de los polvos precursores de hidroxiapatita–alúmina. Además, son abordadas brevemente las técnicas utilizadas en la evaluación de algunas propiedades fisicoquímicas de los polvos. En la sección 2.2, se presenta el procedimiento llevado a cabo para la elaboración de cuerpos densos hidroxiapatita – alúmina, haciendo énfasis en las condiciones de procesamiento. También, se mencionan las técnicas de caracterización usadas para la determinación de las propiedades físicas y mecánicas de los materiales. En la figura 2.1, se presenta un esquema mostrando el procedimiento general seguido durante el desarrollo de este trabajo.

2.1 PREPARACIÓN DE LOS POLVOS PRECURSORES

Los materiales compuestos de hidroxiapatita-alúmina fueron obtenidos mediante el mezclado “in situ” de polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y semillas de hidroxiapatita comercial (Alfa-Aesar) durante la síntesis por precipitación química de hidroxiapatita. De esta manera, fueron preparados compuestos HA- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sembrados en base a un diseño experimental 3^2 , tomando como variables independientes el % en peso de semillas de hidroxiapatita y el % en peso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.1.1 Diseño experimental 3^2

El diseño experimental 3^2 pertenece al grupo de los diseños factoriales 3^k donde se tienen k factores o variables con tres niveles cada uno, conocidos como bajo, medio y alto. Existen varias notaciones usadas para representar estos niveles; una posibilidad es asignarles los dígitos 0 al nivel bajo, 1 al nivel intermedio y 2 al nivel alto. Cada combinación de tratamientos del diseño 3^2 se denotará por dos de estos dígitos, donde el primero indica el nivel de la variable A y el segundo el nivel de la variable B. Así, por ejemplo, la combinación 00 indica que las variables A y B se encuentran en sus niveles bajos, y 01 indica el nivel bajo de A y el nivel medio de B. En este trabajo, fue

utilizada esta nomenclatura para identificar las muestras preparadas de compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados, tomando como las variables A y B el % en peso de semillas de hidroxiapatita (0 % nivel bajo, 5 % nivel medio y 10% nivel alto) y el % en peso de α -Al₂O₃ (0 % nivel bajo, 2.5 % nivel medio y 5% nivel alto), respectivamente.

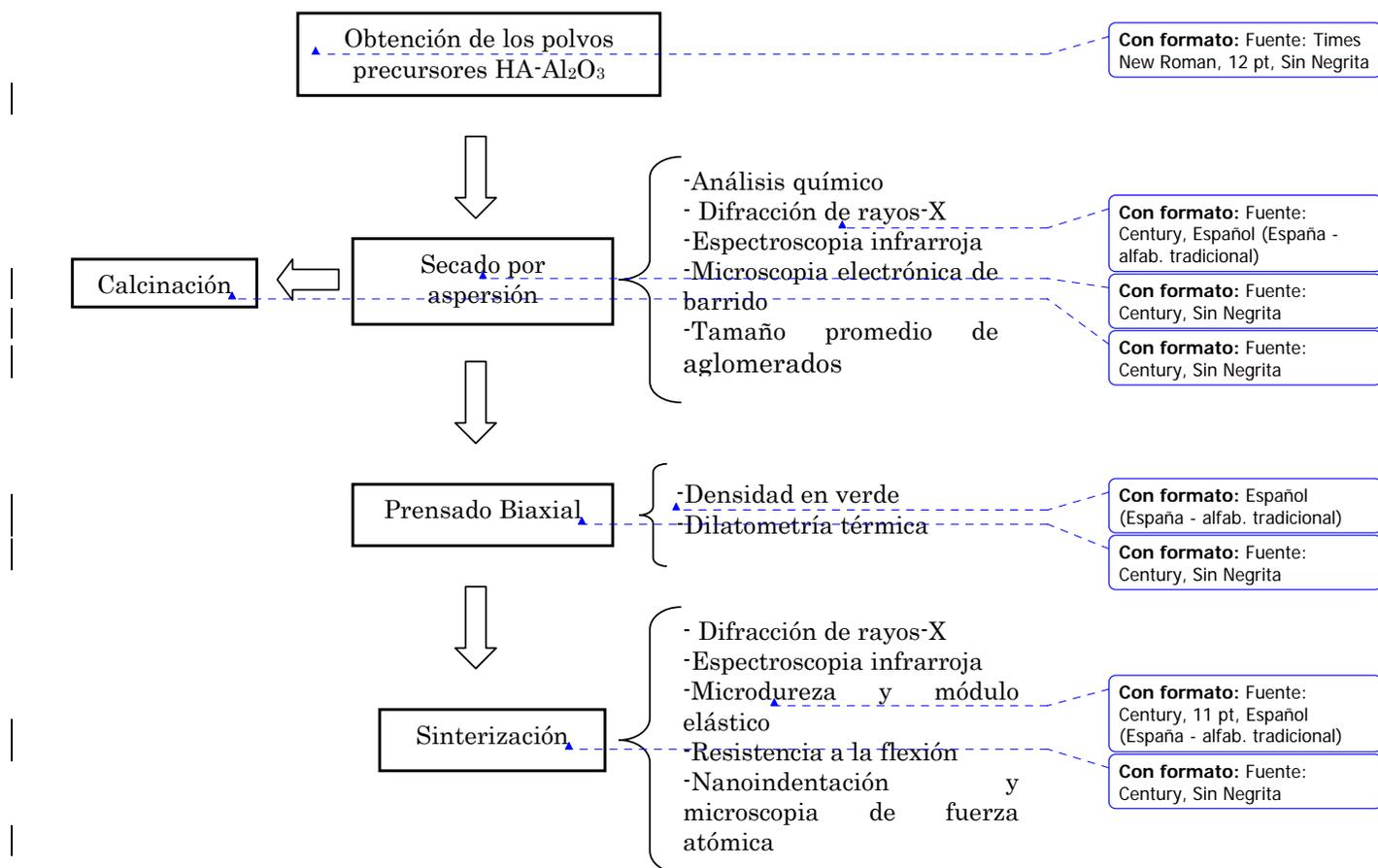


Fig. 2.1. Diagrama general del desarrollo experimental.

La utilización de bajos contenidos de α -Al₂O₃ como refuerzo se debe a que, cuando son adicionadas grandes cantidades de este material (>10%), ocurre una severa transformación de hidroxiapatita a fosfatos de calcio lo cual se ve reflejado en una pobre densificación y en la reducción de las propiedades mecánicas del material compuesto después de ser sinterizado [26,27,28,30,31].

En la figura 2.2 se muestra una representación geométrica del diseño experimental 3², mostrando las combinaciones posibles de las dos variables consideradas.

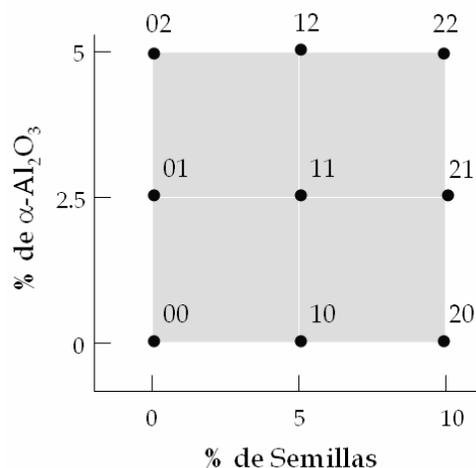


Fig. 2.2. Combinaciones de tratamientos en el diseño experimental 3².

Para efectos de evaluación del diseño experimental es más común utilizar la notación -1, 0 y +1 para los niveles bajo, medio y alto, respectivamente. Esto facilita el ajuste de los datos mediante un modelo de regresión que considera la respuesta de las variables con los niveles. Esto será discutido con detalle en la sección 3.3.5 durante la evaluación de las variables dependientes o de respuesta: % de densificación, microdureza, módulo de Young y resistencia a la flexión de los materiales compuestos HA-α-Al₂O₃-Sembrados.

2.1.2 Síntesis de hidroxiapatita y compuestos HA- α-Al₂O₃-Sembrados

a) Hidroxiapatita pura. En una primera etapa, fue sintetizada hidroxiapatita pura con la finalidad de estudiar la eficiencia de la reacción mediante la técnica de precipitación química utilizando precursores inorgánicos. Primeramente, fueron preparadas una solución 0.5M de nitrato de calcio [Ca(NO₃)₂·4H₂O] y otra 0.5M de fosfato ácido de amonio [(NH₄)₂HPO₄] manteniendo una relación estequiométrica Ca/P de 1.67. Las características de los reactivos utilizados se muestran en la tabla II.1. El pH de la solución de nitrato de calcio es ajustado en un valor de 10 mediante la adición de

NH₄OH y la temperatura es fijada en 60°C. Posteriormente, la solución de fosfato es adicionada (hasta agotar) en la solución de nitrato de calcio mediante goteo (18 ml/min), el cual es controlado con una bomba peristáltica. Durante la reacción el pH se mantuvo en 10 (± 0.2) y fue monitoreado utilizando un potenciómetro con electrodo de calomel. La temperatura fue controlada en 60°C (±3°C) a través de un termómetro y el sistema se mantuvo en agitación continúa. La reacción llevada a cabo durante la precipitación es la siguiente:

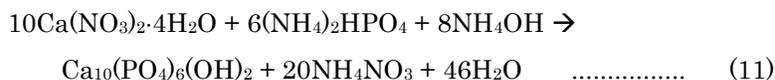


Tabla II.1. Características de los reactivos utilizados.

Reactivo	Marca	Pureza (%)	Peso molecular (g/mol)	Cantidad
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Alfa Aesar	99 %	236.15	36.85g
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Alfa Aesar	98 %	115.03	10.77g
NH ₄ OH	Alfa Aesar	28 *	35.04	La requerida

* Concentración en % volumen, B.C. = 15g de hidroxiapatita

El precipitado obtenido se dejó en agitación por 0.5 h y, posteriormente, fue filtrado y lavado con 2 L de agua destilada, la cual fue calentada previamente a 70°C. Finalmente, el precipitado fue secado a 80°C por 24 horas en un horno-mufla. El peso total del polvo después de ser secado fue de 15.456g (la base de cálculo fue de 15g), lo cual indica un contenido de humedad del 3.04% en peso. Posteriormente, el polvo de hidroxiapatita fue calcinado a 700°C por 1h con el objeto de cuantificar las pérdidas por calcinación. De esta manera, la reducción en el peso del material después de ser calcinado fue del 7.3% indicando una eficiencia de la reacción del 95.5%.

b) HA-α-Al₂O₃-Sembrados. Establecidas las condiciones de síntesis para hidroxiapatita pura, a continuación, se procedió a la preparación de los compuestos HA-α-Al₂O₃-Sembrados. En la figura 2.3, se muestra una representación esquemática del procedimiento general seguido para la obtención de los compuestos HA-α-Al₂O₃-Sembrados. La cantidad de α-Al₂O₃ y semillas de HA utilizadas fue de acuerdo con el diseño experimental 3² (tabla II.2).

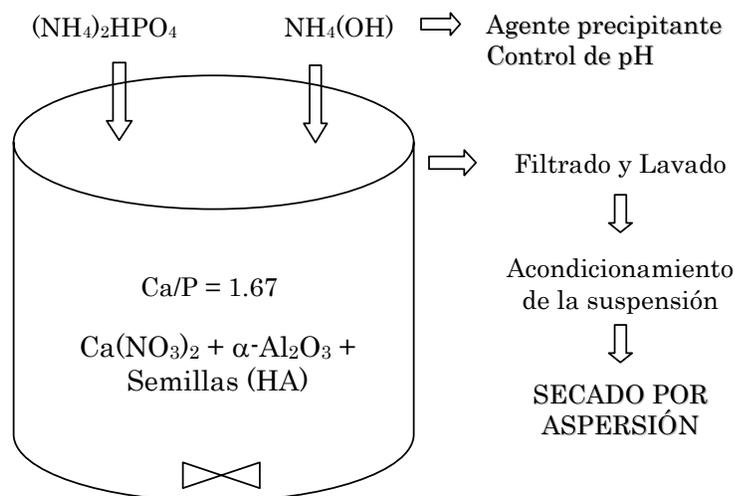


Fig. 2.3. Esquema del procedimiento general utilizado para la preparación de los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados

Tabla II.2. Composición de los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados en base al diseño experimental 3².

Muestra	% Semillas (peso)	% α -Al ₂ O ₃ (peso)
00	0	0
01	0	2.5
02	0	5
10	5	0
20	10	0
11	5	2.5
12	5	5
21	10	2.5
22	10	5

Las características de los polvos de α -Al₂O₃ y de hidroxiapatita (semillas) utilizados se presentan en la tabla II.3. Como se puede observar, los polvos son comerciales y de alta pureza. En el caso de los polvos de alúmina, el tamaño promedio de partícula se encuentra en el orden submicrométrico (0.23 μm) y para los polvos de hidroxiapatita es mayor a 1 μm .

Tabla II.3. Características de los polvos comerciales α -Al₂O₃ e hidroxiapatita utilizados.

Característica	α -Al ₂ O ₃	Hidroxiapatita
Pureza	> 99.98 %	> 99.98 %
Marca	Taimicron TM-10	Alfa Aesar
Tamaño promedio de partícula	0.29 μ m	1.30 μ m
Área superficial específica	10 m ² /g	-
Densidad	3.92 g/cm ³	3.02 g/cm ³

Por lo anterior, los polvos de HA usados como semillas fueron sometidos a un proceso de molienda por atrición antes de ser utilizados en la síntesis in situ de hidroxiapatita. Esto con la finalidad de reducir el tamaño de las semillas, de esta manera incrementando la densidad de sitios de nucleación durante la síntesis de hidroxiapatita. Para esto se utilizó un contenedor de acero inoxidable (recubierto internamente por teflón de alta dureza) instalado a un motor (IKA, RW20) con una velocidad máxima de 2000 rpm, y balines de alúmina como medio de molienda. La relación muestra/medio de molienda usada fue de 1/10 (% en peso) y los dos materiales fueron dispersados en agua destilada. El proceso se llevó a cabo a 800 rpm y se trabajaron con diferentes tiempos de molienda (0.5, 1, 2 y 3 h). Para cada tiempo de molienda se tomó una alícuota de la muestra (aproximadamente 5 ml) y se preparó una suspensión con 50 ml de agua destilada a la cual se le ajustó el pH a un valor cercano a 10 con adiciones de NH₄OH. También, fue adicionado un 1% en volumen de defloculante (DARVAN 7) a la suspensión, de esta manera fomentando la estabilización estérica de la misma. Posteriormente, la suspensión fue acondicionada por 30 minutos mediante agitación magnética para después ser tratada en un baño ultrasónico por 5 minutos. Finalmente, se tomó una alícuota de la suspensión y se llevaron a cabo mediciones de tamaño de partícula en un equipo Horiba, Capa – 300. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla II.4.

Tabla II.4. Tamaños de partícula obtenidos después de la molienda de los polvos comerciales de hidroxiapatita.

Tiempo de molienda (h)	Tamaño de partícula (μ m)	
	<i>Sin Darvan</i>	<i>Con Darvan</i>
0	1.30	1.15
0.5	1.17	0.95
1	1.06	0.29
2	1.30	0.42
3	1.60	0.53

De acuerdo a los resultados obtenidos después de la molienda de los polvos comerciales de hidroxiapatita el menor tamaño de partícula alcanzado fue de 0.29 μm para 1 h de molienda. El incremento en este parámetro a mayores tiempos de molienda se debe a la fuerte aglomeración de las partículas. De esta manera, los polvos de hidroxiapatita utilizados como semillas fueron los molidos durante 1 h.

Ahora bien, la preparación de los compuestos HA- α - Al_2O_3 -Sembrados se llevó acabo siguiendo la misma ruta que para la hidroxiapatita pura. Sin embargo, primeramente fueron mezcladas las cantidades respectivas de alúmina y/o semillas con la solución 0.5M de nitrato de calcio (tabla II.2) para después dejar la suspensión en agitación magnética por al menos 1 h hasta obtener una dispersión homogénea de los polvos.

La cantidad utilizada de precursores de calcio y fosfato para la síntesis “in situ” fue calculada restando a la base de cálculo de hidroxiapatita el porcentaje de alúmina y/o semillas requerido en la composición. Por ejemplo, para la composición 12 (5% semillas y 5% de alúmina) y una base de cálculo de 15g de hidroxiapatita el 10% corresponde a 0.75g de semillas y 0.75g de alúmina quedando 13.5g de hidroxiapatita. De esta manera, los cálculos estequiométricos de $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ y $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ requeridos se hacen sólo para 13.5g de hidroxiapatita pero considerando las pérdidas por calcinación (aproximadamente 7 %). En el apéndice I se presentan una serie de datos indicando las cantidades requeridas de precursores para las diferentes composiciones de los compuestos HA- α - Al_2O_3 -Sembrados estudiados en este trabajo y también para diferentes bases de cálculo de hidroxiapatita.

2.1.3 Secado por aspersión

El secado por aspersión es un método ampliamente usado para producir materiales granulados que, posteriormente, serán formados mediante procesos de compactación [42]. Además, el proceso tiene la ventaja de producir un polvo de flujo libre lo cual es de gran utilidad durante el proceso de formado ya que se logra fácil y uniformemente el llenado de la cavidad del dado, resultando en una densidad también uniforme [24].

El proceso de secado por aspersión consiste en transformar un material (solución o en suspensión) en un polvo seco mediante la atomización del fluido en un medio caliente de secado. En el caso de secado de polvos cerámicos el fluido consiste de una suspensión en agua y el medio de secado es aire caliente. La suspensión es bombeada a un atomizador colocado en la cámara de secado y es dispersado en una gran cantidad de gotas las cuales rápidamente alcanzan la forma esférica debido a efectos relacionados con la tensión superficial. La relación tan alta de superficie/volumen de las gotas permite la rápida evaporación de agua; posteriormente, el polvo es separado del aire caliente y vapores. El secado por aspersión es un proceso continuo y económico que permite producir polvos con características uniformes y repetibles, en cuanto al tamaño y morfología de los gránulos [43].

En este trabajo, los polvos de los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados fueron secados por aspersión. Después de que el precipitado obtenido de la síntesis “in situ” de hidroxiapatita fue filtrado y lavado se procedió a granular el material. Primeramente, el precipitado fue redispersado en agua destilada y agitado vigorosamente por aproximadamente 0.5 h. Después, se llevó a cabo una separación de los aglomerados más gruesos haciendo pasar la suspensión a través de un tamiz # 200, esto con el objeto de evitar el taponamiento de la boquilla durante el proceso de secado. Entonces, fue preparada nuevamente una suspensión del material y se alimentó a un Mini Spray Dryer Yamato, ADL31. Las condiciones de operación se muestran en la tabla II.5.

Tabla II.5 Condiciones de operación utilizadas en el secado por aspersión.

Parámetro	Valor
Temperatura (salida)	90°C
Presión de aspersión	2 Kg/cm ²
% Sólidos	≈ 5 %
Velocidad de alimentación	12 – 15 ml/min
Temperatura de la suspensión	55 – 60 °C

2.1.4 Caracterización de los polvos precursores

Los polvos preparados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados fueron estudiados por diferentes técnicas de caracterización, entre las que se incluyen espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente, conocida por sus siglas en inglés ICP-OES (induction couple plasma – optical emission spectroscopy), para determinar la relación Ca/P de la hidroxiapatita, DRX (difracción de rayos-X) y FT-IR (espectroscopia infrarroja) para evaluar las características estructurales, MEB (microscopia electrónica de barrido) con la finalidad de estudiar las características morfológicas de los polvos y finalmente se determinó la distribución de tamaño de partícula de los polvos obtenidos. En el apéndice II son descritas brevemente dichas técnicas utilizadas.

a) Composición química. La composición química (relación Ca/P) de los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados fue determinada mediante la técnica ICP-OES, utilizando un equipo Perkin Elmer Optima 4300 DV. Para esto, fueron preparadas soluciones conteniendo 0.1g de muestra y una mezcla de ácidos constituida por 2.5 ml de HNO₃, 1.5 ml de H₂O₂ y 0.3 ml de HCl, para, posteriormente, ser digeridas en un horno de microondas Perkin Elmer PAAR PHYSICA utilizando el método PAAR001H.

b) Análisis estructural. La estructura de los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados fue estudiada a través de las técnica de difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopia infrarroja (FT-IR). El análisis estructural se llevó acabo para polvos que fueron calcinados a 700°C, 1000°C y 1200°C por 1 hora en un horno, NEY Vulcano 3-130 con una rampa de calentamiento de 10°C/min. En el caso de la espectroscopia infrarroja también se analizaron las muestras sin calcinar.

Difracción de rayos-X. La técnica de difracción de rayos-X se empleó con el propósito de conocer las fases presentes, cristalinidad, y determinar la estructura atómica de los polvos precursores de HA- α -Al₂O₃-Sembrados. Para esto, se utilizó un difractómetro de rayos-X Siemens D-5000 con radiación K _{α} de cobre con longitud de onda, $\lambda=1.5406\text{\AA}$. El goniómetro se operó desde 20° hasta 55° en 2θ y la velocidad de barrido fue de 3

segundos por cada paso de 0.02° . Las fases presentes se identificaron mediante las cartas de difracción JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

Espectroscopia Infrarroja. La caracterización mediante FT-IR fue llevada a cabo con la finalidad de determinar la presencia de las moléculas involucradas en la estructura de los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados. Las mediciones fueron realizadas mediante un espectrómetro Bruker, tensor 27 en un rango de 400-4000cm⁻¹. La preparación de las muestras consistió en mezclar 0.3g de KBr y 0.003g de muestra problema. Posteriormente, fueron preparadas pastillas cilíndricas prensando la mezcla de los polvos a una presión de 4 toneladas.

c) Microscopia Electrónica de Barrido. En este trabajo se utilizó la técnica de microscopia electrónica de barrido con el objeto de conocer la morfología y homogeneidad de los polvos de HA- α -Al₂O₃-Sembrados. Para esto se empleó un microscopio electrónico marca Jeol, modelo JSM 6400 con filamento de LaB₆. Las muestras fueron colocadas sobre un porta-muestras con cinta de grafito y se les aplicó un recubrimiento de cobre. Para la obtención de las imágenes se utilizó la técnica de electrones secundarios con un voltaje de aceleración de 15 kV.

d) Distribución de tamaño de partícula. Las determinaciones de distribución de tamaño de partícula fueron llevadas a cabo a través de la técnica de sedimentación-centrifugación mediante un analizador Horiba, modelo capa 300. Las mediciones se llevaron a cabo preparando una suspensión de aproximadamente 0.1 % en peso de polvo (0.1g en 100ml de agua) y un pH cercano a 10, el cual fue ajustado con NH₄OH. También fue adicionado un 1% en volumen de defloculante (DARVAN 7) a la suspensión, de esta manera fomentando la estabilización estérica de la misma. Posteriormente, la suspensión fue acondicionada por 30 minutos mediante agitación magnética para después ser tratada en un baño ultrasónico por 5 minutos. Finalmente, se tomó una alícuota de la suspensión y fue agregada en la celda de medición. Los polvos utilizados fueron los calcinados a 700°C con la finalidad de evitar, lo menos posible, el rompimiento de los aglomerados obtenidos del secado por aspersión durante el acondicionamiento de la suspensión.

2.2 ELABORACIÓN DE CUERPOS DENSOS DE HA- α -Al₂O₃-SEMBRADOS

La preparación de materiales densos de los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados se llevó a cabo mediante el conformado por prensado biaxial de los polvos precursores secados por aspersión y su posterior sinterización. A los cuerpos prensados les fue determinada su densidad en verde y además fueron caracterizados mediante dilatometría térmica. Los materiales sinterizados fueron evaluados por una serie de técnicas de caracterización entre las que se encuentran DRX, FT-IR y MEB. Además fueron medidas algunas de sus propiedades físicas y mecánicas como son: densidad aparente, módulo de Young, microdureza y resistencia a la flexión. Es importante mencionar que estas propiedades son consideradas como las variables dependientes dentro del diseño experimental estudiado en este trabajo. Por lo tanto, el análisis estadístico de estos resultados se incluye en una sección por separado (3.3.5). Finalmente, las muestras sinterizadas también fueron estudiadas mediante microscopía de fuerza atómica (MFA) y nanoindentación.

2.2.1 Formado de los polvos por prensado biaxial

En este trabajo, el formado de los polvos de HA- α -Al₂O₃-Sembrados se llevó a cabo mediante prensado biaxial, utilizando una prensa hidráulica (NT-5H) y un dado de acero inoxidable con una cavidad rectangular cuyas dimensiones son de 50mm de largo x 7mm de ancho 30mm de alto. La carga de compactación utilizada fue de 2.5 toneladas (que corresponden a 70 MPa considerando la sección transversal del dado) y la cantidad de polvo usada fue de 2.5g. Además al polvo se le adicionó 1% de ligante (alcohol polivinílico) y como lubricante se utilizó aceite vegetal. En el apéndice II, se describe brevemente el procesamiento de polvos mediante la técnica de prensado.

2.2.2 Caracterización de los cuerpos en verde

2.2.2.1 Densidad en verde

La densidad en verde es una característica importante dentro del procesamiento de materiales cerámicos. La densidad en verde representa la densidad de un cuerpo

cerámico que ha sido conformado antes de ser sinterizado. En general, los altos valores de densidad en verde (>45%) conducen a un producto final bien densificado. Entre las características que afectan esta propiedad se encuentran principalmente: los polvos precursores (distribución de tamaño de partícula, área superficial específica, polvos granulados) y las condiciones de procesamiento.

La densidad en verde de las piezas conformadas por prensado biaxial a partir de los polvos HA- α -Al₂O₃-Sembrados fue determinada en el presente trabajo. La medición consistió en calcular el volumen de las piezas a través de sus dimensiones (largo, ancho y espesor) y pesarlas en una balanza analítica. Entonces, fue calculada la densidad (masa/volumen) de cada pieza y se comparó con la densidad teórica, para finalmente, obtener la densidad en verde.

2.2.2.2 Dilatometría térmica

Esta técnica se basa en la determinación de los cambios dimensionales (longitudinalmente) de un material a medida que es calentado y enfriado a través de un programa de calentamiento, es decir, se estudia la expansión y contracción de un material conforme es calentado [44]. Existen dos modalidades cuando se utiliza la técnica de dilatometría térmica para estudiar un material:

1. Si la muestra consiste de un polvo compactado no sinterizado, el análisis térmico se le denomina irreversible y se obtiene el comportamiento completo de expansión/contracción del material. Este modo de análisis es de gran utilidad para el diseño de un ciclo de sinterizado para un material.
2. La muestra es un material sinterizado por lo que se mide su expansión térmica. Este tipo de estudios son conocidos como mediciones reversibles y se utilizan para determinar el coeficiente de expansión térmica de un material.

La técnica de dilatometría térmica fue empleada con el objeto de estudiar el comportamiento de expansión/contracción de los cuerpos de HA- α -Al₂O₃-Sembrados compactados mediante prensado biaxial. El análisis se llevó a cabo utilizando un dilatómetro Theta – Dilatronic II SDP. El ciclo térmico en el que se estudiaron las

muestras fue desde temperatura ambiente hasta 1400°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min.

2.2.3 Sinterización de los cuerpos en verde

La sinterización de los cuerpos en verde de HA- α -Al₂O₃-Sembrados obtenidos en el presente trabajo se llevó acabo de acuerdo al ciclo de calentamiento mostrado en la figura 2.4.

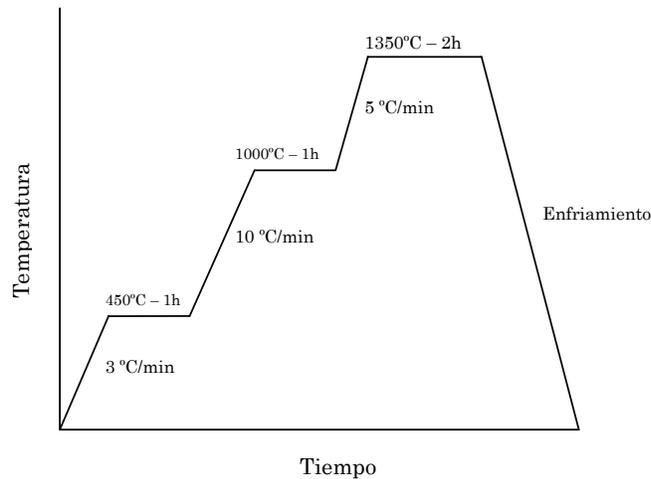


Fig. 2.4. Esquema del ciclo de sinterización.

El ciclo de sinterización consistió de tres etapas: en la primera los materiales fueron llevados a una temperatura de 450°C a una velocidad de calentamiento lenta (3°C/min) con el objeto de eliminar la humedad residual y los aditivos (ligante y residuos de lubricante) utilizados durante el conformado de las muestras, evitando así el agrietamiento o incluso la ruptura de la pieza. En el segundo segmento del calentamiento las muestras fueron llevadas a una temperatura de 1000°C a 10°C/min. Estas dos etapas de presintetizado fueron realizadas en un horno NEY, Vulcano 3-130. Finalmente, las piezas fueron llevadas hasta una temperatura de 1350°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min para fomentar la densificación y por ende el sinterizado de los materiales. Para esto se utilizó un horno de alta temperatura Thermolyne, 46100. En el apéndice II son descritos brevemente los fundamentos del proceso de sinterización.

2.2.4 Caracterización de los cuerpos sinterizados

Las piezas sinterizadas fueron caracterizadas por difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopia infrarroja (FT-IR) para conocer la evolución estructural de las fases presentes en los materiales. Además, fue estudiada la microestructura de los cuerpos sinterizados mediante microscopia de fuerza atómica (MFA). También fueron determinadas algunas de sus propiedades físicas y mecánicas como son: densidad aparente, módulo de Young (por el método de excitación por impulsos), microdureza (Vickers) y resistencia a la flexión en tres puntos. Finalmente, fue utilizada la técnica de nanoindentación con la finalidad de estudiar las propiedades mecánicas (módulo elástico reducido y dureza) obtenidas a una escala nanométrica y el comportamiento elasto-plástico de los materiales sinterizados.

2.2.4.1 Difracción de rayos-X

Se empleó la técnica de difracción de rayos-X con el propósito de conocer la evolución estructural de las fases iniciales de hidroxiapatita y alúmina durante el proceso de sinterización. Las mediciones se realizaron en un difractómetro de rayos-X Bruker D8-Advance con radiación K_{α} de cobre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). El goniómetro se operó desde 20° hasta 55° en 2θ y la velocidad de barrido fue de 1 segundo por cada paso de 0.02° . Las fases presentes se identificaron mediante las cartas de difracción JCPDS.

2.2.4.2 Espectroscopia infrarroja

Esta técnica fue utilizada con el objeto de identificar posibles moléculas que pudieran estar relacionadas con la formación de fases producto de la reacción (reacciones al estado sólido debidas al proceso de sinterización) entre los componentes iniciales del material y que no se identifican fácilmente por DRX debido a que pudieran encontrarse cantidades muy pequeñas. Las mediciones fueron realizadas mediante un espectrómetro Bruker, tensor 27 en un rango de $400 - 4000\text{cm}^{-1}$. La preparación de las muestras consistió en mezclar 0.3g de KBr y 0.003g de muestra problema. Posteriormente, fueron preparadas pastillas cilíndricas prensando la mezcla de los polvos a una presión de 4 toneladas.

2.2.4.3 Microestructura y tamaño de grano

La microestructura de un material juega un papel trascendental en sus propiedades finales. En especial, en el campo del procesamiento de materiales cerámicos, la microestructura final desarrollada por un material depende fuertemente, tanto de las características iniciales de los polvos precursores (composición de fases, distribución de tamaño de partícula, morfología, etc.), como del tipo y condiciones de procesamiento empleados.

El tamaño de grano es una de las características más importantes sobre la microestructura de un material cerámico debido su estrecha relación con las propiedades mecánicas del material. En general, las microestructuras refinadas (tamaño de grano pequeño) tienen mejores propiedades mecánicas en comparación con microestructuras que han sufrido un fuerte crecimiento de grano.

La microestructura de los cuerpos sinterizados fue estudiada a través de la técnica de microscopía de fuerza atómica (MFA). Las imágenes fueron obtenidas mediante un sistema de escaneo Nanoscope III (Digital instruments, Santa Barbara, CA) adaptado sobre un equipo de nanoindentación Hysitron Triboscope (Hysitron Inc., Mineapolis, MN). El tamaño de grano fue determinado a través del estudio de una serie de imágenes ($50 \mu\text{m}^2$ y $20 \mu\text{m}^2$) utilizando un analizador de imágenes Sigma Scanpro. La microestructura de las muestras fue revelada mediante ataque térmico, el cual fue llevado a cabo en un horno Bulten-Khantal, Khantal-super a una temperatura de 1300°C y un tiempo de permanencia de 0.5 horas.

2.2.4.4 Propiedades físicas y mecánicas

a) % de Densificación. El porcentaje de densificación de las piezas sinterizadas de los compuestos HA- α - Al_2O_3 -Sembrados fue determinada aplicando la definición general de densidad (masa/volumen). Así, se midieron las dimensiones de las piezas rectangulares (longitud, ancho y espesor) y fue calculado su volumen. Posteriormente, cada pieza fue pesada en una balanza analítica.

El porcentaje de densificación fue calculado en base a la densidad teórica de los materiales, es decir, la densidad teórica corresponde a un 100% de densificación. La densidad teórica fue calculada aplicando la regla de las mezclas para un material compuesto:

$$\rho_C = \sum_{i=1}^n f_i \rho_i \quad \dots\dots\dots (12)$$

donde ρ_c es la densidad del material compuesto, f_i es la fracción en volumen del componente i y ρ_i es la densidad del componente i . De esta manera, aplicando la ecuación anterior la densidad de los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados estaría dada por:

$$\rho_C = f_{HA} \rho_{HA} + f_{Al_2O_3} \rho_{Al_2O_3} + f_{semillas} \rho_{semillas} \quad \dots\dots\dots (13)$$

La densidad de la hidroxiapatita (sintética y comercial usada como semillas) y de la alúmina consideradas para efecto de estos cálculos fueron las teóricas, 3.16 g/cm³ [6] y 3.98 g/cm³ [25], respectivamente.

b) Módulo Elástico o módulo de Young. La determinación del módulo de Young de los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados se llevo acabo utilizando el método excitación por impulsos (método de resonancia). Las mediciones se realizaron en un equipo Grindosonic, MK5 Industrial. El procedimiento consistió en fijar la pieza sinterizada sobre dos soportes de un material suave (esponjas) y aplicar un impulso mecánico mediante una herramienta que consiste de una bola (cabeza) de metal montada en un vástago de plástico (figura 2.5). La detección y transmisión de la vibración se efectuó usando un micrófono colocado en las cercanías de la muestra para los modos de flexión, longitudinal y torsión. Finalmente, el cálculo del módulo de Young fue obtenido mediante el procesamiento de los datos (frecuencias y densidad aparente) en el programa EMOD (J.W. Lemmens, Leuven, Belgium).

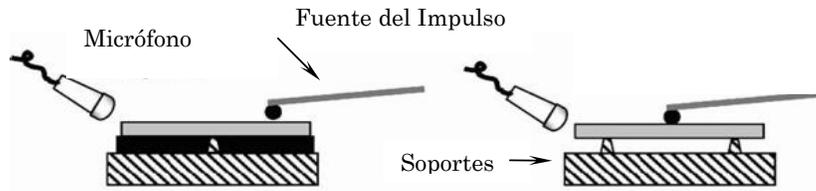


Fig. 2.5. Esquema del arreglo para la determinación del módulo elástico. a) Modo flexión y modo torsión.

c) Microdureza Vickers. La determinación de la dureza de los cuerpos sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados preparados en este trabajo fue realizada mediante un microdurómetro Mitutoyo, MVK-HVL el cual tiene como indentador una punta de diamante con geometría Vickers. Para esto, la muestras primeramente fueron montadas en resina de poliéster y desbastadas con lija de SiC de diferentes tamaños de partícula (52 μ m, 35 μ m, 26 μ m, 18.3 μ m, 13.8 μ m, 11.8 μ m y 9.8 μ m) y pulidas con γ -Al₂O₃ (0.05 μ m) hasta obtener una superficie totalmente plana. Posteriormente, se llevaron acabo 5 indentaciones en cada muestra aplicando una carga de 25 g la cual se mantuvo por un tiempo de 15 segundos. El valor de dureza Vickers reportado corresponde al promedio de las 5 mediciones realizadas. La carga de trabajo seleccionada para llevar acabo las mediciones fue de 25 g debido a la dificultad de medir con precisión las diagonales de la indentación a cargas mayores como 50 g y 100 g porque con estas cargas se origina la formación de grietas pequeñas y zonas de deformación en las esquinas de la huella, como se muestra en la figura 2.6.

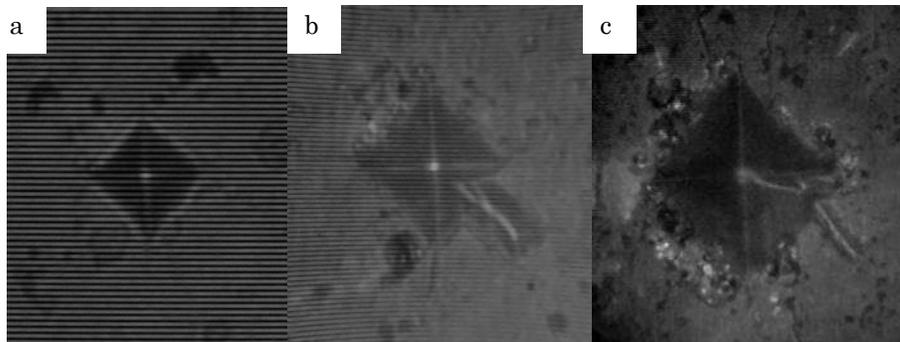


Fig. 2.6. Indentaciones Vickers a diferentes cargas de trabajo. a) 25g, b) 50g y c) 100g.

d) Flexión en tres puntos. En el presente trabajo se efectuaron pruebas de flexión en tres puntos con el objeto de medir la resistencia a la ruptura de las piezas sinterizadas de los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados. Las pruebas fueron realizadas en una máquina Instron, modelo 1125, utilizando mordazas de 50 kg para sujetar el dispositivo de flexión, el cual tiene 20 mm de separación entre los soportes, (figura 2.7), y la velocidad de deformación fue de 0.5 mm/min (norma ASTM C-1161-94).



Fig. 2.7. Pruebas de flexión en tres puntos.

2.2.4.5 Nanoindentación

La nanoindentación es un método para caracterizar las propiedades locales de pequeños volúmenes. Se utilizan cargas de hasta 120 μ N teniendo penetraciones del orden de los 100 nm. La técnica se auxilia de los fundamentos de la microscopia de fuerza atómica usando un “cantilever” con punta de diamante la cual funciona también como indentador. De esta manera, se combina la posibilidad de generar imágenes de la superficie de un material con resolución atómica con la ventaja de poder medir propiedades mecánicas de los materiales a un nivel nanométrico.

En el presente trabajo la técnica de nanoindentación fue empleada para la determinación de la dureza (H) y el módulo elástico reducido (E_r) de los materiales sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados. Las indentaciones fueron llevadas a cabo en sistema de nanoindentación, Triboscope, Hysitron-Mineapolis, en modo carga constante a 5mN y usando un indentador piramidal Berkovich. Antes de llevar a cabo

las pruebas de indentación, fue realizada una calibración de la función de área de la punta del indentador, analizando una serie de curvas de descarga obtenidas en cuarzo fundido. Para cada muestra fueron realizadas una serie de 16 indentaciones. Las curvas carga-desplazamiento generadas para cada indentación fueron analizadas a través del método de Oliver y Pharr [45] y los resultados fueron promediados. Las imágenes de las huellas residuales generadas fueron obtenidas mediante un sistema Nanoscope IIIa (Digital Instruments, Santa Barbara, CA).

Además, la técnica de nanoindentación también fue utilizada para el estudio del comportamiento elasto-plástico de los materiales sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados. Para lo anterior, primeramente se llevaron a cabo pruebas de indentación a carga múltiple (figura 2.8) para cada muestra, también en un sistema de nanoindentación, Triboscope, Hysitron, Mineapolis, usando un indentador piramidal Berkovich. Los datos de descarga generados para cada uno de los 10 ciclos de carga múltiple fueron analizados a través del método de Oliver y Pharr [45], con la finalidad de obtener la ecuación que relaciona la constante de rigidez (S) de cada material y la profundidad de penetración (figura 2.9a).

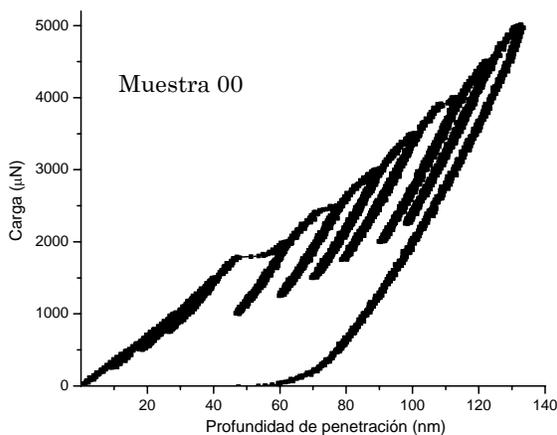
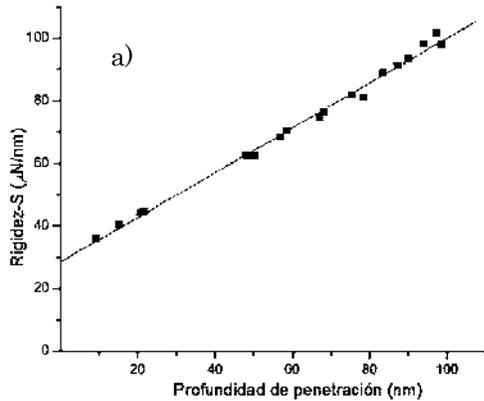


Fig. 2.8 Curva típica carga-desplazamiento obtenida en un experimento de carga múltiple.



b) $S = a \cdot h + b$

Muestra	a	b
00	0.69 + 0.04	33 + 2.65
01	0.51 + 0.02	37 + 1.97
02	0.47 + 0.01	28 + 0.90
10	0.77 + 0.02	31 + 1.15
20	0.52 + 0.01	33 + 0.90
11	0.43 + 0.01	27 + 0.85
12	0.50 + 0.02	26 + 1.50
21	0.08 + 0.01	29 + 1.45
22	0.15 + 0.01	23 + 1.12

Fig. 2.9. (a) Ajuste lineal de la rigidez a partir de la curva de carga múltiple. (b) Parámetros del ajuste de (S) para cada muestra

Posteriormente, los datos obtenidos a partir de las curvas carga-desplazamiento (que fueron generadas durante la determinación de la dureza y módulo elástico), fueron tratados conforme al siguiente procedimiento con la finalidad generar las curvas características de “esfuerzo de indentación” (P_m) – “deformación de indentación” (a/R):

1.- Determinación de la rigidez (S) a través de las ecuaciones generadas de acuerdo con la figura 2.9(b).

2.- Cálculo de la profundidad del círculo de contacto (h_p):

$$h_p = h_t - \varepsilon \frac{P}{S} \quad \dots\dots\dots (14)$$

3.- Cálculo del área de contacto (A_p):

$$A_p = \pi a^2 = \pi(Rh_p - h_p^2) \quad \dots\dots\dots (15)$$

R = Radio de curvatura del indentador = 806 nm (para el indentador usado en este trabajo)

4.- Determinación del esfuerzo de indentación o presión media de contacto (P_m):

$$P_m = \frac{P}{\pi a} \quad \dots\dots\dots (16)$$

5.- Determinación de la relación radio de contacto y radio del indentador (a/R) correspondiente a la deformación de indentación:

$$\frac{a}{R} = \sqrt{2Rh_p - h_p^2} \dots\dots\dots (17)$$

6. Finalmente, los datos de P_m y a/R fueron utilizados para generar las curvas “esfuerzo de indentación” – “deformación de indentación” para los materiales sinterizados de HA-α-Al₂O₃-Sembrados.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta el análisis y discusión de los resultados obtenidos en este trabajo. Los resultados se encuentran divididos en dos apartados: en la sección 3.1 se discuten los resultados referentes a la caracterización de los polvos precursores de hidroxiapatita-alúmina. En la sección 3.2 son examinados los resultados obtenidos respecto a los cuerpos sinterizados de hidroxiapatita-alúmina.

3.1 POLVOS PRECURSORES DE HA- α -Al₂O₃-SEMBRADOS

3.1.1 Análisis químico

En la tabla III.1 se muestran los resultados obtenidos del análisis químico realizado mediante la técnica de ICP-OES para las muestras de los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados. El análisis químico únicamente se llevó a cabo para las muestras consideradas más representativas del total de las preparadas en este trabajo. Adicionalmente, es importante mencionar que sólo se analizaron los elementos Ca y P con la finalidad de estudiar la relación Ca/P de la hidroxiapatita obtenida ya que, a partir de esta característica, es posible explicar algunas de las propiedades más importantes de los biocerámicos base hidroxiapatita.

Tabla III.1. Análisis químico de la relación Ca/P.

Muestra	% Peso de semillas	% Peso de α -Al ₂ O ₃	Ca/P (mol)
00	0	0	1.66
20	10	0	1.63
02	0	5	1.62
22	10	5	1.64

En el ámbito de la síntesis de materiales base hidroxiapatita, el análisis de la relación Ca/P es utilizada para determinar la estequiometría de la fase obtenida. En general, la hidroxiapatita pura es considerada estequiométrica cuando su relación Ca/P (mol) es igual a 1.67. Desviaciones en este valor indican la sustitución de otras especies en la estructura (como es el caso de las apatitas biológicas) o simplemente la deficiencia o

exceso de alguno de estos dos elementos que puede conducir a la descomposición de la fase a fosfatos de calcio y/o óxido de calcio cuando el material es sinterizado o calcinado a bajas temperaturas ($T < 1000^{\circ}\text{C}$), hecho que, a su vez, se verá reflejado en sus propiedades de disolución [5].

En base a lo anterior, de la tabla III.1 se puede observar que para las cuatro muestras analizadas el valor de la relación Ca/P es ligeramente menor a 1.67. En el caso de la muestra 00, que corresponde a la hidroxiapatita pura, el valor obtenido fue de 1.66 el cual es bastante cercano al estequiométrico. Esto es un indicativo de que la reacción entre las especies precursoras se llevó a cabo completamente bajo las condiciones de síntesis establecidas. Para el caso de las muestras 20, 02 y 22 los valores de la relación Ca/P son 1.63, 1.62 y 1.64, respectivamente, revelando que la hidroxiapatita sintetizada se encuentra más alejada de la estequiometría. Esta desviación puede ser atribuida a la presencia de partículas (semillas y/o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) en el líquido “madre” durante la reacción de precipitación lo cual favorece la precipitación de fósforo sobre la de calcio produciendo una relación Ca/P ligeramente menor a la estequiométrica; además, las condiciones de sobresaturación del sistema se ven modificadas (fuerza motriz del proceso de precipitación) afectando de esta manera también la composición de la fase sólida final formada; esto a pesar de que la adición de semillas de hidroxiapatita favorece el proceso de precipitación, reduciendo la barrera de energía requerida para la generación de núcleos (nucleación heterogénea) [46].

El efecto de la relación Ca/P de los polvos de HA- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sembrados en sus características estructurales y sus propiedades físicas y mecánicas será discutido en secciones posteriores.

3.1.2 Difracción de rayos-X

En este apartado se presentan los resultados obtenidos a través de la caracterización estructural de los materiales compuestos HA- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sembrados mediante la técnica de difracción de rayos-X (DRX). Primeramente, fue estudiada la evolución estructural de la hidroxiapatita pura (muestra 00) mediante su calcinación a diferentes temperaturas 700°C , 1000°C y 1200°C , ya que en este rango de temperaturas ha sido

reportada su descomposición en fosfatos de calcio [47,48]. Por lo tanto, mediante estos análisis fue posible conocer la estabilidad térmica de la hidroxiapatita pura sintetizada en este trabajo. En la figura 3.1 se muestran los difractogramas de la hidroxiapatita pura (muestra 00) calcinada a diferentes temperaturas.

En los difractogramas es posible identificar las reflexiones características de la hidroxiapatita (JCPDS, 09-0432) correspondientes a una estructura hexagonal ($P6_3/m$), incluso en la muestra analizada después de haber sido secada por aspersión a 90°C (sin calcinar), pero con picos anchos y de baja intensidad, indicando una pobre cristalización de la fase de hidroxiapatita. La calcinación de la hidroxiapatita produce un incremento en la resolución e intensidad de los picos de difracción indicando la cristalización del material debido al ordenamiento de los planos. También es importante mencionar que no fue detectada alguna otra fase además de la hidroxiapatita (inclusive cuando la muestra fue calcinada a 1200°C), lo cual es resultado de la estequiometría bien definida de la fase obtenida a través del método utilizado.

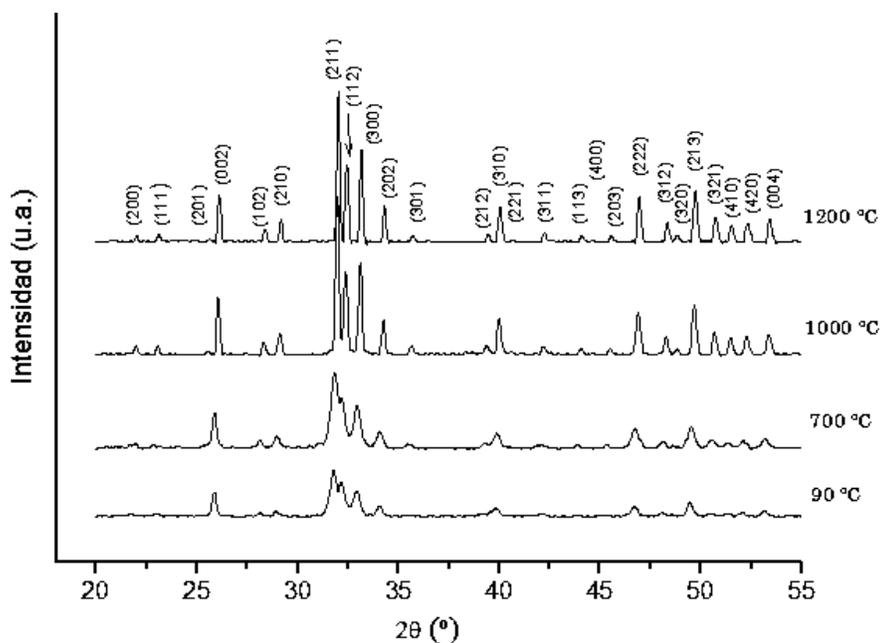


Fig. 3.1. Difractogramas de hidroxiapatita pura (muestra 00) calcinada a diferentes temperaturas.

El análisis estructural de la hidroxiapatita pura también incluyó la determinación de los parámetros de red a y c para una celda hexagonal, los cuales fueron calculados a partir de las reflexiones (300) y (200), respectivamente, para la muestra calcinada a 1000°C. De esta manera, los parámetros de red calculados fueron: $a = 9.427 \text{ \AA}$ y $c = 6.844 \text{ \AA}$, los cuales se encuentran cercanos a los valores teóricos ($a = 9.418 \text{ \AA}$ y $c = 6.884 \text{ \AA}$) [49,50]. Nuevamente, esto demuestra la pureza y estequiometría de la hidroxiapatita sintetizada.

El análisis mediante DRX también se llevó a cabo para los polvos de HA- α -Al₂O₃-Sembrados. En las figuras 3.2 y 3.3 se muestran los difractogramas obtenidos para los polvos de HA- α -Al₂O₃-Sembrados calcinados a 700°C. Los difractogramas presentan los picos correspondientes a la estructura de hidroxiapatita. Sin embargo, los picos son anchos y asimétricos revelando la baja cristalinidad de la fase. Además, es posible identificar los picos principales de difracción característicos de la fase de α -Al₂O₃, pero con baja resolución e intensidad. Finalmente, la adición de semillas y partículas de alúmina durante la síntesis de hidroxiapatita no indujo la formación de nuevas fases.

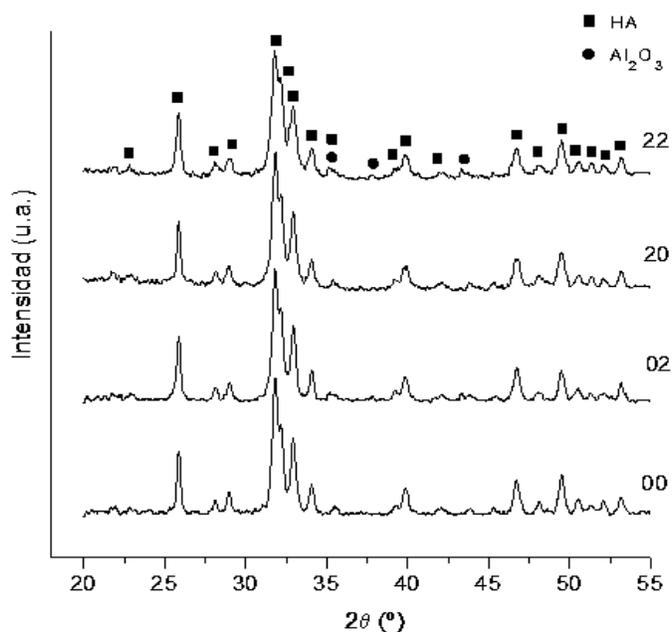


Fig. 3.2. Difractogramas de los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados calcinados a 700 °C . 00) HA pura, 02) HA-5%Al₂O₃, 20) HA-10%Semillas y 22) HA-10%Semillas-5%Al₂O₃

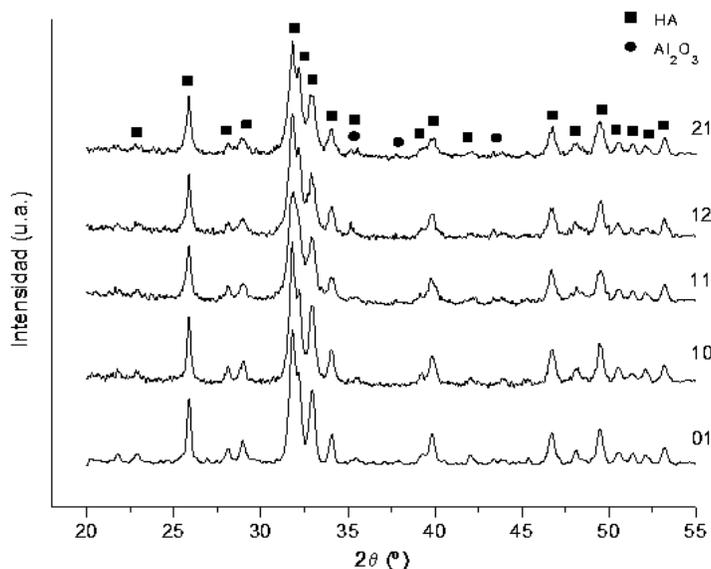
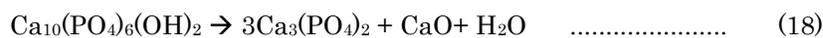


Fig. 3.3. Difractogramas de los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados calcinados a 700 °C. 01) HA-2.5% Al₂O₃, 10) HA-5%Semillas, 11) HA-5%Semillas-2.5%Al₂O₃, 12) 5%Semillas-5%Al₂O₃ y 21) HA-10%Semillas-2.5%Al₂O₃.

Siguiendo con el análisis estructural de los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados, en la figura 3.4 se muestran los difractogramas de los polvos calcinados a 1000°C. El estudio reveló un incremento tanto en resolución como en intensidad de los picos de difracción, lo cual se ve reflejado en la claridad con la que se define la reflexión correspondiente al plano (112) y con la aparición de picos más angostos y definidos. Por otro lado, la calcinación a 1000°C de los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados no produjo la formación de nuevas fases cristalinas diferentes a la hidroxiapatita o alúmina.

Finalmente, en la figura 3.5 se presentan los difractogramas obtenidos a partir de de los polvos de HA- α -Al₂O₃-Sembrados tratados a 1200°C. Estos resultados demuestran que la descomposición de la hidroxiapatita en fosfato tri-cálcico (JCPDS, 29-0359) es de acuerdo a la reacción:



Recordando que la muestra de hidroxiapatita pura (00) no presentó la transformación hacia fosfatos de calcio a esta temperatura, por lo que la descomposición puede ser atribuida a la deficiencia de calcio (relación Ca/P < 1.67) en los compuestos HA- α -

Al_2O_3 -Sembrados [27,30]. Sin embargo, debe notarse también, que en los difractogramas de las muestras que contienen alúmina, la intensidad de la reflexión principal de $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ es mayor, lo cual hace suponer que la descomposición ocurrió en mayor grado. Aunado a la deficiencia de calcio en los compuestos $\text{HA-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ precursores, la descomposición puede ser atribuida a un proceso activado térmicamente de difusión al estado sólido de Ca^{2+} contenido en la hidroxiapatita hacia la alúmina durante el proceso de calcinación, el cual conduce a una mayor deficiencia de calcio, y por lo tanto, también a la formación de $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ cuando la relación Ca/P decrece hasta un valor cercano a 1.5 mol [31]. Entonces, la hidroxiapatita con una gran deficiencia en calcio descompone a temperaturas bajas [5].

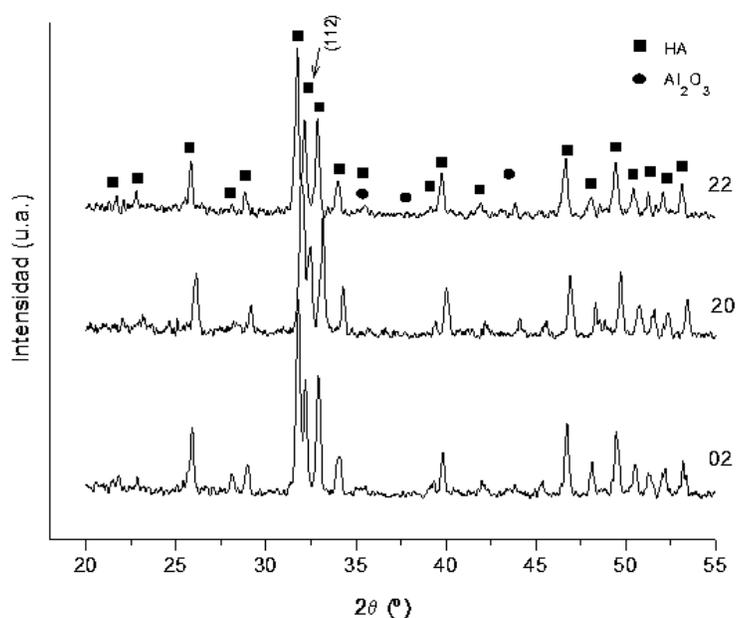


Fig. 3.4. Difractogramas de los compuestos $\text{HA-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sembrados calcinados a 1000°C . 02) $\text{HA-5\%Al}_2\text{O}_3$, 20) HA-10\%Semillas y 22) $\text{HA-10\%Semillas-5\%Al}_2\text{O}_3$.

Por último, no fue posible identificar compuestos de aluminatos de calcio y/o CaO , tal vez debido a que se encuentran en una cantidad menor al 5% en peso, y por lo tanto, no es posible detectarlas mediante DRX. Estas fases, generalmente, han sido reportadas en compuestos de hidroxiapatita-alúmina [26,27,28,30,31].

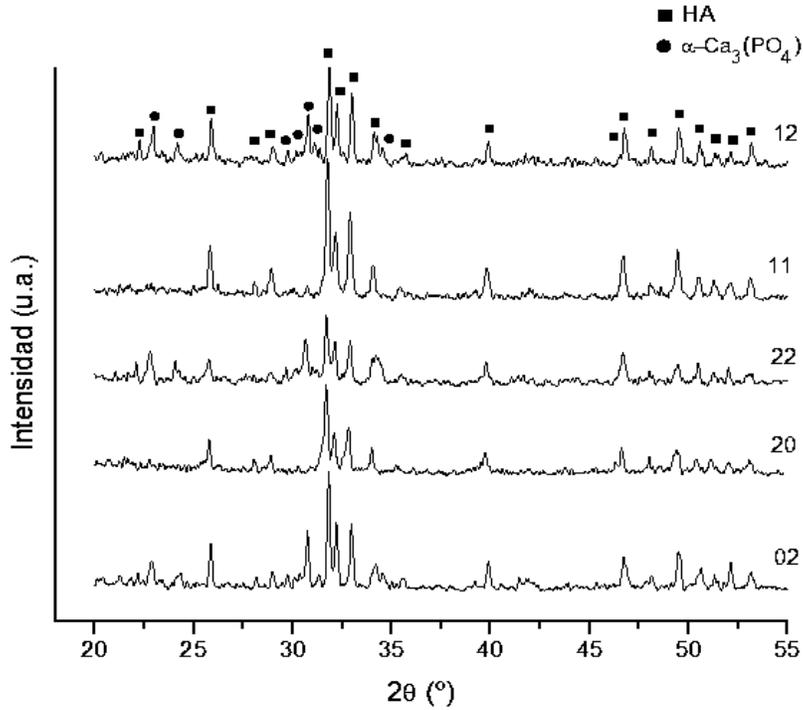


Fig. 3.5. Difractogramas de los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados calcinados a 1200 °C. 02) HA-5%Al₂O₃, 20) HA-10%Semillas, 22) HA-10%Semillas-5%Al₂O₃, 11) HA-5%Semillas-2.5%Al₂O₃, 12) 5%Semillas-5%Al₂O₃

3.1.3 Espectroscopia infrarroja

En esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización estructural de los materiales compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados mediante la técnica de espectroscopia infrarroja (FT-IR).

En un primer análisis se estudiaron los polvos sin calcinar con la finalidad de identificar especies que posiblemente se encuentren en la estructura, las cuales no pueden ser reveladas mediante difracción de rayos-X. En la figura 3.6 son mostrados los espectros de infrarrojo para los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados obtenidos antes de ser calcinados.

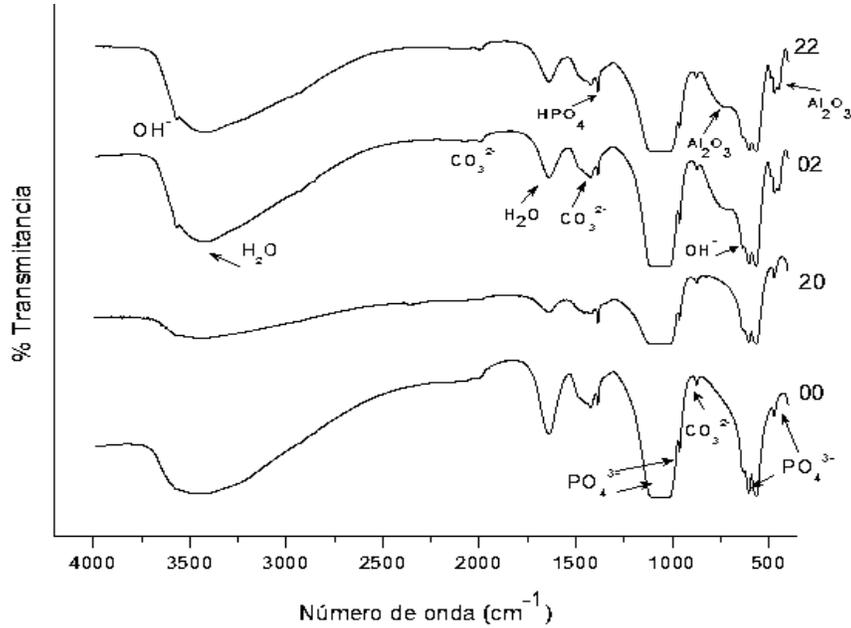
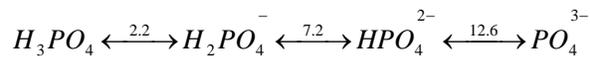


Fig. 3.6. Espectros FT-IR de los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados sin calcinar. 00) HA pura, 20) HA-10%Semillas, 02) HA-5%Al₂O₃, y 22) HA-10%Semillas-5%Al₂O₃

Los espectros de infrarrojo revelan las bandas correspondientes al grupo PO₄³⁻ en 1042 cm⁻¹ (v₃), 963 cm⁻¹ (v₁), 602 cm⁻¹ (v₄), 565 cm⁻¹ (v₄) y 470 cm⁻¹ (v₂). Las bandas del grupo OH⁻ en 3570 cm⁻¹ y 630 cm⁻¹ (características de la hidroxiapatita estequiométrica) no se definen claramente confirmando la baja cristalinidad de la fase mostrada por medio de difracción de rayos X. También se pueden observar las bandas pertenecientes al grupo CO₃²⁻ en 1481 cm⁻¹ (v₃), 424 cm⁻¹ (v₃) y 876 cm⁻¹ (v₂); por la posición de estas bandas es posible inferir que el grupo carbonato se encuentra sustituyendo al grupo fosfato en la estructura (sustitución tipo B) [51]. La presencia de carbonato esta asociada con la quimisorción de CO₂ proveniente de la atmósfera en la superficie de los cristales de hidroxiapatita. Además, en todas las muestras presenta una banda en 1387cm⁻¹, que corresponde al grupo HPO₄²⁻ el cual podría encontrarse sustituyendo al grupo PO₄³⁻ en la estructura de la hidroxiapatita [5, 52]. La aparición de este grupo se debe posiblemente a una parcial disociación del precursor de (NH₄)₂HPO₄ utilizado durante la síntesis de acuerdo con:



Esto es, para que ocurra la disociación total de la especie HPO_4^{2-} en PO_4^{3-} el pH debe alcanzar un valor de 12.6. Recordemos, que las condiciones de síntesis utilizadas en este trabajo en lo que se refiere al pH fueron valores muy cercanos a 10 por lo que es posible que la disociación no se realizara por completo.

Finalmente, la banda ancha entre $800-650\text{cm}^{-1}$ y la banda en 446cm^{-1} están asociadas con la vibración de Al-O correspondiente a la presencia de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en las muestras [53,54].

Continuando con el estudio estructural a través de espectroscopia infrarroja, a continuación se muestran los espectros obtenidos para los polvos de HA- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sembrados que fueron calcinados a 700°C y 1000°C , figuras 3.7 y 3.8, respectivamente.

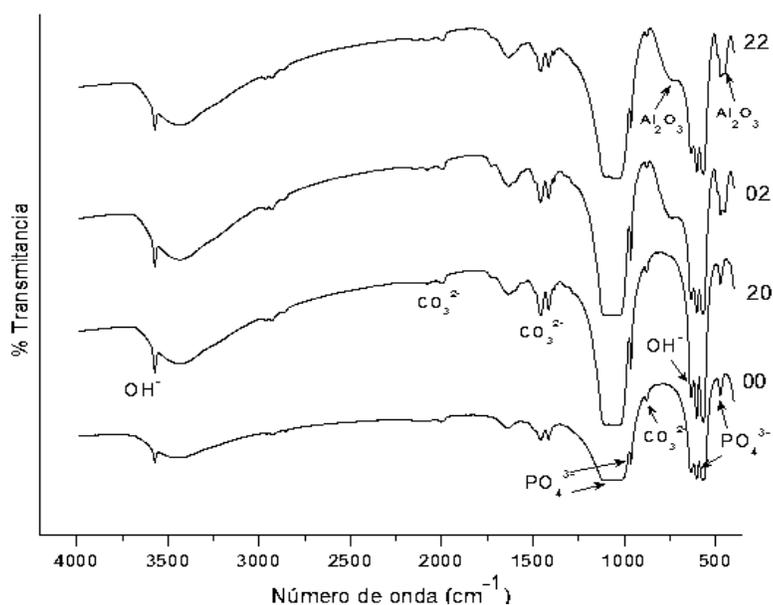


Fig. 3.7. Espectros FT-IR de los compuestos HA- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sembrados calcinados a 700°C . 00) HA pura, 20) HA-10%Semillas, 02) HA-5% Al_2O_3 , y 22) HA-10%Semillas-5% Al_2O_3

Al igual que en los espectros de las muestras sin calcinar es posible observar las bandas características de las especies que forman la hidroxiapatita sólo que, en esta ocasión, se aprecian con mayor resolución, en especial la banda correspondiente a la vibración del grupo OH^- (3570cm^{-1} y 630cm^{-1}), lo cual refleja el mayor ordenamiento

como consecuencia de la cristalización inducida por el proceso de calcinación. Los espectros también revelan que la calcinación de las muestras conduce a la descomposición del grupo HPO_4^{2-} .

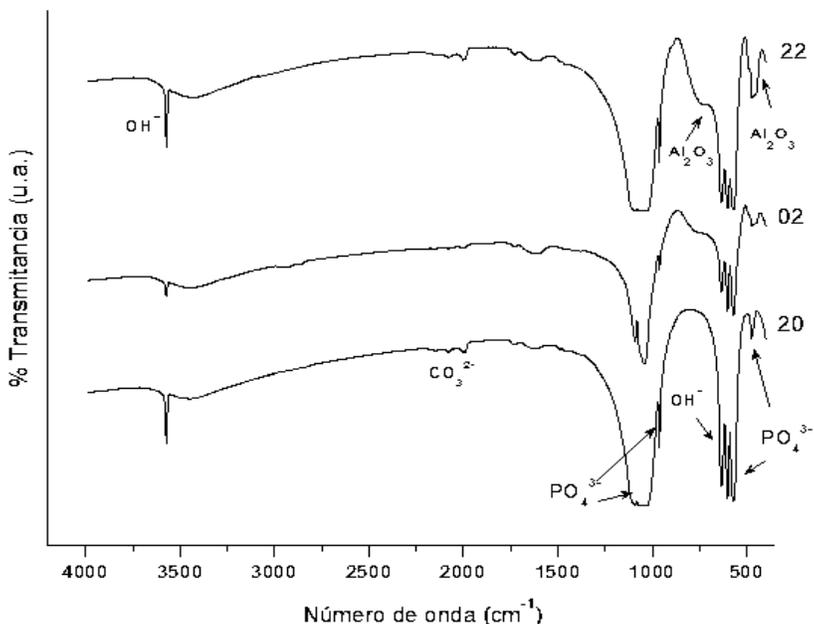


Fig. 3.8. Espectros FT-IR de los compuestos HA- α - Al_2O_3 -Sembrados calcinados a 1000°C . 20) HA-10%Semillas, 02) HA-5% Al_2O_3 , y 22) HA-10%Semillas-5% Al_2O_3

Para finalizar con el estudio estructural mediante espectroscopia infrarroja, en la figura 3.9 se presentan los espectros obtenidos para los polvos de HA- α - Al_2O_3 -Sembrados que fueron calcinados a 1200°C . Nuevamente, en los espectros se observan las bandas características de la hidroxiapatita. Sin embargo, la resolución de las bandas se ha reducido considerablemente como resultado de la descomposición parcial de hidroxiapatita a fosfato tri-cálcico (especialmente en el caso de las muestras que contienen alúmina). Adicionalmente, los espectros muestran nuevas bandas en las posiciones de 868cm^{-1} , 841cm^{-1} , 823cm^{-1} , 809cm^{-1} , 728cm^{-1} , 644cm^{-1} , 450cm^{-1} y 425cm^{-1} que se atribuyen a la presencia de aluminato de calcio el cual se formó como producto de la difusión de calcio, proveniente de la hidroxiapatita, hacia la alúmina durante el proceso de calcinación. Este compuesto de aluminato de calcio fue identificado como CaAl_2O_4 [55].

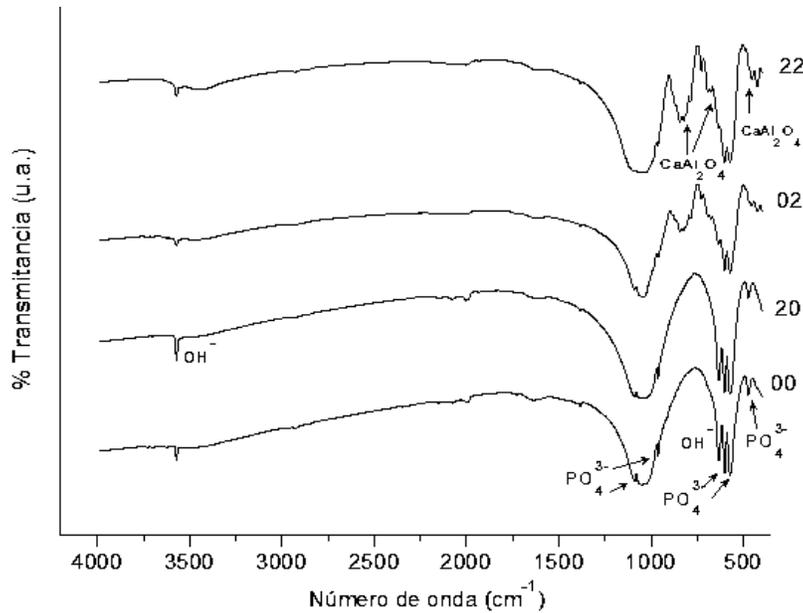


Fig. 3.9. Espectros FT-IR de los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados calcinados a 1200°C. 00) HA pura, 20) HA-10%Semillas, 02) HA-5%Al₂O₃, y 22) HA-10%Semillas-5%Al₂O₃

3.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización morfológica de los polvos de HA- α -Al₂O₃-Sembrados a través de la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB).

En las figuras 3.10 y 3.11 se muestran las micrografías de los polvos HA- α -Al₂O₃-Sembrados, como fueron obtenidos después del proceso de secado por aspersión (sin calcinar). El análisis morfológico mediante MEB únicamente se llevó a cabo para los polvos sin calcinar; esto debido a que los polvos empleados para el conformado fueron utilizados en esta forma.

Las micrografías revelan que las partículas forman aglomerados con una morfología típica de un polvo secado por aspersión. A bajas magnificaciones (figura 3.10) es posible observar aglomerados “sólidos” suaves y haciendo una aproximación sobre la distribución de tamaño de los aglomerados es posible establecer que ésta se encuentra

en un rango de entre 2 y 10 μm . La adición de semillas y partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no afecta la morfología de los polvos.

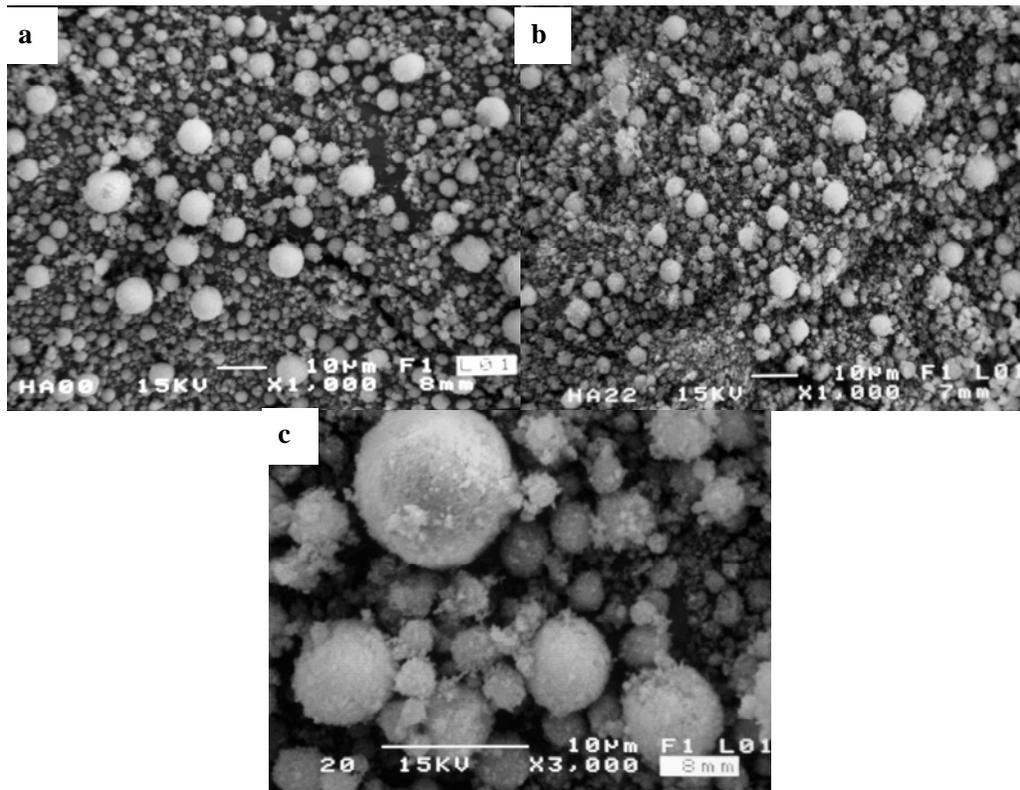


Fig. 3.10. Fotomicrografías de los polvos de HA- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sembrados sin calcinar mostrando la morfología típica de secado por aspersión. a) HA pura, b) HA-10%Semillas-5% Al_2O_3 y c) HA-10%Semillas.

Los defectos comúnmente observados en polvos secados por aspersión como agregados en forma de dona o de “hollow” no fueron observados, indicando que las condiciones de secado seleccionadas son adecuadas para la granulación en forma esférica del material.

El estudio morfológico a mayores magnificaciones (figura 3.11) demuestra que los aglomerados en realidad tienen una superficie rugosa formada por partículas submicrométricas.

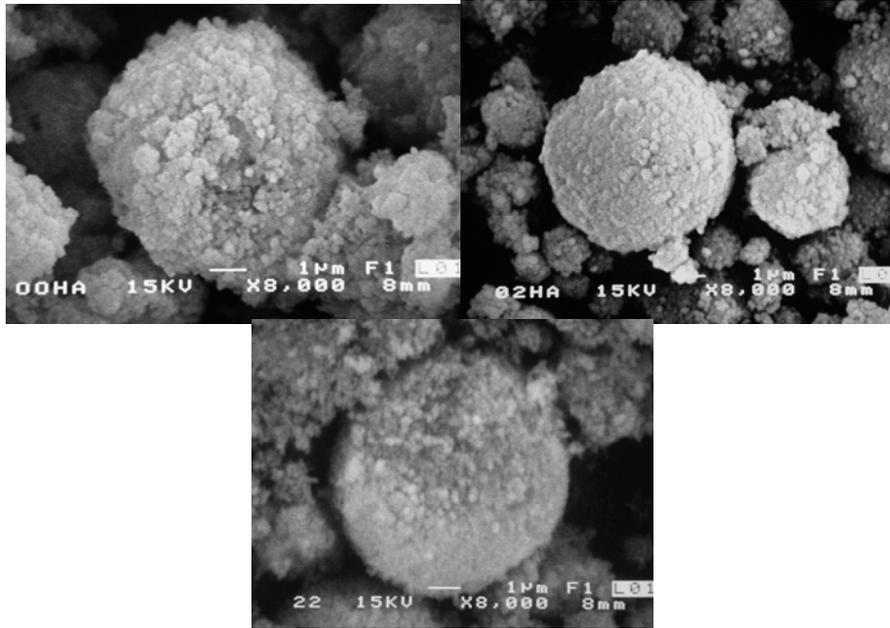


Fig. 3.11. Fotomicrografías de los polvos de HA- α -Al₂O₃-Sembrados sin calcinar mostrando la morfología detallada. a) HA pura, b) HA-5%Al₂O₃ y c) HA-10%Semillas-5%Al₂O₃.

Por último, el estudio morfológico demuestra que la forma y tamaño de los agregados obtenidos a partir del secado por aspersión de los polvos precursores permite tener una mayor área de contacto entre partículas y lograr un empaquetamiento uniforme, mientras que las superficies suaves reducen la fricción entre partículas durante el conformado, de esta manera mejorando el comportamiento del material al ser procesado [43,56].

3.1.5 Distribución de tamaño de partícula

En esta sección se presentan los resultados de distribución de tamaño de aglomerados obtenidos a través de la técnica de sedimentación-centrifugación para los polvos de HA- α -Al₂O₃-Sembrados secados por aspersión. En la tabla III.2 se muestra el tamaño promedio de aglomerados para cada muestra preparada en este trabajo.

Tabla III.2. Tamaño promedio de aglomerados de los polvos de HA- α -Al₂O₃-Sembrados.

Muestra	% Peso de semillas	% Peso de α -Al ₂ O ₃	Diámetro medio de aglomerados (μ m)
00	0	0	1.02
01	0	2.5	0.94
02	0	5	0.87
10	5	0	1.22
20	10	0	1.33
11	5	2.5	1.03
12	5	5	1.06
21	10	2.5	1.10
22	10	5	1.18

En general, este parámetro presenta poca variación, oscilando entre 0.87 y 1.33 μ m. Sin embargo, es posible observar una tendencia: la reducción del tamaño promedio de aglomerados con el incremento en el contenido de alúmina y su aumento con el incremento en el contenido de semillas. La explicación de esta variación es atribuida al tamaño de gota formado durante el proceso de secado por aspersion, el cual afecta proporcionalmente el tamaño de aglomerado obtenido. Esto es, las gotas formadas durante la granulación fueron de mayor tamaño con el incremento en el contenido de semillas y más pequeñas cuando el contenido de alúmina fue incrementado, debido a la mayor finura de los polvos precursores de alúmina respecto a las semillas, a pesar de la molienda realizada.

En la figura 3.12 se presentan las distribuciones de tamaño de aglomerados (histograma de frecuencias y % acumulativo negativo o de tamaños más finos) para los polvos de HA- α -Al₂O₃-Sembrados.

Las gráficas demuestran que la distribución de tamaños se aproxima a una distribución gaussiana. Este tipo de distribuciones son deseadas para lograr un mejor empaquetamiento de los polvos cerámicos durante la compactación, debido a que las partículas más finas tienden a llenar los intersticios dejados por las partículas de mayor tamaño [24]. También, a través de las curvas de % acumulativo negativo, es posible visualizar los tamaños al 90%, 50% y 10%, los cuales deben incluirse en las especificaciones de los polvos. Estos parámetros proporcionan una base de comparación entre el tamaño promedio y todo el rango de tamaños medidos [25].

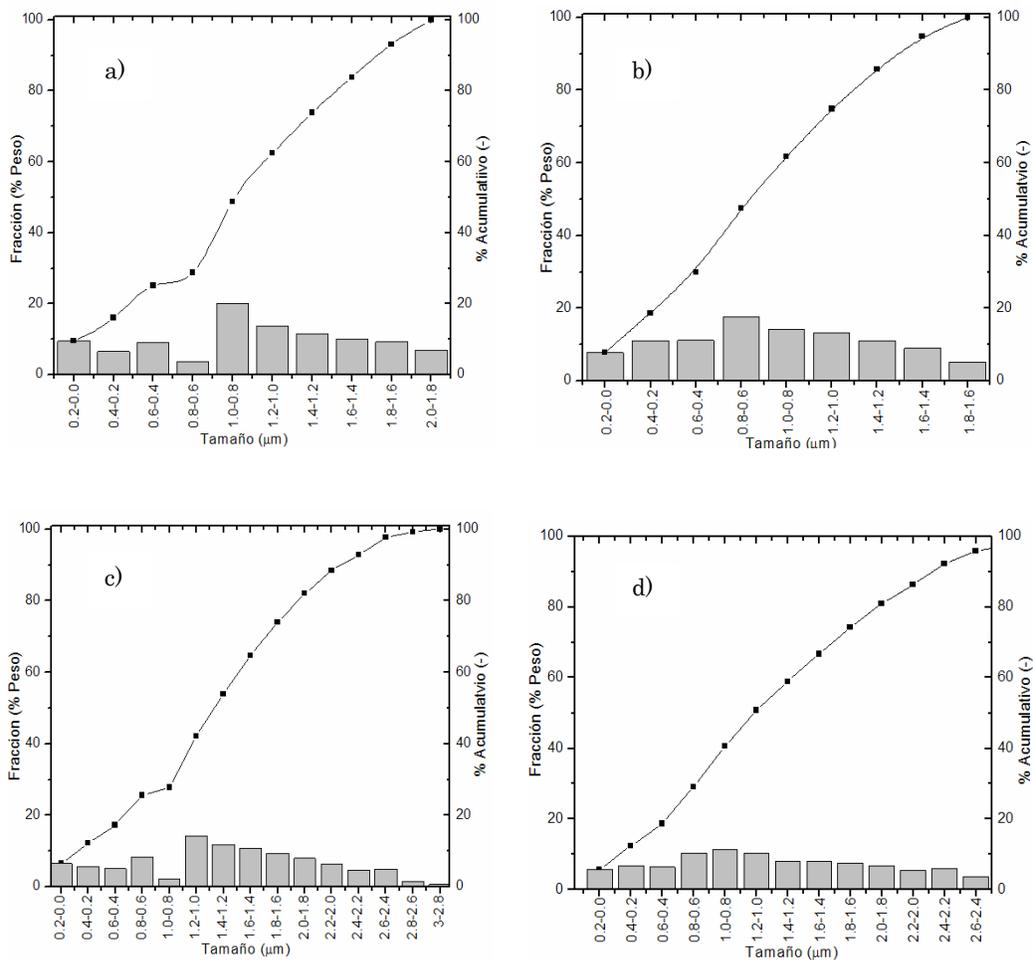


Fig. 3.12. Distribuciones de tamaño de aglomerado de los polvos de HA- α -Al₂O₃-Sembrados. a) HA pura, b) HA-5%Al₂O₃, c) HA-10%Semillas, y d) HA-10%Semillas-5%Al₂O₃

3.2 CARACTERIZACION DE CUERPOS EN VERDE DE HA- α -Al₂O₃-SEMBRADOS

3.2.1 Densidad en verde

En la tabla III.3 y en la figura 3.13 se muestran las densificaciones de los cuerpos en verde logradas mediante el prensado biaxial de los polvos precursores de HA- α -Al₂O₃-Sembrados.

Tabla III.3. Densidad en verde de los cuerpos prensados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados.

Muestra	% Peso de semillas	% Peso de α -Al ₂ O ₃	Densidad en verde (%)
00	0	0	45.3
01	0	2.5	43.1
02	0	5	42.0
10	5	0	45.8
20	10	0	44.3
11	5	2.5	43.4
12	5	5	42.5
21	10	2.5	46.4
22	10	5	44.1

La densificación de los cuerpos prensados oscila entre el 42% y 46% encontrando los valores más bajos conforme aumenta el contenido de alúmina. Esto es debido a la mayor dureza de las partículas de α -Al₂O₃ (2300 HV) presentes en el material en comparación con la dureza de la hidroxiapatita (500 HV). Por lo anterior, las partículas de alúmina oponen mayor resistencia a la compactación que las de hidroxiapatita. Adicionalmente, estas variaciones en densificación pueden ser atribuidas también a las condiciones de prensado y consideradas como normales.

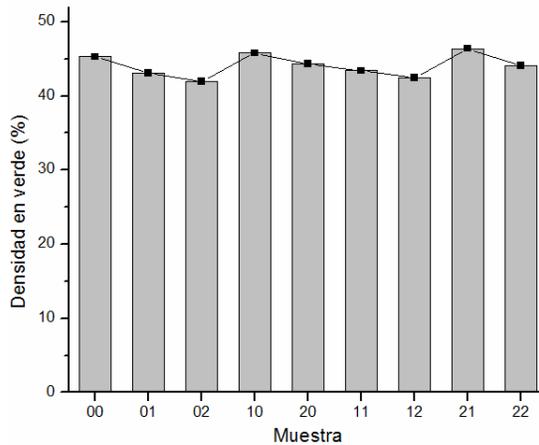


Fig. 3.13. Densidad en verde de los cuerpos prensados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados.

3.2.2 Dilatometría térmica

La figura 3.14 muestra las curvas de encogimiento lineal obtenidas mediante la técnica de dilatometría térmica para las muestras en verde de los compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados. Las curvas demuestran el cambio de volumen del material (registrado en una dimensión) a medida que se incrementa la temperatura.

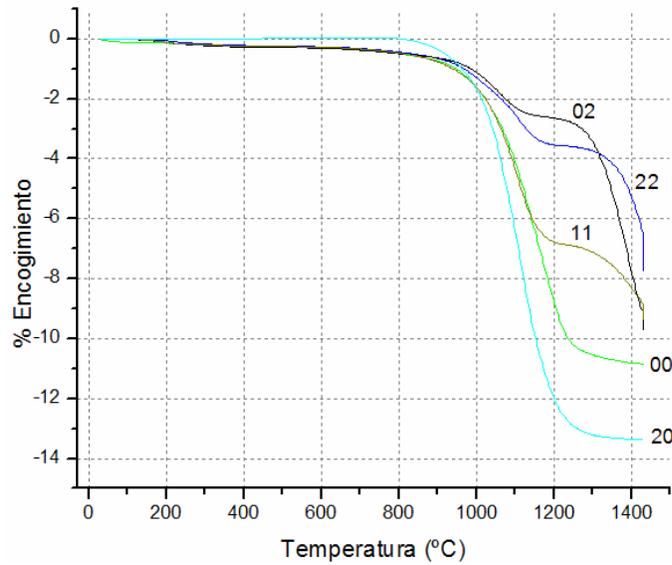


Fig. 3.14. Curvas de encogimiento para los cuerpos en verde HA- α -Al₂O₃-Sembrados. 00) HA pura, 02) HA-5%Al₂O₃, 20) HA-10%Semillas, 22) HA-10%Semillas-5%Al₂O₃ y 11) HA-5%Semillas-2.5%Al₂O₃

El comportamiento observado es el típico cuando se llevan cabo este tipo de pruebas. Primeramente, ocurre un ligero encogimiento a bajas temperaturas, el cual está relacionado con una pobre densificación del material. Posteriormente, las curvas presentan una caída pronunciada (relacionada con el inicio de la sinterización) dando como resultado una alta velocidad de densificación y la mayor parte del encogimiento en el material. Finalmente, se alcanza una temperatura donde el encogimiento es casi nulo, producto de una baja velocidad de densificación, debido a que la mayor parte de porosidad se ha cerrado, quedando sólo los poros de mayor tamaño, que difícilmente se cerrarán, y a partir de esta temperatura sólo se tendrá crecimiento de grano en el

material. Estos tres comportamientos están bien establecidos en la literatura como etapas de la sinterización [25,57].

Analizando primeramente las curvas obtenidas para las muestras que no contienen alúmina, 00 y 20. Las tres etapas se definen claramente, siendo la temperatura de inicio de la sinterización 950°C y 900°C y la máxima velocidad de encogimiento 1150°C y 1115°C, respectivamente. Finalmente, el inicio de la tercera etapa de sinterización se ocurre en temperaturas de 1250°C y 1210°C, respectivamente. Esta reducción de la temperatura en la que ocurre cada etapa de la sinterización, demuestra que la adición de semillas durante la síntesis de hidroxiapatita promueve la densificación del material.

Las curvas de encogimiento para las muestras que contienen alúmina presentan un comportamiento diferente. La primera etapa ocurre de manera semejante, dándose el inicio de la sinterización a una temperatura de entre 900°C (muestra 11) y 950°C (muestras 02 y 22). Sin embargo, en la etapa de mayor densificación, el encogimiento es interrumpido en temperaturas cercanas a los 1100°C (muestra 02) y 1150°C (muestras 11 y 22) probablemente debido a la formación de aluminatos de calcio. Adicionalmente, este comportamiento puede atribuirse a una sinterización diferencial provocada por la presencia de aglomerados de baja densidad en el material [58]. Recordando que una de las condiciones para la síntesis del material fue un valor de pH = 10; bajo estas condiciones existe la posibilidad de la formación de aglomerados constituidos por $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que el punto de carga cero o punto isoeléctrico para la alúmina se encuentra en un valor de pH cercano a 9. Finalmente, la sinterización continua cerca de los 1220°C (muestra 02) y 1300°C (muestras 11 y 22) pero el encogimiento alcanzado es muy bajo respecto a las muestras que no contienen alúmina y, por lo tanto, los materiales no logran su máxima densificación.

3.3 CARACTERIZACION DE CUERPOS SINTERIZADOS DE HA- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -SEMBRADOS

3.3.1 Difracción de rayos- X

En las figuras 3.15 y 3.16 se presentan los difractogramas obtenidos para los cuerpos HA- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sembrados sinterizados a 1350°C.

De manera similar que para los polvos calcinados a 1200°C, se pueden identificar básicamente dos fases: hidroxiapatita y fosfato tri-cálcico, sólo que en esta ocasión las reflexiones correspondientes a la fase $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_6$ son de mayor resolución e intensidad y los picos correspondientes a la fase hidroxiapatita se redujeron notablemente, sobre todo en el caso de las muestras que contienen mayor cantidad de alúmina (02, 12, y 22). Esto indica que ocurrió una fuerte descomposición de la matriz de hidroxiapatita favorecida por el proceso de difusión de calcio activado térmicamente contenido en la hidroxiapatita hacia la fase de alúmina, como fue mencionado en la sección 3.1.2.

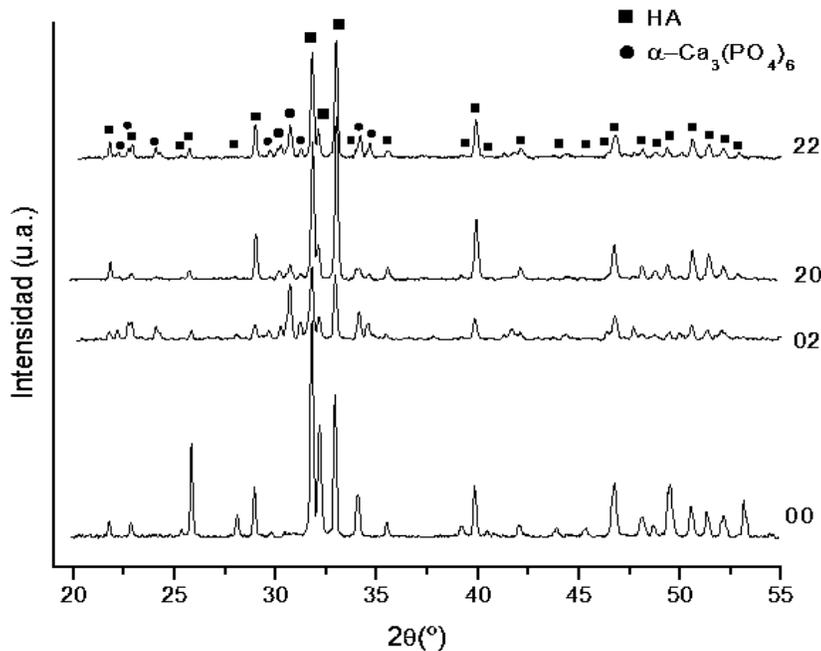


Fig. 3.15. Difractogramas de los cuerpos sinterizados de HA- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sembrados. 00) HA pura, 02) HA-5% Al_2O_3 , 20) HA-10%Semillas, 22) HA-10%Semillas-5% Al_2O_3 .

Para el caso de los difractogramas de las muestras sinterizadas que no contienen alúmina (10 y 20), se puede apreciar que las reflexiones pertenecientes al fosfato tri-cálcico presentan baja resolución e intensidad (inclusive únicamente se aprecian las reflexiones principales) revelando una menor descomposición de la fase de hidroxiapatita, de esta manera confirmando que la presencia de alúmina favorece la transformación de hidroxiapatita en fosfatos de calcio. La descomposición de

hidroxiapatita en las muestras que contienen menor cantidad de alúmina (01, 21 y 11) ocurre de manera similar que en las muestras (10 y 20).

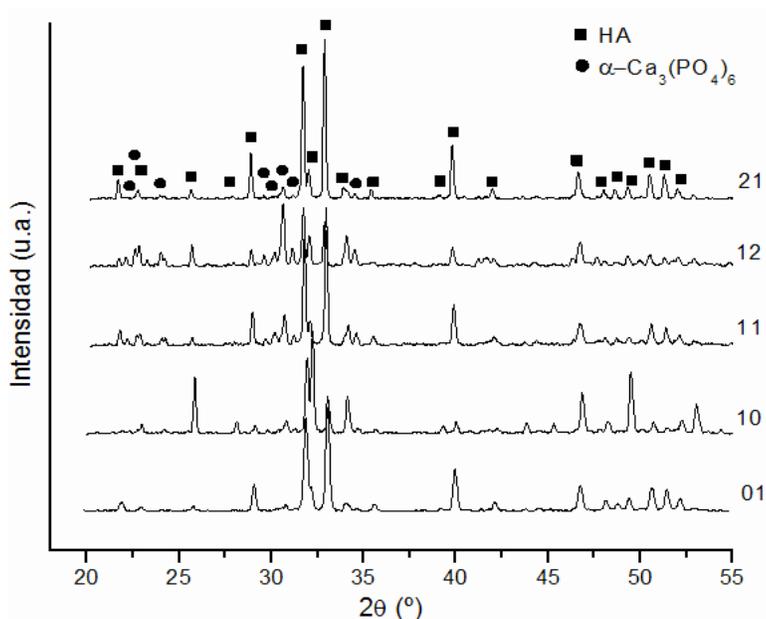


Fig. 3.16. Difractogramas de los cuerpos sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados. 01) HA-2.5% Al₂O₃, 10) HA-5%Semillas, 11) HA-5%Semillas-2.5%Al₂O₃, 12) 5%Semillas-5%Al₂O₃ y 21) HA-10%Semillas-2.5%Al₂O₃.

Ahora bien, analizando por separado el difractograma obtenido para la muestra de hidroxiapatita pura (muestra 00), se puede observar que presenta casi exclusivamente las reflexiones características a esta fase ya que la reflexión principal de la fase α -Ca₃(PO₄)₆ es casi imperceptible. Esto demuestra la elevada pureza y estequiometría bien definida de la hidroxiapatita pura sintetizada en este trabajo, lo cual le confiere esta gran estabilidad térmica.

Por último, es importante hacer una pequeña discusión respecto al comportamiento esperado de los materiales sinterizados en el caso de ser expuestos a un medio fisiológico (ya sea mediante pruebas *in vitro* o pruebas *in vivo*) de acuerdo a los resultados obtenidos a través de difracción de rayos-X.

En primer lugar, sabemos que las fases presentes en los materiales son biocompatibles, por lo que se esperaría descartar totalmente problemas relacionados de toxicidad debidos a los materiales en caso de ser implantados [1,2,5]. Ahora bien, basándonos en las propiedades de disolución de la hidroxiapatita y el α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_6$, es de esperarse que a medida que pasa el tiempo la fase de fosfato tri-cálcico sea disuelta o reabsorbida, conduciendo a la aparición de poros en el material con la consecuente falla del implante, por lo cual el material no podría ser usado como prótesis o sustituto total de tejido duro. A pesar de lo anterior, el hecho que los materiales se encuentren constituidos por estas dos fases puede ayudar a mejorar la regeneración de hueso nuevo cuando el material es implantado. Esto es, la mezcla de las dos fases de HA y α -TCP actúan como semillas para el hueso nuevo, actuando como fuentes de Ca y P necesarios la formación de hueso [29].

3.3.2 Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo obtenidos para las cuerpos de los compuestos HA- α - Al_2O_3 -Sembrados que fueron sinterizados a 1350°C se muestran en la figura 3.17.

La principal característica a ser destacada de los espectros FT-IR, es la ausencia de la banda en la posición 630 cm^{-1} asociada con la vibración del grupo OH^- de la hidroxiapatita (a excepción de la muestra 00), reafirmando los resultados obtenidos mediante difracción de rayos-X.

Como fue mencionado en la sección anterior, la hidroxiapatita descompone a fosfato tri-cálcico como resultado de la sinterización. La transformación ocurre de acuerdo con la reacción (18), donde, adicionalmente se forma agua debido a la evolución de los grupos OH^- de la hidroxiapatita. De acuerdo a lo anterior, esta es la razón de la ausencia de la banda en 630 cm^{-1} y la baja resolución observada de la banda en 3570 cm^{-1} .

En contraste con los espectros obtenidos para las muestras 20, 02 y 22, en el correspondiente a la muestra 00 se encuentran bien definidas todas las bandas

características de la estructura de la hidroxiapatita (inclusive las del grupo OH), confirmando de esta manera su gran estabilidad térmica.

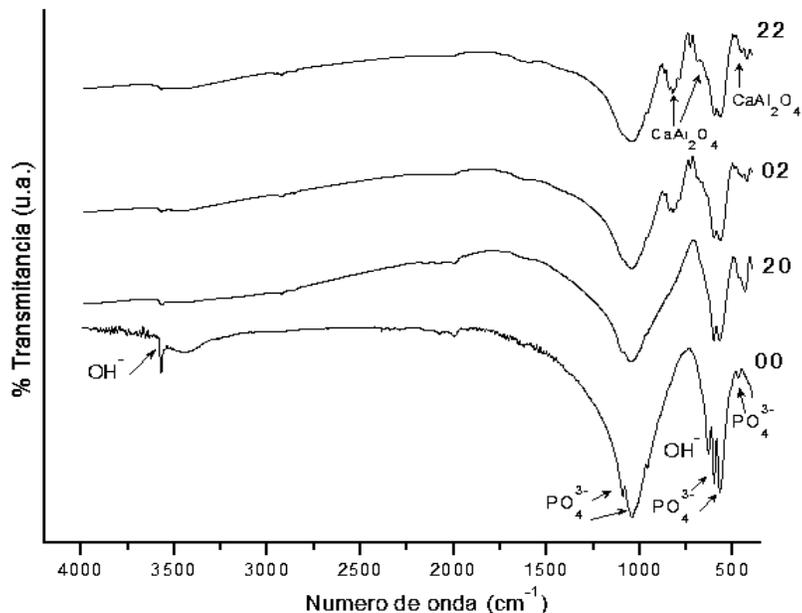
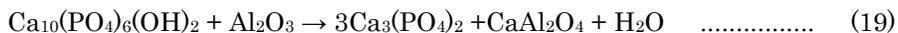


Fig. 3.17. Espectros de infrarrojo de las muestras sinterizadas a 1350°C. 00) HA pura, 20) HA-10%Semillas, 02) HA-5%Al₂O₃, y 22) HA-10%Semillas-5%Al₂O₃.

Finalmente, al igual que en los espectros obtenidos para las muestras calcinadas a 1200°C, también se observan las bandas que fueron asociadas con aluminatos de calcio, formados debido a la difusión de calcio de la hidroxiapatita hacia la fase alúmina.

Por lo tanto, la reacción para la descomposición de los materiales de hidroxiapatita-alúmina se puede escribir de la siguiente manera:



3.3.3 Microestructura y tamaño de grano

En la figura 3.18 se presentan las imágenes obtenidas mediante MFA mostrando la microestructura revelada a través del ataque térmico.

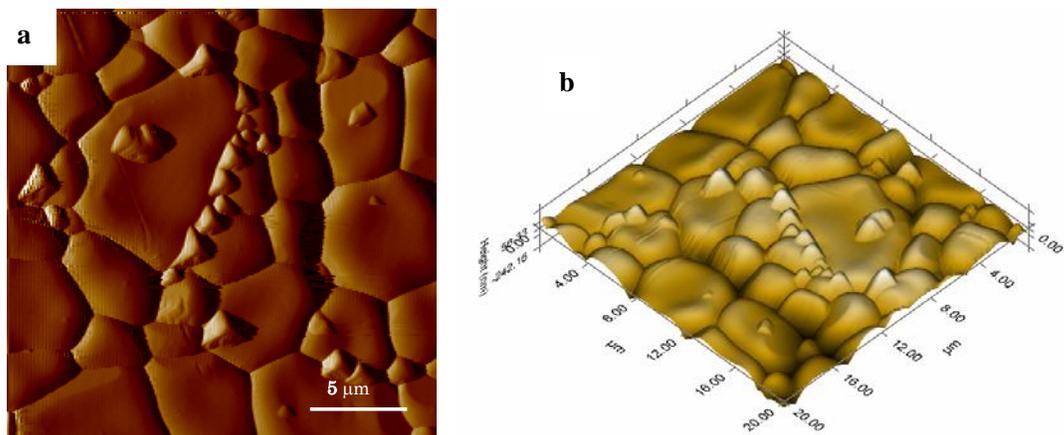


Fig. 3.18. Imágenes de MFA mostrando la microestructura revelada mediante ataque térmico para la muestra 11 (HA-5%Semillas-2.5%Al₂O₃). a) Imágen de gradiente y b) Imágen topográfica en 3D.

Se puede observar que la microestructura fue revelada adecuadamente ya que se aprecian claramente los límites de grano. Sin embargo, el análisis superficial para la zona mostrada en la figura anterior, correspondiente a un área de 400 μm², arrojó una rugosidad promedio de 39 nm y una distancia pico-valle de 415 nm. Esto indica que bajo estas condiciones la superficie no es adecuada para el estudio por nanoindentación ya que las penetraciones generadas mediante esta técnica se encuentran en un rango de los 100 nm a los 200 nm. Por lo anterior, la superficie de las muestras atacadas fue tratada mediante un pulido ultrafino mediante una solución coloidal de sílica (Buehler-Mastermet) con la finalidad de obtener una distancia pico-valle promedio menor o cercana a los 100 nm.

En la figura 3.19 se muestran las micrografías típicas obtenidas por MFA de la superficie de los materiales compuestos HA-α-Al₂O₃-Sembrados. Revisando primeramente la figura 3.19(a), correspondiente a la muestra de hidroxiapatita pura (00), es posible apreciar el fuerte crecimiento de grano del material y la presencia de granos alargados. De acuerdo a la curva de encogimiento para esta muestra, la sinterización se llevó a cabo en una temperatura ubicada en la tercera etapa, la cual es caracterizada por inducir un fuerte crecimiento de grano [25,57].

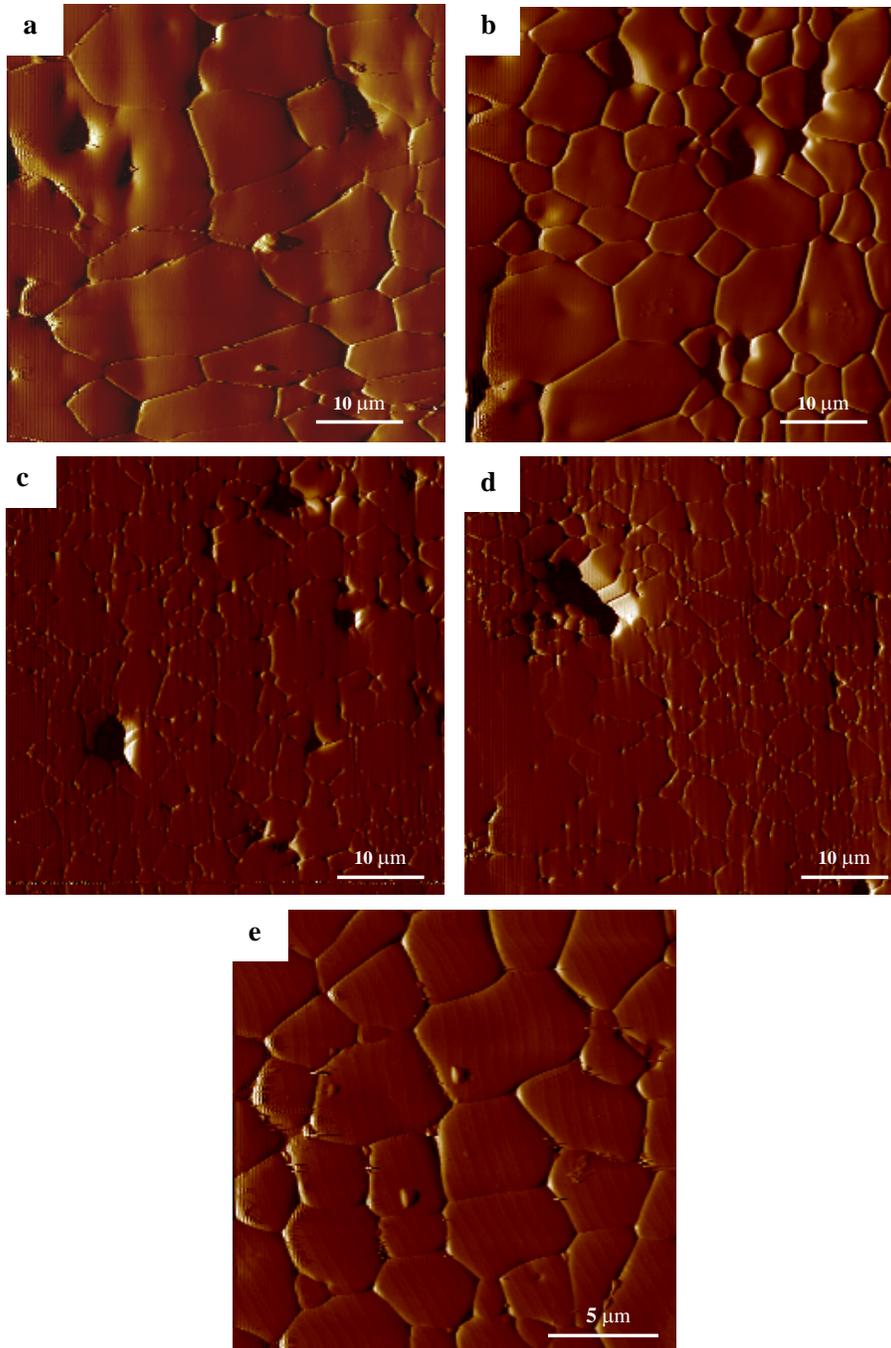


Fig. 3.19. Imágenes de microscopía de fuerza atómica (MFA) mostrando el efecto de la adición de semillas y alúmina sobre la microestructura. a) HA pura, b) HA-10%Semillas, c) HA-5%Semillas-2.5%Al₂O₃, d) HA-10%Semillas-5%Al₂O₃ y e) HA-10%Semillas-2.5%Al₂O₃,

Ahora bien, las imágenes obtenidas para los muestras de HA- α -Al₂O₃-Sembrados, demuestran un refinamiento de la microestructura, lo cual puede observarse claramente por la presencia de una mayor cantidad de granos menores a un tamaño de 5 μ m, ver figura 3.19 (b), (c) y (d).

Por otro lado, a través de las imágenes mostradas en la figura 3.19, también es posible observar cierta porosidad en la muestras, como resultado de una densificación incompleta. En el caso de las muestras 00 y 20 se pueden apreciar poros pequeños de un tamaño menor a 5 μ m mientras que para las muestras 11 y 22 es posible observar poros cercanos o incluso por encima de este valor, indicando una menor densificación de los materiales, como será discutido en la siguiente sección.

En la tabla III.4 se muestran los resultados de la determinación del tamaño de grano promedio y el factor de forma obtenidos a través del estudio microestructural mediante el uso del analizador de imágenes Sigma Scanpro. El tamaño de grano es reportado como diámetro de Feret (distancia entre dos tangentes en lados opuestos del grano) y el factor de forma representa el porcentaje de aproximación del grano a una circunferencia.

Tabla III.4. Tamaño de grano promedio de los cuerpos sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados.

Muestra	% Peso de semillas	% Peso de α -Al ₂ O ₃	Tamaño de grano promedio (μ m) *	Factor de forma
00	0	0	10.6	0.67
01	0	2.5	9.1	0.74
02	0	5	8.2	0.77
10	5	0	9.3	0.73
20	10	0	8.5	0.75
11	5	2.5	8.2	0.74
12	5	5	8.4	0.72
21	10	2.5	9.2	0.71
22	10	5	8.0	0.73

* Reportado como Diámetro de Feret.

En general, podemos observar que el tamaño de grano promedio se encuentra en un rango de entre 8.0 μ m y 10.6 μ m, mostrando una disminución respecto a la muestra de hidroxiapatita pura (muestra 00). Esto es, la adición de semillas y alúmina promueve

el refinamiento de la microestructura. Lo anterior puede ser explicado de la siguiente manera:

a) *Semillas*. La adición de semillas promueve el incremento en la densidad de núcleos de hidroxiapatita reduciendo de esta manera el espacio de separación entre cada sitio o colonia de nucleación. El crecimiento de una colonia de nucleación ocurre hasta que sea detenida por otra colonia; por lo tanto, la reducción del espaciamiento entre cada colonia inhibe también el crecimiento de grano [59,60].

b) *Alúmina*. Las partículas de alúmina funcionan como una barrera térmica que inhibe el crecimiento de las colonias de nucleación de hidroxiapatita, de esta manera promoviendo un menor tamaño de grano.

En lo que se refiere al factor de forma, mostrado también en la tabla III.4, podemos observar que en general es mayor a 0.7 (exceptuando para la muestra 00). Esto nos indica que la microestructura de los materiales consiste de granos equiaxiales.

3.3.4 Propiedades físicas y mecánicas

En la tabla III.5 y en la figura 3.20 se presentan los resultados obtenidos de % densificación y propiedades mecánicas para las muestras sinterizadas.

Tabla III.5. Densificación y propiedades mecánicas de los cuerpos sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados.

Muestra	% de densificación	Microdureza (HV)	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a la Flexión (MPa)
00	95.7	580	117	50
01	92.2	545	103	50
02	88.2	485	86	70
10	95.7	575	115	58
20	98.3	605	130	65
11	93.5	535	100	50
12	78.2	430	66	60
21	86.1	470	81	58
22	78.1	425	68	64

A partir de la tabla III.5 y figura 3.20(a) es posible observar que las mayores densificaciones fueron alcanzadas en las muestras de hidroxiapatita pura (00) e hidroxiapatita-sembrada (10 y 20), confirmando de esta forma los resultados de dilatometría térmica. El incremento en la densificación debido a la presencia de semillas en el material (muestra 20, 98.3 %) puede ser resultado de la formación de límites de granos de alto ángulo que promueven la difusión rápida para la eliminación de la porosidad [61,62].

En contraste, las pobres densificaciones logradas en las muestras conteniendo alúmina pueden ser resultado de la reacción entre hidroxiapatita y alúmina para dar lugar al aluminato de calcio (CaAl_2O_4), lo cual “interrumpe” el encogimiento del material, dando lugar a los bajos valores de densificación. Adicionalmente, este comportamiento puede estar también relacionado con la sinterización diferencial provocada por la presencia de aglomerados de baja densidad (constituidos principalmente por alúmina) en los polvos precursores. En el caso de los materiales conteniendo tanto alúmina como semillas de hidroxiapatita (especialmente en las muestras 12, y 22), el porcentaje de densificación logrado es aún mucho menor. Igualmente, este hecho es atribuido a la presencia de aglomerados en el material, sólo que en esta ocasión la densidad de aglomeración es mayor debido a la diferencia en el comportamiento superficial entre los dos tipos de partículas bajo las condiciones utilizadas.

El módulo elástico medido por el método de excitación por impulsos y la microdureza Vickers para las muestras sinterizadas se presenta también en la tabla III.5, figura 3.20 (b-c). El módulo elástico de la hidroxiapatita densa según Willmann [6] es de 100 GPa y la dureza se encuentra cercana a un valor de 500 HV. En este trabajo, estos valores son afectados directamente por la densidad del material. Así, los valores más altos para el módulo elástico y dureza fueron obtenidos para la muestra de hidroxiapatita (00) y en las muestras de hidroxiapatita sembrada (10 y 20), los cuales se encuentran incluso por encima de los reportados en la literatura cuando el material es procesado “tradicionalmente”, (sin considerar trabajos en los cuales es utilizado prensado isostático en frío o en caliente para conformar el material, donde se obtienen densificaciones superiores). Estos resultados indican que las características otorgadas

a los polvos mediante el proceso de secado por aspersión y sembrado favorecen estas dos propiedades mecánicas.

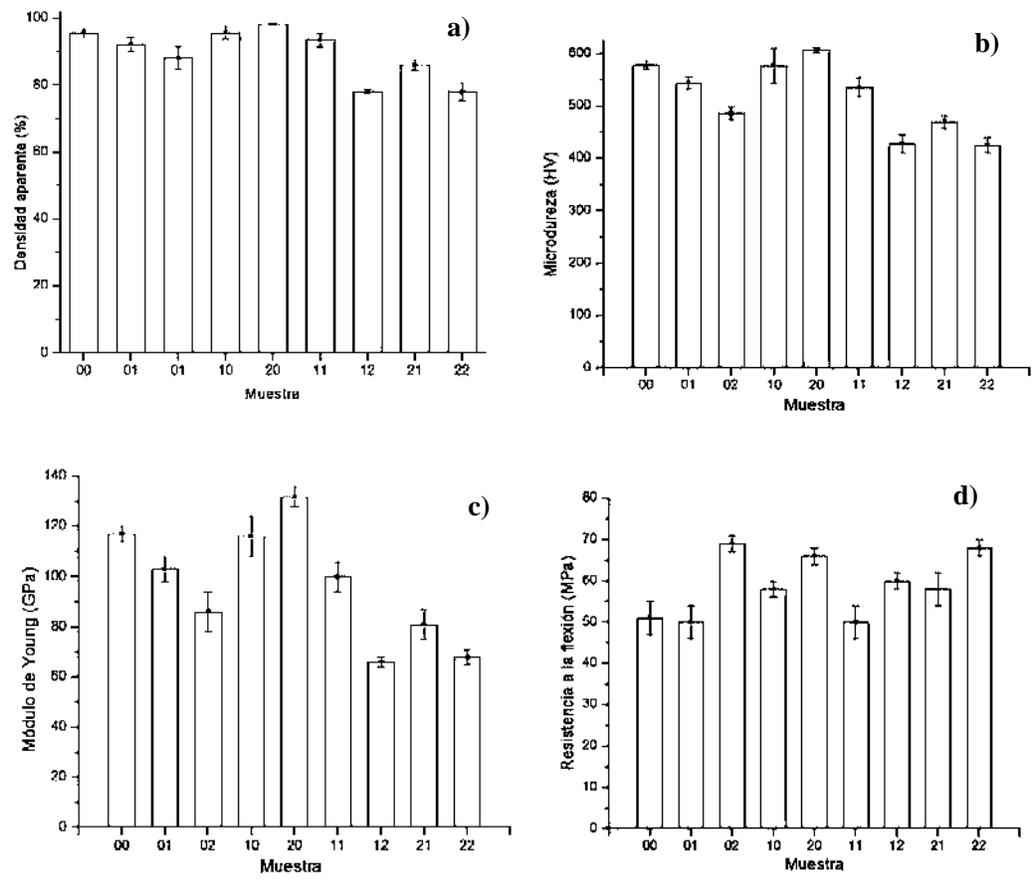


Fig. 3.20. Densidad aparente y propiedades mecánicas de los cuerpos sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados. a) Densidad aparente, b) Microdureza, c) Módulo de Young y d) Resistencia a la flexión.

Por último, la tabla III.5 y figura 3.20 (d) también contienen los resultados de las pruebas realizadas por flexión en tres puntos para las muestras sinterizadas. Esta propiedad, contrariamente a los resultados obtenidos de módulo de elasticidad y dureza, no tiene una relación directa con la densificación alcanzada por el material ya que el mayor valor de resistencia a la flexión (70 MPa), fue logrado en la muestra 02, a pesar de su bajo nivel de densificación (<90%). Incluso la muestra 22 presentó un valor más alto de resistencia (63 MPa) con una densidad menor al 80% que la muestra 00 (50 MPa) y cercano a la muestra 20 (65 MPa) las cuales alcanzaron densificaciones del

95% y 98%, respectivamente. De acuerdo a lo anterior, estos resultados sugieren que las adiciones de alúmina cumplen con el efecto de reforzar a la hidroxiapatita, probablemente a través de los siguientes mecanismos:

1) Refinamiento de grano. Como fue mencionado en la sección 3.3.3 la adiciones de alúmina generan una microestructura refinada (reducen el tamaño de grano). En general las propiedades mecánicas de un material cerámico son mejoradas conforme es reducido el tamaño de grano [25,57,59-61].

2) Microagrietamiento. A través de observaciones mediante MET, (microscopia electrónica de transmisión), Ji y Marquis reportaron la presencia de microgrietas, como resultado de la formación de aluminatos de calcio durante el enfriamiento del material después de ser sinterizado. Sin embargo, no fue discutido su efecto en las propiedades mecánicas del material [30]. Un mecanismo de reforzamiento en materiales compuestos particulados es el microagrietamiento [63]. Por lo tanto, este mecanismo de reforzamiento podría estar presente en los materiales evaluados en este trabajo.

3) Deflexión de grietas. Este es un mecanismo común de reforzamiento en materiales compuestos reforzados con alúmina [63].

De acuerdo al objetivo planteado al inicio de este trabajo, respecto al reforzamiento de hidroxiapatita, es posible manifestar lo siguiente:

a) La adición de semillas durante la síntesis de hidroxiapatita promueve la densificación del material resultando en valores mejorados de propiedades mecánicas (dureza, módulo elástico y resistencia a la flexión).

b) La mezcla in situ de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante la síntesis de hidroxiapatita provoca la reducción en la densificación del material, que a su vez tiene como consecuencia la disminución en las propiedades mecánicas (dureza y módulo elástico). Sin embargo, la resistencia a la flexión fue mejorada notablemente, a pesar de la baja densificación alcanzada por el material, indicando el accionar de los mecanismos de refuerzo

asociados con la presencia de partículas de alúmina cuando son aplicadas cargas mecánicas considerables sobre el material.

c) La combinación de ambos componentes (semillas y alúmina) tiene un efecto aún más notorio respecto a la disminución en la densificación del material, en especial cuando la alúmina se encuentra en mayor proporción (% 5 en peso), lo cual se ve reflejado en la reducción de las propiedades mecánicas de dureza y módulo de Young. A pesar de lo anterior, el reforzamiento debido a la presencia de partículas de alúmina es más evidente, por ejemplo, en la muestra 22 (10%semillas y 5%alúmina), a pesar de haber obtenido una densificación menor al 80%, alcanzó una resistencia a la flexión similar a la obtenida para la muestra 20, en la cual se logró un % de densificación mayor al 98%.

En base a lo anterior, las propiedades mecánicas logradas, para los materiales base hidroxiapatita a través del procesamiento propuesto en este trabajo, no son suficientes para aplicaciones biomédicas en las que sea requerido soportar cargas mecánicas continuas, como prótesis o en sustitución de huesos largos. Sin embargo, los materiales podrían ser utilizados en la fabricación de implantes dentales, sustituto de huesos libres de cargas mecánicas como en cráneo, huesos del oído medio y en cirugías maxilofaciales.

3.3.5 Evaluación del diseño experimental 3² en las propiedades de los cuerpos sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados.

En esta sección son presentados los resultados obtenidos a partir del análisis mediante el diseño experimental factorial 3² para las propiedades de los materiales compuestos HA- α -Al₂O₃-Sembrados (% de densificación, módulo de Young, microdureza y resistencia a la flexión).

Primeramente, en la figura 3.21 se muestran las gráficas de superficie obtenidas para las variables dependientes. A partir de ellas es posible apreciar fácilmente la tendencia de cada variable de respuesta en los tres niveles correspondientes a los dos factores estudiados (% de semillas y % de alúmina).

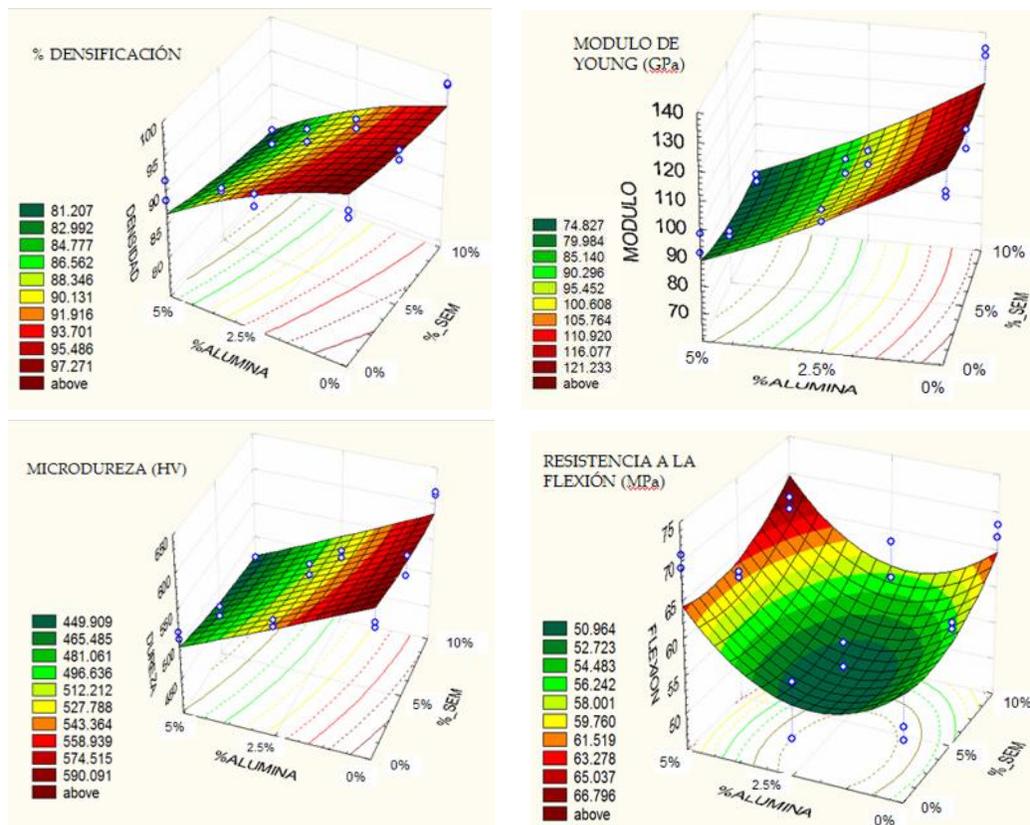


Fig. 3.21. Gráficas de superficie mostrando el efecto de las variables de entrada sobre las propiedades de los cuerpos sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados.

Ahora bien, recordemos que la finalidad del diseño experimental es obtener un modelo de regresión que relacione la respuesta de la propiedad estudiada (y) en función de los factores o variables independientes A y B (en nuestro caso % de semillas y % de alúmina). De esta manera, los niveles son denotados como -1, 0 y +1, (nivel bajo, medio e intermedio, respectivamente) con el objeto de construir una matriz utilizada para el cálculo de los parámetros requeridos en el modelo de regresión. En la tabla III.6 se muestra la matriz utilizada en este trabajo donde son incluidos los valores experimentales obtenidos para las variables de respuesta, tanto para cada muestra como para su respectiva réplica.

Tabla III.6. Matriz codificada utilizada para la evaluación del diseño experimental 3².

No	% de Semillas	% de Alúmina	Densidad aparente (%)	Microdureza (HV)	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a la flexión (MPa)
1	0	1	77.900	65.000	419.000	59.000
2	1	0	86.900	84.000	476.000	61.000
3	-1	-1	95.100	115.000	574.000	49.000
4	-1	0	91.200	100.000	538.000	45.000
5	1	1	76.800	66.000	432.000	63.000
6	0	-1	94.800	112.000	560.000	58.000
7	1	-1	98.200	130.000	605.000	65.000
8	-1	1	86.400	82.000	480.000	68.000
9	0	0	92.500	97.000	527.000	48.000
10	0	1	78.500	67.000	437.000	60.000
11	1	0	85.200	78.000	464.000	55.000
12	-1	-1	96.300	117.000	582.000	51.000
13	-1	0	93.300	105.000	549.000	54.000
14	1	1	79.400	69.000	432.000	65.000
15	0	-1	96.600	120.000	593.000	59.000
16	1	-1	98.500	133.000	610.000	67.000
17	-1	1	89.900	90.000	492.000	70.000
18	0	0	94.600	103.000	545.000	52.000

Así, el modelo de regresión basado en este diseño es el siguiente:

$$y = C_0 + C_1A + C_2B + C_{11}A^2 + C_{22}B^2 + C_{12}AB + C_{112}A^2B + C_{122}AB^2 + C_{1122}A^2B^2 \dots (20)$$

donde y representa la respuesta de la variable dependiente (% de densidad, módulo de Young, etc.), A y B son las variables independientes (% de semillas y % de alúmina), C_0 es el efecto principal y C_{ij} es el coeficiente correspondiente a cada interacción, tanto en su componente lineal como cuadrático [64].

De acuerdo a lo anterior, el cálculo de los efectos principales y la solución a la matriz mostrada en la tabla III.6 para cada variable dependiente, fue realizado mediante el programa Statistica 5.0. El programa arroja los resultados correspondientes al efecto principal, la desviación estándar, el valor de la $t_{student}$, además de indicar los efectos significativos. Estos resultados son mostrados en el apéndice II para cada variable de respuesta estudiada. Aquí, nos limitaremos a mostrar solamente los modelos de regresión generados a partir de estos datos, los cuales son presentados a continuación:

$$\hat{y}(\text{Densidad}) = 89.561 - 2.2667A - 7.55B - 3.175AB + 1.8813A^2 + B^2 \dots\dots\dots (21)$$

$$\hat{y}(\text{Módulo}) = 96.278 - 4.083A - 24B - 8.5AB - 5AB^2 + 4.375A^2 + B^2 \dots\dots\dots (22)$$

$$\hat{y}(\text{Dureza}) = 517.5 - 16.333A - 69.333B - 20.875AB - 15.312AB^2 + 13.219A^2 + B^2 \dots\dots (23)$$

$$\hat{y}(\text{Flexión}) = 58.278 + 3.25A - 1.7083A^2 - 3B - 4.3333B^2 - 5.25AB \dots\dots\dots (24)$$

En estos modelos las variables A y B (% de semillas y % de alúmina) están codificadas en los niveles -1, 0 y +1, de acuerdo con la matriz utilizada para su cálculo (tabla III.6). Esto significa, que para efectos de hacer una comparación entre los valores experimentales obtenidos para las variables evaluadas (% de densificación, módulo de Young, microdureza y resistencia a la flexión) y los generados mediante el modelo de regresión, el nivel de cada variable de entrada (A y B) deben ser sustituidos en las ecuaciones 21-24 de esta manera (-1, 0 y +1). Los resultados obtenidos para las propiedades evaluadas a través de los modelos generados (ecuaciones 21-24) se muestran en la tabla III.7 y son comparados con los valores medidos experimentalmente. En el caso del modelo de resistencia a la flexión, los resultados obtenidos fueron omitidos debido al gran porcentaje de error observado en los valores calculados a partir del modelo mostrado en la ecuación 24, lo cual es atribuido a la dependencia de esta propiedad de otros factores relacionados con la microestructura del material.

Tabla III.7. Comparación entre las variables de respuesta calculadas mediante los modelos obtenidos y los resultados experimentales.

Muestra	% de densificación			Microdureza (HV)			Módulo de Young (GPa)		
	Exp	Cal	% E	Exp	Cal	% E	Exp	Cal	% E
00	95.7	98.1	2.5	580	610	5.3	117	125	7.0
01	92.2	91.8	0.4	545	533	2.0	103	100	2.6
02	88.2	89.3	1.3	485	513	6.0	86	94	9.6
10	95.7	97.1	1.5	575	586	2.0	116	120	3.7
20	98.3	99.9	1.6	605	589	2.6	132	124	6.0
11	93.5	89.6	4.2	535	517	3.3	100	96	3.7
12	78.2	82.0	4.9	430	448	4.2	66	72	9.5
21	86.1	87.3	1.4	470	501	6.6	81	92	13.8
22	78.1	78.4	0.5	425	408	3.8	68	59	13.1

Exp = Valor Experimental, Cal = Valor calculado y % E = Porcentaje de error

A partir de la tabla III.7 es posible observar diferencias significativas entre los valores experimentales y los calculados en base a los modelos generados, principalmente en lo que respecta al módulo de Young. No obstante, se debe señalar que los valores calculados, en general, mantienen la tendencia de los valores obtenidos experimentalmente. Por lo tanto, los modelos podrían ser utilizados para generar una aproximación bastante buena de las propiedades evaluadas.

3.3.6 Nanoindentación

En la figura 3.22 se presentan las curvas típicas carga-desplazamiento generadas para los materiales sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados, las cuales reflejan el proceso de deformación durante la penetración del indentador hasta una presión máxima de 5 mN. En todos los casos es posible observar una discontinuidad en el segmento de carga conocida como “pop in”. Este fenómeno ha sido observado únicamente en una pequeña cantidad de materiales y frecuentemente se ha asociado con la generación de dislocaciones, en materiales frágiles, o con la fractura de una capa superficial natural del material, en materiales metálicos [65-69]. Sin embargo, la ocurrencia de “pop in” aún no ha sido totalmente aclarada.

En general, la explicación más aceptada hasta el momento respecto a la presencia de “pop in” durante un experimento de carga-descarga por nanoindentación, ha sido la nucleación de dislocaciones debajo de la superficie del indentador debido al gran esfuerzo local en la zona, el cual provoca un repentino desplazamiento [65-69].

La presencia de “pop in” en una curva carga-desplazamiento, ha sido aprovechada para demostrar la existencia de deformación plástica en materiales frágiles, teniendo como límite de cedencia la carga a la que ocurre este fenómeno. Por lo tanto, la región en las curvas antes del “pop in” corresponde a una deformación puramente elástica y la región que le prosigue esta relacionada con un comportamiento elasto-plástico [66-68].

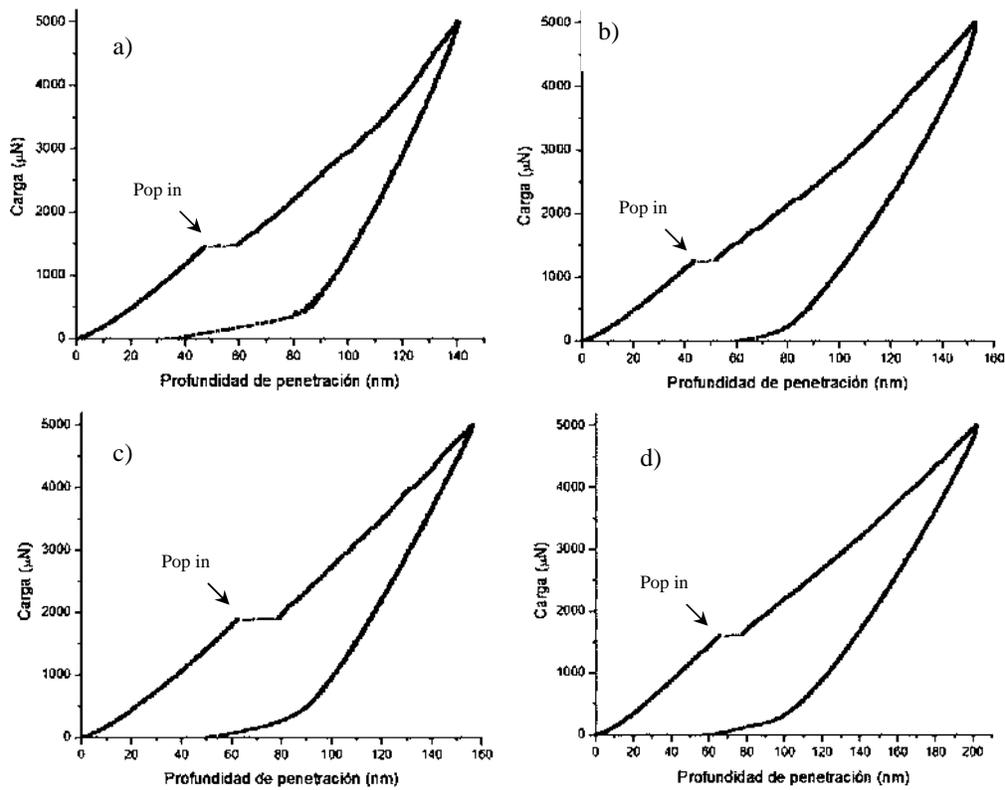


Fig. 3.22. Curvas típicas carga-desplazamiento obtenidas para los materiales sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados. a) HA pura, b) HA-5%Al₂O₃, c) HA-10%Semillas, y d) HA-10%Semillas-5%Al₂O₃.

Por otro lado, en la figura 3.23 son presentadas las imágenes de MFA mostrando las huellas residuales típicas generadas debido a las indentaciones llevadas a cabo en los materiales sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados.

Analizando la imagen de la figura 3.23(a) es posible observar que las huellas no presentan grietas visibles, lo cual se encuentra relacionado con la alta densificación alcanzada en el material (98%). Por el contrario, en el caso de la imagen correspondiente a la muestra 02, figura 3.23(b), pueden apreciarse grietas (“chipping”) generadas debido a que la gran presión de contacto alcanzada en la zona de indentación aunado a la pobre densificación del material (88%). Sin embargo, también

se observan huellas sin la presencia de grietas, lo cual puede ser atribuido a un efecto de reforzamiento debido a la presencia de alúmina en la zona de indentación.

En la literatura, la ausencia de grietas en las huellas residuales generadas por nanoindentación ha sido un criterio para afirmar que el fenómeno de “pop in” es únicamente debido a la nucleación de dislocaciones [69,70]. Sin embargo, en este trabajo la presencia de “pop in” también puede apreciarse en las curvas correspondientes a huellas residuales en las que hay grietas visibles. Por lo tanto, es necesaria mayor investigación para entender claramente el mecanismo por el cual ocurre el fenómeno de “pop in” en hidroxiapatita densa.

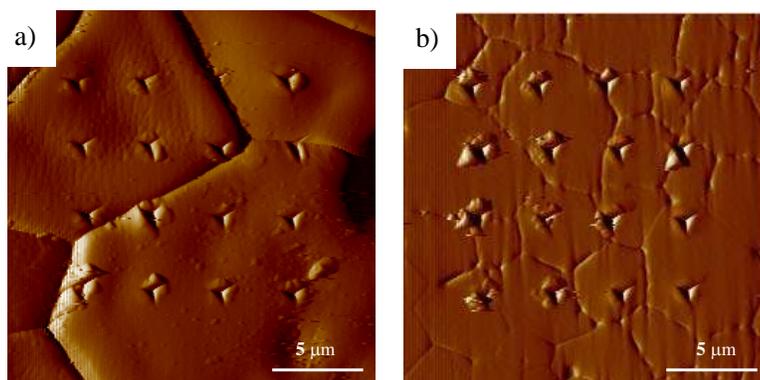


Fig. 3.23. Imágenes de gradiente obtenidas por MFA mostrando las huellas residuales generadas por nanoindentación en los materiales sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados. a) HA-10%Semillas y b) HA-5%Al₂O₃.

En la tabla III.8 y figura 3.24 se presentan los resultados de dureza y módulo de Young obtenidos mediante nanoindentación para los materiales sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados. Los valores presentados corresponden al promedio para un total de 16 indentaciones analizadas mediante el método de Oliver y Pharr [45].

En general, los valores obtenidos para el módulo elástico son menores a los determinados mediante el método de excitación por impulsos (tabla III.5) y la diferencia se hace más evidente en las muestras con bajos valores de densificación. Puesto que las indentaciones realizadas a través de esta técnica ocurren en volúmenes pequeños de material son fuertemente afectadas por la microestructura local. Por ejemplo, los poros cercanos y los límites de grano tienden a reducir la rigidez del

material en la zona de indentación. No obstante, se observa una tendencia similar a los valores presentados en la tabla III.5, es decir, la disminución del módulo elástico a medida que también se reduce la densidad del material.

Tabla III.8. Dureza y Módulo de Young obtenidos por nanoindentación en los materiales sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados.

Muestra	Dureza (GPa)	Módulo Elástico Reducido* (GPa)
00	7.5	110
01	6.8	82
02	5.8	65
10	7.1	92
20	7.7	116
11	7.1	85
12	5.5	53
21	5.7	63
22	5.2	50

* Ver apéndice II.

Respecto a los valores de dureza, también es posible observar la misma tendencia que para los valores presentados en la tabla III.5, es decir, los mayores valores de dureza fueron obtenidos en las muestras con mayor porcentaje de densificación.

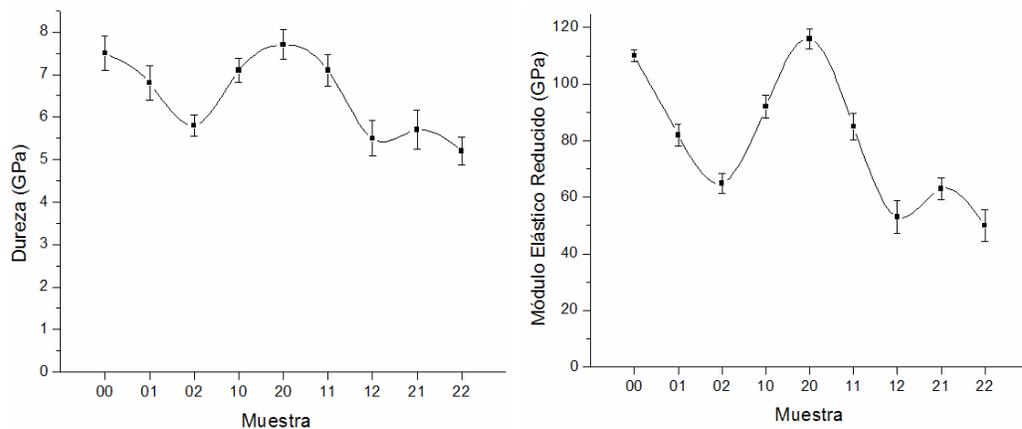


Fig. 3.24. Dureza y Módulo de Young obtenidos por nanoindentación en los materiales sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados.

Finalmente, es importante mencionar los esfuerzos realizados en cuanto al estudio a través de nanoindentación de materiales base hidroxiapatita. En el caso de esmalte dental y hueso cortical humano han sido correlacionadas de manera adecuada las

propiedades mecánicas del material (dureza y módulo elástico) con su microestructura [71-76]. Sin embargo, para hidroxiapatita densa aún no existen estudios referentes a la determinación de sus propiedades mecánicas por nanoindentación y que además reporten la presencia del fenómeno de “pop in” en las curvas carga-desplazamiento generadas. Únicamente, existe un estudio realizado por L.H. He y M.V. Swain [77], en el cual fue reportada la dureza y el módulo elástico obtenido por nanoindentación en hidroxiapatita densa; no obstante, el objetivo del trabajo fue comparar las propiedades mecánicas de un esmalte dental con las de otros materiales (incluyendo hidroxiapatita densa) utilizados en aplicaciones dentales (amalgama de titanio, aleación de oro, aleación comercial Wiron®99) y por lo tanto no se relacionaron los resultados con la microestructura y el procesamiento del material [77].

Por lo anterior, los resultados generados en este trabajo a través del estudio mediante nanoindentación en cuanto a las propiedades mecánicas de hidroxiapatita densa son bastante novedosos y de gran importancia para el estudio del comportamiento elasto-plástico en materiales frágiles.

El concepto de generar una curva esfuerzo-deformación a partir de una prueba de indentación fue considerado por Tabor [78] en materiales metálicos mediante una relación simple entre la presión de contacto y la deformación de contacto (radio de contacto/radio del indentador, a/R). Recientemente, este concepto ha sido aprovechado para generar curvas esfuerzo-deformación de indentación y relacionarlas con las curvas obtenidas a partir de pruebas de tensión en materiales metálicos [79-82]. Sin embargo, la correlación entre los dos tipos de pruebas aún es motivo de intensivos estudios, en especial en el campo de los materiales cerámicos. Por lo tanto, en este trabajo las curvas P_m vs a/R representan específicamente la repuesta esfuerzo-deformación de indentación del material. En base a lo anterior, en la figura 3.25 se presentan las curvas típicas esfuerzo de indentación (P_m) - deformación de indentación (a/R) obtenidas para los materiales sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados.

En general, pueden ser observados dos tipos de comportamiento elasto-plástico en las curvas P_m vs a/R , representados por las figuras 3.25(a) y 3.25(b). A su vez, todas las curvas presentan tres zonas características, señaladas en la figura como 1), 2) y 3). La

sección 1) de las curvas P_m vs a/R corresponde a un comportamiento lineal, el cual esta asociado a una deformación puramente elástica del material de acuerdo a la relación encontrada por Hertz [89], donde se tiene una condición de presión media menor a 1.1 del esfuerzo de cedencia ($P_m < 1.1Y$). La sección representada en la figura 3.25 con 2) esta relacionada con la cedencia del material y por ende el inicio de la deformación plástica. En este punto se cumple la condición siguiente: $1.1Y < P_m < CY$. Finalmente, la sección 3) constituye la región posterior al “pop in”, donde predomina la deformación plástica del material de acuerdo con la relación de Tabor [78] $P_m = CY$.

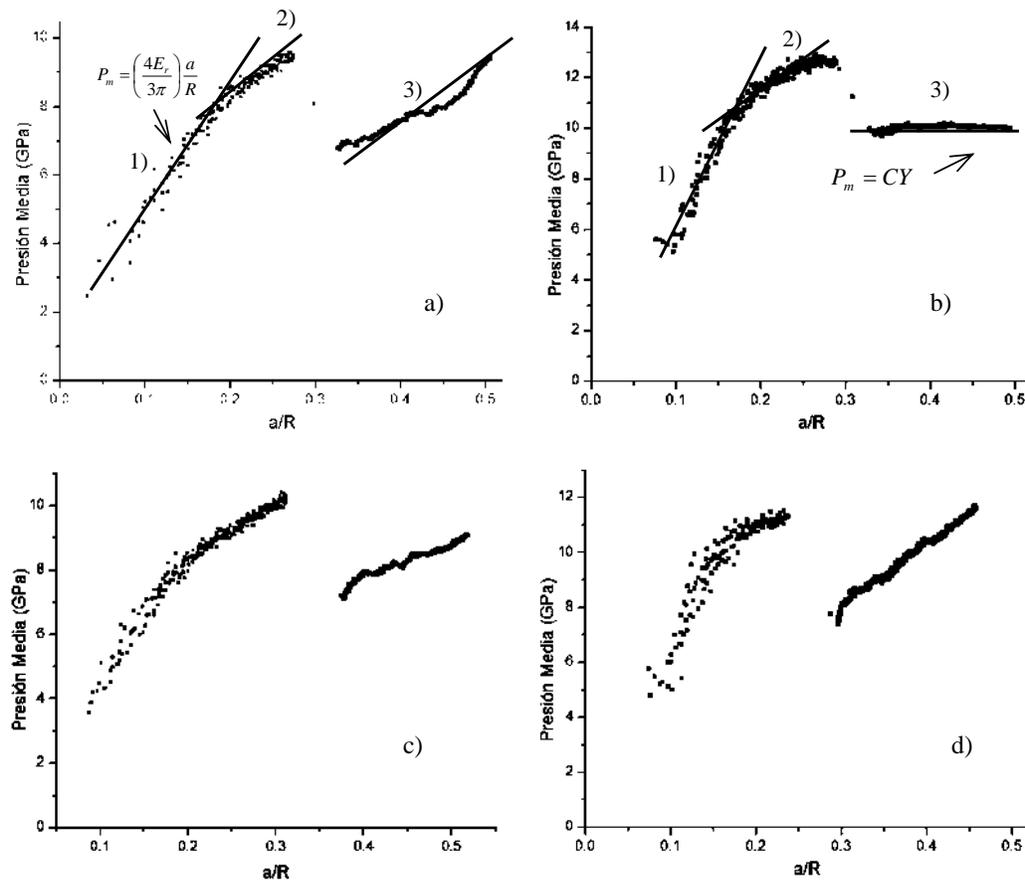


Fig. 3.25. Curvas típicas esfuerzo de indentación (P_m) - deformación de indentación (a/R) obtenidas para los materiales sinterizados de HA- α - Al_2O_3 -Sembrados. a) HA pura, b) HA-5% Al_2O_3 , c) HA-10%Semillas, y d) HA-10%Semillas-5% Al_2O_3 .

Analizando ahora la región señalada por 3) de las curvas P_m vs a/R , podemos apreciar dos comportamientos: el primero observado en las figuras 3.25 (a), (b) y (c), donde a medida que aumenta el área de contacto de indentación (a/R) la presión media (P_m) también se incrementa, lo cual puede ser asociado a un endurecimiento por deformación del material; y el segundo mostrado en la figura 3.25 (b), en el cual al incrementarse el área de contacto de indentación (a/R) resulta en un pequeño o ningún incremento en la presión media (P_m).

En base a lo anterior, es posible establecer la presión media o presión de inicio de deformación plástica, en el punto donde finaliza la sección 1) de las curvas P_m vs a/R . Estos valores son mostrados en la tabla III.9 para todos los materiales sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados.

Tabla III.9. Presión de contacto de cedencia obtenida en los materiales sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados a partir de las curvas P_m vs a/R .

Muestra	Presión media (GPa)*
00	8.1
01	5.8
02	11.0
10	9.1
20	8.1
11	6.0
12	9.4
21	7.4
22	10.4

* Presión media de inicio de deformación plástica

Los valores determinados para los materiales de HA- α -Al₂O₃-Sembrados al parecer no guardan una relación directa con la microestructura y la densificación de cada material. Sin embargo, es posible apreciar una tendencia similar a la observada en cuanto a la resistencia a la flexión de los materiales, es decir, el incremento de la presión media a medida que el material contiene una mayor cantidad de alúmina. Esto a pesar de los menores valores de densificación alcanzados por el material, como es el caso de la muestra 22 (densidad aparente < 80%), donde el punto de cedencia fue en 10.4 GPa, el cual es mayor al determinado para la muestra 20 (8.1 GPa), donde la densificación lograda fue mayor al 98%.

Por otro lado, con el objeto de asociar los resultados obtenidos a través de nanoindentación con el comportamiento mecánico en compresión de los materiales sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados, fue utilizada la siguiente relación:

$$P_m = \sigma_0(1 + \alpha) \quad \dots\dots\dots (25)$$

donde P_m es la presión de contacto, σ_0 el esfuerzo de cedencia y el término (1+ α) corresponde al factor de restricción, donde α es una constante dependiente de la geometría del indentador.

En el caso del indentador usado en este trabajo, el valor de α es igual a 70.3 (1.227 en radianes) y por lo tanto el factor de restricción resultante es 2.227. Considerando este valor del factor de restricción y la dureza promedio, fue realizada una aproximación para la determinación del esfuerzo de cedencia en compresión de los materiales sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados y los resultados obtenidos se muestran en la tabla III.10.

Tabla III.10. Esfuerzo de cedencia en compresión obtenido en los materiales sinterizados de HA- α -Al₂O₃-Sembrados.

Muestra	Esfuerzo de cedencia(GPa)*
00	3.1
01	2.4
02	4.5
10	3.3
20	3.5
11	2.1
12	2.8
21	2.7
22	3.3

* Calculados de acuerdo a la ecuación 25.

De acuerdo con la tabla III.10, los valores del esfuerzo de cedencia se encuentran dentro de un rango entre 2.1 GPa y 4.5 GPa. Estos valores son extremadamente elevados, considerando que la resistencia a la compresión típica de cerámicos densos de hidroxiapatita (donde se asegura la presencia de deformación plástica del material) se encuentra entre los 100 MPa y los 300 MPa [6]. Esta gran diferencia esta asociada con el valor del factor restricción utilizado para estos cálculos, el cual fue inapropiado.

Por lo tanto, fue realizada una aproximación del factor de restricción que correspondería a los datos de resistencia a la compresión mencionados anteriormente. Este valor se encontraría entre $100 (\pm 10)$ y $30 (\pm 3)$ para el caso de una resistencia a la compresión de 100 MPa y 300 MPa, respectivamente. Nuevamente, este valor también es demasiado elevado, lo cual indica la necesidad de llevar a cabo estudios relacionados a este respecto con la finalidad de entender el comportamiento elasto-plástico en cerámicos de esta naturaleza durante experimentos de nanoindentación.

CONCLUSIONES

- 1.- Fue posible sintetizar exitosamente hidroxiapatita pura y estequiométrica a través de la técnica de precipitación. La calcinación de los polvos de hidroxiapatita a diferentes temperaturas reveló que es estable térmicamente por arriba de los 1200°C, lo cual es atribuido a su estequiometría bien definida (relación Ca/P = 1.66).
- 2.- Las adiciones de semillas de hidroxiapatita y partículas de alúmina durante la síntesis de hidroxiapatita promueven una desviación en la estequiometría de la hidroxiapatita (relación Ca/P < 1.67), lo cual resulta en la descomposición a fosfato tricálcico (α -TCP) durante el proceso de calcinación. Adicionalmente, la presencia de alúmina en el material favorece la formación de aluminatos de calcio, debido a un proceso de difusión activado térmicamente del calcio contenido en la hidroxiapatita hacia la fase de α -Al₂O₃, de esta manera, provocando una mayor deficiencia de calcio en el material, y por lo tanto, incrementándose la descomposición a fosfatos de calcio.
- 3.- El análisis por espectroscopia infrarroja reveló una sustitución tipo B de HPO₄³⁻ y CO₃²⁻ en la estructura de la hidroxiapatita debido a una disolución parcial del precursor de fosfato durante la síntesis y por adsorción de CO₂ de la atmósfera, respectivamente. La calcinación de los polvos conduce a la descomposición del grupo HPO₄³⁻ y a la evolución de CO₃²⁻.
- 4.- Los polvos obtenidos consisten de aglomerados suaves con morfología esférica (característica de un material secado por aspersión). Estas características morfológicas permiten lograr un empaquetamiento uniforme y la reducción de la fricción entre partículas, mejorando de esta manera el comportamiento del material cuando es conformado.
- 5.- El estudio realizado a través de dilatometría térmica reveló que la adición de semillas reduce ligeramente la temperatura a cual se obtiene el mayor encogimiento del material. Sin embargo, la adición de partículas de alúmina promueve una sinterización diferencial del material, probablemente producto de la presencia de aglomerados formados durante la síntesis del material y/o la reacción que da como resultado la formación de aluminatos de calcio, lo cual se ve reflejado en un menor

encogimiento alcanzado por el material, y por lo tanto, también una menor densificación.

6.- La sinterización de los materiales provoca la descomposición de hidroxiapatita a fosfato tri-cálcio (α -TCP) y, adicionalmente, en las que contienen α - Al_2O_3 fue posible detectar la presencia de aluminatos de calcio, lo cual es debido al proceso de difusión de calcio contenido en la hidroxiapatita hacia la fase de α - Al_2O_3 durante el proceso de sinterización.

7.- El incremento en el contenido de semillas promueve la densificación de hidroxiapatita, aumentado de esta manera su módulo de young, microdureza y resistencia a la flexión.

8.- Las adiciones de α - Al_2O_3 promovieron la reducción en el módulo de young y la microdureza como producto de la baja densificación alcanzada en los materiales, lo cual es atribuido a que la fase de alúmina actúa como una “barrera” térmica para la densificación de la matriz. No obstante, los valores más altos de resistencia a la flexión fueron obtenidos en las muestras con mayor contenido de α - Al_2O_3 , presumiblemente debido a un refinamiento de la microestructura o por un efecto de reforzamiento a través de los mecanismos de microagrietamiento (aluminatos) y/o deflexión de grietas (alúmina).

9. La evaluación estadística del diseño experimental 3^2 dio como resultado los modelos matemáticos para las variables de respuesta de % de densificación, módulo de Young y microdureza de los materiales sinterizados de hidroxiapatita-alúmina. Estos modelos pueden ser utilizados para obtener aproximaciones en cuanto a los valores de estas propiedades en el rango de composición estudiado.

10. A través del estudio mediante nanoindentación fue posible determinar las propiedades mecánicas de módulo elástico y dureza de los materiales sinterizados. Adicionalmente, fue observado el fenómeno conocido como “pop in” en las curvas típicas carga-desplazamiento, que demuestra el inicio del comportamiento elasto-plástico ($1.1\sigma_0 < P_m < C\sigma_0$) durante la deformación del material. Además, fue posible determinar la presión media de cedencia a partir de las curvas P_m vs a/R , en donde se tiene un completo desarrollo de la deformación plástica ($P_m = C\sigma_0$)

REFERENCIAS

1. R. Sastre, S. de Aza y J. San-Román, "Biomateriales", Faenza Editrice Iberica, Italia, 2004.
2. K.C. Dee, D.A. Puleo, y R. Bizios, "An introduction to tissue-biomaterials interactions", John Wiley and Sons Inc, 2002.
3. M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, and G. Dias, "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review", *Biomaterials*, **27** (2006) 1728-1734.
4. L.L. Hench, "Bioceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (7), 1705-1728, (1998).
5. L.L. Hench y J. Wilson, "An introduction to bioceramics", World Scientific Publishing, Singapur, 1999.
6. G. Willmann, "Production of bioceramics", in *Ceramic Monographs-Handbook of Ceramics*, **44** (4), 1995, 6-10.
7. G.W. Hastings y D.F. Williams, "Mechanical Properties of Biomaterials", John Wiley and Sons, New York, 1980.
8. J.E. Ritter Jr., D.C. Greenspan, R.A. Palmer y L.L. Hench, "Use of fracture mechanics theory in life time predictions of alumina and bioglass-coated alumina", *J. Biomed. Mater. Res.*, **13**, 1979, 251-263.
9. A. Ravaglioli y A. Krajewski, "Bioceramics and the Human Body", Elsevier Applied Science, London and New York, 1991.
10. H. Oonishi, N. Okabe, T. Hamaguchi y T. Nabeshima, "Cementless alumina ceramic total knee prosthesis", *Orthop. Ceramic Implants*, **1**, 1982, 157-160.
11. Y. Ukon, H. Oonishi, N. Murata, T. Nabeshima y S. Kushitani, K. Tsuyama, S. Ootsuki, T. Yamamoto, Y. Wakimoto y T. Hayashibara, "Clinical experience of KOM type cementless alumina ceramic artificial ankle joint", *Orthop. Ceramic Implants*, **6**, 1986, 125-129.
12. A. Murasawa, T. Hanyu, K. Nakazono, A. Hirano, T. Yamagishi y M. Muraoki, "Indication and its limit of ceramic prosthesis for rheumatoid elbows", *Orthop. Ceramic Implants*, **5**, 1985, 43-49.

13. H. Yoshikawa, H. Tokumaru, Y. Aoki, H. Nakashima, T. Kato, S. Saito y H. Hamada, "Total shoulder replacement with ceramic prosthesis following the Tikhoff-Linberg procedure", *Orthop. Ceramic Implants*, **1**, 1983, 113-116.
14. M. Moritani, H. Hirako, H. Sakata y R. Takenaka, "Ceramics-to-HDP total wrist joint prosthesis", *Orthop. Ceramic Implants*, **2**, 1982, 147-150.
15. K. Soi, S. Hattori, S. Kawai, N. Kuwata, T. Taguchi y F. Kawakami, "Experimental and clinical studies of alumina-ceramic finger implants", *Orthopaedic*, **2**, 1985, 347-352 .
16. H. Kawahara, M. Hirabayashi y T. Shikita, "Single crystal alumina for dental implants and bone screws", *J. Biomed. Mat. Res.* **14**, 1980, 597-605.
17. W. Suchanek y M. Yoshimura, "Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants", *J. Mater. Res.*, **13** (1) 1998, 94 – 117.
18. R. Z. LeGeros, "Calcium phosphates in oral biology and medicine", *Monographs in Oral Sciences*, **15**, 1991.
19. R. Z. LeGeros, "Incorporation of magnesium in synthetic and in biological apatites", in *Tooth Enamel IV*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1984.
20. R. Z. LeGeros, R. Kijkowska, M. Tung y J.P. LeGeros "Effect of strontium on some properties of apatites", in *Tooth Enamel V*, Florence Publishers, Tokyo, 1989.
21. W. Rathje, "Zur Kenntnis de phosphate I. Uber hydroxyapatite", *Bodenk Pflernah*, **12**, 1939, 121-128.
22. E. Hayek y H. Newesely, "Pentacalcium monohydroxyorthophosphate", *Inog. Syn.* **7**, 1963, 63-65.
23. H. Aoki, "Science and medical applications of hydroxyapatite", *JAAS*, Tokyo, 1991.
24. A.G. King, "Ceramic technology and processing", William Andrew Publishing, New York, 2002, pp. 136-138.
25. J.S. Reed, "Principles of ceramics processing", John Wiley and Sons, New York, 1995, pp. 98-100.
26. H.Y. Juang y M.H. Hon, "Fabrication and mechanical properties of hydroxyapatite-alumina composites", *Mat. Sc. and Eng. C*, **2**, 1994, 77-81.

27. Y.M. Kong, S. Kim y H.E. Kim, "Reinforcement of hydroxyapatite bioceramics by addition of ZrO₂ coated with Al₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (11), 1999, 2963-2968.
28. H.W. Kim, Y.H. Koh, S.B. Seo y H.E. Kim, "Properties of fluoridated hydroxyapatite-alumina biological composites densified with addition of CaF₂", *Mat. Sc. and Eng. C*, **23** (2003), 515-521.
29. Y.M. Kong, C.J. Bae, S.H. Lee, H.W. Kim, y H.E. Kim, "Improvement in biocompatibility of ZrO₂-Al₂O₃ nano-composite by addition of HA", *Biomaterials*, **26**, (2005), 509-517.
30. H. Ji y P.M. Marquis, "Preparation and characterization of Al₂O₃ reinforced hydroxyapatite", *Biomaterials*, **13**, 1992, 744-748.
31. B. Viswanath y N. Ravishankar. "Interfacial reactions in hydroxyapatite/alumina nanocomposites", *Scripta Materialia*, **55** (10), 2006, 863-866.
32. H.W. Kim, Y.H. Koh, B.H. Yoon y H.E. Kim, "Reaction sintering and mechanical properties of hydroxyapatite-zirconia composites with calcium fluoride additions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (6), 2002, 1634-1636.
33. A. Chiba, S. Kimura, K. Raghukandan y Y. Morizono, "Effect of alumina addition on hydroxyapatite biocomposites fabricated by underwater-shock compaction", *Mat. Sc. and Eng. A*, **350**, 2003, 179-183.
34. T. Noma, N. Shoji, S. Wada y T. Suzuki, "Sintering of hydroxyapatite powders with SiC platelets dispersion", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 1992, 1175.
35. F.J. Guild y W. Bonfield, "Predictive modelling of hydroxyapatite-polyethylene composite", *Biomater.* **14** (13), 1993, 985-993.
36. L. Fang, P. Gao y Y. Leng, "High strength and bioactive hydroxyapatite nano-particles reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene", *Composites B: Eng.*, **38** (3), 2007, 345-351.
37. L. Fang, Y. Leng y P. Gao, "Processing and mechanical properties of HA/UHMWPE nanocomposites", *Biomater.*, **27** (20), 2006, 3701-3707.
38. L. Fang, Y. Leng y P. Gao, "Processing of HA reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene for biomedical applications", *Biomater.*, **26** (17), 2005, 3471-3478.

39. M. Okazaki, H. Ohmae, J. Takahashi, H. Kimura y M. Sakuda, "Insolubilized properties of UV-irradiated CO₃ apatite-collagen", *Biomater.*, **11** (8), 1990, 568-572.
40. K.S. Tenhuisen, R.I. Martin, M. Klimkiewicz y P.W. Brown, "Formation and properties of synthetic bone composite hydroxyapatite-collagen", *J. Biomed. Mater. Res.*, **29** (7), 1995, 803-810.
41. Y. Doi, T. Horiguchi, Y. Moriwaki, H. Kitago, T. Kajimoto y Y. Iwayana, "Formation of apatite-collagen complexes", *J. Biomed. Mater. Res.*, **31** (1), 1996, 43-49.
42. W.J. Walker Jr. y J.S. Reed, "Influence of slurry parameters on the characteristics of spray-dried granules", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (7), 1999, 1711-1719.
43. S.J. Lukasiewicz, "Spray-drying ceramic powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (4), 1989, 617-624.
44. D.R. Dinger, "Characterization techniques for ceramists", Morris Publishing, U.S.A., 2005, pp. 175-178.
45. W.C. Oliver y G.M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *J. Mat. Res.*, **7** (6), 1992, 1564-1583.
46. J.E. Rodríguez-Paéz, "Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, **40** (3), 2001, 173-184.
47. D.M. Liu, T. Troczynsky y W.J. Tseng, "Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development", *Biomaterials*, **22**, 2001, 1721-1730.
48. K. Hae-Won, L. Long-Hao, K. Young-Hag, J.C. Knowles y K. Hyoun-Ee, "Sol-gel preparation and properties of fluoride-substituted hydroxyapatite powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** (10), 2004, 1939-1944.
49. S. Lazic, S. Zec, N. Miljevic y S. Milonjic, "The effect of temperature on the properties of hydroxyapatite precipitated from calcium hydroxide and phosphoric acid", *Thermoch. Acta*, **374**, 2001, 13-22.
50. O. Prokopiev y I. Sevostianov, "Dependence of the mechanical properties of sintered hydroxyapatite on the sintering temperature", *Mat. Sc. and Eng. A*, **431**, 2006, 218-227.

51. S. Padilla, M. Vallet, M. P. Ginebra y F. J. Gil, “Processing and mechanical properties of hydroxyapatite pieces obtained by gelcasting method” *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2005, 375-383.
52. T.A. Kuriakose, S.N. Kalkura, M. Palanichamy, D. Arivuoli, K. Dierks, G. Bocelli and C. Betzel, “Synthesis of stoichiometric nano crystalline hydroxyapatite by ethanol-based sol-gel technique at low temperature”, *J. Crystal. Growth*, **263** (2004) 517-523.
53. D. Santhiya, S. Subramanian, K.A. Natarajan y S.G. Malghan, “Surface chemical studies on alumina suspensions using ammonium poly(methacrylate)”, *Coll. Sufs. A*, **164**, 2000, 143-154.
54. Y. Chen, S. Liu y G. Wang, “Kinetics and adsorption behavior of carboxymethyl starch on α -alumina in aqueous medium”, *J. Coll. Interf. Sc.*, **303**, 2006, 380-387.
55. A.H. Hofmeister, B. Y Wopenka y A.J Locock, “Spectroscopy and structure of hibonite, grossite and CaAl_2O_4 : Implications for astronomical environments”, *Geoch. Cosmoch. Acta*, **68** (21), 2004, 4485-4503.
56. P. Luo y T.G. Nieh, “Preparing hydroxyapatite powders with controlled morphology”, *Biomaterials* **17**, (1996), 1959-1964.
57. F. Thümmeler y R. Oberacker, “An introduction to powder metallurgy”, The Institute of Materials, London, 1993, pp. 181-185.
58. F.F. Lange, “Processing-related fracture origins: II, Agglomerate motion and cracklike internal surfaces caused by differential sintering”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (6), 1983, 398-406.
59. J.L. McArdle y G.L. Messing, “Transformation, microstructure, development and densification in α - Fe_2O_3 seeded boehmite-derived alumina”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1), 1993, 214-222.
60. R.B Bagwell y G.L. Messing, “Effect of seeding and water vapor on the nucleation and growth of α - Al_2O_3 from γ - Al_2O_3 ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (4), 1999, 825-832.
61. H.C. Kao y W.C. Wei, “Kinetics and microstructural evolution of heterogeneous transformation of θ -alumina to α -alumina”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (2), (2000), 362-368.
62. J. Li and Y. Ye, “Densification and grain growth of Al_2O_3 nanoceramics during pressureless sintering”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (1), (2006), 139-143.

63. I.M. Low, "Ceramic matrix composites (microstructure, properties, and applications)", Woodhead Publishing Limited y CRC Press, E.U.A., 2006.
64. D.C. Montgomery, "Diseño y análisis de experimentos", Limusa, México, D.F., 2004.
65. S. Bhagavat y I. Kao, "Nanoindentation of lithium niobate: hardness anisotropy and pop in phenomenon, *Mat. Sc. and Eng. A*, **393** (2005), 327-331.
66. M. Fujikane, M. Leszczynski, S. Nagao, T. Nakayama, S. Yamanaka, K. Niihara y R. Nowak, "Elastic-plastic transition during nanoindentation in bulk GaN crystal", *J. Alloys Compd.*, (2006), doi:10.1016/j.jalocom.2006.10.121.
67. T. Scholz, G.A. Schneider, J. Muñoz-Saldaña y M.V. Swain, "Fracture toughness from submicron derived indentation cracks", *Appl. Phys. Lett.*, 84 (16), (2004), 3005-3057.
68. J. Lian, J.E. Garay y J. Wang, "Grain size and grain boundary effects on the mechanical behavior of fully stabilized zirconia investigated by nanoindentation", *Scripta Mater*, (2007), doi:10.1016/j.scriptamat.2007.02.027.
69. N. Navamathavan, Y.T. Moon, G.S. Kim, T.G. Lee, J.H. Hahn y S.J. Park, "Pop in phenomenon during nanoindentation of epitaxial GaN thin films on *c*-plane sapphire substrates", *Mater. Chem. Phys.*, **79**, (2006), 410-413.
70. N. Navamathavan, K.K. Kim, D.K. Hwang, S.J. Park, T.G. Lee, G.S. Kim J.H. Hahn y, "Deformation behavior during nanoindentation of epitaxial ZnO thin films on sapphire substrates", *Mat. Lett.*, **61** (2007), 2443-2445.
71. M.E. Barbour, D.M. Parker y K.D. Jandt, "Enamel dissolution as a function of solution degree of saturation with respect to hydroxyapatite: a nanoindentation study", *J. Coll. Interf. Sc.*, **265**, 2003, 9-14.
72. J.L. Cuy, A.B. Mann, K.J. Livi, M.F. Teaford, T.P. Weihs, "Nanoindentation mapping of the mechanical properties of human molar tooth enamel", *Archives of Oral Biology*, **47** (2002), 281-291.
73. M. Finke, J.A. Hughes, D.M. Parker y K.D. Jandt, "Mechanical properties of in situ demineralised human enamel measured by AFM nanoindentation", *Surf. Sc.* **491**, (2001), 456-467.
74. T. Hoc, L. Henry, M. Verdier, D. Aubry, L. Sedel y A. Meunier, "Effect of microstructure on the mechanical properties of Haversian cortical bone", *Bone*, **38** (2006), 466-474.

75. J. Y. Rho, P. Zioupos, J.D. Currey, G.M. Pharr, "Microstructural elasticity and regional heterogeneity in human femoral bone of various ages examined by nano-indentation", *J. Biomech.*, **35** (2002), 189-198.
76. L.H. He, M.V. Swain, "Nanoindentation derived stress-strain properties of dental materials", *Dental Mater.*, (2006), doi:10.1016/j.dental.2006.06.017.
77. L.H. He, M.V. Swain, "Enamel-A "metallic like" deformable biocomposite", *J. Dentistry*, **35** (2007), 431-437.
78. D. Tabor, "The hardness of metals", Oxford, Clarendon, 2000.
79. E.G. Hebert, G.M. Pharr, W.C. Oliver, B.N. Lucas y J.L. Hay, "On the measurement of stress-strain curve by spherical indentation", *Thin Solid Films*, **398-399** (2001), 331-335.
80. M. Beghini, L. Bertini y V. Fontanari, "Evaluation of the stress-strain curve of metallic materials by spherical indentation", *Int. J. Solids Struct.*, **43** (2006), 2441-2459.
81. B. Taljat y T. Zacharia, "Analytical procedure to determine stress-strain curve from spherical indentation data", **35** (1998), 4411-4426.
82. M. Zhao, N. Ogasawara, N. Chiba y X. Chen, "A new approach to measure the elastic-plastic properties of bulk materials using spherical indentation", *Acta Mater.*, **54** (2006), 23-32.
83. Ch.B. Boss y K.J. Fredeen, "Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry", The Perkin Elmer Corporation, E.U.A., 1999.
84. B.D. Cullity, "Elements of X – Ray Diffraction", Addison Wesley Publishing Company Inc, 1978.
85. M.H. Garduño, "Síntesis y Caracterización Microestructural de ZnO", Tesis de Maestría, ESFM – IPN, Ciencia de los Materiales, 2001.
86. J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori y E. Lifshin. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Plenum Press, New York and London.
87. W.D. Kingery, H.K. Bowen y D. R. Uhlmann, "Introduction to ceramics", John Wiley and Sons, New York, 1976, pp. 768-777.

88. M. Radovic, E. Laura-Curzio y L. Riestler, "Comparison of different experimental techniques for determination of elastic properties of solids", *Mat. Sc. Eng. A* **368**, 2004, 56-70.
89. W.D. Callister, Jr., "Fundamentals of materials science and engineering", John Wiley and Sons, New York, 2001, pp. 176-181.
89. H. Hertz, "Miscellaneous papers", London: Jones and Schott, Mcmillan; 1863.
90. A.C Fischer-Cripps, "Nanoindentation", Springer-Verlag, New York, 2002.

APÉNDICE I

CANTIDAD DE PRECURSORES REQUERIDOS PARA LA SÍNTESIS DE COMPUESTOS
HA- α -Al₂O₃-SEMBRADOS EN FUNCIÓN DE LA BASE DE CÁLCULO DE
HIDROXIAPATITA SELECCIONADA

Muestra	HA (g) B.C.	Semillas (g)	Alúmina (g)	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (g)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (g)
00	5	0	0	12.282	3.590
	10	0	0	24.564	7.179
	15	0	0	36.846	10.769
	20	0	0	49.128	14.358
01	5	0	0.125	11.975	3.500
	10	0	0.25	23.950	7.000
	15	0	0.375	35.925	10.499
	20	0	0.5	47.900	13.999
02	5	0	0.25	11.668	3.410
	10	0	0.5	23.336	6.820
	15	0	0.75	35.004	10.230
	20	0	1	46.671	13.640
10	5	0.25	0	11.668	3.410
	10	0.5	0	23.336	6.820
	15	0.75	0	35.004	10.230
	20	1	0	46.671	13.640
20	5	0.5	0	11.054	3.231
	10	1	0	22.108	6.461
	15	1.5	0	33.161	9.692
	20	2	0	44.215	12.922
11	5	0.25	0.125	11.361	3.320
	10	0.5	0.25	22.722	6.641
	15	0.75	0.375	34.082	9.961
	20	1	0.5	45.443	13.281
12	5	0.25	0.25	11.054	3.231
	10	0.5	0.5	22.108	6.461
	15	0.75	0.75	33.161	9.692
	20	1	1	44.215	12.922
21	5	0.5	0.125	10.747	3.141
	10	1	0.25	21.493	6.282
	15	1.5	0.375	32.240	9.423
	20	2	0.5	42.987	12.563
22	5	0.5	0.25	10.440	3.051
	10	1	0.5	20.879	6.102
	15	1.5	0.75	31.319	9.153
	20	2	1	41.759	12.205

APÉNDICE II

DESCRIPCIÓN DE ALGUNAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y PROCESAMIENTO UTILIZADAS

Espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

La técnica se fundamenta en la espectroscopia de absorción y emisión óptica. Cuando un átomo se encuentra en su estado de mínima energía o estado basal (E_0) los electrones ocupan los orbitales de menor energía, es decir, los más cercanos al núcleo. Ahora bien, si el átomo llegara absorber energía de cierta magnitud, los electrones de valencia tenderán a ocupar orbitas superiores más energéticas conduciendo a un estado excitado (E_1). La cantidad de energía necesaria para que un átomo pase de un estado E_0 a E_1 esta dada por:

$$E_1 = E_0 + h \nu \quad \dots\dots\dots (26)$$

donde ν es la frecuencia de radiación y h es la constante de Planck (6.62×10^{-27} erg.s). Así, reacomodando los términos de la ecuación 12 tenemos:

$$E = E_1 - E_0 = h \nu \quad \dots\dots\dots (27)$$

De la ecuación anterior se deduce que un átomo en su estado excitado emitirá exactamente la misma cantidad de energía que absorbió, en forma de fotones, para regresar a su estado basal. Cada átomo tiene bien definidos sus estados de excitación, de tal forma que sólo puede:

- a) Absorber determinadas magnitudes de energía (absorción atómica).
- b) Emitir radiaciones con longitudes de onda específicas (emisión óptica).

La excitación de un átomo puede llevarse acabo mediante métodos térmicos, por Laser, por inducción electromagnética o por un plasma como es el caso de la técnica ICP-OES.

El equipo de plasma acoplado inductivamente consta de una antorcha por la que fluye gas de argón (Ar) y una bobina de cobre conectada a su vez a un generador de alta frecuencia que produce un campo electromagnético en la antorcha (figura A.II.1).

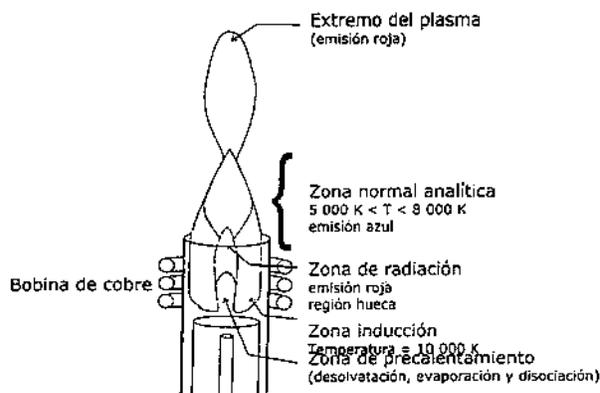


Fig. A.II.1. Regiones de un plasma acoplado inductivamente.

Cuando el gas fluye a través de la antorcha es aplicada una chispa que conduce a la “extracción” de los electrones de valencia del gas. Estos electrones son acelerados debido al campo electromagnético con una mayor energía (de aquí el térmico acoplado inductivamente) haciendo que colisionen con los átomos de Ar, de esta manera produciéndose el plasma [83].

La muestra que se desea analizar es alimentada en el equipo en solución acuosa. Las altas temperaturas en la zona de precalentamiento del plasma remueven el solvente. A continuación las partículas se disocian convirtiéndose en moléculas individuales en estado gaseoso (vaporización) para posteriormente ser subdivididas aún más hasta quedar solamente átomos (atomización). Finalmente, en la zonas de radiación y del plasma los átomos son excitados y ionizados desprendiendo radiaciones características.

La detección de las longitudes de onda de las radiaciones emitidas por los átomos de la muestra se realiza mediante un fotosensor y son comparadas con las de sustancias estándar para dar un análisis cualitativo. La cuantificación de los elementos es a través de una curva de calibración que se genera utilizando concentraciones conocidas de soluciones estándar.

Difracción de rayos-X

Las longitudes de onda de algunos rayos-X son más o menos iguales a la distancia interplanar de átomos de sólidos cristalinos. Cuando una radiación electromagnética incide sobre una superficie provista de un gran número de elementos espaciados regularmente, a intervalos aproximadamente iguales a la longitud de onda de la radiación, se produce el fenómeno de difracción, consistente en la separación del rayo incidente en una serie de haces que se dispersan en todas direcciones. El dispositivo que produce éste fenómeno se llama rejilla de difracción. Los sólidos cristalinos actúan como una rejilla de difracción debido a que el espacio entre sus átomos es del orden de magnitud de la longitud de onda de los rayos X [84].

En 1912, W. H. Bragg demostró que los rayos-X difractados por un cristal pueden ser tratados como reflexiones de los planos atómicos en la estructura cristalina, dependiendo del ángulo de difracción, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \dots\dots\dots (28)$$

donde **n** es el orden de difracción, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, **d** es la distancia interplanar y θ es el ángulo de difracción.

La combinación de las ecuaciones de Bragg y de distancia interplanar permiten determinar la estructura cristalina de un sólido cristalino y algunas otras características estructurales y microestructurales como son cristalinidad, parámetros de red, análisis cualitativos y cuantitativos, tamaño de cristalita y microdeformaciones [85].

Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia IR mide la absorción de radiación infrarroja de los materiales conforme vibran los enlaces de sus átomos. Esta técnica es usada principalmente para identificar tipos de enlace, estructuras, y grupos funcionales de compuestos orgánicos e inorgánicos [44]. La sensibilidad de vibración esta asociada con cambios en los momentos dipolares.

La espectroscopia IR mide los niveles de energía vibracional en las moléculas. Puede ser usado tanto en análisis cualitativo como cuantitativo, para identificar moléculas y compuestos, y para determinar la presencia o ausencia de ciertos tipos de enlaces y grupos funcionales. Por ejemplo, los enlaces dobles y simples con la unión carbón-hidrógeno y carbón-oxígeno ($=C-H$, $-C-H$, $C-O$ y $C=O$) se pueden distinguir por absorción IR. También se puede determinar si los grupos funcionales se encuentran enlazados en diferentes posiciones de las moléculas, ya que las frecuencias vibracionales difieren cuando esto sucede.

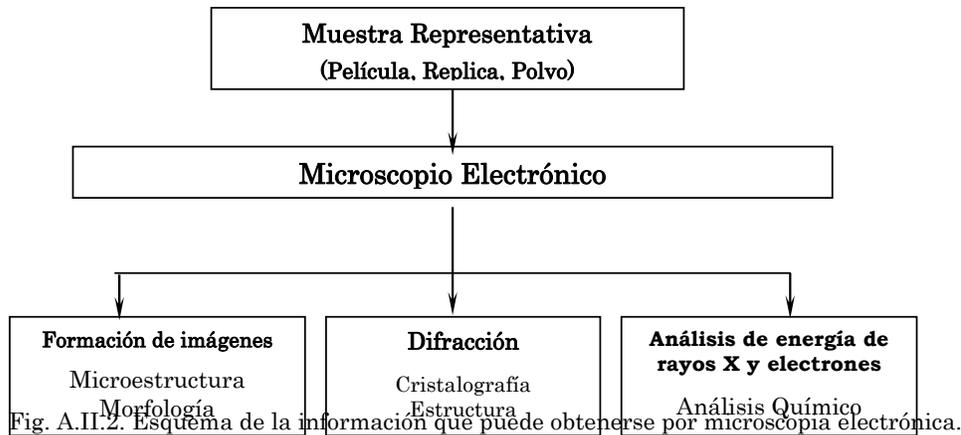
Las vibraciones de tensión y flexión producidas por la absorción de la radiación infrarroja, es característica de cada tipo de enlace (por ejemplo, enlaces simples, dobles o triples). También sus resistencias, ángulos entre enlaces adyacentes y los átomos involucrados en el enlace son particulares. Por lo tanto, cada molécula tendrá un espectro de absorción de IR debido a que cada molécula consiste de una composición única de átomos, con distintas frecuencias de vibración para cada enlace y estructura molecular. También los grupos funcionales tienen características frecuencias de vibración lo cual permite su identificación cuando se encuentran en cadenas largas y en polímeros.

Microscopia Electrónica de Barrido

Mientras que el microscopio óptico forma la imagen a partir de la luz reflejada sobre la superficie de una muestra, los microscopios electrónicos utilizan electrones para la formación de la imagen. Puesto que los electrones tienen una longitud de onda mucho más corta que los fotones de luz, son capaces de generar información con mayor resolución. Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, se generan varios tipos de señales que permiten hacer la caracterización morfológica, estructural y química de ésta [86]. En la figura A.II.2 se muestra la información que se puede obtener mediante la técnica de microscopia electrónica.

En especial, en el microscopio electrónico de barrido, la imagen de la superficie de la muestra se forma por medio del registro de electrones secundarios o retrodispersados [86]. La superficie de la muestra tiene que ser conductora, por lo que en muchos casos se requiere aplicar un recubrimiento conductor. La principal característica del

microscopio electrónico de barrido es que proporciona una alta profundidad de campo, generando un aspecto tridimensional de la muestra. Por lo tanto, el microscopio electrónico de barrido es extraordinariamente útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de la muestra.



En especial, en el microscopio electrónico de barrido, la imagen de la superficie de la muestra se forma por medio del registro de electrones secundarios o retrodispersados [86]. La superficie de la muestra tiene que ser conductora, por lo que en muchos casos se requiere aplicar un recubrimiento conductor. La principal característica del microscopio electrónico de barrido es que proporciona una alta profundidad de campo, generando un aspecto tridimensional de la muestra. Por lo tanto, el microscopio electrónico de barrido es extraordinariamente útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de la muestra.

Distribución de tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula es una de las características más importantes de un sistema particulado; por ello es importante conocer los principios involucrados en la determinación de la misma.

El tamaño de una partícula esférica únicamente se define por su diámetro. Para un cubo, la longitud a lo largo de una arista es característica y para otras formas regulares igualmente existen dimensiones apropiadas. Para las partículas irregulares, es aconsejable indicar el tamaño de una partícula en términos de una cantidad simple

y la expresión que se usa con más frecuencia es “diámetro equivalente”. Este se refiere al diámetro de una esfera que se debe comportar en la misma forma que una partícula cuando se somete a una operación específica.

Comúnmente se encuentran varios diámetros equivalentes. Por ejemplo, el diámetro de Stokes es medido por técnicas de sedimentación y elutriación; el diámetro del área proyectada se mide microscópicamente y el diámetro de la abertura de criba se mide por cribado.

Determinación del tamaño de partícula por sedimentación. En esta técnica el material que se va a medir debe estar disperso en un fluido donde se le deje asentar bajo condiciones cuidadosamente controladas. Las partículas son separadas de acuerdo a su resistencia al movimiento en el fluido. La velocidad final de las partículas a medida que se deja caer en un fluido depende de la gravedad, de su resistencia al movimiento y está dada por la ecuación de Stokes.

$$v = \frac{d^2 g (D_s - D_f)}{18\eta} \dots\dots\dots (29)$$

- donde: v = Velocidad final de la partícula.
- d = Diámetro de la partícula.
- g = Aceleración debida a la gravedad o centrifugación.
- D_s = Densidad de la partícula.
- D_f = Densidad del fluido.
- η = Viscosidad del fluido.

De acuerdo a lo anterior el tiempo, t, de sedimentación a una altura H es:

$$t = \frac{18H\eta}{d^2 g (D_s - D_f)} \dots\dots\dots (30)$$

Los tiempos de sedimentación pueden ser reducidos por centrifugado para lo cual la ecuación de Stokes se modifica de la siguiente manera:

$$t = \frac{18\eta \ln(r_t / r_0)}{d^2 \omega^2 (D_s - D_f)} \dots\dots\dots (31)$$

donde ω es la velocidad angular de la centrifuga y r_0 y r_t son las posiciones radiales de las partículas antes y después del centrifugado.

La concentración en la suspensión normalmente es determinada a partir de la intensidad relativa I/I_0 de la luz transmitida:

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = k \sum N_i d_i^2 \dots\dots\dots (32)$$

donde k es una constante y N_i es el número de partículas de tamaño d_i y

$$\sum \text{volumen} - \text{partícula} = -a_i \ln(I / I_0) \dots\dots\dots (33)$$

La ley de Stokes se deduce para las partículas esféricas; las no esféricas alcanzarán una velocidad final, pero esta velocidad estará influenciada por la forma de la partícula. Sin embargo, esta velocidad se sustituye en al ecuación de Stokes para dar un valor d , que es conocido como “diámetro equivalente de Stokes”.

Prensado de polvos cerámicos

El prensado consiste en la compactación y formado simultáneo de un polvo o material granulado llevado acabo en un dado rígido o en un molde flexible. El prensado es el proceso de formado más utilizado por razones de productividad y por la habilidad de producir partes de tamaño y forma variable con tolerancias muy cercanas a las requeridas y con encogimiento nulo [25].

El proceso de prensado puede ser subdividido en dos: prensado en frío y en caliente. Esto es, el proceso en frío toma lugar en un rango de temperatura (generalmente temperatura ambiente) en el cual los fenómenos asociados con las elevadas temperaturas como movimiento de dislocaciones y mecanismos de difusión son nulos. Por el contrario, el prensado en caliente implica que la compactación se lleva acabo a temperaturas elevadas (respecto al punto de fusión del material).

El prensado consiste principalmente de tres etapas: (1) llenado del dado, (2) compactación o formado y (3) eyección del material conformado, como se observa en la figura A.II.3. El polvo es suministrado en el molde por medio de tolvas y en ocasiones se utilizan mecanismos de vibración para mejorar el llenado. Las presiones de trabajo varían en un rango de entre 20 y 100 MPa. Esta presión esta en función del tipo de material; así para el conformado de cerámicos técnicos se utilizan altas presiones, mientras que para materiales basados en arcilla se trabajan con valores mucho menores. Finalmente, la eyección es una etapa de gran importancia ya que la pieza puede adherirse a las paredes del dado y/o romperse.

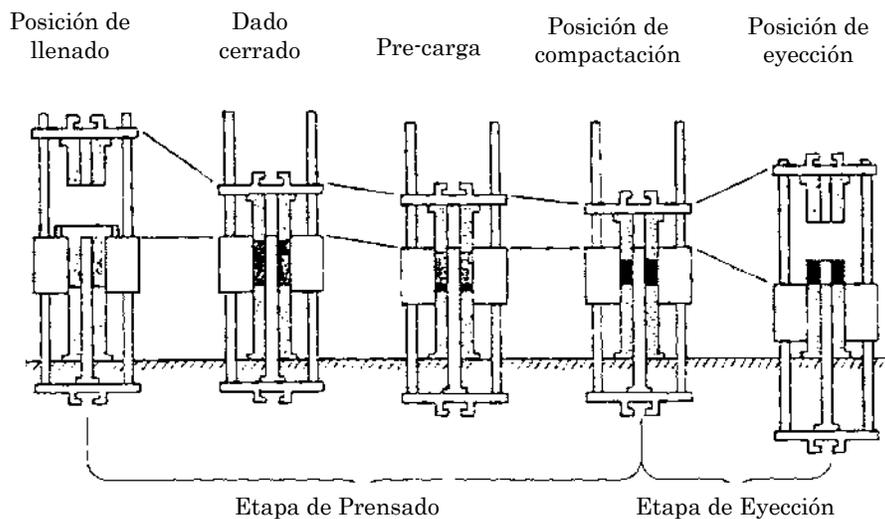


Fig. A.II.3. Etapas involucradas en el proceso de prensado

Las características de las piezas conformadas por prensado (densidad y resistencia en verde) pueden ser mejoradas mediante la utilización de polvos granulados (secados por aspersión) y/o la adición de ciertos aditivos. Como se mencionó en la sección 2.1.3, un polvo granulado tiene características de tamaño y morfología uniformes, lo cual se traduce en el fácil llenado del dado de compactación. Por otro lado, el uso de aditivos está relacionado, tanto durante el proceso de granulación, como en el proceso de prensado. Entre los aditivos más comúnmente usados se encuentran los defloculantes, ligantes (binders), plastificantes y lubricantes. Un defloculante es usado para mejorar la dispersión de los polvos durante la granulación del material. Los ligantes y

plastificantes mejoran la resistencia en verde de las piezas e incrementan deformabilidad de los polvos, respectivamente.

Los lubricantes tienen la función de reducir la fricción en las paredes del dado, de esta manera reduciendo el desgaste y facilitando la expulsión de las piezas.

Finalmente, es importante mencionar que el prensado también se puede clasificar de acuerdo al movimiento de los componentes del dado (tabla A.II.1). En general, el prensado uniaxial produce zonas en la pieza con gradientes de densidad lo cual es resultado de la mala distribución de la presión en la totalidad de la pieza. Los gradientes en densidad pueden conducir a las distorsiones dimensionales debido a un encogimiento diferencial durante la sinterización del material. Este efecto es minimizado con la utilización de prensado biaxial y todavía aún más con el uso de prensado isostático, ya que se logra una mejor distribución de la presión hacia el interior de la pieza.

Tabla A.II.1. Modos de prensado

Tipo	Dado	Parte superior	Parte inferior
Uniaxial	Fija	Con movimiento	Fija
Biaxial	Fija	Con movimiento	Con movimiento
Isostático	Con movimiento	Con movimiento	Fija

Sinterización al estado sólido

El proceso de sinterización es de gran importancia en muchas aplicaciones técnicas como es el caso del procesamiento de materiales cerámicos o en metalurgia de polvos. En general, los componentes fabricados a partir de polvos metálicos y cerámicos son sinterizados a una temperatura adecuada antes de ser utilizados.

La sinterización es llevada a cabo en materiales previamente compactados o formados. En un cuerpo en verde la unión entre las partículas se debe, principalmente, a fuerzas de adhesión que si es comparada con el enlazamiento en una red cristalina resulta muy pequeña. La resistencia en verde puede llegar a ser relativamente alta cuando la geometría y la superficie irregular de las partículas del polvo permiten la formación de grandes áreas de contacto; sin embargo, cada partícula mantiene su particularidad.

Así, durante la sinterización se incrementa el contacto entre partículas a través del enlace entre átomos o iones que puede ser comparado a la resistencia de unión en una red [57]. La sinterización puede ocurrir acompañada de encogimiento que conduce a una densificación, especialmente en polvos finos; en polvos gruesos puede ocurrir sinterización manteniéndose una estabilidad dimensional.

De acuerdo a lo anterior, la sinterización puede entenderse como un proceso térmicamente activado de transporte de materia en una masa de polvo o en un compactado poroso, el cual disminuye la superficie específica a través del aumento en el contacto entre partículas, encogimiento del volumen de poros y cambio en la geometría de los poros. En el proceso puede tomar parte una fase líquida.

Considerando aspectos más prácticos, sinterización es 'el tratamiento térmico de una masa de polvo o de un compactado poroso con la finalidad de obtener propiedades de un material libre de porosidad' [57].

El proceso de sinterización (estado sólido) puede ser subdividido en tres etapas de acuerdo a los fenómenos que ocurren en cada un de ellas como se muestra en la figura A.II.4.

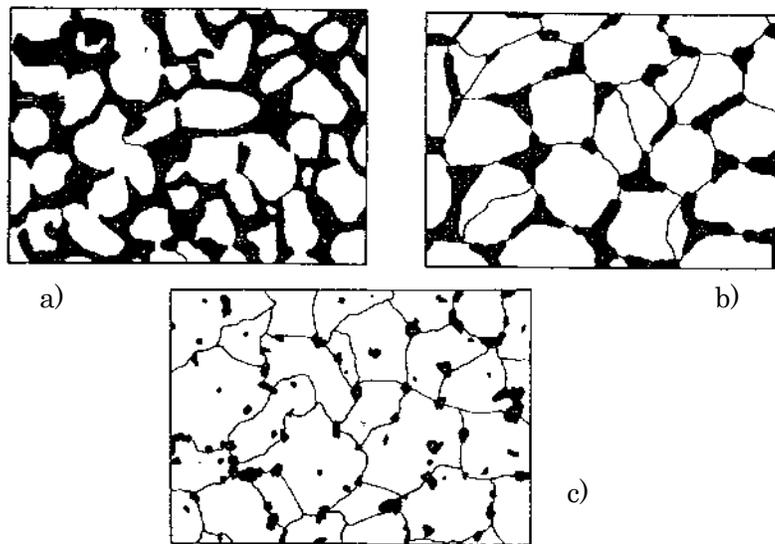


Fig. A.II.4. Las etapas de la sinterización. a) Etapa inicial, b) Etapa intermedia y c) Etapa final.

- *Etapa inicial.* Los contactos entre partículas son transformados en “puentes de sinterización”, llamados también “cuellos”. Se forman límites de grano entre dos partículas adyacentes en el plano de contacto. El centro de las partículas se aproxima sólo ligeramente, lo cual implica muy poco encogimiento.

- *Etapa intermedia.* Las partículas individuales pierden su identidad. Se forma una red coherente de poros y ocurre crecimiento de grano resultando en una nueva microestructura. La mayor parte de la porosidad es abierta. En esta etapa se presenta la mayor parte del encogimiento.

- *Etapa final.* Se alcanza entre el 90 y 95 % de la densidad teórica del material. La cantidad de porosidad cerrada se incrementa rápidamente y los poros aislados toman forma esferoidal [57]. La densificación es casi nula y ocurre un fuerte crecimiento de grano.

Propiedades mecánicas

Módulo elástico o módulo de Young. El grado de elasticidad de un material está directamente relacionada a las fuerzas entre átomos y la energía de la estructura [87]. En materiales con enlaces fuertes (diamante, alúmina, tungsteno) el módulo de elasticidad (E) es alto y a un esfuerzo dado sólo se produce una pequeña deformación. Para materiales con enlaces débiles (polímeros o algunos metales como el oro) el módulo es bajo y la deformación es mucho mayor para una cierta carga.

La relación entre la energía de la estructura de un material y su comportamiento elástico ha sido estudiada ampliamente. De esta manera, la relación entre el esfuerzo y la deformación de un sólido se puede definir de acuerdo a:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \dots\dots\dots (34)$$

donde σ_{ij} y ϵ_{ij} son tensores de esfuerzo y deformación, respectivamente, y el tensor de constantes elásticas, C_{ijkl} , tiene hasta 81 componentes [88]. Sin embargo, estas constantes pueden ser expresadas adecuadamente en términos del módulo de Young (E) y el módulo de corte (G) para el caso de un material sólido isotrópico.

En general, los granos cristalinos individuales de un material son considerados anisotrópicos, pero los sólidos policristalinos comprenden de granos orientados al azar que exhiben un comportamiento elástico isotrópico (o cuasi-isotrópico). La magnitud de las constantes elásticas de un material libre de defectos es únicamente la rigidez de sus enlaces atómicos. No obstante, generalmente en materiales policristalinos otros factores tales como porosidad, textura, impurezas, elementos de aleación, fases intergranulares, etc., afectan de las constantes elásticas.

De esta manera, considerando la importancia de las propiedades elásticas de los materiales para el diseño de aplicaciones ingenieriles, no es sorprendente la existencia de una gran cantidad de técnicas para determinarlas. Estas técnicas pueden ser clasificadas en dos grandes grupos: a) pruebas estáticas y b) pruebas dinámicas. Las primeras están basadas en mediciones directas de esfuerzos y deformaciones durante una prueba mecánica (tensión, compresión, flexión, etc.). Los módulos de Young y de corte son determinados a partir de la pendiente en la región lineal de la curva esfuerzo-deformación. Otro método para la determinación del módulo elástico es por nanoindentación; esta técnica será abordada más adelante. Las técnicas dinámicas tienen la ventaja sobre las estáticas debido a la sencilla preparación de las muestras, la amplia variedad de tamaños y formas posibles de la muestra, gran precisión y la posibilidad de efectuar mediciones en amplio rango de temperatura. Existen dos variantes en las técnicas dinámicas: por resonancia y por pulsos [88]. Los métodos de resonancia consisten en aplicar una vibración mecánica (sónica o ultrasónica) a la muestra la cual puede ser aplicada por impacto o mediante dispositivos con frecuencias variables de salida. La respuesta de vibración del material es monitoreada a través de transductores y analizada para determinar su frecuencia característica. Así, conociendo el modo de vibración, la frecuencia y la densidad del material es posible calcular sus constantes elásticas. Por otro lado, el método de pulsos se basa en la medición del tiempo de recorrido, es decir, el tiempo que tarda un pulso ultrasónico en atravesar un cierto espesor de material desde su emisión hasta la detección del transductor. De esta manera, a partir del tiempo de recorrido (longitudinal y transversal), las dimensiones y la densidad del material se determinan las constantes elásticas.

Dureza. Una definición de la dureza es la resistencia a la penetración que posee un material. En base a este concepto se han desarrollado una serie de técnicas para determinar esta propiedad en las cuales un indentador es forzado sobre la superficie del material bajo condiciones controladas de carga y velocidad de aplicación. Entonces, es medida la profundidad y tamaño de la indentación resultante lo cual es relacionado con un cierto valor de dureza. De acuerdo a esto, un material duro presentará indentaciones de tamaño pequeño y de poca profundidad mientras en un material blando se observarán mayores profundidades y huellas de mayor tamaño para una carga similar [89].

Un método ampliamente utilizado en la determinación de dureza en materiales cerámicos es la prueba Vickers. El indentador utilizado en este método de dureza es una punta pequeña piramidal de diamante de cuatro lados con un ángulo de 136° (figura A.II.5).

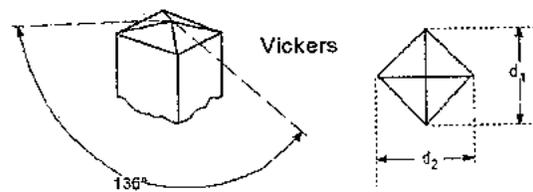


Fig. A.II.5. Geometría de un indentador usado en la prueba de dureza Vickers.

La dureza Vickers (HV) es calculada a partir de la carga P en kgf ($1 \text{ kgf} = 9.81 \text{ N}$) y el valor d correspondiente al promedio de las dos diagonales d_1 y d_2 de la indentación, expresado como carga por unidad de área de la indentación:

$$HV = \frac{1.8544 \cdot P}{d^2} \dots\dots\dots (35)$$

Finalmente, la dureza Vickers es reportada con el número calculado seguido por la abreviación HV y la carga en kgf debido a que el valor de dureza es dependiente de la carga.

Resistencia a la flexión. A diferencia de los metales, el comportamiento de esfuerzo-deformación en materiales frágiles usualmente no es determinado a través de pruebas

de tensión debido a tres razones. Primero, la dificultad de preparar piezas con la geometría requerida. Segundo, es posible fracturar un material frágil al ser sujetado para la prueba; y tercero los cerámicos fallan solo con cerca del 0.1 % de deformación lo cual hace necesario alinear perfectamente las piezas de tensión con el fin de evitar esfuerzos de flexión [89]. Por lo tanto, es más conveniente emplear una prueba de flexión en la cual una pieza de sección transversal circular o rectangular es doblada hasta la fractura usando una técnica de tres o cuatro puntos (figura A.II.6).

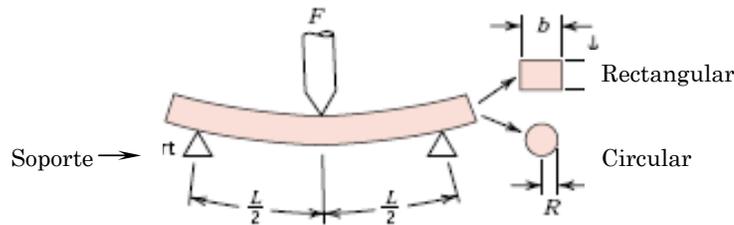


Fig. A.II.6. Representación de una prueba de flexión en tres puntos.

En el punto de carga, la superficie superior de la muestra es sometida a un estado de compresión mientras la sección inferior a tensión. El esfuerzo es calculado respecto al espesor de la pieza, el momento de flexión y momento inercial de la sección transversal de acuerdo con:

$$\sigma = \frac{Mc}{I} \dots\dots\dots (36)$$

donde σ es la resistencia a la flexión o módulo de ruptura, M es el momento máximo de flexión, c es la distancia desde el centro de la pieza hasta la superficie y I es el momento inercial de la sección transversal. A su vez estas variables dependen de la geometría y para el caso de piezas rectangulares son:

	M	c	I
Geometría Rectangular	$\frac{FL}{4}$	$\frac{d}{2}$	$\frac{bd^3}{12}$

Entonces, la resistencia a la flexión para piezas de sección rectangular es:

$$\sigma_f = \frac{3F_f L}{2bd^2} \dots\dots\dots (37)$$

donde F_f es la carga de fractura y L es la distancia entre los soportes.

Determinación de propiedades mecánicas mediante nanoindentación

El método tradicional de nanoindentación consiste en forzar un indentador de geometría conocida en la superficie de un material mientras que se registra continuamente la carga aplicada sobre el indentador, su desplazamiento dentro de la superficie y el tiempo del experimento. Normalmente los datos se adquieren por lo menos durante un ciclo completo de carga y descarga (figura A.II.7). A través del ciclo de carga se obtiene la resistencia del material a la penetración (dureza) y con los datos de descarga es posible calcular el módulo elástico aplicando el modelo de Oliver y Pharr el cual se describe a continuación [45].

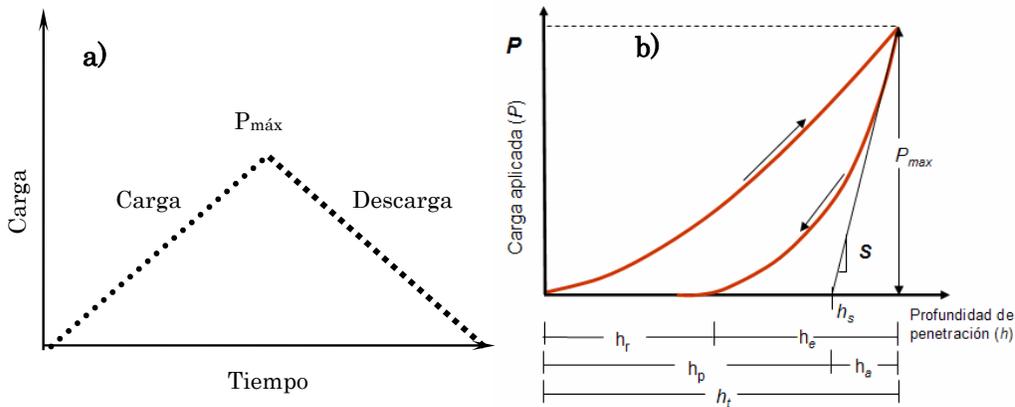


Fig. A.II.7. a) Experimento típico de nanoindentación y b) Curva carga-desplazamiento obtenida por nanoindentación.

Método de Oliver y Pharr para la determinación de dureza y módulo elástico reducido. La determinación de estas dos propiedades comienza con el análisis de la curva carga-desplazamiento ajustando el ciclo de descarga conforme a la siguiente ley de potencias:

$$P = \alpha(h - h_r)^m \dots\dots\dots (38)$$

donde P es la carga de indentación, h es la profundidad de penetración, h_r es la penetración final de descarga, α y m son constantes que dependen de la geometría del indentador.

Adicionalmente, es obtenida la rigidez de descarga, S , mediante diferenciación de la relación de carga-profundidad de penetración, justo en la profundidad máxima, $h=h_t$, encontrando la siguiente relación:

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{(h=h_t)} = \alpha \cdot m (h_t - h_r)^{m-1} \dots\dots\dots (39)$$

Entonces, la profundidad de h_p es calculada utilizando la siguiente ecuación:

$$h_p = h_t - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \dots\dots\dots (40)$$

donde P_{\max} es la carga máxima y ε es una constante que depende de la geometría del indentador, siendo 0.72 para un indentador cónico, 0.75 para la punta Berkovich y 1 para un indentador plano.

En la figura A.II.8 es presentada una sección transversal para una indentación, mostrando los perfiles de superficie en el momento de la carga y justo después de ser retirada. Además, son esquematizadas las diferentes profundidades mencionadas anteriormente.

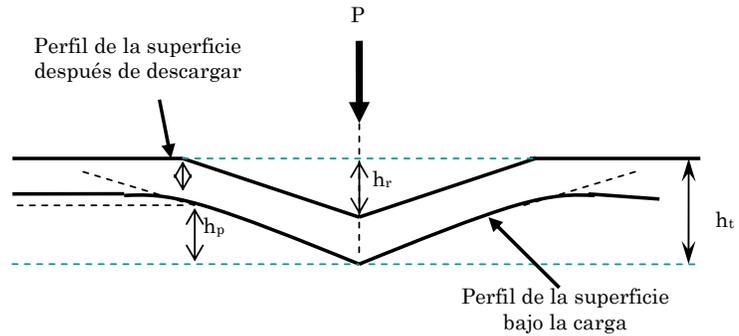


Fig. A.II.8. Sección transversal de una huella hecha en un material elástico-plástico.

Entonces, la dureza del material esta dada por la relación entre la presión máxima, P_{\max} , y el área proyectada de la huella generada por la indentación, A_p , de acuerdo con:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_p} \dots\dots\dots (41)$$

En la técnica de nanoindentación el área proyectada es determinada a partir de los datos de un ciclo completo de carga y descarga. Para esto es necesario conocer la función de área del indentador (A), que depende de su geometría. En el caso de un indentador tipo Berkovich (que es el utilizado en este trabajo) es posible calcular la función de área a través de la siguiente ecuación:

$$A = 24.5h_p^2 \dots\dots\dots (42)$$

Por otro lado, el comportamiento de carga-desplazamiento también es utilizado para la determinación del módulo de elasticidad reducido (E_r), considerando la ecuación siguiente:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \dots\dots\dots (43)$$

donde E y ν son el modulo de elasticidad y la razón de Poisson, y los subíndices (s) e (i) representan a la muestra y el indentador, respectivamente.

Entonces el módulo de elasticidad reducido en una prueba de indentación esta dado por la ecuación:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_p}} \dots\dots\dots (44)$$

donde S es la rigidez en el contacto entre el indentador y la muestra, es decir, la pendiente de la porción superior de los datos de descarga, A_p es el área proyectada del contacto elástico y β es una constante del indentador (para un indentador Berkovich es igual a 1.034).

Por lo tanto, combinado las ecuaciones 37 y 38 es posible calcular el módulo de elástico del material.

Mecánica de contacto y curvas esfuerzo-deformación. En los ensayos de indentación es importante el análisis de esfuerzos y deformaciones involucradas entre los dos sólidos elásticos. Para el caso del contacto entre una esfera rígida y una superficie plana (figura A.II.9), Hertz [89] encontró que el radio del círculo de contacto (a) esta relacionado con la carga (P), el radio del indentador (R) y las propiedades elásticas de los materiales en contacto (módulo de elasticidad reducido, E_r) de acuerdo con:

$$a^3 = \frac{3PR}{4E_r} \quad \dots\dots\dots (45)$$

Además, también a partir de la figura A.II.9, se tiene que la profundidad total de penetración es h_t , la profundidad de penetración del círculo de contacto es h_a a partir de la superficie libre de la muestra y h_p es la distancia a partir del fondo al círculo de contacto.

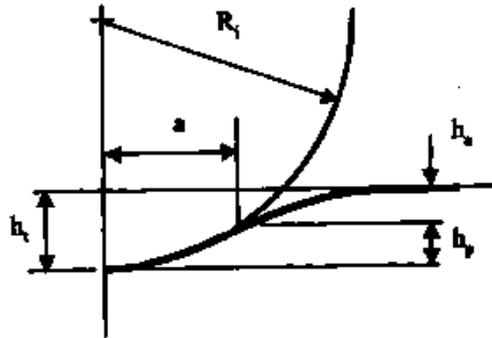


Fig. A.II.9. Esquema del contacto entre un indentador rígido y una muestra plana.

Ahora bien, la presión de contacto promedio, P_m , se obtienen partir de la carga del indentador dividida entre el área de contacto:

$$P_m = \frac{P}{\pi a} \quad \dots\dots\dots (46)$$

Entonces, combinando las ecuaciones (39) y (40) se obtiene:

$$P_m = \left(\frac{4E_r}{3\pi} \right) \frac{a}{R} \quad \dots\dots\dots (47)$$

La presión de contacto promedio (P_m) frecuentemente es conocida como “esfuerzo de indentación” y la relación a/R es la “deformación de indentación”. Estas dos relaciones funcionales son semejantes en naturaleza a los conceptos de esfuerzo y deformación asociados a ensayos de tensión o compresión [90]. En ambos casos, una condición puramente elástica conduce a una respuesta lineal.

Se ha demostrado experimentalmente que el valor de la presión de contacto promedio (P_m), a la cual no hay incremento con el incremento de la carga de indentación, se relaciona con el valor de la dureza H , en el caso de los métodos de dureza que emplean el área de contacto proyectada. Los experimentos muestran que la presión media entre el indentador y la muestra es directamente proporcional a la cedencia del material o al esfuerzo de fluencia en compresión y puede ser expresado como:

$$H \approx CY \quad \dots\dots\dots (48)$$

donde H es la dureza del material, Y es la cedencia o el esfuerzo de fluencia del material en compresión (σ_0) y C es un factor de restricción.

La presión de contacto promedio en un ensayo de indentación es más elevada que la requerida para iniciar la cedencia en un ensayo uniaxial de compresión porque es el componente de corte de los esfuerzos el responsable del flujo plástico. El esfuerzo cortante máximo es igual a la mitad de la diferencia entre los esfuerzos principales máximo y mínimo. En un campo de esfuerzos en indentación, en donde el material esta “restringido” por el material circundante se tiene un componente hidrostático considerable. Por lo tanto, la presión de contacto promedio es más grande que la requerida para iniciar la cedencia cuando se compara con los esfuerzos compresivos uniaxiales.

Por lo anterior, C es llamado factor de “restricción” y depende del tipo de muestra, el tipo de indentador y otros parámetros experimentales. Para la mayoría de los metales se ha demostrado teórica y experimentalmente que $C \approx 3$ (materiales con un valor elevado de E/Y). Para materiales con un valor bajo de E/Y (vidrios) el valor reportado es $C \approx 1.5$; En este caso, el flujo o esfuerzo de cedencia, es el esfuerzo en el cual se inicia el flujo plástico.

Entonces, es posible obtener información importante acerca de las propiedades elásticas y plásticas del material con indentadores esféricos cuando la presión media de contacto (P_m) o el “esfuerzo de indentación” se grafica contra la razón a/R , que representa la “deformación de indentación”. La respuesta de esfuerzo-deformación de indentación de un sólido elasto-plástico se puede dividir generalmente en tres regímenes, los cuales dependen del esfuerzo de cedencia uniaxial en compresión Y del material:

1. $P_m < 1.1Y$. Respuesta completamente elástica, no hay impresión residual permanente en la superficie de la muestra después de la remoción de la carga.
2. $1.1Y < P_m < CY$. Se presenta deformación plástica debajo de la superficie pero esta restringida por el material elástico que le rodea, donde C es una constante cuyo valor depende del material y de la geometría del indentador.
3. $P_m = CY$. La región plástica se extiende a la superficie libre de la muestra y continua creciendo en tamaño hasta que el área de contacto de indentación se incrementa con una relación que resulta en un pequeño o ningún incremento a la presión media de contacto para incrementos adicionales de carga del indentador.

APÉNDICE III

DATOS DE SALIDA GENERADOS MEDIANTE EL PROGRAMA STATISTICA 5.0 A PARTIR DEL DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LAS VARIABLES DE RESPUESTA

La columna “effect” indica el efecto para cada interacción; L = Lineal y Q = Cuadrática, esto de acuerdo al modelo:

$$y = C_0 + C_1A + C_2B + C_{11}A^2 + C_{22}B^2 + C_{12}AB + C_{112}A^2B + C_{122}AB^2 + C_{1122}A^2B^2$$

La columna “Std. Err.” representa la desviación estándar.

La columna “t(9)” correspondiente a la t_{student} calculada.

La columna “coeff.” muestra el coeficiente (C) correspondiente a cada interacción en el modelo.

Finalmente, los valores marcados en color rojo indican las interacciones significativas y que por lo tanto, deben ser consideradas en el modelo final.

a) Datos de salida para el % de densificación.

EXPERIM. DESIGN							
2 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=1.991667							
DV: DENSIDAD							
Factor	Effect	Std. Err.	t(9)	p	-95.% Cnf. Limt	+95.% Cnf. Limt	Coeff.
Mean/Interc.	89.561	.33264	269.245	.00000	88.809	90.314	89.5611
(1)%SEM (L)	-4.533	.81479	-5.564	.00035	-6.377	-2.690	-2.2667
%SEM (Q)	-.617	.70563	-.874	.40488	-2.213	.980	-.3083
(2)%ALUMINA(L)	-15.100	.81479	-18.532	.00000	-16.943	-13.257	-7.5500
%ALUMINA(Q)	1.583	.70563	2.244	.05152	-.013	3.180	.7917
1L by 2L	-6.350	.99791	-6.363	.00013	-8.607	-4.093	-3.1750
1L by 2Q	-1.250	.86422	-1.446	.18198	-3.205	.705	-.6250
1Q by 2L	-1.800	.86422	-2.083	.06696	-3.755	.155	-.9000
1Q by 2Q	3.763	.74844	5.027	.00071	2.069	5.456	1.8813

b) Datos de salida para el módulo de Young.

EXPERIM. DESIGN							
2 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=13.94444							
DV: MODULO							
Factor	Effect	Std. Err.	t(9)	p	-95.% Cnf. Limt	+95.% Cnf. Limt	Coeff.
Mean/Interc.	96.278	.88017	109.386	.00000	94.287	98.269	96.278
(1)%SEM (L)	-8.167	2.15596	-3.788	.00430	-13.044	-3.290	-4.083
%SEM (Q)	-3.417	1.86711	-1.830	.10051	-7.640	.807	-1.708
(2)%ALUMINA(L)	-48.000	2.15596	-22.264	.00000	-52.877	-43.123	-24.000
%ALUMINA(Q)	-2.667	1.86711	-1.428	.18699	-6.890	1.557	-1.333
1L by 2L	-17.000	2.64050	-6.438	.00012	-22.973	-11.027	-8.500
1L by 2Q	-10.000	2.28674	-4.373	.00179	-15.173	-4.827	-5.000
1Q by 2L	-1.500	2.28674	-.656	.52826	-6.673	3.673	-.750
1Q by 2Q	8.750	1.98037	4.418	.00168	4.270	13.230	4.375

c) Datos de salida para la Microdureza (HV).

Continue...							
2 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=124.1667							
DV: DUREZA							
Factor	Effect	Std. Err.	t(9)	p	-95.% Cnf. Limt	+95.% Cnf. Limt	Coeff.
Mean/Interc.	517.50	2.62643	197.035	.00000	511.56	523.44	517.500
(1)%SEM (L)	-32.67	6.43342	-5.078	.00066	-47.22	-18.11	-16.333
%SEM (Q)	-6.00	5.57150	-1.077	.30954	-18.60	6.60	-3.000
(2)%ALUMINA(L)	-138.67	6.43342	-21.554	.00000	-153.22	-124.11	-69.333
%ALUMINA(Q)	-1.50	5.57150	-.269	.79383	-14.10	11.10	-.750
1L by 2L	-41.75	7.87930	-5.299	.00049	-59.57	-23.93	-20.875
1L by 2Q	-30.62	6.82367	-4.488	.00151	-46.06	-15.19	-15.312
1Q by 2L	-7.37	6.82367	-1.081	.30790	-22.81	8.06	-3.687
1Q by 2Q	26.44	5.90947	4.474	.00155	13.07	39.81	13.219

d) Datos de salida para la Resistencia a la flexión.

Continue...							
2 3-level factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Residual=8.388889							
DV: FLEXION							
Factor	Effect	Std. Err.	t(9)	p	-95.% Cnf. Limt	+95.% Cnf. Limt	Coeff.
Mean/Interc.	58.278	.68268	85.3664	.00000	56.733	59.8221	58.2778
(1)%SEM (L)	6.500	1.67221	3.8871	.00369	2.717	10.2828	3.2500
%SEM (Q)	-3.417	1.44818	-2.3593	.04265	-6.693	-1.1407	-1.7083
(2)%ALUMINA(L)	6.000	1.67221	3.5881	.00586	2.217	9.7828	3.0000
%ALUMINA(Q)	-8.667	1.44818	-5.9845	.00021	-11.943	-5.3907	-4.3333
1L by 2L	-10.500	2.04803	-5.1269	.00062	-15.133	-5.8670	-5.2500
1L by 2Q	1.500	1.77365	.8457	.41963	-2.512	5.5123	.7500
1Q by 2L	-3.750	1.77365	-2.1143	.06363	-7.762	2.623	-1.8750
1Q by 2Q	-.250	1.53603	-.1628	.87431	-3.725	3.2247	-.1250