

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

**Procesamiento y caracterización de biocerámicos de hidroxiapatita
reforzados con alúmina partiendo de polvos precursores de
pseudoboehmita.**

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

Tesis que presenta

Ing. Laura Borrego Navejas

para obtener el Grado de

Maestro(a) en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Directores de Tesis

Dr. Juan Muñoz Saldaña.
Dr. Juan Zárate Medina



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y
DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL**

**COORDINACIÓN GENERAL DE
SERVICIOS BIBLIOGRÁFICOS**

CLASIF.:	IA404.2 B67-2008
ADQUIS.:	55L-119
FECHA:	6/11/2008
PROCED.:	Don-2009
	\$

ID: 158325-1001

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todos los que formaron parte de este proyecto, a mi familia por su amor y comprensión, a mis asesores el Dr. Juan Muñoz Saldaña y el Dr. Juan Zárate Medina por su colaboración, a todos mis compañeros de la maestría por la amistad brindada y ayuda, a CONACYT por el apoyo recibido y muy especialmente a mi querido amigo Daniel Rosales por su amistad sincera y apoyo incondicional.

CONTENIDO

Lista de Figuras	i
Lista de Tablas	v
Resumen	vi
Abstract	vii
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1 Materiales cerámicos	3
2.1.1 Propiedades de los materiales cerámicos	3
2.2 Materiales compuestos	4
2.2.1 Nanocompósitos	6
2.3 Biomateriales	6
2.3.1 Hidroxiapatita	9
2.3.1.1 Composición de la hidroxiapatita densa	10
2.3.1.2 Aplicaciones de la hidroxiapatita	12
2.3.2 Alúmina	13
2.3.2.1 Aplicaciones biomédicas de la alúmina	15
2.3.2.2 Propiedades de la alúmina y sus fases precursoras	16
2.3.3 Aluminatos de Calcio	18
2.4 Micro y nanoindentación	19
2.4.1 Nanoindentación	19
2.5 Estadística de Weibull	24
3. Desarrollo experimental	27
3.1 Preparación de los compuestos HA-Alúmina	27
3.2 Caracterización de los polvos de HA-Alúmina	32
3.2.1 Análisis químico de la relación Ca/P de hidroxiapatita	33
3.2.2 Difracción de rayos-X	33

3.2.3	Microscopia electrónica de barrido	33
3.3	Preparación de los cuerpos densos de HA-Alúmina	33
3.3.1	Conformado	34
3.3.2	Sinterización	34
3.4	Caracterización de las piezas sinterizadas	35
3.4.1	Difracción de rayos-X	36
3.4.2	Microscopia electrónica de barrido	36
3.4.3	Microscopia electrónica de transmisión	36
3.4.4	Densidad real	37
3.4.5	Nanoindentación y estadística de Weibull	37
4.	Resultados y Discusión	38
4.1	Caracterización de los polvos precursores de HA-Alúmina	38
4.1.1	Determinación de la relación Ca/P de hidroxiapatita	38
4.1.2	Estructura Cristalina de los polvos de partida	39
4.1.3	Morfología de polvos precursores en las mezclas preparadas de HA-Al ₂ O ₃	40
4.2	Caracterización de las piezas sinterizadas de HA-Alúmina	42
4.2.1	Difracción de rayos-X	42
4.2.2	Microscopia electrónica de barrido	61
4.2.3	Microscopia electrónica de transmisión	71
4.2.4	Densidad real	73
4.2.5	Nanoindentación y estadística de Weibull	76
5.	Conclusiones	86
6.	Perspectivas	88
7.	Referencias	89

LISTA DE FIGURAS

Número	Descripción	Página
1	Diagrama de fases CaO-P ₂ O ₅ . Ca ₂ P = fosfato dicálcico, C ₃ P = fosfato tricálcico (Ca ₃ P ₂ O ₈), C ₄ P = fosfato tetracálcico (Ca ₄ P ₂ O ₉) y HA = hidroxiapatita	12
2	a) Experimento típico de indentación b) Curva de carga-desplazamiento obtenida por nanoindentación	21
3	Sección transversal de una huella hecha en un material elástico-plástico	22
4	Vista superior de un indentador Berkovich y sus características geométricas	23
5	Diagrama general del procedimiento experimental	27
6	Diagrama del proceso experimental para la obtención de pseudoboehmita sembrada en suspensiones de hidroxiapatita	28
7	Arreglo experimental para la obtención de pseudoboehmita sembrada en suspensiones de hidroxiapatita	30
8	Proceso de filtrado y lavado del precipitado final	31
9	Torta de pseudoboehmita secada a 80 °C	32
10	Esquema del ciclo de sinterización utilizado. Y = 1200, 1300, 1350 y 1400°C	35
11	Difractograma correspondiente a la hidroxiapatita comercial utilizada	39
12	Difractograma de pseudoboehmita obtenida mediante el proceso UG	40
13	Micrografías de polvos precursores para las diferentes composiciones de alúmina estudiadas. a) 2.5 %, b) 5 %, c) 10 %, d) 15 % y e) 20 % en peso	41
14	Difractogramas de las muestras sinterizadas de hidroxiapatita sin adiciones de pseudoboehmita	44
15	Difractogramas de las muestras sinterizadas de hidroxiapatita-2.5% precursor de Al ₂ O ₃	45

16	Difractogramas de las muestras sinterizadas de hidroxapatita-5%precursor de Al_2O_3	46
17	Difractogramas de las muestras sinterizadas de hidroxapatita-5% precursor de Al_2O_3 mostrando en detalle las fases identificadas	47
18	Difractogramas de las muestras de hidroxapatita-10% precursor de Al_2O_3 sinterizadas	48
19	Difractogramas de las muestras sinterizadas de hidroxapatita-10% precursor de Al_2O_3 mostrando en detalle las fases identificadas	50
20	Diagrama mostrando la reacción entre hidroxapatita y alúmina a través de la difusión de calcio para dar lugar a la descomposición de HA. TCP = Fosfato tri-cálcico y CA = Aluminatos de calcio	50
21	Difractogramas de las muestras de hidroxapatita-15% precursor de Al_2O_3 sinterizadas	51
22	Difractogramas de las muestras sinterizadas de hidroxapatita-15% precursor de Al_2O_3 mostrando en detalle las fases identificadas	52
23	Difractogramas de las muestras de hidroxapatita-20% precursor de Al_2O_3 sinterizadas	53
24	Difractogramas de las muestras sinterizadas de hidroxapatita-20% precursor de Al_2O_3 mostrando en detalle las fases identificadas	54
25	Diagrama ternario $CaO-Al_2O_3-P_2O_5$. Ap = hidroxapatita, (α , β) C_3P = fosfato tricálcico, CA = monoaluminato de calcio, CA_2 = dialuminato de calcio	56
26	Localización de la serie de muestras de HA pura en el diagrama ternario $CaO-Al_2O_3-P_2O_5$	57
27	Diagrama ternario $CaO-Al_2O_3-P_2O_5$ que muestra el rango de composición de la serie de muestras con agregados del 10% precursor de Al_2O_3 sinterizadas a diferentes temperaturas	58
28	Diagrama ternario $CaO-Al_2O_3-P_2O_5$ que muestra el rango de composición de la serie de muestras con agregados del	59

	15% precursor de Al ₂ O ₃ (●) y 20% precursor de Al ₂ O ₃ (▼) sinterizadas a diferentes temperaturas	
29	Micrografías obtenidas por MEB para las muestras sinterizadas a 1200 °C. a) HA, b) HA2.5% precursor de Al ₂ O ₃ y c) HA5% precursor de Al ₂ O ₃	63
30	Micrografías obtenidas mediante MEB para las muestras sinterizadas a 1200 °C. a) HA10% precursor de Al ₂ O ₃ .HA, b) HA15% precursor de Al ₂ O ₃ y c) HA20% precursor de Al ₂ O ₃	64
31	Micrografías obtenidas por MEB para las muestras sinterizadas a 1300 °C. a) HA, b) HA2.5% precursor de Al ₂ O ₃ y c) HA5% precursor de Al ₂ O ₃ .	66
32	Micrografías obtenidas por MEB para las muestras sinterizadas a 1300 °C. a) HA10% precursor de Al ₂ O ₃ b) HA15% precursor de Al ₂ O ₃ y c) HA20% precursor de Al ₂ O ₃	67
33	Micrografías obtenidas por MEB para las muestras sinterizadas a 1350 °C. a) HA, b) HA2.5% precursor de Al ₂ O ₃ y c) HA5% precursor de Al ₂ O ₃	69
34	Micrografías obtenidas por MEB para las muestras sinterizadas a 1350 °C. a) HA10% precursor de Al ₂ O ₃ b) HA15% precursor de Al ₂ O ₃ y c) HA20% precursor de Al ₂ O ₃	70
35	(a) Micrografía obtenida por MET para un aglomerado HA- Al ₂ O ₃ . (b) y (c) Análisis químicos cualitativos realizados EDS para los puntos (1) y (3) respectivamente	72
36	Micrografía de MET y análisis químico EDS obtenido en modo "line-scan" para un aglomerado de HA-Al ₂ O ₃ .	72
37	Micrografía de MET y análisis químico EDS obtenido en modo "line-scan" para una muestra sinterizada de HA-Al ₂ O ₃	73
38	Densificación de los compuestos HA-Al ₂ O ₃ sinterizados a diferentes temperaturas. ■ HA, ▲ HA-2.5% precursor de Al ₂ O ₃ , ● HA-5% precursor de Al ₂ O ₃ , ▼ HA-10% precursor de Al ₂ O ₃ , ◆ HA- 15% precursor de Al ₂ O ₃ , ◀ HA-20% precursor de Al ₂ O ₃	74
39	Curvas de carga-desplazamiento de indentaciones realizadas sobre las superficies de HA pura sinterizada a diferentes temperaturas. a) 1200°C, b) 1300°C y c) 1400°C	77
40	Superficies indentadas de hidroxiapatita pura sinterizada a	78

	diferentes temperaturas. a) 1200°C, b) 1300°C y c) 1400°C	
41	Curvas de carga-desplazamiento de indentaciones realizadas sobre las superficies de los compuestos HA-2.5% precursor de Al ₂ O ₃ sinterizados a diferentes temperaturas. a) 1200°C, b) 1300°C y c) 1400°C	80
42	Curvas de carga-desplazamiento de indentaciones realizadas sobre las superficies de los compuestos HA-5% precursor de Al ₂ O ₃ sinterizados a diferentes temperaturas. a) 1200°C, b) 1300°C y c) 1400°C	81
43	Efecto del reforzamiento de alúmina en la matriz de hidroxiapatita. a) Hidroxiapatita pura y b) Hidroxiapatita-5% precursor de Al ₂ O ₃	81
44	Estadística de Weibull para los resultados de dureza y módulo elástico obtenidos por nanoindentación	83

LISTA DE TABLAS

Número	Descripción	Página
1	Propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de los materiales cerámicos	3
2	Características de la Hidroxiapatita	9
3	Propiedades mecánicas y térmicas de la hidroxiapatita	10
4	Características de la Alúmina	13
5	Propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de la Alúmina	14
6	Serie de transformaciones térmicas de los hidróxidos de aluminio y de las fases de transición de la alúmina	18
7	Características de la suspensión inicial de hidroxiapatita	29
8	Resumen de fases presentes en los materiales sinterizados de hidroxiapatita-alúmina. HA = hidroxiapatita, (α , β) TCP = fosfato tricálcico, CA = monoaluminato de calcio, CA ₂ = dialuminato de calcio	55
9	Valores característicos de dureza y módulo de Weibull	84
10	Valores característicos de módulo elástico y módulo de Weibull	84

RESUMEN

La hidroxiapatita sintética [HA; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] ha sido el material más comúnmente usado como sustitutos de tejido óseo debido a su excelente biocompatibilidad con el tejido duro. A pesar de su excelente biocompatibilidad, las aplicaciones de la HA han sido limitadas en implantes que no requieran soportar grandes esfuerzos ya que tiene pobres propiedades mecánicas. En este trabajo, se propuso una ruta novedosa para incorporar nanopartículas de Al_2O_3 durante su síntesis en hidroxiapatita con la finalidad de mejorar sus propiedades mecánicas sin afectar su biocompatibilidad. La síntesis de los compuestos de hidroxiapatita-alúmina fue llevada a cabo mediante el sembrado in situ de nanopartículas de pseudoboehmita obtenidas por la desulfatación de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ en una suspensión de partículas dispersas de hidroxiapatita comercial. Los polvos obtenidos en diferentes composiciones, hidroxiapatita pura, 2.5, 5, 10, 15 y 20 % en peso de precursores de Al_2O_3 fueron secados, prensados biaxialmente y posteriormente sinterizados a temperaturas entre 1200°C y 1400°C . La evolución estructural y microestructural de los materiales sinterizados fue estudiada mediante difracción rayos-X y microscopía electrónica de barrido, respectivamente. La densidad real fue determinada a través del método de Arquímedes. Además, se realizaron estudios de microscopía electrónica de transmisión de algunas composiciones para identificar el tipo de unión en los compósitos. Finalmente, las propiedades mecánicas de dureza y módulo elástico fueron estudiadas mediante nanoindentación y los resultados obtenidos fueron tratados a través de la estadística de Weibull. La incorporación de pseudoboehmita en los polvos comerciales de hidroxiapatita provoca una serie de reacciones durante la sinterización que conducen a la descomposición, parcial y/o total, de la hidroxiapatita. El mecanismo propuesto es debido a un proceso de difusión del calcio contenido en la hidroxiapatita hacia la fase el aluminio contenido en las diferentes adiciones de pseudoboehmita. En general el incremento en la temperatura de sinterización promueve una microestructura con grano fino (micro y submicrométrico) en los compuestos de HA-Alúmina. A medida que se aumentó el contenido de precursor de alúmina se obtuvieron cerámicos compuestos microporosos a temperaturas de sinterización de hasta 1400° . Este comportamiento fue atribuido a la serie de reacciones que se llevaron a cabo entre la fase de hidroxiapatita y alúmina. La evaluación de los datos de dureza y módulo elástico obtenidos por nanoindentación mediante la estadística de Weibull mostró valores comparables con los de HAp pura. Se observó la tendencia incremental de las propiedades mecánicas conforme se aumentó la temperatura de sinterización. Los valores más altos fueron obtenidos en la muestra de HA-2.5% precursor de Al_2O_3 . Los resultados de módulo de Weibull mostraron reproducibilidad con el incremento de alúmina. Por lo tanto el uso de varios de esos materiales compuestos en aplicaciones como implantes por su alta es factible.

ABSTRACT

Synthetic hydroxyapatite (HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) has been the most commonly used bioceramic material for human hard tissue implants because of its biocompatibility and chemical and biological affinity with bone tissues. There have been many investigations to improve the mechanical properties of dense HAp by adding different amounts of ceramic particles as reinforcing agents. In this work we propose a novel route to incorporate Al_2O_3 nanoparticles in to hydroxyapatite to enhance the mechanical properties without affecting its biocompatibility. Synthesis of hydroxyapatite-alumina nanocomposites was carried out by in situ seeding of pseudoboehmite nanoparticles obtained by the desulphatation of the $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ using an ammonia solution into a matrix of commercial dispersed hydroxyapatite suspensions. The prepared mixed powders of pure HAp and HAp with 2.5, 5, 10, 15 and 20 w.% precursor of Al_2O_3 were dried, biaxially pressed into bending bars and sintered at temperatures between 1200°C and 1400 °C. Density and elastic modulus of the sintered bodies was measured by the Archimedes method. Structural and microstructural characterization of the powders and sintered bodies was undertaken by XRD and scanning electron microscopy, respectively. Additionally alumina and HAp nanoparticles and their mixing conditions in powders and sintered bodies were characterized by scanning transmission electron with EDS line scan facility. Mechanical properties were obtained by nanoindentation and analyzed by Weibull statistics. Pseudoboehmite additions to HAp commercial powders cause reactions during sintering that lead to the partial or total decomposition of HAp. The proposed mechanism is due to calcium diffusion from HAp to aluminum from pseudoboehmite. In general, increasing the sintering temperature of the composite samples leads to a fine grained microstructure (submicrometric). Microporous ceramics were obtained in samples with high contents of alumina precursors after sintering in the studied range of temperatures. Microporosity is also attributed to the reactions between HAp and the alumina precursor. The mechanical performance of the produced ceramics showed values in the order of magnitude of those of HAp. An incremental tendency proportional to the sintering temperature was also observed. The highest values of mechanical properties were observed for samples HA-2.5% Al_2O_3 . The Weibull analysis showed an increase in the reproducibility in the mechanical performance with the alumina content. Thus, applications of several of these composite materials in implants are feasible.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, más de cincuenta millones de personas en todo el mundo tienen implantado algún tipo de prótesis y es un hecho bien conocido en nuestra sociedad la utilidad y necesidad de todo tipo de implantes para reparar o reemplazar algún tejido dañado o enfermo. Así, el campo de los biomateriales ha experimentado un espectacular avance en los últimos años. Una motivación importante es el hecho de que sea aumentada considerablemente la calidad de vida del ser humano. Es por ello que desde hace cuatro décadas se ha estado dando una revolución en el estudio de materiales para uso biomédico.

Específicamente, los materiales cerámicos han tomado gran importancia en el campo de la medicina en los últimos años, debido a su excelente biocompatibilidad con el medio fisiológico ya que están constituidos por iones comúnmente encontrados en el cuerpo humano (calcio, potasio, magnesio, sodio, etc.). Sin embargo, sus aplicaciones se han visto limitadas como biomateriales, debido a su baja tenacidad comparada 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. A estos cerámicos se les han nombrado biocerámicos y comúnmente son utilizados para la reparación y la reconstrucción de partes o males que aquejan al sistema músculo-esquelético.

Los biocerámicos se pueden clasificar en tres grupos de acuerdo a su respuesta con los tejidos: a) bioinertes (Al_2O_3 o ZrO_2), bioactivos (hidroxiapatita, biovidrios) y reabsorbibles (fosfatos de calcio). 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 a su capacidad de formar una unión directa con el tejido (bioactividad). A pesar de su excelente biocompatibilidad, las aplicaciones de los cerámicos de hidroxiapatita se han visto limitadas debido a sus bajas propiedades mecánicas.

Por lo anterior, en el presente trabajo fue realizado un estudio referente al reforzamiento de hidroxiapatita mediante la fabricación de un material compuesto particulado cerámico-cerámico, cuya matriz fue hidroxiapatita y como elemento de refuerzo fueron utilizadas nanopartículas de precursor de alúmina. El método consistió en sembrar in situ nanopartículas de pseudobohemita obtenidas mediante la síntesis química (proceso UG) en suspensiones de hidroxiapatita comercial.

2. ANTECEDENTES

2.1 Materiales cerámicos

Los materiales cerámicos son compuestos inorgánicos y no metálicos cuyos átomos se encuentran unidos por enlaces iónicos ó covalentes lo cual les proporciona altos puntos de fusión, gran estabilidad térmica, alta resistencia mecánica, escasa conductividad eléctrica y térmica, y una gran fragilidad [1]. La ingeniería cerámica ha cambiado considerablemente desde la aplicación de herramientas de caracterización sofisticadas y los conceptos de la teoría cuántica y la mecánica de fractura. Todas estas herramientas han incrementado el entendimiento de la naturaleza atómica de los cristales y la relación con sus propiedades y han servido para el diseño y desarrollo de nuevos materiales, muchos de ellos llamados cerámicas avanzadas, clasificados como cerámicos estructurales, cerámicos electrónicos, materiales de recubrimiento y materiales compuestos. Estos materiales han alcanzado en los últimos años uno de los mayores crecimientos en el mercado.

2.1.1 Propiedades de los materiales cerámicos

Entre las propiedades de los materiales cerámicos figuran las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas, en la tabla 1 podemos observar las más importantes:

Tabla 1. Propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de los materiales cerámicos

PROPIEDADES		
MECÁNICAS	TÉRMICAS	ELÉCTRICAS
Resistencia a la compresión	Expansión térmica	Conductividad eléctrica
Resistencia a la tensión	Conductividad térmica	Conductividad iónica
Resistencia a la ruptura transversal	Calor específico	Constante dieléctrica
Fragilidad	Resistencia al choque térmico	
Tenacidad		
Dureza Knoop o Vickers		
Módulo de Young		

En los materiales cerámicos se considera más la resistencia a la compresión que a la tensión. La característica dominante del comportamiento a tensión de los cerámicos es su susceptibilidad a la fractura frágil. Algunos materiales cerámicos son resistentes, pero frágiles, es decir, después de cierto límite de resistencia, el material no requiere de mucha energía para propagar la grieta a través del mismo, mientras que la resistencia del material, propiamente dicho, es la fuerza requerida para iniciar la propagación de la grieta a través del material. La tenacidad es la medida de la resistencia a la tensión, en tanto que la dureza es la medida de la resistencia a la penetración por compresión.

2.2 Materiales Compuestos

Un material compuesto o compósito está constituido por dos o más materiales cuyas propiedades son muy diferentes. El material resultante posee una microestructura heterogénea con un comportamiento mejorado debido a la combinación de las principales características de los componentes. Una o varias fases del compósito se encuentran (n) dispersa(s) en forma discontinua en el seno de otra fase continua llamada matriz. Las propiedades de un compósito dependen de la naturaleza, propiedades y composición de los componentes, así, como de su tamaño, forma de partícula, distribución, interfase desarrollada y de la ruta de procesamiento.

Los materiales compuestos suelen clasificarse de dos maneras: en primer lugar por la naturaleza de la matriz (polimérica, metálica o cerámica) y en segundo lugar de acuerdo al tipo de material de refuerzo utilizado [2], siendo esta última la clasificación más conocida, la cual se describe brevemente a continuación:

a) *Reforzados por fibras.* Por lo general, este tipo de compuestos consiguen mayor resistencia a la fatiga, mejor rigidez y una mejor relación resistencia-peso, al incorporar fibras resistentes y rígidas, aunque frágiles, en una matriz más blanda y dúctil. El material matriz transmite la carga a las fibras, las cuales soportan la mayor parte de la fuerza aplicada.

b) *Reforzados por partículas o particulados.* Dentro de estos podemos distinguir dos tipos; los "dispersoides" que son los materiales endurecidos por partículas bien dispersadas con tamaño de entre 10 nm y 250 nm de diámetro, que aunque no sean coherentes con la matriz, bloquean el movimiento de las dislocaciones y producen un marco de endurecimiento del material matriz; y los "verdaderos" que contienen grandes cantidades de partículas gruesas, que no bloquean el deslizamiento de dislocaciones con eficacia y son diseñados para obtener propiedades poco usuales, despreciando la resistencia del material. Ciertas propiedades de un compuesto particulado dependen sólo de sus constituyentes, de forma que se pueden predecir con exactitud mediante la llamada regla de las mezclas, la cual considera la sumatoria de las propiedades estudiadas (densidad, dureza, índice de refracción, etc.) por la fracción volumétrica de cada constituyente [3].

El material que se estudia en este proyecto se encuentra dentro de esta categoría, ya que será un compuesto cerámico – cerámico de matriz hidroxiapatita reforzado con partículas de precursor de alúmina.

c) *Laminares.* Incluyen recubrimientos delgados, superficies protectoras, revestimientos metálicos, bimetálicos, laminados y todo un conjunto de materiales con aplicaciones específicas. Algunos compuestos reforzados con fibras, producidos a partir de cintas o tejidos pueden considerarse parcialmente laminares. Gran cantidad de compuestos laminares están diseñados para mejorar la resistencia a la corrosión conservando un bajo costo, alta resistencia o bajo peso. Otras de las características de importancia incluyen resistencia superior al desgaste o la abrasión, mejor apariencia estética y algunas características de expansión térmica poco usuales. Con la regla de las mezclas se pueden estimar algunas de las propiedades, paralelas a las laminillas de los materiales compuestos laminares [3].

2.2.1 Nanocompósitos

Existe una gran variedad de materiales usados como refuerzo en compósitos. Sin embargo, en años recientes ha surgido un nuevo campo de estudio dentro del reforzamiento de materiales de compuestos. En este ámbito, el material de refuerzo tiene dimensiones menores o iguales a una billonésima de un metro, es decir, un nanómetro; a estos compósitos se le conoce como nanocompósitos. Estos, a menudo tienen propiedades superiores a los compósitos convencionales microescalares y pueden ser sintetizados usando técnicas simples y económicas. Muy pocos nanocompósitos han sido actualmente desarrollados para el punto de aplicación comercial pero su potencial ha producido una búsqueda frenética.

Algunos de los avances más importantes dentro de este grupo de materiales son los estudios realizados por Niihara y Nakahira [4-5], que reportaron un reforzamiento de alúmina mediante la dispersión con 5% de nanopartículas de carburo de silicio, incrementando la resistencia (flexión en tres puntos) de 350 MPa hasta aproximadamente 1 GPa. Adicionalmente, resultados similares fueron observados en nanocompósitos de alúmina-nitruro de silicio, magnesia-carburo de silicio y nitruro de silicio-carburo de silicio a través de procesamientos similares.

2.3 Biomateriales

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" [6]. 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.

Los cerámicos utilizados dentro del campo biomédico son llamados 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. Los materiales cerámicos se clasifican de acuerdo a la respuesta con el tejido que presentan cuando son implantados [7], como se describe a continuación:

a) *Bioinertes o casi inertes*. Son materiales densos con porosidad nula. Su unión con el tejido es morfológica y se lleva a cabo 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.

De acuerdo a 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 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.

La mayor limitación en el uso de biocerámicos como implantes es su fragilidad y baja resistencia a la tensión. A pesar de tener gran resistencia a la compresión 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.

2.3.1 Hidroxiapatita

La hidroxiapatita (HA) es 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 [9]. En la tabla 2 se presentan algunas de las características más importantes de la hidroxiapatita.

Tabla 2. Características de la Hidroxiapatita [5].

Fórmula química	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Estructura cristalina	Hexagonal compacta (hcp)
Parámetros de Red	$a = b = 9.42 \text{ \AA}$ y $c = 6.88 \text{ \AA}$
Densidad	3.16 g/cm^3
Coef. de Expansión Térmica	$11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Punto de fusión	1650°C

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 3 se presentan algunas de las propiedades mecánicas de la hidroxiapatita densa más importantes.

Tabla 3. Propiedades mecánicas y térmicas de la hidroxiapatita.

Propiedad	Valores
Resistencia a la compresión	500 – 1000 MPa
Resistencia a la fractura	1.0 MPa·m ^½
Dureza	600 HV
Modulo de Young	80 – 110 GPa
Resistencia a la cedencia	115 – 200 MPa

2.3.1.1 Composición de la hidroxiapatita densa

En la Figura 1 se presenta el diagrama de fases correspondiente al sistema P₂O₅-CaO [55]. La fase de la hidroxiapatita se forma entre las fases del fosfato tricálcico (C₃P, Ca₃P₂O₈) y del fosfato tetracálcico (C₄P, Ca₄P₂O₉), justo en la composición que presenta la reacción invariante eutéctica a 57.62% peso de CaO. 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 ó C₃P) o fosfato tetracálcico (TTCP ó C₄P) 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 [9].

Finalmente, la evolución térmica de la hidroxiapatita puede ser seguida a través del diagrama binario de fases CaO-P₂O₅. En general, la hidroxiapatita no estequiométrica descompone a β-TCP por arriba de los 900°C y transforma cerca de los 1100°C a α-TCP. Finalmente, a temperaturas mayores a 1300°C, se presenta la formación TTCP producto de la reacción entre el CaO y el TCP [9,55]. 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. 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.

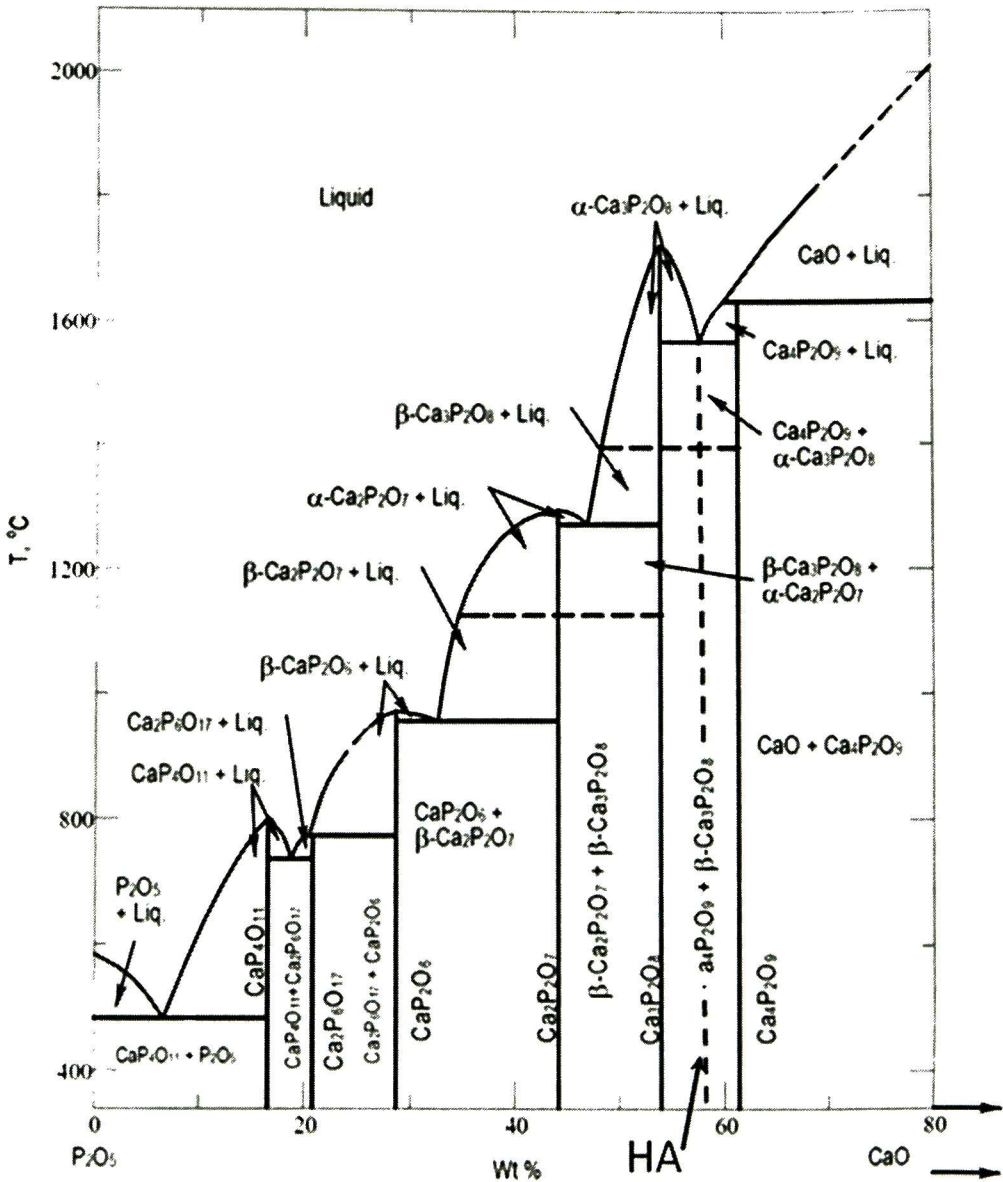


Figura 1. Diagrama de fases CaO-P₂O₅. Ca₂P = fosfato dicálcico, C₃P = fosfato tricálcico (Ca₃P₂O₈), C₄P = fosfato tetracálcico (Ca₄P₂O₉) y HA = hidroxiapatita.

2.3.1.2 Aplicaciones de la hidroxiapatita

Recubrimientos Cerámicos. Los recubrimientos de Hidroxiapatita son a menudo aplicados a implantes metálicos (aleaciones Ti y aceros inoxidable) con la finalidad de mejorar sus biocompatibilidad con el tejido. Sin el recubrimiento el

cuerpo detectaría un material extraño y lo aislaría de los tejidos vecinos mediante una capa fibrosa. Hasta la fecha, el único método comercial aceptado para aplicar recubrimientos de hidroxiapatita a los implantes metálicos es el plasma spray térmico.

Rellenos de Huesos. La hidroxiapatita puede ser empleada en forma de polvos, bloques porosos o gránulos, para llenar defectos de hueso. Esto puede originarse cuando grandes secciones de hueso han tenido que ser removidas o cuando son requeridas aumentaciones de huesos. El relleno del hueso impartirá un escalafón y permitirá el rápido llenado del hueco por medio de la rápida formación natural de huesos y proporcionará una alternativa para el injerto de huesos. También se convertirá parte de la estructura ósea y reducirá los tiempos de recuperación en comparación con aquellos en donde no se han usado un relleno de huesos.

2.3.2 Alúmina

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 [7]. Los materiales casi inertes pueden sufrir, o no, pequeños cambios químicos durante su exposición en el medio fisiológico por períodos largos y 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. Algunas características de la alúmina se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Características de la Alúmina

Fórmula química	Al ₂ O ₃
Estructura cristalina	Hexagonal compacta (hcp)
Densidad	>3.993 gr/cm ³
Punto de fusión	2050°C

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 [9-11].

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 μ m puede deteriorar las propiedades mecánicas de la alúmina hasta en un 20 %. Algunas propiedades físicas como estas y otras se presentan en la tabla 5 para implantes comerciales de alúmina.

Tabla 5. Propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de la Alúmina

Propiedad	Valores
Resistencia a la compresión	4500 MPa
Resistencia a la fractura	5 – 6 MPa·m ^{1/2}
Dureza	2300 HV
Modulo de Young	400 GPa
Coefficiente de expansión térmica	8.4 μ m / m- ° C

2.3.2.1 Aplicaciones biomédicas de la alúmina

a) *Superficies articulares en reemplazos de uniones.* Debido a su habilidad de ser pulida hasta un acabado de superficie alto, la alúmina es a menudo usada para recubrir superficies en reemplazos de uniones de prótesis. Tales aplicaciones incluyen cabezas femorales en prótesis de cadera y revestimientos de placas para en prótesis de rodilla. En los reemplazos de caderas, la cabeza femoral de alúmina puede ser usada en conjunto con un soporte femoral metálico y una tasa acetabular de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) para la superficie articulada opuesta. Bajo estas condiciones, los porcentajes de desgaste de alúmina en UHMWPE han sido reportados ser tan 20 veces menores que los de el par metal-UHMWPE [9].

a) *Separadores de hueso.* La alúmina porosa puede ser también usada para reemplazar secciones relativamente grandes de hueso que han sido removidos por razones tales como el cáncer. Estos pueden tomar la forma de anillos que están concéntricos alrededor de una clavija metálica, insertada en el centro del hueso remanente mismo. La naturaleza porosa de estos implantes permitirán la osteointegración del implante y el crecimiento hueso nuevo a través de la estructura porosa. Así, la alúmina funciona como "andamio" para la formación de hueso manteniendo buenas propiedades mecánicas.

Aplicaciones Dentales. La alúmina ha sido usada en odontología como implantes dentales. El implante más conocido es el llamado Tübingen, el cual consiste de alúmina densa policristalina y se utiliza como implante después de una extracción o en regiones dañadas. En muchos casos, es utilizada alúmina monocristalina (zafiro), que posee tres veces mayor resistencia a la flexión que la alúmina policristalina. Sin embargo, en los últimos años el uso de alúmina en este campo ha disminuido fuertemente debido a la introducción de otros materiales tales como las porcelanas dentales.

2.3.2.2 Propiedades de la alúmina y sus fases precursoras

Las propiedades de la alúmina, así como las de la zirconia, además de las condiciones de procesamiento y morfología, dependen de la estructura o arreglo atómico en las celdas unitarias. Las coordinaciones más comunes del aluminio en la alúmina son 4 y 6, dando origen a las formas tetraédricas y octaédricas, respectivamente. En diferentes casos, en función de las condiciones de la génesis de los hidróxidos de aluminio precursores y/o del tratamiento térmico de deshidroxilación de los mismos, la proporción de las formas tetraédricas y octaédricas varía hasta alcanzar la estructura termodinámicamente estable (la alúmina alfa), cuyo arreglo es solamente octaédrico. Esto crea cierta tensión en las redes cristalinas de las formas metaestables de transición de la alúmina, por lo que siempre existe una población de hidroxilos que compensan esa distorsión hasta alrededor de los 1000 °C. Por otra parte, el arreglo a nivel de grano o textura de las diferentes fases precursoras y de transición de la alúmina determina las propiedades mecánicas de la alúmina.

Hidróxidos y Oxi-hidróxidos de aluminio. Los hidróxidos (HA) y oxihidróxidos de aluminio (OHA), son generalmente las sustancias precursoras para la obtención de alúminas cerámicas y activadas de transición con alto valor agregado. Tanto los HA, como los OHA tienen la característica de ser derivados del aluminio, libres de aniones y/o cationes de sus compuestos químicos precursores.

La nomenclatura más utilizada de los hidróxidos de aluminio en la literatura es la mineralógica. Su fórmula general es $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, donde, $2 > x > 1$, y se conocen como compuestos boehmíticos mal o poco cristalizados o con el nombre de pseudoboehmita, boehmita gelatinosa, boehmita microcristalina o boehmita fibrosa. La pseudoboehmita, a diferencia de los trihidróxidos, gibbsita y bayerita, y de los monohidróxidos, boehmita y diásporo, tiene una superficie de más de 200 m²/g, mientras que los demás esta es de solo unos cuantos m² /g. Los precipitados de HA y de OHA pueden estar constituidos hasta por tres fases: amorfa, coloidal y cristalina. Esto puede explicar muchos resultados sobre la obtención de OHA aparentemente producidos bajo las mismas condiciones, pero que presentan

fases diferentes y proporciones distintas, además, cada fase se transforma térmicamente en una secuencia determinada.

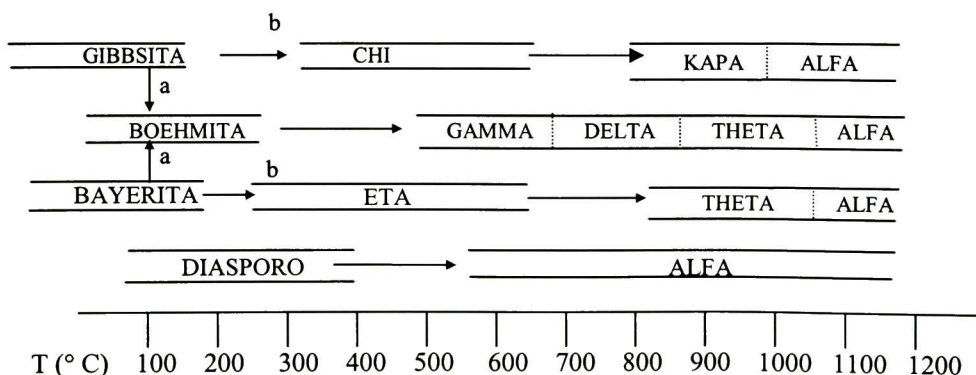
Transformaciones Térmicas de Hidróxidos y Óxidos de aluminio. Cada fase precursora de alúmina (gibbsita, boehmita, bayerita, diásporo), al ser calentada gradualmente, hasta temperaturas cercanas a los 1200°C, se transforma en una serie de fases intermedias metaestables o de transición de óxidos de aluminio, como se presenta en la tabla 6. De acuerdo con dicha tabla, se espera que favoreciendo predominantemente la formación de cristales finos o gruesos y acondicionas atmosféricas secas o húmedas, se obtenga alúmina eta o alúmina gamma respectivamente dentro de un amplio margen a partir de la fase bayerítica. En el caso de la secuencia de la transformación térmica de la boehmita hasta alfa alúmina, un caso especial lo constituye la pseudoboehmita que también sigue la secuencia de transformaciones térmicas de la boehmita, pero presenta características texturales muy diferentes a las de la boehmita bien cristalizada. Por ejemplo: el tamaño del cristal es mucho menor, la superficie específica está muy desarrollada, así como la porosidad es mayor. Esto trae como consecuencia, entre otras cosas, que el intervalo de temperaturas en la que se presentan las fases transformadas de la boehmita se modifiquen en función de las características texturales señaladas y las condiciones en que tienen lugar dichas transformaciones.

Las temperaturas de las transformaciones de las fases de alúmina y sus fases precursoras pueden variar en función del tamaño del grano, grado de cristalinidad, temperatura de calentamiento y de la presencia o ausencia de microporosidad en la fase precursora. Así, la boehmita bien cristalizada tiene un tamaño de grano de 500 Å de diámetro, mientras que la pseudoboehmita lo tiene de 50 Å. Esto trae consigo que al no tener la boehmita microporosidad y que la pseudoboehmita si la tiene, a la primera se le dificulta más la eliminación (deshidroxilación) de agua, por lo que, comparativamente con la pseudoboehmita, requiere de mayor temperatura para ello [13]. En lo que respecta a la transformación térmica de las fases de los trihidróxidos, Gibbsita y Bayerita, éstas siguen sus respectivos patrones de transformación en función del

tamaño de la partícula y de la humedad. Por lo que respecta a la Bayerita, para que ésta se transforme en alúmina eta, se requiere que sea de granulometría fina [12] y de que haya un medio seco durante la deshidroxilación, lo que se puede lograr llevándola a cabo en corriente de un gas seco ó al vacío. En caso contrario (tamaño de partícula > 0 = 10 Å), se favorece la formación de la fase boehmítica que genera la fase de alúmina gamma en lugar de la eta. En el caso de que hayan cristalitas de granulometría intermedios, es decir 10 < tamaño del cristal < 100 micrones se debe esperar como producto resultante de la deshidroxilación, una mezcla de alúmina eta y alúmina gamma.

Tabla 6. Series de transformaciones térmicas de los hidróxidos de aluminio y de las fases de transición de la alúmina [10].

Condiciones	Condiciones que favorecen la ruta "a".	Condiciones que favorecen la ruta "b".
Presión	1 atm.	1 atm.
Atmósfera	Aire húmedo	Aire seco
Vel. de calentamiento	1° C/ min.	1° C/ min.
Tamaño de partícula	100 μm	10 μm



Nota: Las áreas comprendidas dentro de los cuadros indican los intervalos de estabilidad relativa de las fases de transición de la alúmina.

2.3.3 Aluminatos de Calcio

Monoaluminato de calcio (CaAl₂O₄). El monoaluminato de calcio (35.4% de CaO y 64.4% precursor de Al₂O₃ en peso) es la fase activa mayoritaria de los cementos refractarios. Posee una densidad de 2.96 g/cm³ y un peso molecular de 158 g/mol, cristaliza en el sistema monoclinico y funde a 1600 °C.

Dialuminato de calcio (CaAl_2O_7). El dialuminato de calcio (21.7% de CaO y 78.3% de Al_2O_3 en peso) está presente en la mayoría de los cementos comerciales de media y alta alúmina pero en menor cantidad que el monoaluminato de calcio. Presenta una densidad de 2.86 g/cm^3 , un peso molecular de 260 g/mol , cristaliza en el sistema monoclinico y funde a 1765°C .

2.4 Micro y nanoindentación

La obtención del valor de dureza de un material se basa en la medida óptica de la huella residual que queda sobre la muestra después de aplicar sobre ella una carga normal. Dicha carga se aplica por medio de un indentador de diamante con una geometría piramidal de cuatro lados (Vickers o Knoop) o de tres lados Berkovich o "cube corner". El valor de dureza para dicho material se calcula dividiendo la carga aplicada por el área de la huella residual.

Una medida de indentación se convierte en nanoindentación cuando el tamaño de la huella residual es demasiado pequeña para ser resuelta con precisión mediante microscopia óptica. Esto sucede habitualmente en medidas de dureza de capas finas donde es necesario usar cargas muy bajas (décimas de mN) para evitar la influencia de substrato. Generalmente, se acepta el criterio de que el indentador no debe penetrar más de un 10% en el espesor de la capa para evitar la influencia del substrato en el valor de dureza de la propia capa. La medida de nanoindentación implica un registro continuo del desplazamiento del indentador (profundidad) y de la carga aplicada.

2.4.1 Nanoindentación

Cuando se trata de fabricación de materiales nanoestructurados con más de una fase o nanocompuestos, en donde el reforzamiento puede ocurrir a escala nanométrica es necesario comprender las propiedades mecánicas de volúmenes reducidos de material. La microestructura nanométrica necesariamente proporcionará diferencias en el comportamiento de un material cuando se hacen mediciones por micro o nanoindentación. La nanoindentación es un medio para caracterizar las propiedades locales de pequeños volúmenes y en

nuestro caso particular para investigar los niveles de reforzamiento del material por partículas nanométricas a la misma escala nanométrica. Esta técnica mide la dureza de materiales a través de la detección continua de la carga y el desplazamiento de un indentador sobre un punto de la superficie de una muestra sólida.

El término nanoindentación a menudo se aplica a tres escalas ligeramente diferentes, dependiendo de la capacidad del instrumento. Iniciando por la mayor, existen pruebas de nanoindentación en las que se aplican cargas del orden de los milinewtons, causando desplazamientos desde cientos hasta miles de nanómetros. Esta se encuentra justo por debajo de la que se conoce como microindentación. En el siguiente rango, se aplican cargas desde 10 hasta 10000 μN , midiendo desplazamientos de cientos de nanómetros. Existe una técnica de indentación a una escala todavía menor, se utilizan cargas hasta de 120 μN teniendo penetraciones del orden de los 100 nm, la cual utiliza un cantilever de microscopio de fuerza atómica especializado que tiene una punta de diamante, el cual se utiliza como nanoindentador. Esta técnica ofrece grandes ventajas en el caso de que se requieran medir las propiedades mecánicas de recubrimientos muy delgados, ya que tiene sensibilidad desde profundidades de penetración de unos cuantos nanómetros. Sin embargo, está limitado al análisis de materiales suaves. El término nanoindentación también es sinónimo de indentación instrumentada o indentación con control de la carga y el desplazamiento (Inglés: load and depth sensing indentation) [14].

El método tradicional de nanoindentación implica forzar un indentador de geometría conocida en la superficie de un material mientras que se registra continuamente la carga aplicada, 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. Los datos de descarga se analizan de acuerdo al modelo de Oliver y Pharr para la deformación plástica y el módulo elástico [15].

La figura 2 muestra un ciclo típico de carga en función del tiempo y la curva de carga-desplazamiento correspondiente. La porción de la curva que corresponde al ciclo de carga mide la resistencia del material a la penetración. La proporción de recuperación de la profundidad del material durante el ciclo descarga esta directamente relacionada al grado de plasticidad y a la deformación con recuperación elástica.

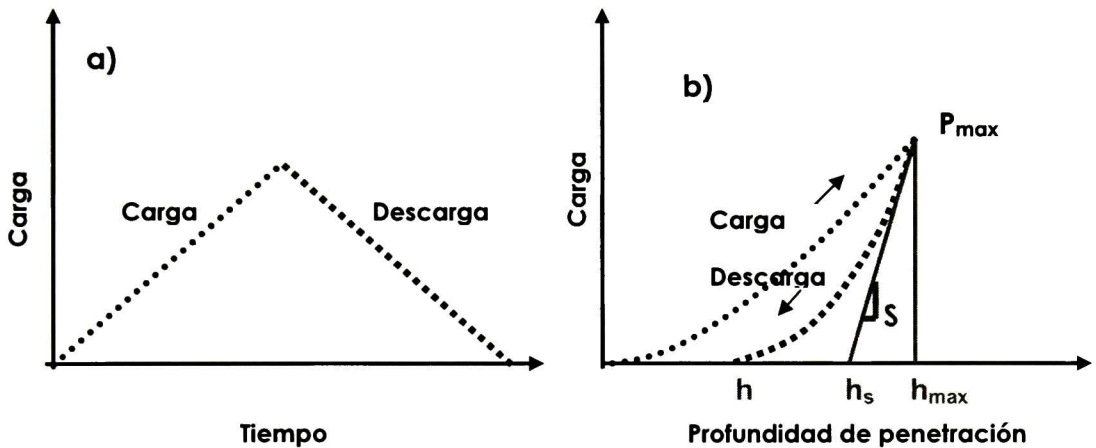


Figura 2. a) Experimento típico de indentación b) Curva de carga-desplazamiento obtenida por nanoindentación.

La curva de carga-profundidad de penetración junto con los diagramas de esfuerzo-deformación, se pueden considerar como una huella digital de las propiedades mecánicas del material que esta siendo estudiado. A partir de la curva de carga-profundidad de penetración se puede obtener la profundidad de penetración a la carga máxima, h_{max} , la profundidad de penetración después de la descarga o final, h_f , la profundidad de penetración de la línea tangente a la curva al inicio de la descarga, h_s , y la rigidez S . Estos parámetros son utilizados para el calculo de la dureza y el modulo de elasticidad, como se explicará a continuación.

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:

$$P = \alpha(h - h_r)^m \quad (1)$$

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:

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{(h=h_t)} = \alpha \cdot m (h_t - h_r)^{m-1} \quad (2)$$

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

$$h_p = h_t - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (3)$$

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 3 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.

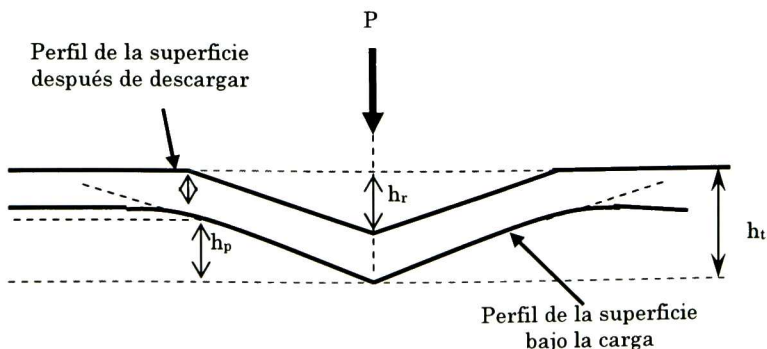


Figura 3. Sección transversal de una huella hecha en un material elástico-plástico.

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:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_p} \quad (4)$$

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. Las características geométricas del indentador Berkovich (que es el utilizado en este trabajo) se presentan en la Figura 4., resaltándose el ángulo apical y que es de 77.1° . De la figura 3 se puede calcular la función de área para un indentador Berkovich con la ecuación siguiente:

$$A = 24.5h_p^2 \quad (5)$$

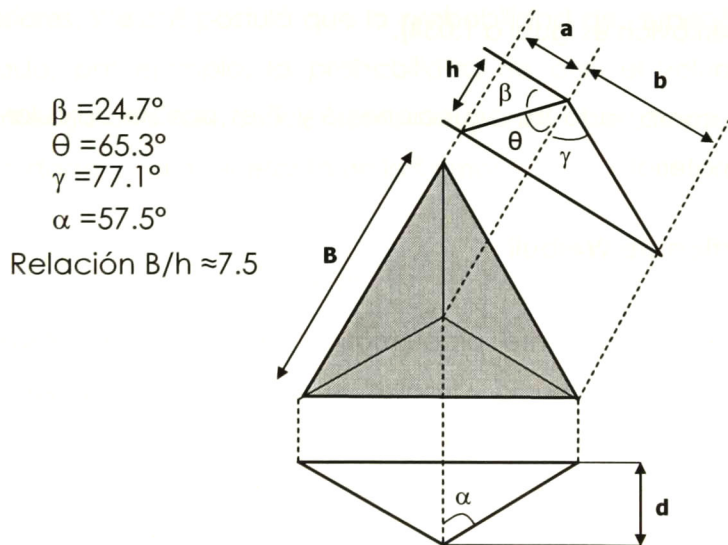


Figura 4. Vista superior de un indentador Berkovich y sus características geométricas.

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

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (6)$$

donde E y ν son el módulo 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 está dado por la ecuación:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_p}} \quad (7)$$

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 6 y 7 es posible calcular el módulo de elástico del material.

2.5 Estadística de Weibull

Un aspecto particularmente problemático de la fractura, especialmente en materiales de gran resistencia y frágiles, es su variabilidad. El diseñador debe ser capaz de entender esto y limitar los esfuerzos en aquellos que reduzcan la probabilidad de falla a un nivel aceptablemente bajo. La selección de un nivel aceptable de riesgo es una decisión del mismo diseñador, obviamente estando tan cerca del cero como sea posible en casos donde la seguridad humana está involucrada, pero más en artículos donde las fallas no son más que una molestia.

La distribución de Weibull describe la fracción de las muestras que fallan a distintos esfuerzos aplicados. Una pequeña fracción de éstas contiene defectos lo suficientemente grandes para causar fractura a esfuerzos bajos; la mayor parte de las muestras fallan con un esfuerzo intermedio y unas cuantas contiene sólo defectos pequeños y no fallan hasta que se les aplican grandes esfuerzos. Para la reproducibilidad de resultados, se prefiera una distribución muy angosta.

Esta distribución es la más utilizada en el campo de los materiales frágiles. Las razones son:

- Sencillez de cálculo.
- El valor de la pendiente tiene sentido práctico.
- El ajuste de esta función es mejor que el de otras funciones.
- Describe bastante bien la distribución de resistencia, σ_R , en diferentes materiales cerámicos.

Los materiales frágiles tienen más resistencia a la flexión que en tensión, ya que en flexión los esfuerzos están concentrados en una región muy pequeña cerca de las superficies exteriores. Weibull postuló que la probabilidad de supervivencia para un esfuerzo dado, por ejemplo, la probabilidad de que el volumen de una muestra no contenga una falla suficientemente grande que provoque una falla bajo un esfuerzo dado, podía ser escrita en la forma:

$$P_s = \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (8)$$

donde P_s es la probabilidad de supervivencia, σ es el esfuerzo de fractura, σ_0 y m son la resistencia característica del material y el módulo de Weibull, respectivamente y se determinan experimentalmente.

Weibull seleccionó la forma de esta expresión por conveniencia matemática en lugar de un entendimiento fundamental; pero en general, considerando estos conceptos se ha descrito un buen comportamiento estadístico sobre la fractura

en materiales frágiles. Los parámetros σ_0 y m son constantes ajustables y los materiales con gran variabilidad tienen valores muy pequeños de m ; los aceros tienen $m \approx 100$, mientras que los cerámicos deben presentar valores de m mayores a 10, para que puedan cumplir con los criterios de confiabilidad para su uso en diversas aplicaciones.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología experimental propuesta en este estudio consistió de tres etapas fundamentales: en la primera fueron obtenidos polvos de hidroxiapatita-precursor de alúmina mediante la síntesis *in situ* de pseudoboehmita en suspensiones de hidroxiapatita comercial; en la segunda parte del estudio los polvos fueron procesados por prensado y sinterización para generar cuerpos cerámicos densos y finalmente en la tercera etapa fueron llevados a cabo estudios de caracterización estructural y microestructural de la materia prima y de las piezas sinterizadas, así como de sus propiedades mecánicas. En la figura 5, se presenta un esquema mostrando el procedimiento experimental general seguido para el desarrollo de este trabajo.

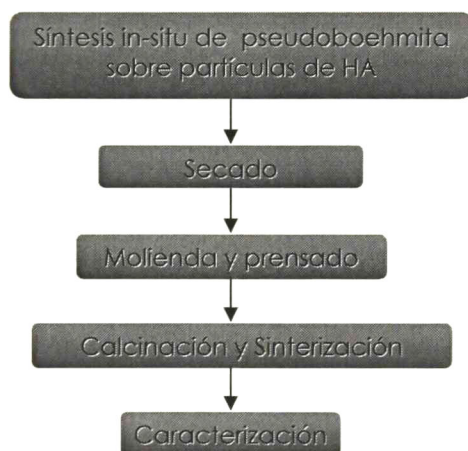


Figura 5. Diagrama general del procedimiento experimental.

3.1 Preparación de los compuestos HA-Alúmina

Los materiales compuestos de hidroxiapatita-precursor de alúmina fueron obtenidos mediante la síntesis "*in situ*" de pseudoboehmita en suspensiones de hidroxiapatita comercial (Alfa-Aesar). De esta manera, fueron preparados compuestos HA- α -Al₂O₃ con composiciones de 2.5%, 5%, 10% 15% y 20% en peso de precursor de alúmina.

La ruta de síntesis de pseudoboehmita estuvo basada en la reacción hidrolítica de un sulfato básico de aluminio con amoníaco en suspensión acuosa, el cual es conocido como proceso U.G. [16], en donde las partículas obtenidas son del orden nanométrico [17]. En la figura 6 es mostrado el procedimiento experimental utilizado para síntesis de pseudoboehmita sembrada en suspensiones de hidroxiapatita y a continuación se describen brevemente las etapas involucradas en el proceso de obtención.

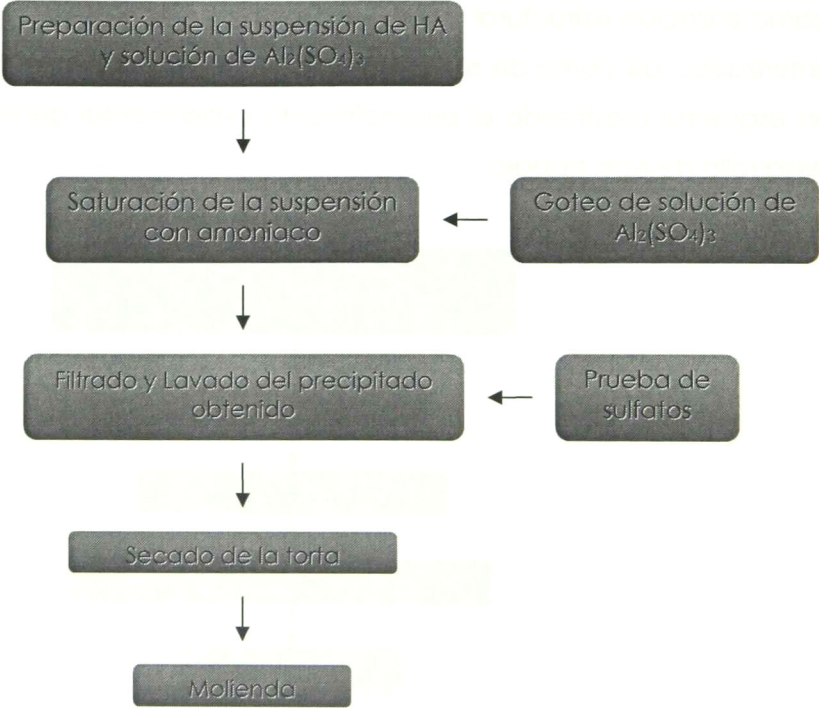


Figura 6. Diagrama del proceso experimental para la obtención de pseudoboehmita sembrada en suspensiones de hidroxiapatita.

1) Preparación de la suspensión de hidroxiapatita. En un matraz de 3 bocas de 2 L fueron adicionadas la cantidad de hidroxiapatita y agua desionizada requeridas de acuerdo a las composiciones estudiadas como se observa en la tabla 7. Se tomó como base de cálculo un peso total de 50 g de polvos y se consideró el porcentaje de humedad de la hidroxiapatita.

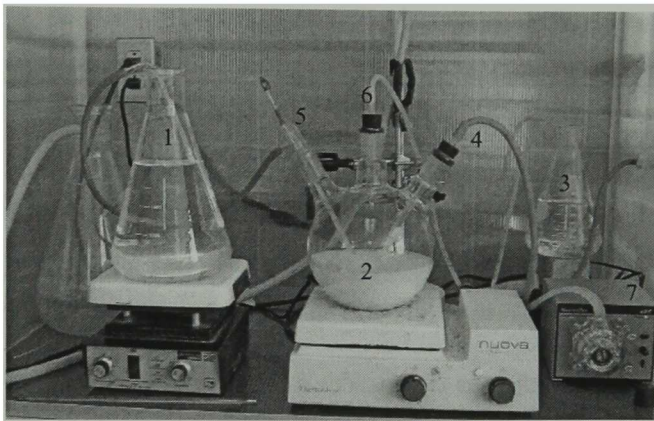
Tabla 7. Características de la suspensión inicial de hidroxiapatita

% en peso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Hidroxiapatita (g)	Agua (mL)	Solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mL)
2.5	49.59	619.92	41.35
5.0	48.32	604.08	82.70
10	45.77	572.23	165.40
15	43.23	540.44	248.10
20	40.69	508.65	330.80

La suspensión fue dispersada mediante agitación magnética y la temperatura fue fijada en 50 C. Paralelamente, fueron calentados 2 L de agua desionizada para su utilización como medio de lavado del precipitado producido después de la reacción, como será explicado posteriormente. La composición de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue ajustada usando una solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, con una concentración tal que por cada litro de solución de sulfato de aluminio se producen 30.25g de precursor de alúmina. Así, las cantidades utilizadas de solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ son mostradas en la tabla 7.

2) Saturación de la suspensión con amoníaco. Cuando la suspensión de hidroxiapatita alcanzo los 50 °C y el matraz de 2 L con agua desionizada los 60 °C, fue burbujeado gas amoníaco hacia la suspensión de HA con la finalidad de lograr su saturación (ver figura 7). El suministro de gas de amoníaco provoca la siguiente reacción exotérmica con incremento implícito en la temperatura.





1. Agua amoniacal
2. Suspensión de HA
3. Solución de $Al_2(SO_4)_3$
4. Entrada de amoniaco
5. Termómetro
6. Entrada de $Al_2(SO_4)_3$
7. Bomba peristáltica

Figura 7. Arreglo experimental para la obtención de pseudoboehmita sembrada en suspensiones de hidroxiapatita.

Una vez que la suspensión de hidroxiapatita ha sido saturada con amoniaco, el exceso de gas “pasa” hacia el matraz con 2 L de agua desionizada generando una solución de agua amoniacal, la será utilizada posteriormente para el lavado del precipitado obtenido.

3) Goteo de la solución de sulfato de aluminio. La solución de sulfato de aluminio fue adicionada mediante goteo lento, a través de una bomba peristáltica, una vez que la suspensión alcanzó los 65 °C y un pH de entre 10 y 11. Esta solución al contacto con el agua amoniacal saturada se tornó turbia, de un color blanco debido a la formación de pseudoboehmita. Durante el goteo fue monitoreado que la temperatura se mantuviera estable a 70 °C y el pH entre 10 y 11 para asegurar las condiciones favorables para la formación de pseudoboehmita. La medición del pH fue mediante tiras indicadoras de pH.

La reacción ocurrida para la formación de pseudoboehmita es la siguiente:



Esta etapa del proceso es la más importante de controlar, ya que es el punto clave para obtener las propiedades de pseudoboehmita buscadas, debido a que, variaciones en las condiciones de reacción pueden conducir a la formación de otros cristales tales como bayerita, gibbsita o nostrandita, en lugar de pseudoboehmita.

Al terminar el goteo de la solución de sulfato de aluminio, la solución fue mantenida en agitación a una temperatura de 70 °C por un tiempo de 20 minutos para estabilizar la suspensión.

4) Filtrado y lavado de la torta de pseudoboehmita. El procedimiento de filtrado de la torta de pseudoboehmita se llevó a cabo con la ayuda de una bomba de vacío (figura 8). El agua amoniacal obtenida durante la síntesis fue utilizada para el lavado de la torta de gel y con la finalidad de eliminar los sulfatos remanentes.

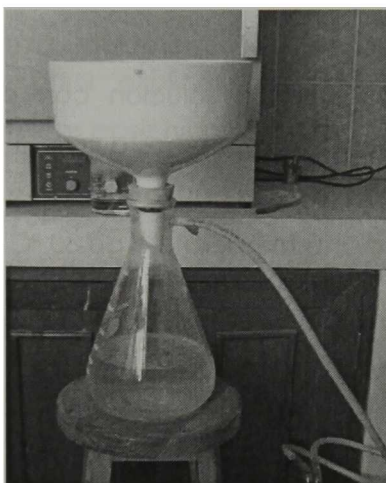


Figura 8. Proceso de filtrado y lavado del precipitado final.

Al realizar el filtrado se forma una torta, la cual se enjuagó con suficientes cantidades del agua amoniacal preparada a las mismas condiciones de pH y temperatura usadas en la filtración. Posteriormente, se enjuagó con agua caliente a 70 °C para eliminar el amoníaco presente. Este procedimiento de lavado de la pseudoboehmita con agua amoniacal saturada se llevó a cabo en múltiples ocasiones vertiendo el líquido de lavado sobre la torta de manera homogénea, para evitar que esta se levantara cuando todavía no terminaba de extraerse el agua y se agrietara cuando al final del filtrado. El objetivo del lavado es el de asegurar que el sulfato fuera eliminado homogéneamente en toda la torta manteniendo el mismo espesor y evitar que por las grietas fluya el agua

amoniacal saturada. Cuando aparecieron las grietas, fueron cerradas a presión con ayuda de una espátula.

5) Prueba de Sulfatos. Las últimas gotas del líquido filtrado se capturaron en un vaso de precipitados y se les realizó una prueba de sulfatos, la cual consiste en adicionar unas cuantas gotas de solución de cloruro de bario. El criterio de control es observar si se presenta la formación de turbidez del líquido, indicativo de la presencia de la precipitación de sulfato de bario como consecuencia de iones residuales de sulfatos en la torta de pseudoboehmita. En el caso de la detección de sulfatos residuales, se procede a una redispersión de la torta en suficiente agua caliente y amoniacal (temperatura entre 65 – 70 °C y pH entre 10 - 11), manteniendo las condiciones de operación alrededor de 15 minutos. Posteriormente se vuelve a lavar la solución con agua amoniacal y agua desionizada. Este procedimiento se repite hasta que la prueba de sulfatos resulte negativa. Finalmente, cuando la torta estuvo libre de sulfatos, fue secada por un tiempo mínimo de 12 horas a una temperatura de 80 °C (figura 9).

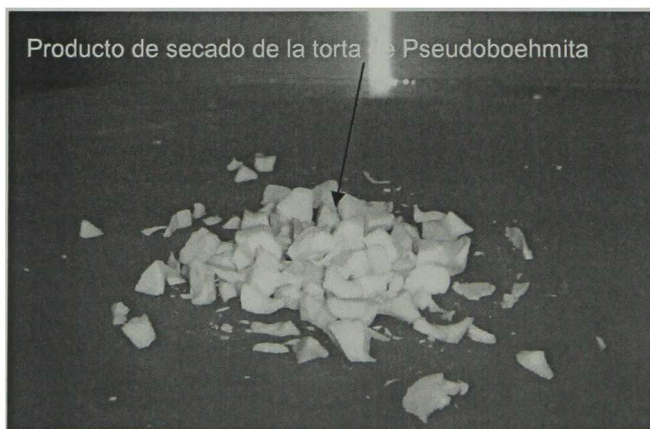


Figura 9. Torta de pseudoboehmita secada a 80 °C

3.2 Caracterización de los polvos de HA-Precursor de alúmina

Los polvos de hidroxapatita-precursor de alúmina obtenidos mediante la síntesis “in situ” de pseudoboehmita en suspensiones de hidroxapatita fueron caracterizados en cuanto a su morfología por microscopía electrónica de barrido

y fases presentes por difracción de rayos-X. Además fue determinada la relación Ca/P de los polvos de hidroxiapatita comercial utilizada.

3.2.1 Análisis químico de la relación Ca/P de hidroxiapatita

La composición química (relación Ca/P) de los polvos comerciales de hidroxiapatita usados en este trabajo, 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 2.5ml de HNO₃, 1.5ml de H₂O₂ y 0.3ml de HCl, para, posteriormente, ser digeridas en un horno de microondas Perkin Elmer PAAR PHYSICA utilizando el método PAAR001H. El estudio de la relación Ca/P de la hidroxiapatita es una característica importante para explicar algunas de las propiedades más importantes de los biocerámicos base hidroxiapatita.

3.2.2 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 obtenidos de HA-Precursor de alúmina. Para esto, se utilizó un difractómetro de rayos-X Rigaku con radiación K_α de cobre con longitud de onda, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$. Las fases presentes se identificaron mediante las cartas de difracción JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

3.2.3 Microscopia electrónica de barrido

Los polvos iniciales de hidroxiapatita-precursor de alúmina fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido con el objeto de conocer su morfología y homogeneidad. Para esto, se empleó un microscopio electrónico marca Philips, modelo XL30. Las muestras fueron colocadas sobre un porta-muestras con cinta de grafito. Para la obtención de las imágenes se utilizó la técnica de electrones.

3.3 Preparación de los cuerpos densos de HA-Precursor de alúmina

La preparación de materiales densos de los compuestos HA-Al₂O₃ se llevó a cabo mediante el conformado por prensado biaxial de los polvos precursores y su posterior sinterización. Los materiales sinterizados fueron evaluados por una serie de técnicas de caracterización entre las que se encuentran DRX, MEB, MET y MFA. Además fueron medidas algunas de sus propiedades físicas y mecánicas como son: densidad, módulo elástico y dureza.

3.3.1 Conformado

El conformado de los polvos de HA-Al₂O₃ fue llevado 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 y 30mm de alto. La carga de compactación utilizada fue de 3 toneladas (que corresponden a 85 MPa considerando la sección transversal del dado) y la cantidad de polvo usada fue de 3g. Como lubricante se utilizó aceite vegetal. Los cuerpos en verde obtenidos del conformado fueron sometidos a un secado a 100°C con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de agua contenida en ellas.

3.3.2 Sinterización

La sinterización de los cuerpos en verde HA-Precursor de alúmina obtenidos en el presente trabajo se llevó a cabo de acuerdo al ciclo de calentamiento mostrado en la figura 10.

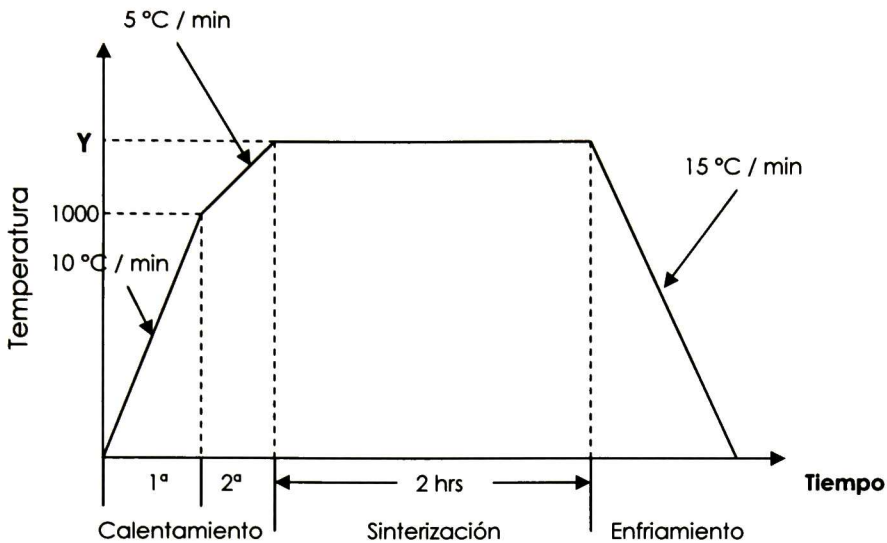


Figura 10. Esquema del ciclo de sinterización utilizado. Y = 1200, 1300, 1350 y 1400 °C

El ciclo de sinterización consistió de tres etapas: en la primera los materiales fueron llevados a una temperatura de 1000 °C y con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. En el segundo segmento del calentamiento las muestras fueron llevadas a diferentes temperaturas (1200, 1300, 1350 y 1400 °C) con una rampa de calentamiento de 5 °C/min para fomentar la densificación y por ende la sinterización de los materiales. Finalmente, el tercer segmento del ciclo de sinterización corresponde al enfriamiento de las piezas, el cual fue aproximadamente a 15 °C/min. La sinterización de los cuerpos de HA-Precursor de alúmina realizada en un horno de alta temperatura Thermolyne, 46100.

3.4 Caracterización de las piezas sinterizadas

Las piezas sinterizadas fueron caracterizadas por difracción de rayos-X (DRX) para conocer la evolución estructural de las fases presentes en los materiales. Además, fue estudiada la microestructura de los cuerpos sinterizados mediante microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y microscopía de fuerza atómica (MFA). También fueron determinadas algunas de sus propiedades físicas y mecánicas como son: densidad aparente y módulo de Young (por el método de excitación por impulsos). 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.

3.4.1 Difracción de rayos-X

Las piezas sinterizadas fueron estudiadas por la técnica de difracción de rayos-X con el propósito de conocer la evolución estructural de las fases iniciales de hidroxiapatita y precursor de alúmina durante el proceso de sinterización. Las mediciones se realizaron en un difractómetro de rayos-X Rigaku con radiación K_{α} de cobre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Las fases presentes se identificaron mediante las cartas de difracción JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

3.4.2 Microscopia electrónica de barrido

Los polvos iniciales de hidroxiapatita-precursor de alúmina fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido con el objeto de conocer su morfología y homogeneidad. Para esto, se empleó un microscopio electrónico marca Philips, modelo XL30. Las muestras fueron colocadas sobre un porta-muestras con cinta de grafito. Para la obtención de las imágenes se utilizó la técnica de electrones.

3.4.3 Microscopia electrónica de transmisión

La caracterización por microscopia electrónica de transmisión fue llevada a cabo en un microscopio Philips Tecnai F-20 con un voltaje de aceleración de 200 KV. El cual se encuentra equipado con filamento de emisión campo y cuenta con un analizador químico EDS line-scan. La preparación de las muestras consistió en colocar una pequeña parte en un recipiente y adicionar metanol de alta pureza. La suspensión se dejó reposar hasta que las partículas de mayor tamaño se sedimentaron, esto para asegurar que las partículas suspendidas fueran lo suficientemente pequeñas y transparentes al haz de electrones. Posteriormente se tomó una alícuota con una jeringa y se depositó sobre una rejilla de cobre, esto se realizó en varias ocasiones para asegurar que las partículas queden depositadas en la rejilla.

3.4.4 Densidad real

La densidad real de las piezas sinterizadas de hidroxiapatita-precursor de alúmina fue determinada mediante el método de Arquímedes y fue comparada con la densidad teórica (calculada a partir de la regla de las mezclas) con la finalidad de conocer la densificación alcanzada en los cuerpos sinterizados.

3.4.5 Nanoindentación y estadística de Weibull

El estudio microestructural de las piezas sinterizadas mediante microscopía de fuerza atómica (MFA) fue realizado en un sistema de escaneo Nanoscope III (Digital instruments, Santa Barbara, CA) adaptado sobre un equipo de nanoindentación Hysitron Triboscope (Hysitron Inc., Mineapolis, MN). Adicionalmente, fue determinada la dureza (H) y el módulo elástico reducido (E_r) de los materiales sinterizados de HA- Al_2O_3 , mediante la técnica de nanoindentación. Las indentaciones fueron llevadas a cabo en modo carga constante a 10mN 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 25 indentaciones. Las curvas carga-desplazamiento generadas para cada indentación fueron analizadas a través del método de Oliver y Pharr [15] y los resultados fueron tratados mediante la estadística de Weibull.

4. 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 secciones: en la sección 4.1 se discuten los resultados referentes a la caracterización de los polvos iniciales de hidroxiapatita-precursor de alúmina. En la sección 4.2 son examinados los resultados obtenidos respecto a los materiales sinterizados de hidroxiapatita-precursor de alúmina.

4.1 Caracterización de los polvos de HA-Precursor de alúmina

4.1.1 Determinación de la relación Ca/P de hidroxiapatita comercial

En el campo del procesamiento de materiales base hidroxiapatita, el análisis de la relación Ca/P es utilizada para determinar la estequiometría del material. 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 [9].

En base a lo anterior, el valor de la relación Ca/P obtenido mediante la técnica de ICP-OES (descrito anteriormente) para el polvo comercial de hidroxiapatita utilizada en este trabajo fue de 1.69, el cual se encuentra ligeramente por encima del valor estequiométrico. La importancia y el efecto de esta desviación en la estequiometría de la hidroxiapatita será discutido con mayor detalle en la sección 4.1.3.

4.1.2 Estructura cristalina de los polvos de partida

En la figura 11 se presenta el difractograma obtenido para la hidroxiapatita comercial utilizada como polvo precursor, en el cual es posible identificar las reflexiones características de una hidroxiapatita bien cristalizada con una estructura hexagonal y cuyo grupo espacial es $(P6_3/m)$. Los picos principales de difracción se presentan a ángulos de 35° de 2θ y corresponden a los planos cristalográficos (002), (211), (112), (300), (202), (310), (222) y (213), respectivamente. La determinación cristalina de los polvos comerciales de partida es importante para identificar con precisión los cambios estructurales o reacciones químicas que se presenten en las diferentes mezclas con pseudoboehemita o precursor de alúmina durante los procesos térmicos de calcinación y sinterización. De la misma manera se presentarán los análisis de los polvos de pseudoboehemita utilizados en el presente trabajo.

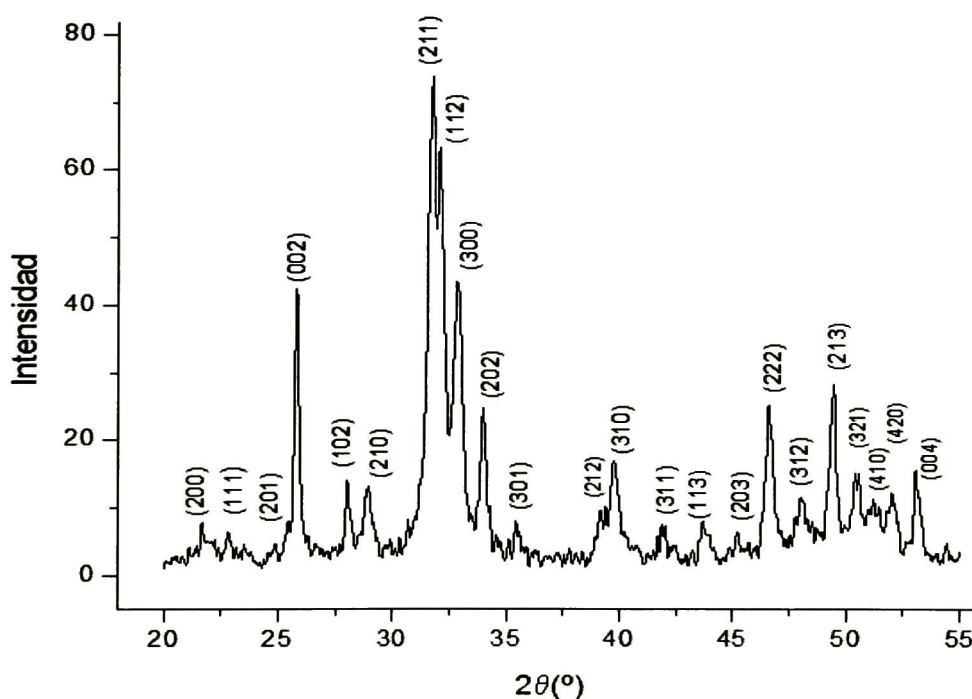


Figura 11. Difractograma correspondiente a la hidroxiapatita comercial utilizada.

En la figura 12 se presenta el difractograma típico de la pseudoboehmita (PB) obtenida a través del proceso UG. Se pueden observar las reflexiones características de la fase boehmita a ángulos de 14° , 17° , 38° y 49° y corresponden a los planos cristalográfico (020), (120), (031) y (051), respectivamente. Sin embargo, los picos son anchos y asimétricos debido a su baja cristalinidad, confirmando su naturaleza pseudocristalina y de donde se deriva el nombre de pseudoboehmita.

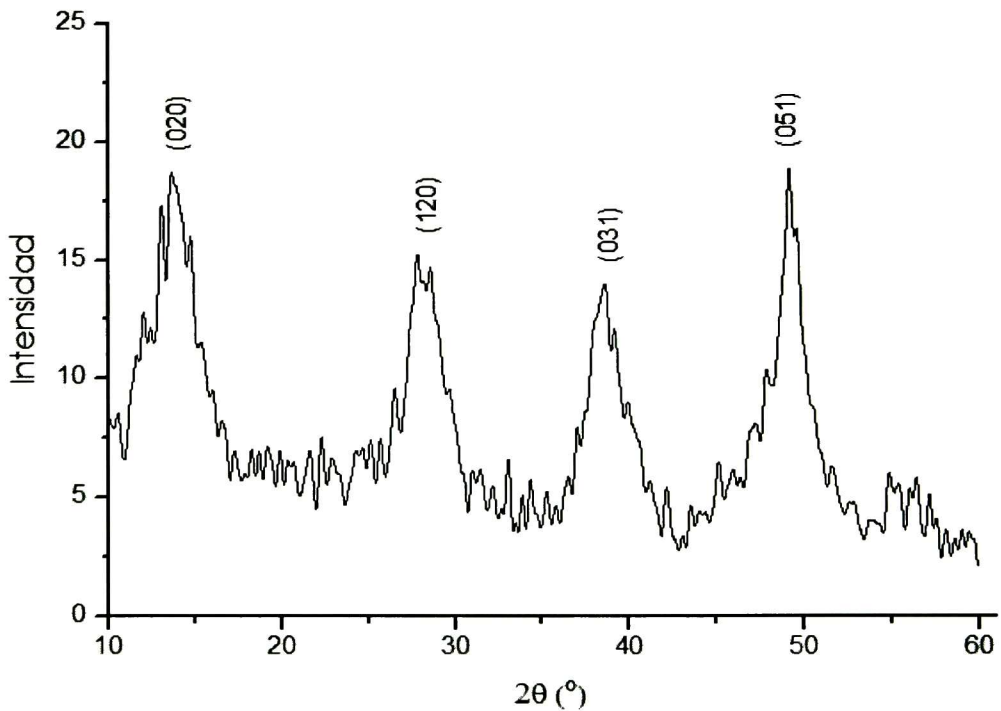


Figura 12. Difractograma de pseudoboehmita obtenida mediante el proceso UG.

4.1.3 Morfología de polvos precursores en las mezclas preparadas de HA- Al_2O_3

En la figura 13 se presentan las micrografías, obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido a 20,000 aumentos de cada una de las composiciones estudiadas de los compuestos hidroxiapatita-precursor de alúmina.

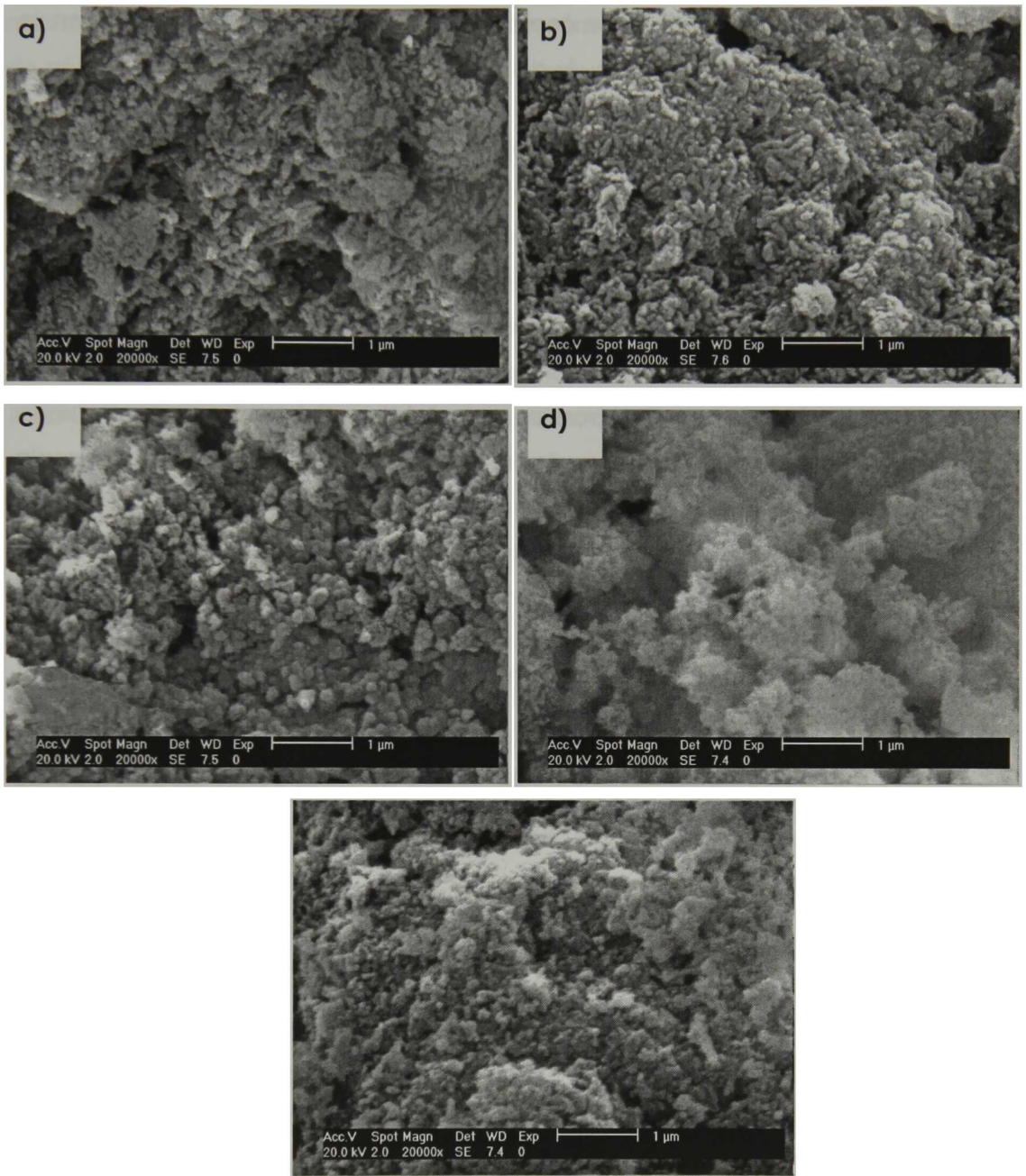


Figura 13. Micrografías de polvos precursores para las diferentes composiciones de precursor de alúmina estudiadas. a) 2.5 %, b) 5 %, c) 10 %, d) 15 % y e) 20 % en peso.

Las características importantes que deben reunir los polvos precursores de cualquier material a ser conformado y sinterizado son: tener morfología esférica, con distribución de tamaños homogénea y lo más finos posibles con la finalidad

de alcanzar un empaquetamiento compacto durante el conformado y por ende lograr una alta densificación después del proceso de sinterización.

De esta manera, a partir de las micrografías es posible observar la presencia de aglomerados irregulares de partículas con un tamaño de varias decenas de micrómetros que a su vez se encuentran constituidos por partículas de tamaño submicrométrico y que presentan una morfología semiesférica. En general, el incremento en la cantidad de pseudoboehmita en los materiales compuestos no altera la morfología final de los polvos obtenidos. Esta es la máxima magnificación que se puede obtener con el microscopio electrónico de barrido con que cuenta la Unidad. Posteriormente se presentarán resultados de análisis por microscopía electrónica de transmisión, pero de muestras sinterizadas para analizar el tipo de materiales compuestos que se forman, posterior a calcinación y la sinterización de las muestras.

4.2 Caracterización de las piezas sinterizadas de HA-Precursor de alúmina

En las muestras sinterizadas, se puso especial atención en las fases obtenidas, mismas que fueron caracterizadas por difracción de rayos X y en las propiedades microestructurales, caracterizadas por microscopía electrónica de barrido para toda la serie de composiciones estudiadas.

4.2.1 Difracción de rayos-X

En este apartado, se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica difracción de rayos-X para todas las composiciones y temperaturas de sinterización estudiadas para los compuestos de hidroxiapatita-precursor de alúmina. Recordemos que, inicialmente, la fase alúmina se pretendió obtener a partir de la transformación térmica de pseudoboehmita. Sin embargo, como quedará claro en la discusión de resultados, es posible que la fase alúmina resultara en estado amorfo (no detectable por DRX) y/o que el proceso de sinterización promoviera la reacción al estado sólido entre las dos fases (hidroxiapatita-pseudoboehmita) dando como resultado la formación de compuestos tales como aluminatos de calcio. Para efectos de identificación de

muestras se conservará la nomenclatura en términos de % en peso de precursor de alúmina.

En la figura 14 se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras correspondientes hidroxiapatita pura (sin agregados de pseudoboehmita) sinterizada a las diferentes temperaturas de trabajo. En general, en las muestras sinterizadas a 1200°C y 1300°C se aprecian todas las reflexiones características a una estructura hexagonal de hidroxiapatita de acuerdo con la tarjeta JCPDS JADE 72-1243. Sin embargo, en las muestras de hidroxiapatita sinterizadas a 1350°C y 1400°C, adicionalmente, fue identificado un pico de difracción en una posición de 37.4° en 2θ, el cual fue indexado como la reflexión correspondiente al plano (002) de CaO (JCPDS JADE 037-1497). Debido a la baja intensidad que presenta este pico de difracción es posible afirmar que la fase de CaO se encuentra en pequeñas cantidades. Entonces, la descomposición térmica de la hidroxiapatita está dando lugar a la formación de CaO, fenómeno que ha sido previamente reportado por diversos autores y generalmente es atribuida a una desviación de la relación Ca/P en los polvos precursores utilizados [18-20]. Esta relación es ligeramente mayor a la relación estequiométrica [18-20], y la descomposición ocurre de acuerdo a la siguiente reacción:



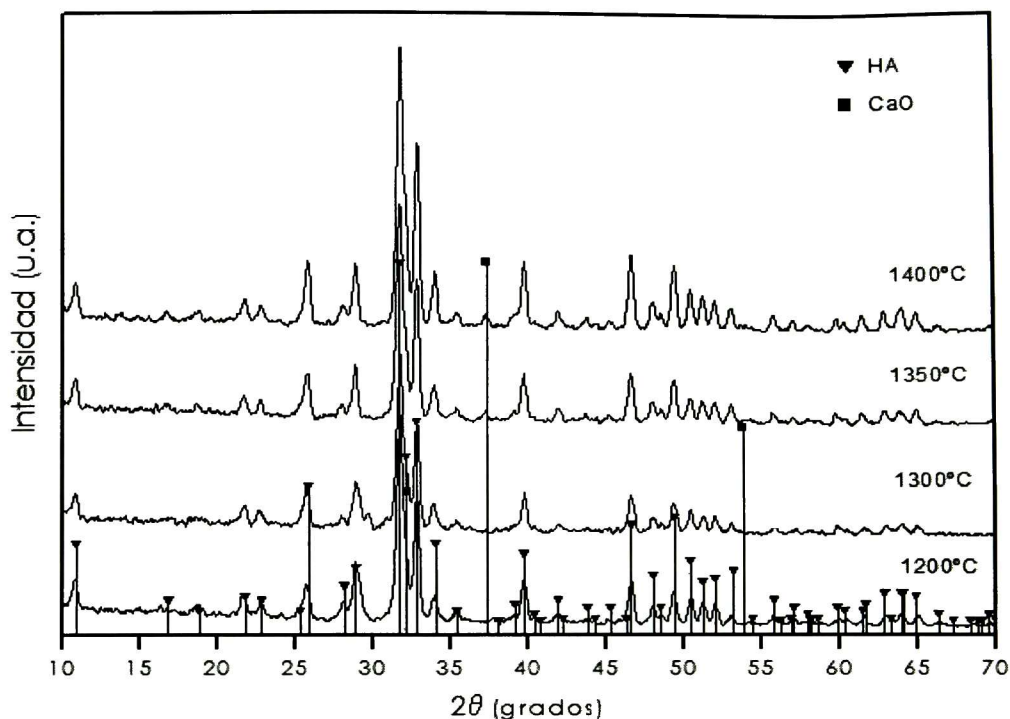


Figura 14. Difractogramas de las muestras sinterizadas de hidroxiapatita sin adiciones de pseudoboehemita.

En la figura 15 se muestran los difractogramas de las muestras de hidroxiapatita con 2.5% en peso de Al_2O_3 como aditivo. En éstos, es posible identificar nuevamente todos los picos de difracción correspondientes a la fase hexagonal de la hidroxiapatita en la prácticamente todas las muestras analizadas. En este grupo de difractogramas, se aprecia la reflexión característica de la fase cúbica de CaO, en una posición de 37.4° producto de la descomposición térmica de la hidroxiapatita a elevadas temperaturas, como fue mencionado anteriormente, ya que su formación es más evidente en las muestras sinterizadas a mayores temperaturas (1350°C y 1400°C).

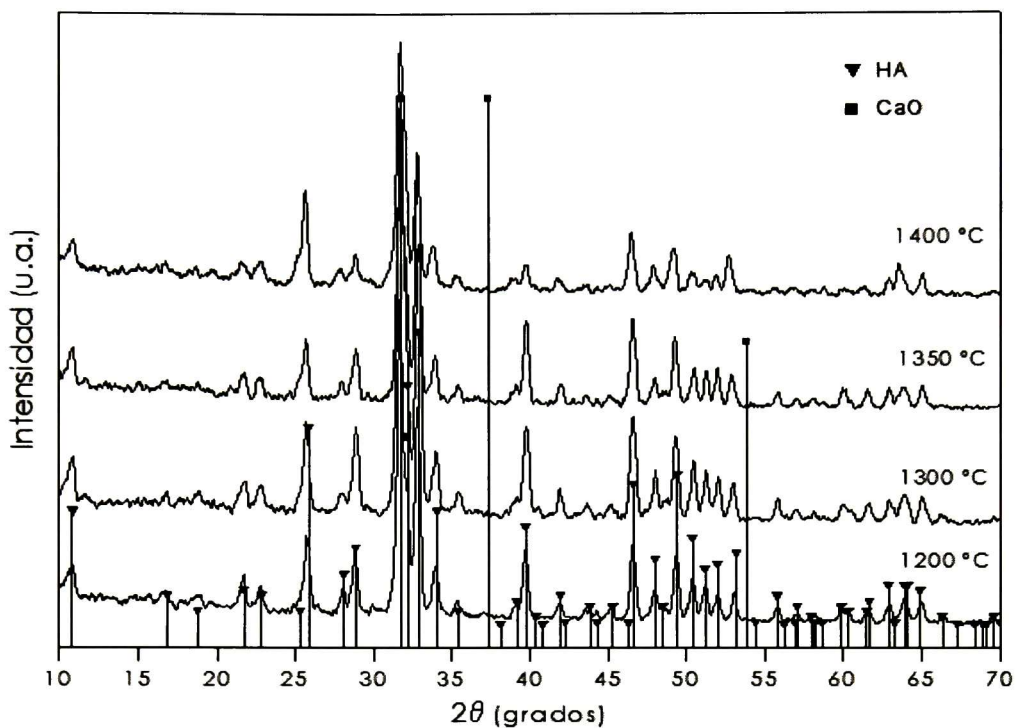


Figura 15. Difractogramas de las muestras sinterizadas de hidroxiapatita-2.5% precursor de Al_2O_3 .

Por otro lado, los picos característicos de alúmina, pseudoboehemita y/o alguna otra fase de transición de la alúmina, no fue posible identificarlos debido a la bajas adiciones pseudoboehemita en esta serie de muestras.

Los difractogramas obtenidos para las compósitos de hidroxiapatita-5% precursor de Al_2O_3 son presentados en la figura 16. Con esta composición se presenta la formación de la fase $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (fosfato tricálcico alfa), misma que se observa en difractogramas a través de la tarjeta JCPDS JADE 09-0348. También se conserva un buen porcentaje de la fase de hidroxiapatita, siendo más notoria su presencia en temperaturas de sinterización mayores a los 1300°C debido al incremento en la intensidad de sus picos principales de difracción. En la figura 17 se presenta una comparación entre los difractogramas obtenidos para las muestras de hidroxiapatita-5% precursor de Al_2O_3 sinterizadas a 1200°C y 1400°C , mostrando la tendencia de la formación de fosfato tricálcico a mayores temperaturas.

De acuerdo a lo anterior, se propone que la descomposición de hidroxiapatita que da lugar a la formación de fosfato tricálcico alfa en los compósitos conteniendo 5% de precursor de alúmina ocurre de acuerdo a la siguiente reacción:

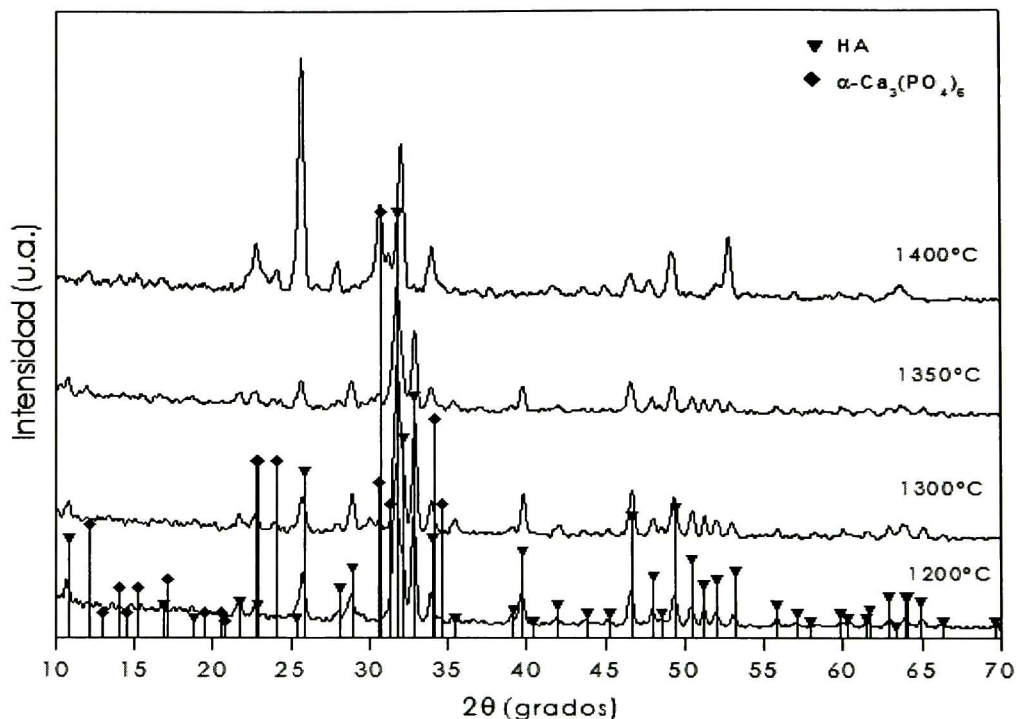
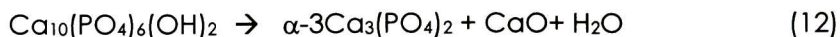


Figura 16. Difractogramas de las muestras sinterizadas de hidroxiapatita-5% precursor de Al₂O₃.

En la literatura existen una gran cantidad de autores que han atribuido la descomposición térmica de hidroxiapatita en fosfatos de calcio como resultado de la desviación en la relación Ca/P de los polvos iniciales de la estequiometría (valores menores a 1.67) [9,19,21-26]. Sin embargo, en este trabajo y como fue mencionado anteriormente, la relación Ca/P de los polvos precursores usados se encuentra por arriba del estequiométrico promoviendo la descomposición térmica de la hidroxiapatita en CaO.

Recientemente, Viswanath y N. Ravishankar propusieron que la descomposición de hidroxiapatita en fosfato tricálcico ocurre debido a un proceso activado térmicamente de difusión al estado sólido, del calcio contenido en la hidroxiapatita hacia la fase alúmina durante el proceso de sinterización [26]. Este proceso de difusión conduce a la deficiencia de calcio en la hidroxiapatita, y por lo tanto, también a la formación de $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ cuando la relación Ca/P disminuye hasta valores menores al estequiométrico, ya que la hidroxiapatita con una gran deficiencia en calcio se descompone a bajas temperaturas [9].

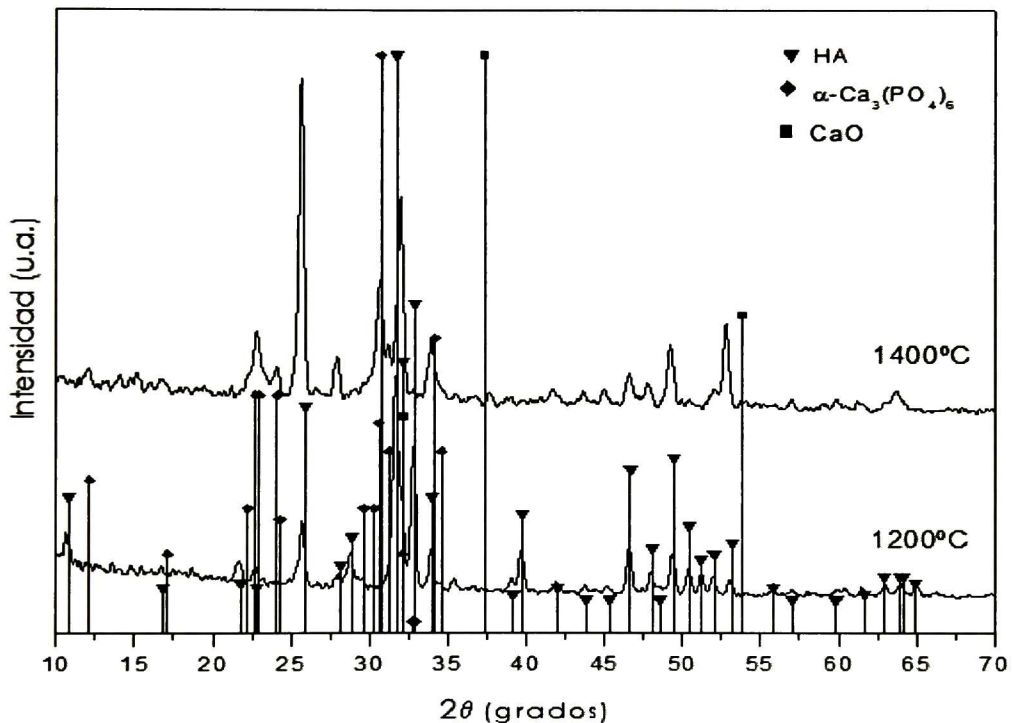


Figura 17. Difractogramas de las muestras sinterizadas de hidroxiapatita-5% precursor de Al_2O_3 mostrando en detalle las fases identificadas.

En la figura 18 se presentan los difractogramas para la serie de compósitos de hidroxiapatita-10% precursor de Al_2O_3 . Para el caso de esta serie de muestras, se sigue conservando un buen porcentaje de la fase de hidroxiapatita, sobre todo en la muestra sinterizada a 1200°C, donde la hidroxiapatita es la fase mayoritaria. Sin embargo, a medida que se incrementó la temperatura de sinterización la intensidad de los picos de difracción correspondientes a la fase de hidroxiapatita

disminuyeron considerablemente debido a su descomposición térmica en CaO y $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, como fue discutido anteriormente. Adicionalmente, fue posible indexar la fase correspondiente a una espinela de aluminato de calcio (CaAl_2O_4), mediante la tarjeta de difracción JCPDS JADE 23-1036.

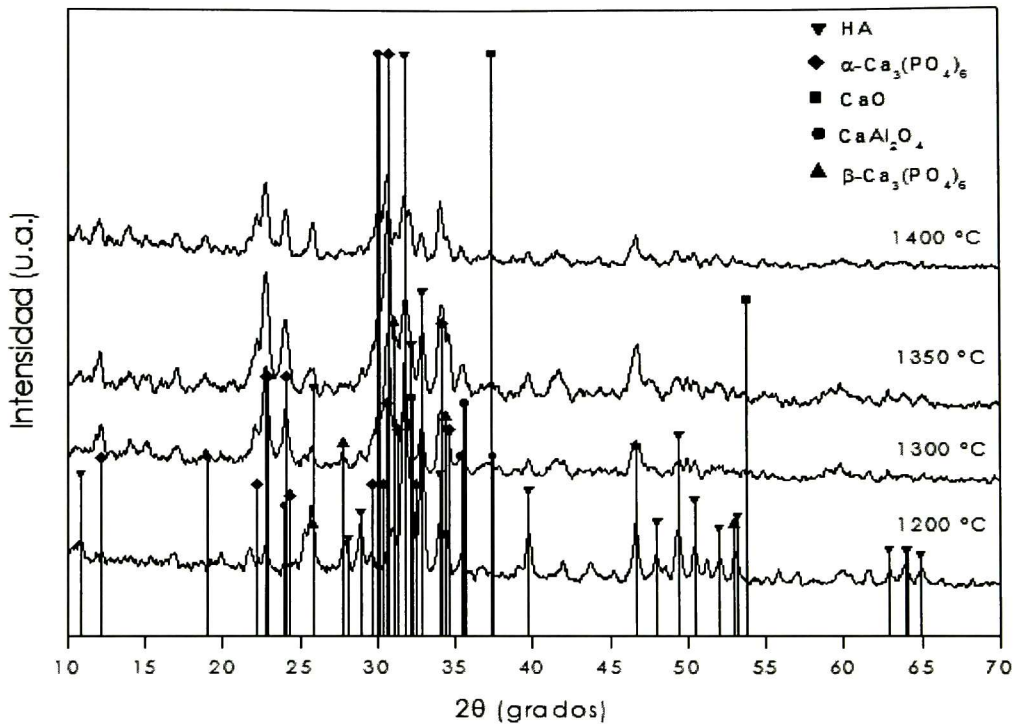
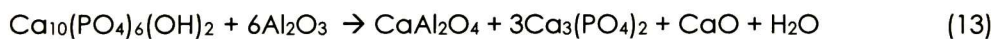


Figura 18. Difractogramas de las muestras de hidroxiapatita-10% precursor de Al_2O_3 sinterizadas.

De esta manera, en la figura 19 se presenta una sección de los difractogramas correspondientes a las muestras de hidroxiapatita conteniendo 10% de Al_2O_3 sinterizadas a 1200°C y 1400°C mostrando con mayor detalle la tendencia de la formación de fases. Revisando el difractograma para la muestra sinterizada a 1200°C se puede observar que la fase de fosfato tricálcico en cristalizar mayoritariamente es el $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (JCPDS JADE 32-1076) mientras que a mayores temperaturas de sinterización la fase de fosfato predominante es el $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Lo anterior puede ser explicado considerando el diagrama de fases mostrado en la figura 1 donde es posible observar que a temperaturas menores o cercanas a los 1200°C se forma la fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Entonces, basándonos en esto y en que el

proceso de difusión de calcio se ve favorecido por el mayor contenido de precursor de alúmina, es posible inferir que la descomposición de hidroxiapatita en la muestra sinterizada a 1200°C ocurre en esta zona sin alcanzar la cristalización de la fase de $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Por otro lado, a partir de la figura 19 también es posible observar con mayor claridad la formación de la fase correspondiente a un aluminato de calcio (CaAl_2O_4) a mayores temperaturas de sinterización. La explicación que algunos autores han dado para la formación de esta nueva fase ha sido mediante la reacción al estado sólido del CaO producido a partir de la descomposición térmica de la hidroxiapatita con la fase precursor de alúmina dando lugar a fases de aluminatos de calcio [18,19]. Sin embargo, como fue discutido en el trabajo realizado por Viswanath y N. Ravishankar, la formación de la fase de aluminato de calcio es producto de la difusión de calcio de la hidroxiapatita hacia la alúmina, dando lugar también a la descomposición de la hidroxiapatita en fosfato tricálcico [26]. Entonces, la reacción que describe la descomposición térmica de hidroxiapatita debido a la reacción con precursor de alúmina es la siguiente, recordando que la fase de fosfato tricálcico corresponde a una mezcla de $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dependiendo de la temperatura de sinterización:



En la figura 20 se presenta un esquema mostrando el mecanismo por el cual ocurre la descomposición de hidroxiapatita en fosfato tricálcico debido a la difusión de calcio hacia la fase de alúmina y dando lugar a la formación de aluminato de calcio.

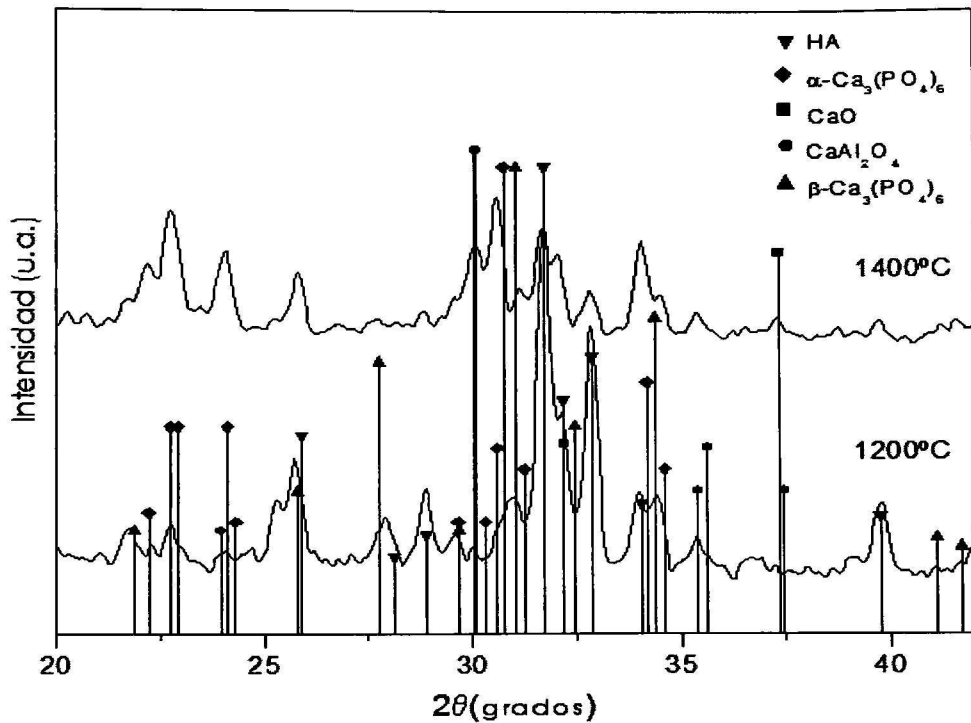


Figura 19. Difractogramas de las muestras sinterizadas de hidroxiapatita-10% precursor de Al_2O_3 mostrando en detalle las fases identificadas.

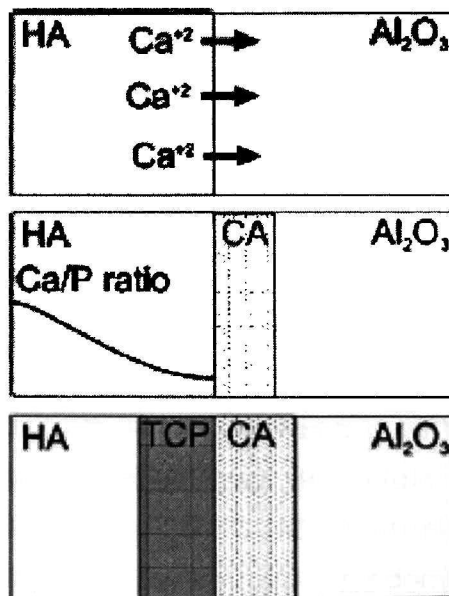


Figura 20. Diagrama mostrando la reacción entre hidroxiapatita y alúmina a través de la difusión de calcio para dar lugar a la descomposición de HA [26]. TCP = Fosfato tri-cálcico y CA = Aluminatos de calcio.

En la figura 21 se muestran los difractogramas obtenidos para la serie de muestras sinterizadas de hidroxiapatita-15% precursor de Al_2O_3 . De manera similar a lo observado en los compuestos con 10 % de precursor de alúmina, en esta serie de difractogramas es posible observar la descomposición térmica de la hidroxiapatita a bajas temperaturas en $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y a mayores temperaturas de sinterización se aprecia la formación de la fase de $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Sin embargo, cabe destacar una tendencia bastante interesante, marcada por la presencia de una fase de aluminato de calcio, la cual fue indexada como CaAl_4O_7 (JCPDS JADE 46-1475) y se forma incluso desde 1200°C , como se muestra en la figura 22.

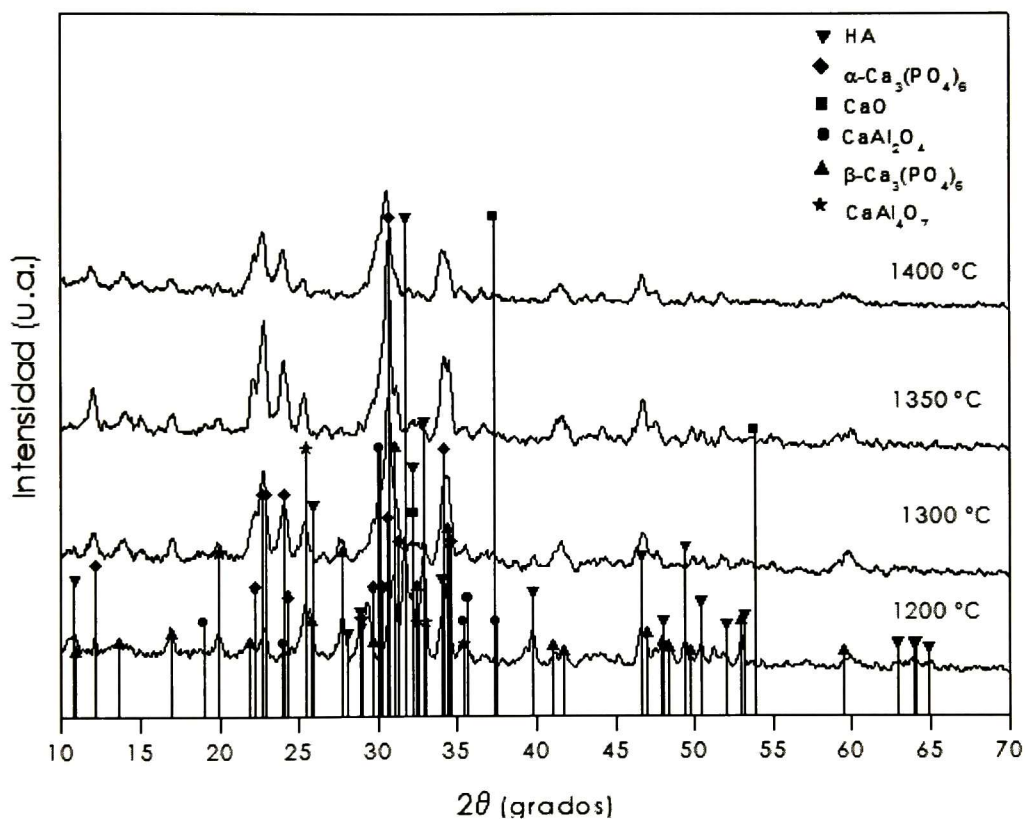


Figura 21. Difractogramas de las muestras de hidroxiapatita-15% precursor de Al_2O_3 sinterizadas.

Ahora bien, analizando el difractograma para la muestra sinterizada a 1400°C a partir de la figura 22, es posible observar que la reflexión de difracción principal correspondiente a esta fase de CaAl_4O_7 disminuyó considerablemente en intensidad y por el contrario el pico principal de la fase de CaAl_2O_4 es más

evidente, pero sin alcanzar a ser identificada claramente debido a un traslape de su reflexión principal con el pico de la fase $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Como fue discutido anteriormente, los mayores contenidos de Al_2O_3 aceleran el proceso de difusión de calcio, favoreciendo la descomposición de hidroxiapatita en fosfatos de calcio a menores temperaturas. Entonces, retomando esta consideración para el caso de esta serie de muestras, los mayores contenidos de precursor de Al_2O_3 favorecen aún más la temprana difusión de calcio a bajas temperaturas promoviendo la formación de la fase de aluminato de calcio pero dando lugar a una fase más rica en aluminio (CaAl_4O_7).

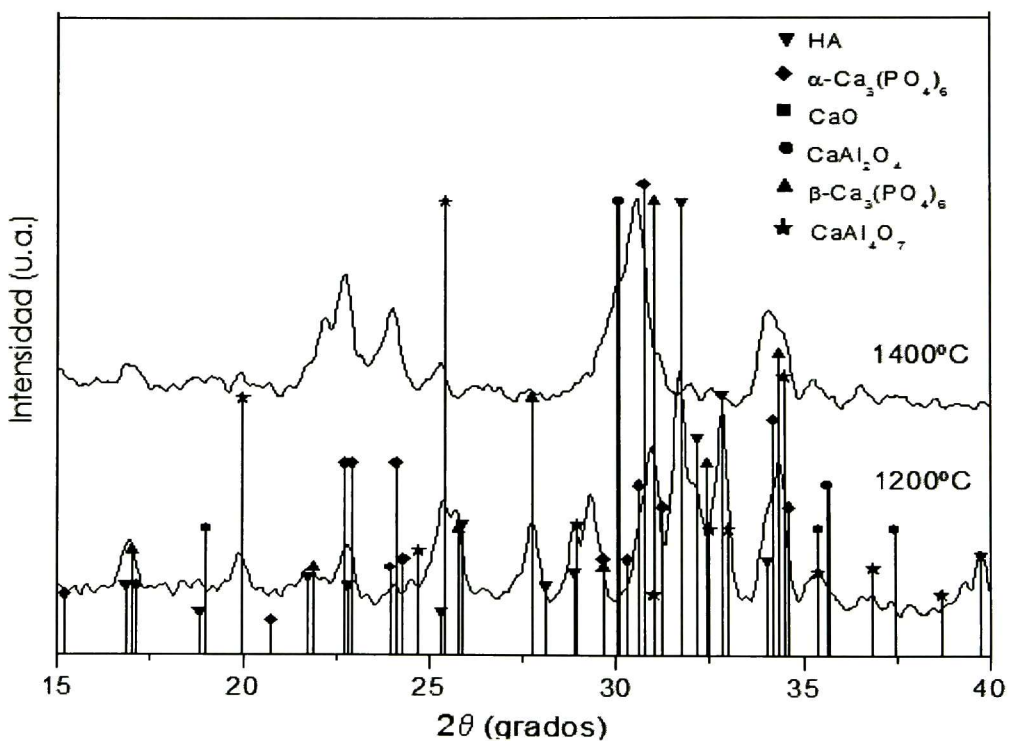


Figura 22. Difractogramas de las muestras sinterizadas de hidroxiapatita-15% precursor de Al_2O_3 mostrando en detalle las fases identificadas.

En la figura 23 se presentan los difractogramas obtenidos para la serie de muestras sinterizadas de hidroxiapatita-20% precursor de Al_2O_3 . Nuevamente, es posible observar que la evolución de fases durante la sinterización a diferentes temperaturas de los compósitos ocurrió de manera similar que para una

composición de precursor de alúmina del 15%, donde la descomposición térmica de la hidroxiapatita a bajas temperaturas ocurre en $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y a mayores temperaturas se forma la fase $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, con la consecuente formación de aluminatos de calcio (ver figura 24). Un hecho que se debe destacar, es que la descomposición de hidroxiapatita en fosfatos de calcio para esta composición de precursor de alúmina sucede todavía más drásticamente, lo cual puede ser observado en la figura 23, donde la reflexiones correspondientes a la fase de hidroxiapatita son prácticamente imperceptibles, incluso desde su sinterización a 1200°C .

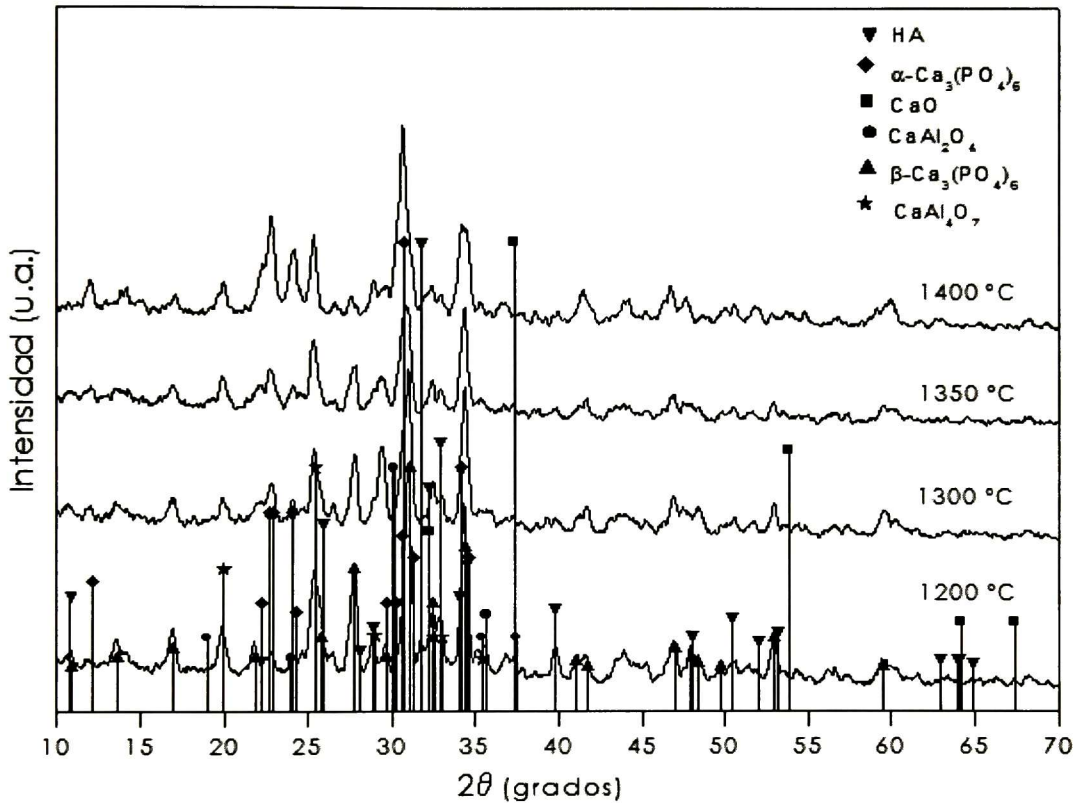


Figura 23. Difractogramas de las muestras de hidroxiapatita-20% precursor de Al_2O_3 sinterizadas.

En esta serie de muestras, también es posible observar la formación de la fase CaAl_4O_7 a bajas temperaturas (1200°C), debido a la rápida difusión de calcio hacia la alúmina, y para esta composición sus reflexiones de difracción características se mantienen a mayores temperaturas, contrariamente a lo

observado en las muestras conteniendo 15% de precursor de alúmina, donde sus picos principales se vieron disminuidos y los correspondientes a la fase de CaAl_2O_4 fueron identificados con mayor claridad. Estos resultados nos indican que el incremento de precursor de alúmina hasta un 20% favorece aún más la rápida descomposición de hidroxiapatita en fosfatos de calcio dando lugar también a la rápida formación de aluminatos de calcio a menores temperaturas pero más ricos en aluminio, como se muestra en la siguiente reacción:

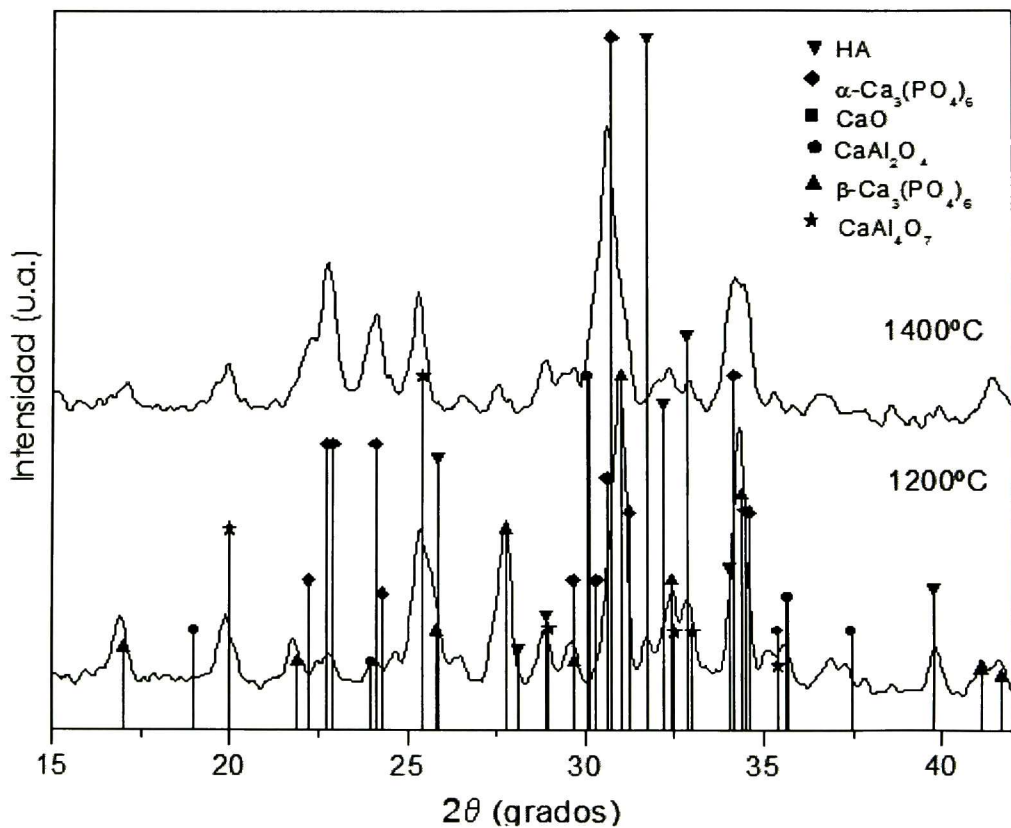
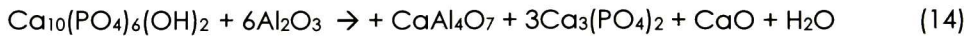


Figura 24. Difractogramas de las muestras sinterizadas de hidroxiapatita-20% precursor de Al_2O_3 mostrando en detalle las fases identificadas.

La siguiente tabla muestra a manera de resumen las fases presentes en cada una de las muestras estudiadas de los compuestos hidroxiapatita-alúmina a las diferentes temperaturas de sinterización.

Tabla 8. Resumen de fases presentes en los materiales sinterizados de hidroxiapatita-ggg. HA = hidroxiapatita, (α , β) TCP = fosfato tricálcico, CA = monoaluminato de calcio, CA₂ = dialuminato de calcio

	HA	CaO	α -TCP	β -TCP	CA	CA ₂
0% - 1200°C	X					
0% - 1300°C	X					
0% - 1350°C	X	X				
0% - 1400°C	X	X				
2.5% - 1200°C	X					
2.5% - 1300°C	X					
2.5% - 1350°C	X	X				
2.5% - 1400°C	X	X				
5% - 1200°C	X					
5% - 1300°C	X					
5% - 1350°C	X		X			
5% - 1400°C	X		X			
10% - 1200°C	X			X		
10% - 1300°C	X		X		X	
10% - 1350°C	X		X		X	
10% - 1400°C	X		X		X	
15% - 1200°C				X		X
15% - 1300°C			X		X	X
15% - 1350°C			X		X	X
15% - 1400°C			X		X	X
20% - 1200°C				X		X
20% - 1300°C			X			X
20% - 1350°C			X		X	X
20% - 1400°C			X		X	X

En base a los resultados obtenidos a través de difracción de rayos-X, se llevó a cabo la identificación de las composiciones de las fases obtenidas en los compuestos estudiados HA-Alúmina, con la finalidad de mostrar dentro del diagrama de fases ternario CaO-Al₂O₃-P₂O₅ las regiones típicas donde se ubicarían dichas composiciones. En la figura 25, se muestra en la región sombreada donde fueron localizados toda la serie de composiciones obtenidas de los resultados de sinterización a diferentes temperaturas de los materiales compuestos HA-Alúmina.

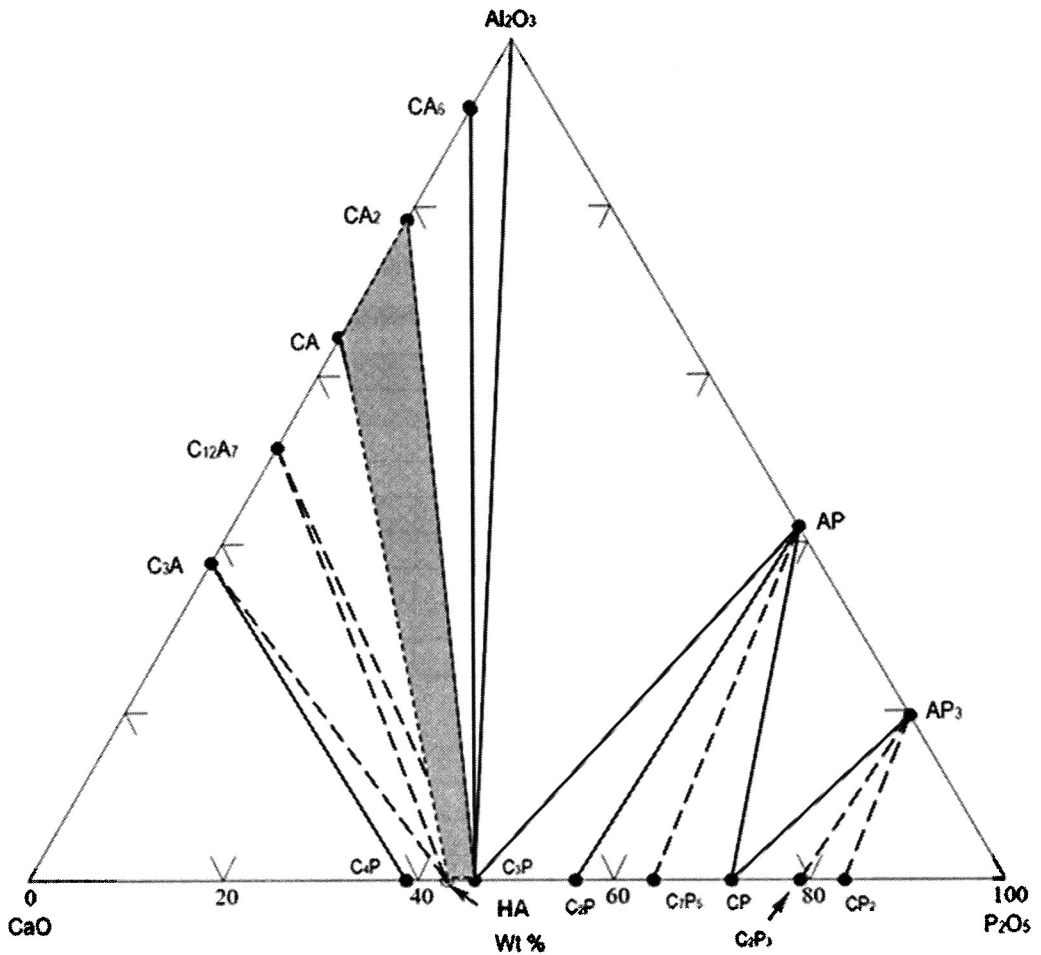


Figura 25. Diagrama ternario CaO-Al₂O₃-P₂O₅. Ap = hidroxiapatita, (α , β) C₃P = fosfato tricálcico, CA = monoaluminato de calcio, CA₂ = dialuminato de calcio

Como ya fue mencionado anteriormente la descomposición térmica de la hidroxiapatita condujo a la formación de fosfatos y aluminatos de calcio, en función del valor de la relación Ca/P. Por lo anterior, la región señalada en la figura contiene únicamente las fases identificadas en este trabajo: HA = hidroxiapatita, C₃P = fosfato tricálcico (α , β), CA = monoaluminato de calcio, CA₂ = dialuminato de calcio.

En el caso de la serie de muestras de hidroxiapatita pura, así como las que contienen 2.5% y 5% precursor de Al₂O₃, es posible ubicarlas dentro del diagrama

sobre la línea $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, debido a que no se logró identificar alguna fase que contuviera aluminio (Figura 26). Como se mencionó en el capítulo de antecedentes, la HA la evolución térmica de la HA pura puede ser seguida a través del diagrama binario de fases $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, en donde la HA se descompone a β -TCP por arriba de los 900°C y transforma cerca de los 1100°C a α -TCP. Finalmente, a temperaturas mayores a 1300°C , se presenta la formación C_4P producto de la reacción entre el CaO y el TCP [9].

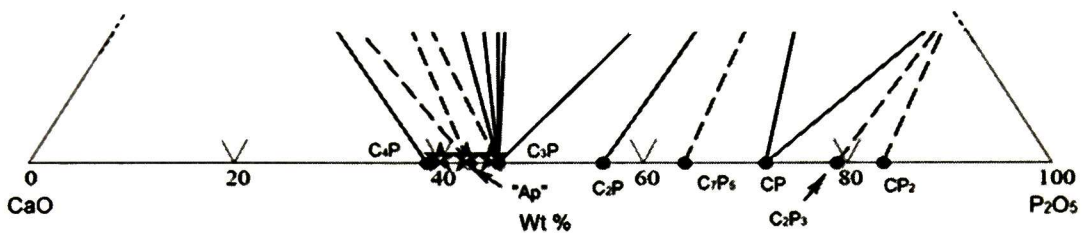


Figura 26. Localización de la serie de muestras de HA pura en el diagrama ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

En la figura 27, se presenta la región donde se localiza la serie de muestras correspondientes a 10% de Al_2O_3 posterior a la reacción química que se presenta de los procesos de sinterización a diferentes temperaturas. Las composiciones aproximadas se marcan con una estrella. A temperaturas superiores a 1300°C se pueden identificar la fase de hidroxiapatita, la fase del monoaluminato de aluminio así como la fase de fosfato tricálcico, la cual se encuentra en mayor proporción a las dos anteriores.

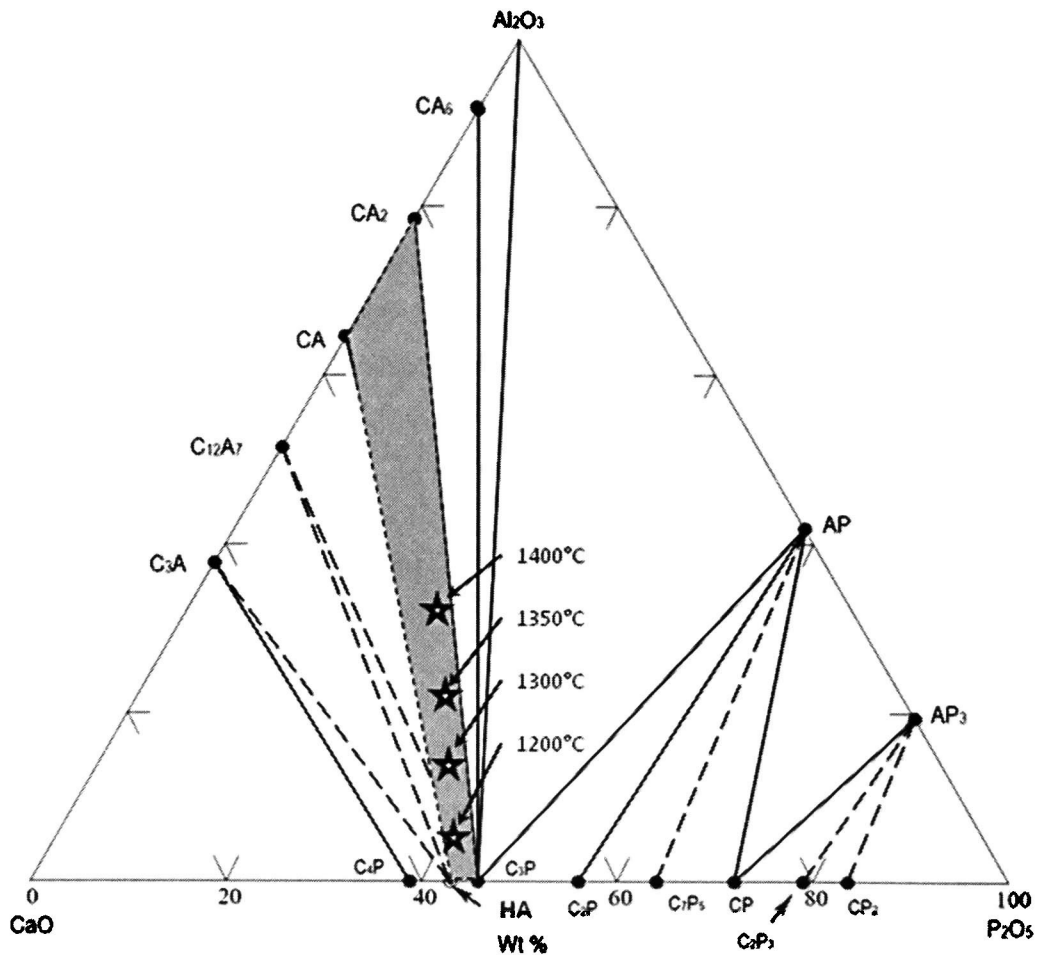


Figura 27. Diagrama ternario CaO-Al₂O₃-P₂O₅ que muestra el rango de composición de la serie de muestras con agregados del 10% precursor de Al₂O₃ sinterizadas a diferentes temperaturas

Las zonas de composiciones para los compósitos reforzados con 15% (●) y 20% (▼) de Al₂O₃ se muestran en la figura 28. Los símbolos muestran aproximadamente el rango de composición en que se localizan las muestras reforzadas con el 15% precursor de Al₂O₃, posterior a la sinterización a diferentes temperaturas. Al igual que en los compósitos reforzados con un 10% precursor de Al₂O₃, la fase mayoritaria es el fosfato tricálcico con pequeñas trazas de HA. Como anteriormente se había mencionado, el aumento en el contenido de precursor de alúmina, dio origen a la aparición de aluminatos calcio ricos en aluminio, en este caso el dialuminato de calcio.

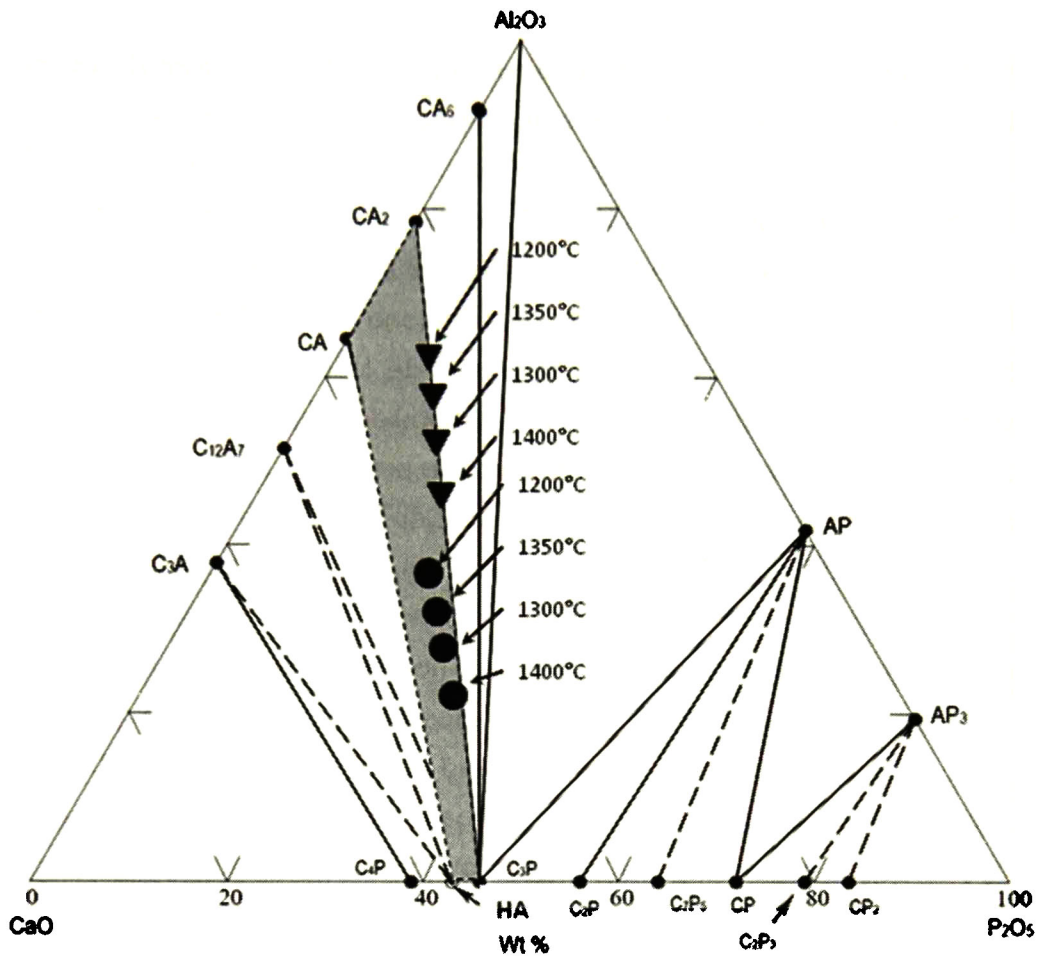


Figura 28. Diagrama ternario CaO-Al₂O₃-P₂O₅ que muestra el rango de composición de la serie de muestras con agregados del 15% precursor de Al₂O₃ (●) y 20% precursor de Al₂O₃ (▼) sinterizadas a diferentes temperaturas

En las zona de composiciones para los compósitos reforzados con 20% (▼), se encuentran la serie de muestras con agregados del 20% en precursor de alúmina. En dichos compósitos al igual que los correspondientes a 10% y 15% de precursor de alúmina, la fase del fosfato tricálcico se presenta con mayor intensidad esto debido a la descomposición total de la hidroxiapatita en aluminatos y fosfatos de calcio.

Haciendo una comparación entre los trabajos encontrados en la literatura respecto al procesamiento de compuestos hidroxiapatita-precursor de alúmina, se observa un comportamiento diferente respecto a la evolución estructural en función de la temperatura. En general, los trabajos publicados reportan la descomposición de hidroxiapatita en α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y aluminatos de calcio [18-26]. Si embargo, como fue discutido anteriormente en este trabajo, también fue demostrado que la hidroxiapatita descompone en β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a bajas temperaturas de sinterización como resultado de la rápida difusión de calcio hacia la fase de alúmina, lo cual puede ser atribuido al método de mezclado in situ de las dos fases y al hecho de contar con la presencia de fases de transición de alúmina durante el proceso de sinterización, las cuales pueden ser más reactivas con la hidroxiapatita que la fase α - Al_2O_3 , y que probablemente en ningún momento de la sinterización llegó a cristalizar (no se logró identificar en los difractogramas presentados anteriormente). El hecho de que la hidroxiapatita sea más reactiva con la pseudoboehmita y/o sus fases de transición se ve claramente reflejado en los difractogramas obtenidos para las muestras con un contenido de precursor de alúmina mayor al 15% y a temperaturas de sinterización mayores a los 1300°C, donde casi se ha transformado totalmente a fosfatos y aluminatos de calcio, hecho que no se presenta en otros estudios para la misma composición y temperaturas de sinterización iguales o mayores [21-25].

El hecho de contar con la presencia de las dos fases de fosfatos de calcio es interesante, ya que estas dos fases están caracterizadas por tener diferentes velocidades de disolución cuando son expuestas en fluidos fisiológicos, siendo menos soluble la fase β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [27]. Ahora bien, basándonos en estas propiedades de disolución de la hidroxiapatita y las fases de fosfatos de calcio, es de esperarse que a medida que pasa el tiempo las fases de fosfato de calcio sean disueltas o reabsorbidas, conduciendo a la aparición de poros en el material, lo cual puede ayudar a mejorar la regeneración de hueso nuevo cuando el material es implantado. Esto es, la mezcla de las dos fases de hidroxiapatita y fosfatos de calcio funcionan como semillas para el crecimiento

hueso nuevo, actuando como fuentes de calcio y fósforo necesarios la formación de hueso [28,29].

Por otro lado, el efecto de la presencia de esta compleja mezcla de fases en las propiedades mecánicas de los materiales sinterizados será discutido posteriormente. Cabe mencionar la importancia de llevar a cabo una cuantificación a través de refinamiento por Rietveld de estas fases, dada la complejidad de las mismas. Sin embargo, este análisis será considerado para estudios posteriores, en el marco de objetivos de otro trabajo de tesis.

4.2.2. Microscopia electrónica de barrido

Como se mencionó anteriormente, un aspecto importante que determina la calidad de los compósitos de HA-Alúmina preparados en el presente trabajo es la microestructura. En esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir de las observaciones realizadas mediante microscopia electrónica de barrido. Las microestructuras reveladas se muestran en las figuras 29 a la 34 para las series de muestras de los compósitos HA-Alúmina sinterizadas a diferentes temperaturas.

En la figura 29 y 30 se presentan las micrografías de superficies de fractura obtenidas a dos diferentes magnificaciones (1000 y 3500 aumentos) para el grupo de muestras de HA-Alúmina sinterizadas a 1200°C. Analizando primeramente las micrografías mostradas en la figura 29, correspondientes a las muestras de hidroxiapatita pura, las muestras HA 2.5% precursor de Al_2O_3 y las muestras HA 5% precursor de Al_2O_3 , es posible observar que no se presentan poros sus microestructuras entre los granos que conforman el cerámico por lo que se puede afirmar que presentan un alto grado de densificación como resultado del proceso de sinterización. Sin embargo, a medida que se incrementa el contenido de precursor de alúmina en las muestras (Figura 30), se aprecia un fuerte incremento en la porosidad, indicando que la sinterización a una temperatura de 1200°C no fue suficiente para alcanzar un considerable grado de densificación.

Este efecto es aún más notorio en los compósitos con un contenido de precursor de alúmina mayor al 5%, donde es posible observar microestructuras altamente porosas, incluso a bajas magnificaciones (como se aprecia en la figura 30). Entonces, las micrografías tomadas a mayores magnificaciones, revelan con más detalle la pobre sinterización lograda en esta serie de muestras a una temperatura de 1200°C. Esta disminución en la densificación alcanzada con altos contenidos de precursor de alúmina, puede ser atribuida a las diferentes temperaturas de sinterización de ambas fases, es decir, la fase alúmina puede actuar como una barrera térmica para sinterización de la fase hidroxiapatita. Esto, debido a que la alúmina tiene un punto de fusión de aproximadamente 2100°C, el cual es mayor al de la hidroxiapatita (1650°C), por lo que se esperaría que su sinterización ocurriera a mayores temperaturas.

Otro efecto que es importante de resaltar es que la alúmina tiene el efecto de inhibición del tamaño de grano. Si se comparan los tamaños de grano promedio de las muestras de HA sin dopar, con respecto a los que se obtienen de las muestras dopadas con 20%, el tamaño promedio obtenido en ambos casos es de 4 y 1.5 micrómetros respectivamente.

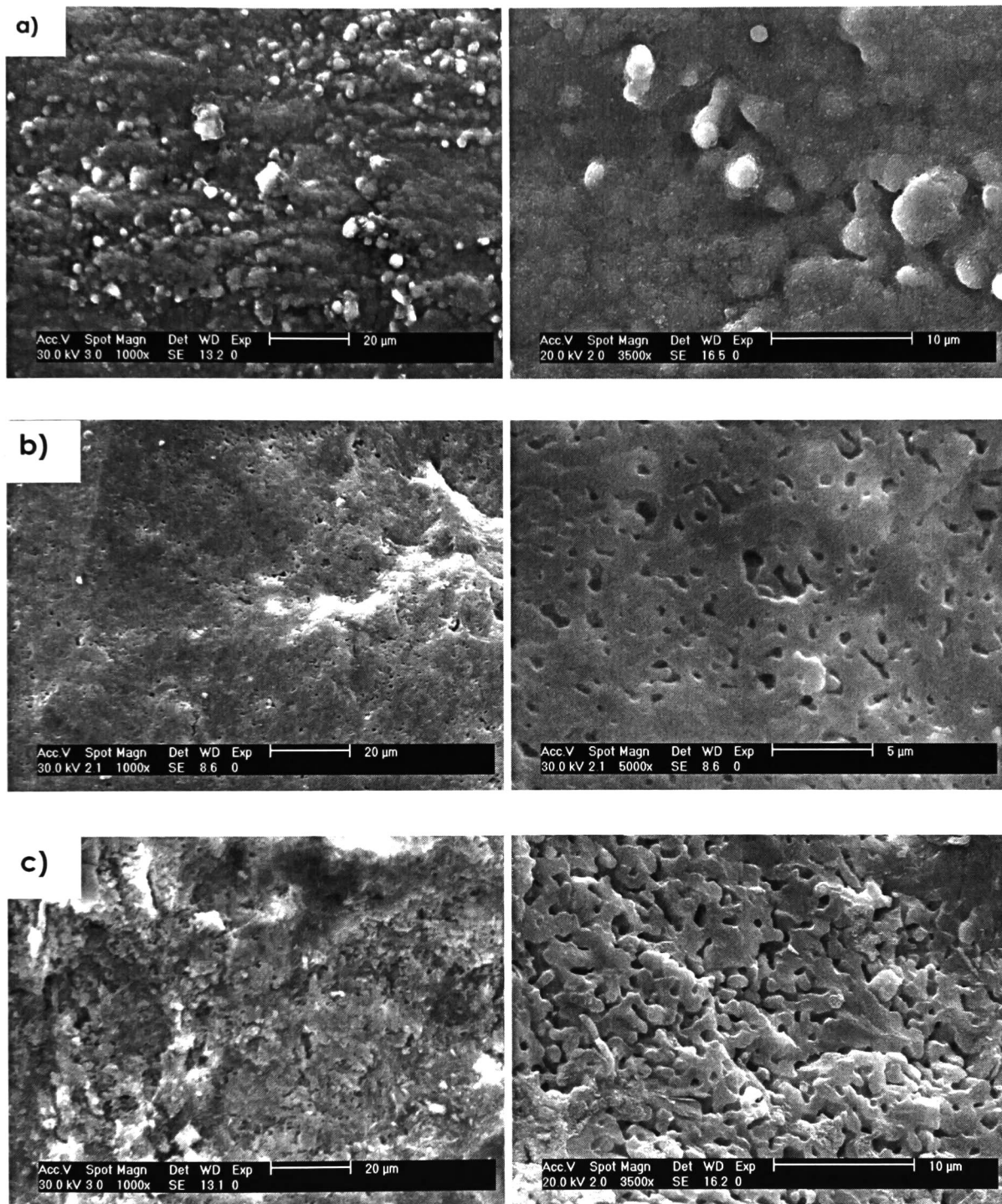


Figura 29. Micrografías obtenidas por MEB para las muestras sinterizadas a 1200 °C. a) HA, b) HA2.5% precursor de Al_2O_3 y c) HA5% precursor de Al_2O_3 .

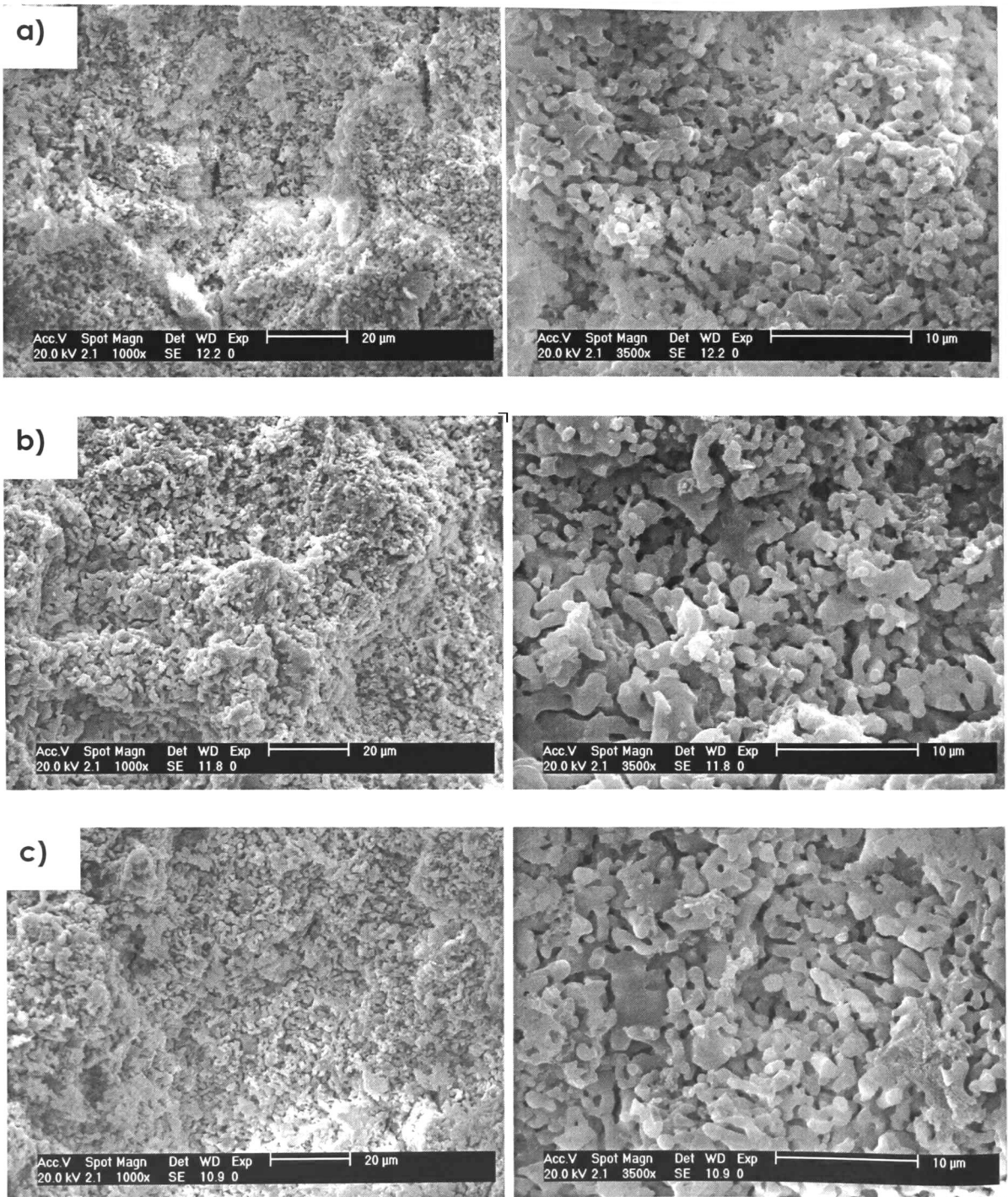


Figura 30. Micrografías obtenidas mediante MEB para las muestras sinterizadas a 1200 °C. a) HA10% precursor de Al₂O₃.HA, b) HA15% precursor de Al₂O₃ y c) HA20% precursor de Al₂O₃.

En la figura 31 y 32 se presentan las micrográficas de las superficies de fractura obtenidas para el grupo de muestras de HA-Alúmina sinterizadas a 1300°C. Para fines de comparación, todas las micrográficas incluidas en este capítulo se obtuvieron con las mismas magnificaciones de 1000 y 3500 aumentos. Para el caso de las muestras de hidroxiapatita pura y con un contenido de refuerzo de 2.5% y 5% de precursor de alúmina (figura 31), se aprecia que la microestructura lograda a esta temperatura de sinterización es bastante densa, inclusive en mayor grado que cuando las muestras fueron sinterizadas a 1200°C, lo cual puede notarse claramente en las muestras que contienen precursor de alúmina, donde es clara la disminución en la cantidad de huecos o poros entre los cuellos formados durante el proceso de sinterización. Este hecho, se verá reflejado en un mayor porcentaje de densificación de los materiales sinterizados a 1300°C, como será discutido en secciones posteriores. Sin embargo, en las microestructuras obtenidas con adiciones de precursor de alúmina mayores al 5% (figura 32), todavía es posible observar un alto grado de porosidad o huecos entre los cuellos de sinterización, siendo más notorio este efecto en las muestras con un contenido de 15% y 20% de precursor de alúmina. El fenómeno de inhibición del crecimiento de grano con las adiciones de precursor de alúmina se manifiesta nuevamente con este grupo de resultados.

Al igual que para las muestras sinterizadas a 1200°C, el hecho de generar una microestructura mas "porosa" se puede atribuir a la diferencia en los puntos de fusión de ambos materiales y adicionalmente se puede suponer que al favorecerse la descomposición de hidroxiapatita por los altos contenidos de precursor de alúmina se inhibe en cierto grado la sinterización de los materiales debido a la generación de porosidad durante la evolución de agua durante las reacciones que tiene lugar [21-24].

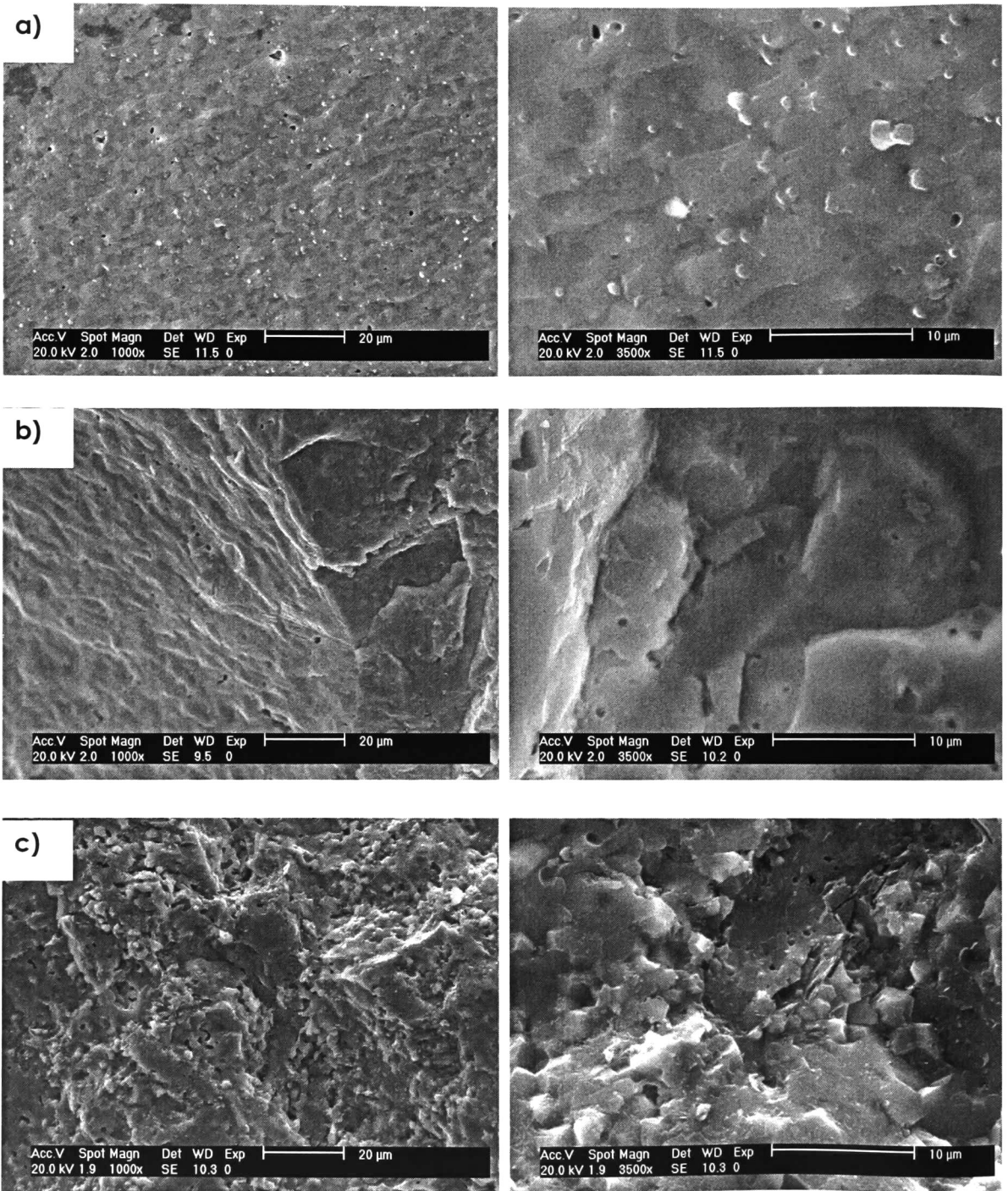


Figura 31. Micrografías obtenidas por MEB para las muestras sinterizadas a 1300 °C. a) HA, b) HA2.5% precursor de Al₂O₃ y c) HA5% precursor de Al₂O₃.

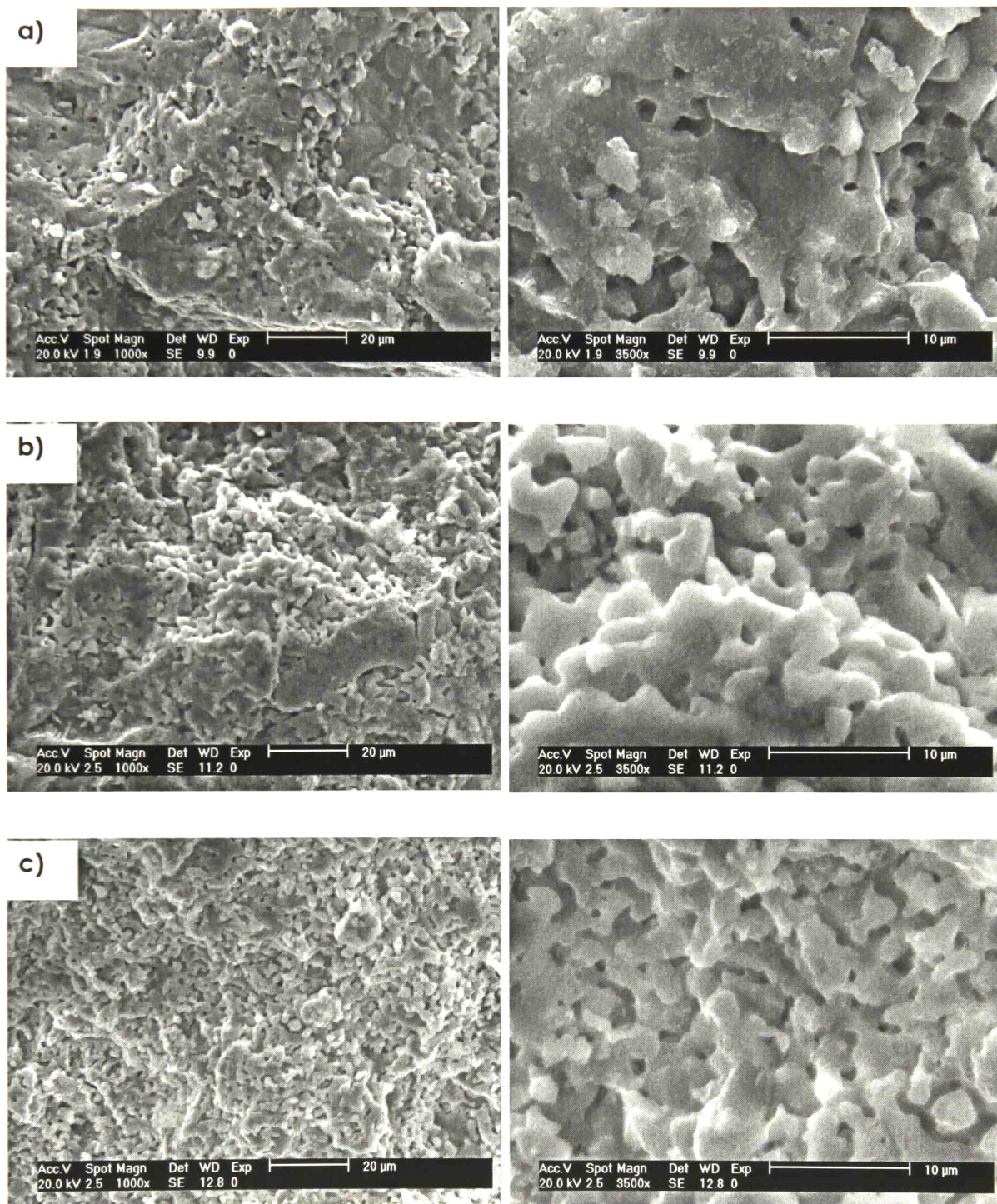


Figura 32. Micrografías obtenidas por MEB para las muestras sinterizadas a 1300 °C. a) HA10% precursor de Al_2O_3 b) HA15% precursor de Al_2O_3 y c) HA20% precursor de Al_2O_3 .

En la figura 33 y 34 se muestran las micrográficas de superficies de fractura obtenidas para el grupo de muestras de HA-Alúmina sinterizadas a 1350°C. Nuevamente, para esta serie de muestras es posible observar una microestructura fuertemente densificada, tanto para hidroxiapatita pura como para los materiales compuestos hasta con un contenido de precursor de alúmina de hasta el 5%, ya que en las composiciones con mayor contenido de precursor de alúmina, comienzan a revelarse una gran cantidad de zonas porosas debido a la pobre sinterización alcanzada por el material. Sin embargo, comparando con los resultados de densificación de las muestras sinterizadas a temperaturas menores de 1350°C, es evidente el aumento en la densificación aún en muestras con altos contenidos de precursor de alúmina.

Como fue mencionado anteriormente, la pobre sinterización lograda en los materiales con altos contenidos de precursor de alúmina se puede atribuir a las reacciones en estado sólido que se generan durante el proceso térmico, las cuales liberan una fuerte cantidad de agua, que a su vez resulta en el incremento de las zonas porosas que no son posible eliminar durante la sinterización. Además, como se mencionó anteriormente es bien sabido que la alúmina sinteriza a temperaturas del orden de 1600°C.

Finalmente, el estudio de las materiales compuestos sinterizados a 1400°C mediante microscopía electrónica de barrido (el cual no se presenta debido a la similitud de los resultados) reveló el mismo comportamiento discutido anteriormente, donde se aprecian microestructuras altamente densificadas en hidroxiapatita pura y a bajos contenidos de precursor de alúmina, y una gran cantidad de zonas porosas a partir de contenidos de precursor de alúmina del 10% y mayores, debido a las reacciones de descomposición de hidroxiapatita para dar lugar la formación de fosfatos y aluminatos de calcio.

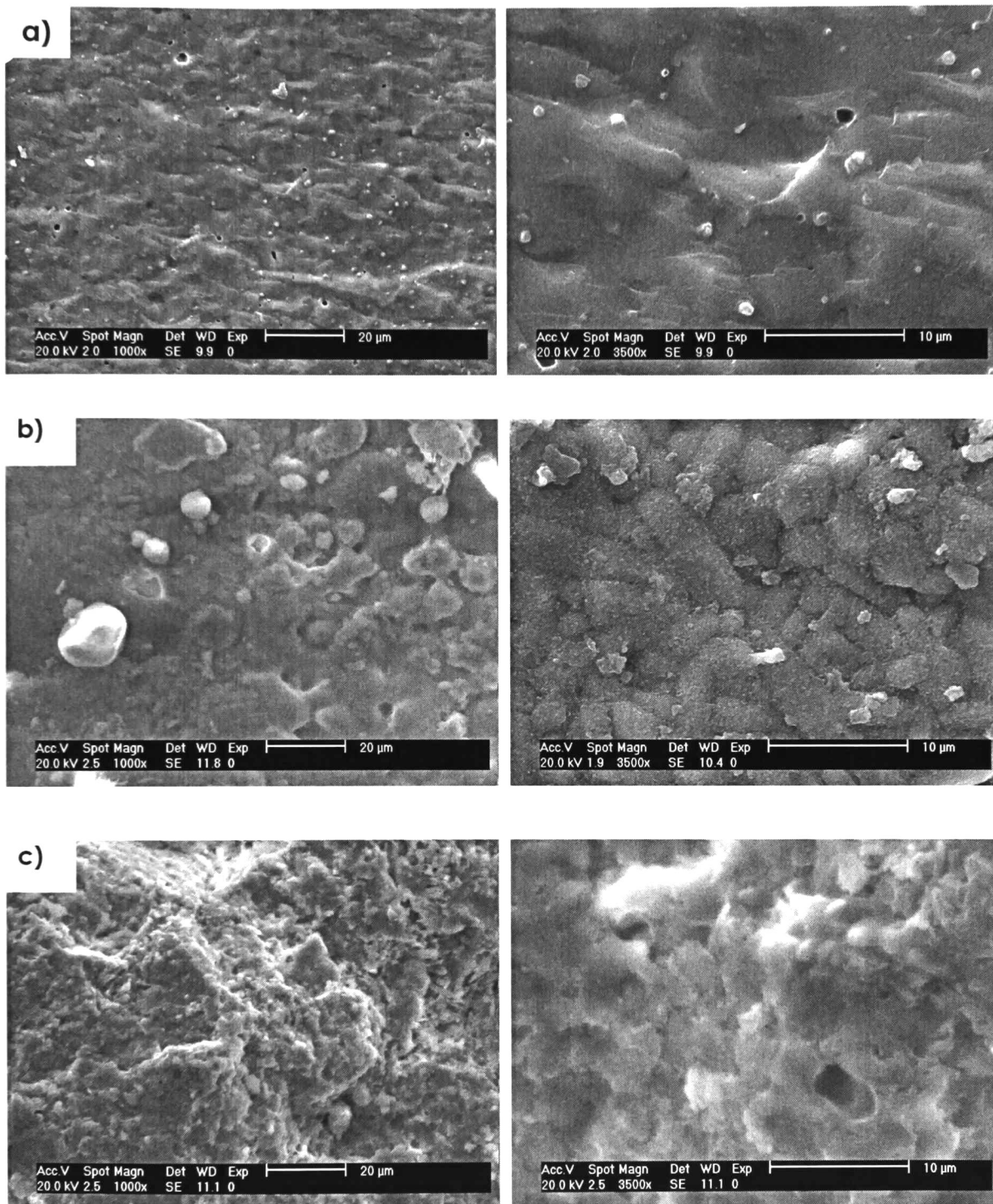


Figura 33. Micrografías obtenidas por MEB para las muestras sinterizadas a 1350 °C. a) HA, b) HA2.5% precursor de Al₂O₃ y c) HA5% precursor de Al₂O₃.

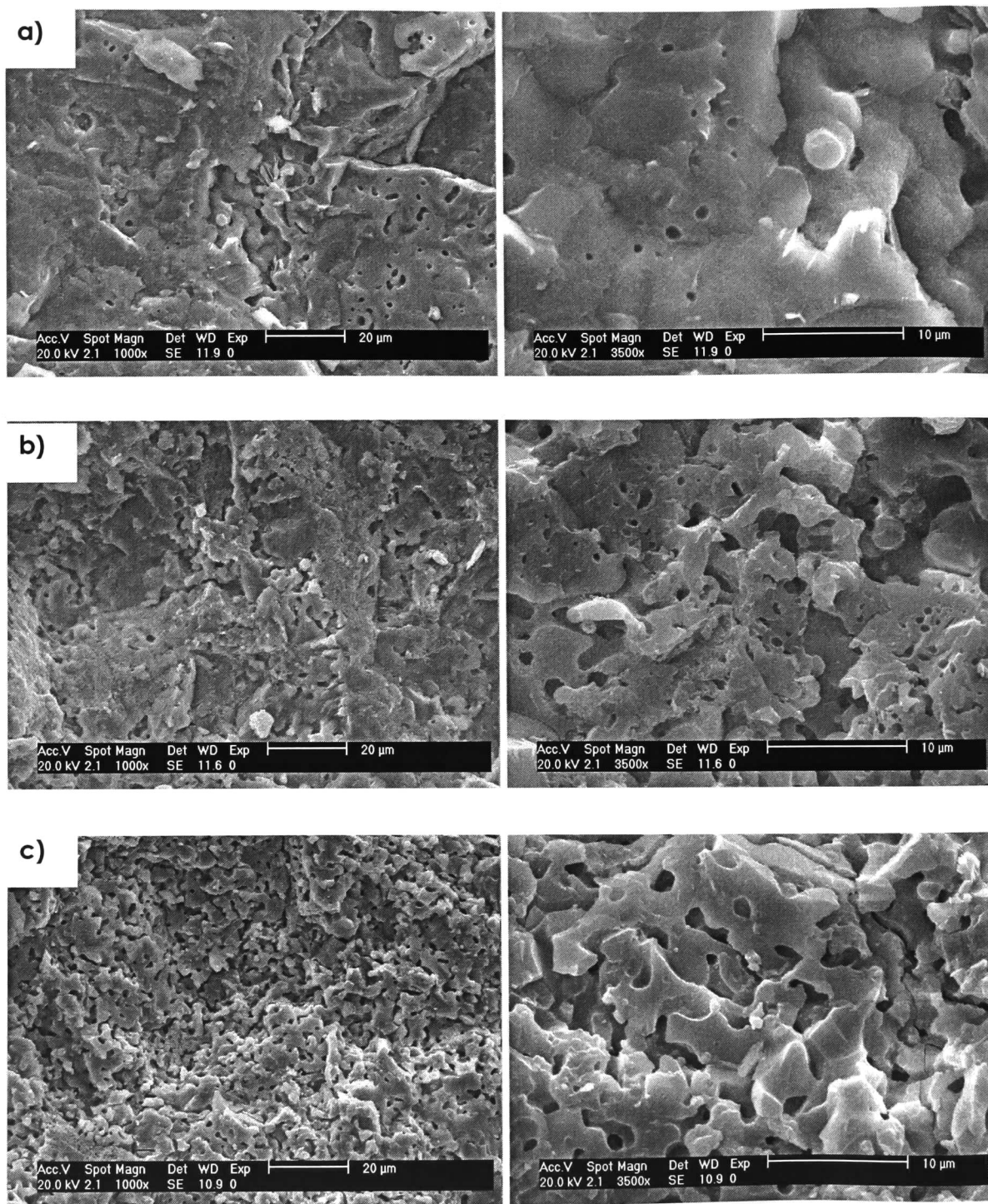


Figura 34. Micrografías obtenidas por MEB para las muestras sinterizadas a 1350 °C. a) HA10% precursor de Al₂O₃ b) HA15% precursor de Al₂O₃ y c) HA20% precursor de Al₂O₃.

4.2.3 Microscopia electrónica de transmisión

En esta sección, se presentan los resultados de obtenidos mediante la técnica microscopia electrónica de transmisión para algunas de las composiciones estudiadas de los compuestos de hidroxiapatita-alúmina.

En la figura 35a se muestra una micrografía obtenida por MET para un aglomerado submicrométrico de HA- Al_2O_3 posterior a la calcinación de los polvos. A partir de esta micrografía se puede observar claramente el tamaño nanométrico de los polvos sintetizados por la ruta utilizada en el presente trabajo que es del orden nanométrico. Sin embargo, a partir de la morfología obtenida por este método no es posible observar un contraste entre las dos fases que componen el aglomerado. En base a lo anterior, fue realizado un análisis químico cualitativo puntual mediante EDS en dos diferentes zonas, del aglomerado, señaladas en la figura 35a, y los resultados se presentan en la figura 35b y 35c. A través de los espectros obtenidos por EDS es posible decir que la zona del aglomerado marcada como (1) es rica en Ca y P, revelando que es corresponde principalmente a hidroxiapatita y la zona marcada como (3) es más rica en Al indicando que la fase alúmina se encuentra en mayor proporción.

Con la finalidad de completar estos resultados fue llevado a cabo también un análisis químico en modo "line-scan" en una línea de 600 nm sobre el mismo aglomerado, el cual se muestra en la figura 36. De izquierda a derecha se observa una clara variación en el contenido de Al, donde aproximadamente a partir de los 300 nm se observa un fuerte incremento en la cantidad de Al relacionado a la presencia en el aglomerado de las nanopartículas de Al_2O_3 , también acompañado de un decremento en los contenidos de Ca y P, lo cual corrobora los resultados presentados anteriormente.

Para el caso de los compuestos de HA- Al_2O_3 sinterizados también se llevo acabo un análisis por MET y "line scan" el cual se presenta en la figura 37. En este caso, es posible apreciar una partícula de aproximadamente 5 μm de tamaño, donde se observa un contraste entre las dos fases que componen el material (figura 33). Así,

el análisis químico por EDS line-scan realizado sobre una línea de 3 μm (señalado en la figura 33a), reveló que la fase clara es rica en aluminio, indicando la presencia de Al_2O_3 , y la fase oscura no contiene aluminio, o cual demuestra que esta fase corresponde a hidroxiapatita y/o a un fosfato de calcio (figura 33b). Por lo tanto, los resultados de microscopía electrónica de transmisión demuestran la formación de un material compuesto microparticulado mediante el procesamiento utilizado.

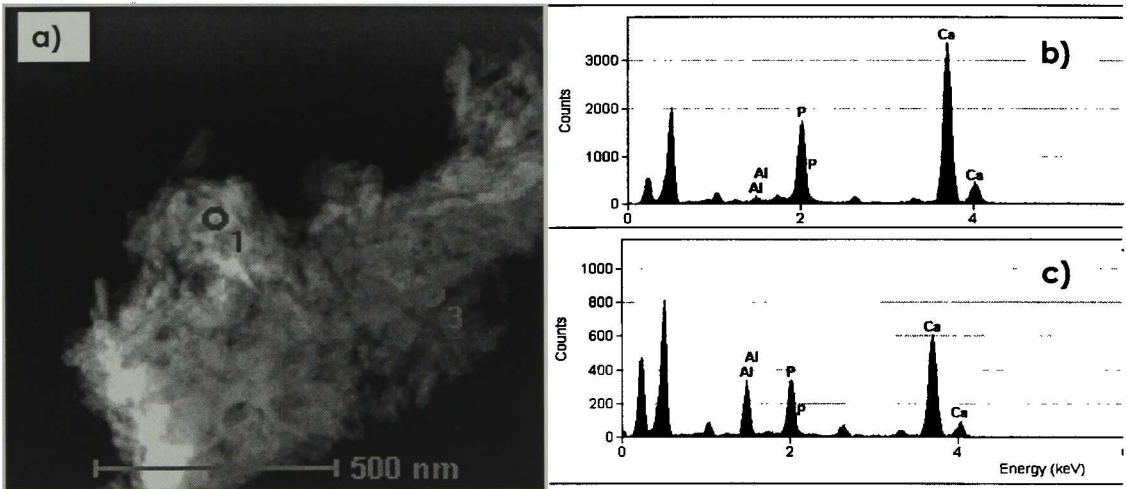


Figura 35. (a) Micrografía obtenida por MET para un aglomerado HA- Al_2O_3 . (b) y (c) Análisis químicos cualitativos realizados EDS para los puntos (1) y (3) respectivamente.

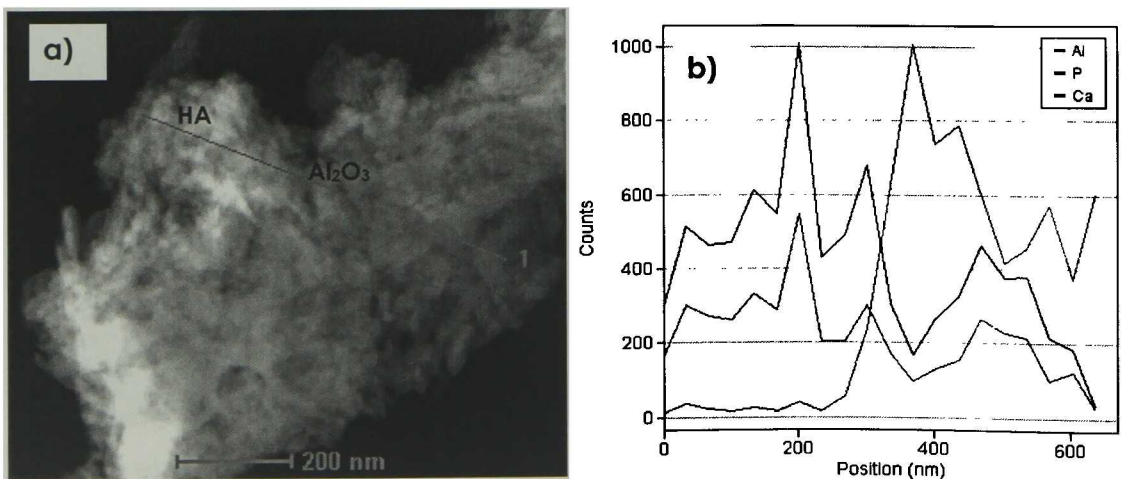


Figura 36. Micrografía de MET y análisis químico EDS obtenido en modo "line-scan" para un aglomerado de HA- Al_2O_3 .

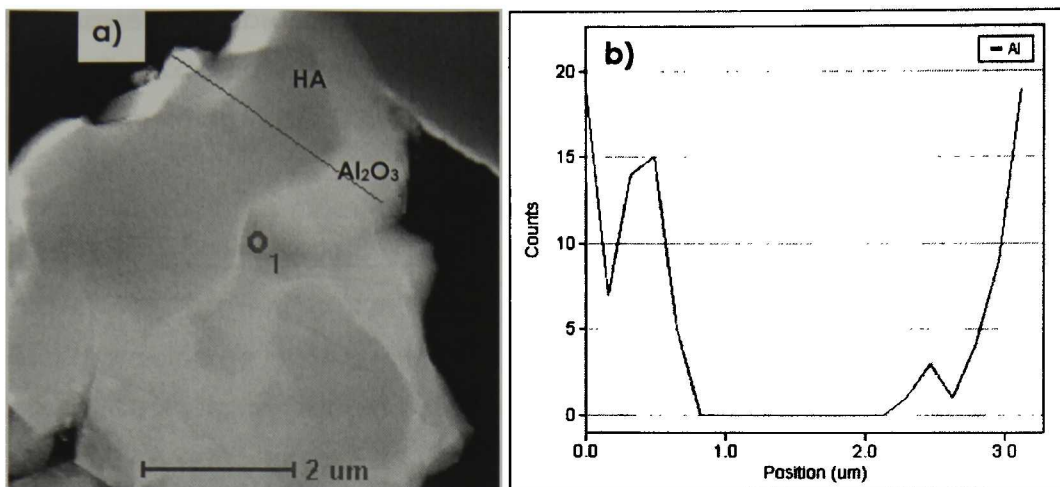


Figura 37. Micrografía de MET y análisis químico EDS obtenido en modo "line-scan" para una muestra sinterizada de HA-Al₂O₃.

4.2.4 Densidad Real

En la figura 38 se muestra el efecto de la temperatura de sinterización en la densidad final, medida por el método de Arquímedes de los materiales compuestos para todas las composiciones de Al₂O₃ estudiadas. Los puntos marcados 0°C corresponden a las densidades en verde promedio obtenidas por la relación de peso a volumen para cada composición, las cuales se encuentran entre un valor del 41 y 43 % de la densidad teórica. Como se puede observar en la gráfica, en general, la densificación de los materiales compuestos se ve favorecida al incrementar la temperatura de sinterización. Sin embargo, las muestras con altos contenidos de precursor de alúmina (>10%) provocan una disminución en la tendencia de densificación en función de la temperatura final de las muestras sinterizadas.

En el caso de las muestras de hidroxiapatita pura y HA-2.5% precursor de Al₂O₃, se aprecia que a una temperatura de 1200°C se ha alcanzado una alta densificación del 95.5% y 92.2%, respectivamente, y a medida que fue incrementada la temperatura de sinterización, la densificación no es mejorada considerablemente, mostrando únicamente un aumento de hasta el 98.5% y 95.8 %, respectivamente, a una temperatura de 1400°C. Esto responde a un

comportamiento de sinterización donde la temperatura usada se encuentra ubicada dentro de la tercera etapa, implicando una pobre densificación acompañada con un fuerte crecimiento de grano [30,31].

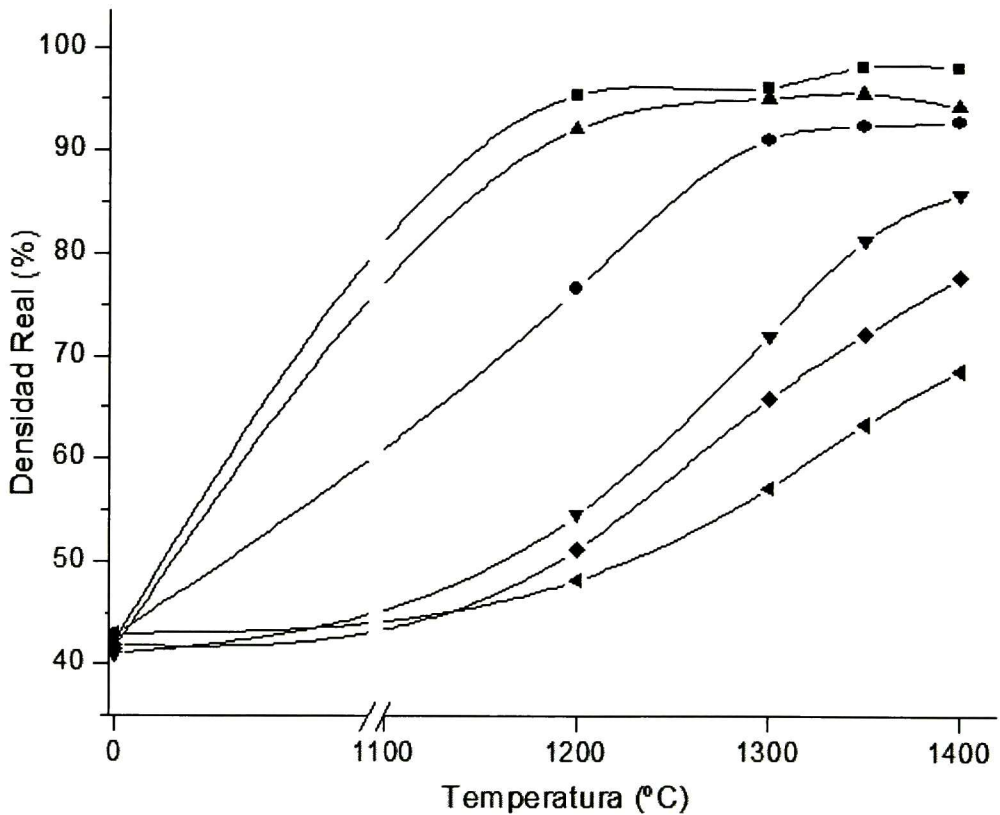


Figura 38. Densificación de los compuestos HA- Al_2O_3 sinterizados a diferentes temperaturas. ■ HA, ▲ HA-2.5% precursor de Al_2O_3 , ● HA-5% precursor de Al_2O_3 , ▼ HA-10% precursor de Al_2O_3 , ▼ HA-15% precursor de Al_2O_3 , ▼ HA-20% precursor de Al_2O_3 .

Ahora bien, la muestra correspondiente a la composición de HA-5% precursor de Al_2O_3 , presenta un comportamiento, en cuanto a su densificación, intermedio entre las muestras analizadas anteriormente y las de contenido de Al_2O_3 mayor al 10%. En esta muestra la densificación alcanzada a una temperatura de 1200°C fue del 76.6%, la cual es mucho menor a las obtenidas en las muestras de hidroxiapatita pura y con 2.5% de Al_2O_3 , pero mucho mayor que en las muestras con un contenido de precursor de alúmina mayor al 10%. Además, es posible observar que la sinterización a temperaturas mayores a los 1300°C produce densificaciones por arriba del 90%, pero sin llegar a las alcanzadas en

hidroxiapatita pura y con 2.5% de Al_2O_3 y de igual manera, el incremento en la temperatura de sinterización por arriba de los 1300°C únicamente genera un ligero aumento en la densificación.

Analizando ahora las muestras con un contenido mayor al 10% de precursor de alúmina, es posible observar que las densificaciones alcanzadas se ven reducidas para todas las temperaturas de sinterización, lo cual es atribuido a la descomposición de hidroxiapatita debido al proceso de difusión del calcio hacia la fase de alúmina, recordando que la reacción tiene como producto la evolución de agua, lo cual a su vez, genera porosidad en los materiales durante la sinterización. Por lo tanto, puesto que la descomposición de hidroxiapatita es mayor conforme se incrementa la cantidad de alúmina, la porosidad generada producto de la reacción también es mayor, de esta forma, retardando la densificación de los materiales. Sin embargo, en las muestras con altos contenidos de precursor de alúmina se tiene la hipótesis de alcanzar una mayor densificación si se incrementa de igual manera la temperatura de sinterización, ya que en esos casos a 1400°C se observa aún una tendencia incremental con la temperatura. Con la realización de esos experimentos se tiene un área de oportunidad para desarrollarse en trabajos futuros, analizando las condiciones de densificación con respecto a las reacciones químicas que se presentan entre los materiales del compósito.

Finalmente se resalta que aún cuando se tiene bajas densidades en los materiales obtenidos con altos contenidos de precursor de alúmina, la microestructura mostró distribución homogénea de poros de tamaño micrométrico que pueden ser aprovechados para acelerar procesos de osteosíntesis cuando se utilicen estos materiales en aplicaciones de sustitución de hueso. Esta área también constituye una oportunidad de estudio en trabajos futuros.

4.2.5 Nanoindentación y estadística de Weibull

Como se describió en la sección correspondiente al desarrollo experimental, la caracterización de propiedades mecánicas de los compuestos hidroxiapatita-alúmina fue llevada a cabo utilizando la técnica de nanoindentación, a través de la cual se obtienen curvas tipo carga-desplazamiento (típicas para materiales con propiedades elastoplásticas). A través de dichas curvas es posible obtener datos para calcular la dureza y el módulo de elasticidad, tal y como se describió en la sección de antecedentes. Adicionalmente, con la ayuda de la estadística de Weibull se comparan cuantitativamente las durezas y los módulos de elasticidad que presentan cada una de las muestras estudiadas.

En la figura 39 se presentan las curvas carga-desplazamiento correspondientes a hidroxiapatita pura sinterizada a las diferentes temperaturas. Dichas curvas, reflejan el proceso de deformación durante la penetración del indentador hasta una presión máxima de 9 mN. En general, las curvas carga-desplazamiento son las típicas obtenidas para un material elasto-plástico, donde se puede observar una penetración residual, indicando que ha ocurrido deformación plástica y por lo tanto, será generada una huella residual en el material. Nótese también, que en algunos casos, las curvas presentan una discontinuidad en el segmento de carga, a lo cual se le conoce en la literatura 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 [32-36]. Sin embargo, la ocurrencia de "pop in" en una curva carga-desplazamiento aún no ha sido reportada en hidroxiapatitas.

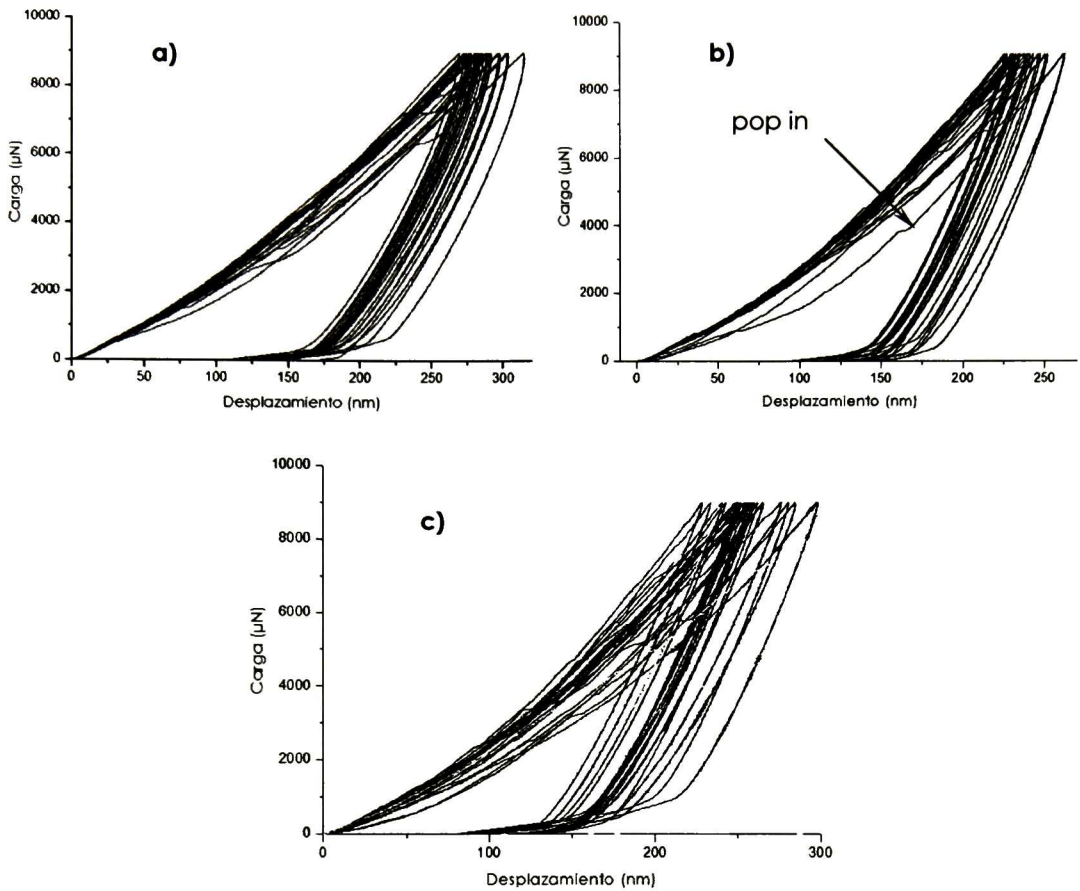


Figura 39. Curvas de carga-desplazamiento de indentaciones realizadas sobre las superficies de HA pura sinterizada a diferentes temperaturas. a) 1200°C, b) 1300°C y c) 1400°C.

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 está relacionada con un comportamiento elasto-plástico [32-37].

Por otro lado, en la figura 40 se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica de las huellas residuales generadas debido a las

indentaciones llevadas a cabo en la muestra hidroxiapatita pura. A cada huella le corresponde su respectiva curva carga-desplazamiento de la figura 39.

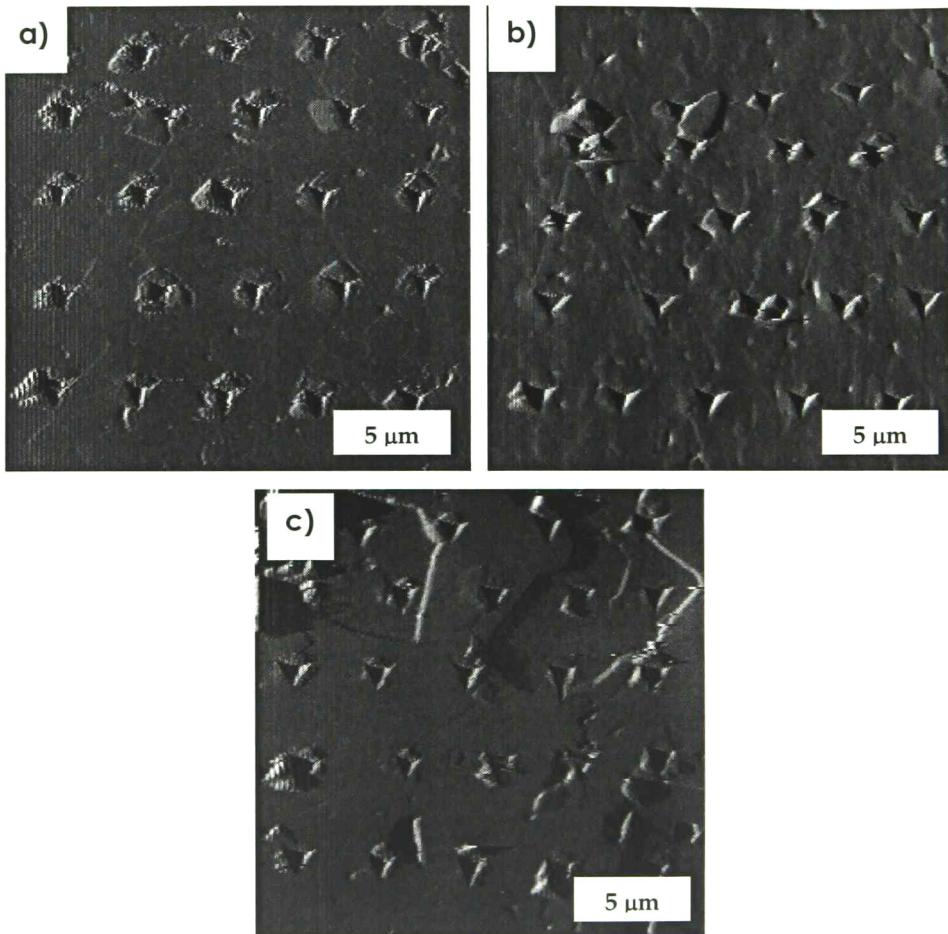


Figura 40. Superficies indentadas de hidroxiapatita pura sinterizada a diferentes temperaturas. a) 1200°C, b) 1300°C y c) 1400°C.

Analizando la imagen de la figura 40 (a) es posible observar que las huellas presentan grietas visibles ("chipping") debido a que la gran presión de contacto alcanzada en la zona de indentación aunado al relativamente bajo grado de densificación alcanzado en el material (92%). Adicionalmente, es bien sabido que los materiales de hidroxiapatita presentan bajos valores nominales de tenacidad a la fractura (menores a $1 \text{ MPam}^{1/2}$). El efecto de la densificación sobre el comportamiento a la fractura se ilustra con las imágenes correspondientes a la muestras sinterizadas a mayores temperaturas (figura 40b y 40c), puede

apreciarse que no se presentan grietas. Este comportamiento es atribuido a la mayor densificación lograda en los materiales a estas temperaturas de sinterización (ver figura 38).

En la figura 41 se presentan las curvas carga-desplazamiento correspondientes a las muestras de Hidroxiapatita-2.5% precursor de Al_2O_3 sinterizadas a las diferentes temperaturas. Nuevamente, es posible observar el fenómeno de "pop in". Sin embargo su ocurrencia sólo fue en algunas de las curvas, lo cual causa ciertas dudas que su presencia se deba puramente al proceso de transición elasto-plástico durante la prueba de indentación. Otra tendencia que también puede ser observada en esta serie de curvas carga-desplazamiento, es que la profundidad máxima alcanzada fue cada vez menor a medida que se aumentó la temperatura de sinterización en los materiales. Esta tendencia puede estar relacionada con el incremento en la densificación obtenida en estas muestras.

En la figura 42 se presentan las curvas carga-desplazamiento correspondientes a las muestras de Hidroxiapatita-5% precursor de Al_2O_3 sinterizadas a las diferentes temperaturas. Las curvas obtenidas para esta serie de muestras presentaron tendencias similares a las mostradas en la figura 41, donde en algunos casos fue revelado el fenómeno de "pop in" y mayores profundidades de penetración en las muestras sinterizadas a menores temperaturas, lo cual nuevamente es atribuido a las microestructuras más densas generadas.

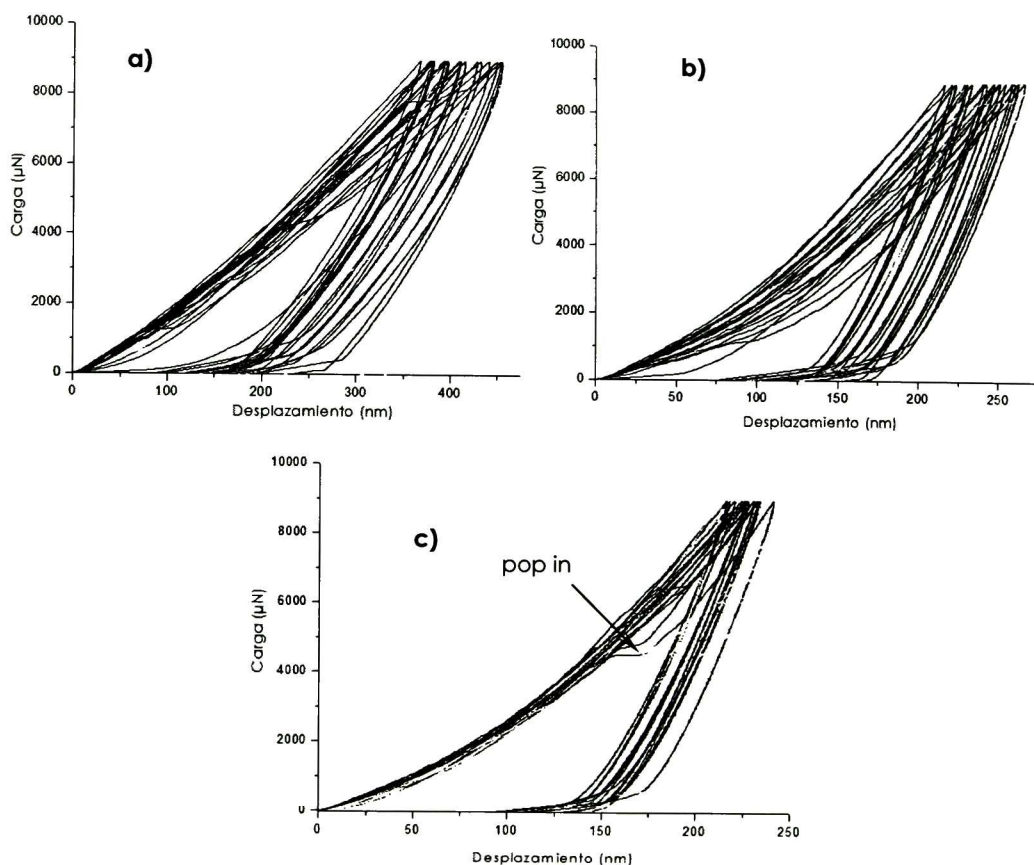


Figura 41. Curvas de carga-desplazamiento de indentaciones realizadas sobre las superficies de los compuestos HA-2.5% precursor de Al_2O_3 sinterizados a diferentes temperaturas. a) 1200°C, b) 1300°C y c) 1400°C.

Con la finalidad de mostrar el efecto de reforzamiento de la adición de partículas de alúmina en la matriz de hidroxiapatita, en la figura 43 se presentan dos experimentos de nanoindentación llevados a cabo en muestras de hidroxiapatita pura (a) y en hidroxiapatita con un 5% de precursor de alúmina (b), sinterizadas a la misma temperatura. Comparando ambas imágenes, es posible observar el efecto de la microestructura sobre el tamaño de la huella residual de indentación además de la ausencia de grietas ("chipping"), atribuido a la presencia de precursor de alúmina en la microestructura de la figura 43b.

Por otro lado, se debe mencionar que los experimentos de nanoindentación únicamente fue posible realizarlos hasta una composición con 5% de precursor de alúmina debido a la alta porosidad residual con mayores contenidos.

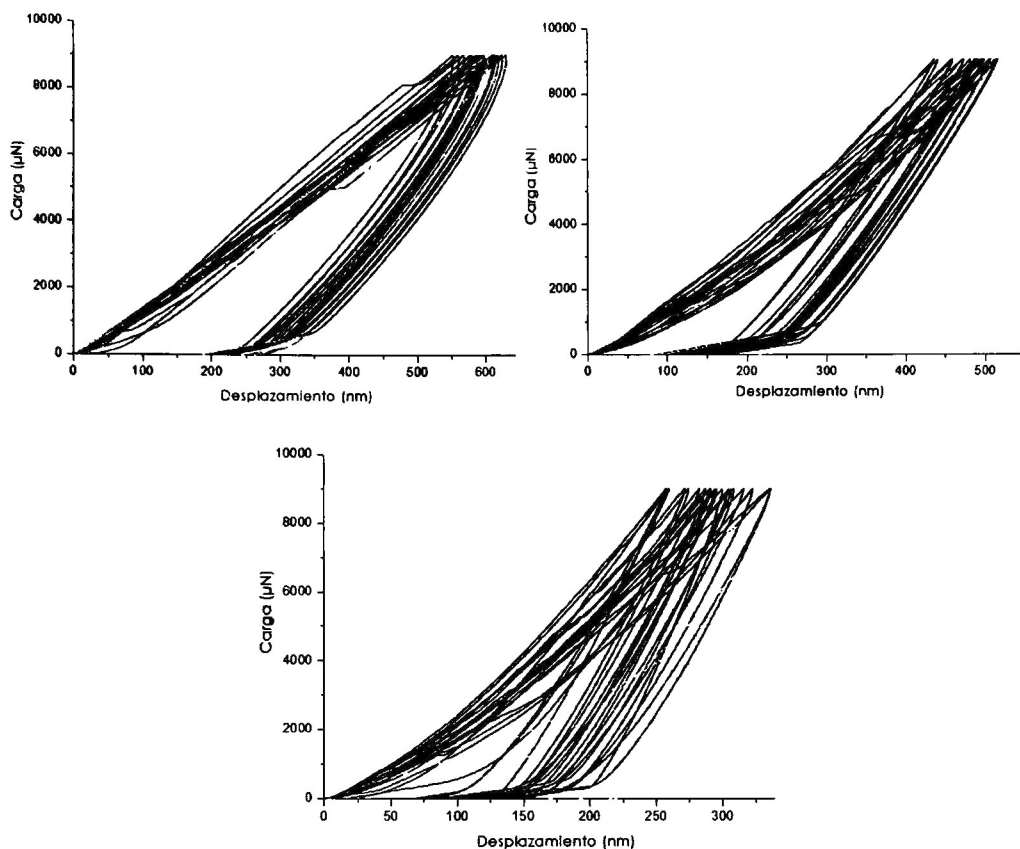


Figura 42. Curvas de carga-desplazamiento de indentaciones realizadas sobre las superficies de los compuestos HA-5% precursor de Al_2O_3 sinterizados a diferentes temperaturas. a) 1200°C, b) 1300°C y c) 1400°C.

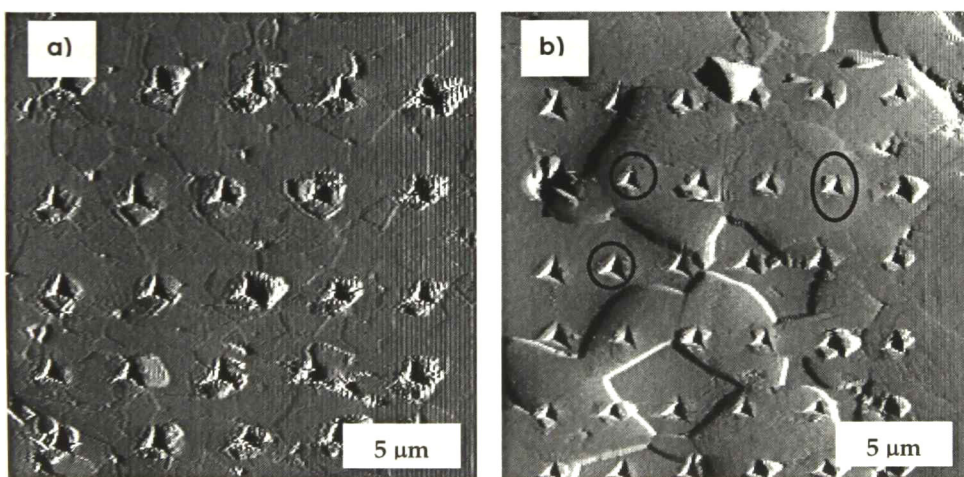


Figura 43. Efecto del reforzamiento de precursor de alúmina en la matriz de hidroxiapatita. a) Hidroxiapatita pura y b) Hidroxiapatita-5% precursor de Al_2O_3

Finalmente, en la figura 44 se muestran los resultados de dureza y módulo de elasticidad calculados utilizando el método de Oliver y Pharr. Estos datos fueron analizados utilizando la estadística de Weibull de dos parámetros. Como se mencionó anteriormente la estadística Weibull es un método de distribución de datos para determinar valores promedios, considerando un factor de certidumbre del 62% cuya pendiente es una medida directa de la dispersión de valores. Las gráficas de distribución Weibull representan la distribución de los valores de dureza y módulo elástico para cada indentación realizada. A esos datos se les realizó un ajuste lineal de acuerdo a la función de Weibull con la finalidad de obtener el módulo de Weibull (m) y el valor "promedio" de la propiedad evaluada. En general, la distribución de los valores de ambas propiedades presenta un comportamiento lineal, por lo que la pendiente representa el módulo de Weibull (m) y el \ln de la dureza o el módulo elástico, cuando la función de Weibull es cero, el valor promedio de dicha propiedad. De acuerdo a lo anterior, en las tablas 9 y 10 se presentan los valores característicos de la dureza, módulo elástico y módulo de Weibull para las muestras sinterizadas de HA-Alúmina que fueron ensayadas mediante nanoindentación.

A partir de las tablas 9 y 10 es posible observar que los valores de ambas propiedades evaluadas tienden a incrementarse conforme se incrementó la temperatura de sinterización, lo cual es producto de las mejores densificaciones alcanzadas. Los valores más altos de dureza y módulo elástico fueron logrados en las muestras sinterizadas de HA-2.5% precursor de Al_2O_3 . Las muestras con el mayor contenido de precursor de alúmina evaluadas (5% de precursor de alúmina) no alcanzan los valores obtenidos para hidroxiapatita pura, atribuido a las menores densificaciones en tales muestras. Sin embargo, también se atribuye este comportamiento a la naturaleza de la pieza cerámica que se obtuvo producto de las reacciones que se llevan a cabo entre las dos fases precursoras.

En lo referente a los valores obtenidos de módulo de Weibull, es bien sabido que valores de la pendiente mayores a 10 son considerados con alta reproducibilidad por lo que presentan alta confiabilidad de estos materiales para ser utilizados

como implantes, dependiendo de los niveles de módulo de elasticidad deseados [8].

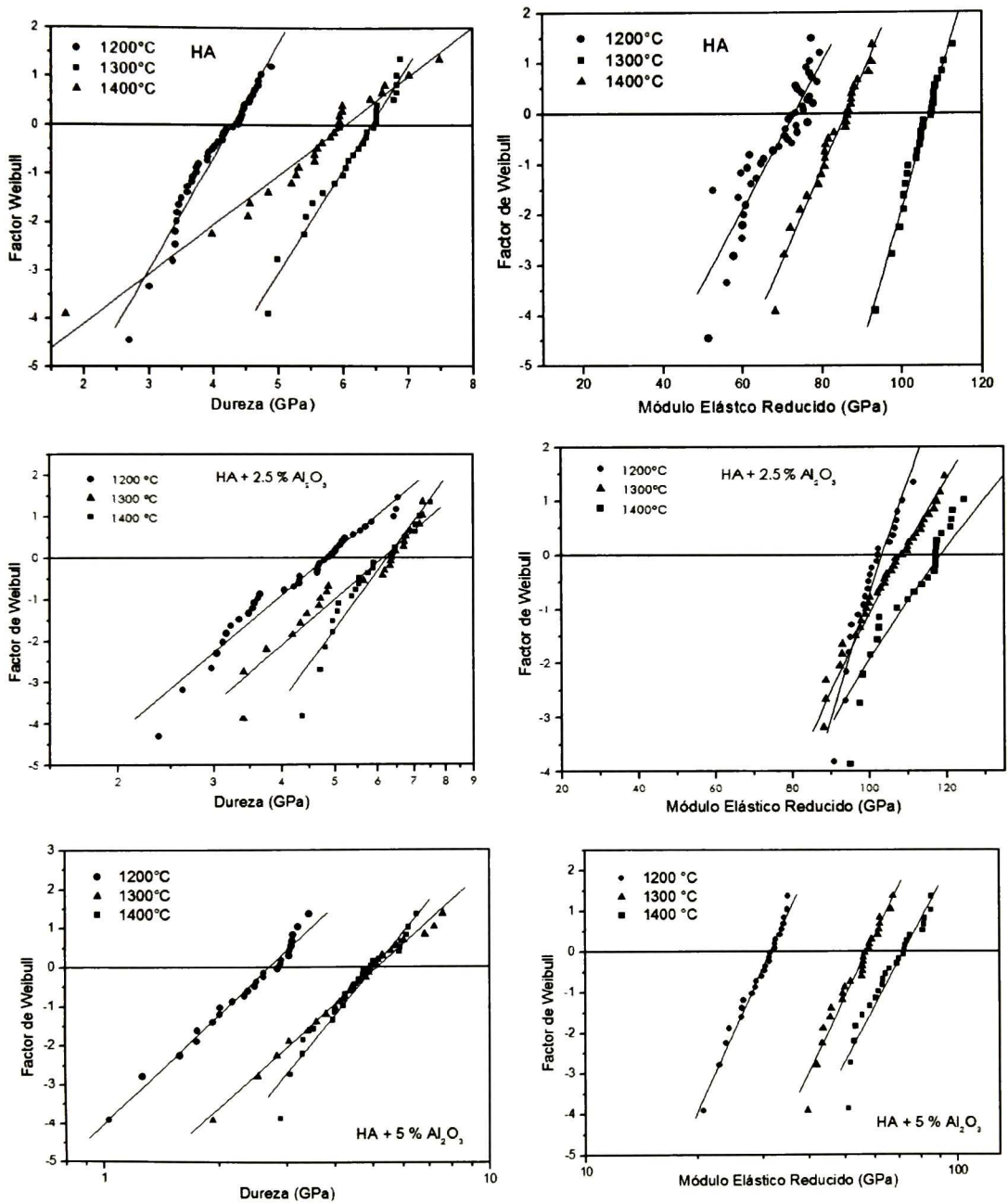


Figura 44. Estadística de Weibull para los resultados de dureza y módulo elástico obtenidos por nanoindentación.

Tabla 9. Valores característicos de dureza y módulo de Weibull.

Muestra	Dureza (GPa)			Módulo de Weibull		
	1200°C	1300°C	1400°C	1200°C	1300°C	1400°C
HA	4.3	5.9	6.4	3	6.5	12
HA-2.5% precursor de Al ₂ O ₃	4.8	6.1	6.3	5	11	18
HA-5% precursor de Al ₂ O ₃	2.7	5.0	5.1	9	12	11

Tabla 10. Valores característicos de módulo elástico y módulo de Weibull.

Muestra	Módulo Elástico (GPa)			Módulo de Weibull		
	1200°C	1300°C	1400°C	1200°C	1300°C	1400°C
HA	73	86	107	12	14	28
HA-2.5% precursor de Al ₂ O ₃	103	108	118	22	31	26
HA-5% precursor de Al ₂ O ₃	32	57	73	20	22	25

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 [38-43]. Sin embargo, para hidroxapatita 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. Únicamente, existe un estudio realizado por L.H. He y M.V. Swain [44], en el cual fue reportada la dureza y el módulo elástico obtenido por nanoindentación en hidroxapatita 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 [45].

5. CONCLUSIONES

1. Los polvos correspondientes a los materiales compuestos de hidroxiapatita-alúmina generados a partir de la ruta propuesta consisten de aglomerados irregulares de partículas con un tamaño de varios micrómetros de tamaño. Los cuales a su vez se encuentran constituidos por partículas submicrométricas.

2.- El proceso de sinterización de hidroxiapatita pura promueve una ligera descomposición térmica del material en óxido de calcio por arriba de los 1300°C, lo cual se debe al hecho de que el valor de la relación Ca/P de los polvos iniciales de hidroxiapatita fue mayor al estequiométrico.

3.- La incorporación de pseudoboehmita en hidroxiapatita para generar materiales reforzados con precursor de alúmina, provoca una serie de reacciones que conducen a la descomposición parcial y/o total de la hidroxiapatita, lo cual fue atribuido a un proceso de difusión del calcio contenido en la hidroxiapatita hacia la fase de alúmina. Dicho efecto se encuentra en función del contenido inicial de pseudoboehmita y de la temperatura de sinterización.

* En contenidos de alúmina de 0 y 2.5% en todo el rango de temperaturas se mantiene preferentemente la fase de hidroxiapatita. En este grupo de muestras se identificó una pequeña cantidad de CaO.

* Contenidos de 5% de precursor de alúmina conducen a HA estable a temperaturas menores de 1350°C y promueve la formación de fosfato tricálcico a temperaturas mayores de 1350°C.

* Contenidos mayores a 10% de precursores alúmina promueven la formación de fosfato tricálcico y aluminato de aluminio en todo el rango de temperaturas analizado. La descomposición de la hidroxiapatita se incrementa proporcionalmente con la temperatura.

* Contenidos mayores a 15% de precursor de alúmina promueven la rápida descomposición de hidroxiapatita en todo el rango de temperaturas analizado,

dando lugar a fases de fosfato tricálcico, mono y dialuminato de calcio. Estos tres compuestos son los constituyentes principales de cementos óseos comerciales.

4.- El incremento en la temperatura de sinterización promueve una microestructura mas fina en los compuestos de HA-Alúmina reflejándose también en un incremento en la densidad de los materiales. Sin embargo, a medida que se incremento el contenido de precursor de alúmina la densificación de los materiales se vio severamente disminuida, lo cual es atribuido a la serie de reacciones que se llevaron acabo entre la fase de hidroxapatita y precursor de alúmina.

5.- La evaluación de los datos de dureza y módulo elástico obtenidos por nanoindentación mediante la estadística de Weibull revelaron que ambas propiedades se incrementaron conforme se aumentó la temperatura de sinterización y los valores más altos fueron obtenidos en la muestra de HA-2.5% precursor de Al_2O_3 . En el caso de los valores obtenidos de módulo de Weibull, se observó que sólo las muestras sinterizadas a $1200^{\circ}C$ presentan pendientes menores a 10, lo que significa alta dispersión de resultados. El resto de las muestras muestran pendientes mayores a 10, por lo que son considerados con alta reproducibilidad y confiabilidad de estos materiales para ser utilizados como implantes.

6. PERSPECTIVAS

- Evaluar el efecto de mayores temperaturas y tiempos de sinterización y mayores en las distintas composiciones principalmente con altos contenidos de alúmina para promover una mayor densificación de las muestras.
- Promover la formación de porosidad controlada de las diferentes composiciones de materiales para promover reacciones de osteosíntesis.
- Estudio detallado para difracción de rayos X para cuantificar las fases presentes, por método de refinamiento Rietveld de patrones de difracción.
- Estudio in vitro de las propiedades de bioactividad de la toda la serie de muestras para aplicaciones como cementos óseos.

7. REFERENCIAS

1. P.L. Mangonon, "Ciencia de materiales: Diseño y selección", Prentice Hall, 2001.
2. F. Matthews; R. Rawlings, "Composite materials engineering and science", Chapman and Hall.
3. I.M. Low, "Ceramic matrix composites: Microstructure, properties, and applications", Woodhead Publishing Limited y CRC Press, 2006.
4. K. Niihara; A. Nakahira, "Particle-strengthening oxide ceramics, nanocomposite. In Advanced structural inorganic composites", P. Vincentini Elsevier Science Publishers, 1990.
5. K. Niihara, "New design concept of structural ceramic-ceramic nanocomposite", J. Ceram. Soc. Jpn, 99 (10), 974-982, 1991.
6. K.C. Dee; D.A. Puleo; R. Bizios, "An introduction to tissue-biomaterials interactions", John Wiley and Sons Inc, 2002.
7. L.L. Hench, "Bioceramics", J. Am. Ceram. Soc., 81 (7), 1705-1728, 1998.
8. W. Suchanek; M. Yoshimura, "Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants", J. Mater. Res. 13 (1), 94 – 117, 1998.
9. L.L. Hench; J. Wilson, "An introduction to bioceramics", World Scientific Publishing, Singapur, 1999.
10. R. Sastre; S. de Aza; J. San-Román, "Biomateriales", Faenza Editrice Iberica, Italia, 2004.
11. G. Willmann, "Production of bioceramics", in Ceramic Monographs- Handbook of Ceramics, 44 (4), 6-10, 1995.
12. C.T. McLeod, "Aluminas for tomorrow's ceramics", Ceramic Proceedings, Sep.-Oct., 1233-1241, 1985.
13. Kvashonskii V.I., "Regularidades de la sinterización y control de la estructura porosa de los óxidos de aluminio", Kin . Kat. Vol. 26, No. 1, 1985.
14. A.C Fischer-Cripps, "Nanoindentation", Springer-Verlag, 2002.

15. W.C. Oliver; G.M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *J. Mat. Res.* 7 (6), 1564-1583, 1992.
16. W. X. López, "Three Methods to Produce Alumina from Alunite", *Light Metals*, 2, 49-58, 1977.
17. J. Zárata; G. Rosas; R. Pérez. "Structural Transformations of the Pseudoboehmite to α -Alumina", *Adv. Tech. Mat. and Mat. Proc. J. (ATM)*, 7 (2) 181-186, 2005.
18. H.Y. Juang; M.H. Hon, "Fabrication and mechanical properties of hydroxyapatite-alumina composites", *Mat. Sc. and Eng. C*, 2, 77-81, 1994.
19. H. Ji; P.M. Marquis, "Preparation and characterization of Al₂O₃ reinforced hydroxyapatite", *Biomaterials*, 13, 744-748, 1992.
20. S. Padilla; M. Vallet; M. P. Ginebra; F. J. Gil, "Processing and mechanical properties of hydroxyapatite pieces obtained by gelcasting method", *J. Eur. Ceram. Soc.* 25, 375-383, 2005.
21. Y.M. Kong; S. Kim; H.E. Kim, "Reinforcement of hydroxyapatite bioceramics by addition of ZrO₂ coated with Al₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (11), 2963-2968, 1999.
22. H.W. Kim; Y.H. Koh; S.B. Seo; H.E. Kim, "Properties of fluoridated hydroxyapatite-alumina biological composites densified with addition of CaF₂", *Mat. Sc. and Eng. C*, 23, 515-521, 2003.
23. Y.M. Kong; C.J. Bae; S.H. Lee; H.W. Kim; H.E. Kim, "Improvement in biocompatibility of ZrO₂-Al₂O₃ nano-composite by addition of HA", *Biomaterials*, 26, 509-517, 2005.
24. H.W. Kim; Y.H. Koh; B.H. Yoon; H.E. Kim, "Reaction sintering and mechanical properties of hydroxyapatite-zirconia composites with calcium fluoride additions", *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (6), 1634-1636, 2002.
25. A. Chiba; S. Kimura; K. Raghukandan; Y. Morizono, "Effect of alumina addition on hydroxyapatite biocomposites fabricated by underwater-shock compaction", *Mat. Sc. and Eng. A*, 350, 179-183, 2003.

26. B. Viswanath; N. Ravishankar, "Interfacial reactions in hydroxyapatite/alumina nanocomposites", *Scripta Materialia*, 55 (10), 863-866, 2006.
27. S.J. Kalita; A. Bhardwaj; H.A. Bhatt, "Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering", *Mat. Sc. Eng. C*, 2006.
28. K. Kurashina; H. Kurita; Q. Wu; A. Ohtsuka; H. Kobayashi, "Ectopic osteogenesis with biphasic ceramics of hydroxyapatite and tri calcium phosphate in rabbits", *Biomaterials* 23, 407-412, 2002.
29. Md. I. Alan; I. Asahina; K. Ohmamiuda; S. Enomoto, "Comparative study of biphasic calcium phosphate ceramics impregnated with rhBMP-2 as bone substitutes", *J. Biomed. Mater. Res.* 54, 129-138, 2001.
30. J.S. Reed, "Principles of ceramics processing", John Wiley and Sons, New York, 1995.
31. F. Thümmeler; R. Oberacker, "An introduction to powder metallurgy", The Institute of Materials, London, 1993.
32. S. Bhagavat; I. Kao, "Nanoindentation of lithium niobate: hardness anisotropy and pop in phenomenon", *Mat. Sc. and Eng. A*, 393, 327-331, 2005.
33. M. Fujikane; M. Leszczynski; S. Nagao; T. Nakayama; S. Yamanaka; K. Niihara ; R. Nowak, "Elastic-plastic transition during nanoindentation in bulk GaN crystal", *J. Alloys Compd.*, 2006.
34. T. Scholz; G.A. Schneider; J. Muñoz-Saldaña; M.V. Swain, "Fracture toughness from submicron derived indentation cracks", *Appl. Phys. Lett.*, 84 (16), 3005-305, 2004.
35. J. Lian; J.E. Garay; J. Wang, "Grain size and grain boundary effects on the mechanical behavior of fully stabilized zirconia investigated by nanoindentation", *Scripta Mater*, 2007.
36. N. Navamathavan; Y.T. Moon; G.S. Kim; T.G. Lee; J.H. Hahn; S.J. Park, "Pop in phenomenon during nanoindentation of epitaxial GaN thin films on c-plane sapphire substrates", *Mater. Chem. Phys.*, 79, 410-413, 2006.
37. D. Rosales, "Efecto del sembrado y reforzamiento in situ en la síntesis y procesamiento de biocerámicos Hidroxiapatita/Alúmina", Tesis de Maestría, Inst. Inv. Met. UMSNH, 2007.

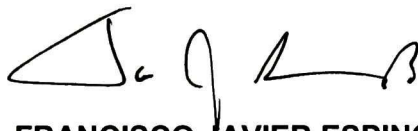
38. M.E. Barbour; D.M. Parker; K.D. Jandt, "Enamel dissolution as a function of solution degree of saturation with respect to hydroxyapatite: a nanoindentation study", *J. Coll. Interf, Sc.*, 265, 9-14, 2003.
39. J.L. Cuy; A.B. Mann; K.J. Livi; M.F. Teaford; T.P. Weihs, "Nanoindentation mapping of the mechanical properties of human molar tooth enamel", *Archives of Oral Biology*, 47, 281-291, 2002.
40. M. Finke; J.A. Hughes; D.M. Parker; K.D. Jandt, "Mechanical properties of in situ demineralised human enamel measured by AFM nanoindentation", *Surf. Sc.* 491, 456-467, 2001.
41. T. Hoc; L. Henry; M. Verdier; D. Aubry; L. Sedel; A. Meunier, "Effect of microstructure on the mechanical properties of Haversian cortical bone", *Bone*, 38, 466-474, 2006.
42. 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.*, 35,189-198, 2002.
43. L.H. He; M.V. Swain, "Nanoindentation derived stress-strain properties of dental materials", *Dental Mater.*, 2006.
44. L.H. He; M.V. Swain, "Enamel-A "metallic like" deformable biocomposite", *J. Dentistry*, 35, 1-437, 2007.
45. N. Navamathavan; K.K. Kim; D.K. Hwang; S.J. Park; T.G. Lee; G.S. Kim J.H. Hahn, "Deformation behavior during nanoindentation of epitaxial ZnO thin films on sapphire substrates", *Mat. Lett.*, 61, 443-2445, 2007.
46. 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, 189-198, 2002.
47. L.H. He; M.V. Swain, "Nanoindentation derived stress-strain properties of dental materials", *Dental Mater.*, 2006.
48. L.H. He; M.V. Swain, "Enamel-A "metallic like" deformable biocomposite", *J. Dentistry*, 35, 431-437, 2007.
49. E.G. Hebert; G.M. Pharr; W.C. Oliver; B.N. Lucas; J.L. Hay, "On the measurement of stress-strain curve by spherical indentation", *Thin Solid Films*, 398-399, 331-335, 2001.

50. M. Beghini; L. Bertini; V. Fontanari, "Evaluation of the stress-strain curve of metallic materials by spherical indentation", *Int. J. Solids Struct.*, 43, 2441-2459, 2006.
51. M. Zhao; N. Ogasawara; N. Chiba; X. Chen, "A new approach to measure the elastic-plastic properties of bulk materials using spherical indentation", *Acta Mater.*, 54, 23-32, 2006.
52. B.D. Cullity, "Elements of X – Ray Diffraction", Addison Wesley Publishing Company Inc, 1978.
53. J.I. Goldstein; D.E. Newbury; P. Echlin; D.C. Joy, C. Fiori; E. Lifshin, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Plenum Press, New York and London.
54. W.D. Kingery; H.K. Bowen; D. R. Uhlmann, "Introduction to ceramics", John Wiley and Sons, New York, 768-777, 1976.
55. W. L. Hill; G. T. Faust; D. S. Reynolds, *Am. J. Sci.*, 242 [9], 457-477, 1944.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL LA C. LAURA BORREGO NAVEJAS TITULADA: "PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE BIOCERÁMICOS DE HIDROXIAPATITA REFORZADOS CON ALÚMINA PARTIENDO DE POLVOS PRECURSORES DE PSEUDOBOEHMITA", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., AL DIECISIETE DE SEPTIEMBRE DEL AÑO DOS MIL OCHO.



DR. LUIS GERARDO TRÁPAGA MARTÍNEZ



DR. FRANCISCO JAVIER ESPINOZA BELTRÁN



DR. JUAN ZÁRATE MEDINA



DR. JUAN MUÑOZ SALDAÑA



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000006898