

Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada

SINTESIS, CARACTERIZACION Y DESARROLLO
DE MATERIALES COMPUESTOS APLICABLES A
IMPLANTACIONES EN HUESOS.

TESIS

DOCTORADO EN CIENCIAS

IRENE HIROKO ARITA WATANABE

ENSENADA, B. C. MEXICO. ENERO DE 1995.

RESUMEN de la tesis de Irene Hiroko Arita Watanabe presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS con opción en FÍSICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California, México, Enero de 1995.

SINTESIS, CARACTERIZACION Y DESARROLLO DE MATERIALES
COMPUESTOS APLICABLES A IMPLANTACIONES EN HUESOS.

Resumen aprobado por:



Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses.
Dirèctor de la tesis.

Se propusieron y desarrollaron técnicas de preparación de cerámicas de fosfatos de calcio, específicamente hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), con porosidad, espesor y forma controlados. Se logró además recubrir sustratos metálicos con una capa de hidroxiapatita con las mismas características que las anteriores, por medio de un método de inmersión.

Se utilizó carbonato de calcio (CaCO_3), conocido como agente espumante, para lograr control no sólo de la porosidad, sino de la composición de las muestras. En el caso del presente trabajo, se aplicó este agente en reacción de estado sólido, probándose además que el otro producto de la primera reacción, óxido de calcio (CaO), se transforma junto con otros compuestos para formar hidroxiapatita. El espesor y la forma de las cerámicas fueron controlados por medio del método de *tape casting*, obteniéndose resultados positivos. Los espesores de las muestras pueden ir desde 100 micras, hasta varios milímetros.

Se realizó además una caracterización exhaustiva de las muestras, por medio de difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopías Raman e infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X de bajo ángulo (SAXS), análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TGA). Se optimizó el proceso de reacción y sinterizado después de experimentos a temperaturas controladas, analizando cambios de volumen en diferentes etapas del proceso térmico. Se hicieron mediciones de parámetro de red con difracción de rayos X y se modelaron las estructuras de cerámicas densas y porosas. El análisis de la microestructura también se basó en modelos de hueso poroso y la teoría de los materiales celulares, por medio de la dependencia del módulo de Young en la densidad.

Se realizaron pruebas mecánicas por dos métodos diferentes, flexión en cuatro puntos y flexión biaxial de esfera sobre anillo, para evaluar la resistencia mecánica de los materiales dependiendo de su porosidad, así como en materiales con gradiente de porosidad, en los que se aplicó el modelo del "sandwich".

TESIS DEFENDIDA POR: **IRENE HIROKO ARITA WATANABE**

Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITE:

V. Castaño

DR. VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES.- Director del Comité

A. Gomez

DR. ALFREDO GOMEZ RODRIGUEZ.- Miembro del Comité

Paul W. Schmidt

DR. PAUL W. SCHMIDT.- Miembro del Comité

M. Avalos

DR. MIGUEL AVALOS BORJA.- Miembro del Comité

H. Echavarría

DR. HECTOR ECHAVARRIA HERAS.- Miembro del Comité

L. Susano

DR. LEONEL SUSANO COTA ARAIZA.- Jefe del Depto. de Física de Materiales

L. E. Calderon

DR. LUIS EDUARDO CALDERON AGUILERA.- Director de Estudios de Posgrado

16 DE ENERO DE 1995

**CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE
EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA.**

**DIVISION DE FISICA APLICADA.
DEPARTAMENTO DE FISICA DE MATERIALES.**

**SINTESIS, CARACTERIZACION Y DESARROLLO DE
MATERIALES COMPUESTOS APLICABLES A
IMPLANTACIONES EN HUESOS.**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para
obtener el grado de DOCTOR EN CIENCIAS en Física de Materiales

presenta:

IRENE HIROKO ARITA WATANABE.

Ensenada, Baja California, México. Enero de 1995.

DEDICATORIA

A MIS PADRES

A GEORGE

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a mi Director de tesis, el Dr. Víctor M. Castaño Meneses, y a mi asesor, el Dr. David S. Wilkinson, por permitirme explorar libremente el campo de la investigación científica y brindarme todo su apoyo académico y moral.

Agradezco al Dr. Paul W. Schmidt por ayudarme en todas las etapas del desarrollo de la tesis como miembro de mi comité, y por hacerse cargo de los experimentos de SAXS reportados en este trabajo. Al Dr. Miguel Avalos Borja, al Dr. Alfredo Gómez Rodríguez y al Dr. Héctor Echavarría por formar parte de mi comité de tesis, y dedicar tiempo a la revisión de la misma.

También reconozco y aprecio la ayuda técnica de la Dra. Ma. Antonieta Mondragón, la M. en C. Jaqueline Cañetas, el Fís. Edilberto Hernández, el Sr. Juanito Caire, el Fís. Roberto Hernández, el Fís. Ventura Rodríguez, el M. en C. Lauro Bucio y los comentarios del Quím. Rodrigo Velázquez. Al Sr. Alfredo Sánchez por su trabajo de fotografía y al Sr. Rafael Puente por su trabajo de fotocopiado.

Al Department of Materials Science & Engineering de McMaster University por invitarme a colaborar con ellos, y permitirme utilizar sus laboratorios. A la Ing. Fís. Rosaura Ham-Su por su ayuda académica y técnica, y por su sincera amistad. A la M.Sc. Connie Barrie, el Sr. W. Gong, el Sr. Frank Gibbs, el Sr. John Hudak, el Sr. Chris Butcher, el Sr. N.D. Patel y el M.Sc. David M. Bloyce por su ayuda técnica.

Al CICESE, por la oportunidad de estar inscrita al programa de doctorado, y en particular a la Mtra. Margarita Jáuregui por su ayuda en trámites y requisitos del programa. Por la misma razón, deseo agradecerles al Dr. Jesús Siqueiros y al Dr. Ernesto Cota del IFUNAM Lab. de Ensenada por su orientación.

Agradezco al Dr. Miguel J. Yacamán por aceptarme en el IFUNAM, y al CONACyT por la beca de colegiaturas. Al Dr. Octavio Novaro Peñalosa, la oportunidad y el apoyo para desarrollarme dentro del IFUNAM, como estudiante asociado y como académico.

A todos mis compañeros y amigos en el Instituto de Física de la UNAM y del Dept. of Matl's Science & Eng. de McMaster University por su apoyo y atenciones.

CONTENIDO.

	<u>Página.</u>
I INTRODUCCION.	1
II PRESENTACION DEL PROBLEMA.	4
III REVISION BIBLIOGRAFICA.	7
III.1 El campo de los biomateriales.	7
III.1.1 Introducción.	7
III.1.2 El tejido óseo como material.	9
III.1.3 Biocerámicas.	16
III.2 Los fosfatos de calcio.	19
III.2.1 Química y estructura.	19
III.2.1.1 Diagramas de fase.	19
III.2.1.2 Hidroxiapatita.	23
III.2.2 Propiedades mecánicas.	30
III.2.3 Aplicaciones.	35
III.2.3.1 Recubrimientos para prótesis.	36
III.2.3.2 Relleno para hueso.	38
III.2.3.3 Cerámicas biodegradables.	39
III.2.3.4 Materiales dentales.	41

CONTENIDO (Continuación).

	<u>Página.</u>
III.3 Los materiales celulares.	42
III.3.1 Definición.	42
III.3.2 Caracterización.	44
III.3.3 Propiedades.	47
III.3.4 Hueso poroso.	54
III.4 Procesamiento de cerámicas.	56
III.4.1 El método de cintas (<i>tape casting</i>).	57
III.4.2 Cerámicas porosas: métodos de preparación y propiedades.	66
III.4.3 Tratamientos térmicos.	76
III.5 Propiedades mecánicas.	78
III.5.1 Caracterización de materiales.	78
III.5.2 Prueba de flexión en cuatro puntos (<i>four point bending</i>).	83
III.5.3 Pruebas biaxiales.	88
III.5.4 Prueba de esfera sobre anillo (<i>ball-on-ring test</i>).	91
IV DESARROLLO EXPERIMENTAL.	
IV.1 Procesamiento.	95
IV.1.1 Selección y caracterización de los polvos.	95
IV.1.1.1 Trabajo preliminar.	95

CONTENIDO (Continuación).

		<u>Página.</u>
	IV.1.1.2 Polvos precursores de hidroxiapatita.	99
IV.1.2	Control de porosidad.	105
IV.1.3	Método de <i>tape casting</i> .	107
	IV.1.3.1 Técnica.	107
	IV.1.3.2 Aplicación a fosfatos de calcio.	110
IV.1.4	Formado.	115
	IV.1.4.1 Cintas delgadas.	115
	IV.1.4.2 Laminados sin/con gradiente de porosidad.	115
	IV.1.4.3 Recubrimientos.	120
IV.1.5	Tratamientos térmicos.	122
IV.2	Caracterización.	125
	IV.2.1 Fases presentes y composición.	125
	IV.2.1.1 Difracción de rayos X.	125
	IV.2.1.1.1 Difractómetro.	125
	IV.2.1.1.2 Cámara Guinier.	127
	IV.2.1.2 Espectroscopía.	128
	IV.2.1.2.1 Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).	128
	IV.2.1.2.2 Raman.	134

CONTENIDO (Continuación).

		<u>Página.</u>
	IV.2.1.3 Razón Ca/P.	136
IV.2.2	Porosidad.	138
	IV.2.2.1 Mediciones de densidad.	138
	IV.2.2.2 Difracción de rayos X de bajo ángulo (SAXS).	142
IV.2.3	Sinterizado.	146
	IV.2.3.1 Cambios de volumen.	146
	IV.2.3.2 Laminados con gradiente de porosidad.	150
IV.3	Propiedades mecánicas.	154
	IV.3.1 Módulo de Young y razón de Poisson.	154
	IV.3.2 Pruebas de flexión (<i>four point bending</i>).	158
	IV.3.2.1 Primer grupo.	159
	IV.3.2.2 Segundo grupo.	163
	IV.3.3 Pruebas biaxiales (<i>ball-on-ring</i>).	169
V	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.	175
V.1	Modelaje.	175
	V.1.1 Estructura molecular.	175
	V.1.2 Cerámicas porosas.	178
	V.1.3 Modelo del "sandwich".	183
V.2	Discusión.	195
	V.2.1 Reacción.	195

CONTENIDO (Continuación).

	<u>Página.</u>
V.2.2 Procesamiento.	200
V.2.3 Diseño y pruebas mecánicas.	202
V.2.4 Aplicaciones.	206
VI CONCLUSIONES GENERALES.	209
VI.1 Conclusiones del trabajo.	209
VI.2 Perspectivas.	212
LITERATURA CITADA.	214

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
1	Razón Ca/P para hueso en la vecindad de un implante cerámico (McIntyre <i>et. al.</i> , 1991).	14
2	Ejemplos de huesos, mostrando diferentes grados de porosidad en su parte mineral (Gibson y Ashby, 1988).	14
3	Representación esquemática de la microestructura de un hueso cortical (Van Audekercke y Martens, 1984).	15
4	Fotografía de SEM de la parte mineral de un hueso poroso.	15
5	Modelos de hueso poroso, mostrando diferentes tipos de microestructuras (Gibson y Ashby, 1988).	16
6	Representación esquemática de un implante metálico con recubrimiento cerámico poroso, al que se le ha adherido tejido fibroso (Pilliar, 1991).	19
7	Estabilidad de fases en el sistema CaO-P ₂ O ₅ -H ₂ O como función del pH (de Groot <i>et. al.</i> , 1990).	21
8	Diagrama de fases del sistema binario CaO-P ₂ O ₅ (Westman, 1977).	21
9	Fases en equilibrio para el sistema CaO-P ₂ O ₅ a altas temperaturas, a) en ausencia de agua y b) con presión parcial de vapor de agua de 500 mmHg (deGroot <i>et. al.</i> , 1990).	22
10	Pérdida de humedad conforme la hidroxiapatita es calentada a niveles bajos de presión de vapor de agua (Neuman and Neuman, 1958).	22
11	a) Celda unidad hexagonal y b) índices y planos de dirección.	28
12	Proyección de los grupos fosfato de la HA en el plano basal (001).	29
13	Proyección de la celda unidad de HA en el plano basal (001).	29

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
14	a) Estructura hexagonal de la HA, la doble imagen de los radicales OH indica que están ocupados estadísticamente en una u otra orientación en un 50%; b) estructura monoclnica de la HA.	30
15	Densificación de a) hidroxiapatita y b) fosfato dicálcico en diferentes atmósferas (Wang y Chaki, 1993).	34
16	Máximo esfuerzo en flexión de a) hidroxiapatita y b) fosfato dicálcico (Wang y Chaki, 1993).	34
17	Resistencia en flexión contra a) temperatura de sinterizado y b) tamaño de grano, para HA pura (Royer <i>et. al.</i> , 1993).	35
18	Superficies de HA, después de aplicarla como recubrimiento sobre un sustrato de alúmina. Se observan diferentes porosidades en ellas, dependiendo de su espesor. (Brendel <i>et. al.</i> , 1992).	38
19	Ilustración esquemática del sitio de implantación de mezclas de HA-TCP (McIntyre <i>et. al.</i> , 1991).	40
20	Diagramas ilustrativos de Interpore*, y sus efectos en regeneración de hueso. *Marca Reg.	41
21	Ejemplos de materiales celulares naturales a) corcho, b) madera, c) esponja, d) hueso poroso, e) coral, f) hueso de pescado, g) hoja de iris y h) tallo de planta. (Gibson y Ashby, 1988).	43
22	Comparación entre un material celular y un material con poros aislados.	44
23	Celdas individuales en tres dimensiones, y su empaquetamiento en materiales celulares para a) prismas triangulares, b) prismas rectangulares, c) prismas hexagonales, d) dodecahedro rómbico y e) tetra-cadecahedro.	46
24	Curvas esquemáticas de esfuerzo-deformación para materiales celulares frágiles en a) compresión y b) tensión.	49

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
25	Gráficas experimentales de esfuerzo en flexión para materiales celulares con diferentes densidades demostrando su dependencia (Brezny y Green, 1989).	49
26	Datos de módulo de Young de espumas, graficando contra densidades relativas, mostrando la predicción teórica para celda abierta en línea sólida, y dos casos para celda cerrada, en líneas punteadas.	52
27	Ejemplo de material celular en dos dimensiones con celdas invertidas.	52
28	Modelo de espuma de celda cerrada en el caso de caras y aristas de diferente espesor (Gibson y Ashby, 1982).	53
29	Gráfica de módulo elástico E en función de la densidad relativa para diferentes valores del parámetro ϕ (Detalle en el texto).	53
30	Fotografías de SEM de diferentes estructuras encontradas en hueso poroso.	55
31	Gráficas de módulo de Young de hueso poroso para a) muestras tomadas aleatoriamente, y b) muestras probadas en direcciones específicas (Gibson y Ashby, 1988).	55
32	Gráfica de potencial de interacción entre partículas, en el caso de repulsión electrostática (Mikeska y Cannon, 1984).	60
33	Diagrama esquemático del modelo de capa doble, formada en la vecindad de una superficie cargada positivamente (Mikeska y Cannon, 1984).	60
34	Estabilización estérica por adsorción de macromoléculas en la superficie de dos partículas (Mikeska y Cannon, 1984).	61
35	Curvas de viscosidad contra cantidad de dispersante (phosphate ester PE y aceite de pescado MFO) para a) alúminas AKP-50 y A16-SG y b) AKP-50 con diferentes cantidades de zirconia (Plucknett <i>et. al.</i> , 1992 b).	64

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
36	Diagramas esquemáticos de a) un sistema doble de navajas y b) un sistema de capas múltiples para preparación de cintas cerámicas.	66
37	Estructura porosa lograda por burbujeo de peróxido de hidrógeno en una mezcla viscosa de polvos cerámicos (Ryshkewitch, 1953).	68
38	a) Módulo elástico y b) tenacidad de espumas fabricadas por inmersión de un molde polimérico. Las muestras marcadas como "healed" recibieron una segunda inmersión en mezcla cerámica después de eliminado el sustrato (Lange y Miller, 1987).	71
39	Diagrama esquemático del equipo CVD utilizado para recubrir esqueletos reticulados de carbón (Sherman <i>et. al.</i> , 1991).	72
40	Micrografía de SEM mostrando la estructura de una espuma de TiB_2 , preparada por CVD sobre un sustrato reticular de carbón (Sherman <i>et. al.</i> , 1991).	73
41	Principales pruebas para medir resistencia en tensión, con sus principales ventajas y desventajas.	81
42	Distribución de deformación en una barra en flexión.	82
43	Distribuciones de carga, momento y esfuerzo de deslizamiento de una barra en flexión a) en tres puntos y b) en cuatro puntos.	83
44	Configuraciones más comunes para pruebas de flexión, a) en tres puntos, b) en cuatro puntos 1/4 y c) en cuatro puntos 1/3.	84
45	a) Configuraciones estándar para la prueba de flexión de cuatro puntos y b) especificaciones para las muestras utilizadas.	85
46	Fuentes de error más comunes al utilizar métodos de flexión.	87
47	Representación esquemática de un portamuestras totalmente articulado para pruebas de cuatro puntos 1/4.	88

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
48	Comparación entre las pruebas de flexión de a) anillos concéntricos y b) cuatro puntos (Soltész <i>et. al.</i> , 1987).	90
49	a) Malla utilizada para cálculos de esfuerzos por el método de elemento finito, para una placa circular bajo flexión biaxial (esfera sobre anillo), y b) gráfica normalizada de distribución de esfuerzos para el mismo tipo de prueba para acero 4340 ($E = 203.4$ GPa y $\nu = 0.3$), comparando resultados experimentales con cálculos teóricos y simulaciones por elemento finito.	94
50	Fotografías de microscopía electrónica de polvos de a) hidroxiapatita comercial, en transmisión y b) fosfato de calcio dibásico, en barrido.	97
51	Análisis de tamaño de partícula de a) fosfato de calcio dibásico, b) Fosfato de calcio tricálcico, c) mezcla estequiométrica de fosfato de calcio dibásico y carbonato de calcio, antes y d) después de tratamiento térmico a 1000 °C por dos horas.	98
52	Experimentos de DTA y TGA de la mezcla estequiométrica de fosfato de calcio dibásico y carbonato de calcio, mostrando las transiciones producidas durante tratamiento térmico.	100
53	Micrografías de SEM mostrando la diferencia en porosidad entre pastillas de a) DCP puro y b) DCP- CaCO_3 , después de tratamiento térmico a 1000 °C por 1 hr.	102
54	Difractogramas de rayos X de pastillas tratadas a 1000 °C por 1 hr. de a) DCP puro, c) DCP- CaCO_3 con razón molar 6:4 (estequiométrica) y f) DCP- CaCO_3 con un 5% en peso extra de CaCO_3 sobre la razón estequiométrica. b), d), e), g) y h) muestran los picos de los estándares de JCPDS de las fases identificadas.	103
55	Representación esquemática del sistema de <i>tape casting</i> utilizado en el presente trabajo.	109

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
56	Gráfica de cantidad de dispensante contra viscosidad de mezcla de polvos de fosfato de calcio dibásico y carbonato de calcio en cantidades estequiométricas, mostrando el comportamiento típico de estas curvas. La velocidad del viscómetro se mantuvo constante y la temperatura promedio fue de 23 °C.	111
57	Diagrama de flujo explicando los pasos principales seguidos en la preparación de las cintas cerámicas.	113
58	Representación esquemática de un corte transversal del molde con pistón utilizado para la preparación de laminados.	116
59	a) Utilización de una moneda como molde para formado de cintas cerámicas y b) detalle de la misma muestra, observada en SEM.	117
60	Ejemplos de laminados a) sin gradiente de porosidad, donde no es posible distinguir las uniones entre capa y capa y b) con gradiente de porosidad, en este caso, dos capas de cinta porosa, dos de semiporosa y una capa de material denso, de izquierda a derecha en la foto. Ambas muestras presentan gran adherencia entre capas.	119
61	Ejemplos de recubrimientos de hidroxiapatita sobre aleaciones metálicas biocompatibles. En este caso se muestra a) aleación de Ti-Al-V con superficie lisa, con la mitad izquierda recubierta, b) aleación de Co-Cr con recubrimiento de esferas del mismo material tal como se recibió y c) después de recubierta con hidroxiapatita. En d) observamos esta última muestra en más detalle, apreciándose porosidad en la capa cerámica.	121
62	Muestra de cinta porosa después de tratamiento térmico por dos horas a a) 850, b) 1000, c) 1100 y d) 1200 °C.	123
63	Curva de densificación de un laminado de cintas densas de hidroxiapatita.	124
64	Tratamiento térmico seleccionado para "prequemado" y sinterizado de todas las muestras utilizadas.	124
65	Difractogramas de las cintas preparadas, después de sinterizado a 1200 °C por dos horas.	126

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
66	Espectros FTIR de muestras de a) DCP. b) CaCO_3 , c) mezcla estequiométrica de los dos anteriores y d) hidroxiapatita comercial (Aldrich).	130
67	Espectros FTIR de muestra porosa después de tratamiento térmico a a) 750 °C, b) 850 °C y c) 1200 °C.	131
68	Espectros de FTIR de muestras sinterizadas a 1200 °C a) porosa (muestra 1), b) densa (muestra 3), d) porosa (muestra 4), comparadas con el espectro de HA comercial en a).	133
69	Espectros Raman de a) polvos comerciales de hidroxiapatita, b) mezcla estequiométrica de DCP y CaCO_3 sin calcinar, c) cinta porosa sinterizada (muestra 1), d) cinta densa sinterizada (muestra 3) y e) polvos comerciales de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).	135
70	Gráfica de EDS en el microscopio electrónico de barrido (SEM), para la muestra densa del lote 2 (muestra 8), mostrando los picos correspondientes a Ca y P, así como picos más pequeños correspondientes a contaminación de silicio.	138
71	Gráfica de cantidad de polvos precalcinados contra densidad de las cintas, después de sinterizadas. El valor de la densidad es relativo a la densidad teórica de la hidroxiapatita, 3.16 g/cm ³ .	140
72	Fotografía SEM mostrando diferentes densidades en superficies de fractura para las muestras a) 1, b) 2, y c) 3, y sus respectivas imágenes de superficies sin fracturar, justo después de sinterizadas en d), e) y f), respectivamente.	141
73	Experimentos de Difracción de Rayos X de Bajo Angulo (SAXS), de material poroso (muestra 1) tratado a temperaturas de a) 750, b) 850, c) 1000, d) 1100 y e) 1200 °C por 2 hrs. f) Gráfica correspondiente a polvo de cinta densa, tratada a 1200 °C por 2 hrs.	145
74	Volumen como función de la temperatura de tratamiento térmico. El volumen inicial es de 1 cm ³ para todos los casos.	147

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
75	Imágenes de SEM de muestras a) 3, b) 1 y c) 9, después de tratamiento térmico a 900 °C. d), e) y f) corresponden a las mismas muestras, respectivamente, después de sinterizadas a 1200 °C.	150
76	Fotografías de SEM de cortes transversales de laminados a) con centro poroso (muestra 1) y superficies externas densas (muestra 3), b) con centro denso y superficies porosas y c) con centro denso y capas de material semiporoso (muestra 2) y poroso (muestra 1) en el exterior. Todos los laminados muestran fracturas como producto de las diferencias en cambios de volumen durante tratamiento térmico.	152
77	Fotografías de SEM de cortes transversales de laminados a) con centro poroso (muestra 9) y superficies densas (muestra 3) y b) con centro denso y superficies porosas. Se observa mucha mayor adhesión y uniformidad en estas muestras.	153
78	Gráfica de $\ln(E/E_0)$ contra $\ln(\rho_{rel})$, mostrando una dependencia cúbica del módulo de Young E con la densidad ρ . El coeficiente de correlación de la regresión lineal es de 0.97.	156
79	Gráfica de la razón de Poisson ν con la densidad de las cintas cerámicas.	157
80	Gráfica de estudios previos en cerámicas porosas, mostrando desviaciones de la razón de Poisson del valor típico de 0.33 (Gibson y Ashby, 1988).	158
81	Fotografías de SEM, mostrando las superficies de fractura de a) una muestra elaborada en la compañía BOMAS y b) una muestra equivalente preparada en el laboratorio, después de fractura por flexión de cuatro puntos.	161
82	Gráficas de carga contra elongación de las mismas muestras de la figura anterior, mostrando delaminación.	162
83	Ejemplos de superficies de fractura de muestras que se eliminaron por a) lados no paralelos, b) lados consecutivos no perpendiculares y c) defectos en las esquinas por el método de preparación.	165

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
84	Gráficas de carga contra elongación de barras después de pruebas de flexión de cuatro puntos a) muestra 8 (densa), b), c) y d) diferentes casos de sandwiches con centro poroso (muestra 4) y superficies densas (muestra 8).	166
85	a) Vista lateral de uno de los sandwiches, después de pulidas sus superficies. Detalles de b) la parte densa y c) la porosa, mostrando los acabados hasta 5 μm .	167
86	Perfiles de sandwiches después de probados en flexión en cuatro puntos, mostrando los dos tipos de comportamiento a) fractura simple y b) fractura en etapas.	169
87	Representación esquemática del sistema utilizado para las pruebas de flexión biaxial, de esfera sobre anillo.	171
88	Ejemplos de discos utilizados en la prueba de flexión de esfera sobre anillo: a) caso típico, b) fractura en los puntos de apoyo, c) delaminación y d) desmoronamiento.	172
89	a) Gráfica de los resultados de resistencia contra densidad para pruebas de flexión de esfera sobre anillo y b) la misma gráfica en log-log, mostrando la dependencia de potencia en las muestras de los lotes 1 y 2.	174
90	Fotografías de SEM de la muestra porosa (1) en dos cortes diferentes a) perpendicular al plano de la cinta y b) paralelo al plano de la cinta. c) y d): fotografías equivalentes a las anteriores, a mayor amplificación, mostrando el detalle de la forma y tamaño de grano y el espesor de las caras de la celda.	179
91	Diagrama de un sandwich rectangular.	183
92	Modos de falla de a) un sandwich rectangular sometido a flexión. b) Falla en una cara, c) arrugas, d) falla en el centro y e) delaminación en la interfase.	187
93	Distribuciones de esfuerzo en un sandwich. a) Vista lateral del sandwich, b) distribución normal y c) distribución en deslizamiento.	188

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
94	Gráficas del módulo de elasticidad E contra la fracción de volumen de material poroso en el centro del sandwich para superficies de material denso del lote 1: curva a, muestra porosa 1 y curva b, muestra semiporosa 2; y del lote 2: curva a, muestra 4, curva b, muestra 5, curva c, muestra 6 y curva d, muestra 7. + representa la configuración utilizada en este trabajo.	191
95	Gráficas de la densidad relativa del centro poroso en términos de la fracción de volumen de este material, para diferentes valores de E. a) lote 1 y b) lote 2. Las líneas horizontales punteadas representan los límites de porosidad que se pueden obtener, y el área sombreada incluye todas las posibilidades que la técnica permite.	193
96	Espectros FTIR con razón fija de muestra y KBr para a) la referencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y las muestras b) 1, c) 3, d) 4 y e) 8, mostrando las diferencias en la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y en el contenido de grupos carbonato.	197
97	Esfuerzo máximo soportado en tensión por piezas de hueso poroso escogidas sin orientación preferencial. Los factores de normalización son $\sigma_{ys} = 139 \text{ MPa}$ y $\rho_s = 1800 \text{ kg/m}^3$ (Gibson y Ashby, 1988).	204
98	Superficies de bloques de muestra a) porosa (1), b) semiporosa (2) y c) densa (3), mostrando las diferentes rugosidades obtenidas.	208

LISTA DE TABLAS

<u>Tabla.</u>		<u>Página.</u>
I	Principales tipos de biomateriales, sus características y aplicaciones.	9
II	Porcentaje en volumen de minerales en tejido óseo (Van Raemdonck <i>et. al.</i> , 1984).	13
III	Biocerámicas y sus aplicaciones principales.	18
IV	Propiedades mecánicas de hueso, hidroxiapatita y alúmina. * Gibson y Ashby, 1988, ** Evans, 1973, ***Ryer <i>et. al.</i> , 1993, + Soltész <i>et. al.</i> , 1987 y ++ Ashby y Jones, 1986.	33
V	Aditivos más utilizados en <i>tape casting</i> (Mistler, 1990).	63
VI	Características de los polvos utilizados para la preparación de las cintas cerámicas.	106
VII	Cantidades utilizadas de cada polvo cerámico (ver tabla VI), para la preparación de las cintas cerámicas.	107
VIII	Cantidad de dispersante utilizada en las diferentes muestras, referidas por número de la tabla VII.	112
IX	Formulación utilizada para la preparación de las mezclas estables para procesamiento de las cintas por el método de <i>tape casting</i> . Se detallan cantidades para 100 % polvos sin calcinar y 100 % calcinados.	114
X	Parámetros de red de diferentes hidroxiapatitas.	128
XI	Razones Ca/P calculadas por dos métodos diferentes.	137
XII	Resultados de los experimentos de flexión biaxial por esfera sobre anillo.	173
XIII	Cargas máximas esperadas para los diferentes modos de fractura de un sandwich rectangular.	194

SINTESIS, CARACTERIZACION Y DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS APLICABLES A IMPLANTACIONES EN HUESOS.

I. INTRODUCCION.

Las cerámicas de fosfatos de calcio y en particular la hidroxiapatita (HA), se han estudiado por diferentes razones, siendo una de las principales su alta compatibilidad con tejido óseo. Existen diferentes enfoques de estudio de estos materiales, de acuerdo al grado de interacción que se espera con el tejido vivo con el que se tenga contacto, así como la función que habrá de desempeñar dentro del cuerpo. En términos de la primera característica, *i.e.*, el grado de interacción, las cerámicas de fosfatos de calcio pueden ser *inertes*, presentando solo fijación morfológica o mecánica al tejido circundante; *bioactivas*, o sea, que presentan una reacción química en la interfase con el tejido, o *reabsorbibles*, esto es, que son reemplazadas gradualmente por tejido vivo (Hench, 1991).

El segundo aspecto, su función dentro del cuerpo, ha estado limitada por las propiedades de los fosfatos de calcio que, desde el punto de vista de la Ciencia de Materiales, presentan un comportamiento mecánico pobre. Esto quiere decir que pueden utilizarse cuando no están sujetas a pesos o esfuerzos muy grandes. Por lo anterior, las principales aplicaciones de los fosfatos de calcio en uso clínico han sido como materiales de relleno (McIntyre *et. al.*, 1991), o como recubrimientos de implantes metálicos (Ducheyne *et. al.*, 1990 y Chae *et. al.*, 1992).

Por otro lado, la porosidad de los materiales juega un papel muy importante en el comportamiento de las cerámicas y su biocompatibilidad. Se ha reportado que las cerámicas porosas promueven la regeneración de hueso debido a crecimiento de tejido óseo

a través de los canales que ofrece la porosidad del material (Dalcusi y Passuti, 1990). Además, el control de la porosidad del material en diferentes estratos o capas, permitiría el desarrollo y diseño de materiales con estructuras óptimas para osteoconducción, por ejemplo, estructuras laminares con capas densas y porosas (Ioku *et. al.*, 1989) o las llamadas "estructuras de sandwich" (Allen, 1969), que básicamente consisten en dos capas delgadas de material resistente, separadas por un centro poroso. Esta estructura aumenta el momento de inercia del material con un incremento muy pequeño en peso y la resistencia en flexión y torsión se mejoran considerablemente. Muchos ejemplos de estas estructuras se pueden encontrar en la naturaleza, entre ellas, el mismo hueso (Gibson y Ashby, 1988).

Para poder alcanzar porosidades considerables, algunos agentes espumantes se han utilizado en cerámicas y vidrios (Pernot y Rashid, 1987). El principio fundamental de estos agentes es la producción de gases debido a una reacción química durante el procesamiento, que promueve la formación de burbujas y, por lo tanto, poros en el producto final. Existen otros mecanismos para la fabricación de materiales porosos, tales como el uso de moldes o partículas que después son eliminados por ataque químico o combustión. También se pueden utilizar partículas o fibras que se sinterizan solo parcialmente, dejando espacios entre sí, generándose de esta manera la porosidad.

El procesamiento de cerámicas ha tomado gran valor para aplicaciones biomédicas, tanto para mejorar el comportamiento mecánico de las mismas cuando son sometidas a esfuerzos y cargas en el cuerpo (Bardos, 1987), como para extender su uso a funciones más sofisticadas que la de simple relleno (Cartwright, 1992). Otra motivación es la posible

sustitución de metales, que han sido tradicionalmente utilizados en implantes, como por ejemplo reparación de fracturas en la órbita del ojo (Rubin *et. al.*, 1992), por materiales cerámicos que resultan menos agresivos para el ambiente vivo.

Los recubrimientos cerámicos sobre implantes metálicos se han desarrollado y estudiado por muchos años (Lee *et. al.*, 1984 y Dhert *et. al.*, 1991); recientemente, nuevas técnicas que involucran inmersión de prótesis metálicas en soluciones conteniendo polvos cerámicos han sido probados (Ducheyne *et. al.*, 1990 y Brendel *et. al.*, 1992). Con este tipo de recubrimientos, se espera aumentar la biocompatibilidad del implante en la interfase con el tejido vivo.

II. PRESENTACION DEL PROBLEMA.

El presente trabajo tiene como objetivo el desarrollo y estudio de materiales compatibles con el tejido óseo, con la idea de su posible aplicabilidad en el área de ortopedia, ya sea como reemplazo de hueso o para promover la regeneración del mismo. De acuerdo a lo explicado anteriormente, las propiedades que se desean controlar en este caso son: porosidad, espesor y composición de las cerámicas.

Para ello, se escogió como sistema básico a los fosfatos de calcio y, en particular a la hidroxiapatita, por ser la principal fase mineral del tejido óseo, así como por su amplio uso en aplicaciones clínicas. Además, la biocompatibilidad de la hidroxiapatita se ha estudiado en gran detalle (ver por ejemplo, Lavernia y Shoening, 1991).

Se prepararon soluciones conteniendo carga de polvos cerámicos, ya sea para que reaccionen durante los tratamientos térmicos para obtener como producto final a la hidroxiapatita, o bien, utilizando polvos precalcinados. El método de *tape casting* o cintas cerámicas, se utilizó en este trabajo como medio para controlar el espesor y las características de las cerámicas por capas delgadas, lo cual permite la fabricación ya sea de muestras delgadas (en el orden de 100 μm de espesor), o con estructuras laminares (hasta de varios mm). Esta técnica ha sido aplicada en la industria de la electrónica por varios años (ver por ejemplo la revisión de Mistler, 1990), y más recientemente para procesamiento de cerámicas estructurales (Plucknett *et. al.*, 1992a). El diseño de biocerámicas con estructuras laminares también permite en principio el estudio de importantes características en el tejido óseo, por ejemplo, la anisotropía de sus propiedades

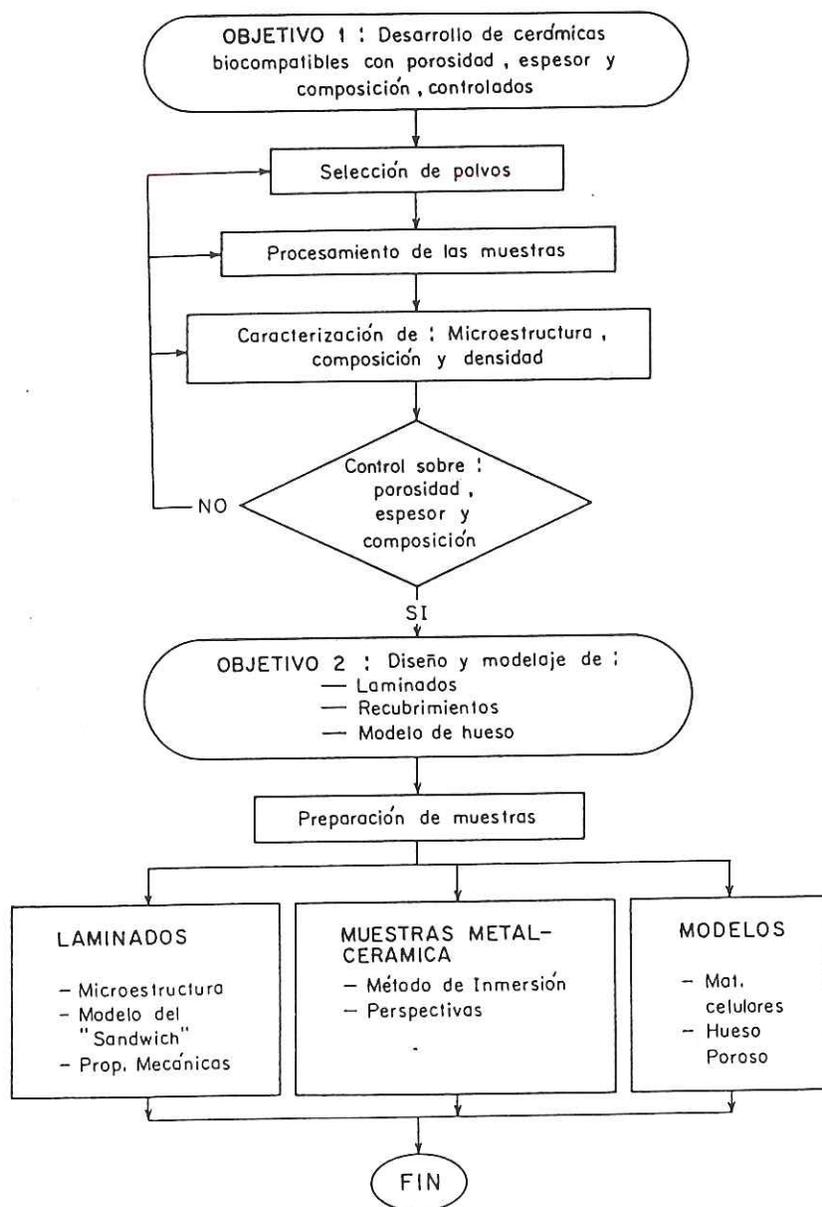
mecánicas (Katz, 1980 y Evans, 1973) o la porosidad a escalas finas (Schmidt, 1989).

Los polvos que se utilizaron como precursores de la HA fueron carbonato de calcio (CaCO_3) y fosfato de calcio dibásico (CaHPO_4). La justificación en el uso de estos polvos puede presentarse desde diferentes puntos de vista. Primero, el carbonato de calcio se descompone en dióxido de carbono (CO_2) y óxido de calcio (CaO) cuando es calentado arriba de 850°C . Este último es altamente reactivo, es decir, fácil de recombinar, y el dióxido de carbono se pierde en forma de gas, pero por esta razón, al estar presente en forma de burbujas en el momento en que el material se está formando, actúa como agente precursor de poros, aumentando la presión dentro de la muestra, evitando con esto la densificación. Como se mencionó anteriormente, el óxido de calcio es altamente reactivo, por lo que reacciona con el fosfato de calcio dibásico (cuya temperatura de descomposición es de 450°C), incrementando su razón de Ca/P, que es igual a 1. La razón Ca/P para la HA es de 1.67, así es que mezclando cantidades estequiométricas de los polvos iniciales, se puede tener este valor, promoviéndose con esto la formación de HA.

Por otra parte, las características de estos polvos, en términos de tamaño de partícula y superficie específica son adecuados para la aplicación de *tape casting*, mientras que los polvos de HA que se pueden encontrar comercialmente no lo son. Finalmente, en cuestión de precio y accesibilidad, permiten la posibilidad de extender su aplicación a niveles comerciales.

A continuación se presenta a manera de diagrama de flujo, un esquema mostrando los principales objetivos de este trabajo. En los capítulos subsecuentes, se presenta una revisión bibliográfica para enmarcar la relevancia de desarrollar nuevas cerámicas

compatibles con tejido óseo, la descripción de las técnicas utilizadas y los experimentos que se llevaron a cabo, incluyendo síntesis y caracterización de las muestras. Los últimos capítulos están dedicados a la discusión y modelaje de los resultados, conclusiones generales y el planteamiento de posibles direcciones para trabajo futuro.



III. REVISION BIBLIOGRAFICA.

III.1 El campo de los biomateriales.

III.1.1 Introducción.

Los biomateriales se han definido de muchas maneras, pero el primer consenso se llevó a cabo en el 6 ° Simposio Internacional Anual de Biomateriales (Park, 1984), en que un biomaterial se definió como "Sustancia(s) sistémica y farmacológicamente inerte diseñada para implantación dentro, o incorporación a, un sistema vivo". La primera parte de esta definición está relacionada con la biocompatibilidad o actividad de los materiales en el ser vivo, y la segunda, con las funciones particulares que dicho material desempeñará.

La biocompatibilidad de un material se define como la habilidad de éste para cumplir satisfactoriamente una aplicación definida, con una respuesta apropiada del huésped. En otras palabras, la biocompatibilidad significa más que el hecho de que un material no sea dañino dentro del cuerpo; también incluye las interacciones locales del material y del tejido circundante en ambas direcciones, o sea que nos interesa el efecto del material sobre el tejido y viceversa. Hench (1991) clasificó a los materiales como no biocompatibles si el material es tóxico y/o causa la muerte del tejido vecino. En términos de la actividad de un material que se ha probado biocompatible, Hench considera tres grados de interacción. El material es *inerte*, si no hay reacción alguna con el tejido y el material es estable por periodos indefinidos. La única respuesta será, si es que existe alguna, la formación de una capa fibrosa rodeando al implante, de diferentes consistencias

y espesores. Un biomaterial es *activo*, si hay interacción con el tejido circundante y hay enlaces en la frontera, estableciéndose una interfase. Por último, un biomaterial es *bioabsorbible* si se disuelve dentro del cuerpo y el espacio vacante se ocupa eventualmente con tejido.

Entre las características que interesan en un biomaterial, están su composición y estabilidad químicas, la naturaleza de sus productos de degradación, así como sus cualidades físicas de rugosidad (superficie específica), carga eléctrica y porosidad entre otras. Los parámetros que se desean controlar son su tamaño, forma, módulo de elasticidad y rigidez.

En cuanto a sus propiedades, es importante notar que diferentes biomateriales servirán para diferentes aplicaciones. Una descripción general de los biomateriales y sus funciones se resumen en la tabla I (Lemons, 1986 y Park, 1984). De acuerdo a ésta, los metales son utilizados primordialmente cuando hay cargas mecánicas grandes en el implante, y los polímeros cuando se requieren formas complicadas o con alta flexibilidad.

En cuanto a las cerámicas, se han estudiado principalmente por su alta biocompatibilidad y resistencia a la corrosión, pero en años recientes, han tomado gran importancia como sustitutos del tejido óseo, ya que en éste se encuentra presente una gran cantidad de contenido mineral, como veremos en la siguiente sección. Por esto es importante considerar las fases que conforman esta parte mineral en el hueso, para entender sus propiedades y buscar más aplicaciones, sobre todo materiales con funciones más activas dentro del cuerpo.

Tabla I Principales tipos de biomateriales, sus características y aplicaciones.

Material	Características	Principales Aplicaciones
Metales 316, 316L Aceros Aleaciones de Ti Aleaciones Cr-Co	Alta resistencia mecánica y al desgaste. Propiedades mecánicas difieren de las de tejidos. Propensos a corrosión.	Ortopedia: grapas, placas y alambres. Implantes dentales. Prótesis totales.
Polímeros Polimetilmetacrilato Polietileno de alto peso molecular Teflón	Fáciles de fabricar. Baja densidad. Se degradan fácilmente. Baja resistencia mecánica.	Suturas, arterias y venas. Cementos. Tendones artificiales.
Cerámicas Oxidos de Al Aluminatos de Ca Oxido de Ti Fosfatos de Ca Bioglass Otros Vidrios	Alta biocompatibilidad. Alta resistencia a la corrosión. Falta de reproducibilidad de propiedades.	Partes dentales. Recubrimientos. Relleno de hueso. Endoscopía. Herramientas y equipo médico.

III.1.2 El tejido óseo como material.

Los huesos, desde el punto de vista biológico, se definen como tejido conectivo y sus funciones como componente estructural del cuerpo humano son bien conocidas (Lewis, 1990): sirve de soporte, protege partes y órganos delicados, y proporciona conexión entre los músculos, permitiendo así los movimientos. Los huesos están compuestos de células vivas embebidas en una matriz (Lavernia y Schoenung, 1991). Las células tienen como función regular la disponibilidad de minerales para remodelar el

esqueleto. La matriz ósea está compuesta básicamente de tres elementos : orgánico, inorgánico y agua.

El colágeno es la principal fase de la parte orgánica. La parte inorgánica constituye alrededor del 70% del peso total del hueso, en donde la hidroxiapatita (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) es la fase predominante. Otras fases minerales presentes en hueso son el fosfato dicálcico ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), el tricálcico (TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO})_2$) y algunas fases amorfas de fosfatos de calcio. La matriz controla las funciones estructurales del esqueleto, y sirve como marco a todo el resto del cuerpo.

La HA es la única fase de fosfato de calcio que es estable, químicamente hablando, a la temperatura (37°C) y pH (alrededor de 7) del cuerpo humano (Neuman y Neuman, 1958). Además, se ha visto que debido a las pequeñas cantidades de otras fases de fosfato de calcio, presentes en hueso, la razón Ca/P de éste no corresponde a 1.67, la razón estequiométrica de la HA, sino a valores menores, y que esta razón va creciendo con la edad (Van Raemdonck *et. al.*, 1984). En la figura 1 se puede ver una gráfica de esta razón en la vecindad de una interfase de hueso con un implante cerámico. En términos de impurezas, también se ha encontrado carbonato de calcio (CaCO_3), magnesio y sodio, así como trazas de cloro, hierro y flúor (Ver tabla II).

Desde el punto de vista de la ciencia de materiales, el tejido óseo se clasifica como un *composite*, en el que la parte mineral soporta casi la totalidad de las cargas mecánicas (Natali y Meroi, 1989), y la colágena sirve como un material de enlace, que además amortigua impactos, proporcionándole flexibilidad a los huesos (Pitaru *et. al.*, 1986 y Miller y Wray, 1971).

En términos de su microestructura, al analizar la parte mineral del hueso, podemos encontrar muy diversas porosidades, por lo que se clasifican en : hueso poroso o esponjoso, y hueso denso o cortical. En la figura 2, observamos estos diferentes tipos de hueso. En particular, en un corte de cráneo, podemos ver que existe una estructura de "sandwich", con dos capas de material denso, separadas por un centro esponjoso. Esta característica, por supuesto, constituye la principal causa por la que el tejido óseo presenta diferencias direccionales tanto en su módulo de Young (Katz, 1980), como en su resistencia mecánica (Evans, 1973). En la figura 3, se observa un esquema de la microestructura de un hueso cortical. Se encuentra formado por capas concéntricas de aproximadamente 0.2 mm de espesor (Van Audekercke y Martens, 1984), y en la figura 4, una fotografía de microscopía electrónica de barrido (SEM), nos muestra la microestructura de un hueso poroso, después de que se ha eliminado la parte orgánica. Se debe hacer notar que todos los huesos deben presentar cierto grado de porosidad, debido a la presencia de la fase orgánica y celular, y para permitir el transporte de sustancias nutritivas, oxígeno y agua y otros líquidos corporales. Estos poros generalmente son más pequeños, a veces en el orden de unas cuantas micras (Van Audekercke y Martens, 1984).

Cada hueso en particular, presenta diferentes características, y existen muchos estudios de huesos específicos, como el de Jansons *et. al.* (1984) sobre tibia, o el de Gdoutos *et. al.* (1982), sobre fémur. Sin embargo, en términos de propiedades mecánicas, se ha tratado de modelar al hueso solo por la dirección en la que se miden dichas propiedades, es decir, dirección longitudinal, transversal o radial. Se han encontrado diferencias notables entre ellas, incluso a nivel de orientación preferencial de

los granos, y existen numerosos estudios tratando de modelar estas estructuras, y sus propiedades mecánicas como función de su densidad (Gibson y Ashby, 1988). La figura 5 ilustra algunos de estos modelos y descripciones.

De la discusión anterior, las conclusiones principales son:

a) El tejido óseo presenta una fase mineral constituida principalmente por hidroxiapatita, que soporta casi la totalidad de las cargas mecánicas aplicadas sobre los huesos.

b) Los huesos presentan diferentes porosidades, dependiendo de su función. Los huesos densos presentan estructura de capas, de aproximadamente 0.2 mm de espesor, y los huesos porosos pueden presentar diferentes orientaciones. Los poros pueden tener diámetros desde unas cuantas hasta cientos de micras.

c) La microestructura y densidad de los huesos determinan sus propiedades mecánicas, que resultan importantes porque el tejido óseo tiene como función principal la de soporte.

d) Los huesos presentan gradientes de porosidad dentro de una misma pieza, como es el caso del cráneo, que presenta una estructura de "sandwich", consistente en dos capas densas separadas por un centro poroso.

Por todo lo anterior, resulta obvio el estudiar a las cerámicas como posibles sustitutos del tejido óseo, y en particular a los fosfatos de calcio, tales como la hidroxiapatita. En las secciones siguientes, se presenta una discusión sobre biocerámicas y fosfatos de calcio como caso particular.

Tabla II. Porcentaje en volumen de minerales en tejido óseo (Van Raemdonck *et. al.*, 1984).

Elemento	Tejidos Dentales			Hueso
	Esmalte	Dentina	Cemento	
Calcio	36.1	35	35.5	26.7
Fósforo	17.3	17.1	17.1	12.47
CO ₂	3.0	4.0	4.4	3.48
Mg	0.5	1.2	0.9	0.436
Na	0.2	0.2	1.1	0.731
K	0.3	0.07	0.1	0.055
Cl	0.3	0.03	0.1	0.08
F	0.016	0.017	0.015	0.07
S	0.1	0.2	0.6	-
Cu	0.01	-	-	-
Si	0.003	-	0.04	-
Fe	0.0025	-	0.09	-
Zn	0.016	0.018	-	-

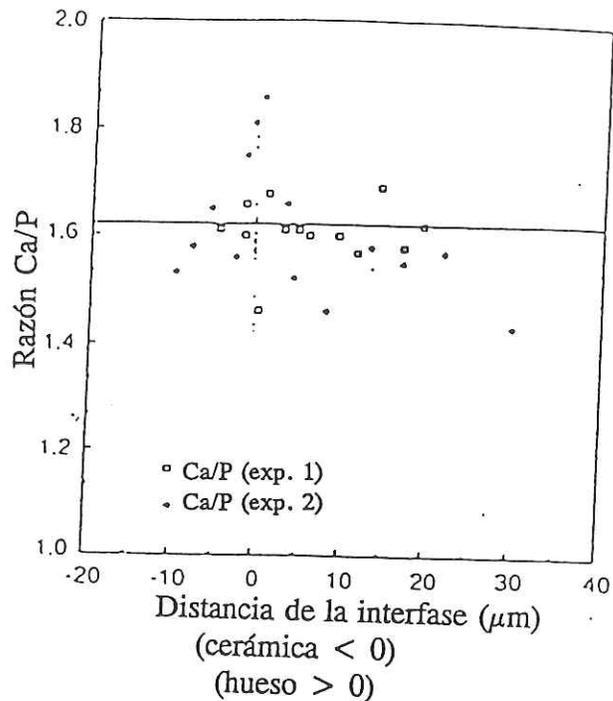


Figura 1. Razón Ca/P para hueso en la vecindad de un implante cerámico (McIntyre *et. al.*, 1991).

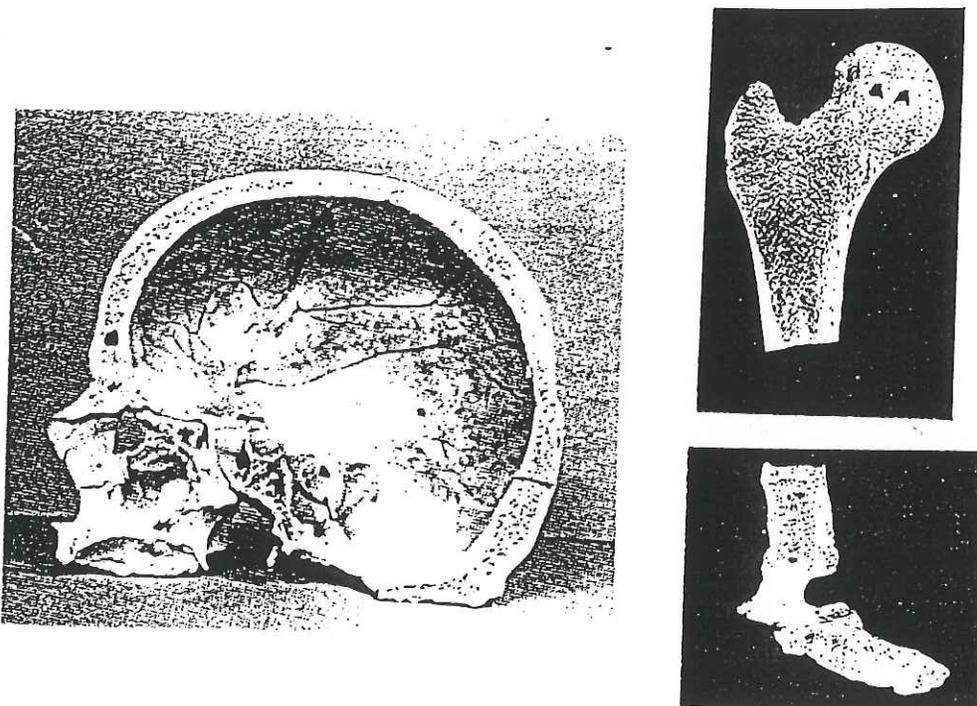


Figura 2. Ejemplos de huesos, mostrando diferentes grados de porosidad en su parte mineral (Gibson y Ashby, 1988).

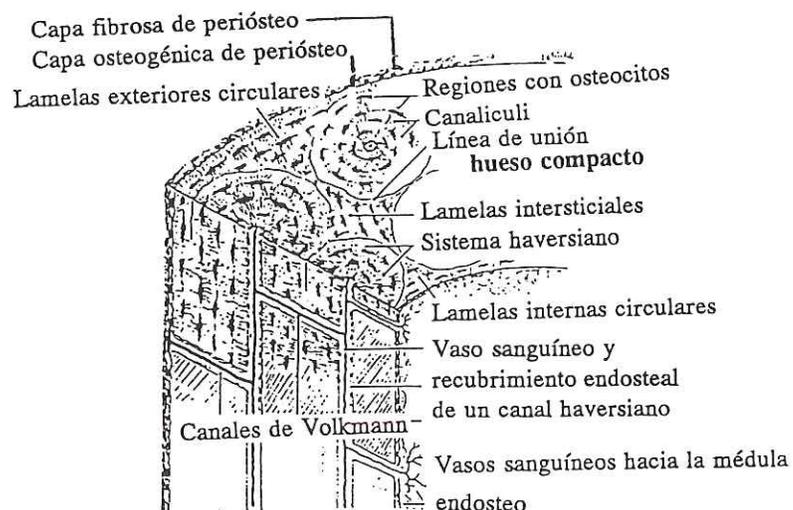


Figura 3. Representación esquemática de la microestructura de un hueso cortical (Van Audekercke y Martens, 1984).

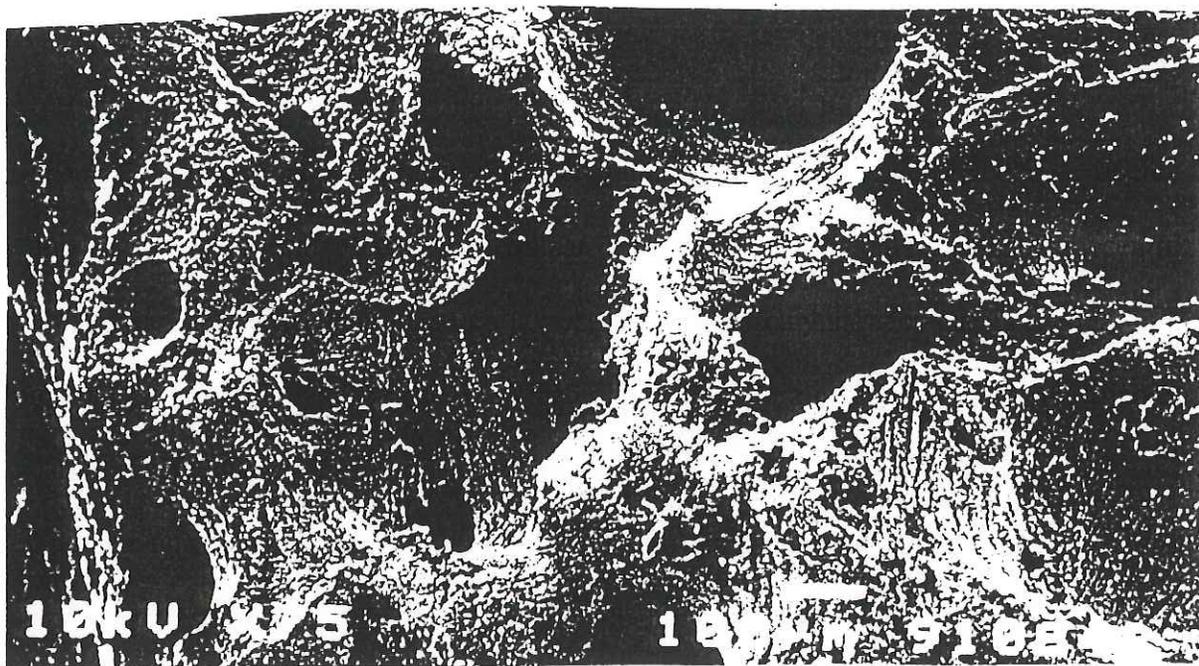


Figura 4. Fotografía de SEM de la parte mineral de un hueso poroso.

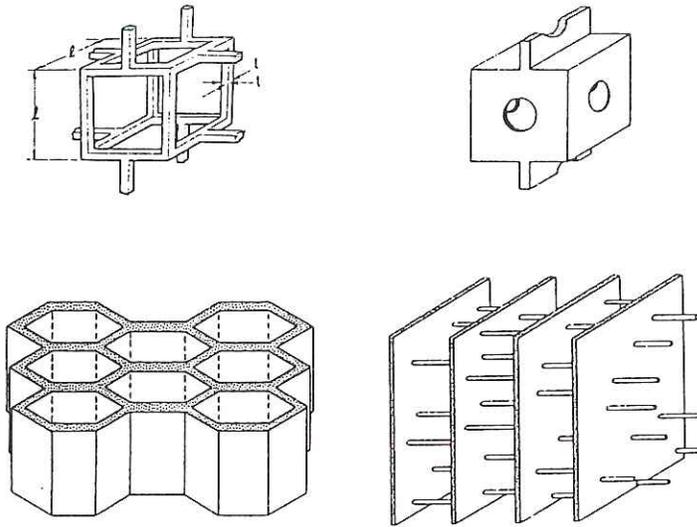


Figura 5. Modelos de hueso poroso, mostrando diferentes tipos de microestructuras (Gibson y Ashby, 1988).

III.1.3 Biocerámicas.

Muchas cerámicas y vidrios son utilizados cotidianamente para usos médicos, tales como lentes de contacto, medios para cultivo de células y herramientas. Aplicaciones más sofisticadas se han desarrollado en los últimos años, como son fibras ópticas para endoscopia, y vidrios porosos que pueden ser utilizados como portadores de medicamentos dentro del cuerpo (Vincenzini, 1983).

La primera vez que se utilizó una cerámica como implante data del final del siglo pasado. Dreesman reportó el uso de yeso común (Sulfato de calcio, CaSO_4) como un material de relleno para hueso (deGroot, 1981). Sin embargo, nunca fue utilizado para substituir piezas grandes, debido a sus propiedades mecánicas.

Después de este primer intento, no se registran mayores estudios en esta dirección, hasta que en 1963, Smith desarrolló un material compuesto de óxido de aluminio y polímero. Seis años después, Levitt (1969) tomó un camino diferente, al sintetizar en forma artificial una forma de fluorapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) densa por medio de presión uniaxial a altas temperaturas. Estos trabajos generaron nuevo interés en el desarrollo de biocerámicas para implantes en hueso, con mejores propiedades mecánicas.

Una de las grandes preocupaciones para la aplicación de estos materiales, es la interacción que pueda existir en la interfase con el tejido vivo (Davies, 1991), tanto en términos de toxicidad, como de disolución, y las funciones activas que promueven la formación de nuevo tejido óseo. Algunos de los grupos de investigación avocados a este problema son el de Hubert (Hubert *et. al.*, 1972) y el de Hench (1977). El primer grupo estudió el crecimiento de hueso dentro de una cerámica porosa y Hench ha hecho grandes progresos en la explicación de la interacción de los llamados vidrios bioactivos con el tejido que los rodea.

El crecimiento de hueso dentro de una cerámica requiere que ésta presente alto grado de porosidad, como ha sido reportado en varios trabajos (Daculsi y Passuti, 1990 y Roy y Linnehan, 1974, por ejemplo). Además, pensando en prótesis metálicas, si se recubrieran de material cerámico poroso en el que se presentara crecimiento de hueso, se podría evitar el uso de cementos para fijar estas prótesis (Ver figura 6). Esto propicia un número menor de interfases, reduciendo la probabilidad de falla (Brendel *et. al.*, 1992).

Otra posible aplicación de cerámicas porosas es la fabricación de materiales compuestos, a los que se le puede infiltrar una fase de polímero. Se ha hecho algún trabajo

en esta dirección, principalmente utilizando polímeros biodegradables reforzados con fibras cerámicas (Kelley *et. al.*, 1987 y Chang *et. al.*, 1990). La idea de utilizar este tipo de materiales ocurre naturalmente, si se recuerda de la sección anterior que el hueso es un material compuesto también.

En este momento, el desarrollo de mejores cerámicas para aplicaciones en ortopedia y odontología se restringe a un compromiso entre los aspectos discutidos anteriormente. Por una parte, se desea mejorar las propiedades mecánicas para un mejor desempeño de los implantes *in vivo* (Williams, 1987), pero también se requiere controlar el nivel de interacción en la interfase biomaterial-tejido (Hench, 1991). En la Tabla III se reportan las principales aplicaciones de las biocerámicas, hoy en día.

Tabla III. Biocerámicas y sus aplicaciones principales.

Tipo	Uso Específico	Ejemplos
Implantes que soportan cargas	Prótesis e implantes dentales.	Al ₂ O ₃ . Zirconia estabilizada. Compuestos de HA y polímeros.
Recubrimientos (sobre superficies metálicas)	Enlaces a nivel químico en la interfase. Osteoconducción.	HA. Bioglass. Al ₂ O ₃ .
Implantes porosos	Reemplazo temporal de hueso.	TCP. Sales de fosfato y calcio.

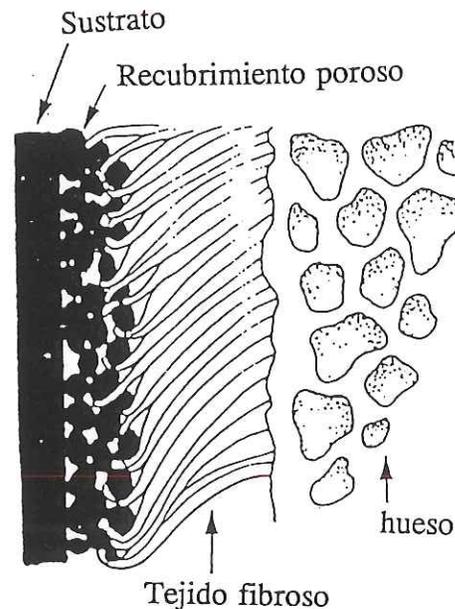


Figura 6. Representación esquemática de un implante metálico con recubrimiento cerámico poroso, al que se le ha adherido tejido fibroso (Pilliar, 1991).

III.2 Los fosfatos de calcio.

III.2.1 Química y estructura.

III.2.1.1 Diagramas de fase.

Según se ha reportado (Neuman and Neuman, 1958), las únicas fases estables de fosfatos de calcio a temperatura del cuerpo humano (alrededor de 37°C), son el fosfato de calcio dibásico (CaHPO_4 , DCP) y la hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA). La presencia de una u otra fase está determinada por el pH del medio en que se encuentre el material; la HA es la fase estable para pH's mayores a 4.2 (entre los que se incluye el cuerpo humano) y DCP será estable en medios ácidos, cuyo pH se encuentre por debajo de la cifra citada (Yamamuro *et. al.*, 1990).

Otras fases son estables a temperaturas más altas, como el fosfato de calcio tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, TCP) y el fosfato de calcio tetracálcico ($\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_7$), pero a la temperatura del cuerpo humano, se transforman en HA al contacto con agua (deGroot *et al.*, 1990). Esto quiere decir que a bajas temperaturas, sólo la HA y el DCP pueden encontrarse en solución acuosa, como se ilustra en la figura 7.

El diagrama de equilibrio de fases para el sistema binario $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ se muestra en la figura 8. De acuerdo al párrafo anterior, la región de interés para estudios biomédicos se encuentra entre el 70 mol% de CaO, hasta aproximadamente 80 mol%. En el círculo amplificado se ilustra en más detalle la región de estas composiciones a temperaturas altas, alrededor de los 1000°C , donde usualmente se lleva a cabo el procesado de estas cerámicas.

Otro de los aspectos importantes en la estabilidad de fases de los fosfatos de calcio, es la presencia de agua, o más precisamente, de la presión parcial de vapor de agua durante las reacciones. El diagrama de equilibrio de fases puede cambiar drásticamente de acuerdo a esto, dependiendo de si se encuentra en un ambiente exento de agua, o si la presión de vapor de agua tiene un valor diferente a cero. En la figura 9, se ilustra cómo se ve afectado el diagrama de equilibrio de fases alrededor de las composiciones de interés, a altas temperaturas, de acuerdo a la ausencia o presencia de agua en el medio.

También se ha estudiado la deshidratación de la HA cuando se somete a tratamientos térmicos en ausencia de agua, encontrándose que esto puede llevar a la conversión de esta fase a fosfato de calcio tricálcico, como se muestra en la figura 10.

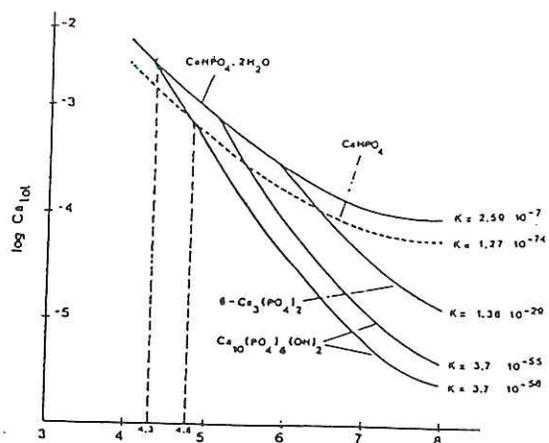


Figura 7. Estabilidad de fases en el sistema $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ como función del pH (de Groot *et. al.*, 1990).

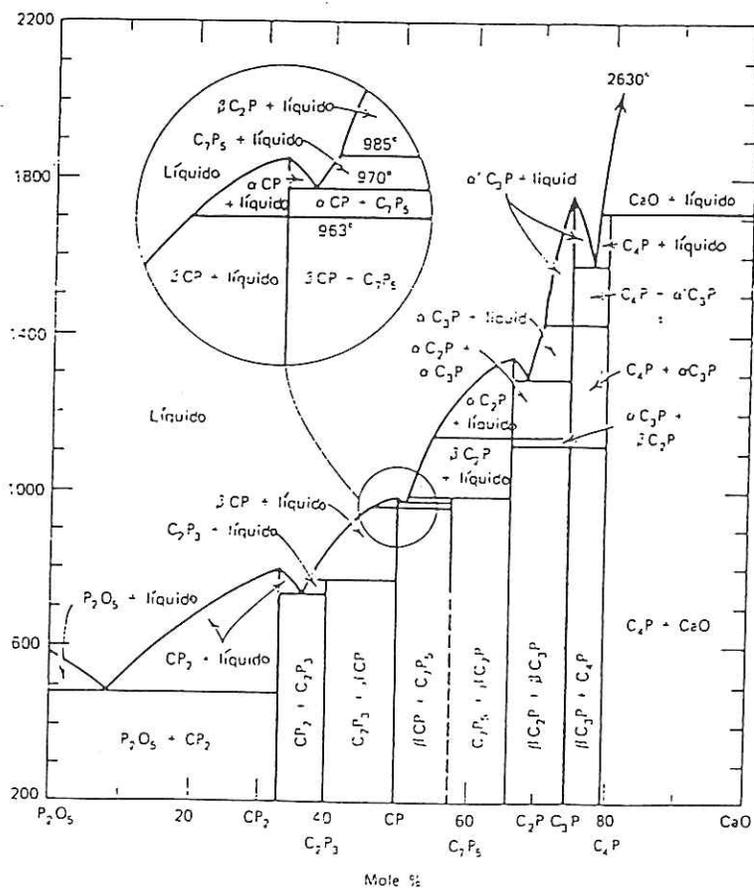


Figura 8. Diagrama de fases del sistema binario $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ (Westman, 1977).

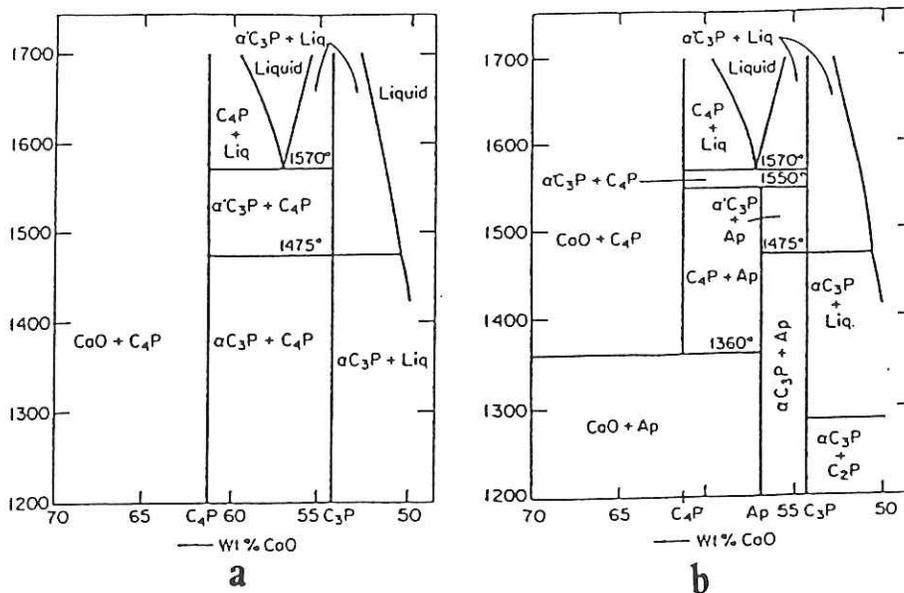


Figura 9. Fases en equilibrio para el sistema CaO-P₂O₅ a altas temperaturas, a) en ausencia de agua y b) con presión parcial de vapor de agua de 500 mmHg (deGroot *et. al.*, 1990).

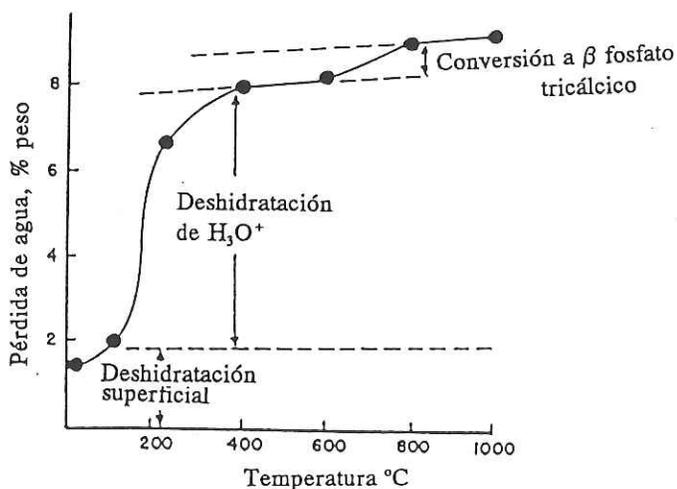


Figura 10. Pérdida de humedad conforme la hidroxiapatita es calentada a niveles bajos de presión de vapor de agua (Neuman y Neuman, 1958).

III.2.1.2 Hidroxiapatita.

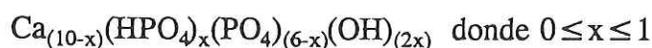
Debido a que la HA es la principal fase mineral del hueso humano, esta sección está dedicada a la descripción de su estructura molecular, diferentes métodos para sintetizarla, así como la caracterización de las reacciones y los procesos involucrados.

El término de "apatitas" se aplica no sólo a la fase correspondiente de fosfatos de calcio, sino a un grupo de compuestos con la fórmula general $M_{10}(XO_4)_6Z_2$. El nombre particular de cada apatita depende de los elementos o radicales M, X y Z, y también se presentan varias sustituciones de iones para dichos grupos.

En términos de su composición química, la hidroxiapatita presenta la estructura molecular apatítica donde M es calcio (Ca^{2+}), X es fósforo (P^{5+}) y Z es el radical hidróxido (OH^-). Esta es la que se llama hidroxiapatita estequiométrica. Para este compuesto, la razón molar Ca/P es de 1.67, y su fórmula química es:

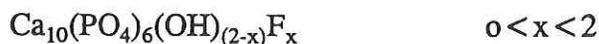


Sin embargo, existen varias sustituciones de iones, o deficiencias en los mismos, que pueden alterar las propiedades del material, así como su estabilidad química en diferentes medios. La llamada hidroxiapatita deficiente (d-HA) es aquella en que parte de los radicales fosfato (PO_4^{3-}) se encuentran sustituidos por radicales HPO_4^{2-} , produciendo con esto una reducción en la razón Ca/P de la hidroxiapatita a valores entre 1.5 y 1.66. La fórmula química de estos compuestos es (Fulmer and Brown, 1992):

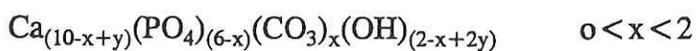


En cuanto a sustituciones de iones o radicales, existen varios tipos de hidroxiapatitas, que se enlistan a continuación (deGroot *et. al.*, 1990):

Flúor-apatitas

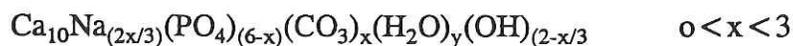


Hidroxiapatitas carbonatadas



$$0 < y < x/2$$

con sodio (Na^+)



$$0 < y < x$$

Algunas de las características relacionadas con el comportamiento de estos materiales en medios orgánicos son que la hidroxiapatita que se encuentra en tejido óseo generalmente no es estequiométrica, sino que presenta razones Ca/P correspondientes a d-HA, así como fases carbonatadas, de las cuales se discute en más detalle en la siguiente sección. La presencia de flúor refuerza la hidroxiapatita, característica que se busca por ejemplo, en los dientes (por esto es que recibimos tratamientos de flúor en las visitas al odontólogo); la razón por la que esto ocurre es que el ion flúor sustituye parte de los radicales OH, que tienen posiciones no estables en la molécula de HA (ver siguiente sección). El F sin embargo, tiene una posición fija en la molécula, dándole mayor estabilidad química.

La HA estequiométrica presenta una estructura cristalina hexagonal (figura 11), perteneciendo al grupo espacial $P6/m$, es decir, tiene simetría de rotación hexagonal y un plano de reflexión. Las dimensiones de la celda unidad son $a = b = 9.418 \text{ \AA}$ y $c = 6.884 \text{ \AA}$. Sin embargo, se sabe que si no existen vacancias, la HA también se puede presentar en una forma pseudo-hexagonal con estructura monoclinica con simetría 2, y simetría de traslación a lo largo del eje b , de longitud $b/2$ (Ver figura 14 b) (Van Raemdonck *et. al.*, 1984).

Para ilustrar la constitución de la celda unidad de la HA, se incluye una serie de figuras. En la primera (figura 12), se muestra una proyección en el plano basal (001), por lo que la dirección perpendicular al plano del papel corresponde al eje c de la celda. Primero, tomemos el "esqueleto" de la estructura, formado por tetrahedros de fosfato (PO_4^{3-}); dos de los oxígenos están alineados con el eje c , y los otros dos están en un plano horizontal, *i.e.*, paralelo al plano del papel. Dentro de la celda unidad, indicada por el rombo en la misma figura, los fosfatos se encuentran divididos en dos capas, con alturas de $1/4$ y $3/4$, respectivamente. Esto forma dos tipos de "canales", a lo largo de la dirección c , indicados por A y B.

Los canales de tipo A tienen un diámetro de 3 a 3.5 \AA , con una simetría helicoidal. Las paredes de estos canales se encuentran ocupadas por átomos de oxígeno de los fosfatos y por iones de calcio, llamados iones Ca(II) , consistentes por dos triángulos equiláteros rotados 60° uno con respecto al otro, a alturas de $1/4$ y $3/4$, respectivamente. Los canales de tipo B, con diámetro de 2 \AA , se encuentran ocupados por otros iones de calcio, llamados Ca(I) . En cada celda existen dos de estos canales, cada uno con dos iones

de calcio, a alturas 0 y 1/2. La distribución de los iones de calcio (tipos I y II), se puede apreciar en la figura 13.

En la HA estequiométrica, el centro de los canales de tipo A se encuentran ocupados por los radicales OH, con dos diferentes orientaciones, con probabilidad del 50% para cada orientación; se cree que en regiones específicas, los radicales se encuentran orientados con sus vecinos cercanos, porque de lo contrario los iones H estarían prohibitivamente cerca. La construcción tridimensional de la HA estequiométrica se muestra en la figura 14 a). Algunos otros radicales o iones pueden ocupar estas posiciones, dando lugar a algunos de los compuestos mencionados en la sección anterior. Los principales son F^- , Cl^- , O^{2-} , CO_3^{2-} . Como se mencionó, los radicales OH ocupan estas posiciones con 50% de probabilidad, por lo que pueden cambiar de orientación, pero cuando por ejemplo el ion F está presente, la posición de éste es fija, ya que no es una simple sustitución, sino que existe una interacción con los radicales OH vecinos, resultando en un enlace extra que proporciona mayor estabilidad a la estructura (Young, 1975).

En cuanto al caso específico de las hidroxiapatitas carbonatadas, existen dos posiciones en las que estos radicales pueden localizarse. En el tipo A, ocupan el centro de los canales de dicho tipo, produciéndose una expansión en la dimensión de la celda en el parámetro del red a de 0.026 Å/wt% de CO_3 (Van Raemdonck *et. al.*, 1984), mientras que en el tipo B, la sustitución se lleva a cabo en posiciones fosfato, produciéndose una reducción en el mismo parámetro de red a de 0.006 Å/wt%, llegando hasta alrededor de 18 % en peso cambiando el valor de $a = 9.309$ Å (JCPDS, 1990).

Aunque la hidroxiapatita estequiométrica se utilice como modelo para estudiar el comportamiento de la parte mineral del tejido óseo, cabe mencionar que las hidroxiapatitas producidas por medios biológicos son mucho más complicadas, presentando diferencias tanto en composición como en cristalografía. Las HA biológicas contienen no sólo los iones y radicales constitutivos de la HA, sino también algunas trazas de CO_3 , Mg, Na, F y Cl. Las cantidades presentes varían de acuerdo al tipo específico de tejido que se esté caracterizando, y se ha encontrado que ésta tiene una correlación con la bioactividad del tejido y sus propiedades. En la tabla III, se presenta la composición de diferentes tejidos dentales y hueso (Van Raemdonck *et. al.*, 1984).

En cuanto al cambio en las propiedades de la HA dependiendo del contenido de diferentes iones o radicales, uno de los más importantes es el grado de carbonatación del material. Se ha encontrado que a mayor contenido de grupos CO_3 en la HA, mayor será la reactividad del mismo, pero aún de mayor relevancia es el hecho de que el 90% de estos radicales se encuentran en posiciones de tipo B, es decir, sustituyendo fosfatos. Las posiciones A, parecen ser más estables.

La razón Ca/P sigue siendo muy importante; entre más cercana se encuentre del valor estequiométrico 1.67, mayor será su estabilidad dentro del cuerpo, es decir, tenderá a ser inerte, y por otro lado, mayor será su bioactividad si la razón se encuentra por debajo de esta cifra (d-HA).

El grado de cristalinidad por supuesto está directamente relacionado con el grado de reactividad del material. Las HA presentes en tejidos tales como el esmalte dental, tienen alto grado de cristalinidad, mientras que zonas de mayor reactividad como

la dentina o el mismo hueso, presentan menor cristalización, hasta algunas zonas amorfas en algunos casos.

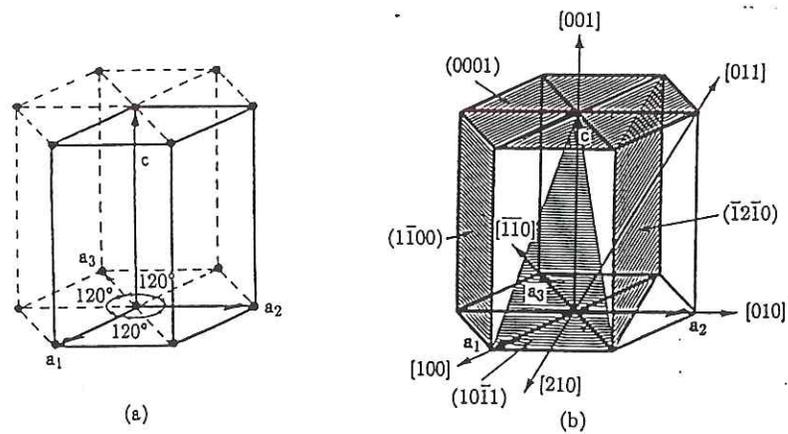


Figura 11. a) Celda unidad hexagonal y b) índices y planos de dirección.

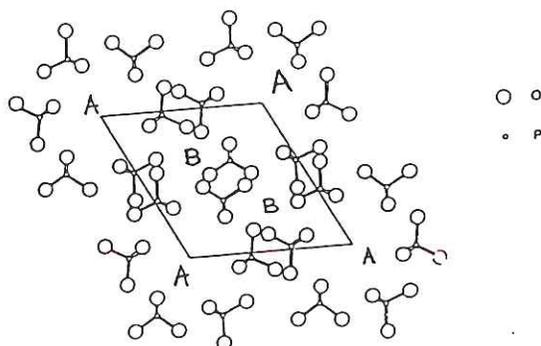


Figura 12. Proyección de los grupos fosfato de la HA en el plano basal (001).

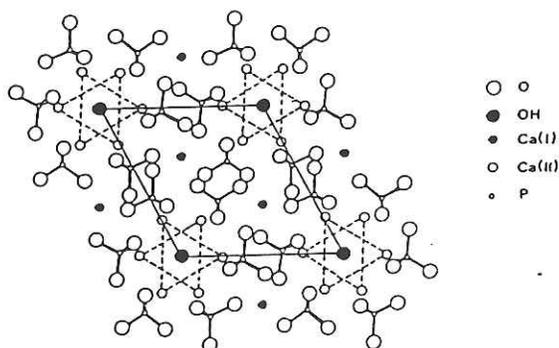


Figura 13. Proyección de la celda unidad de HA en el plano basal (001).

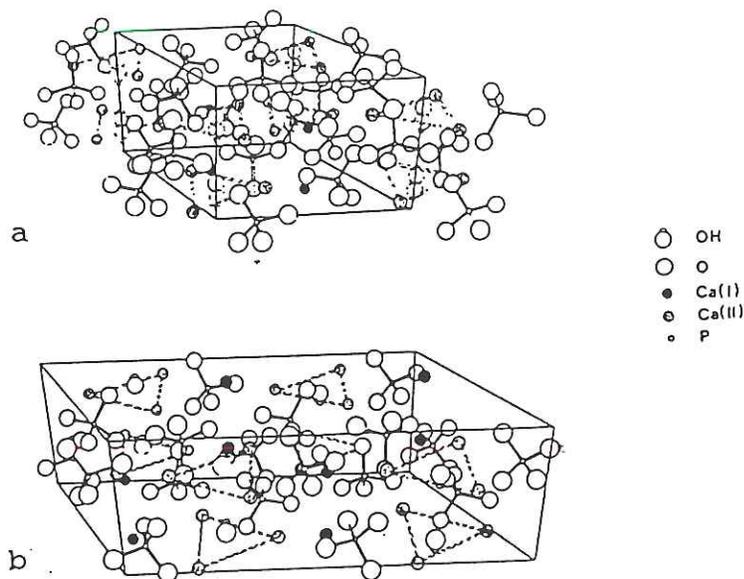


Figura 14. a) Estructura hexagonal de la HA, la doble imagen de los radicales OH indica que están ocupados estadísticamente en una u otra orientación en un 50%; b) estructura monoclinica de la HA.

III.2.2 Propiedades mecánicas.

Debido a que las cerámicas de fosfatos de calcio tienen como una de sus aplicaciones principales el ser utilizadas para implantes de hueso, resulta de suma importancia caracterizar sus propiedades mecánicas, ya que de una u otra manera tendrán que soportar cargas mecánicas, fricción y consecuentemente, desgaste.

Se sabe que en general las propiedades mecánicas de los fosfatos de calcio, y de la hidroxiapatita en particular, son muy pobres en relación a otras cerámicas estructurales tradicionales, como la alúmina o zirconia (Li *et. al.*, 1993) y difieren de

manera considerable de las de hueso (Lavernia y Schoenung, 1991). Se han buscado aplicaciones alternativas, tales como utilizar estos materiales sólo como recubrimientos de implantes metálicos (ver por ejemplo la revisión de Ruckenstein y Gourisankar, 1986), o como componente de relleno o carga en materiales compuestos (Vélez *et. al.*, 1994).

Sin embargo, resulta de gran interés estudiar, caracterizar y tratar de mejorar las propiedades mecánicas de estos materiales, no sólo por ser el principal componente mineral del hueso, sino porque han probado tener gran compatibilidad y adherencia a éste (Jarcho *et. al.*, 1976). A continuación se resumen algunos de los principales estudios en propiedades mecánicas de fosfatos de calcio, que fueron escogidos por su actualidad y presentación sistemática. Las pruebas mecánicas utilizadas a que se hace referencia en esta sección, son descritas en la sección de propiedades mecánicas de esta revisión bibliográfica.

Uno de los primeros estudios organizados es el de Thomas *et. al.* (1980) en el que se consideró hidroxiapatita con densidad cercana a la teórica (Durapatita, Jarcho *et. al.*, 1976), obteniéndose resistencias en flexión del orden de 110 MPa. Una conclusión importante de este trabajo es que utilizaron diferentes tratamientos previos a las pruebas mecánicas, incluyendo inmersión en agua y saliva, e incluso implantación subcutánea en perros, sin encontrar diferencias estadísticamente significativas entre ellas.

Otro estudio muy completo en hidroxiapatita y fosfato dicálcico ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) fue realizado por Wang y Chaki (1993). En este trabajo, se prepararon pastillas a partir de polvos por medio de presión en frío, y luego se aplicaron tratamientos térmicos a temperaturas entre 900 y 1350 °C por 4 hrs. en aire, vacío y ambiente húmedo. En la

figura 15 se observa la densificación de estos materiales y en la figura 16 los valores de resistencia en flexión, que se evaluó en barras de 4.8 cm. de largo, con sección transversal rectangular de 5 x 7 mm., aplicándoles la prueba de flexión en cuatro puntos. En el caso de atmósfera de aire, se alcanza la máxima densidad de todas las muestras estudiadas, de alrededor de 0.79 la densidad teórica, y para este caso, la resistencia mecánica es de 14 MPa. La conclusión más importante es que la presencia de humedad promueve la estabilidad de la HA, aún a temperaturas relativamente altas, como son los 1300 °C.

Un estudio reciente utilizando la prueba biaxial de pistón sobre tres esferas (Royer *et. al.*, 1993) reporta varias gráficas interesantes. La primera, reproducida en la figura 17 a), reporta la dependencia de la resistencia mecánica en la temperatura de sinterizado de HA pura, que concuerda en el rango de mayor densidad, alrededor de 1100 °C con Wang y Chaki, pero reporta densidad casi teórica y un valor para la resistencia mecánica de 100 MPa. En la figura 17 b) se muestra una gráfica de resistencia contra tamaño de grano, y se observa un decremento en dicha resistencia cuando el tamaño de grano rebasa las 2 micras, aproximadamente. Por último, el cambio de la misma resistencia con la estequiometría de la muestra, indica las mejores propiedades para razones Ca/P entre 1.60 y 1.67.

En otros estudios se reportan datos aislados de propiedades mecánicas de HA, que se resumen en la tabla IV, comparándolas con hueso y alúmina, como puntos de referencia.

Tabla IV Propiedades mecánicas de hueso, hidroxiapatita y alúmina. * Gibson y Ashby, 1988, ** Evans, 1973, ***Ryer *et. al.*, 1993, + Soltész *et. al.*, 1987 y ++ Ashby y Jones, 1986.

Material	Resistencia en Flexión (MPa)	Módulo de Young (GPa)
Hueso Cortical (humano, mojado)	Longitudinal 187.0**	Longitudinal 17*
	Transversal 42.5**	Transversal 11.5*
	(Flexión en 3 puntos)	
Hidroxiapatita***	100 (Pistón sobre tres esferas)	100
Alúmina	412 ⁺ (Flexión en 4 puntos)	380 ⁺⁺
	300 ⁺ (Anillos Concéntricos)	

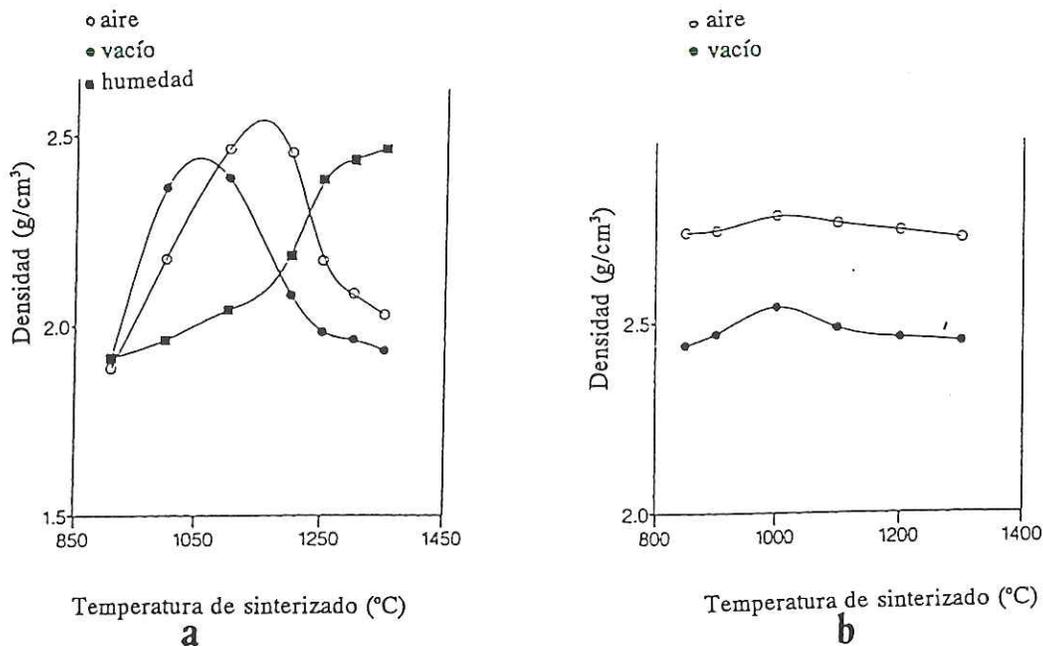


Figura 15. Densificación de a) hidroxiapatita y b) fosfato dicálcico en diferentes atmósferas (Wang y Chaki, 1993).

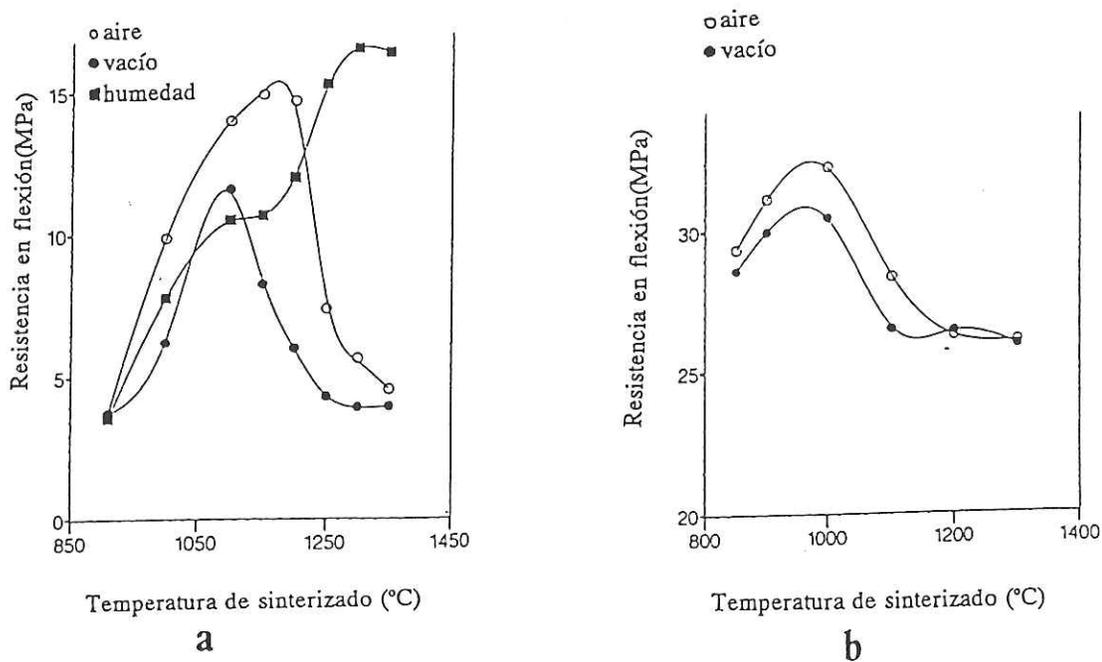


Figura 16. Máximo esfuerzo en tensión de a) hidroxiapatita y b) fosfato dicálcico (Wang y Chaki, 1993).

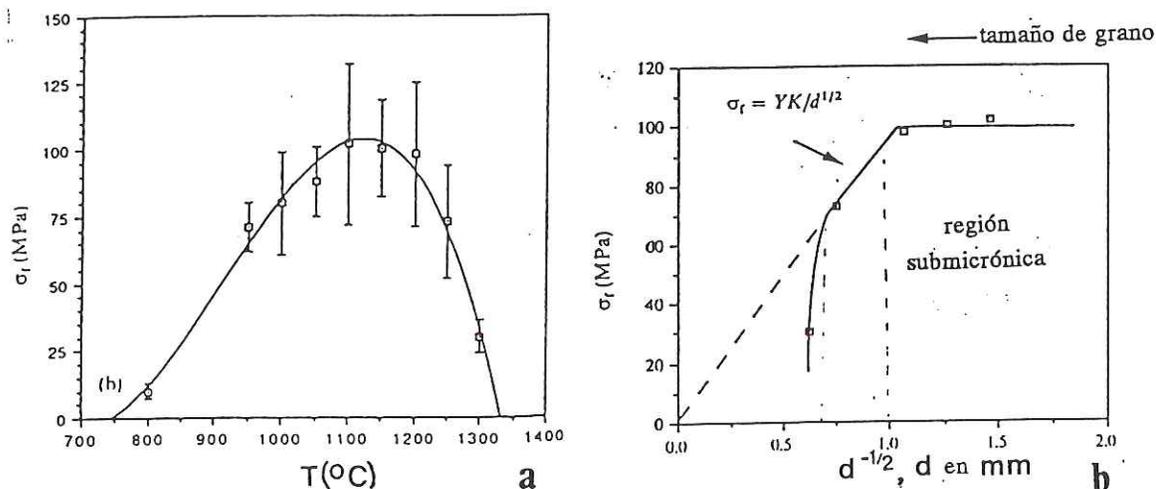


Figura 17. Resistencia en flexión contra a) temperatura de sinterizado y b) tamaño de grano, para HA pura (Royer *et. al.*, 1993).

III.2.3 Aplicaciones.

En esta sección, se mencionan algunas de las principales aplicaciones de los fosfatos de calcio. Entre ellas podemos contar todas las áreas de la ortopedia y la ortodoncia, en que se tienen que reemplazar parcial o totalmente piezas de tejido óseo. Solamente en el implantes de cadera, se reportan 500,000 prótesis utilizadas anualmente en el mundo, y cerca de 300,000 implantes dentales en Estados Unidos y Canadá, según estadísticas de 1991 (Pilliar *et. al.*, 1991). Para poder desarrollar implantes, es necesario tomar en cuenta no sólo las propiedades químicas y mecánicas (estudiadas en las secciones anteriores), sino además tener en mente una adecuada adhesión o enlace de éstos con el

tejido vivo, e incluso pensar en materiales activos que promuevan la formación de nuevas células (Brook *et. al.*, 1991 y Goshima *et. al.*, 1991), o direccionen su crecimiento (Ono *et. al.*, 1990). De hecho, uno de los aspectos de mayor relevancia es la interfase biomaterial-tejido vivo (Muster *et. al.*, 1990 y Bagambisa y Joos, 1990, por ejemplo).

III.2.3.1 Recubrimientos para prótesis.

En términos de prótesis totales, la mayor aplicación de los fosfatos de calcio ha sido a través de recubrimientos, para poder ofrecer al tejido circundante una superficie más afín que un metal. Numerosos estudios se han realizado en esta área, principalmente tratando de perfeccionar técnicas para lograr recubrimientos con la estequiometría (Kim y Ducheyne, 1991) y el espesor (deGroot, 1987) adecuados. Existen diferentes métodos, entre los que se cuentan: Deposición física y química (PVD y CVD, respectivamente), electrodeposición, tratamientos con radiación en superficies, etc. Para una revisión completa de estos métodos, ver por ejemplo Dumbleton y Higham (1984).

El método más utilizado en la actualidad es el de spray por plasma (Chae *et. al.*, 1992), pero existen algunos problemas con el control de las fases finales, y algunas alteraciones de microestructura con tratamientos térmicos posteriores (Ji y Marquis, 1993). Por esta razón, nuevos métodos por vías poliméricas y de inmersión se han estudiado recientemente.

Entre los principales estudios está el de Brendel *et. al.* (1992), en el que se preparó una solución de nitrato de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y fenil-diclorofosforina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$) en acetona, que después se trató a bajas temperaturas (alrededor de 70 °C)

para eliminar el solvente y producir una reacción entre los otros compuestos cuyos productos son hidroxiapatita y gases nítricos. En este momento, la solución ha aumentado de viscosidad y es posible sumergir los implantes metálicos en ella. Después de tratamientos térmicos a altas temperaturas (1000 °C), los autores reportan espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) correspondientes a HA. Sin embargo, al tomar patrones de difracción de rayos X, se detectan algunas fases como TiO_2 y CaTiO_3 en el caso de sustratos de Ti, relacionados con reacciones en la interfase metal-cerámica.

Este tipo de reacciones se asocian con los tratamientos térmicos a altas temperaturas, por lo que otros grupos de investigación han optado por técnicas que no requieran dichos tratamientos, como la electroforesis, o inmersión en soluciones que ya contienen polvos de fosfatos de calcio que posteriormente no requieran sinterizado (Ducheyne *et. al.*, 1990). Sin embargo, la adhesión del recubrimiento no es del todo satisfactoria, y todavía no se encuentra una respuesta definitiva a este problema. Existen estudios sistemáticos de evaluación de las propiedades mecánicas de recubrimientos cerámicos sobre metal, como el de Filiaggi y Pilliar (1991). En la figura 18 se ilustran superficies de recubrimientos porosos y densos de hidroxiapatita.

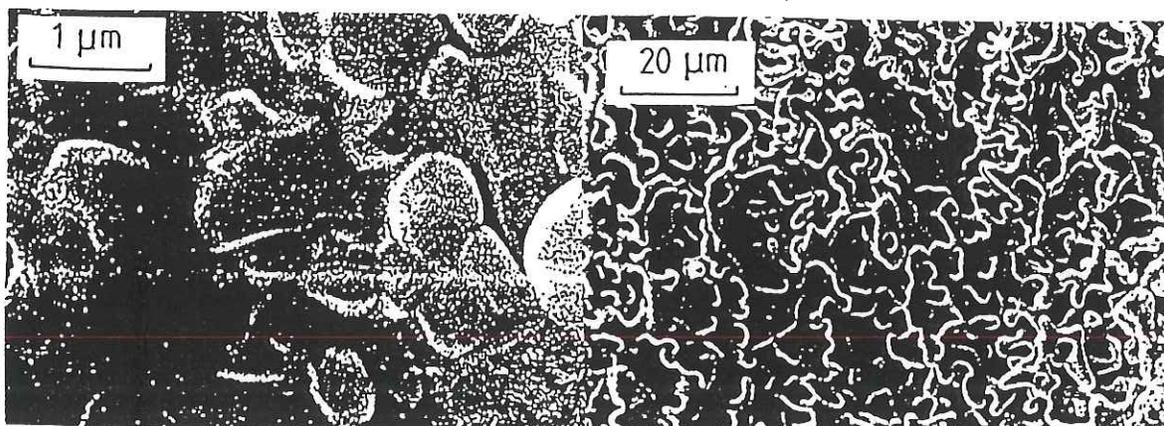


Figura 18. Superficies de HA, después de aplicarla como recubrimiento sobre un sustrato de alúmina. Se observan diferentes porosidades en ellas, dependiendo de su espesor. (Brendel *et. al.*, 1992).

III.2.3.2 Relleno para hueso.

En esta área es en donde existe una mayor aplicabilidad para los fosfatos de calcio, debido principalmente a que no se requiere que el material soporte cargas mecánicas. La idea es que la cerámica creará enlaces fisicoquímicos con el tejido óseo que la rodea, para promover su integración y el crecimiento de nuevo tejido (Oonishi, 1991). Este autor ha trabajado en gran medida con HA, pero discute la posibilidad de utilizar otros fosfatos de calcio, como el tricálcico y el tetracálcico. Otros autores hacen notar que la fase mineral del hueso no tiene la estequiometría de la HA, y proponen una mezcla de HA y TCP para empatar dicha estequiometría. En este estudio, se reemplazaron

secciones de húmero con mezclas de estos dos fosfatos de calcio, para observar regeneración de hueso. Después de varias semanas, los autores hallaron gran adherencia del tejido a los implantes (McIntyre *et. al.*, 1991). En la figura 19 se ve un diagrama de las secciones en hueso que fueron sustituidas por cerámicas. Los principales aspectos que se estudian en este tipo de aplicación, es si el material será utilizado como bloques sólidos o gránulos (Gatti *et. al.*, 1990) y si existe algún efecto en el tamaño y porosidad del implante (Evans, 1991).

Otro factor a considerar, es el llamado fenómeno de osteoconducción, que se presenta en materiales con gran afinidad con el tejido óseo, que promueven la formación de tejido nuevo, pero que además son capaces de direccionar su crecimiento, dependiendo de la estructura que tengan. Se sabe que estos materiales deben presentar altas porosidades, y que el tamaño de poro debe estar en el orden de los cientos de micras para poder permitir el desarrollo de hueso dentro y a través de ellos (Marquis *et. al.*, 1990). Esta propiedad se ha utilizado tanto para relleno de hueso como para cementos con aditivo de partículas de HA (Hollander *et. al.*, 1991 y Castaldini y Cavallini, 1985).

III.2.3.3 Cerámicas biodegradables.

Aunque la HA ha probado ser completamente biocompatible, se sabe que su grado de bioactividad es reducido, por lo menos para HA estequiométrica, por lo que se han buscado alternativas en otros fosfatos de calcio. De aquí surgió la idea de biocerámicas biodegradables (de Groot, 1981); es decir, cerámicas que inicialmente cumplen una función de soporte, pero que se espera una absorción gradual conforme nuevo

tejido reemplaza al implante. Esta resulta una idea muy interesante ya que, por ejemplo, en el caso de placas para ayudar a soldar fracturas, se evitaría la necesidad de una segunda operación para extraerlas, una vez que el hueso ha sanado (Higashi *et. al.*, 1986). El fosfato tricálcico es el principal material que se ha estudiado para este efecto (Christel *et. al.*, 1985 y Klein *et. al.*, 1986), aunque se argumenta por otro lado que debido a la inestabilidad química de esta fase en el medio vivo, se produce disolución, pero no necesariamente absorción de este compuesto, y que es indispensable realizar estudios más minuciosos para evaluar el grado de toxicidad producido (Davies, 1993).

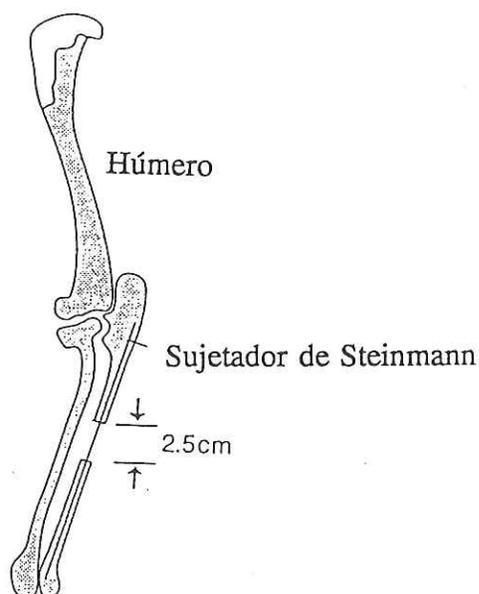


Figura 19. Ilustración esquemática del sitio de implantación de mezclas de HA y TCP (McIntyre *et. al.*, 1991).

III.2.3.4 Materiales dentales.

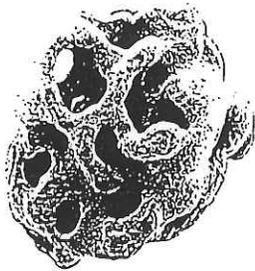
En esta área, se ha reconocido la importancia de la hidroxiapatita en los procesos regenerativos de hueso, especialmente el mandibular, existiendo productos comerciales que promueven la regeneración de hueso, tales como Interpore (Marca Reg.). Se basa en la transformación de esqueleto de coral natural, en hidroxiapatita (ver por ejemplo, Irigaray *et. al.*, 1990). En la figura 20 se observan algunas ilustraciones parte de un folleto publicitario de este material. No se detalla más en este tipo de aplicaciones, pero se puede consultar el trabajo de Araiza Téllez (1994) sobre desarrollo de estos materiales con productos mexicanos.

Optimum Pore Size and Granule Configuration

Interpore 200 granules have a nominal pore size of 200 microns which provides the optimum diameter for cortical bone ingrowth. The granules themselves are nominally 425 to 1000 microns in diameter. The natural contour of the granules allow them to pack firmly together in a unique contiguous matrix.

INTERPORE
INTERNATIONAL

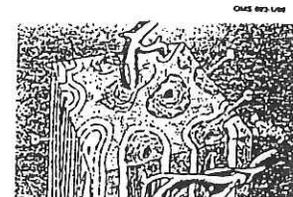
18008 Skyway Circle, Irvine, CA 92714
800-722-4489
800-722-4488 within California.



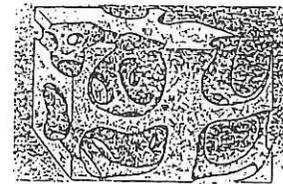
See package inserts for indications, contraindications, warnings, precautions and instructions for use.
Interpore 200® is a registered trademark of INTERPORE International.
Caution: Federal (USA) law restricts this device to sale by or on the order of a licensed dentist or physician.



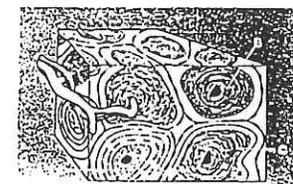
Pore structure of *Interpore 200* porous hydroxyapatite at time of implant



A. Fibrovascular invasion
B. Osteoblasts organize on surface of implant
C. Initial apposition of lamellar bone
D. Regeneration of cortical bone as osteons



Pore structure of *Interpore 500* porous hydroxyapatite at time of implant



A. Fibrovascular invasion
B. Osteoblasts organize on surface of implant
C. Initial apposition of lamellar bone
D. Regenerated lamellar bone in trabeculae

Figura 20. Diagramas ilustrativos de Interpore*, y sus efectos en regeneración de hueso. *Marca Reg.

III.3 Los materiales celulares.

III.3.1 Definición.

Los materiales celulares como su nombre lo indica, están formados por celdas (pequeños compartimientos o regiones), con caras o bordes sólidos. Existen muchos materiales celulares en la naturaleza, como la madera, el corcho, y de interés especial para este trabajo, el hueso (ver figura 21). De una manera más formal, un sólido celular es aquel constituido por un sistema de barras o placas interconectadas que forman los bordes y caras de las celdas. Un caso típico es el de un panal de abeja. De hecho este sistema ha sido utilizado como estructura celular modelo, para describir las propiedades de los materiales celulares (Gibson y Ashby, 1988). Aunque los materiales celulares son altamente porosos, no todos los materiales porosos se pueden clasificar como celulares. Para ilustrar este principio, en la figura 22 se muestran diagramas de un material celular (panal de abeja) y un material no celular (poros aislados).

Los materiales celulares artificiales más comunes en la industria moderna, están fabricados a base de polímeros, pero existen otros que utilizan el resto de los materiales, es decir, metales, cerámicas y vidrios. Dependiendo de los métodos de preparación, que se estudian en detalle en la siguiente sección para el caso que nos interesa (las cerámicas), estos materiales celulares presentan básicamente ya sea la forma de un panal de abeja, o bien de lo que llamamos una espuma, que es un término muy general que abarca todos los materiales cuyas celdas se producen por agentes ajenos al material de interés, que se mezclan con éste durante el proceso de fabricación para ocupar

volumen, y después se eliminan para dejar los espacios vacíos en el centro de cada celda. Algunos ejemplos son burbujas de gas en un polímero, o esferas de carbón en un metal. También se pueden utilizar partículas rugosas o fibras que se entrelazan, las cuales se sinterizan solo parcialmente, dejando espacios huecos entre ellas. En las siguientes secciones, se discuten la caracterización y propiedades de espumas tridimensionales, que son los sistemas de interés para este trabajo, pero se puede consultar el libro de Gibson y Ashby para mayor detalle en panales.

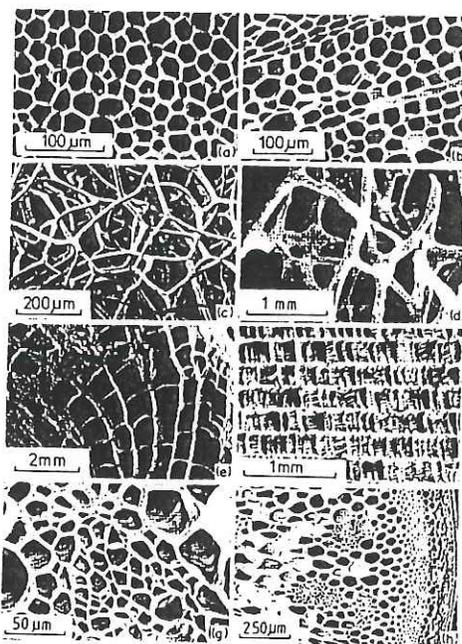


Figura 21. Ejemplos de materiales celulares naturales a) corcho, b) madera, c) esponja, d) hueso poroso, e) coral, f) hueso de pescado, g) hoja de iris y h) tallo de planta.

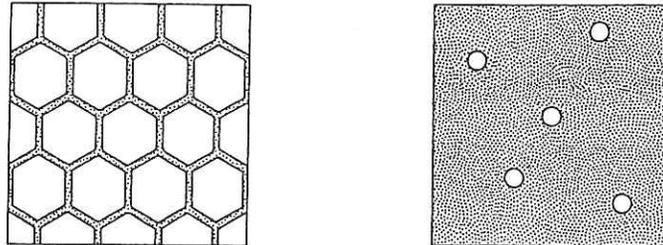


Figura 22. Comparación entre un material celular y un material con poros aislados.

III.3.2 Caracterización.

Las principales características de una espuma son las siguientes:

- Material del que están constituidas las paredes de las celdas.
- Densidad.
- Identificar si las celdas son cerradas o abiertas.
- Conectividad de los bordes Z_e .
- Conectividad de las caras Z_f .
- Número promedio de bordes por cara n_e .
- Número promedio de caras por celda n_f .
- Espesor de los bordes t_e .
- Espesor de las caras t_f .
- Forma de la celda.

- Tamaño de la celda.
- Longitud principal máxima de la celda L_1 .
- Longitud principal mínima de la celda L_3 .
- Longitud principal intermedia de la celda L_2 .
- Razones de anisotropía $R_{12} = L_1/L_2$ y $R_{13} = L_1/L_3$.

Después de determinadas las características más directas del material, como son identificar de qué está hecho y su densidad (simplemente como peso dividido entre el volumen), el siguiente paso es clasificar a la espuma formada por celdas cerradas o abiertas. Generalmente esto se puede determinar por simple observación de un corte transversal, ya sea a simple vista o por microscopía, dependiendo del tamaño de la celda, que también se puede medir en este momento. El número de bordes que se unen en un mismo vértice se define como la conectividad de los bordes Z_e . Asimismo, la conectividad de las caras, Z_f , será el número de caras que se unen en un mismo borde.

Desde un punto de vista geométrico, las espumas en las que el parámetro dominante durante su formación es la tensión superficial, existen varias reglas que relacionan el número de celdas, caras y bordes. Este no es el caso particular de los sistemas estudiados en el presente trabajo, pero se puede consultar mayor detalle en el trabajo de Jiménez Ceniceros (1992). En forma más general, si se puede determinar la forma de una celda independiente, representativa del material, como las mostradas en la figura 23, se pueden deducir sus características principales Z_e , Z_f , n_e , n_f , así como sus razones de anisotropía. Por otra parte, conociendo la densidad del material, se puede

calcular la densidad relativa, es decir, la densidad de la espuma, dividida entre la densidad teórica del material del que están hechas las paredes, y así, determinar la porosidad presente. El resto de las características, pueden ser medidas de fotografías.

Sin embargo, se debe tomar en cuenta que la mayoría de las espumas no son regulares, y que sólo se pueden evaluar características promedio. Puede haber irregularidades en la distribución de tamaño de celda, y también en forma, espesor de paredes, etc. Casi todas las espumas son isotrópicas, pero puede introducirse anisotropía si las celdas son alargadas y tienen una orientación preferencial. Todo esto habrá de afectar sus propiedades y posibles aplicaciones, como se discute en la siguiente sección, para el caso de cerámicas.

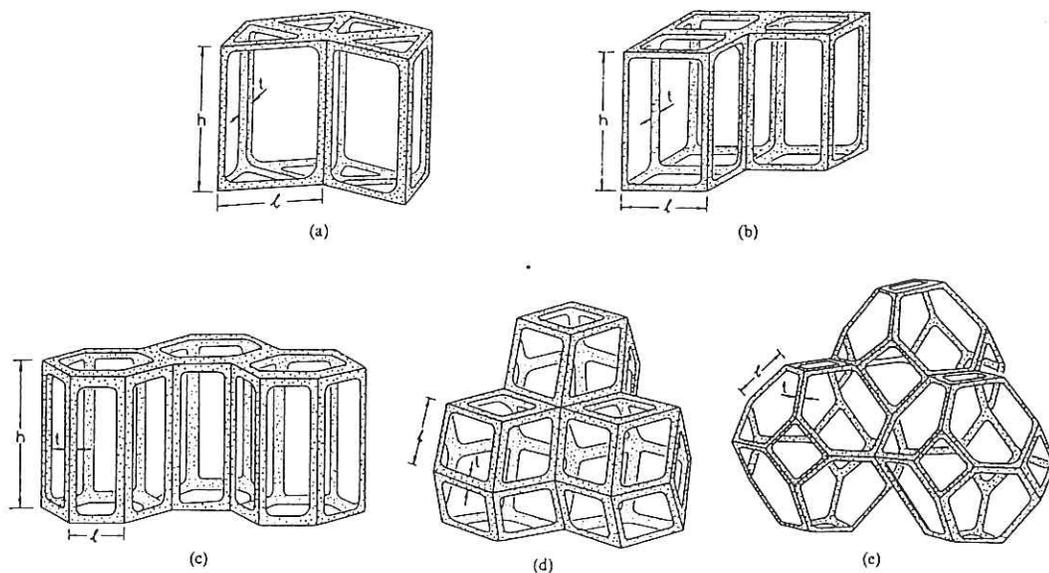


Figura 23. Celdas individuales en tres dimensiones, y su empaquetamiento en materiales celulares para a) prismas triangulares, b) prismas rectangulares, c) prismas hexagonales, d) dodecahedro rómbico y e) tetracaidecahedro.

III.3.3 Propiedades.

Las propiedades de un material siempre están relacionadas con las aplicaciones que se buscan para él. De esta forma, se pueden discutir las propiedades de las espumas en términos de sus posibles usos. Para citar algunos ejemplos, las espumas utilizadas como aislante térmico habrán de presentar muy bajas densidades, para alojar grandes cantidades de aire, que es un excelente aislante térmico; asimismo, deberán presentar baja conductividad térmica, alto punto de fusión y otras propiedades térmicas adecuadas (Orenstein y Green, 1992). De la misma manera, una espuma utilizada para amortiguador en empaques, debe ser capaz de absorber impactos sin colapsarse (alta tenacidad) o romperse (alta resistencia mecánica en compresión).

La aplicación que nos interesa estudiar en más detalle es la de espumas estructurales cerámicas, es decir, materiales que van a soportar cargas mecánicas considerables, con paredes de material cerámico. Las ventajas principales de estas espumas, es que su peso es mucho menor que el de una pieza sólida, pueden absorber impactos y detener la propagación de fracturas, ya que podemos pensar que éstas se van a propagar en pasos escalados por la dimensión de las celdas de la espuma (Maiti *et. al.*, 1984). Otros trabajos demuestran esta teoría, al comprobarse experimentalmente que la tenacidad de una espuma cerámica depende fuertemente de la resistencia de sus paredes, y que se puede describir como una función de la densidad y tamaño de las celdas (Brezny y Green, 1991).

Muchas de las espumas cerámicas naturales son estructurales; el corcho, el esqueleto de coral y otros seres marinos, y los huesos humanos son ejemplos. En la parte

de discusión se detalla más éste último. A pesar de esto, las cerámicas celulares artificiales que se fabrican en la actualidad tienen mayor aplicación como filtros para purificar metales (Sheppard, 1991) o sustancias utilizadas en biotecnología (Judd e Eaton, 1990). Para poder utilizarlas en aplicaciones estructurales, hace falta estudiar en detalle sus propiedades mecánicas, y se han realizado algunos esfuerzos en este sentido (Brezny y Green, 1989 y Hagiwara y Green, 1987, por ejemplo).

El comportamiento mecánico de las espumas cerámicas se puede describir en un experimento de compresión con la curva típica mostrada en la figura 24 a). Primero, se observa una parte elástica, que se identifica con flexiones de las paredes de las celdas de la espuma. La pendiente de esta línea es el módulo de Young de la espuma E . La segunda etapa es un plateau en el que básicamente se están colapsando las paredes de las celdas, en modo frágil para el caso de cerámicas. La última parte de la curva, es un crecimiento repentino de esfuerzo, debido a la densificación del material, una vez que las celdas han sido comprimidas, y los espacios entre ellas, eliminados. De acuerdo a lo anterior, se establece una dependencia con la densidad relativa del material, ya que se espera que a mayor densidad, mayor sea el módulo de Young, así como el esfuerzo al que se presenta el plateau de colapso, y menor será la deformación antes de que se presente la densificación (figura 25). El caso de tensión se muestra en la figura 24 b), mostrando que la propagación de la fractura será catastrófica, iniciada en una celda débil, o en algún defecto de la red.

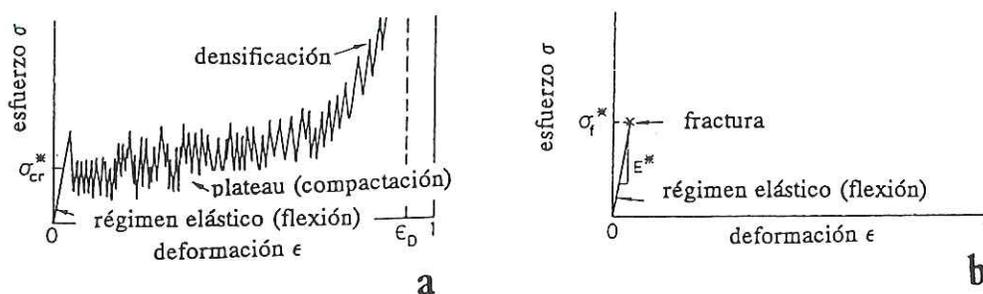


Figura 24. Curvas esquemáticas de esfuerzo-deformación para materiales celulares frágiles en a) compresión y b) tensión.

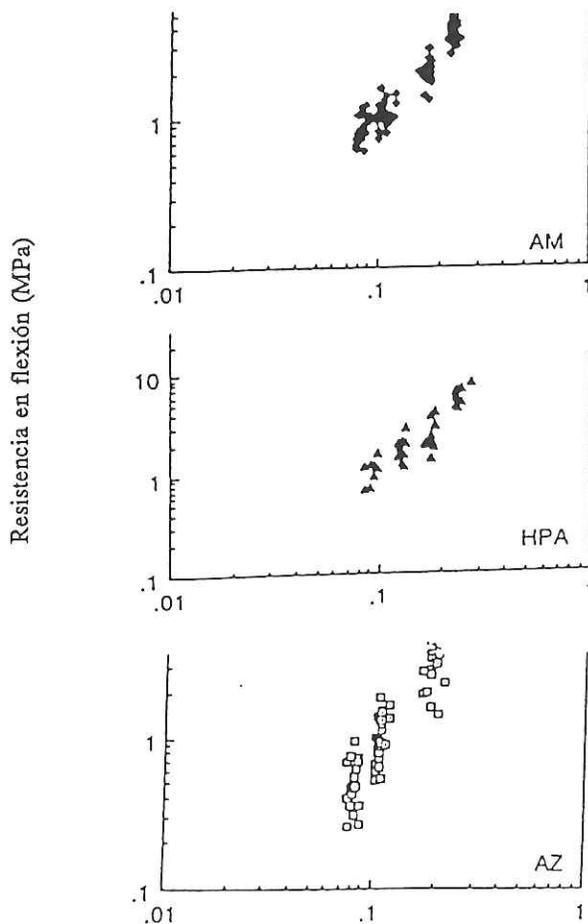


Figura 25. Gráficas experimentales de esfuerzo en flexión para materiales celulares con diferentes densidades demostrando su dependencia (Brezny y Green, 1989).

Estudios experimentales han proporcionado resultados reproducibles que arrojan las siguientes relaciones para celdas abiertas:

$$E/E_s \propto (\rho/\rho_s)^2$$

$$G/E_s \propto (3/8)(\rho/\rho_s)^2$$

$$\nu \approx 1/3$$

donde los subíndices s representan las propiedades del material denso del que están hechas las paredes de las celdas.

En la figura 26, se muestran los resultados de numerosos estudios experimentales, que corroboran estos valores para el módulo de Young. Los datos en razón de Poisson ν se encuentran más dispersos porque la geometría de las celdas juega un papel muy importante en este parámetro, incluso lográndose casos extremos como el de razones de Poisson negativas, cuando las celdas están invertidas (Ver ilustración en la figura 27). Las relaciones para las celdas cerradas son más complicadas y no se discuten aquí, pero se observa una dependencia cúbica de E con la densidad relativa de la espuma. Mayores detalles se pueden consultar en los trabajos de Gibson y Ashby (1982, 1988).

En particular, Gibson and Ashby (1982) presentan una descripción de la mecánica de los materiales celulares, demostrando que para rangos de densidades relativas entre 0.01 y 0.3 así como densidades relativas mayores a 0.8, se puede determinar el tipo de dependencia entre el módulo de elasticidad E y la densidad relativa, y que por lo tanto, es de esperarse el mismo comportamiento para las densidades intermedias. Este último

argumento es demostrado en el mismo trabajo con resultados experimentales.

La manera de determinar dicha dependencia, es por medio de la definición del parámetro ϕ , que es la razón entre la fracción de volumen en una cara de una celda y la de las aristas de dicha celda. Para simplificar la discusión, pero sin perder generalidad, se considera una cara cuadrada, con las dimensiones definidas en la figura 28.

De acuerdo a esta geometría, el parámetro ϕ queda dado por:

$$\phi = V_f/V_e = t_f l/t_e^2$$

Para una espuma de celda abierta, $\phi = 0$, y para una de celda cerrada con espesor constante, $\phi = l/t$. De simples consideraciones geométricas, se obtiene:

$$\rho/\rho_s \propto (t_e/l)^2(1+\phi)$$

$$E \propto (\rho/\rho_s)^2(1+\phi)^{-2}[1+(\rho/\rho_s)(\phi^3/(1+\phi))]$$

Una gráfica de la segunda ecuación se encuentra ilustrada en la figura 29, mostrando que para fines prácticos, cualquier material se comporta como una espuma de celda abierta (o sea, la relación entre E y la densidad relativa es cuadrática), cuando $\phi \leq 1$, y para $\phi \geq 5$, se comportan como espumas de celda cerrada, para las cuales E varía como el cubo de la densidad relativa. Para valores intermedios, es decir, $1 < \phi < 5$, la dependencia tiene un valor entre 2 y 3.

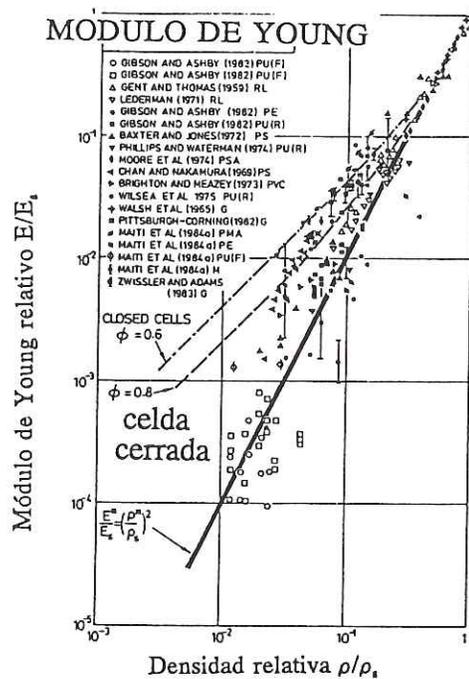


Figura 26. Datos de módulo de Young de espumas, graficando contra densidades relativas, mostrando la predicción teórica para celda abierta en línea sólida, y dos casos para celda cerrada, en líneas punteadas.



Figura 27. Ejemplo de material celular en dos dimensiones con celdas invertidas.

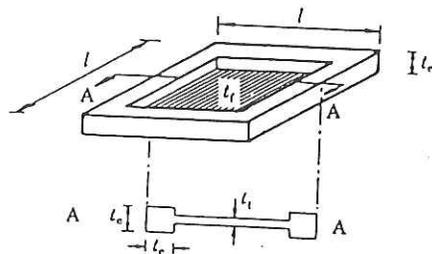


Figura 28.

Modelo de espuma de celda cerrada en el caso de caras y aristas de diferente espesor (Gibson y Ashby, 1982).

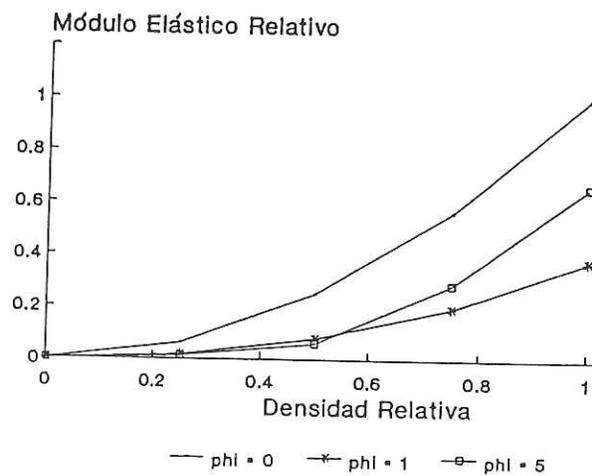


Figura 29.

Gráfica de módulo elástico E en función de la densidad relativa para diferentes valores del parámetro ϕ (detalle en el texto).

III.3.4 Hueso poroso.

Como ya se ha mencionado antes, gran parte del tejido óseo está constituido por material poroso, que puede ser descrito como un material celular. En la figura 30, se muestran diferentes ejemplos de tejido óseo poroso que, como se puede apreciar, está constituido por un sistema de barras o placas interconectadas. El caso de barras, produce un material de muy baja densidad, con celdas abiertas, mientras que el de placas proporciona mayor densidad. En la práctica, la densidad del tejido óseo poroso varía entre 0.05 y 0.7 (Gibson y Ashby, 1988). Su comportamiento mecánico es de un material celular típico, descrito anteriormente. Sin embargo, de las gráficas experimentales se ve una clara anisotropía, mostrando gran dispersión de resultados cuando se prueban muestras aleatorias de hueso (figura 31 a), y una división marcada cuando se prueban en una dirección específica (figura 31 b). De acuerdo a estos resultados, se han propuesto varios modelos para la estructura de hueso poroso (figura 5), de acuerdo a los cuales :

$$E/E_s = C(\rho/\rho_s)^n$$

donde n es 1 cuando se aplica la carga en ejes paralelos a las paredes de los prismas o placas que describen a las celdas del material, 2 cuando las celdas son equiaxiales (este índice es válido para cualquier dirección en que se aplique la carga) y finalmente, n es igual a 3 cuando la carga se aplica perpendicular a las caras de los prismas, o los planos de las placas.

En términos biológicos, lo que podemos esperar es que en huesos en que los esfuerzos soportados son los mismos en cualquier dirección, se va a presentar la estructura equiaxial de celdas, y para los que soporten cargas en direcciones

preferenciales, por supuesto el hueso tenderá a reforzarse en esas direcciones, engrosándose más. Es bien sabido que el crecimiento de hueso se ve estimulado por esfuerzos mecánicos, pero se desconoce la manera en que este proceso se lleva a cabo.

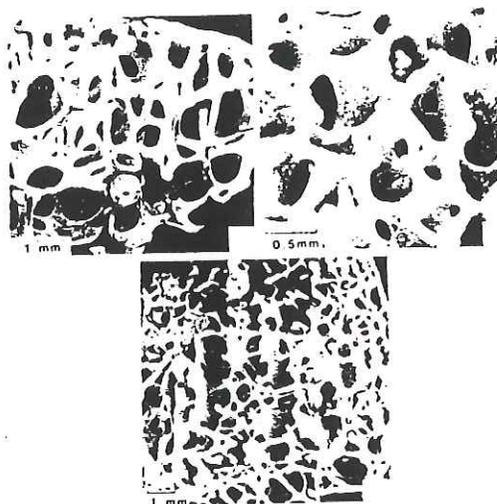


Figura 30. Fotografías de SEM de diferentes estructuras encontradas en hueso poroso.

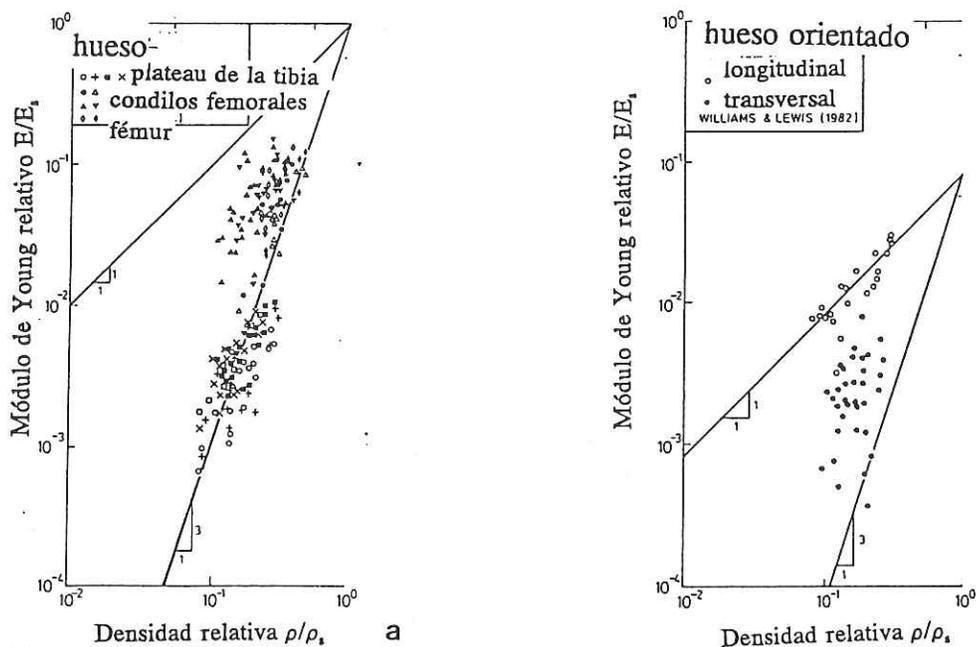


Figura 31. Gráficas de módulo de Young de hueso poroso para a) muestras tomadas aleatoriamente y b) muestras probadas en direcciones específicas (Gibson y Ashby, 1988).

III.4 Procesamiento de cerámicas.

Uno de los grandes problemas en la industria de las cerámicas, es que no se puede garantizar completa reproducibilidad de propiedades entre un lote de material y el siguiente, aún cuando se utilicen los mismos procesos de fabricación. Esto se debe principalmente a factores que no se pueden controlar adecuadamente, como son las características de los polvos con los que se va a preparar la cerámica, la estructura y densidad de los cuerpos "verdes" (antes de ser sinterizados), y los procesos de sinterizado, que involucran cambios de volumen y crecimiento de grano (Onoda y Hench, 1978).

En estudios recientes (Tormey *et. al.*, 1984) se ha visto que un mayor control de la microestructura de una cerámica sinterizada se puede lograr a través de una mejor caracterización y selección de los polvos con los que se va a trabajar. Si se determina su distribución de tamaño de partícula, forma y grado de aglomeración, es posible hasta cierto punto diseñar el proceso de fabricación de la cerámica en base a estos datos. En el caso ideal, las partículas deben ser lo más simétricas posibles, con distribuciones de tamaño angostas, de tal manera que el empaquetamiento es más eficiente, y evita la formación de poros entre partículas que rebasen las dimensiones de éstas. Con ésto, se garantiza que el proceso de sinterizado será más uniforme y de menor duración.

Un tipo de proceso que puede cumplir estas condiciones es el coloidal, en el que se empaquetan partículas precursoras de la cerámica a partir de una suspensión que las dispersa totalmente. Además, dichas partículas deben tener una razón entre sus dimensiones entre 2 y 3, y el tamaño promedio de partícula debe de estar de preferencia

en el rango submicrónico, o de unas cuantas micras como máximo. El líquido que dispersa a las partículas debe ser capaz de mantenerlas en ese estado de manera estable, hasta que se le da la forma final a la pieza. Las principales técnicas aplicadas para esto son sedimentación, *slip casting* (Nordstrom y Karlsson, 1990), *gelcasting* (Omatete *et. al.*, 1991), y en el caso de este trabajo, *tape casting*, que es explicado en detalle.

III.4.1 El método de cintas (*tape casting*).

Esta técnica consiste en formar grandes cantidades de cintas delgadas de polvos cerámicos, por medio de la extensión de una suspensión estable, conteniendo los polvos, polímeros, solventes y dispersante, sobre una superficie no adherente (como vidrio). Una vez que los solventes se han evaporado, las cintas se desprenden y después se pueden cortar, apilar y modelar en formas complicadas antes de sinterizarse. Los polímeros se agregan para proporcionar flexibilidad y la suficiente resistencia mecánica como para poder remover las cintas de la superficie de trabajo, y después se eliminan con tratamientos térmicos adecuados, o durante el mismo sinterizado.

Esta técnica fue diseñada originalmente para la industria electrónica, para poder fabricar grandes cantidades de material para ser utilizado en tabletas, circuitos impresos, etc. (Howatt *et. al.*, 1947). Después de la invención de esta técnica, una vez que se empezó a publicar información sobre ella en los años 70's (Shanefield y Mistler, 1974), se realizaron grandes esfuerzos por mejorarla (Mikeska y Cannon, 1984) y extenderla a otras cerámicas (Mistler, 1973 y Lynch *et. al.*, 1989). En los últimos años, se han realizado trabajos en cerámicas estructurales, en base a que con este método se

obtienen grandes cantidades de material en una sola corrida, con alta homogeneidad (Boch y Chartier, 1991). Al adherir varias capas de cintas, se puede formar una pieza gruesa, que después se sinteriza para formar la pieza final (Plucknett *et. al.*, 1992 I). Diagramas esquemáticos del equipo de *tape casting* se muestran más adelante, en la parte de desarrollo experimental de este trabajo (figura 55).

Para preparar las cintas cerámicas, se tienen que considerar varios aspectos, concernientes a la caracterización de las partículas, selección de polímeros de acuerdo a sus funciones, así como la utilización de solventes y dispersante adecuados para el tipo de polvos que se vayan a usar (Mistler, 1990). Todos estos aspectos se discuten a continuación.

Aunque las partículas ideales para este tipo de proceso son esferas de tamaño uniforme, raro es el caso real en que se tiene esta posibilidad. Sin embargo, los métodos de síntesis modernos, han permitido la obtención de polvos monodispersos, de tamaño de partícula uniforme y baja rugosidad en su superficie, facilitando en gran medida el procesamiento de cerámicas (Tormey *et. al.*, 1984). La caracterización de los polvos precursores de las cintas cerámicas, incluye la determinación del tamaño de partícula y la dispersión del mismo, su composición y estabilidad químicas, y el área específica, que es la cantidad de superficie que se tiene por gramo de material. Con esta información, es posible seleccionar los solventes para suspender las partículas, que dicho sea de paso, deben ser capaces de disolver los polímeros que se van a utilizar, pero sin reaccionar con los polvos cerámicos.

También en este punto se escoge el método de dispersión, que debe prevenir la aglomeración de los productos sólidos, y mantener este estado estable durante todo el proceso, disminuyendo la viscosidad de la suspensión. Se ha encontrado que las suspensiones que contienen aglomerados producen muestras con huecos, que son difíciles de eliminar, a pesar de tratamientos térmicos a altas temperaturas (Mikeska y Cannon, 1984). Aunque los aglomerados se pueden romper inicialmente con acciones mecánicas (durante el proceso de mezclado generalmente), después se debe de prevenir una reaglomeración, ya que existen fuerzas atractivas de Van der Waals entre las partículas. La estabilización de estas partículas se puede lograr por dos caminos.

El primero es produciendo una repulsión electrostática, debido a una doble carga de iones que se forman alrededor de la superficie de las partículas, después de que los solventes las han mojado completamente. En la figura 32 se muestra una gráfica de potencial de interacción entre partículas, en términos de su distancia de separación, en este caso. Está expresado como la superposición de un potencial de atracción de tipo Van der Waals (V_A) y otro de repulsión (V_R) explicado por la formación de una doble capa de iones cargados con signos opuestos (figura 33). Sin embargo, en medios en los que se tiene constante dieléctrica pequeña, este mecanismo no ocurre, porque se tiene una densidad de carga muy baja.

El segundo caso, el de estabilización estérica, no ha sido modelado apropiadamente todavía, pero se sabe que en este caso no existe un mínimo en la curva de potencial. El principio básico es la interacción de moléculas que han sido adsorbidas por las partículas, y que las mantienen alejadas entre sí. Se puede visualizar este fenómeno

como colisiones brownianas entre partículas que se encuentran cubiertas por cadenas poliméricas ancladas sobre la superficie de ellas, como se ilustra en la figura 34.

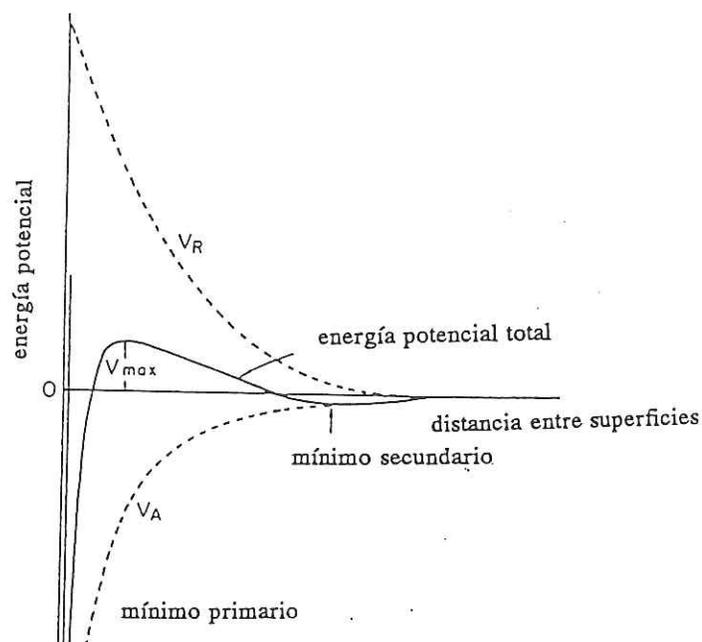


Figura 32. Gráfica de potencial de interacción entre partículas, en el caso de repulsión electrostática (Mikeska y Cannon, 1984).

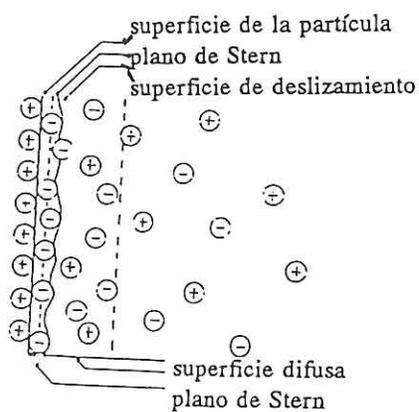


Figura 33. Diagrama esquemático del modelo de capa doble, formada en la vecindad de una superficie cargada positivamente (Mikeska y Cannon, 1984).

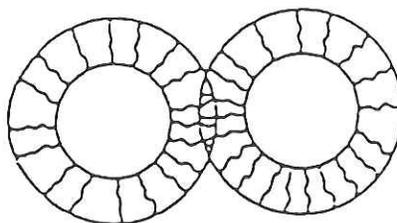


Figura 34. Estabilización estérica por adsorción de macromoléculas en la superficie de dos partículas (Mikeska y Cannon, 1984).

Para determinar la cantidad óptima de dispersante, es necesario hacer pruebas de viscosidad con diferentes cantidades de dispersante para una misma cantidad de polvos y solventes, y determinar la cantidad de dispersante que produce un mínimo en la curva de viscosidad. En la figura 35 se ilustran algunos ejemplos de estas gráficas, para un sistema de alúmina y zirconia (Plucknett *et. al.*, 1992 b).

En la primera etapa de formación de las suspensiones, se mezclan los polvos cerámicos con la cantidad óptima de dispersante, así como los solventes que se han de utilizar. La características principales de los solventes es que sean capaces de mojar los polvos completamente, sin reaccionar con ellos, pero que puedan disolver los productos orgánicos que se agregarán posteriormente. También es importante que se puedan evaporar sin hervir a temperaturas relativamente bajas (menos de 100 °C). El tricloroetileno ha sido utilizado por cumplir con todas estas propiedades, pero normalmente se mezcla con etanol para mejorar la solubilidad de los polímeros de la suspensión, así como el dispersante.

Después de mezclar estos componentes por al menos 24 hrs., se procede a la segunda etapa, en la que se agregan los polímeros a la suspensión. Se requieren al menos dos tipos de compuestos en este punto. Los llamados consolidantes (*binders*), que van a darle resistencia mecánica a las cintas, para poder ser removidas, almacenadas y trabajadas sin romperse. Estos compuestos son polímeros de alto peso molecular que se disuelven completamente en el solvente, aumentando la viscosidad del mismo; conforme el solvente se evapora, se adhieren a la superficie de las partículas, y luego forman un sistema entrecruzado que le da la resistencia mecánica a las cintas. El consolidante más utilizado en *tape casting*, es el polivinil butiral (Mistler, 1973). La temperatura de transición vítrea de este polímero es de alrededor de 49 °C, por lo que utilizado solo, produciría cintas duras y quebradizas a temperatura ambiente. Es por esto que se deben de agregar otros compuestos poliméricos, los plastificantes, que se entrelazan en las cadenas del consolidante, expandiéndolo estructuralmente y disminuyendo su temperatura de transición vítrea. Además, este fenómeno hace que la distribución del consolidante sea más uniforme en la suspensión.

En años recientes, se han desarrollado muchos estudios para encontrar sistemas dispersante-consolidante-plastificante con temperaturas de quemado menores a 500°C en atmósferas no oxidantes. Muchos de ellos se basan en acrílicos que se depolimerizan o evaporan cuando son calentados, en lugar de oxidarse como la mayoría de los polímeros utilizados como consolidantes actualmente. Algunos de los dispersantes, solventes, consolidantes y plastificantes más utilizados en la industria e investigación de cintas cerámicas, se enlistan en la siguiente tabla.

Tabla V. Aditivos más utilizados en *tape casting* (Mistler, 1990).

Solventes	Consolidantes
Acetona	Celulosa acetato butirato
Alcohol etílico	Nitrocelulosa
Benzina	Resinas de petróleo
Bromoclorometano	Polietileno
Butanol	Esteres de poliacrilato
Diacetona	Polimetil metacrilato
Alcohol isopropílico	Alcohol polivinil
Tricloroetileno	Butiral polivinil
Tolueno	Cloro polivinil
Tetracloroetileno	Acetato vinil clorado
Xileno	Etil celulosa
Ciclohexano	Politetrafluoroetileno
Metanol	

Plastificantes	Dispersantes
Benzil butil ftalato	Acidos grasos
Butil esterato	Aceite de pescado
Dibutil ftalato	Surfactantes sintéticos
Dimetil ftalato	Sulfonatos solubles
Metil abietato	Etil fenil alcohol
Polietilen glicol	Acetato de polioxietileno
Trietilen glicol hexoato	Acido oleico
Fosfato tricrecil	Phosphate ester
Diocil ftalato	Acidos estéricos

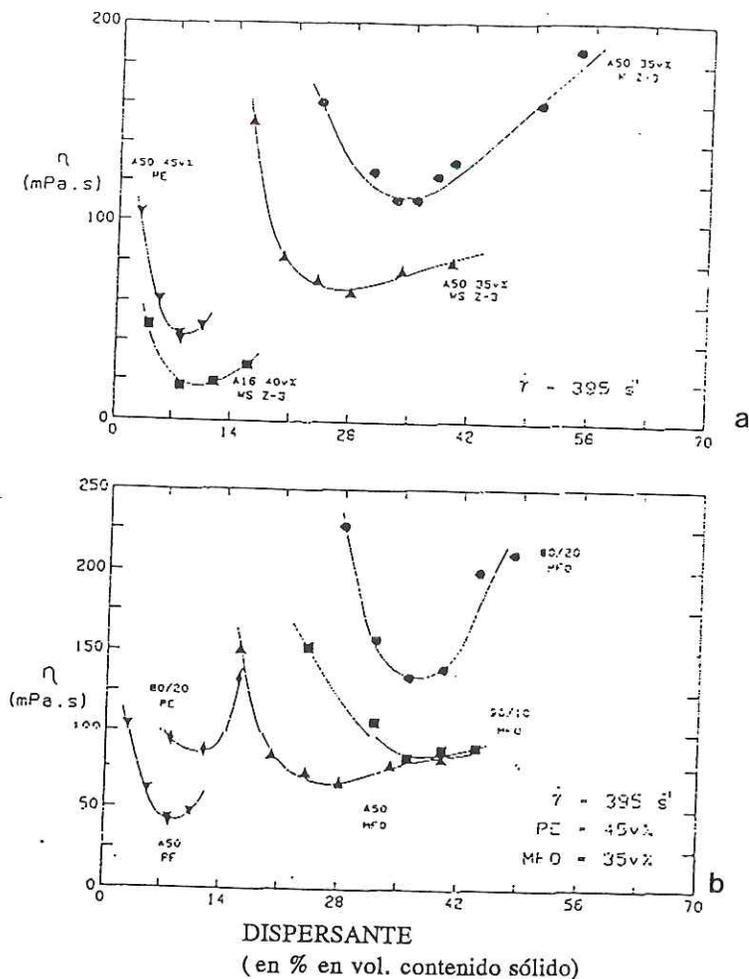


Figura 35. Curvas de viscosidad contra cantidad de dispersante (phosphate ester PE y aceite de pescado MFO) para a) alúminas AKP-50 y A16-SG y b) AKP-50 con diferentes cantidades de zirconia (Plucknett *et. al.*, 1992 b).

Por último, para fabricar las cintas, la suspensión se vierte en un contenedor con un sistema de navajas cuya elevación se puede controlar por tornillos micrométricos, y después la mezcla se aplica sobre la superficie de trabajo no adherente ya sea moviendo ésta, o el contenedor. Las navajas actúan como una especie de "brochas", que extienden uniformemente la suspensión. El espesor se controla por la velocidad con que se lleva a cabo el proceso, la separación de las navajas y la superficie de trabajo, y la viscosidad de la suspensión. Esta última es dependiente por supuesto de la temperatura y formulación,

pero también de las fuerzas que se desarrollan a la hora de formar las cintas, pues después de todo, se está trabajando con fluidos. Existen diferentes modelos para describir estos cambios de viscosidad, ya sea tratando a las suspensiones como fluidos newtonianos o plásticos (Ring, 1989).

Es popular el uso de sistemas de más de una navaja, ya que la primera navaja uniformiza el flujo de la mezcla, y la(s) navaja(s) subsecuentes determinan el espesor. En la figura 36, se muestra un sistema de navajas doble, y un sistema de capas múltiples. Una regla empírica es que el espesor de la cinta, al ser desprendida de la superficie de trabajo, será aproximadamente la mitad de la separación entre la última navaja y la superficie de trabajo. Este encogimiento se atribuye principalmente a la evaporación de los solventes, y a la compactación de los polímeros disueltos en la mezcla.

La última etapa, después de desprendidas las cintas, es la formación de láminas delgadas de cerámica, si se cortan piezas de una sola capa de material, o el formado de piezas más gruesas (hasta de varios mm de espesor) por medio de apilar y sinterizar juntas varias capas de cinta. Los tratamientos térmicos asociados con este paso, se detallan posteriormente.

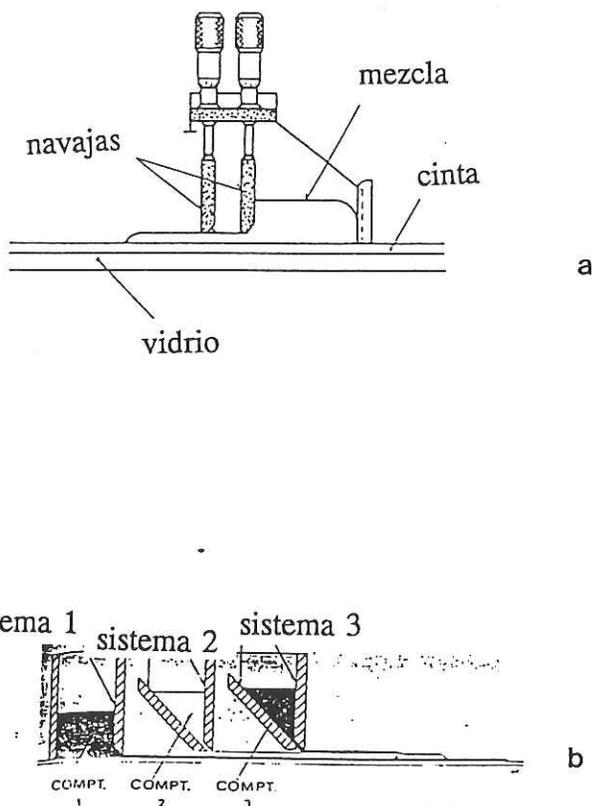


Figura 36. Diagramas esquemáticos de a) un sistema doble de navajas y b) un sistema de capas múltiples para preparación de cintas cerámicas.

III.4.2 Cerámicas porosas : métodos de preparación y propiedades.

La fabricación de cerámicas porosas tiene varias motivaciones. En el área de aeroespacio y tecnología de altas temperaturas, es importante tener baja conductividad térmica, una razón pequeña entre peso y volumen (*i.e.*, baja densidad), y resistencia a choques térmicos, entre otras características; todas estas propiedades se cumplen en cerámicas porosas, que además presentan la ventaja de ser resistentes a la corrosión. En

el área biomédica, los materiales porosos cumplen diferentes funciones: filtraje, anclaje, osteoconducción, medio para obtener mayor superficie de contacto entre el material y el tejido vivo, y mejor razón peso/volumen de implantes.

Uno de los primeros trabajos realizados en esta dirección, fue el de Ryshkewitch (1953), que recalca la importancia de desarrollar cerámicas estructurales porosas. De estudios teóricos, el autor estima que la reducción en resistencia mecánica del material tiene una dependencia cuadrática con la porosidad presente. Al preparar muestras porosas de alúmina y zirconia, y probarlas en compresión, halló buena correspondencia con la curva teórica, hasta alrededor de 50% en volumen de porosidad. Se plantea por primera vez la posibilidad de que poros suficientemente grandes detengan la propagación de fracturas, y se reporta un método para controlar la porosidad de los materiales. Primero, se trató de impartir porosidad por medio de agentes externos agregados a los polvos precursores antes de procesar las cerámicas, y luego eliminarlos con tratamientos térmicos, dejando huecos en la estructura, traducidos en porosidad en la pieza final. Se enlistan astillas de madera, polvo de carbón y ácido salicílico como los agentes utilizados. Sin embargo, la distribución de poros no fue satisfactoria, y se intentó un camino diferente, por medio de un espumante.

Se preparó una mezcla viscosa de los polvos cerámicos con una solución de agua y alcohol, a la cual se le agregaron cantidades precalculadas de peróxido de hidrógeno. Las mezclas se vertieron en moldes de aluminio, y se colocaron en un horno de baja temperatura, comenzando a temperatura ambiente y alcanzando lentamente una temperatura de 80 °C, observándose una expansión de las muestras, debido a la

descomposición del peróxido y a la producción de gases por esta razón. Los moldes de aluminio se retiraron tan pronto como el material se secó, para evitar esfuerzos en los bordes de las muestras, y la libre expansión de las mismas. Las diferencias en porosidad entre diferentes regiones de una misma muestra no fueron mayores a 0.5%, y el tamaño de poro fue de algunos cientos de micras, aunque no se reportó ninguna caracterización sistemática. En la siguiente figura se muestra una fotografía de la estructura obtenida.



Figura 37. Estructura porosa lograda por burbujeo de peróxido de hidrógeno en una mezcla viscosa de polvos cerámicos (Ryshkewitch, 1953).

Otro método básico utilizado para lograr porosidad, se basa en el principio de empaquetamiento de las partículas precursoras de la cerámica. Esta idea ha encontrado diferentes formas de interpretación. Por ejemplo, si la forma de las partículas no es cercana

a una esfera, sino que posee asimetrías, como por ejemplo fibras, su orientación será preferencial y existirá sinterizado solo en puntos de contacto entre fibras, creándose espacios entre ellas (Buckley *et. al.*, 1981). Sin embargo, de lo discutido, se espera que las propiedades del material sean altamente anisotrópicas, característica que puede o no ser deseable. En cuanto al tamaño de partícula, si éste es grande, el empaquetamiento será menos efectivo, obteniéndose una menor densidad que para partículas de menor tamaño. Este principio fue utilizado por Ioku *et. al.* (1989), quienes lograron producir materiales apatíticos con gradiente de porosidad utilizando capas de polvos con diferente tamaño de partícula. Además, los autores se dieron cuenta de que las propiedades de dureza y sinterabilidad dependen en gran medida del tipo de polvos que se utilicen para preparar las diferentes capas de material. También la aplicación de diferentes presiones durante la compactación de polvos antes de sinterizar las piezas, puede generar menor o mayor grado de empaquetamiento, y por lo tanto, menor o mayor grado de porosidad (Salib y Vipulanandan, 1990). Este método, sin embargo, ofrece muy poca flexibilidad en cuanto al rango de porosidades que se pueden obtener, y por otra parte, bajo control de las propiedades finales de la cerámica.

Se ha intentado utilizar el método de sol-gel, basándose en el principio de que las partículas serán dispersadas uniformemente en el medio de preparación, dejando gran espaciamiento entre ellas al secarse la muestra por arriba de su punto crítico (secado supercrítico). Sin embargo, al ser tratadas o utilizadas a altas temperaturas, tienden a densificarse rápidamente perdiendo gran parte de su porosidad (Lange y Miller, 1987). Se han fabricado cerámicas porosas de celda cerrada al sinterizar esferas huecas (Green,

1985), pero obviamente una de las desventajas principales de este método es el problema de cómo fabricar las esferas huecas de material.

Uno de los métodos más novedosos en la preparación de cerámicas porosas, ha sido el utilizar moldes poliméricos con la estructura deseada, los cuales se sumergen en una suspensión de la cerámica, y después se eliminan por tratamientos térmicos (Lange y Miller, 1987). La manera más fácil de preparar estos moldes es por medio de agentes espumantes, que producen burbujas en un polímero a una temperatura relativamente alta, por arriba de su temperatura de transición vítrea. Al descender la temperatura, la estructura obtenida es una espuma de celda cerrada, pero con tratamientos químicos adecuados, es posible disolver las paredes más delgadas preferencialmente, obteniéndose una estructura reticulada, de celdas abiertas. Una vez que el recubrimiento cerámico ha secado, se elimina el molde de polímero por tratamientos térmicos. De este último paso, se puede entender la importancia de tener una estructura reticulada, para garantizar la salida y eliminación de los gases producto de la combustión. Y precisamente en este paso está el punto débil de esta técnica, porque el proceso de combustión puede romper la capa cerámica en las partes de menor espesor. Lange y Miller reportan propiedades mecánicas muy pobres para estos materiales, dependiendo fuertemente de la densidad relativa, con una ligera mejoría para materiales que fueron recubiertos una segunda vez con material cerámico, después de eliminado el sustrato polimérico ("healed" en la figura 38). Sin embargo, los autores concluyen que evitar el sustrato polimérico sería la mejor solución al problema de fragilidad de las conexiones entre celdas.

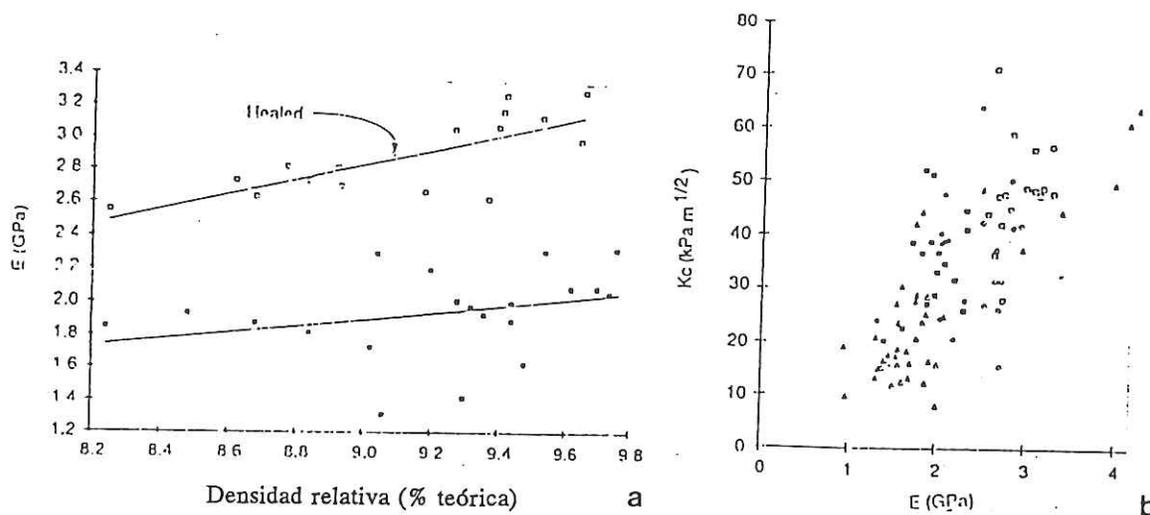


Figura 38. a) Módulo elástico y b) tenacidad de espumas fabricadas por inmersión de un molde polimérico. Las muestras marcadas como "healed" recibieron una segunda inmersión en mezcla cerámica después de eliminado el sustrato (Lange y Miller, 1987).

Algunos años después, Sherman *et. al.* (1991) proponen una variante al método anterior que soluciona los problemas planteados. En lugar de utilizar el sustrato de polímero, primero se somete a un tratamiento de pirólisis para convertirlo en un esqueleto de carbón, que conserva la forma del molde original. Ellos exponen la importancia de estos materiales *per se*, como aislantes térmicos, soportes catalíticos, amortiguadores y filtros para metales. Para aplicaciones estructurales, proponen el uso no sólo de métodos de inmersión de estos moldes de carbón en mezclas de polvos cerámicos, sino recubrimientos metálicos y cerámicos por deposición química en fase de vapor

(CVD), en la figura 39, se muestra un diagrama esquemático del equipo utilizado para los recubrimientos. Las piezas pueden ser sinterizadas posteriormente, conservando su forma gracias al esqueleto de carbón, pero presentando mejores propiedades mecánicas que éste, debido a los recubrimientos. La flexibilidad del método de CVD permite la utilización de muchos tipos de materiales como recubrimientos, y se ha probado que las propiedades mecánicas están gobernadas principalmente por las propiedades del recubrimiento, con poca influencia del esqueleto de carbón. Un ejemplo de las estructuras logradas por este método, se ilustra en la figura 40. Sin embargo, su utilidad está restringida a las aplicaciones que se le pueda dar a estos materiales, debido a la naturaleza de material compuesto conferida por el molde, que no se elimina durante el proceso.

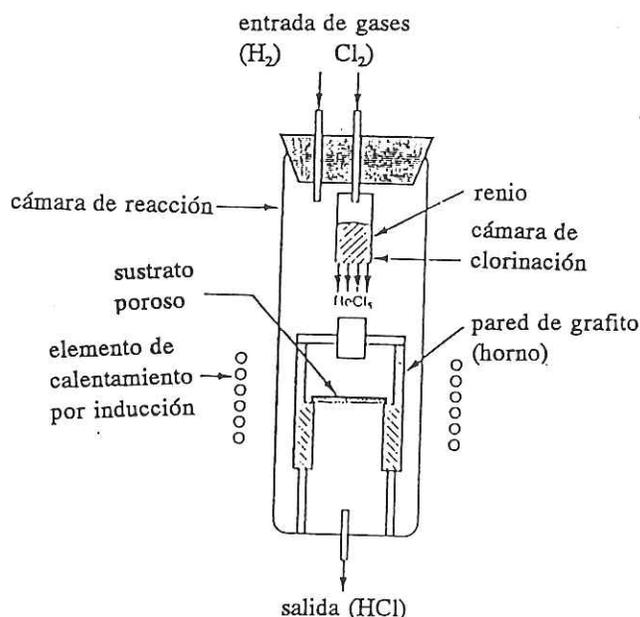


Figura 39. Diagrama esquemático del equipo CVD utilizado para recubrir esqueletos reticulados de carbón (Sherman *et. al.*, 1991).

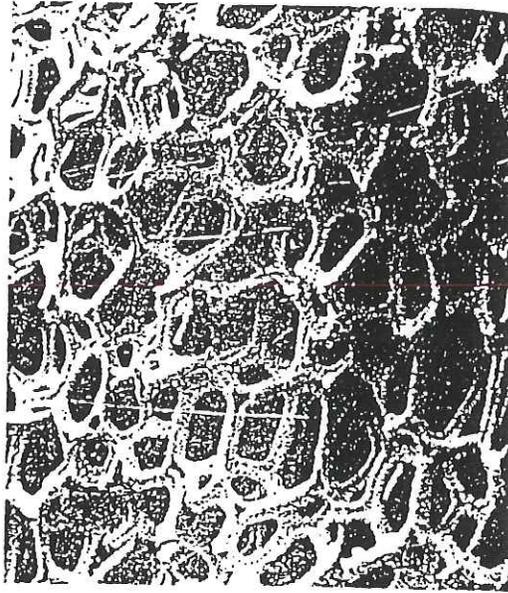


Figura 40. Micrografía de SEM mostrando la estructura de una espuma de TiB_2 , preparada por CVD sobre un sustrato reticular de carbón (Sherman *et. al.*, 1991).

Otro método utilizado ampliamente para impartir porosidad a vidrios o cerámicas con fase vítrea, es una variación del método de Ryshkewitch de agentes espumantes. Aprovechando la alta viscosidad de los materiales utilizados, es posible estabilizar a las burbujas de agente espumante dentro de éste, y al solidificar, se conservan los espacios llenos de gas. Si el proceso es muy rápido, puede generar una capa de espuma menos densa en la superficie, por lo que hay que controlar el proceso cuidadosamente (Kim y Hrma, 1992).

En el área específica de las biocerámicas, se han aplicado algunos de los métodos explicados con anterioridad, pero sigue habiendo gran esfuerzo para desarrollar nuevas técnicas y nuevos materiales porosos, principalmente para ofrecer una superficie con mayor área de interacción con el tejido vivo y/o promover la osteoconducción. Se debe distinguir en este punto que cuando se persigue el primer objetivo, el tamaño de poro deseado está en el orden de unas cuantas micras (cerámicas microporosas), y para el segundo, de varios cientos de micras (cerámicas macroporosas), por lo que los métodos utilizados son generalmente diferentes. Para el caso de la osteoconducción, uno de los métodos más utilizados, incluso en productos comerciales (como Interpore, figura 20), es el de utilizar moldes naturales, específicamente esqueleto de coral y otros seres marinos. Aunque la composición de estos moldes es originalmente carbonato de calcio, se convierte a hidroxiapatita por un proceso hidrotérmico en soluciones de fosfato de amonio y agua (Roy y Linnehan, 1974). Estas cerámicas son macroporosas, con tamaños de poro de entre 100 y 500 micras.

En cuanto a métodos con microporosidad, se han aplicado el de utilización de polvos con diferentes características (Ioku *et. al.*, 1989), el de utilizar peróxido de hidrógeno, aplicado por Peelen *et. al.* (1978) para preparar hidroxiapatita porosa, y algunos otros más sofisticados, como el de nuclear partículas de hidroxiapatita sobre sustratos porosos de sílica gel (Ohtsuki *et. al.*, 1992), o el de Bishop *et. al.* (1993), quienes prepararon un material con gradiente controlado (FGM Functionally Gradient Materials), en un sistema de HA y titanio. El principio no es exactamente el de obtener una cerámica porosa en este último caso, sino de proporcionar estructuras entrelazadas de

HA y Ti, para lograr mejor adherencia. Sin embargo, se puede apreciar el potencial de la técnica para obtener cerámicas con gradiente de porosidad controlado.

Un trabajo de suma relevancia para el presente proyecto, fue el de Pernot y Rashid (1987), quienes desarrollaron un método para fabricar fosfatos en forma de cerámicas con fase vítrea con alta porosidad, utilizando agentes espumantes. La preparación de las muestras consistió en moler piezas de vidrios de fosfatos con contenido de CaO (la fórmula exacta no se detalla en el artículo), y mezclar los polvos obtenidos con CaCO_3 , el agente espumante utilizado. Por medio de tratamientos térmicos controlados, se comienza el sinterizado de las partículas amorfas, y la descomposición del carbonato de calcio ($\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$). Esto provoca la formación de una cantidad extra de CaO en la mezcla, pero además, se libera CO_2 en forma de gas, produciendo burbujas. En este punto, las partículas amorfas de material se han sinterizado y suavizado lo suficiente como para atrapar las burbujas de dióxido de carbono generadas por la reacción, creándose huecos en el material. Al comenzar la cristalización, se promueve la interconexión de los poros aislados, lográndose una estructura porosa interconectada. Pernot y Rashid discuten las posibilidades del método de controlar el tamaño de poro utilizando diferentes polvos de carbonato de calcio, y también usar diferentes temperaturas para cada paso de la reacción, para así optimizar la formación de los poros. También hay que hacer notar que la estequiometría del compuesto se puede conservar, si se considera el óxido de calcio que se genera como producto de la descomposición del agente espumante. Por último, se distingue este proceso de uno convencional de espumado, bautizándolo como un proceso de "espumado-ceramizado", en el que ambos fenómenos ocurren simultáneamente.

III.4.3 Tratamientos térmicos.

En esta sección simplemente se desea exponer la importancia de los tratamientos térmicos en las propiedades finales de una cerámica, ya que han de determinar en muchos casos, la densidad del producto final, el grado de encogimiento de una pieza y, por lo tanto, sus propiedades estructurales en general.

Existen de hecho varios métodos de tratamiento térmico que involucran también control de la presión, como son el de presión uniaxial a altas temperaturas (*hot pressing*) y el de presión isostática a altas temperaturas (HIP). Con estos tratamientos, se busca ayudar al proceso de sinterizado y compactación de las cerámicas, proporcionándoles mayor uniformidad. La ventaja del segundo sobre el primero es que, como es uniforme en todas direcciones, no se espera anisotropía en propiedades (Kasuga *et. al.*, 1992), y se conserva la morfología de la muestra original, pudiéndose preparar por ejemplo cerámicas porosas, que serán densificadas con presión desde afuera y desde adentro de cada poro (Ioku *et. al.*, 1989).

También es de suma importancia el considerar tratamientos térmicos que involucran reacciones, porque los productos de éstas tienen que ser eliminados sin fracturar o debilitar la estructura del material (Wang, 1992). Otro aspecto es el de los cambios de superficie con tratamientos térmicos, por ejemplo cambios de composición, o facetamiento (Susnitzky y Carter, 1992).

Cuando se utilizan medios poliméricos para preparar muestras cerámicas, como es el caso de *tape casting*, es necesario tomar en cuenta que estos aditivos tienen que ser eliminados en algún punto del proceso. Generalmente las temperaturas a las que se

eliminan son relativamente bajas, comparadas con las temperaturas de sinterizado típicas de la mayoría de las cerámicas, por lo que se espera que existan espacios suficientemente grandes entre las partículas como para poder eliminar los productos de reacción. Sin embargo, esto produce una alta porosidad en los productos "verdes", y se debe de tomar en cuenta este factor que afectará la densidad del producto final.

El proceso de sinterizado comienza cuando las partículas individuales se unen, primero sólo en puntos de contacto, formando "cuellos" en dichos puntos de unión; el mecanismo de transporte en este punto es difusión de volumen del centro de cada partícula hacia el punto de unión, por lo que el volumen total del cuerpo disminuye. En los puntos de unión se crea una frontera de grano, produciéndose una mayor difusión en esta área. Este material poroso continua su densificación, por medio de más difusión y crecimiento de grano, que se asocia con el aumento en masa de los granos más grandes a expensas de los más pequeños, eliminando los poros y convirtiéndose en un bloque de material sólido. El mecanismo que produce esta densificación, está controlado por la minimización de la energía de superficie. En algunos casos, las fronteras crecen más rápidamente que los granos, pero la superficie también se está minimizando de esta manera.

El grado de densificación de un material depende básicamente de la velocidad de difusión del material y de la energía de superficie específica en la interfase sólido-medio, así como del tiempo y del tamaño de partícula. En la práctica, es difícil controlar todos los parámetros involucrados, por lo que se trabaja principalmente con variaciones de la temperatura de sinterizado y el tamaño de partícula. Como el coeficiente

de difusión depende exponencialmente de la temperatura, se puede cambiar dramáticamente el comportamiento de sinterizado de un material con cambios en ésta (Doremus, 1984).

III.5 Propiedades mecánicas.

III.5.3 Caracterización de materiales.

En la selección de materiales, existe una fuerte relación entre las aplicaciones que se estén queriendo satisfacer y la disponibilidad de materiales. Por esto, debe de establecerse un compromiso entre estos dos factores, y la mejor manera de lograrlo es por medio de una caracterización minuciosa de propiedades. Desde el punto de vista de la ciencia de materiales, por supuesto, nos interesa además conocer los parámetros que controlan dichas propiedades, tratar de entender su papel y, con esto, hacer un diseño inteligente del material deseado.

Sabemos que algunas propiedades importantes de los materiales dependen del tipo de enlace atómico que presenten, como son las propiedades ópticas en general y las conductividades térmica y eléctrica. Otras propiedades, más que en el tipo de enlace, dependen de la fuerza de estos enlaces, como son los módulos elásticos (Young, deslizamiento, compresibilidad y razón de Poisson), las temperaturas de fusión y evaporación, el coeficiente de expansión térmica, tensión superficial y la resistencia a ruptura (teórica). También se espera que estas propiedades no dependan de concentraciones de esfuerzos o de la presencia de dislocaciones. En contraste, el límite elástico sí depende de la presencia de dislocaciones en el material, de tal manera que dos piezas de la misma sustancia, aunque tengan el mismo módulo elástico, pueden presentar diferente límite para

el régimen elástico, dependiendo de la densidad de dislocaciones en una u otra pieza. Esto es claro debido a que la deformación plástica es básicamente la capacidad de mover dislocaciones a través del material. En este mismo grupo de propiedades, podemos incluir a la dureza, la ductilidad, la tenacidad y la resistencia a la fatiga, ya que todas estas propiedades tienen que ver con deformación plástica.

En los materiales cerámicos, una propiedad de suma importancia es la resistencia a la fractura frágil, que depende de la fuerza de enlaces del material, pero también, y de manera importante, a la presencia de fallas o defectos, ya que éstos actúan como puntos donde se concentran esfuerzos. Es por esto que existen algunas dificultades para generalizar pruebas mecánicas de materiales frágiles como cerámicas, debido a que si la resistencia a fractura se va a ver afectada por defectos, la variabilidad de una muestra a otra puede ser grande, y también hay que considerar los efectos de tamaño, ya que se puede estar probando una muestra más pequeña que tendrá menor probabilidad de presentar defectos, etc.

El último grupo de propiedades, que incluye deformación dependiente de la temperatura y el tiempo, y el coeficiente de difusión, se ve influenciado por la presencia de defectos atómicos, como vacancias e impurezas, y por la estructura a nivel atómico en general.

En cuanto a la caracterización de propiedades mecánicas de materiales cerámicos, podemos clasificar las diferentes pruebas mecánicas disponibles en : pruebas uniaxiales puras (tensión y compresión), pruebas de flexión (de cuatro puntos, de tres puntos) y las biaxiales (torsión, diametrales, de flexión en un plano). Una de las

características que más interesa obtener en una cerámica, es su resistencia a fractura en tensión, ya que es menor que el valor en compresión. Las mejores pruebas mecánicas son las uniaxiales puras, en este caso, la de tensión simple, ya que permiten una interpretación directa del módulo de elasticidad y la resistencia mecánica. La limitante principal para llevar a cabo estas pruebas es que generalmente son muy difíciles de realizar correctamente en la práctica, porque la preparación de probetas es costosa y puede introducir muchos errores en las mediciones, debido a defectos producidos durante la fabricación, o efectos ajenos al material creados por la manera en que se sujetan las muestras a la máquina de pruebas, especialmente el obtener un adecuado alineamiento de la probeta (Quinn y Morrell, 1991). En la figura 41 se resumen las pruebas de tensión principales, incluyendo sus características, ventajas y desventajas.

Por esta razón, las pruebas más confiables para materiales cerámicos, son las de flexión, ya sea en barras o en planos. Una de las consecuencias de este arreglo experimental, es que ahora las deformaciones no son uniformes en toda la pieza de material, sino que dependen de la posición que se esté evaluando. En la figura 42, se muestra la distribución de deformaciones sufridas por una barra en flexión. De acuerdo a lo anterior, la distribución de esfuerzos en un corte transversal de la barra, es similar geoméricamente hablando a la curva de esfuerzo-deformación del material. El eje de deformación de la curva se reemplaza ahora por la coordenada "y" en la muestra. De esta manera, tenemos lo que se llama el eje neutral de la muestra, en el que los esfuerzos netos son cero. Por arriba de este eje, la muestra estará en tensión (de acuerdo al arreglo experimental de la figura 42), y por abajo de este eje, la muestra estará en compresión.

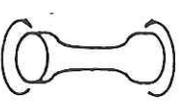
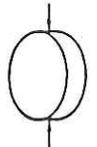
Prueba y Tipo de Esfuerzo	Fuentes de error	Ventajas	Limitaciones	Principales Aplicaciones y comentarios
Tensión Directa 	Desalineación	Estado simple de esfuerzo	Alineación difícil de chequear. Es complicado y costoso.	Para esfuerzo uniforme y uniaxial. e.g. estudios teóricos a temp. ambiente
Flexión 3 puntos 	Fricción. Muestra torcida	Configuración y carga simples	Porción pequeña de la muestra en máximo esfuerzo	Control de calidad. Estudios de desarrollo
Flexión 4 puntos 	Fricción. Posición incorrecta de apoyo	Porción adecuada con máximo esfuerzo. Mayor estandarización de datos.	Errores aumentan valor real de resistencia.	Diseño. Pruebas de fatiga. Pruebas a temp. extremas.
Torsión 	Alineación.	Estado biaxial adecuado	Las muestras pueden doblarse fácilmente	Diseño.
Compresión diametral de disco 	Cargas no uniformes	Geometría y prueba simples	Componente biaxial variable. Esfuerzos no definidos	Desarrollo de materiales. Control de calidad

Figura 41. Principales pruebas para medir resistencia en tensión, con sus ventajas y desventajas.

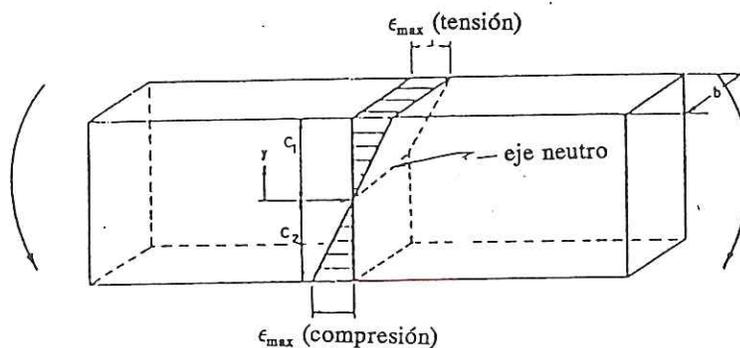


Figura 42. Distribución de deformación en una barra en flexión.

Experimentalmente, los esfuerzos se pueden calcular si se conoce la posición del eje neutro y la deformación sufrida en una de las superficies.

Existen dos tipos principales de pruebas de flexión en barras: el de tres puntos y el de cuatro puntos. En el primero, se tienen tres puntos de apoyo, dos a los extremos de la barra, y uno al centro de ésta. Al aplicarse una carga sobre el punto central, se crea la condición de flexión. Un principio similar se aplica en cuatro puntos, pero ahora la carga va distribuida en dos puntos de apoyo. En la figura 43, se pueden comparar los modos de carga, y las distribuciones ideales de momentos y esfuerzos de deslizamiento para estas dos pruebas.

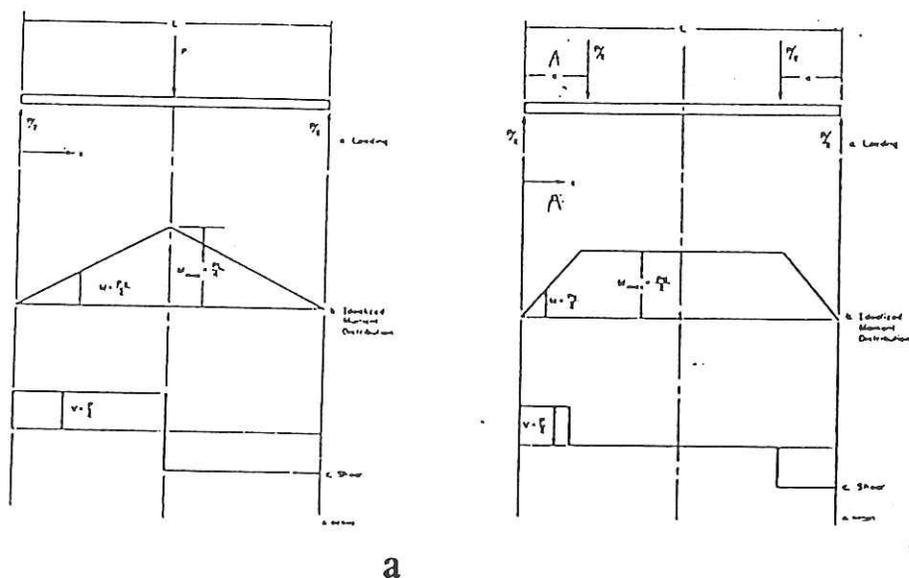


Figura 43. Distribución de carga, momento y esfuerzo de deslizamiento de una barra en flexión a) en tres puntos y b) en cuatro puntos.

III.5.2 Prueba de flexión en cuatro puntos (*four point bending*).

De las dos pruebas de flexión explicadas en la sección anterior, la de cuatro puntos es preferida sobre la de tres puntos, porque el máximo esfuerzo se está aplicando sobre un área mayor, en lugar de un solo eje en el segundo caso (ver figura 44), por lo que hay mayor representatividad del material.

Para la prueba de flexión en cuatro puntos, se utiliza una barra prismática generalmente de sección transversal cuadrada o rectangular. Existen dos configuraciones para este tipo de prueba, referidas como 1/4 y 1/3, dependiendo de las posiciones de contacto con la muestra (figura 44 b) y c)). En este caso, analizaremos sólo la prueba 1/4, que fue la utilizada en el presente trabajo. De acuerdo al estándar ASTM C1161-90, las muestras y puntos de contacto deben tener las dimensiones y separaciones ilustradas en la

figura 45. Al aplicarse la fuerza sobre la muestra, se producen esfuerzos con una distribución tal que el máximo esfuerzo en tensión se produce en el extremo inferior de la muestra, en el área comprendida entre los puntos de contacto internos. En la figura 43 b), se ve la distribución de esfuerzos esperada, suponiendo una muestra homogénea e isotrópica.

Como ya se discutió, la fractura de materiales frágiles ocurre generalmente a partir de la propagación catastrófica de una falla; por esta razón se pueden tener variaciones considerables de medición de resistencia de una muestra a otra. Este comportamiento ha sido extensamente estudiado, y se sabe que el tamaño de defectos y fallas que determinan la resistencia mecánica de las cerámicas está entre 5 y 200 μm (Evans, 1982). Es por esto que la preparación de muestras requiere pulido sólo hasta el límite inferior de este rango ya que, en principio, defectos de menor tamaño creados por los métodos de preparación no afectarán la medida de la resistencia.

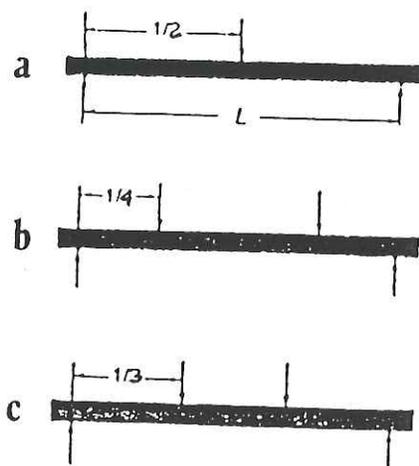


Figura 44. Configuraciones más comunes para pruebas de flexión, a) en tres puntos, b) en cuatro puntos $1/4$ y c) en cuatro puntos $1/3$.

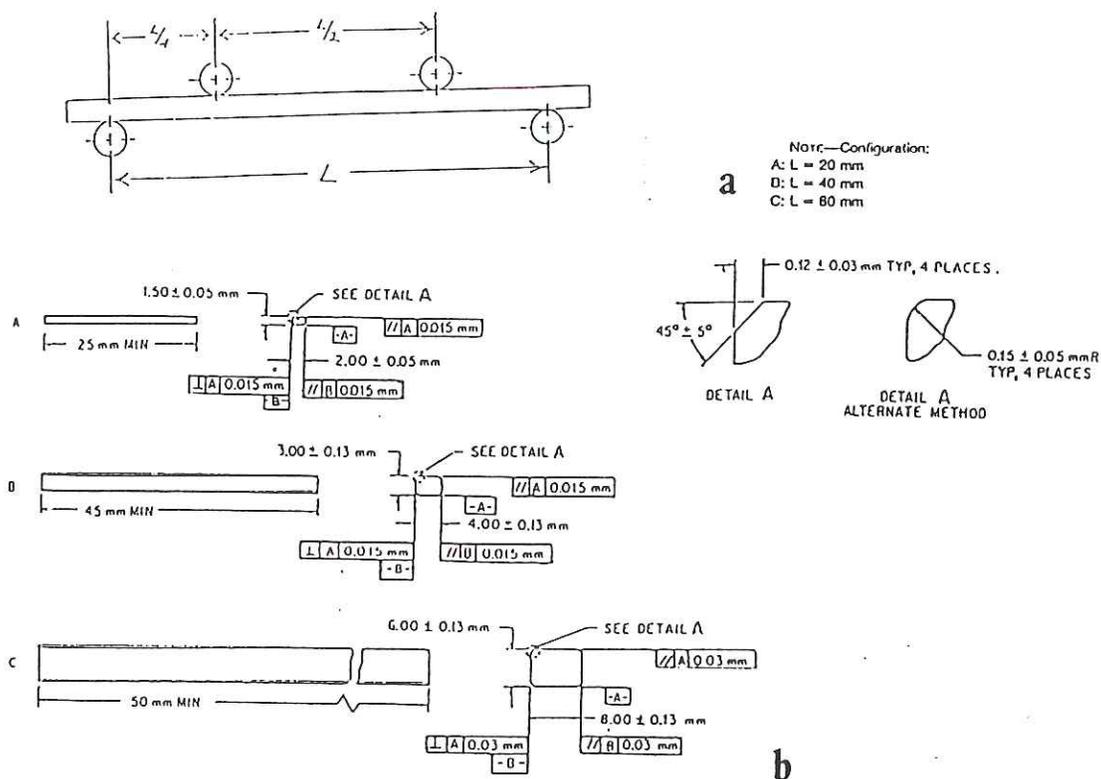


Figura 45. a) Configuraciones estándar para la prueba de flexión de cuatro puntos y b) especificaciones para las muestras utilizadas.

Otras posibles fuentes de error y problemas al utilizar este método están ilustradas en la figura 46. Para evitar la mayor parte de ellas, es recomendable utilizar un portamuestras con articulación total, que además pueda compensar defectos en las muestras, tales como acabados no uniformes de superficie o ligeras torceduras. Este portamuestras se ilustra esquemáticamente en la figura 47.

Otro parámetro a considerar es la velocidad de la columna que aplica la carga (P) sobre la muestra. En este caso, debe ser tal que la velocidad de deformación del espécimen sea del orden de $1.0 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$. Dicha velocidad de deformación para las pruebas de flexión está dada por (Quinn, 1984):

$$\dot{\epsilon} = 6ds/L^2$$

donde $\dot{\epsilon}$ es la velocidad de deformación, d el espesor de la muestra, s la velocidad de la columna y L la separación entre los puntos de contacto externos.

Una vez determinado el valor medio para el peso máximo que resiste un tipo de muestra determinado, la resistencia del material para esta prueba se calcula como (Quinn, 1984):

$$S = 3PL/4bd^2$$

donde P es la carga máxima aplicada (hasta ruptura de la pieza) y b es el ancho de la muestra. Después de efectuadas las pruebas, se debe hacer un análisis de la desviación estándar de las medidas de resistencia. Generalmente un 10% de variación es una medida aceptable para reportar un valor medio de la resistencia de un material (Davidge, 1980). En casos en que la variabilidad es mayor a este valor, se pueden utilizar algunos formulismos como la estadística de Weibull (1939). Esta teoría supone que hay una resistencia máxima local asociada con cada elemento de volumen o superficie de una muestra. El riesgo de falla para cada elemento, se integra sobre todo el volumen de la muestra, dando la probabilidad de fractura de dicha pieza:

$$P = 1 - \exp\left(-\int_V (\sigma/\sigma_0)^m dV\right)$$

donde σ es el esfuerzo en un punto dado, σ_0 es un esfuerzo característico del material, m es el módulo de Weibull y V es el volumen. También se puede dar el caso de muestras con más de un tipo de defectos o fallas intrínsecas, y entonces se tiene que llevar a cabo

un análisis aún más complejo, considerando poblaciones de fallas con diferentes probabilidades de falla (Sonderman *et. al.*, 1985).

Por último, se debe considerar la ayuda del análisis de superficies de fractura, ya sea por microscopía óptica o electrónica de barrido. Esto ayuda a identificar sistemáticamente si las fallas en el material son inclusiones, poros, o granos con crecimiento anormal, entre otros (Rice, 1977). Esta es obviamente una forma de verificar si existen diferentes tipos de poblaciones de fallas o defectos en las muestras. En el caso de las pruebas de flexión, además ayuda a identificar si la fractura se inició en uno de los bordes de la barra de prueba y, en muchos casos, detecta fracturas iniciadas en defectos producidos por los métodos de preparación, u otros problemas con el mismo origen (Quinn, 1988).

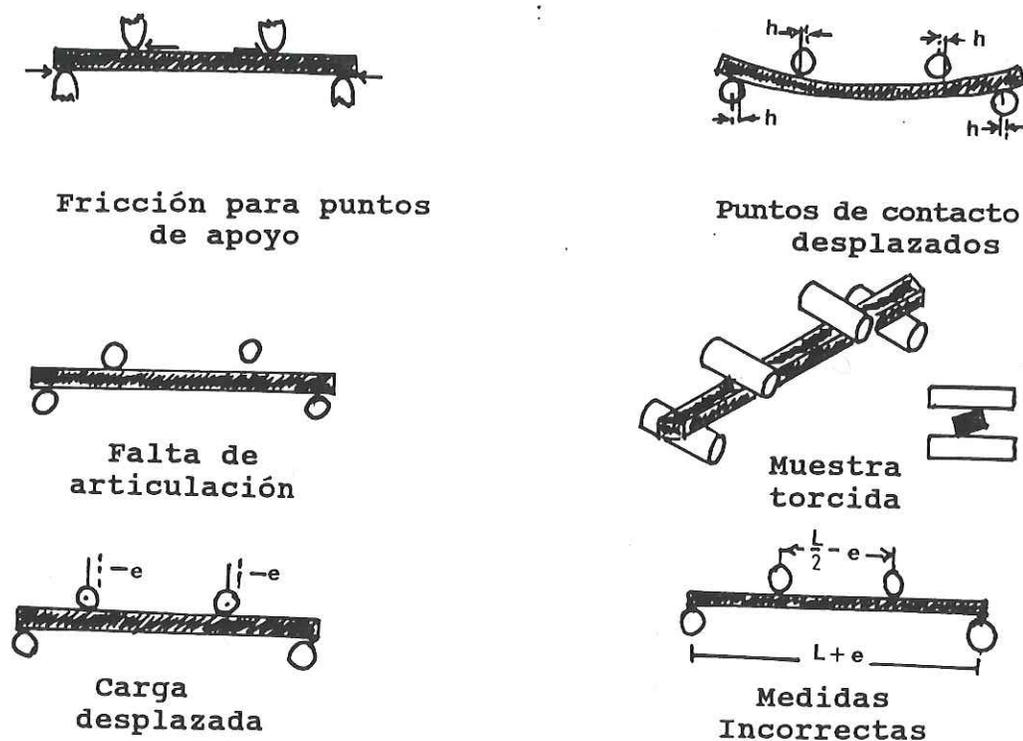


Figura 46. Fuentes de error más comunes al utilizar métodos de flexión.

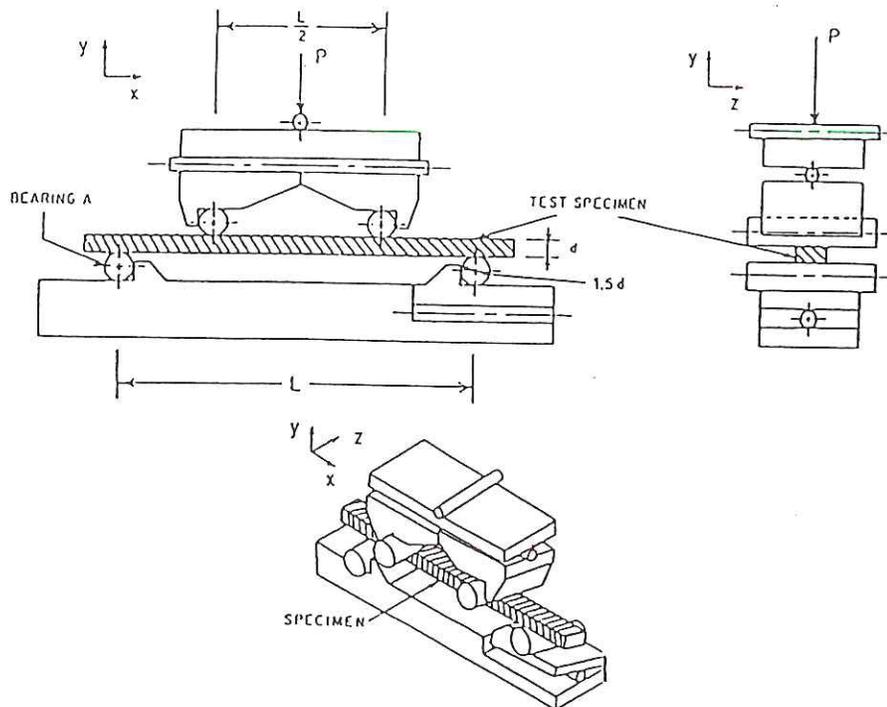


Figura 47. Representación esquemática de un portamuestras totalmente articulado para pruebas de cuatro puntos 1/4.

III.5.3 Pruebas biaxiales.

Las pruebas de flexión biaxiales han tomado gran auge en los últimos años para la evaluación de materiales frágiles, como vidrios y cerámicas, ya que aunque los métodos más establecidos son los de flexión uniaxial, tienen la gran desventaja de introducir efectos de borde, que generalmente se deben a los métodos de preparación de las barras de prueba, y que pueden producir la falla de la muestra por debajo de su valor real de resistencia. Con las pruebas biaxiales, debido a que la muestra de prueba es un disco y que la fuerza se distribuye radialmente, no se requiere un acabado perfecto para el borde de los discos. De hecho, aún la forma de la pieza no influye en los esfuerzos medidos, mientras su área sea suficientemente grande como para que no importe la

geometría del borde (Ritter *et. al.*, 1980). Según las predicciones teóricas, el esfuerzo máximo soportado por una muestra en pruebas biaxiales, será en general menor que el soportado por una muestra equivalente en prueba de flexión uniaxial, simplemente porque estadísticamente hablando, en las pruebas biaxiales se tendrá mayor número de fallas bajo altos estados de esfuerzo, ya que en las pruebas uniaxiales, sólo las fallas que se encuentran orientadas transversalmente a la dirección de carga estarán bajo máximo esfuerzo (Giovan y Sines, 1979).

El principio fundamental de estas pruebas es que se tiene una muestra plana y delgada de material que se apoya sobre un anillo, o bien sobre un conjunto de esferas distribuidas uniformemente en forma circular; sobre la muestra, a lo largo del eje del anillo o círculo de apoyo, se aplica una carga por medio de una pieza con diferentes geometrías según la prueba. Puede ser un anillo y la geometría se asemeja a la de una prueba de flexión de cuatro puntos, pero con simetría radial (Soltész *et. al.*, 1987); en la figura 48 se ilustra este sistema, que se conoce como prueba de anillos concéntricos (concentric-ring test). Otra configuración es la de pistón sobre tres esferas (piston-on-three-ball test), en la que se apoya a la muestra sobre tres esferas formando un triángulo equilátero; en el centro de éste, se aplica la carga sobre la muestra por medio de un pistón, que puede tener forma cilíndrica o de semiesfera (Wachtman *et. al.*, 1972). Por último, está la prueba que se discute en más detalle en la siguiente sección, la prueba de esfera sobre anillo (ball-on-ring test) que, como su nombre lo indica, tiene como soporte un anillo y la carga se aplica sobre la muestra con una pieza de forma esférica (Hayashi y Suzuki, 1992). Existen algunos debates porque en este tipo de experimentos, los

esfuerzos teóricos esperados en los puntos de apoyo de las piezas de carga se van a valores infinitos. Estudios de simulación de situaciones reales utilizando el método de elemento finito han probado que no es así, ya que los esfuerzos se distribuyen uniformemente sobre un área, alrededor de los puntos de apoyo (Adler y Mihora, 1992 y Nakasuji *et. al.*, 1992). Scholten *et. al.* (1992) comparan resultados de pruebas de flexión de tres y cuatro puntos, con pruebas de flexión biaxial de anillos concéntricos y de esfera sobre anillo. Las conclusiones principales son que las pruebas biaxiales son preferibles si los efectos de borde son demasiado pronunciados, sobre todo si se desea evaluar diferentes acabados de pulido de la superficie de las muestras, y que un factor muy importante es la reducción al máximo de la fricción de los puntos de apoyo de las piezas del sistema de prueba con la muestra.

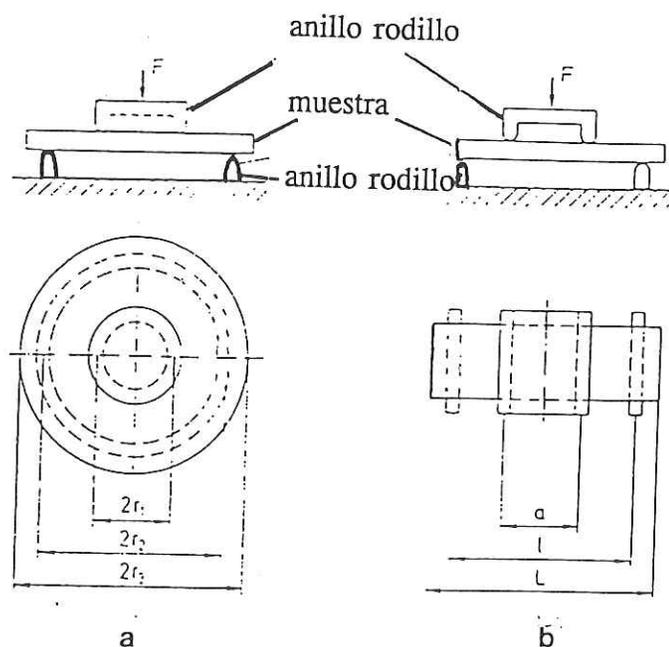


Figura 48. Comparación entre las pruebas de flexión de a) anillos concéntricos y b) cuatro puntos (Soltész *et. al.*, 1987).

III.5.4 Prueba de esfera sobre anillo (*ball-on-ring test*)).

Aunque todavía existe debate acerca de este punto, algunos autores han reportado que el método de esfera sobre anillo es el más ventajoso de todos los sistemas discutidos en la sección anterior. Básicamente, el argumento es que para la prueba de anillos concéntricos, el esfuerzo en el anillo superior se eleva hasta 20% con respecto al resto del material, de tal manera que es muy probable que la muestra falle en esta zona, haciéndose dudosa su interpretación. En el caso de pistón sobre tres esferas, la ventaja es que la base utilizada permite usar muestras no perfectamente planas, pero la región bajo el pistón es muy difícil de modelar teóricamente. La ventaja principal del método de esfera sobre anillo es que la fricción se reduce enormemente entre las diferentes partes del sistema y la muestra (deWith y Wagemans, 1989). El estándar original de esta prueba, describe al sistema como esfera sobre tres esferas, en una configuración parecida a la de pistón sobre tres esferas (ASTM C 648-84), pero estudios posteriores han demostrado que el uso de tres o más esferas, es equivalente a un anillo como soporte, siempre que no haya demasiada fricción en los puntos de contacto (Kirstein y Woolley, 1967).

El problema central de este sistema, como se mencionó brevemente, es el resultado teórico que predice un punto de esfuerzo infinito en el centro de la muestra, como resultado de la carga aplicada en éste por la esfera. Sin embargo, se sabe que en la práctica esto no ocurre porque existe un área de deformación local alrededor del centro de la muestra, tanto de la esfera como de la muestra, estableciéndose una región circular efectiva de radio b , en la que la carga es constante. Para modelar este sistema, Bassali (1957) describe la placa de muestra como una región circundada por una curva cerrada,

dentro de la cual hay una región limitada por otra curva cerrada C_0 en la que existe una carga uniforme. De esta suposición, se pueden deducir los esfuerzos máximos en las direcciones radial y tangencial, soportados por la placa en su centro, punto para el cual dichos esfuerzos son idénticos. En el caso de una placa circular, el esfuerzo máximo está dado por (deWith y Wagemans, 1989):

$$\sigma_{\max} = \frac{3P(1+\nu)}{4\pi t^2} \left[1 + 2 \ln \frac{a}{b} + \frac{(1-\nu)}{(1+\nu)} \left(1 - \frac{b^2}{2a^2} \right) \frac{a^2}{R^2} \right]$$

donde P es la carga, t el espesor de la muestra, a el radio del anillo soporte, b el radio efectivo de la región central de carga uniforme, R el radio del disco y ν la razón de Poisson. Shetty *et. al.* (1980), reportan las expresiones para estos esfuerzos para puntos fuera de la zona de carga uniforme, es decir, cuando $r > b$:

$$\sigma_r = \frac{3P(1+\nu)}{4\pi t^2} \left[2 \ln \frac{a}{r} + \frac{(1-\nu)}{2(1+\nu)} \left(\frac{a^2 - r^2}{a^2} \right) \frac{b^2}{r^2} \frac{a^2}{R^2} \right]$$

$$\sigma_t = \frac{3P(1+\nu)}{4\pi t^2} \left[2 \ln \frac{a}{r} + \frac{(1-\nu)}{2(1+\nu)} \left(4 - \frac{b^2}{r^2} \right) \frac{a^2}{R^2} \right]$$

En todas las ecuaciones se está tomando en cuenta la región no soportada por el anillo de radio a , que se encuentra en estado de flexión también debido a su peso.

Para poder calcular los esfuerzos en la región intermedia de la placa (es decir $0 < r < b$), es necesario hacer algunos cálculos, ya que como se puede ver de las

ecuaciones anteriores, cuando $r = b$, los esfuerzos tangencial y radial son menores al valor dado para el centro de la placa. Shetty *et. al.* hacen esta interpolación y utilizan otro método para predecir los esfuerzos en la placa circular, por medio del método de elemento finito, como se mencionó anteriormente. La figura 49 a) muestra la malla utilizada para hacer los cálculos, y se puede observar que las regiones central y alrededor del anillo de soporte se tomaron mallas más finas, para poder tener resultados más precisos.

Se supone comportamiento lineal elástico y una distribución de carga herziana representada por:

$$p = p_{\max} \left[1 - \frac{r^2}{b^2} \right]^{1/2}$$

En la figura 49 b), se tiene una gráfica de esfuerzo contra radio, donde se presentan los resultados de esta simulación, junto con las curvas con interpolación utilizando las tres ecuaciones anteriores. Los puntos marcados con figuras geométricas representan datos experimentales, en que el esfuerzo se calculó a partir de medidas de deformación, conociendo los valores característicos (E y ν) y las dimensiones (especificadas en la gráfica) de las muestras.

De la gráfica, se deduce que ambos formulismos son válidos, ya que se aproximan de manera aceptable a los valores experimentales. En cuanto a la manera de determinar b , el radio efectivo en el que la carga es uniforme, McKinney y Herbert (1970) proponen esta cantidad aproximadamente igual a t , pero Shetty *et. al.* muestran que este radio b es más cercano a $1/3$ del espesor de la muestra t .

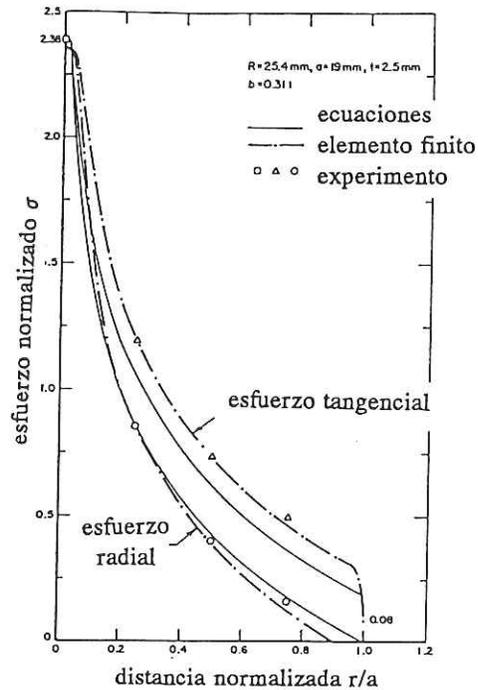
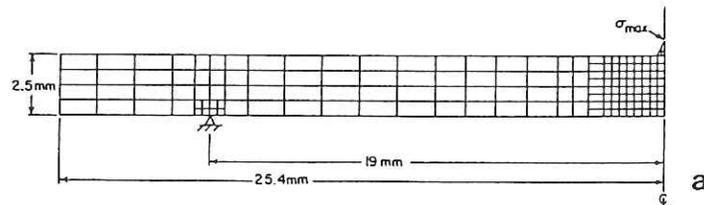


Figura 49. a) Malla utilizada para cálculos de esfuerzos por el método de elemento finito, para una placa circular bajo flexión biaxial (esfera sobre anillo) y b) gráfica normalizada de distribución de esfuerzos para el mismo tipo de muestra para acero 4340 ($E = 203.4\text{ MPa}$ y $\nu = 0.3$), comparando resultados experimentales con cálculos teóricos y simulaciones por elemento finito.

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

IV.1 Procesamiento.

IV.1.1 Selección y caracterización de los polvos.

IV.1.1.1 Trabajo preliminar.

El primer intento de preparación de cintas que se llevó a cabo fue el de trabajar directamente con polvos comerciales de hidroxiapatita (como se ha mencionado, la principal fase mineral del hueso humano), pero no fue posible debido a su tamaño de partícula, que resultó extremadamente pequeño para el método de procesamiento utilizado, así como su morfología de aguja, que difiere del ideal esférico para un empaquetamiento adecuado durante los tratamientos térmicos posteriores (ver figura 50 a)). Otra de las razones para no seguir utilizando estos polvos, fue su alto costo.

El siguiente compuesto seleccionado fue el fosfato de calcio dibásico (CaHPO_4 , DCP por sus siglas en inglés)¹. La principal razón para utilizar este material es que es la única fase de fosfatos de calcio que es estable a temperatura ambiente y pH bajo (<7), así como la más fácil de conseguir comercialmente a bajo costo, a pesar de no ser utilizada para aplicaciones clínicas. Como se explica más adelante, en términos de procesamiento de estos polvos, otra ventaja radica en su tamaño de partícula de unas cuantas micras, obtenido de microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL 5200), y por un analizador de tamaño de partícula (modelo CAPA-700 Horiba)(ver figura 50 b) y 51

¹ J.T. Baker Laboratories Lote B21717

a), respectivamente) y una superficie específica de $1.59 \text{ m}^2/\text{g}$, medida por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET Quantachrome Corporation), que resultaron adecuados para la aplicación del método de fabricación de cintas cerámicas (*tape casting*). El análisis de polvos por difracción de rayos-x (difractómetro Nicolet 12), mostró que estos polvos están compuestos por fosfato de calcio dibásico puro, y que esta fase no se encuentra hidratada.

Otro compuesto seleccionado fue el fosfato tricálcico (TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Se intentó utilizar este material como alternativa al primero seleccionado debido a su alta biocompatibilidad, como se mencionó anteriormente; también se ha estudiado como material bioabsorbible, es decir, que dentro del cuerpo humano se reemplaza gradualmente por tejido vivo. En la figura 51 b), se puede observar el análisis de tamaño de partícula de estos polvos y su superficie específica es de $54.49 \text{ m}^2/\text{g}$. El análisis de rayos-x mostró dos fases presentes, fosfato de calcio tricálcico β y en forma de apatita. Después de utilizar estos polvos en la preparación de cintas, se encontró que la calidad de las cerámicas era baja, obteniéndose cintas con poca resistencia mecánica. No se intentó continuar utilizando estos polvos por esta razón.



a



b

Figura 50.

Fotografías de microscopía electrónica de a) hidroxapatita comercial, en transmisión y b) fosfato de calcio dibásico, en barrido.

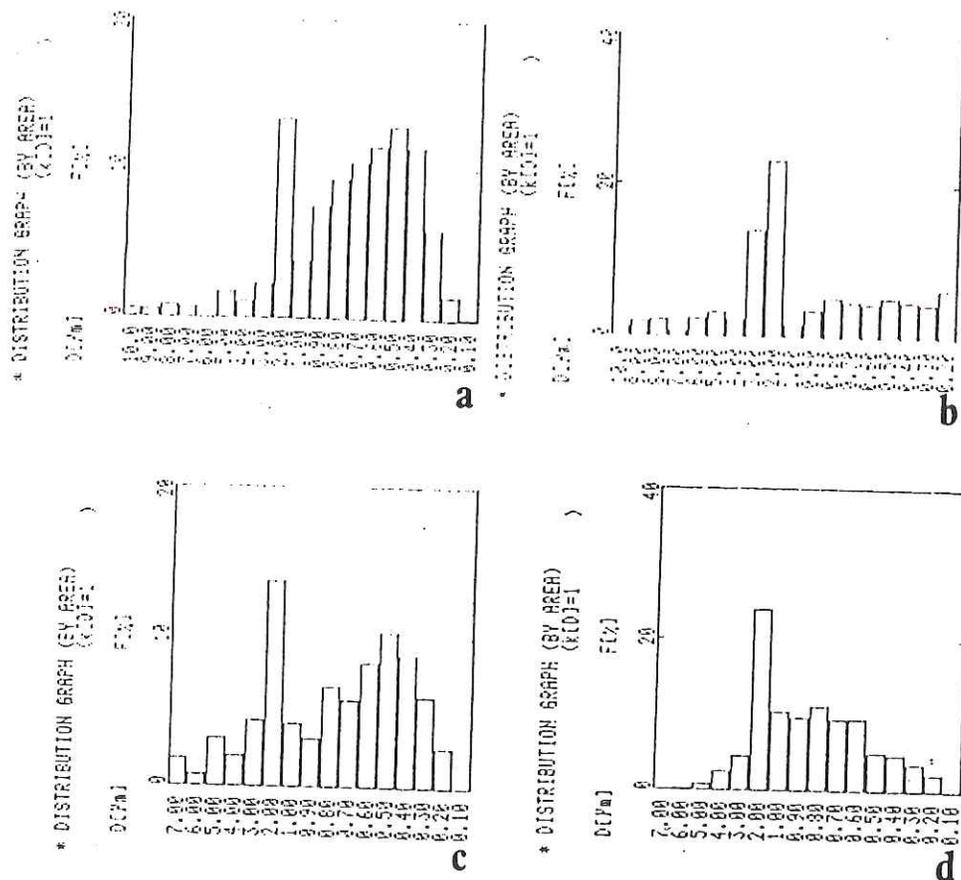


Figura 51.

Análisis de tamaño de partícula de a) fosfato de calcio dibásico, b) fosfato de calcio tricálcico, c) mezcla estequiométrica de fosfato de calcio dibásico y carbonato de calcio, antes y d) después de tratamiento térmico a 1000 °C por dos horas.

IV.1.1.2 Polvos precursores de hidroxiapatita.

En este punto se tuvieron que resolver algunos problemas. El principal fue la composición final de las muestras. Por una parte, las cintas preparadas con material biocompatible (TCP) no presentaron propiedades mecánicas adecuadas y las preparadas con DCP, después de tratamiento térmico, presentan fosfato dicálcico ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) y fosfato tricálcico β (TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), siendo este último altamente biocompatible. Sin embargo, la primera fase no es utilizable para aplicaciones médicas. Además, la composición idónea para las muestras es hidroxiapatita.

Por todo lo anterior se decidió seguir utilizando los polvos de DCP y agregar algún aditivo para promover la formación de hidroxiapatita durante el procesamiento posterior de las cintas. El principio de este procedimiento es aumentar la razón Ca/P del fosfato de calcio dibásico, que es de 1, a la razón estequiométrica de la hidroxiapatita, que es 1.67. Logrando ésto y recordando del diagrama de fases que la hidroxiapatita es la fase estable a altas temperaturas para esta razón, se espera la formación de esta fase durante los tratamientos térmicos.

El compuesto que se utilizó para resolver este problema fue carbonato de calcio (CaCO_3), debido a que se descompone alrededor de 850°C , formando dióxido de carbono en forma de gas (CO_2), y óxido de calcio (CaO), que es altamente reactivo y que aumenta la cantidad de calcio presente y, con esto, la razón Ca/P. El balance estequiométrico y la reacción esperada durante el tratamiento térmico se expresan a continuación:



Para la caracterización de los polvos precursores (lado izquierdo de la reacción), se estudiaron tanto separadamente como después de ser mezclados en cantidades estequiométricas, como indica la reacción anterior. La caracterización de la reacción se llevó a cabo con un experimento de análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TGA), que se corrió simultáneamente (Netzsch STA 409 TGA/DTA), localizándose de esta manera las temperaturas en las que ocurre alguna transición y determinándose las pérdidas de peso asociadas. En la figura 51 c), se observa el análisis de tamaño de partícula de esta mezcla estequiométrica, y en la figura 52, los resultados de DTA y TGA mencionados anteriormente.

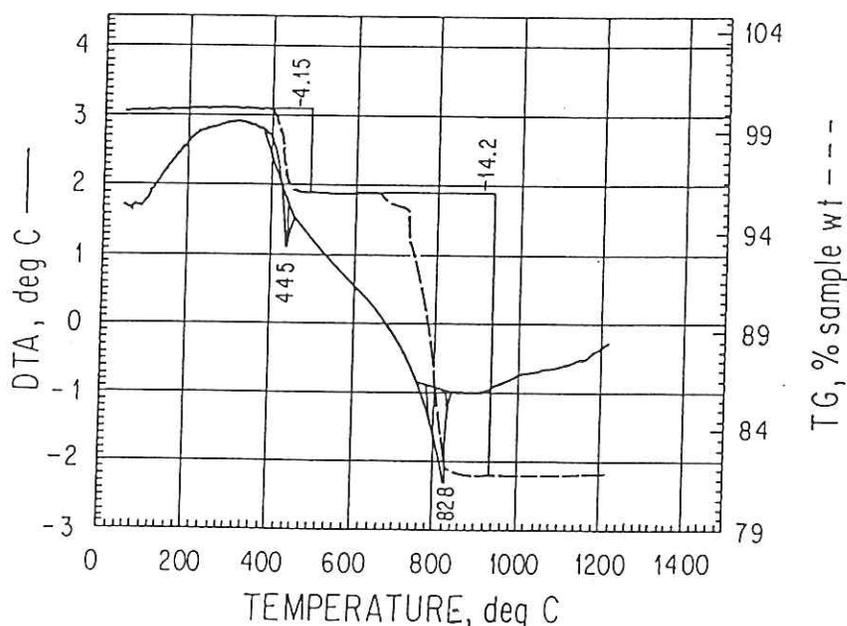


Figura 52.

Experimentos de DTA y TGA de la mezcla estequiométrica de fosfato de calcio dibásico y carbonato de calcio, mostrando las transiciones producidas durante tratamiento térmico.

En éstos últimos, se observan dos picos exotérmicos en los que ocurren transiciones en el material. El primero es alrededor de 445 °C, temperatura de descomposición del DCP, obteniéndose fosfato dicálcico ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) y agua, que se pierde parcialmente en forma de vapor. El segundo pico corresponde a los 828 °C, en que se descompone el carbonato de calcio, creándose óxido de calcio que reacciona con el fosfato dicálcico para formar hidroxiapatita y, como producto gaseoso, dióxido de carbono (CO_2). En la tabla VI se presenta un resumen de las propiedades de los polvos utilizados durante todo el trabajo, incluyendo tamaño de partícula, superficie específica, fases presentes al mezclar y después de tratamiento térmico, si lo hubo.

Primero se prepararon pastillas de 2.54 cm. de diámetro utilizando DCP puro y mezclado en diferentes cantidades con CaCO_3 , fabricadas con una carga de 5 000 libras en frío, a las que posteriormente se les dio un tratamiento térmico de 2 hrs. a 1000°C. Analizando las superficies de fractura de estos materiales, se observa una diferencia apreciable en porosidad entre las muestras sin y con el carbonato de calcio (ver figura 53).

Después, se realizaron experimentos de difracción de rayos-X (laboratorio de rayos X del Instituto de Física, UNAM), encontrándose fosfato dicálcico y tricálcico para las muestras de DCP puro, como era de esperarse de los análisis hechos con las cintas preparadas con estos mismos polvos. Para las muestras con carbonato de calcio, se prepararon en dos diferentes proporciones, la estequiométrica según la reacción explicada anteriormente y con un 5 % extra en peso de CaCO_3 . Para ésta, se encontró hidroxiapatita y óxido de calcio, y para la primera, hidroxiapatita y fosfato tricálcico. Estos resultados

se pueden observar en la figura 54.

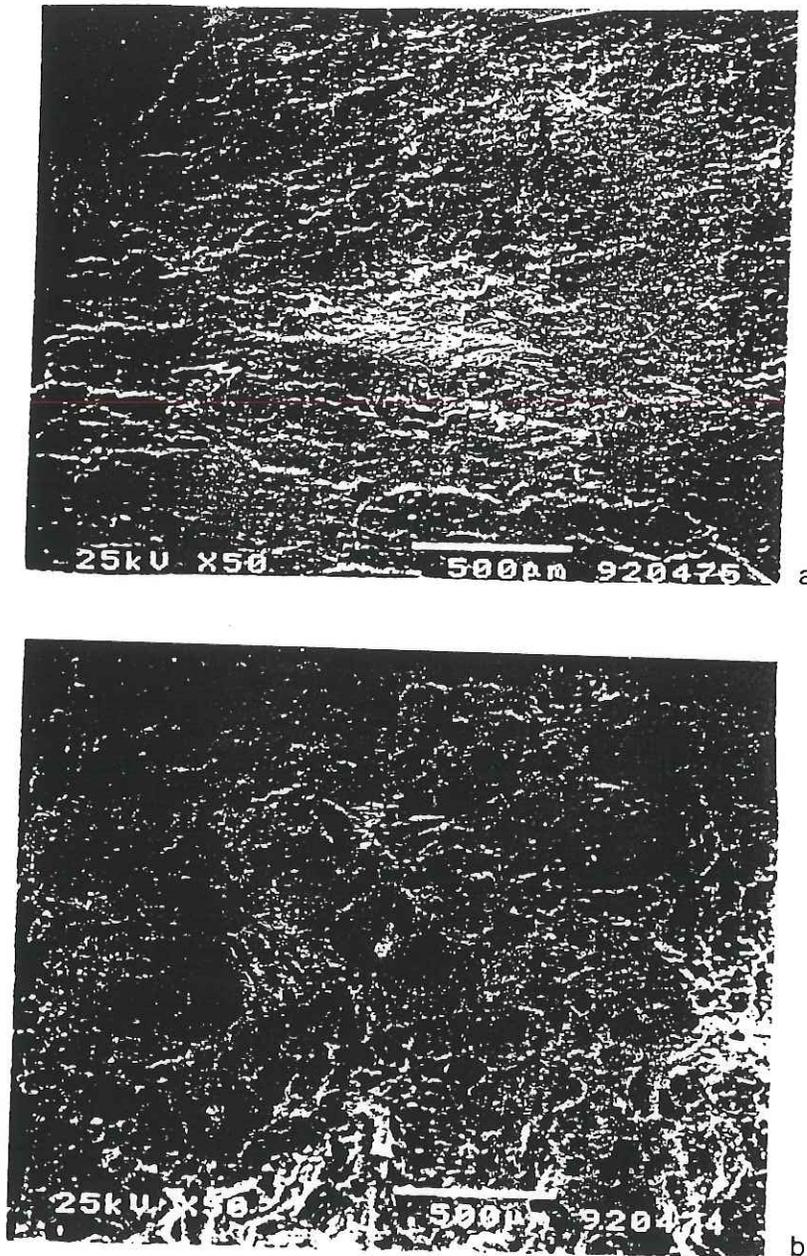


Figura 53.

Micrografías de SEM mostrando la diferencia en porosidad entre pastillas de a) DCP puro y b) DCP-CaCO₃, después de tratamiento térmico a 1000 °C por 1 hr.

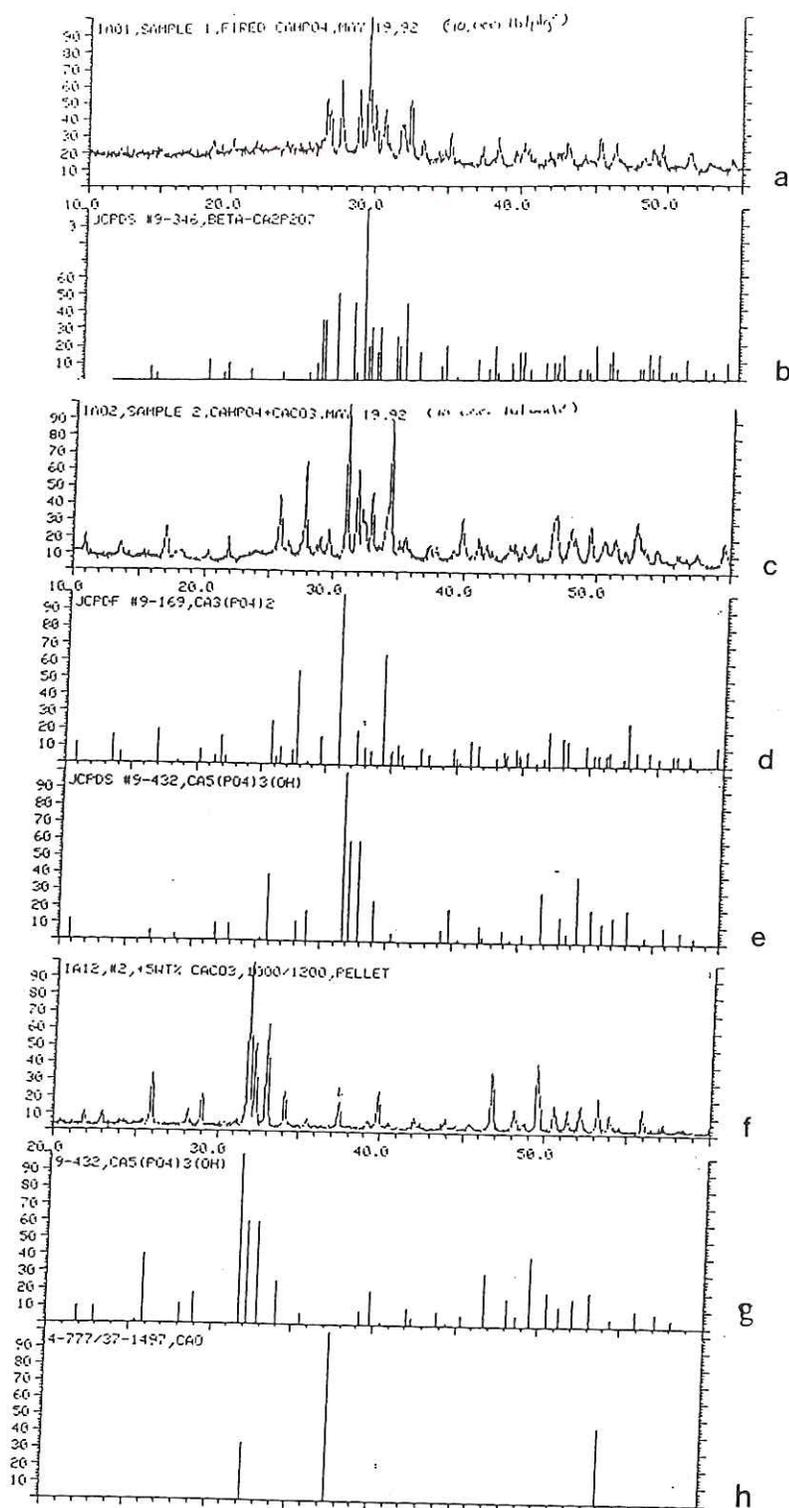


Figura 54.

Difractogramas de rayos X de pastillas tratadas a 1000 °C por 1 hr de a) DCP puro, c) DCP-CaCO₃ con razón molar 6:4 (estequiométrica) y f) DCP-CaCO₃ con un 5% en peso extra de CaCO₃ sobre la razón estequiométrica. b), d), e), g) y h) muestran los picos de los estándares de JCPDS de las fases identificadas.

De acuerdo a lo anterior, podemos en principio tener control sobre la porosidad de las cerámicas y, al mismo tiempo, cierto éxito en cuanto a la obtención de hidroxiapatita como fase final en las muestras. Las fases extras encontradas en las mezclas de DCP con CaCO_3 , pueden caracterizarse como productos de una razón no completamente estequiométrica entre los polvos con los que se prepararon las pastillas. En el caso de las pastillas con exceso de CaCO_3 , la presencia de CaO es predecible, precisamente por el excedente de calcio, de acuerdo al diagrama de fases para altas temperaturas estudiado en la revisión bibliográfica. En cuanto a las pastillas con la razón estequiométrica, la presencia del fosfato tricálcico (TCP) puede explicarse en base a este mismo diagrama, porque para razones por debajo de la estequiométrica, hay coexistencia de HA y TCP. Esto parece indicar que la mezcla de los polvos no fue muy homogénea, o que no se pesó con suficiente precisión.

Por lo discutido, podemos decir que esta mezcla representó en este punto, un buen candidato para el procesamiento de las cintas cerámicas con control tanto de la porosidad como de la fase final buscada, es decir, hidroxiapatita. Entonces, para la preparación de las cintas de hidroxiapatita, se utilizaron polvos de DCP y de CaCO_3 , tratando de pesarlos y mezclarlos cuidadosamente para respetar la razón estequiométrica. Los polvos de DCP fueron tomados de dos lotes diferentes, donde los polvos provenientes del segundo lote se encontraron hidratados. Posteriormente se explica la repercusión de esta característica, que hace que tengamos que considerarlos como polvos diferentes. También se utilizaron mezclas de polvos con tratamientos térmicos previos a la preparación de las cintas; las razones de hacer ésto se explican posteriormente.

IV.1.2 Control de porosidad.

El siguiente problema tiene que ver con el control de la porosidad final de las muestras. Como se menciona en la introducción, uno de los objetivos principales de esta tesis es el poder controlar la porosidad de las cerámicas estudiadas. Para resolver este problema, se utilizó el mismo carbonato de calcio ya que, como se comprobó en la sección anterior, al descomponerse durante los tratamientos térmicos, se libera dióxido de carbono en forma de gas, actuando como precursor de porosidad. En nuestro caso, la acción de este agente se lleva a cabo en fase sólida, justo antes de que comience la densificación del material. El principio fundamental es que los gases que se despiden debido a su descomposición, servirán para aumentar la presión en puntos localizados de la muestra, formando de esta manera los poros en el producto final.

Además de este aumento en la presión, el óxido de calcio que se forma al descomponerse el carbonato de calcio, se difunde y reacciona con el fosfato de calcio, dejando detrás de sí espacios vacíos que se traducen en porosidad en el producto final. Como se menciona en la sección de revisión bibliográfica, se ha observado que la distribución del tamaño de partícula del agente espumante determina la distribución del tamaño de poro en la cerámica al final del proceso (Pernot and Rashid, 1987).

Por otra parte, si la reacción se lleva a cabo antes del procesamiento de las cintas cerámicas, por medio de precalcinado de los polvos precursores, se pueden preparar polvos de hidroxiapatita pura, esperándose que las propiedades de éstos sean adecuadas para la fabricación de cintas. Se hicieron pruebas preliminares y se encontró que en efecto, los polvos preparados de esta manera se pueden utilizar para la preparación de

cintas y que al no tener el agente espumante al ser tratadas térmicamente, presentan densidades mayores.

El siguiente paso para obtener el control completo de la porosidad final de las cintas, es mezclar diferentes cantidades de polvos precursores sin calcinar y precalcinados. En la tabla VII se muestran las mezclas de polvos que se hicieron para lograr este objetivo.

Tabla VI. Características de los polvos utilizados para la preparación de las cintas cerámicas.

#	Polvo	Trata- miento Térmico	Superficie Específica (cm ² /g)	Tamaño promedio de par- tícula (μm)	Fases Cristalinas
1	6 DCP (Lote 1) + 4 CaCO ₃	-	3.6	2	DCP y Calcita
2	6 DCP (Lote 1) + 4 CaCO ₃	1000°C por 2 hrs.	5.7	2	Hidroxi- apatita
3	6 DCP (Lote 2) + 4 CaCO ₃	-	3.5	2	DCP·2H ₂ O y Calcita
4	6 DCP (Lote 2) + 4 CaCO ₃	1000°C por 2 hrs.	3.9	2.5	Hidroxi- apatita
5	6 DCP + 4 CaCO ₃	450°C por 2 hrs.	3.6	2	Ca ₂ P ₂ O ₇ y Calcita

Nota: Las muestras 1 y 3 son mezclas de polvos comerciales (J.T. Baker). Las muestras 2 y 4 se recoció a 1000°C, para convertir los polvos a hidroxiapatita y después se molieron. La muestra 5 se recoció a 450°C para deshidratar los polvos y descomponer el DCP a fosfato dicálcico.

Tabla VII. Cantidades utilizadas de cada polvo cerámico (ver tabla VI), para la preparación de las cintas cerámicas.

Muestra #	Polvo #	% Volumen
1	1	100
2	1	50
	2	50
3	2	100
4	3	100
5	3	75
	4	25
6	3	50
	4	50
7	3	25
	4	75
8	4	100
9	5	100

IV.1.3 Método de *tape casting*.

IV.1.3.1 Técnica.

El método de *tape casting* se utilizó por varias razones, siendo la principal el objetivo de diseño de materiales laminados, donde el control de la porosidad se obtiene en el rango de los cientos de micras (espesor promedio de las cintas). Otra razón es que este método proporciona alto control y uniformidad en las condiciones de toda la muestra, lo cual asegura el tener reproducibilidad de la microestructura y composición finales de todas las piezas hechas con la misma muestra.

El uso del método de *tape casting* se aplicó en un principio a cerámicas para la industria de la electrónica (Howatt *et. al.*, 1947). Después se llevaron a cabo grandes esfuerzos para mejorar (Mikeska y Cannon, 1984) y extender la técnica a otras cerámicas (Shanefield y Mistler, 1974) una vez que la información acerca de ella se empezó a hacer pública (Mistler, 1973).

Esta es una técnica efectiva para preparar grandes cantidades de material delgado y uniforme, en forma de una lámina de cerámica. La manera de lograr lo anterior, es por medio de la preparación de una solución con las características adecuadas de viscosidad y composición para ser extendida sobre una superficie no adherente, por ejemplo vidrio, que después se deja secar para finalmente ser removida del sustrato. La solución consiste de solventes, plastificantes y consolidantes, en los que se suspenden las partículas o polvos de material precursor de la cerámica final. Esta solución pasa por un sistema de una o varias navajas que actúan como una especie de "brocha" que nivela el espesor de la muestra sobre el sustrato. En la figura 55 se puede observar esquemáticamente el equipo utilizado. Existen dos tipos de equipo; en el primer tipo, el sistema de navajas es móvil y el sustrato permanece estático y, para el segundo tipo, el sistema de navajas es fijo y el sustrato se encuentra unido a una banda móvil. El sistema que se utilizó en el presente trabajo es del primer tipo, localizado en el Department of Materials Science & Engineering, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canadá.

Después de secar la cinta, una vez que los solventes se evaporan, las partículas sólidas se aglomeran y los agentes plastificantes y consolidantes, generalmente polímeros, proporcionan a la muestra suficiente flexibilidad y resistencia mecánica como

para poder ser removida del sustrato. Los pasos subsecuentes involucran el moldeo de la muestra (ya sea cortarla, o apilar varias capas), la eliminación de los polímeros por medio de un tratamiento térmico a temperaturas relativamente bajas (en el orden de 400°C) y, finalmente, la densificación y recristalización de las muestras a temperaturas más altas (en nuestro caso entre 850 y 1200°C). Mayores detalles en la técnica de *tape casting* se pueden consultar en revisiones recientes (por ejemplo Williams, J.F., 1976 o Mistler, 1990) y en la sección correspondiente en la revisión bibliográfica de esta tesis.

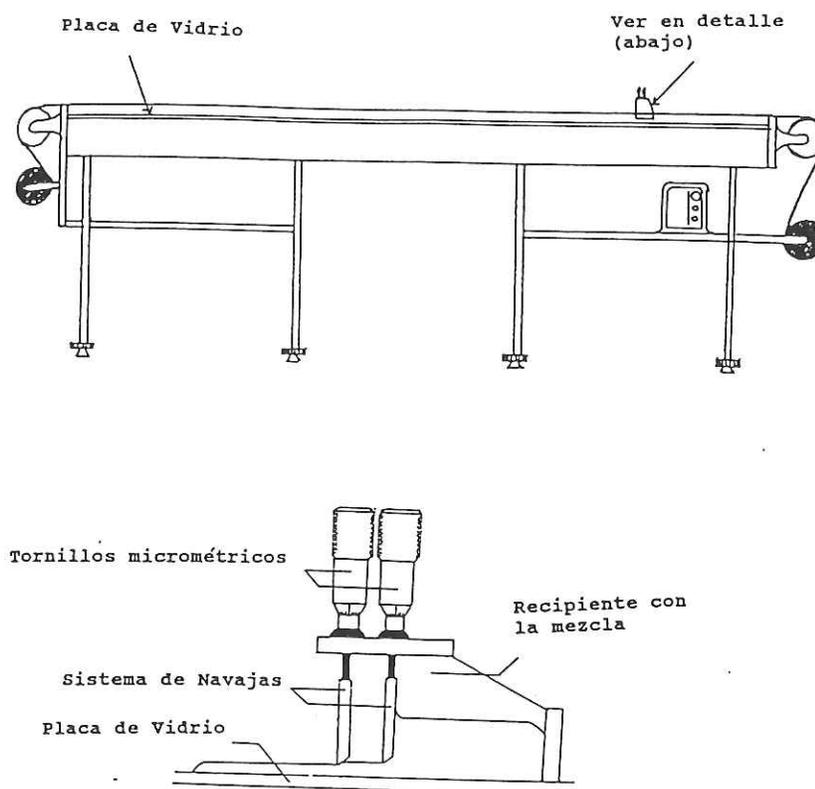


Figura 55. Representación esquemática del sistema de *tape casting* utilizado en el presente trabajo.

IV.1.3.2 Aplicación a fosfatos de calcio.

Esta técnica fue aplicada a fosfatos de calcio, particularmente a hidroxiapatita en 1982 (Krajewski *et. al.*), pero no se hicieron estudios posteriores y se utilizaron polvos comerciales calcinados, que produjeron variabilidad en la composición química del producto final. En el presente trabajo, como ya se explicó, se comenzó con polvos comerciales de fosfato de calcio dibásico, obteniéndose buenos resultados. Después se probó la mezcla estequiométrica de este fosfato con carbonato de calcio, para dar como producto final hidroxiapatita, que producirá una cerámica porosa al ser sinterizada. Por medio de tratamientos térmicos antes de procesar las cintas, fue posible obtener cintas densas sin cambiar la composición. Finalmente, por medio de mezclas en cantidades controladas de polvos con y sin tratamiento térmico previo al procesado, se logró controlar la porosidad de las cintas.

Después de la caracterización de los polvos, explicada en la sección anterior, es necesario determinar la cantidad de dispersante que cada polvo va a necesitar para poder ser suspendido en los solventes y formar el estado coloidal de la mezcla. El dispersante utilizado en este caso es fosfato de éster (*phosphate ester*), el cual se agregó en diferentes proporciones a una mezcla de solventes con polvo cerámico, midiéndose la viscosidad en cada caso. El principio básico detrás de este resultado, es que las partículas de dispersante se encuentran cubriendo la superficie de las partículas cerámicas, por lo que a mayor cantidad de dispersante, se espera menor viscosidad de la mezcla. Sin embargo, después de que toda la superficie disponible de polvo cerámico se cubre con dispersante, la viscosidad permanece constante y momentos después, ocurre un fenómeno de

saturación, donde el exceso de dispersante se aglomera y provoca un aumento en la viscosidad de la muestra. Por lo tanto, la cantidad idónea de dispersante está dada por el *plateau* en la curva de cantidad de dispersante contra viscosidad.

En nuestro caso, se utilizó un viscosímetro dinámico Bohlin Visco 88BY (laboratorio de procesamiento de cerámicas, del Centro de Investigación en Materiales de Ontario, OCMR, McMaster University), a velocidad constante para todas las mediciones, a una temperatura promedio de 23 °C, muy similar a la temperatura promedio del laboratorio de procesamiento de las cintas. En la tabla VIII se enlistan las cantidades de dispersante utilizadas en cada una de las muestras, y la figura 56 representa una gráfica típica de mediciones de viscosidad como función de la cantidad de dispersante utilizada.

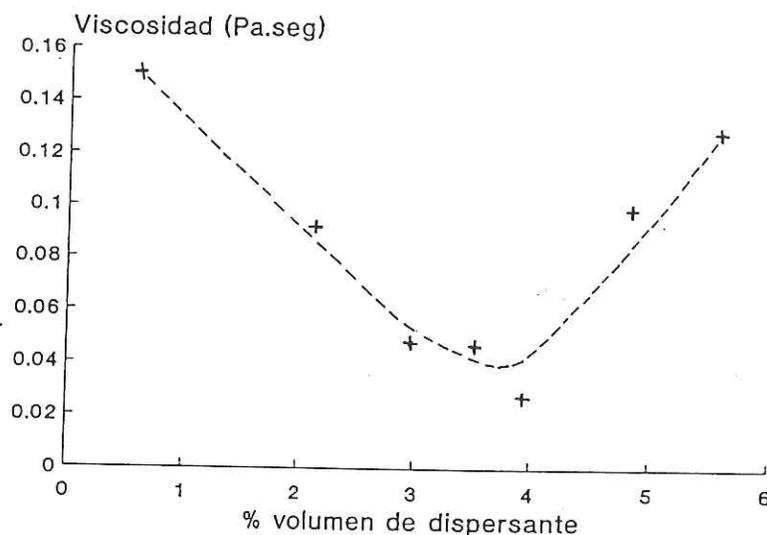


Figura 56. Gráfica de cantidad de dispersante contra viscosidad de mezcla de polvos de fosfato de calcio dibásico y carbonato de calcio en cantidades estequiométricas, mostrando el comportamiento típico de estas curvas. La velocidad del viscosímetro se mantuvo constante y la temperatura promedio fue de 23 °C.

Tabla VIII. Cantidad de dispersante utilizada en las diferentes muestras, referidas por número de la tabla VII.

Muestra #	Dispersante (vol % respecto a polvos)	Dispersante (g para 100 cm ³ de polvos)
1	2.5	2.63
2	3.25	3.42
3	4.0	4.20
4	2.5	2.63
5	2.88	3.03
6	3.25	3.42
7	3.63	3.82
8	4.0	4.20
9	2.5	2.63

En términos del procesamiento de las cintas, la formulación utilizada fue la misma para todas las muestras y se detalla en la tabla IX. Primero, los polvos fueron mezclados con los solventes y el dispersante por al menos 24 hrs., utilizando un mezclador de bolas de alúmina en un recipiente de plástico para evitar contaminación. Después de esto, los plásticos son añadidos (plastificantes y consolidantes), y la mezcla se sigue homogeneizando por otras 24 hrs.

Las cintas se prepararon en el laboratorio de procesamiento de cerámicas (OCMR McMaster University). Este equipo en particular tiene un sistema de navajas doble, en donde la separación de las navajas de la superficie de trabajo, una placa de

vidrio en este caso, fue de $700 \mu\text{m}$ para la primera navaja y de $600 \mu\text{m}$ para la segunda. La velocidad del sistema de navajas con el contenedor de la mezcla fue de 2 cm/seg. Las cintas ya preparadas, se dejaron secar durante varias horas (entre 3 y 24, dependiendo de la muestra) y después se desprendieron fácilmente del vidrio, obteniéndose de esta manera las cintas. En la figura 57 se presenta un diagrama de flujo resumiendo los principales pasos explicados para la preparación de cintas cerámicas por este método.

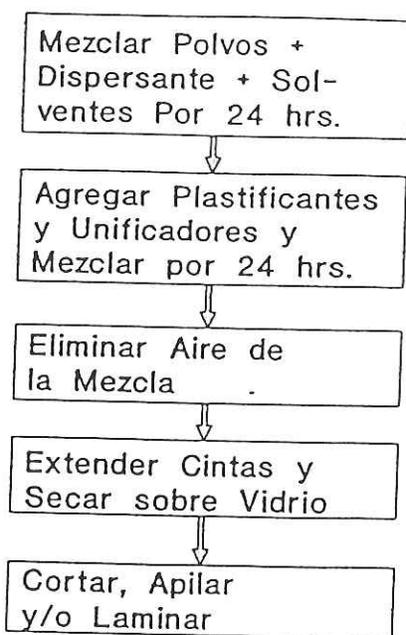


Figura 57. Diagrama de flujo explicando los principales pasos seguidos en la preparación de las cintas cerámicas.

Tabla IX. Formulación utilizada para la preparación de las mezclas estables para procesamiento de las cintas por el método de *tape casting*. Se detallan cantidades para 100 % polvos sin calcinar y 100 % calcinados.

Compuesto	Volumen	Peso	Función
	cm ³	g	
6CaHPO ₄ + 4CaCO ₃ : sin calcinar	100	241.8	Polvo Cerámico
calcinado	100	316	
Fosfato de éster: povos sin calcinar	2.5	2.63	Dispersante
povos calcinados	4.0	4.20	
Tricloroetileno (72 % peso) + Etanol (28 % peso)	213.3	251.7	Solventes
Polivinil butiral (PVB)	19.6	21.2	Consolidante
Diocil ftalato (DOP)	19.6	19.2	Plastificante
Polietilen glicol (PEG)	16.2	18.3	Plastificante

IV.1.4 Formado.

IV.1.4.1 Cintas delgadas.

Una vez que se tienen las cintas cerámicas, se procede al formado de las mismas, ya sea como cintas delgadas, simplemente cortadas de las piezas obtenidas del procesamiento, o bien laminados y recubrimientos. Se prepararon muestras de capas sencillas de cintas (cintas delgadas) en forma circular, con un diámetro inicial de 2.54 cms. Se utilizaron para caracterización de fases, de cambios de volumen durante tratamiento térmico y observaciones en microscopía electrónica de barrido.

IV.1.4.2 Laminados sin/con gradiente de porosidad.

Para formar los laminados, es necesario utilizar un molde con pistón, como el que se muestra esquemáticamente en la figura 58. El molde tiene una forma específica, de acuerdo al uso que se le vaya a dar a las muestras posteriormente. Se cortan piezas de cinta cerámica con la forma del molde, se apilan y se colocan debajo del pistón del molde. Después, este dispositivo se calienta en un horno a 120-130 °C, temperatura por arriba de las temperaturas de transición vítrea de los polímeros presentes en las cintas. En seguida se aplica presión sobre el pistón para compimir las cintas, logrando adhesión entre ellas. La presión utilizada en nuestro caso fue de 100 MPa por 5 min.

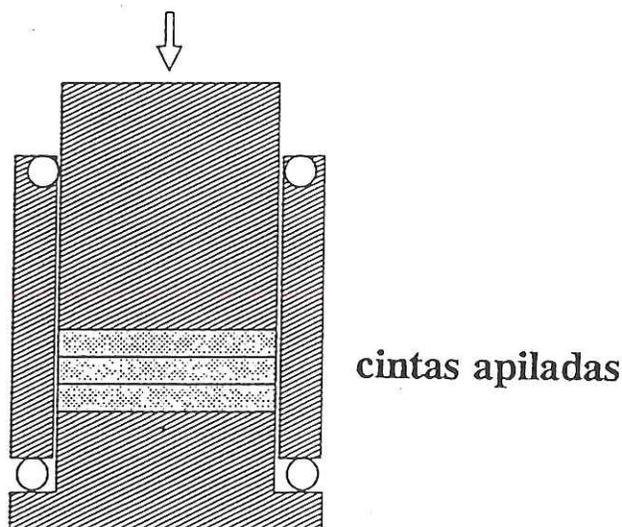
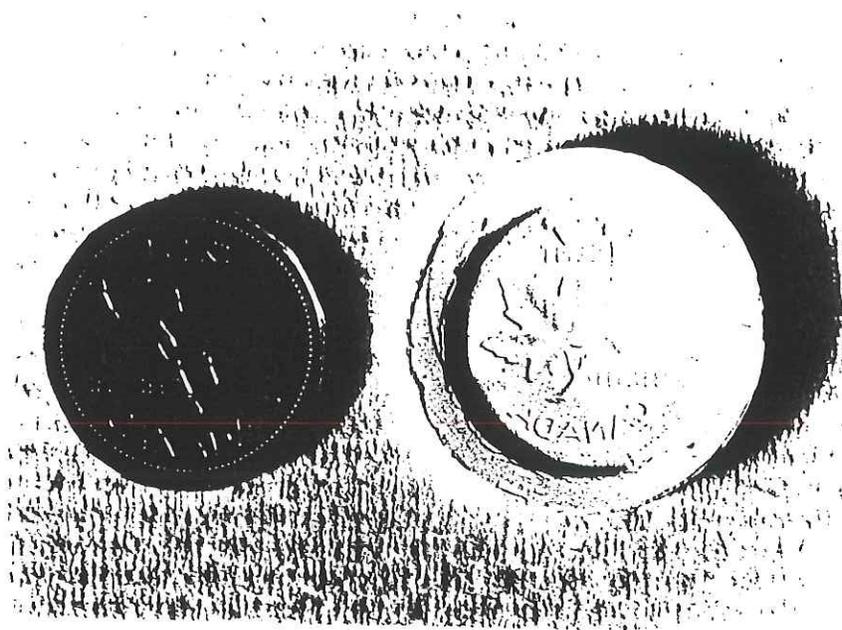
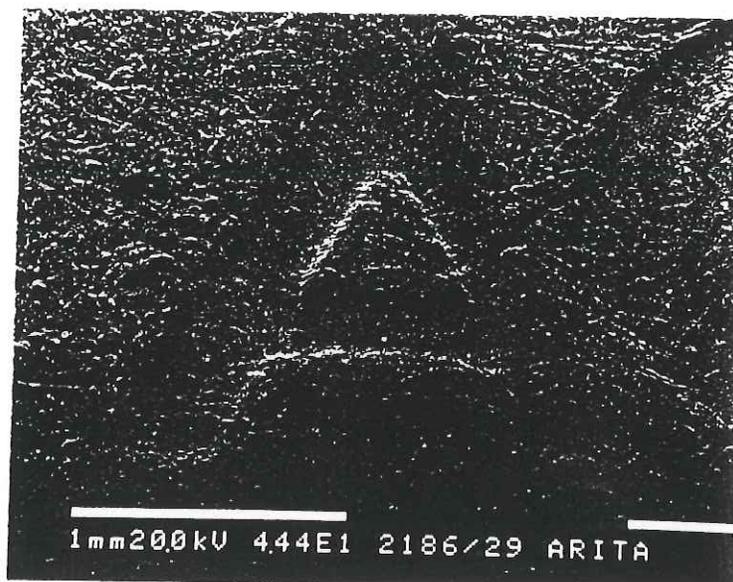


Figura 58. Representación esquemática de un corte transversal del molde con pistón utilizado para la preparación de laminados.

Cabe señalar que a esta temperatura relativamente baja, no hay ningún cambio en los polvos cerámicos, por lo que no hay alteraciones a nivel de microestructura debidas al tratamiento de termocompresión. En nuestro caso, los moldes utilizados tienen sección rectangular y circular, pero obviamente sería fácil diseñar moldes con formas complicadas, e incluso curvaturas, dándole gran versatilidad al formado de las muestras. Como ejemplo del argumento anterior, se utilizó una moneda como molde (figura 59 a)), mostrándose el gran detalle que se puede lograr con esta técnica (figura 59 b)).



a



b

Figura 59. a) Utilización de una moneda como molde para formado de cintas cerámicas y b) detalle de la misma muestra, observada en SEM.

Se prepararon laminados con capas de una misma muestra, es decir, sin gradiente de porosidad, y se utilizaron tanto en forma rectangular como en forma circular, para caracterización de propiedades mecánicas. Además de los laminados de una misma muestra, otra de las posibilidades de esta técnica es que nos permite preparar laminados en los que cada capa de material puede presentar propiedades diferentes.

En este caso, se prepararon laminados con gradiente de porosidad, es decir, donde diferentes capas del laminado presentan diferentes porosidades. Básicamente se escogieron muestras con cambios graduales de porosidad de capa en capa, muestras con superficies externas porosas y centro denso, y el caso opuesto, es decir, muestras con superficies externas densas y centro poroso. Las primeras muestras preparadas en todas estas combinaciones, mostraron fracturas, principalmente en forma de delaminación. Esto se debe a diferencias en cambio de volumen durante los tratamientos térmicos. Para remediar este problema, se estudiaron los cambios de volumen de laminados de muestras con una sola porosidad, que se reportan en la parte de caracterización.

La figura 60 a) muestra algunos ejemplos de laminados sin gradiente de porosidad, y la figura 60 b), laminados con gradiente de porosidad. Se aprecia gran adherencia entre capas, en ambos casos. Cabe hacer notar que en el caso de laminados con gradiente de porosidad, se observa que éstos se doblaron, como resultado posiblemente de las diferencias en cambios de volumen entre una capa y otra. Para poder solucionar éste y otros problemas relacionados con estos laminados, se hicieron estudios más detallados que se reportan más adelante.

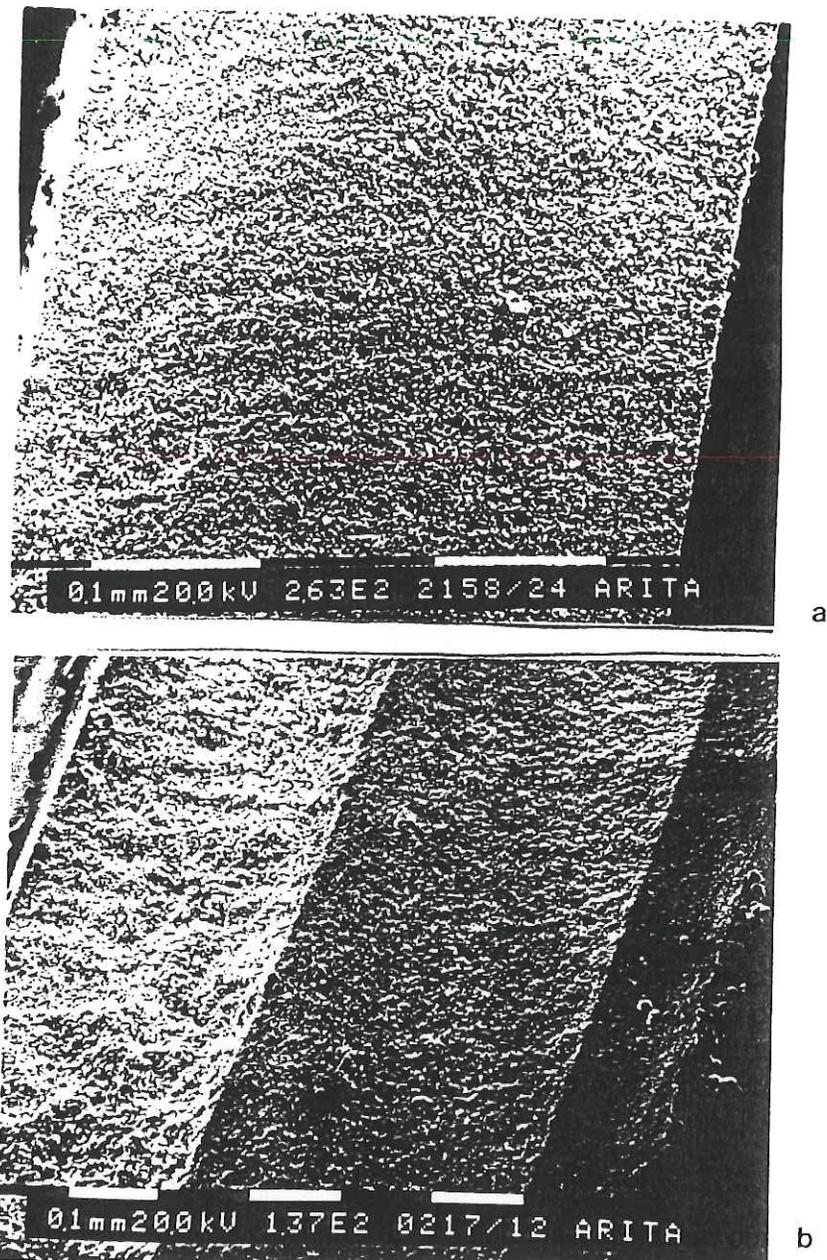


Figura 60. Ejemplos de laminados a) sin gradiente de porosidad, donde no es posible distinguir las uniones entre capa y capa y b) con gradiente de porosidad, en este caso, dos capas de cinta porosa, dos de semiporosa y una capa de material denso, de izquierda a derecha en la foto. Ambas muestras presentan gran adherencia entre capas.

IV.1.4.3 Recubrimientos.

Los recubrimientos se logran adhiriendo una capa de cinta a otra superficie, que puede ser metálica o cerámica. Se hicieron algunos intentos de las cintas de HA sobre acero inoxidable, pero la adherencia presentada fue muy pobre, por lo que se intentó un procedimiento diferente. Se utilizaron las mismas suspensiones de polvos de HA o de DCP-CaCO₃ que para hacer las cintas, pero en lugar de formar la cinta, se sumergió una pieza metálica en dichas suspensiones. Los sustratos utilizados fueron aleaciones de Ti-6% Al-4% V y Co-Cr, cuyas composiciones típicas son alrededor de 70% Co, proporcionados por el Centro de Biomateriales de la Universidad de Toronto. Estos materiales son reconocidos como biocompatibles, utilizados en el área de ortopedia. También se intentó utilizar suspensiones diluidas, a las que se les agregó mayor cantidad de solventes, para variar la viscosidad del líquido de inmersión. En la figura 61, se observan diferentes ejemplos de estas inmersiones, tanto en sustratos lisos, como con superficies porosas, producto de recubrimientos metálicos de pequeñas esferas sobre los sustratos lisos.

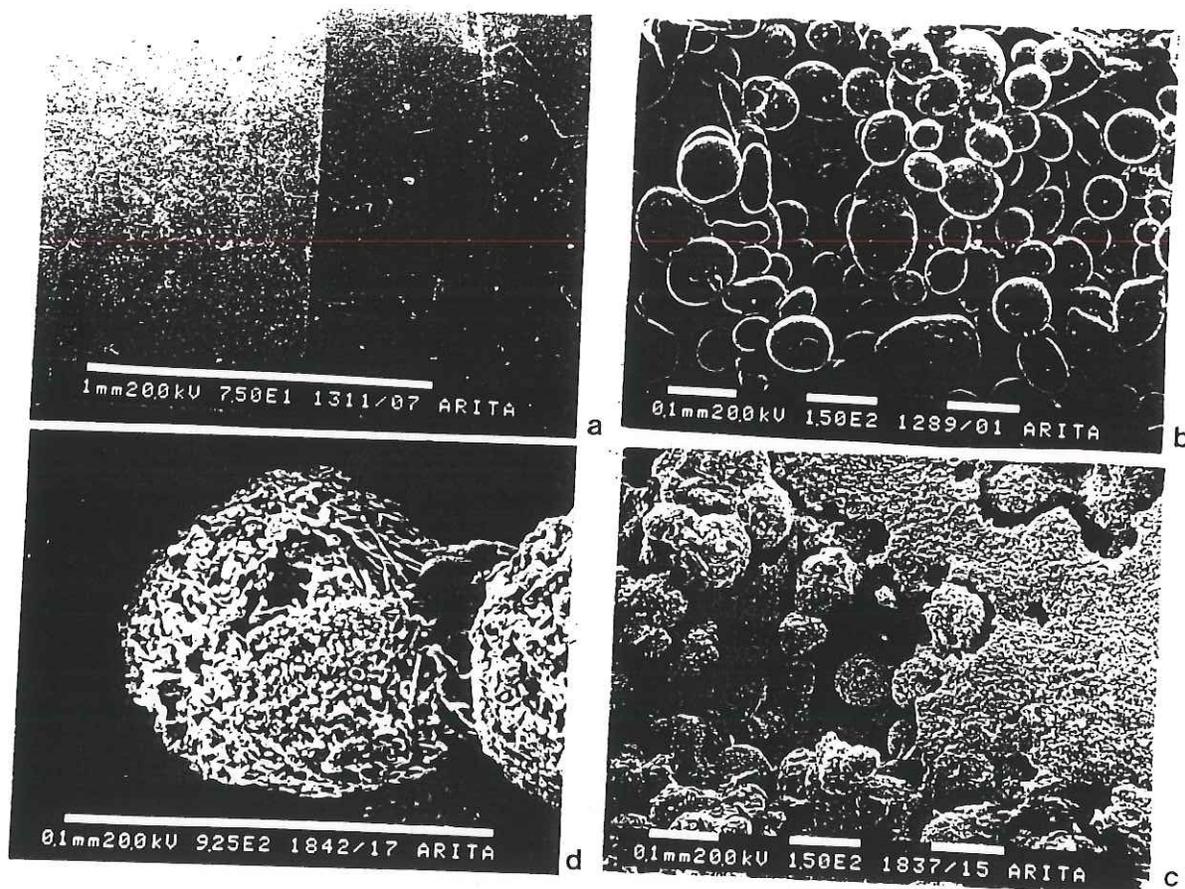


Figura 61. Ejemplos de recubrimientos de hidroxiapatita sobre aleaciones metálicas biocompatibles. En este caso se muestra a) aleación de Ti-Al-V con superficie lisa, con la mitad izquierda cubierta, b) aleación de Co-Cr con recubrimiento de esferas del mismo material tal como se recibió y c) después de recubierta con hidroxiapatita. En d) observamos esta última muestra en más detalle, apreciándose porosidad en la capa cerámica.

IV.1.5 Tratamientos térmicos.

Después de darle la forma deseada a las muestras, es necesario deshacerse de los plásticos presentes, que sirvieron para la preparación de las cintas (o los recubrimientos). Para esto se lleva a cabo un tratamiento de "prequemado" de las muestras, por abajo de la temperatura de sinterizado de los polvos cerámicos. Los polímeros se descomponen, reaccionan con el oxígeno del ambiente, formando CO_2 y siendo eliminados en forma de gas. Una vez hecho esto, las muestras se encuentran en estado "verde", porque todavía no ha habido densificación de las partículas cerámicas. El proceso de densificado, depende de las características de los polvos utilizados. En nuestro caso, varias pruebas de densificación se llevaron a cabo para determinar la temperatura óptima. Primero, se trataron muestras de material poroso a diferentes temperaturas, para observar la evolución del tamaño de grano y la densidad (figura 62). Después, se midieron cambios en dimensiones de un laminado denso, observándose en la curva de densificación (figura 63) que ésta comienza después de los 900 °C. De lo anterior, y de otras referencias en la literatura (Royer *et. al.*, 1993 y Wang y Chaki, 1993), se decidió utilizar 1200 °C como temperatura de sinterizado de todas las muestras estudiadas, por ser suficientemente alta para lograr una densificación eficiente en un tiempo razonable, sin que sea excesiva como para producir descomposición del material.

En la figura 64 se muestra el tratamiento térmico completo aplicado a todas las muestras, mostrando tanto el paso de "prequemado" como el de sinterizado. El mismo tratamiento se utilizó para las muestras metálicas con recubrimiento de HA, pero se llevaron a cabo en atmósfera de Argón, para evitar la oxidación de los sustratos metálicos.

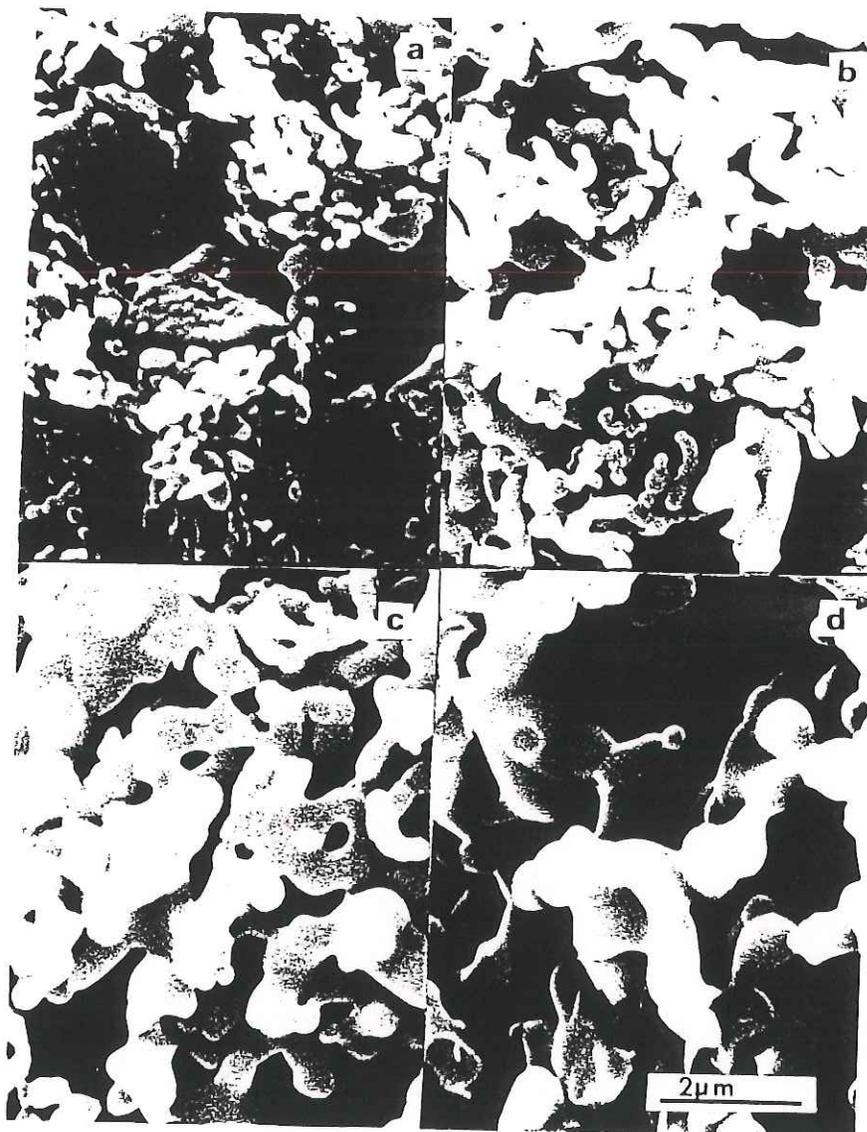


Figura 62. Muestra de cinta porosa después de tratamiento térmico por dos horas a a) 850, b) 1000, c) 1100 y d) 1200 °C.

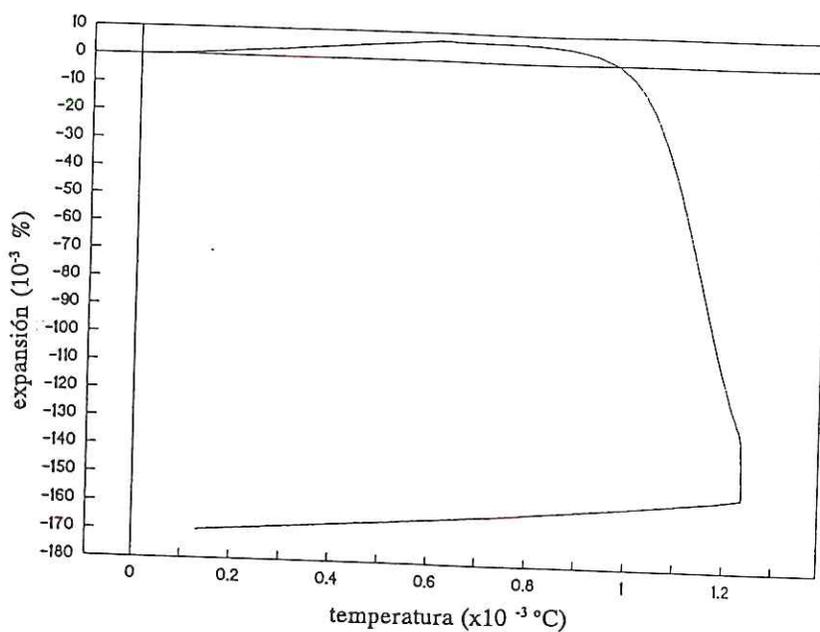


Figura 63. Curva de densificación de un laminado de cintas densas de hidroxiapatita.

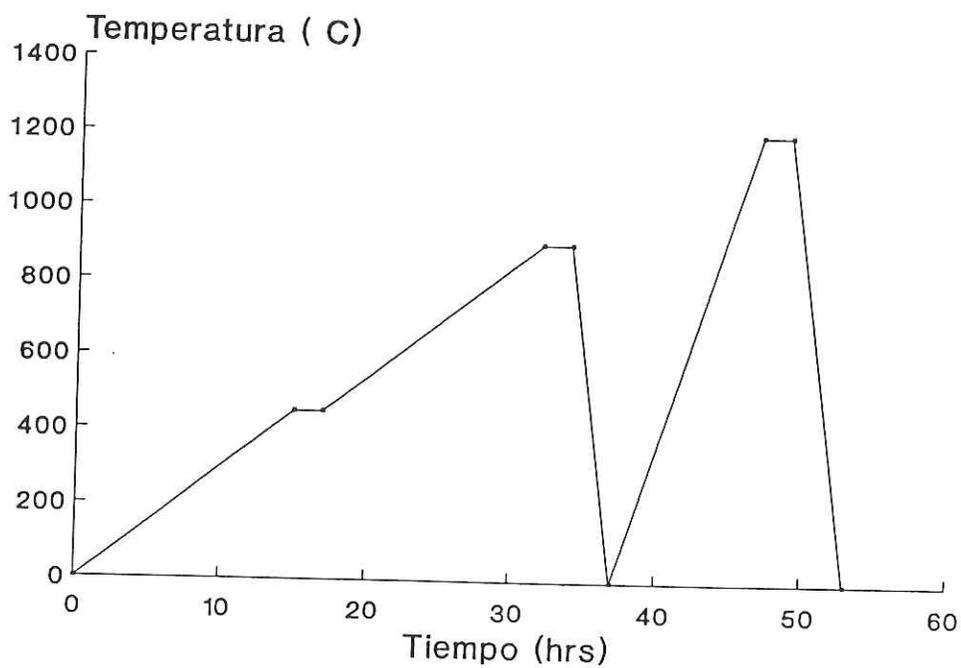


Figura 64. Tratamiento térmico seleccionado para "prequemado" y sinterizado de todas las muestras utilizadas.

- IV.2 Caracterización.
- IV.2.1 Fases presentes y composición.
- IV.2.1.1 Difracción de rayos X.
- IV.2.1.1.1 Difractómetro.

La primera caracterización de los materiales estudiados fue la identificación de fases cristalinas encontradas después de tratamiento térmico. En la figura 65 se resumen dichos resultados. Para las muestras a partir de DCP, se obtuvieron las fases esperadas después de la descomposición del mismo, que se lleva a cabo alrededor de los 450 °C (Weast, 1986). Las muestras de las mezclas estequiométricas de DCP-CaCO₃, presentan como única fase cristalina a la hidroxiapatita.

Aquí cabe mencionar que este resultado fue general y que aún las muestras preparadas con polvos del lote 2 de DCP cumplieron con esta característica, a pesar de que la razón estequiométrica obviamente se vio alterada por la presencia de agua en dichos polvos. Tampoco importó si los polvos fueron precalcínados o no, y en ningún caso se encontraron ni TCP ni CaO como en el caso de las pastillas de las pruebas preliminares. Esto hace pensar que otra de las ventajas de los procesos coloidales para preparación de cerámicas, y en particular *tape casting* en nuestro caso, es que ayudan a la homogeneización de los polvos precursores y, por lo tanto, a la calidad y uniformidad de la muestra final.

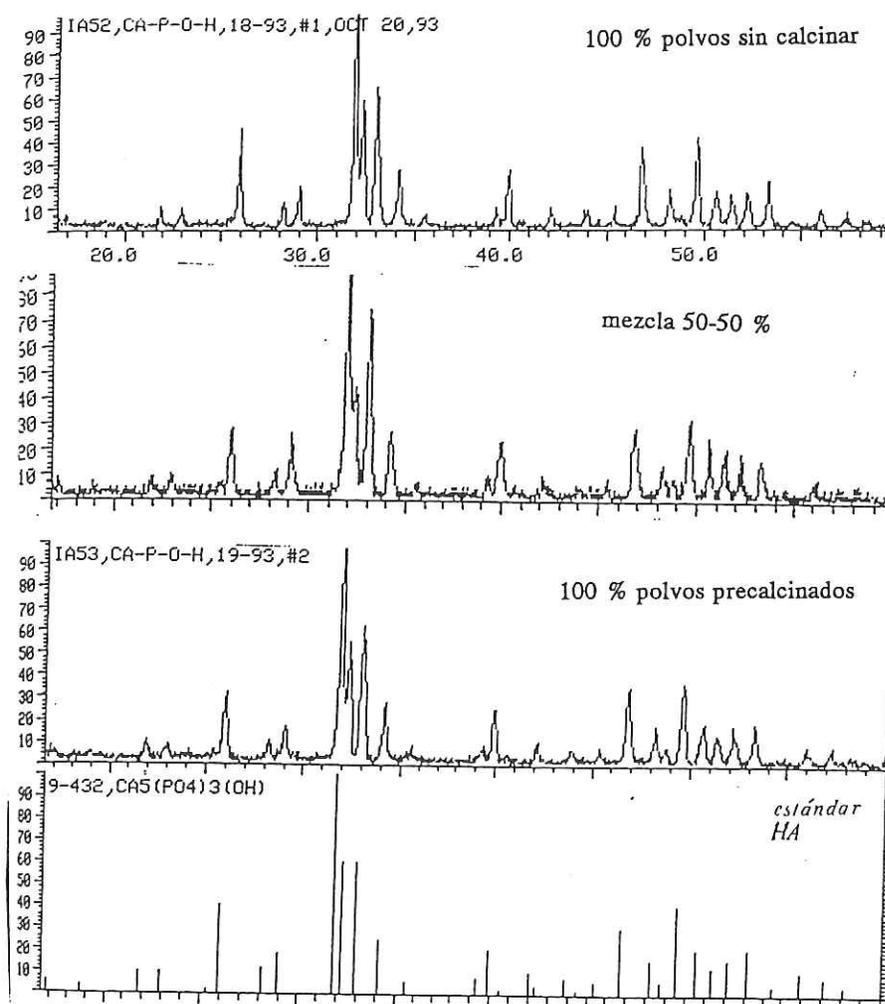


Figura 65. Difractogramas de las cintas preparadas, después de sinterizado a 1200 °C por dos horas.

IV.2.1.1.2 Cámara Guinier.

Se hicieron mediciones más precisas de la fase cristalina de una muestra densa y una porosa. Para ésto, se utilizó el dispositivo de la cámara de Guinier (XDC-700 IRDAB, McMaster University). Este método produce líneas finas de alta intensidad, con radiación de fondo uniforme y reducida que crea poco obscurecimiento de la película durante el tiempo de exposición (para mayores detalles de la técnica, ver por ejemplo Rodulfo y Rivera, 1990).

Los parámetros de red medidos por este método tienen precisión de hasta cuatro decimales, permitiendo detectar cambios muy pequeños de tamaño de celda unidad.

Como sabemos, la estructura cristalina de la hidroxiapatita es hexagonal, siendo sus parámetros de red $a = 9.418 \text{ \AA}$ y $c = 6.884 \text{ \AA}$ (JCPDS, 1990). En nuestro caso, el material denso presentó exactamente los parámetros de la hidroxiapatita estequiométrica, pero en el caso de la muestra porosa, hubo una expansión en el parámetro de red a de 0.0026 \AA , como se muestra en la tabla X. De acuerdo a lo discutido en la revisión bibliográfica, las hidroxiapatitas carbonatadas presentan una expansión en este parámetro cuando hay sustitución de grupos CO_3^{2-} en las posiciones OH^{1-} (tipo A). El cambio que se registra es de 0.026 \AA/wt\% de CO_3 (Van Raemdonck *et al*, 1984), que corresponde a un 0.1 % en peso de grupos carbonato para la muestra porosa. Sin embargo, para cantidades tan pequeñas, el difractograma es exactamente el mismo, por lo que es necesario buscar una caracterización más sensible a la presencia de impurezas o grupos sustituyentes, presentes en niveles bajos. En nuestro caso, se escogieron métodos de espectroscopía, explicados a continuación.

Tabla X. Parámetros de red de diferentes hidroxiapatitas.

Material	a (Å)	c (Å)	Fuente
Hidroxiapatita Estequiométrica	9.418	6.884	JCPDS #9-432
Cinta Porosa (muestra 1) sinterizada a 1200 °C	9.4206 ± 0.0006	6.8839 ± 0.0006	Difracción de Rayos-X
Cinta Densa (muestra 3) sinterizada a 1200 °C	9.4188 ± 0.0004	6.8836 ± 0.0004	Difracción de Rayos-X

IV.2.1.2 Espectroscopía.

IV.2.1.2.1 Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

Se realizaron varias series de experimentos de caracterización utilizando FTIR. El principio fundamental de la técnica, consiste en la irradiación de la muestra con una fuente infrarroja, cubriendo el espectro de números de onda de 400-4000 cm^{-1} . Al otro lado, se encuentra un monocromador y un detector que registran la intensidad de la señal transmitida para cada número de onda, transformándola posteriormente en una señal eléctrica. Por último, se compilan los valores de estas señales, generando con esto una gráfica de transmitancia contra número de onda.

Los picos característicos que aparecen en dicha gráfica para un compuesto determinado, se producen por la absorción de energía por la molécula, ion o radical a partir del continuo ofrecido por la radiación incidente, o bien emisión en el mismo rango debido a estados excitados. Aunque no podemos aislar a cada enlace como un componente individual en la vibración de la molécula, si podemos hablar de intervalos característicos de vibración de cada uno de estos enlaces y, de esta manera, cada grupo funcional presenta rangos de absorción independientes del resto de la molécula. Sin embargo, es posible identificar diferentes compuestos porque a pesar de que puedan tener grupos análogos, cada molécula posee vibraciones de conjunto, dependientes sobre todo de la geometría, la masa y las fuerzas de enlace entre los átomos constituyentes.

Para poder tener un marco de referencia, se buscaron en la literatura trabajos de FTIR utilizando hidroxiapatita y otros fosfatos de calcio (ver por ejemplo, Driessen *et. al.*, 1982 o Ishikawa *et. al.*, 1993), y por otra parte se corrieron experimentos con muestras de polvos comerciales, cuyos espectros se reportan en la figura 66.

Después se tomaron espectros de muestras de material poroso después de tratamiento térmico a diferentes temperaturas, para monitorear el proceso de transformación de los polvos precursores de la HA. En la figura 67 se muestra la serie de estos experimentos, en la que se observa la formación de los picos correspondientes a la hidroxiapatita, así como la desaparición paulatina de los otros, que provienen de fases formadas a temperaturas intermedias, y que se descomponen más adelante, como se explicó en la sección IV.2.1.

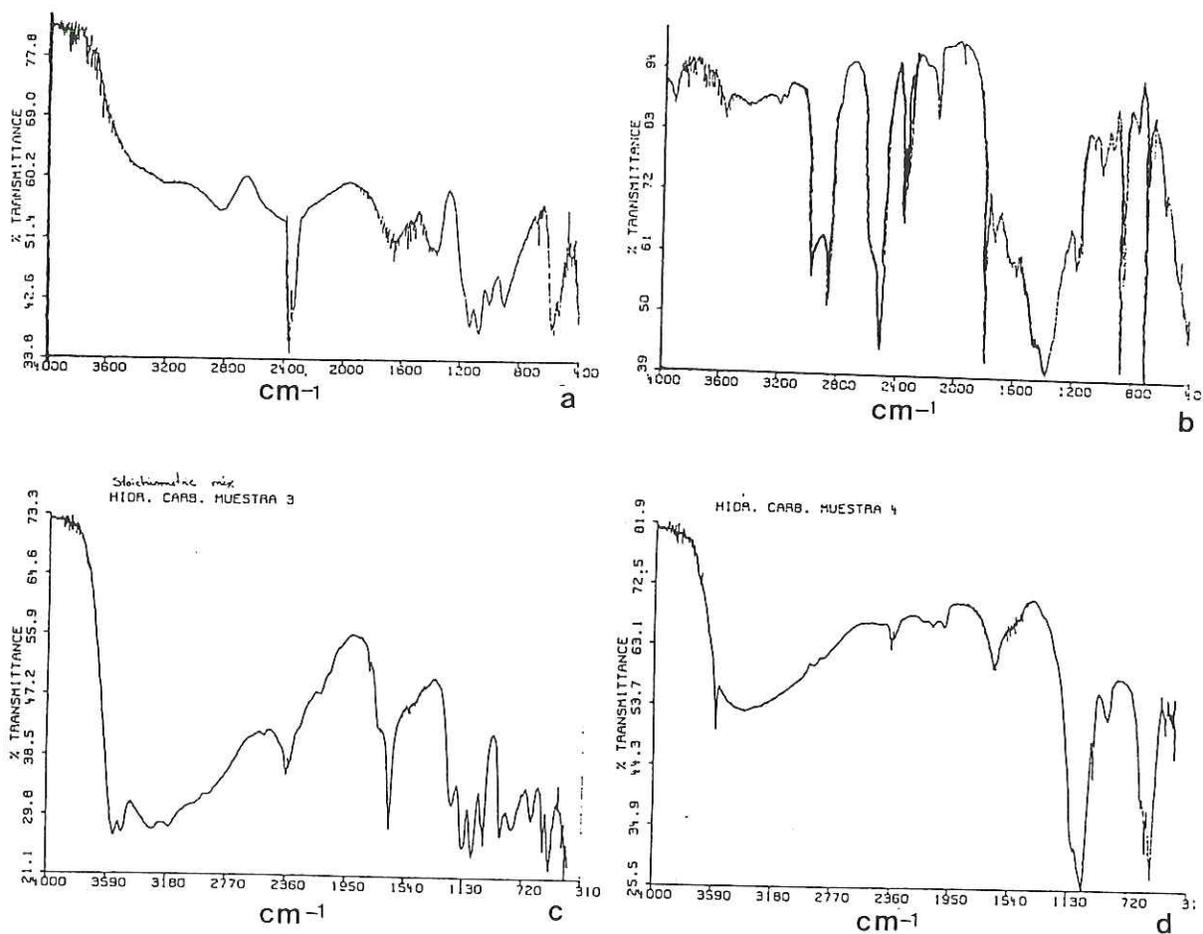


Figura 66. Espectros FTIR de muestras de a) DCP, b) CaCO_3 , c) mezcla estequiométrica de los dos anteriores y d) hidroxiapatita comercial (Aldrich).

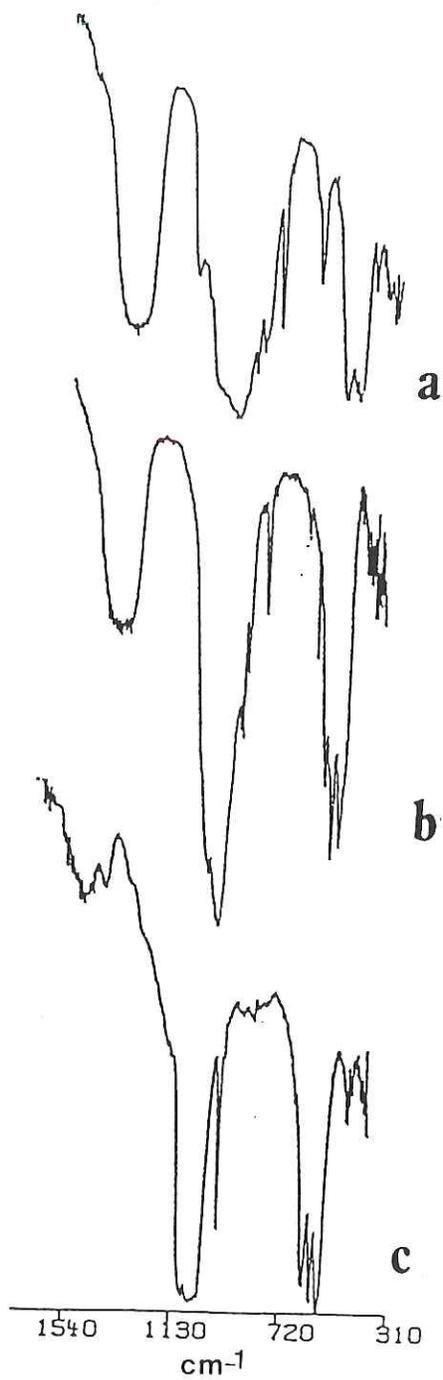


Figura 67. Espectros FTIR de muestra porosa después de tratamiento térmico a a) 750 °C, b) 850 °C y c) 1200 °C.

La siguiente serie de experimentos consistió en tomar espectros de muestras con diferentes porosidades después de sinterizados. La figura 68 muestra estos resultados. Como podemos observar en estas gráficas, comparándolas con los espectros de referencia y con otros trabajos reportados en la literatura, todos los picos correspondientes a la HA se encuentran presentes, pero además se observan varios picos extras. Las posiciones de estos picos son: 1475, 1465, 869 y 961 cm^{-1} . Todos estos picos están relacionados con picos correspondientes a grupos CO_3^{2-} (Bigi *et. al.*, 1980). Sin embargo, comparando con el espectro del carbonato de calcio comercial (figura 66 b)), nos damos cuenta de que no se trata de esta fase, por lo que este resultado corrobora la presencia de CO_3 sustituyendo posiciones OH^- .

Sin embargo, estos picos extras se observaron no sólo en las muestras porosas que son las que presentan la expansión de la red, sino en todas las muestras estudiadas, incluyendo la densa. Esto nos hace pensar que existen algunas trazas de fases amorfas o en concentraciones tan pequeñas que no se pueden detectar por difracción de rayos X. Por esta razón se decidió utilizar espectroscopía Raman como método alternativo, esperando obtener resultados complementarios para interpretar correctamente la presencia de estos picos extra. Después de estos estudios, reportados en la siguiente sección, se vio la necesidad de obtener por FTIR el espectro del hidróxido de calcio (Ca(OH)_2), observándose correspondencia con los picos extra observados en todos los espectros, como se comenta en más detalle en la sección de discusión. Este es un producto secundario debido a residuos de la descomposición del carbonato de calcio, que no reaccionaron con el fosfato de calcio y debido a la presencia de humedad en la atmósfera, se hidrataron para

formar el hidróxido de calcio.

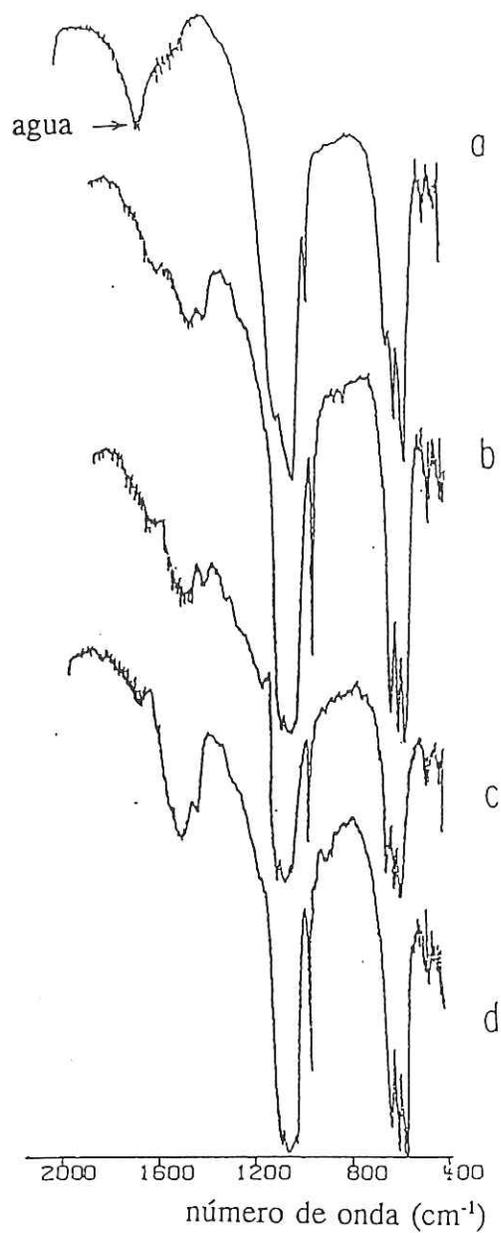


Figura 68. Espectros de FTIR de muestras sinterizadas a 1200 °C b) porosa (muestra 1), c) densa (muestra 3), d) porosa (muestra 4), comparadas con el espectro de HA comercial en a).

IV.2.1.2.2 Raman.

Aunque en muchos casos la información obtenida por espectroscopía Raman es similar a la obtenida por FTIR, el principio físico detrás de la primera técnica es totalmente diferente a la segunda. Colisiones de cuantos de luz incidente (en este caso monocromática), con la molécula estudiada producen en ésta cambios de estados rotacionales, vibracionales o una combinación de los dos anteriores. Por esta razón, la luz dispersada tiene una frecuencia diferente de la de la incidente y esta diferencia corresponde al cambio de energía llevado a cabo dentro de la molécula. Para mayores detalles en técnicas de espectroscopía FTIR y Raman, consultar Straughan y Walker (1976).

Se tomaron espectros de las mismas muestras utilizando espectroscopía Raman. En la figura 69 a)-d), se muestran los resultados de estas mediciones, junto con el estándar de hidroxiapatita como referencia. En los espectros correspondientes a las cintas, se observa otra vez que no hay correspondencia con los picos de los polvos precursores (figura 69 b)), por lo que comprobamos que la reacción de los mismos se completó. Al comparar con el espectro de la hidroxiapatita comercial, el pico principal de ésta se encuentra presente en los espectros de las cintas porosa y densa, pero se encuentra disminuida por una señal sumamente fuerte que no corresponde a la HA. En la figura 69 e), por último, se presenta el espectro Raman correspondiente a polvos comerciales de hidróxido de calcio (Ca(OH)_2). Con este espectro, encontramos correspondencia con los picos principales de los espectros de las cintas, por lo que podemos concluir que dichas cintas presentan cierta cantidad de este compuesto.

En este punto, no es posible dar una interpretación cuantitativa a estos resultados, ya que la intensidad de los picos en espectroscopía Raman está más relacionada con la sensibilidad (capacidad de polarización) de las moléculas, que con la cantidad de un determinado compuesto en la muestra. Sin embargo, podemos identificar inequívocamente la presencia de hidróxido de calcio en todas las muestras, por lo que podemos todavía sostener la hipótesis de que la expansión de red en la cerámica porosa es debida a la presencia de sustitución de grupos OH^- por grupos CO_3^{2-} .

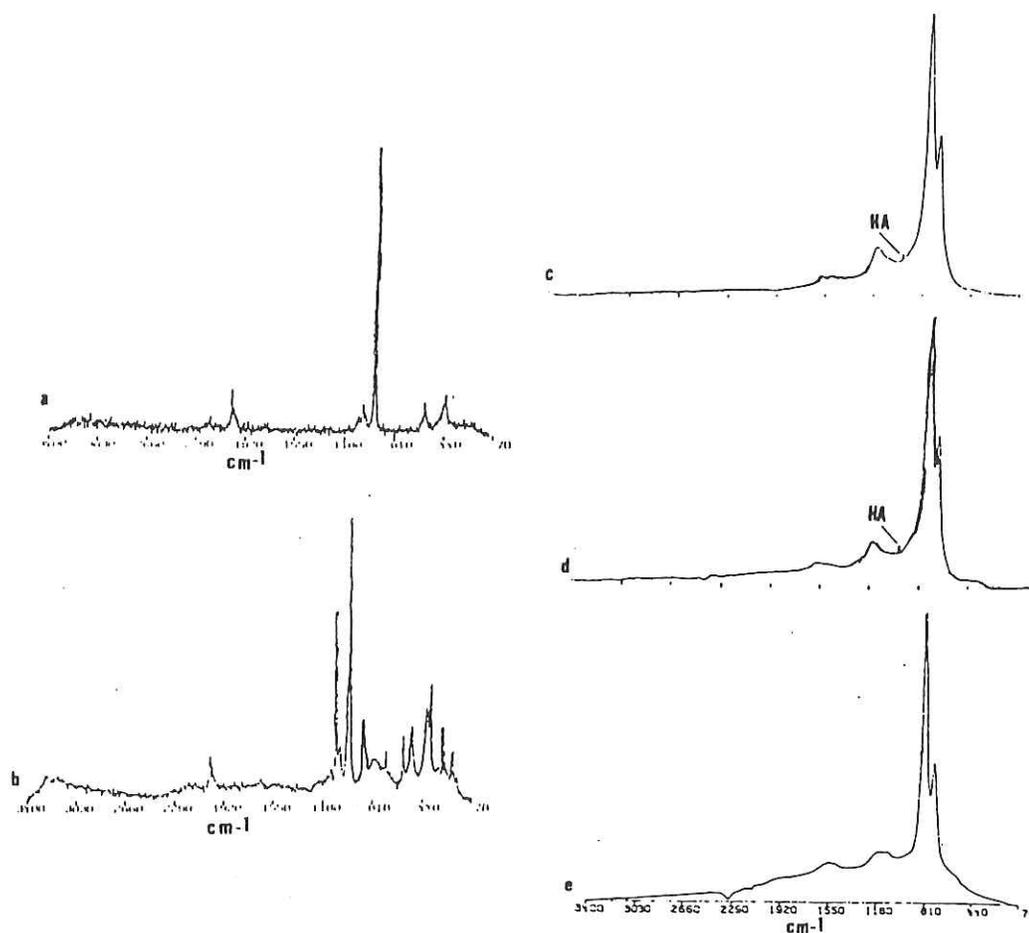


Figura 69. Espectros Raman de a) polvos comerciales de hidroxiapatita, b) mezcla estequiométrica de DCP y CaCO_3 sin calcinar, c) cinta porosa sinterizada (muestra 1), d) cinta densa sinterizada (muestra 3) y e) polvos comerciales de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

IV.2.1.3 Razón Ca/P.

Para corroborar los resultados de las secciones anteriores, se utilizó el método de microanálisis en el SEM (EDS, por sus siglas en inglés), en un microscopio de barrido Philips 515 (McMaster University), para calcular semicuantitativamente la razón Ca/P. Se tomaron cuatro muestras representativas de los dos lotes de DCP (muestras 1, 3, 4 y 8), en forma de barras, se pulieron hasta $5 \mu\text{m}$. a que todas tuvieran una superficie lisa y a la misma altura, y las cuatro muestras se montaron juntas en una superficie metálica, adheridas con pintura de plata. Después se les dio un recubrimiento con C, el cual no se detecta por EDS, pero previene la acumulación de carga en las muestras.

Se tomaron espectros en cuatro diferentes regiones de cada muestra, para asegurar que se tiene la misma composición en cualquier parte de la misma muestra. Los picos correspondientes a Ca y P fueron colectados en todos los casos y en el de la muestra 8, la densa del lote 2, se detectó la presencia de silicio en cantidades pequeñas, como se ilustra en la figura 70. Esta contaminación se atribuye a desgaste en los crisoles de sílica utilizados para precalcinar los polvos de DCP- CaCO_3 , precursores de la HA.

Aunque no se contó con un estándar, debido a que todas las muestras fueron caracterizadas bajo las mismas condiciones, podemos calcular las razones Ca/P para tener una idea de las estequiometrías de las muestras. Debe hacerse la aclaración de que los valores obtenidos no son necesariamente correctos en términos absolutos, pero que sirven para comparar las muestras entre sí.

En la tabla XI se presentan los resultados de estas mediciones, donde se observa que las razones son consistentemente mayores a la razón estequiométrica de HA

$\text{Ca/P} = 1.67$. Esto confirma los resultados presentados en las secciones anteriores, ya que la presencia de hidróxido de calcio contribuye a incrementar la razón Ca/P . Por otra parte, las razones correspondientes a muestras del lote 2, son mayores comparadas con las del lote 1. Este resultado es consistente con lo discutido anteriormente, ya que como se había descrito, los polvos del lote 2 al estar hidratados, contienen menor cantidad de fosfato.

Tabla XI. Razones Ca/P calculadas a partir de EDS/SEM.

Muestra	Razón Ca/P
1	1.73
3	1.88
4	1.95
8	1.92

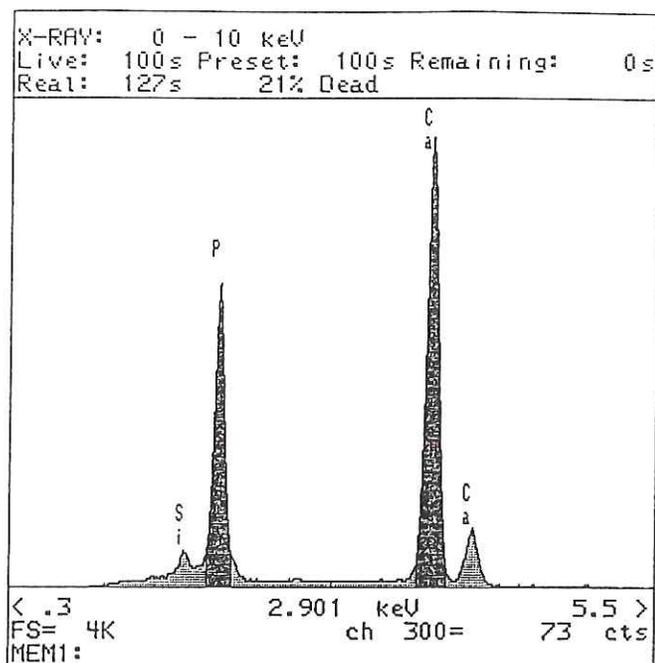


Figura 70. Gráfica de EDS en el microscopio electrónico de barrido (SEM), para la muestra densa del lote 2 (muestra 8), mostrando los picos correspondientes a Ca y P, así como picos más pequeños correspondientes a contaminación de silicio.

IV.2.2 Porosidad.

IV.2.2.1 Mediciones de densidad.

Después de procesadas, muestras de laminados rectangulares de todas las composiciones fueron pesadas con una balanza analítica y medidas con un vernier digital, de lo que se puede calcular la densidad del material. La figura 71 muestra los resultados de estas mediciones, en función de la cantidad de polvos precalcinos y con los valores de densidad normalizados por la densidad teórica de la hidroxiapatita (3.16 g/cm^3) (Wakai *et. al.*, 1990). La dependencia es básicamente lineal y si definimos a la porosidad del

material como 1 - densidad relativa, para el material poroso, preparado con polvos sin calcinar, se tienen porosidades hasta del 60%, mientras que para el material denso, fabricado completamente con polvos precalcificados, la porosidad es baja, del orden de 7%. Por medio de la mezcla de polvos precalcificados y calcificados, se logró conseguir porosidades intermedias en las muestras, simplemente mezclando en proporciones adecuadas dichos polvos, como muestra la gráfica obtenida. En la figura 72, se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM, Philips 515, McMaster University), de superficies después de sinterizado y de fractura de las muestras 1, 2 y 3, para ilustrar el cambio en porosidad obtenido.

Existen diferencias notorias en densidad entre las muestras preparadas con polvos de DCP del lote 1 y el 2, además de la muestra porosa preparada con polvos sin calcinar pero con un tratamiento térmico a 450 °C (muestra 9). Como recordamos, los polvos de DCP provenientes del lote 2 estaban hidratados, por lo que es lógico obtener densidades finales menores, ya que ese excedente de agua es eventualmente eliminado en forma de vapor, por lo que la pérdida de masa (y por lo tanto, de peso) del material aumenta. Sin embargo, debemos hacer notar que la relación lineal no se perdió.

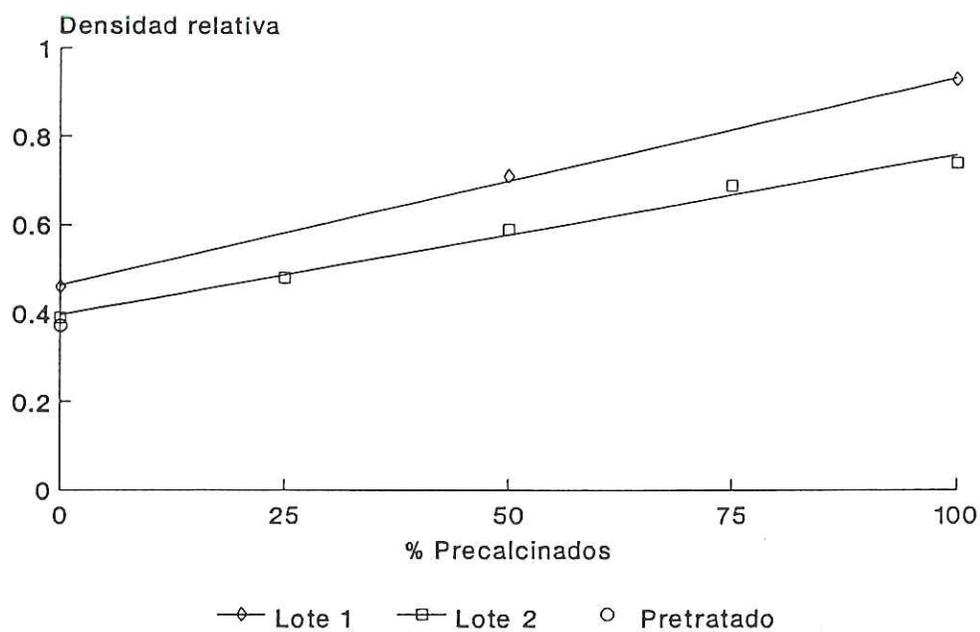


Figura 71. Gráfica de cantidad de polvos precalcinados contra densidad de las cintas, después de sinterizadas. El valor de la densidad es relativo a la densidad teórica de la hidroxiapatita, 3.16 g/cm^3 .

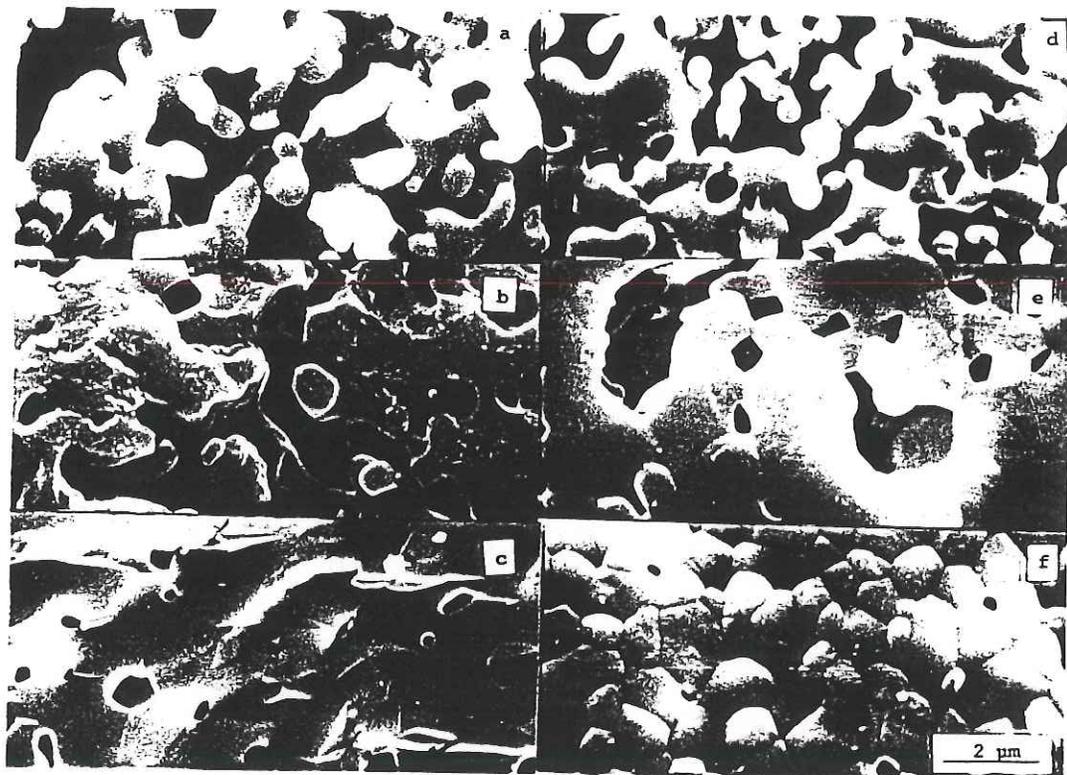


Figura 72. Fotografía SEM mostrando diferentes densidades en superficies de fractura para las muestras a) 1, b) 2, y c) 3, y sus respectivas imágenes de superficies sin fracturar, justo después de sinterizadas, en d), e) y f), respectivamente.

IV.2.2.2 Difracción de rayos X de bajo ángulo (SAXS).

Cuando se utilizan diferentes técnicas para analizar materiales, se obtienen intervalos dimensionales en que determinada técnica resulta confiable. De esta forma, podemos obtener información en escala atómica en TEM, escala submicrónica en SEM, etc. En particular, la difracción de rayos X de bajo ángulo (SAXS) nos proporciona información en un intervalo intermedio, entre 5 y 500 Å (Fratzl *et. al.*, 1991).

La técnica consiste en el bombardeo de un haz colimado de rayos X sobre la muestra. Una pequeña fracción del haz incidente es dispersado por ésta, sin sufrir cambios en longitud de onda. La estructura de la muestra es la que determina la intensidad de este haz dispersado, para diferentes ángulos θ por lo que, en el experimento, se miden las intensidades del haz dispersado para una serie de ángulos.

Uno de los conceptos fundamentales en dispersión, es que ésta depende del producto qd , donde d es una medida característica de la muestra, y

$$q = 4\pi\lambda^{-1}\text{sen}(\theta/2)$$

siendo λ la longitud de onda de la fuente. El intervalo útil para obtener información de medidas experimentales está dado por la condición $qd \geq 0.1$. Esto impone una relación inversa entre la dimensión característica de la muestra y q , que es proporcional a θ cuando ésta es pequeña. Lo anterior implica que el término "bajo ángulo" está determinado por el valor de d .

La intensidad $I(q)$ proviene de un agregado de N dispersores idénticos, representados como partículas rígidas con simetría esférica de diámetro a , promediada sobre todas las posibles orientaciones del agregado, está dad por (Schmidt, 1989):

$$I(q) = NI_o(qa)S(q)$$

donde $S(q)$ es la función de distribución de probabilidad para todas las posibles orientaciones del agregado e $I_o(qa)$ es la aportación de un solo dispersor a la intensidad.

Cuando se requiere estudiar la superficie de un material, *e.g.*, su dimensión fractal de superficie, rugosidad o superficie específica, generalmente se trabaja con escalas pequeñas y $S(q)$ se aproxima a la unidad para el límite de q 's grandes. Además, se puede considerar a la muestra como un solo dispersor, *i.e.*, $N = 1$, por lo que en este caso tenemos $I(q) = I_o(qa)$, y para dos fases:

$$I_o(qa) = 4\pi I_e \delta^2 \varepsilon (1 - \varepsilon) V \int r^2 g_o(r) \frac{\text{sen} qr}{qr} dr$$

donde I_e es la intensidad por electrón, ε es la fracción de volumen ocupada por una de las fases, δ es la diferencia de dispersión entre las dos fases, V es el volumen del dispersor y $g_o(r)$ es una función de correlación dependiente de la estructura del dispersor. Para r pequeñas,

$$g_o(r) \approx 1 - N_o [4\varepsilon(1 - \varepsilon)] r^{2-D_s}$$

por lo que

$$I_o(qa) \approx \pi N_o I_e \delta^2 \Gamma(5 - D_s) \text{sen} \left[\frac{\pi(D_s - 1)}{2} \right] q^{-(6 - D_s)}$$

siendo D_s la dimensión fractal de la superficie. Sabemos que $2 \leq D_s \leq 3$, por lo que para fractales, $3 \leq 6 - D_s \leq 4$. En el caso de una superficie matemáticamente suave, no fractal, la intensidad cumple:

$$I_o(qa) = 2\pi I_e \delta^2 S q^{-4} \quad (\text{ley de Porod})$$

donde S es el área de la superficie que separa las dos fases (o sea, la superficie de la muestra). Al graficar los resultados experimentales I vs q podemos entonces determinar si la muestra es fractal, o si su superficie es matemáticamente suave a esa escala, en cuyo caso, y de acuerdo con la ley de Porod, calcular la superficie de la misma. Con este resultado es posible obtener un cálculo de la superficie específica del material, es decir, el área por gramo de material, conociendo S y el peso de la muestra.

Se realizaron experimentos de SAXS en varias muestras, realizados por el Dr. Paul Schmidt en Oak Ridge Laboratory. Los resultados de estas mediciones se reportan en la figura 73. En ella se muestran las gráficas I vs q de muestra porosa (1) después de tratamientos térmicos a temperaturas entre 750 y 1200 °C (figura 73 a)-e)) para analizar la evolución de su microestructura conforme el proceso de sinterizado avanza. También se tomó una corrida para una muestra densa (proveniente de las primeras muestras preparadas en este trabajo) sinterizada a 1200 °C, a manera de comparación. Las gráficas incluyen el intervalo 0.1-10 nm⁻¹, pero de acuerdo al dispositivo utilizado en Oak Ridge, sólo es confiable en el intervalo 0.3-4 nm⁻¹. En dicho intervalo, se calculó el valor del exponente como 4.0 ± 0.1, cumpliendo la ley de Porod, demostrándose con esto que la superficie de todos los materiales es matemáticamente suave, no fractal, en la escala de decenas de Å.

Aunque no se hicieron mediciones precisas de S para este grupo de muestras, por lo que no se puede cuantificar la superficie específica de las mismas, de la tendencia general de las gráficas se observa que no hay cambios drásticos entre las

provenientes de los materiales porosos, pero sí existe una diferencia considerable entre éstas y la correspondiente al material denso (figura 73 f)). Si se observa la intensidad de esta última, se aprecia casi un orden de magnitud menor que para el resto de las gráficas. De lo anterior podemos concluir que la superficie específica (m^2/g) del material denso es mucho menor que para el material poroso, que se explica en términos precisamente de la porosidad presente, ya que ésta contribuye a una mayor área superficial.

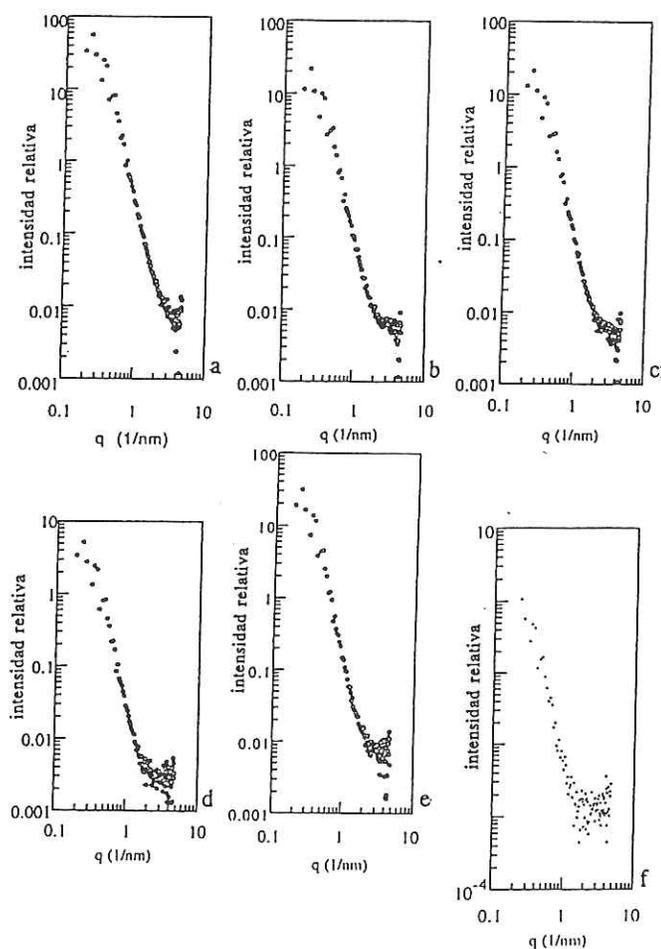


Figura 73. Experimentos de difracción de rayos X de bajo ángulo (SAXS), de material poroso (muestra 1) tratado a temperaturas de a) 750, b) 850, c) 1000, d) 1100 y e) 1200 °C por 2 hrs. f) Gráfica correspondiente a polvo de cinta densa, tratada a 1200 °C por 2 hrs.

IV.2.3 Sinterizado.

IV.2.3.1 Cambios de volumen.

De todo lo discutido anteriormente, sabemos que en el caso de las muestras con polvos sin calcinar, vamos a tener descomposiciones y transformaciones a alrededor de 450 y 850 °C, con la producción de vapor de agua y gases de CO₂, que producen pérdidas de peso. Por la curva de sinterizado de la muestra 3 (densa), observada en la figura 64, esperamos que la densificación comience alrededor de los 1000 °C. Debido a estos factores, se espera que también haya cambios en volumen alrededor de dichas temperaturas.

La importancia de analizar cambios de volumen durante tratamiento térmico radica en poder predecir dichos cambios, y tomarlos en cuenta para el diseño y dimensiones de las piezas finales, contemplando también muestras con gradiente de porosidad, en el que cada capa pudiera presentar diferente comportamiento de sinterizado, produciéndose esfuerzos en las interfases.

Se dieron tratamientos térmicos de 2 hrs. a temperaturas de 450, 900, 1100 y 1200 °C a muestras con diferentes porosidades, provenientes de los dos lotes de polvos de DCP, así como una pieza de muestra 9, en que los polvos de DCP fueron pretratados a 450 °C antes de procesar la cinta, para convertirlos a fosfato dicálcico.

En la figura 74, se observa una gráfica de volumen contra temperatura de tratamiento, en que el volumen inicial se normalizó a 1 cm³. Se tomaron las muestras 1, 3 y 9 para discutir los procesos ocurridos. Se puede observar que para la muestra 3, se obtiene una gráfica muy similar a la curva de sinterizado, es decir, que no se registran

cambios en el volumen hasta los 900 °C, y después ocurre una densificación, lo cual es simplemente una corroboración del comportamiento del material. Sin embargo, vale la pena graficarlo junto a las muestras porosas 3 y 9, ya que al ser laminadas juntas, las diferencias en sinterizado determinarán la adherencia de las diferentes capas, así como los esfuerzos acumulados cerca de las interfases.

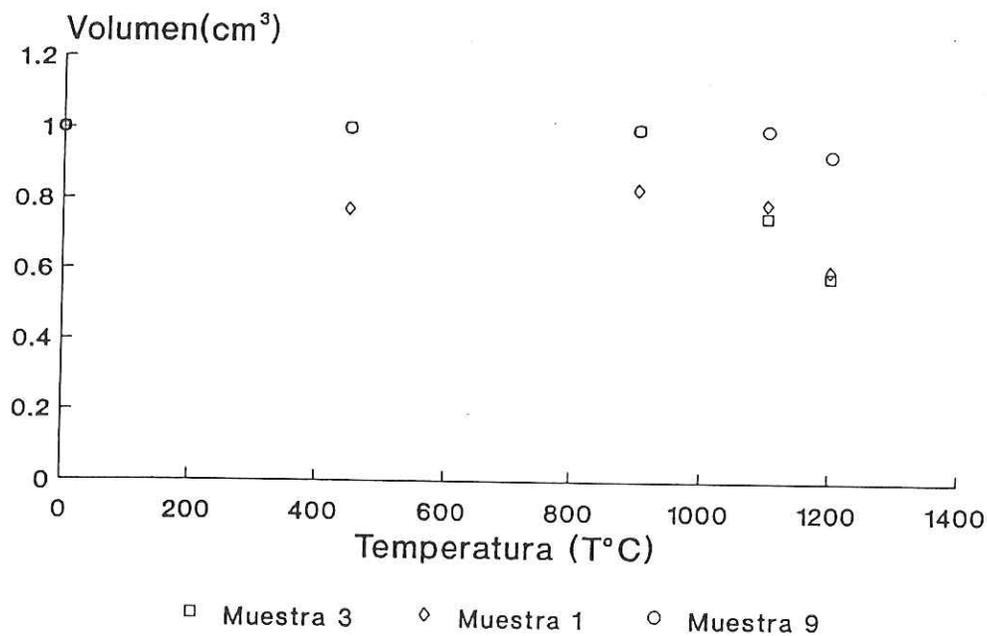


Figura 74. Volumen como función de la temperatura de tratamiento térmico. El volumen inicial es de 1 cm³ para todos los casos.

La muestra 1 sufre una disminución de volumen bastante drástica después de 450 °C, como resultado de la descomposición del DCP en fosfato dicálcico, lo cual produce evaporación de agua como producto de dicha descomposición. Sin embargo, de acuerdo a dicha reacción, se espera una disminución de volumen equivalente al 8 %, pero se registra un cambio de cerca del 23 %. Esto indica que a esta temperatura, relativamente baja para que ocurra sinterizado alguno, la muestra se colapsa como resultado de la pérdida de masa, y es por esta razón que el volumen disminuye más de lo calculado. De lo anterior, no solo esperamos disminución en masa, sino también pérdida de parte de la porosidad presente.

Después del tratamiento a 900 °C, cuando se descompone el carbonato de calcio, hay otra pérdida de masa, en forma de CO₂. También se espera una pequeña cantidad de agua de reacción, cuando se forma la hidroxiapatita y se descompone el fosfato dicálcico, parte del cual puede encontrarse hidratado. Se espera una reducción en volumen del 7 % en este caso, pero no se observa prácticamente ningún cambio en el volumen de la muestra a esta temperatura. De hecho, se registró un pequeño aumento de volumen. El mecanismo propuesto para este fenómeno, es una competencia entre el encogimiento causado por la pérdida de masa, y por otra parte, la presión del gas creado durante la reacción. Además, la estructura a esta temperatura es lo suficientemente fuerte como para resistir estos dos procesos en competencia. Las partículas de carbonato de calcio se descomponen en este punto, conforme el calcio se difunde por el material para formar la hidroxiapatita. Es en este momento del proceso cuando se está formando la porosidad final del material.

Finalmente, arriba de los 1100 °C, la muestra porosa se sinteriza en forma similar a la densa. Sin embargo, si pensamos en sinterizar piezas porosas y densas de manera conjunta, en un material con gradiente de porosidad, nos enfrentamos a una diferencia de alrededor de más del 20 % en volumen entre ellas. De la gráfica se sugiere que si se puede evitar el drástico cambio de volumen que sufre la muestra 1 a 450 °C, el comportamiento de sinterizado con una capa densa debería de ser viable.

Por esta razón se utilizaron polvos pretratados a 450 °C para preparar la muestra 9. Los resultados en cuanto a cambio de volumen fueron satisfactorios, porque de hecho se logró evitar el encogimiento a temperaturas bajas. El sinterizado no se alteró grandemente, siendo comparable al de las otras muestras. En la sección siguiente se reportan los resultados de sinterizar capas de cintas con diferentes porosidades y características, y en la discusión se comentan y resumen las ventajas de utilizar los polvos pretratados.

Para apoyar estos resultados, piezas de los tres tipos de muestras se observaron en SEM espues de tratamientos a 900 y 1200 °C. A los 900 °C, se tiene ya una microestructura porosa formándose en las muestras 1 y 9 (figura 75 b) y c)), en contraste con la muestra 3 (figura 75 a)). Esto es una indicación de que la descomposición del carbonato de calcio y la subsecuente producción de CO₂ promueve la formación de poros, que permanecen presentes en la estructura final, como se observa en las figuras 75 e) y f), en contraste con la muestra 3, altamente densa, mostrada en la figura d).

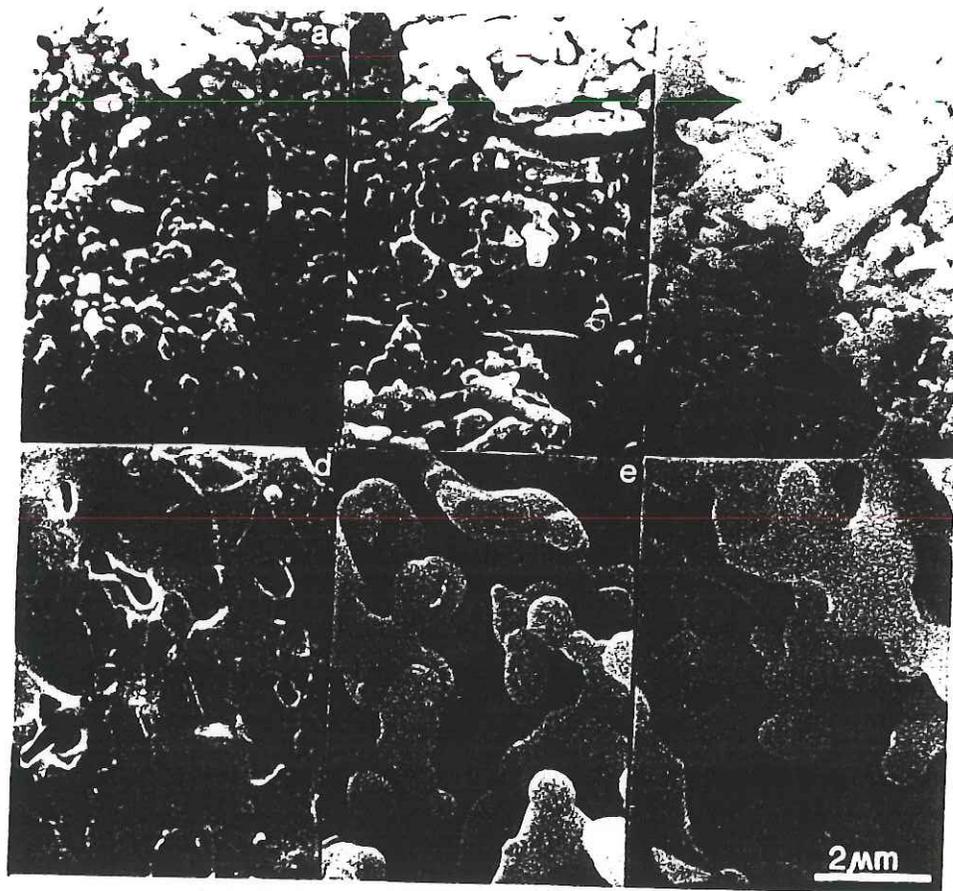


Figura 75. Imágenes de SEM de muestras a) 3, b) 1 y c) 9, después de tratamiento térmico a 900 °C. d), e) y f) corresponden a las mismas muestras, respectivamente, después de sinterizadas a 1200 °C.

IV.2.3.2 Laminados con gradiente de porosidad.

Se prepararon laminados con gradiente de porosidad, particularmente dos combinaciones que interesarían para aplicaciones en clínica. La primera es un centro grueso poroso, recubierto por ambas superficies con capas delgadas de material denso. La segunda combinación es la opuesta, un centro denso, con capas de material poroso en la superficie.

La figura 76 muestra estos laminados después de sinterizarse juntos a 1200°C, utilizando cintas de muestras 1 y 3. En el caso del centro poroso, no se observan esfuerzos muy marcados en las interfases, pero si fracturas cerca de los bordes (figura 76 a)). Para los centros densos, se observan fracturas a todo lo largo de las muestras, produciéndose delaminación (figura 76 b)). Después se intentó disminuir las diferencias en sinterizado utilizando capas intermedias de material semiporoso (muestra 2), pero con los mismos resultados (figura 76 c)), De las fotografías podemos observar que aunque se presentan fracturas, las interfases entre materiales de diferentes porosidades son fuertes, con gran adherencia.

Después de analizar los resultados anteriores y de los estudios hechos en cuanto a cambios de volumen durante tratamiento térmico, se vio la necesidad de evitar diferencias drásticas en el comportamiento de sinterizado de las muestras porosas con respecto a las densas, como se discutió, por medio del pretratamiento a 450 °C de los polvos de DCP. Al fabricar laminados con gradiente de porosidad, pero ahora utilizando material de las muestras 3 y 9, se obtuvieron resultados mucho más satisfactorios, como puede observarse en las figuras 77 a) y b).

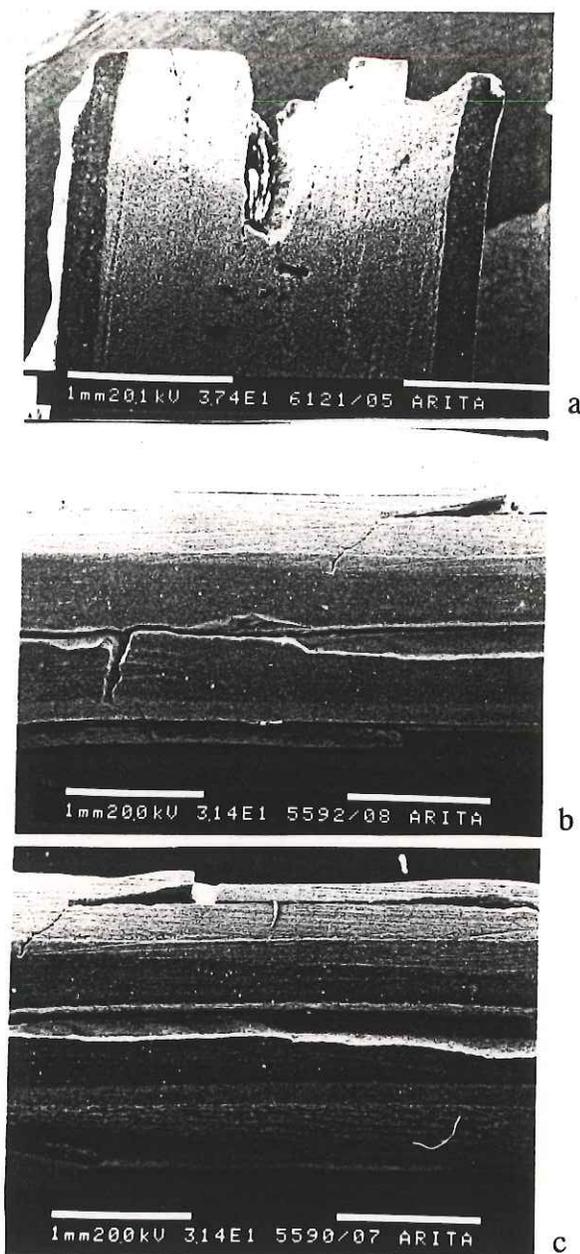


Figura 76. Fotografías de SEM de cortes transversales de laminados a) con centro poroso (muestra 1) y superficies externas densas (muestra 3), b) con centro denso y superficies porosas y c) con centro denso y capas de material semiporoso (muestra 2) y poroso (muestra 1) en el exterior. Todos los laminados muestran fracturas como producto de las diferencias en cambios de volumen durante tratamiento térmico.

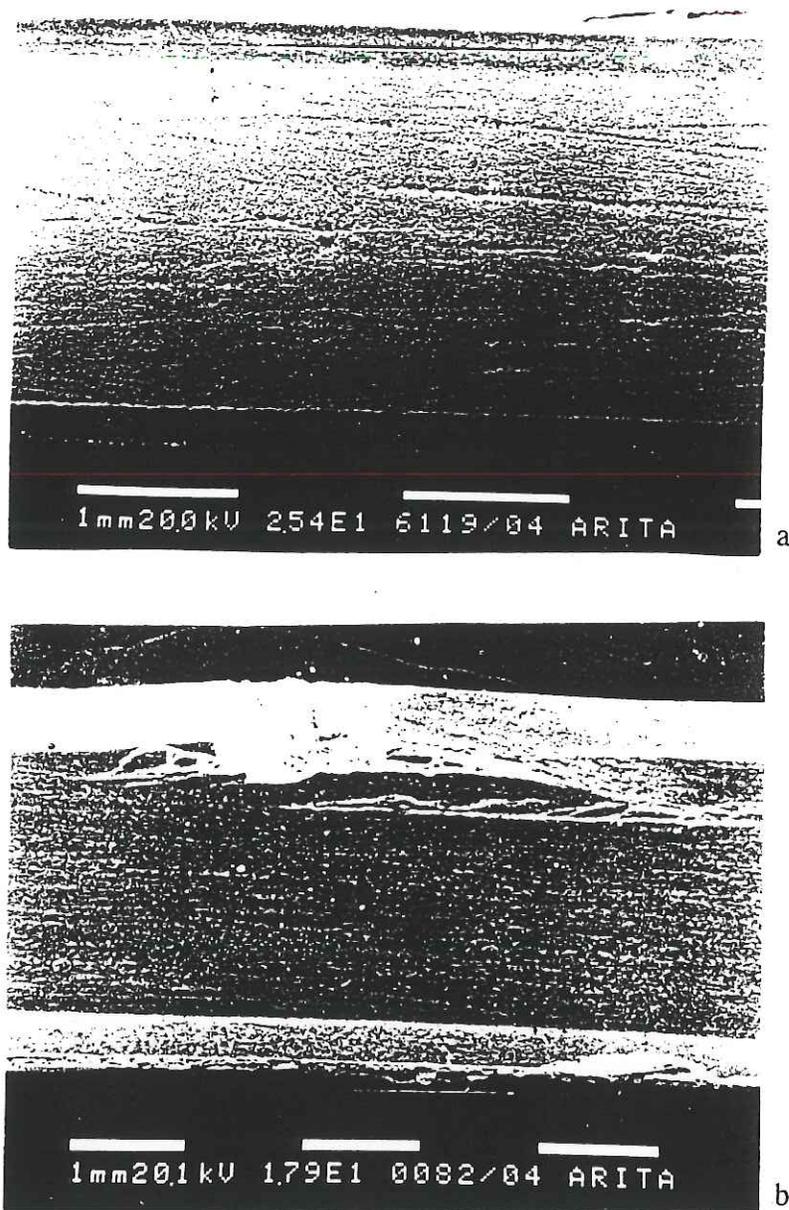


Figura 77. Fotografías de SEM de cortes transversales de laminados a) con centro poroso (muestra 9) y superficies densas (muestra 3) y b) con centro denso y superficies porosas. Se observa mucha mayor adhesión y uniformidad en estas muestras.

IV.3 Propiedades mecánicas.

IV.3.1 Módulo de Young y razón de Poisson.

El módulo de elasticidad de las muestras fue medido en bloques más o menos cúbicos, de aprox. 4 mm. de lado, utilizando el método de pulso con eco, por medio de un sistema fabricado en el grupo de cerámicas de McMaster University. Este método consiste en medir la velocidad de propagación de una señal generada por un oscilador de radio frecuencia (una frecuencia de 10 MHz. es típica para estos equipos), donde la velocidad de repetición de pulsos es baja comparativamente hablando, del orden de 300 a 1500 Hz., de tal manera que el primer pulso enviado tendrá suficiente tiempo de llegar a su destino (donde se encuentra el transductor de señales) antes de que se emita el siguiente. Es deseable, sin embargo, que esta velocidad de repetición sea tan alta como sea posible sin provocar superposición de señales, para lograr una mejor imagen en el osciloscopio. Esto se debe a atenuaciones por cuestiones electrónicas.

Este sistema es de eco porque el transductor que capta e interpreta la señal propagada se encuentra en el mismo lado de la muestra que el generador de pulsos, de tal manera que éstos viajan hasta el otro extremo de la muestra y regresan al punto de partida, después de ser reflejados. Por medio de un osciloscopio, se mide el tiempo que tardó la señal en viajar dos veces la longitud de la muestra, y con ello se calcula la velocidad de propagación.

Se hacen mediciones de velocidades longitudinales y transversales con las que se calculan el módulo de Young (E) y la razón de Poisson (ν) de acuerdo a las siguientes fórmulas (Schreiber *et. al.*, 1973):

$$E = \frac{\rho (v_l^2 v_t^2 - 4 v_t^4)}{v_l^2 - v_t^2}$$

$$\nu = (v_l^2 - 2v_t^2) / 2(v_l^2 - v_t^2)$$

donde ρ es la densidad de la muestra y los subíndices l y t se refieren a las direcciones longitudinales y transversales, respectivamente.

En nuestro caso, se tomaron seis diferentes muestras (1, 2, 3, 5, 7 y 8) y se hicieron mediciones en tres direcciones perpendiculares, de acuerdo a la orientación de las cintas, una dirección perpendicular al plano de éstas, otra en la dirección de movimiento de las navajas y la otra, perpendicular a las dos anteriores. No se observaron diferencias significativas entre las tres direcciones, demostrándose que estos materiales son isotrópicos en cuanto a propiedades elásticas se refiere. Se graficaron los valores de E contra la densidad relativa del material, extrapoliándose el valor que tendría un material con la densidad teórica. A este valor le llamamos E_0 , que resultó ser 120 GPa, valor muy similar al calculado en otros trabajos (Li y Hermansson, 1990 y Li *et. al.*, 1993). En la figura 78 se grafica $\ln(E/E_0)$ contra $\ln(\rho_{rel})$, donde se observa una relación lineal, con un coeficiente de correlación bastante alto, de 0.97. Como se había mencionado, los valores en las tres direcciones perpendiculares (expresados por x, y y z en la gráfica), no presentan diferencias entre sí para una densidad dada. La pendiente de la gráfica es 3, es decir, existe una dependencia cúbica entre E y la densidad de las cerámicas.

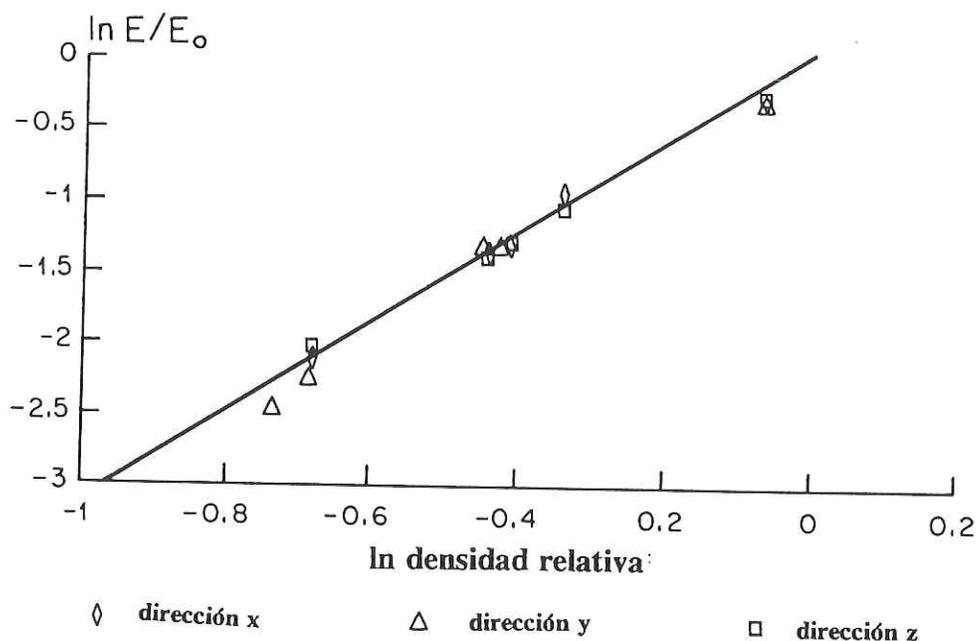


Figura 78. Gráfica de $\ln(E/E_0)$ contra $\ln(\rho_{rel})$, mostrando una dependencia cúbica del módulo de Young E con la densidad ρ . El coeficiente de correlación de la regresión lineal es de 0.97.

La figura 79 muestra los resultados equivalentes para la razón de Poisson. Como es bien conocido, la razón de Poisson de materiales cerámicos se encuentra generalmente alrededor de 0.33 (Ashby and Jones, 1986), independientemente de la densidad del material. Sin embargo, el caso de materiales altamente porosos es diferente, debido a que la geometría de las celdas influye en el valor de la razón de Poisson, como en el caso de cerámicas con razón de Poisson negativa, discutido en la revisión bibliográfica (ver figura 27). Algunos estudios de cerámicas porosas se ilustran en la figura 80, mostrando desviaciones del valor clásico, oscilando entre 0.1 y casi 0.6 en algunos casos. Para las muestras consideradas en este estudio, se observan valores por debajo de

debajo de 0.33 para todos los casos, aproximándose a un valor medio de 0.2, e incrementándose conforme la densidad aumenta.

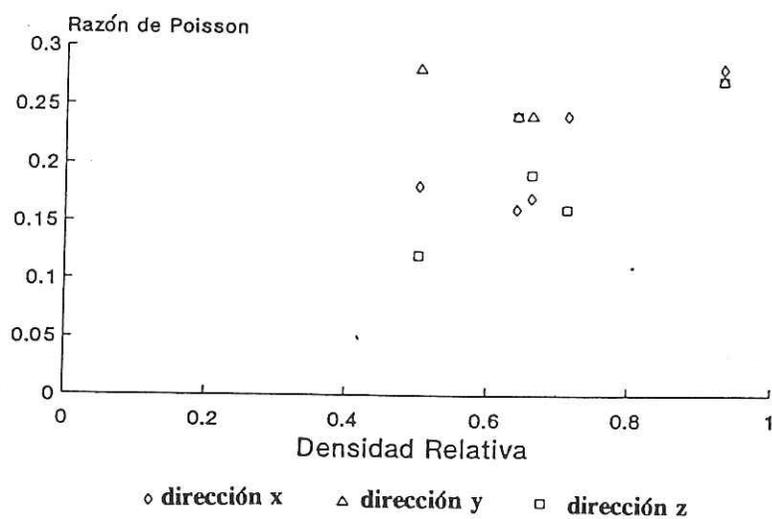


Figura 79.

Gráfica de la razón de Poisson ν con la densidad de las cintas cerámicas.

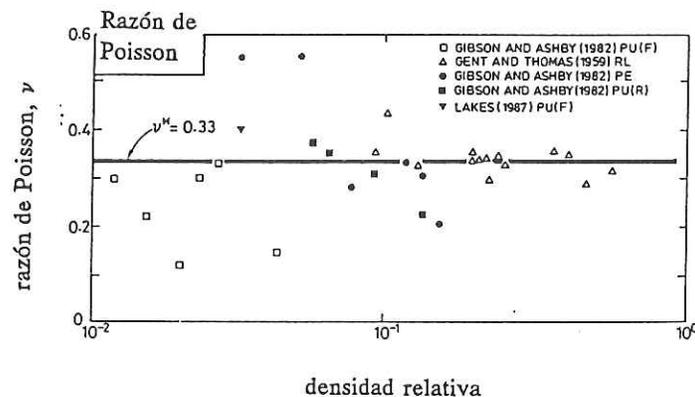


Figura 80. Gráfica de estudios previos en cerámicas porosas, mostrando desviaciones de la razón de Poisson del valor típico de 0.33 (Gibson y Ashby, 1988).

IV.3.2 Pruebas de flexión (*four point bending*).

Se utilizaron bloques cortados de laminados tanto de un solo tipo de porosidad, como algunos con gradiente de porosidad. Se tomaron dos diferentes medidas para los bloques, debido a que las primeras, de acuerdo al estándar de la ASTM C 1161-90 configuración A (ver figura 45, en la revisión bibliográfica), que indica barras de 25 x 2 x 1.5 mm, no fueron adecuadas para este sistema, como se explica a continuación. El equipo utilizado en todas estas pruebas fue una máquina Lloyds 6000R, Omnitronix Ltd (laboratorio de pruebas mecánicas, Dept. Materials Science, McMaster University).

IV.3.2.1 Primer grupo.

Las primeras muestras que se estudiaron fueron hechas con el estándar mencionado, a partir de un bloque de muestra 1, la más densa. Se prepararon solamente dos barras, para probar este sistema. Se utilizó una cortadora de diamante de baja velocidad, para evitar muescas y fracturas en el proceso de cortado, tratando de alcanzar medidas aproximadas a las que se desean para la pieza final. Después, se pulen todas las superficies de la muestra, hasta alcanzar las dimensiones estándar dentro de los rangos de tolerancia (0.05 mm.), y se terminan las superficies que van a sufrir tensión y compresión a un acabado de 5 μm . Por último, hay que rebajar los bordes como indica el estándar, para eliminar todos los defectos introducidos al cortar las barras.

Para las pruebas de flexión, se utilizó una velocidad de la columna de 0.0035 mm/seg., para lograr una velocidad de deformación de $1 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$, como indica el estándar (ver sección III.5.2, donde se detalla esta prueba). El valor de esfuerzo máximo para estas muestras fue de 54.5 MPa.

Después de estos resultados preliminares, las siguientes muestras se fabricaron en una compañía dedicada a la preparación de muestras para pruebas mecánicas, BOMAS Inc. Se mandó un bloque de muestra 8, con una densidad relativa aproximada de 0.7. Las muestras fueron elaboradas con los procedimientos estándar de la compañía, sin tomar en cuenta algunas de las propiedades de la hidroxiapatita, como son su higroscopía y menor resistencia mecánica en comparación con las cerámicas estructurales tradicionales, así como propiedades particulares de la muestra, por ejemplo, su porosidad. La mayor parte del bloque se perdió en el proceso de cortado, y sólo se rescataron 3 muestras.

Al mismo tiempo, se prepararon muestras equivalentes en nuestro laboratorio, otra vez utilizando una cortadora de diamante de baja velocidad, para evitar al máximo el daño por métodos de preparación y se utilizó una capa de cinta adhesiva entre la muestra y la cera para adherir el portamuestras, para evitar infiltrados de ésta en la muestra. Se hicieron los mismos pasos que para las muestras densas, en cuanto a pulido. También fue muy difícil lograr las medidas estándar, sobre todo los bordes que se deben pulir para eliminar muescas debido al proceso de corte.

De las pruebas de flexión efectuadas en este primer grupo, el valor promedio de esfuerzo máximo fue de 27.5 MPa, aunque se tiene que tomar con reservas debido a que en casi todas las muestras se presentó delaminación, como se puede observar en la figura 81 a) que muestra las superficies de fractura de una muestra preparada en el laboratorio. Las gráficas de carga contra elongación reflejan esta delaminación, al no verse una línea continua, sino con cambios de pendiente a lo largo de la prueba (figura 82 a). La figura 81 b) muestra las superficies de fractura de la mejor muestra proveniente de la compañía BOMAS, en que se puede ver claramente los bordes de la fractura, del lado de compresión máxima, de ambas caras, superficies típicas de este tipo de prueba. Sin embargo, al analizar la correspondiente gráfica de carga contra elongación (figura 82 b), se observa una línea con mucha inestabilidad.

Los resultados obtenidos con este grupo, hicieron pensar en utilizar un estándar más grande, para minimizar los efectos de preparación de muestra. Sin embargo, los otros dos estándares presentados en la revisión bibliográfica, requieren longitudes de 45 y 60 mm., que resultaron prohibitivos para este estudio, primero por la necesidad de

un portamuestras adecuado, con el que no se contaba y, por otra parte, por la cantidad de material requerida, que no se tenía disponible. Por lo anterior, se decidió trabajar con medidas no estándar, pero que pudieran arrojar resultados más consistentes y confiables, facilitando además el proceso de preparación.

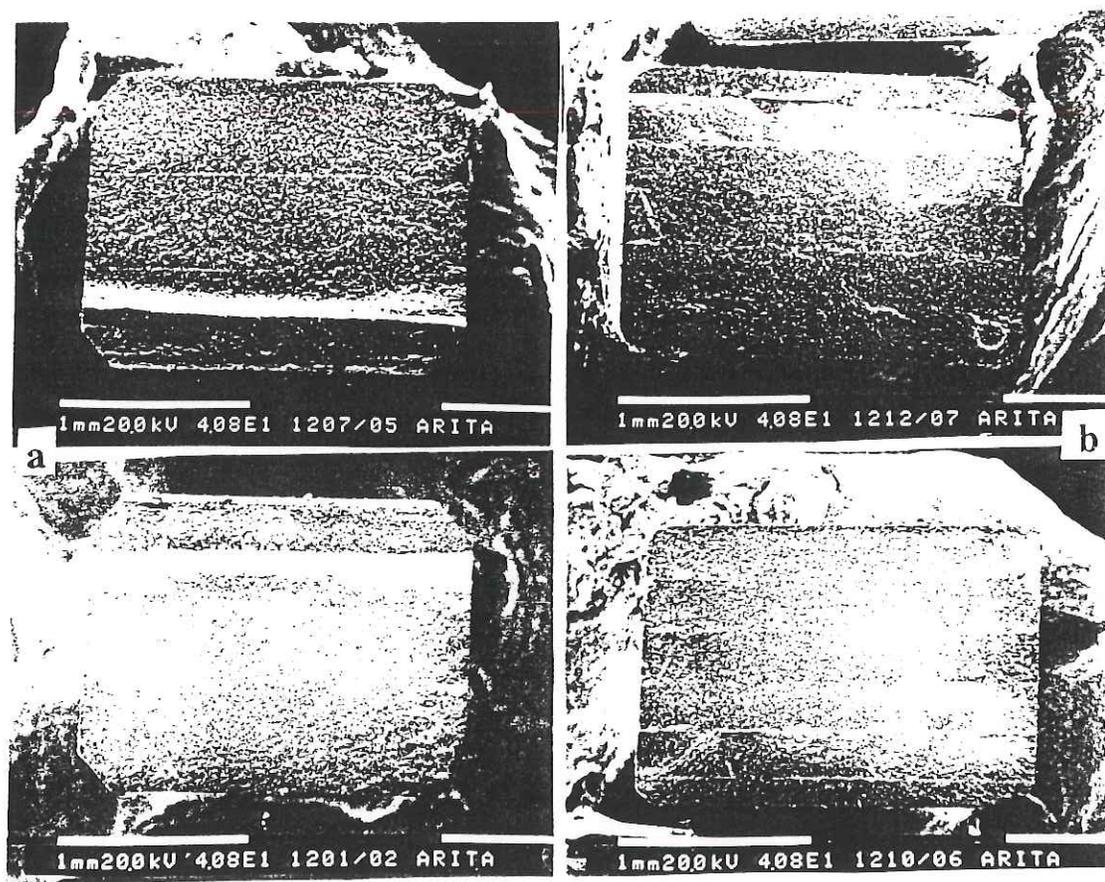


Figura 81. Fotografías de SEM, mostrando las superficies de fractura de a) una muestra elaborada en la compañía BOMAS y b) una muestra equivalente preparada en el laboratorio, después de fractura por flexión en cuatro puntos.

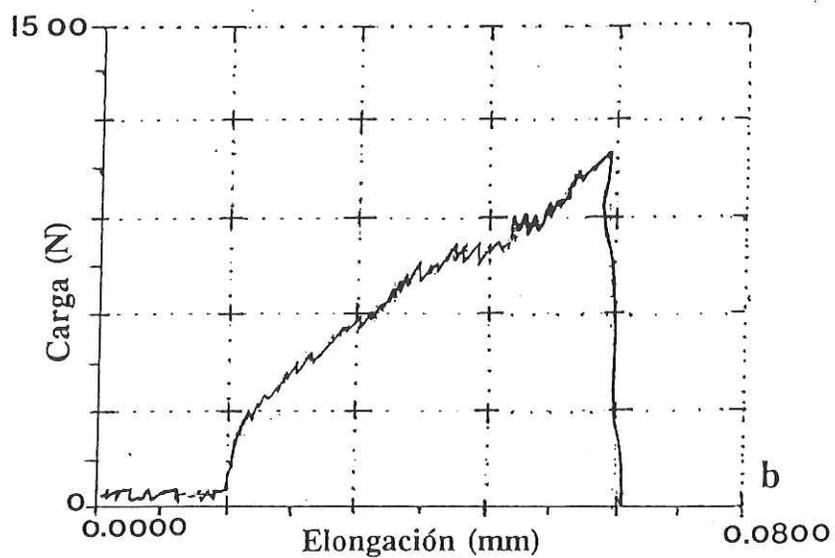
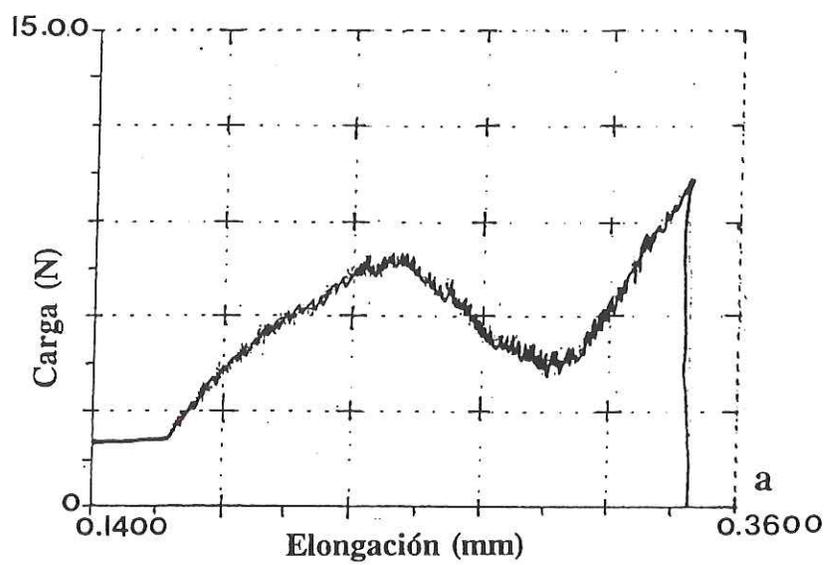


Figura 82. Gráficas de carga contra elongación de las mismas muestras de la figura anterior, mostrando delaminación.

IV.3.2.2 Segundo grupo.

Para este grupo, se escogieron medidas de 2.5 x 3.5 x 3.5 mm para las barras, y se utilizó un bloque de muestra 8 nuevamente para poder comparar con las anteriores. Se siguieron los mismos procedimientos, solamente cambiando el tamaño de las muestras. Se prepararon 15 muestras, de las cuales 3 se perdieron antes de terminar el experimento de flexión. De las 12 restantes, al realizar la fractografía por medio de SEM en ambas superficies de fractura, se encontraron sólo 6 completamente satisfactorias, es decir, en que probablemente la fractura se inició en un defecto inherente a la muestra. De las otras 6, 2 tenían lados no paralelos, una no presentaba lados contiguos perpendiculares, y en otras 3 la fractura se había iniciado en una esquina, por lo que probablemente se debía a un defecto introducido durante la preparación de las barras. La figura 83 muestra ilustraciones de los diferentes casos explicados.

El valor promedio del esfuerzo máximo en flexión considerando todas las muestras, fue de 15.7 MPa, pero con una desviación estándar de 95%, que era de esperarse debido a todos los problemas descritos. Si se toman sólo las muestras que pasaron la prueba de fractografía, se obtiene un valor promedio de 17.2 MPa, con una desviación estándar de 47%, que aún es alta. Además, considerando el valor obtenido para las muestras equivalentes del primer grupo, se obtuvo un valor 37 % más bajo para las muestras de este segundo grupo. Sabemos que el efecto de tamaño es importante cuando se prueba un material frágil, como estas cerámicas, debido a que entre más pequeña sea la muestra, menor cantidad de material se está probando y menor es la probabilidad de hallar un defecto en ella. Sin embargo, la diferencia es demasiado grande y en todo caso,

es obvio que se tiene que hallar otro método para probar de manera más eficiente estos materiales. Las gráficas carga contra elongación para este grupo fueron, a pesar de todo, más consistentes que las del primer grupo y con menor vibración, probablemente debido a una mayor superficie de apoyo durante la prueba. En la figura 84 a) se ve una gráfica típica de este grupo.

Se decidió seguir con este sistema, y se prepararon barras de un bloque de muestra 4 (material poroso). Fue muy difícil pulir estas muestras sin mostrar deterioro de los bordes, debido a la alta porosidad, y al realizarse las pruebas de flexión, resultó imposible obtener datos dentro de los límites inferiores de detección del equipo, ya que el ruido y vibraciones eran comparables a los valores de carga soportados por estas muestras.

Se prepararon barras con las mismas medidas, pero esta vez utilizando bloques con gradiente de porosidad, específicamente muestras con centro poroso (muestra 4) y tres capas de material denso en cada superficie (muestra 8). La dificultad en la preparación de estas muestras radicó en la diferente resistencia al corte y al pulido de cada tipo de capa, y a lograr simetría de las dos capas densas de las superficies al momento de rebajar el espesor para obtener las dimensiones y acabado de superficie deseados. En la figura 85 se muestra una vista lateral de uno de estos laminados "sandwich", después de pulidas sus caras a $5 \mu\text{m}$, así como acercamientos de una de las capas densas, y el centro poroso.

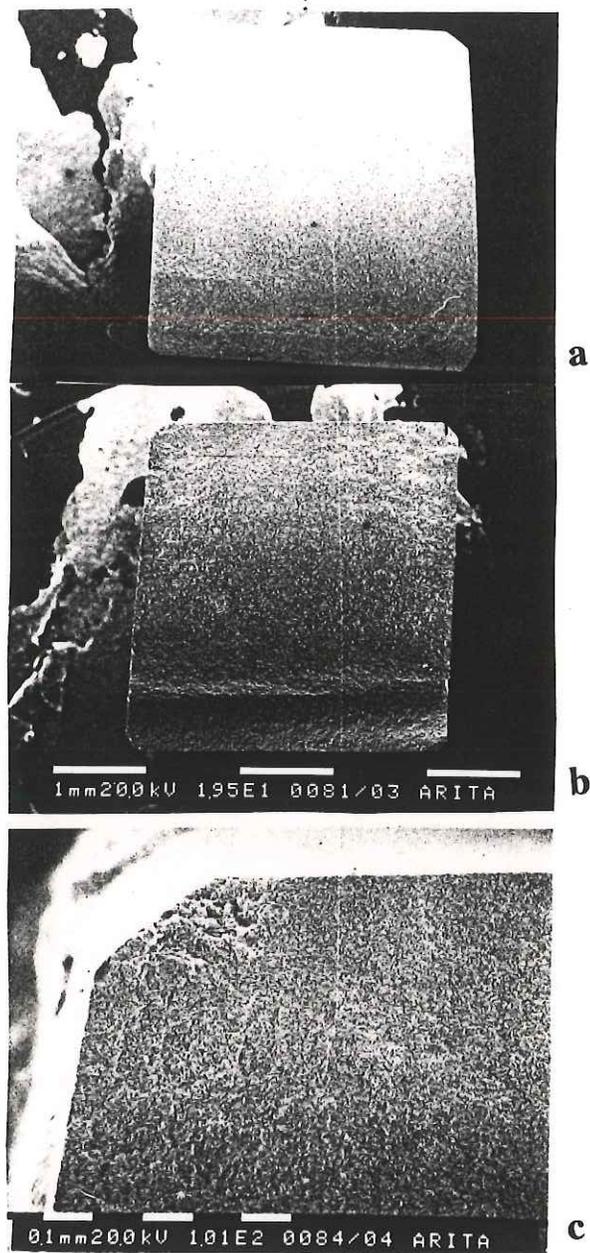


Figura 83. Ejemplos de superficies de fractura de muestras que se eliminaron por a) lados no paralelos, b) lados consecutivos no perpendiculares y c) defectos en las esquinas por el método de preparación.

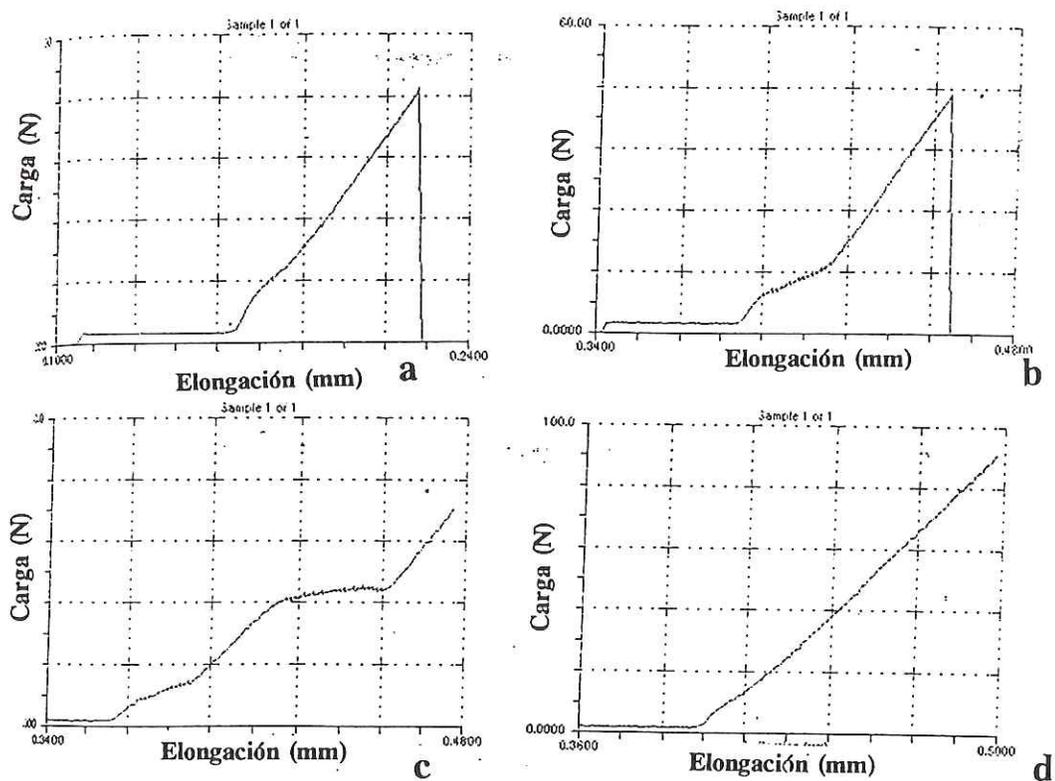


Figura 84. Gráficas de carga contra elongación de barras después de pruebas de flexión de cuatro puntos a) muestra 8 (densa), b), c) y d) diferentes casosa de sandwiches con centro poroso (muestra 4) y superficies densas (muestra 8).

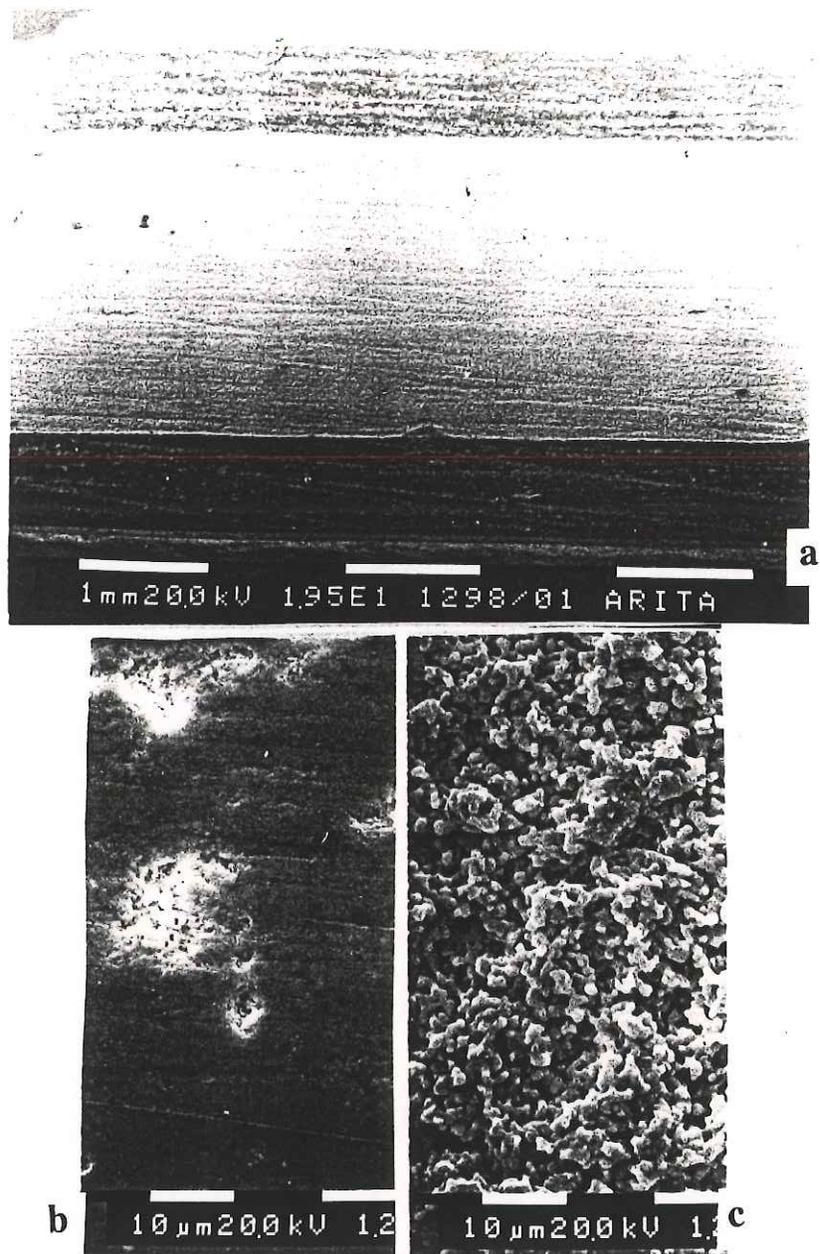


Figura 85. a) Vista lateral de uno de los sandwiches, después de pulidas sus superficies. Detalles de b) la parte densa y c) la parte porosa, mostrando los acabados hasta $5 \mu\text{m}$.

Se presentaron dos tipos de fractura al realizarse las pruebas de flexión. El primer tipo se comportó como si fuera una barra sólida de material denso, soportando cargas similares, como podemos ver al comparar las figuras 84 a) y b), que son prácticamente indistinguibles. Esto es notable, pues sólo tenemos alrededor del 36 % de material denso en los sandwiches. En algunos casos se observó delaminación en la cara densa en compresión, que aumentó la carga soportada hasta 91 N, como se ve en la figura 84 c), cuando el promedio fue de 70 N.

El segundo tipo de fractura fue en etapas. La fractura se inicia en la cara de tensión, se propaga al centro poroso, pero éste no falla en forma catastrófica, sino que soporta la carga aplicada hasta ese momento y propaga la fractura lentamente (probablemente ayudado por la alta porosidad). Al llegar a la otra cara densa, finalmente ocurre la fractura total, con o sin delaminación previa en la interfase. La figura 84 d) muestra la gráfica correspondiente, reflejo de este comportamiento. Las cargas soportadas son comparables a las del primer tipo. En la figura 86, se muestran ejemplos de los perfiles de los sandwiches después de realizada la prueba de flexión.

De estos resultados, se ve la aplicabilidad de diseñar materiales con gradiente de porosidad, ya que se pueden alcanzar las propiedades de un material denso con menos material, y por otra parte, se observa la utilidad del centro poroso que puede amortiguar cargas y evitar la propagación de fracturas.

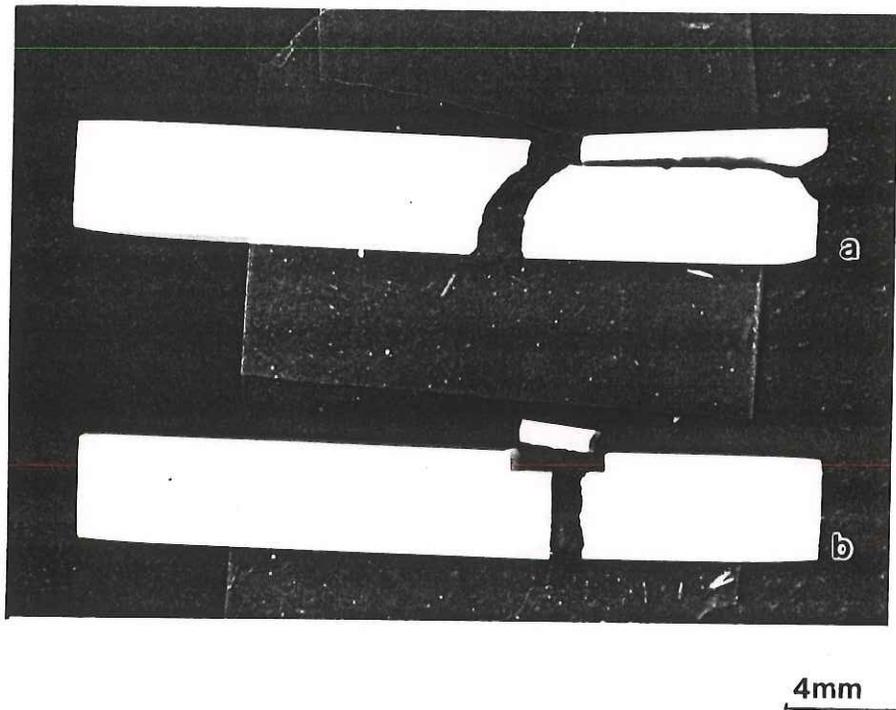


Figura 86. Perfiles de sandwiches después de probados en flexión en cuatro puntos, mostrando los dos tipos de comportamiento a) fractura simple y b) fractura en etapas.

IV.3.3 Pruebas biaxiales (*ball-on-ring*).

Aunque se lograron obtener algunos resultados con las pruebas de flexión en cuatro puntos, sobre todo para evaluar los "sandwiches", o materiales con centro poroso, de la sección anterior se ve la necesidad de buscar una técnica alternativa para probar la resistencia mecánica de estos materiales de manera más consistente y confiable, y sin perderse tanto material al preparar las muestras. Para lograr este objetivo, se pensó en aplicar una técnica de flexión, pero en este caso biaxial. La razón principal por la que se pensó en este método fue para evitar los efectos de borde que se tienen que cuidar al preparar barras para la prueba de cuatro puntos. En este caso, como el apoyo inferior es

un anillo, el material que está por afuera de éste (incluyendo los bordes), no afectarán en principio la resistencia del material, al no encontrarse bajo estados de carga.

En la figura 87 se representa esquemáticamente el sistema utilizado, elaborado en el taller del Depto. de Física Aplicada y Tecnología Avanzada del IFUNAM, y montado en la máquina Adamel-Lhomargy modelo DY.22 de pruebas mecánicas del mismo departamento. El anillo tiene un diámetro exterior de 1 cm., interior de 0.8 cm., y la esfera un diámetro de 0.1 cm. La velocidad de la columna fue de 0.5 mm/min. para todas las pruebas.

Las muestras ahora son discos, de 2.00-2.52 cm. de diámetro, con espesores entre 1.8 y 2.3 mm. Cabe señalar que estas dimensiones se consiguen directamente después de laminar y sinterizar las muestras, por lo que no hay pasos de corte en este caso; se espera que esto se traduzca en una reducción considerable en el daño producido por preparación y manipulación de las muestras. El trabajo de pulido se simplifica enormemente también, porque solo se necesita lograr acabados a 5 μm . de las superficies planas de los discos, sin importar el estado de los bordes. Se prepararon discos con las características citadas, de todas las muestras reportadas en este estudio, es decir, muestras 1-9, tomándose entre 3-10 muestras de cada porosidad, según la disponibilidad de material.

De acuerdo a la teoría estudiada para esta prueba, se espera que el máximo esfuerzo se registre justo al centro del disco y que éste sea el punto donde comience la falla del material. Después de fracturadas, las muestras fueron analizadas fractográficamente para corroborar ésto, y consistentemente se observó este fenómeno.

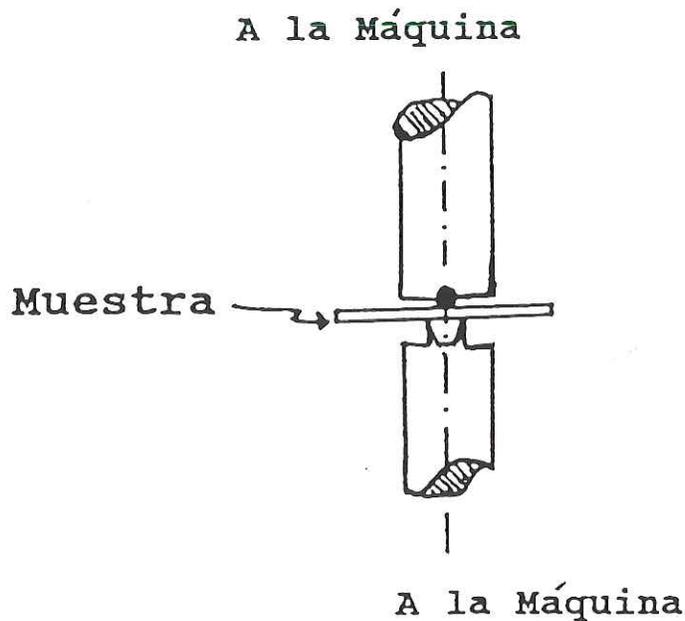


Figura 87. Representación esquemática del sistema utilizado para las pruebas de flexión biaxial, de esfera sobre anillo.

Algunas de las muestras fueron desechadas, por varias razones. Primero, se observaron en algunos casos muescas en los puntos de apoyo del anillo, que también son áreas de concentración de esfuerzos pero que no se pueden describir tan fácilmente. También en algunos casos, hubo un efecto de "desmoronamiento" alrededor de la esfera de apoyo y, por último, algunas muestras presentaron delaminación, que puede atribuirse a defectos del proceso mismo de preparación de las muestras. Todos estos casos, junto con una muestra aceptable típica, se ilustran en la figura 88.

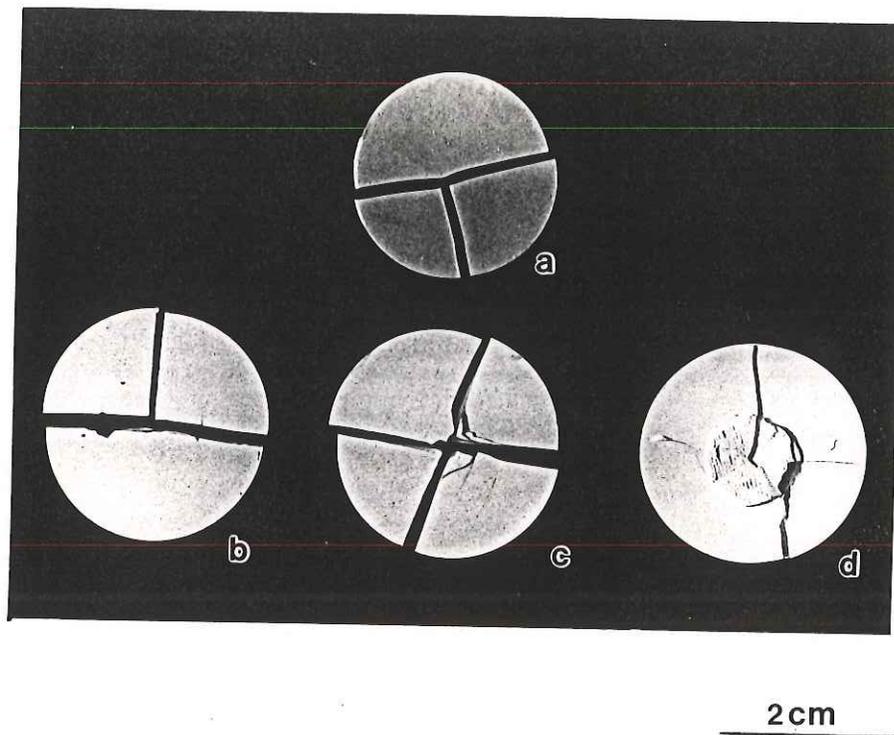


Figura 88. Ejemplos de discos utilizados en la prueba de flexión de esfera sobre anillo: a) caso típico, b) fractura en los puntos de apoyo, c) delaminación y d) desmoronamiento.

La tabla XII presenta en forma resumida los resultados de estos experimentos y la figura 89 a), muestra en forma gráfica los mismos resultados. Se observa una fuerte dependencia de la resistencia mecánica con la densidad del material, así como una gran diferencia en comportamiento entre muestras del lote 1 y el 2, que se puede apreciar más claramente en la figura 89 b), una gráfica del logaritmo de la resistencia máxima $\ln \sigma$ contra el logaritmo de la densidad relativa $\ln \rho$, para los dos lotes. La regresión lineal muestra buena correlación en ambos casos, 0.95 para el lote 1 y 0.98 para el lote 2, pero las pendientes son 1.9 y 6.2, respectivamente. Esto indica una dependencia mucho mayor de σ con ρ para muestras del lote 2.

Tabla XII. Resultados de los experimentos de flexión biaxial por esfera sobre anillo.

% vol precalci- nados	Lote	Radio de los discos (cm)	Razón de Poisson (ν)	Resistencia (MPa)	Variación (%)
0	1	1.17	0.2	4.0 ± 0.7	18.5
50	1	1.10	0.2	6.6 ± 0.6	9.1
100	1	1.09	0.27	15.9 ± 0.3	2.0
0	2	1.24	0.11	0.3 ± 0.1	33.0
25	2	1.19	0.14	0.9 ± 0.1	11.0
50	2	1.14	0.2	1.1 ± 0.1	12.0
75	2	1.18	0.24	3.7 ± 0.2	4.4
100	2	1.19	0.2	6.4 ± 0.3	5.3
0	Pre-trat.	1.25	0.2	2.5 ± 0.2	7.0

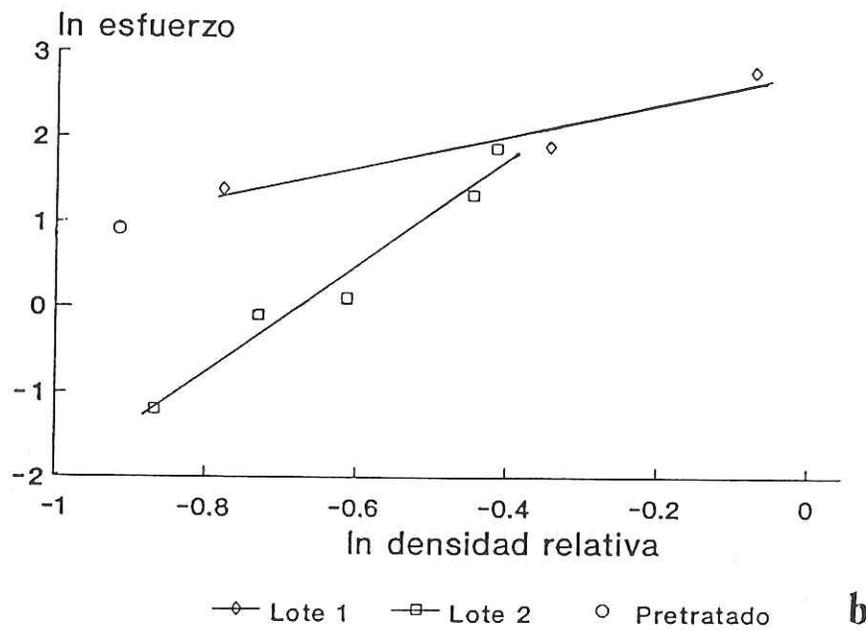
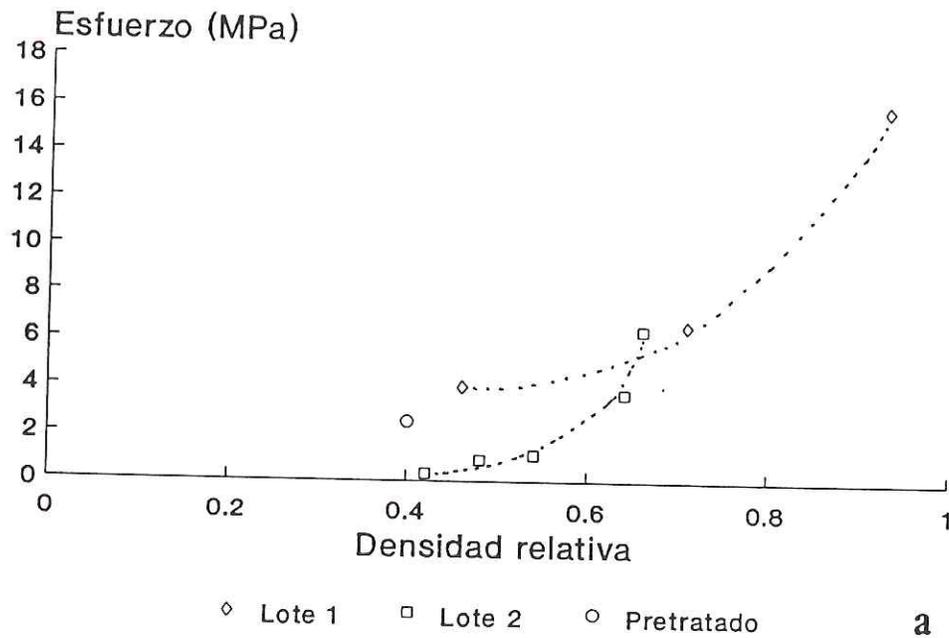


Figura 89. a) Gráfica de los resultados de resistencia contra densidad para pruebas de flexión de esfera sobre anillo y b) la misma gráfica en log-log, mostrando la dependencia de potencia en las muestras de los lotes 1 y 2.

V. ANALISIS Y DISCUSION.

V.1 Modelaje.

V.1.1 Estructura molecular.

Aunque ya se estudió la estructura molecular de la hidroxiapatita en la parte de la revisión teórica, existen algunos detalles sobre los resultados experimentales que requieren analizarse con más detalle. Al realizarse la caracterización de fases cristalinas por difracción de rayos X de polvos de las diferentes muestras, en todos los casos la única fase cristalina detectada fue en efecto hidroxiapatita. Sin embargo, se sabe que todas las formas apatíticas de fosfatos de calcio presentan los mismos picos de difracción (Van Raemdonck *et. al.*, 1984), por lo que en este punto queda sin precisar cuál fase está presente.

Incluso el fosfato tricálcico (TCP) puede tener forma apatítica a temperaturas relativamente bajas (Neuman y Neuman, 1958), por lo que no hay manera de distinguir cual es la fase presente a partir de este método. Al considerar que en los tratamientos térmicos aplicados a las muestras se alcanzó una temperatura de 1200 °C para todos los casos, podemos asegurar que ninguna contenía TCP, ya que esta fase es inestable por arriba de los 750 °C, convirtiéndose en la fase β -TCP, cuyo difractograma es diferente y, por lo tanto, distinguible.

De lo anterior, sabemos que nuestros materiales son entonces hidroxiapatitas, pero todavía queda la pregunta de si ésta es estequiométrica, si es deficiente en calcio o si presenta iones o impurezas en solución dentro de su estructura molecular.

La posibilidad de tener una HA deficiente en calcio queda descartada en nuestro caso, ya que de estudios realizados en esta fase, se ha encontrado que se produce en reacciones a baja temperatura (Brown y Fulmer, 1991), además de ser inestable por arriba de los 800 °C. Es por esto que normalmente las HA comerciales son deficientes en calcio, por fabricarse generalmente por métodos de precipitación (Bigi *et. al.*, 1980).

Por otra parte, no se espera la presencia de flúorapatitas o clorapatitas porque no existieron fuentes de contaminación con flúor o cloro durante los procesos de preparación y caracterización de las muestras.

Sin embargo, debido a que uno de los compuestos de la reacción precursora de la hidroxiapatita es carbonato de calcio, que produce como uno de sus productos de descomposición dióxido de carbono, hay que considerar con mayor cuidado la posible contaminación de la HA con este producto, que da como resultado HA carbonatada.

De los experimentos de FTIR reportados en la parte experimental, se obtienen picos correspondientes a carbonatos, como se mencionó, por lo que la idea de HA carbonatadas parece corroborarse. La manera en que se detectó si estos carbonatos están presentes sustituyendo posiciones en la molécula de HA, fue por medio de las mediciones de parámetros de red (tabla X). La expansión en el parámetro a de la HA porosa, se puede interpretar como una sustitución de grupos CO_3^{2-} en las posiciones OH^{1-} (ver figura 13). La HA densa (muestra 3), no presenta expansión de la red, indicando HA estequiométrica de acuerdo al estándar, pero picos extra siguen apareciendo en los espectros de FTIR.

Como se mostró, estos picos están relacionados con hidróxido de calcio, un producto secundario de la reacción debido al exceso de iones calcio, y la humedad del ambiente. Todas las muestras estudiadas presentan estos picos, y la presencia de hidróxido de calcio se corrobora definitivamente con los estudios con espectroscopía Raman, donde este compuesto domina los espectros, observándose picos aún más intensos que para la HA. Cabe mencionar que esta técnica no es adecuada para medir cuantitativamente la presencia de un compuesto, y que una mayor intensidad de los picos correspondientes a un compuesto, no demuestra necesariamente mayor cantidad de éste.

El efecto de aumento en la intensidad de picos por rugosidad en la superficie (surface enhanced Raman) no se considera como el mecanismo presente en nuestro caso, ya que de los estudios de SAXS se demostró que todas las superficies de las muestras son suaves en el rango de decenas de Å. También por medio de SAXS se determinó que las superficies específicas aumentan considerablemente con la porosidad del material, mientras que los picos en los espectros Raman fueron igualmente intensos en todos los casos. De todo esto, no se puede decir nada sobre la distribución del hidróxido de calcio, o sea, si hay mayor concentración en las superficies o no, y sólo podemos concluir que es altamente polarizable y por lo tanto, fácil de detectar por esta técnica.

De las mediciones semicuantitativas de las razones Ca/P por EDS en superficies de muestras de los lotes 1 y 2, se encontró que todas presentan razones mayores a la estequiométrica (1.67 para HA), efecto más notorio en las muestras provenientes del lote 2, que también se aprecia de manera cualitativa en los espectros FTIR, para los que los picos extra son más pronunciados en dichas muestras. Sin embargo,

para ninguna muestra se pudo detectar esta fase por difracción de rayos X, ni en forma cristalina ni como picos difusos de compuestos amorfos. Esto indica que la cantidad de hidróxido de calcio presente en las muestras está por debajo del límite de detectabilidad de la técnica, que es de aproximadamente 3 % en volumen.

De todo lo anterior, podemos concluir que todas las muestras presentaron HA como la fase principal, con impurezas de hidróxido de calcio en cantidades menores a 3 % en volumen, siendo mayores para muestras del lote 2, debido al exceso de iones calcio. La muestra porosa (muestra 1) contiene una sustitución de grupos carbonato en las posiciones OH⁻ de la molécula de HA, en una proporción de 0.1 % en peso, lo cual produce una expansión del parámetro de red a de 0.0026 Å. La muestra densa (muestra 3) no presenta expansión alguna.

V.1.2 Cerámicas porosas.

Para poder modelar la estructura celular de nuestros materiales, se tomó a la muestra porosa (muestra 1). En la figura 90, observamos dos micrografías de SEM de esta cerámica, en cortes en dos direcciones diferentes. Una es perpendicular a la dirección de procesado (es decir, el plano de la cinta) y la otra es paralela a ésta (o sea, paralela al plano de la cinta). De ambas fotografías, vemos alta conectividad de poros, por lo que la cerámica se identifica como una espuma de celda abierta. Comparando ambos cortes, parecería que la dirección paralela al plano de la cinta (figura 90 b) presenta celdas planas, mientras que el otro corte no, sugiriendo una orientación preferencial de granos.

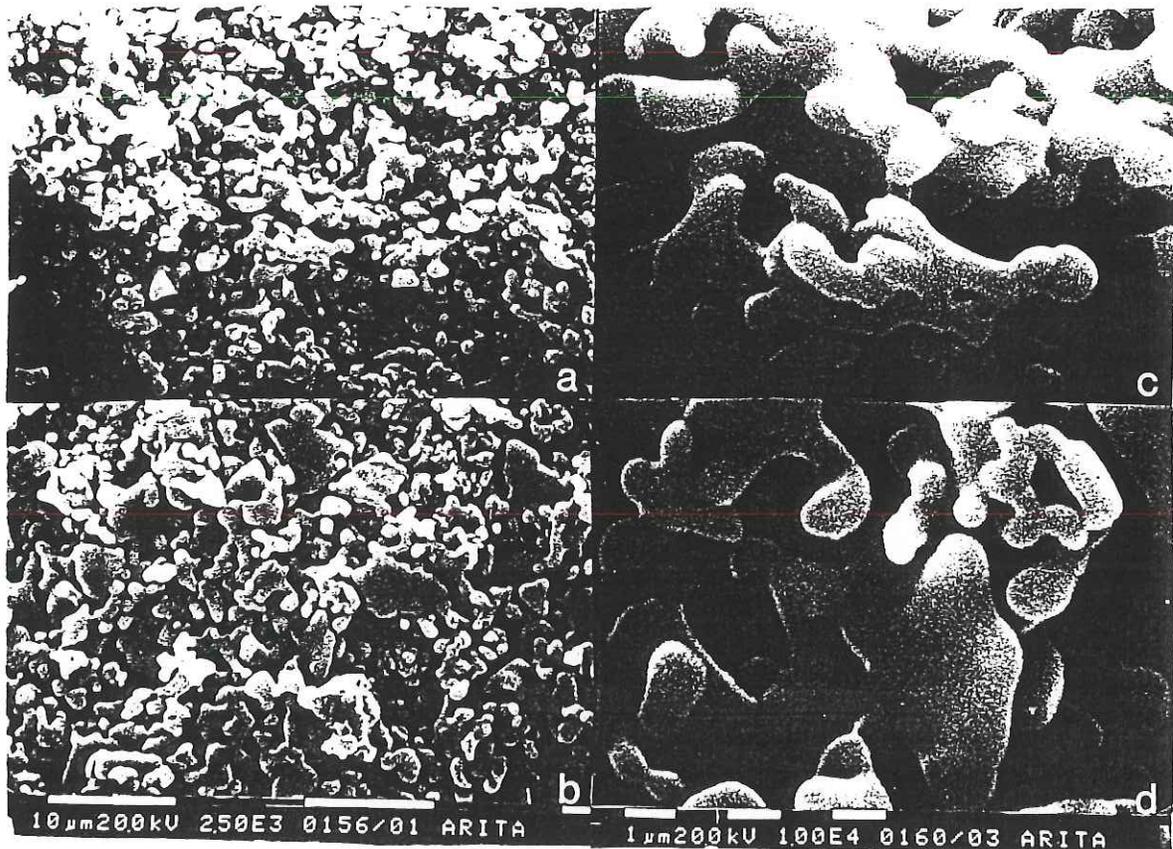


Figura 90. Fotografías de SEM de la muestra porosa (1) en dos cortes diferentes a) perpendicular al plano de la cinta y b) paralelo al plano de la cinta. c) y d): fotografías equivalentes a las anteriores, a mayor amplificación, mostrando el detalle de la forma y tamaño de grano y el espesor de las caras de la celda.

Al analizar las mediciones de módulo elástico, no se observan diferencias entre las tres direcciones consideradas (dos perpendiculares al plano de la cinta, y una paralela). El módulo de Young (E) de un policristal se interpreta como un valor promedio de los diferentes valores para cada grano del policristal, por lo que una orientación

preferencial indicaría una anisotropía en E, a menos que éste sea el mismo para cualquier dirección cristalina. Por lo tanto, no se puede concluir que exista una orientación preferencial de granos, pero la morfología de los granos sí resulta ser asimétrica. Otra característica importante que se puede observar más detalladamente en las figuras 90 c) y d), es que las paredes de las celdas son relativamente gruesas, si se comparan con el tamaño de las mismas. Al calcular el factor ϕ (razón entre el volumen de material en las caras y en los bordes de una celda), para este caso tenemos un valor promedio de $\phi = 4.48$.

No podemos realmente asignar una geometría específica a nuestro material, porque al observar en la misma figura 90, nos damos cuenta de que además de la porosidad debida a cada celda individual, existen poros de mayor tamaño, de varias micras de diámetro. Hay que recordar que las partículas de carbonato de calcio están en este rango de tamaño, y que al descomponerse, dejarán tras de sí un hueco conforme el calcio se difunde en los granos de fosfato dicálcico para formar la HA. El CO_2 se pierde en forma de gas, pero con la presión creada durante este proceso se previene el sinterizado de las partículas sólidas, por lo que se densifica el material conservando el volumen existente tanto por la presencia de las partículas de carbonato de calcio, como por los huecos entre partículas de fosfato dicálcico. Este mecanismo explica por qué no hay cambios de volumen en la muestra porosa a $900\text{ }^\circ\text{C}$, a pesar de la pérdida de peso por la descomposición del carbonato de calcio.

De la discusión anterior, para poder modelar la estructura de esta muestra, se tiene que considerar entonces no solo el tamaño de partícula del fosfato de calcio

dibásico, sino la distribución de éste. En la figura 51 a), se observa una distribución bimodal, con tamaños de 0.5 y 2 micras. De la figura 50 b), la imagen de SEM nos muestra partículas prismáticas, correspondiendo a los tamaños obtenidos del análisis de tamaño. En la figura 90 se aprecia el detalle de tamaño de grano, concordando con las suposiciones hechas.

Si se piensa en la construcción geométrica de la espuma, un modelo simplificado sería tomar prismas de tamaños 0.5 y 2 micras, y apilarlos aleatoriamente para formar una estructura tridimensional. De este proceso, debido a la orientación aleatoria y a las diferencias en tamaños, el empaquetamiento no será perfecto, sino que existirán huecos entre partículas, y éstas tendrán puntos, bordes y caras de contacto también aleatorias. Estos huecos deben tener dimensiones en el rango de las dimensiones de las partículas, creándose una estructura celular de pared gruesa, con celdas prismáticas orientadas aleatoriamente, y con una distribución de tamaño no uniforme. Además, poros de mayor tamaño se esperan como consecuencia de la descomposición de las partículas de carbonato de calcio, que de acuerdo a la caracterización, tienen tamaño de partícula en el orden de $10 \mu\text{m}$.

De la gráfica experimental mostrada en la figura 78, se dedujo una relación cúbica entre el módulo de Young relativo y la densidad relativa, en todas las direcciones. Por esto, se puede pensar que el modelo propuesto describe al sistema adecuadamente, ya que, por una parte, no existe orientación preferencial de las propiedades elásticas y, por otra parte, tomando en cuenta el modelo de Gibson y Ashby para celdas con pared gruesa, discutido en la sección III.3.2, se predice una relación cúbica para cualquier tipo de celda,

para cualquier geometría, cuando el factor ϕ es cercano o mayor a 5. El rango de validez se extiende a cualquier densidad relativa por arriba de 0.3. Las muestras preparadas en este trabajo se encuentran por arriba de este valor y, por lo tanto, podemos utilizar este modelo.

De los experimentos de SAXS no se detectó rugosidad, como se mencionó anteriormente, pero algunos estudios en hueso han determinado dimensiones fractales, algunas veces relacionadas con alguna enfermedad, como osteoporosis (Schmidt *et. al.*, 1989) o bien, con mediciones hechas en direcciones particulares (Fratzl *et. al.*, 1991). En particular en este último estudio, se encontró que huesos sometidos a esfuerzos en direcciones preferenciales, como los huesos largos, presentan porosidades a determinados valores y para ciertas porosidades, mientras que otros huesos, como el craneal, no presentan este comportamiento.

De acuerdo a lo anterior, los materiales desarrollados en este trabajo se asemejarían más a la estructura de hueso plano, pero resulta interesante hacer notar que, en principio, si se deseara o necesitara, se podría introducir porosidad semejante a la de hueso largo por medio de aditivos en la formulación de las cintas, e incluso diseñar direcciones preferenciales, tomando en consideración que la técnica permite identificar claramente la dirección en que se mueve el sistema de navajas.

V.1.3 Modelo del "sandwich".

Un material laminar en forma de "sandwich" está constituido por dos superficies o capas externas delgadas separadas por otro material. El material de las superficies es denso y con alta resistencia mecánica, mientras que el material utilizado en el centro es ligero y generalmente de baja densidad, como se ilustra esquemáticamente en la siguiente figura:

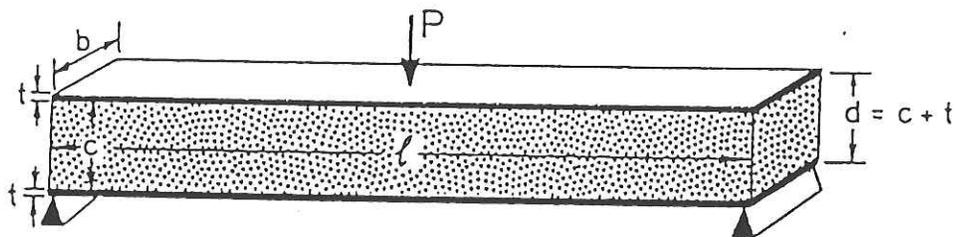


Figura 91. Diagrama de un sandwich rectangular.

En el presente estudio se prepararon y caracterizaron sandwiches con centro poroso (muestra 4) y superficies densas (muestra 8). Después de pulidas las muestras, las proporciones finales aproximadas de cada material fueron de 60 y 40 % en volumen, respectivamente. A continuación se explican los principios fundamentales de este modelo, aplicándolos a nuestro sistema y comparándolos con las características deseables para empatar las propiedades del hueso.

En sus primeras etapas, la principal motivación de utilizar el diseño de sandwiches fue la optimización de las propiedades mecánicas del material en términos del peso total de la pieza (Allen, 1969 y Demsetz y Gibson, 1987), por ejemplo para aplicaciones en aeronáutica o sistemas de flotación. En años recientes, se ha tratado también de hallar un compromiso en cuanto a las propiedades mecánicas del material central, donde por ejemplo, las caras externas presenten alta resistencia mecánica y el centro alta tenacidad, previniendo la propagación de fracturas una vez iniciadas en una de las caras (Russo *et. al.*, 1992). En nuestro caso, el objetivo está basado en obtener un medio adecuado para producir adhesión de tejido alrededor del implante, por medio de una mayor superficie libre con el centro poroso, pero al mismo tiempo tener propiedades mecánicas similares a las del hueso, con ayuda de las superficies densas, que impartirán mayor resistencia a la pieza.

En la naturaleza se presentan muchos ejemplos de materiales con diseño laminar en forma de sandwich, como por ejemplo las hojas de la mayoría de las plantas y, por supuesto, los huesos (ver figura 2). En estos casos, el centro y las caras externas están constituidos por el mismo material, pero la densidad del centro es mucho menor

comparada con la densidad de las caras externas. Nuestras muestras se prepararon copiando esta estructura (ver figura 85).

El comportamiento mecánico de los sandwiches depende tanto de las propiedades mecánicas de los materiales que lo forman (centro y caras externas), como de la geometría misma. Por lo tanto, para el diseño de estos materiales, es necesario un análisis de las propiedades que se requieren (resistencia mecánica en flexión, módulo elástico) y con esto en mente, escoger las características que se pueden controlar en la fabricación del sandwich (espesor de cada capa, densidad de los materiales, tipo de materiales utilizados). En muchos casos, los materiales a los que se tiene acceso son limitados y los parámetros que se pueden cambiar son simplemente los espesores de las capas y, en algunos casos, la densidad del material central. Existen varios estudios de optimización de peso de la pieza para una resistencia mecánica fija en términos de espesores de cada capa y densidad del material central (por ejemplo Triantafillou y Gibson, 1987). En términos generales, el mejor compromiso entre peso y propiedades mecánicas es utilizar 60 % en volumen de material poroso en el centro. Por esta razón se escogió esta proporción para nuestras muestras.

En el diseño de sandwiches, es necesario tomar en cuenta todos los modos de ruptura posibles y, sobre todo, identificar el modo dominante (caraterizado por ocurrir con cargas menores que en los otros modos) para predecir y prevenir la falla de la pieza en operación. En particular, el material central en un sandwich juega un papel primordial en la resistencia y comportamiento mecánicos. Este material tiene que poseer suficiente rigidez en la dirección perpendicular a las caras externas para conservar la separación

entre ellas y evitar la formación de irregularidades o "arrugas". Por otra parte, la rigidez en la dirección paralela a las caras externas también es vital, de tal manera que las caras externas no se deslicen una con respecto a la otra de manera independiente, comportándose como dos láminas separadas y perdiéndose el efecto del sandwich.

Ha habido algunos intentos de modelar y predecir el comportamiento mecánico de los sandwiches en términos de la densidad del material central relativa a la densidad del material de las caras externas (Gibson y Ashby, 1988). De acuerdo con Gibson y Ashby, existen al menos cinco modos en los que un sandwich puede romperse. Como se muestra en la figura 92, puede haber:

- a) Fallas en la cara externa en tensión.
- b) Formación de irregularidades en la capa externa en compresión ("arrugas").
- c) Fractura en la capa central, que se presenta generalmente a raíz de esfuerzos laterales, pero que pueden ser causadas también por compresión o tensión.
- d) Fallas en la interfase cara-centro.
- e) Indentación de las caras y el centro en los puntos de aplicación de las cargas.

Para cada caso, se presentan fórmulas para la máxima carga que se espera que el sandwich habrá de soportar en servicio, enlistadas en la tabla XIII. En caso de que la fractura se produzca en los puntos de contacto, se debe de desechar la prueba porque no se puede determinar la causa exacta de la fractura, que generalmente se asocia a problemas de soporte o fricción con el portamuestras. En términos generales, la distribución de esfuerzos en un sandwich al ser probado en flexión, está representada en

la figura 93. Se puede ver que la mayor parte de los esfuerzos normales son soportados por las capas externas, mientras que el esfuerzo en deslizamiento tiene que ser soportado por el centro. Por esto, se escogen materiales de alta resistencia mecánica para las caras externas y materiales porosos como relleno.

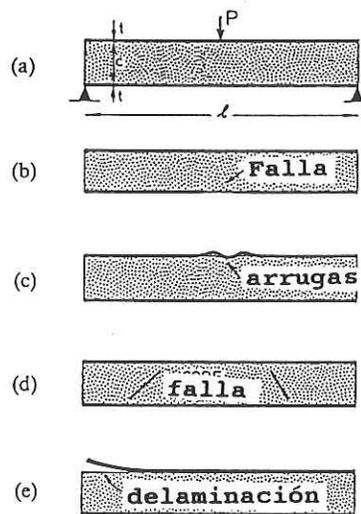


Figura 92.

Modos de falla de a) un sandwich rectangular sometido a flexión: b) falla en una cara, c) arrugas, d) falla en el centro y e) delaminación en la interfase.

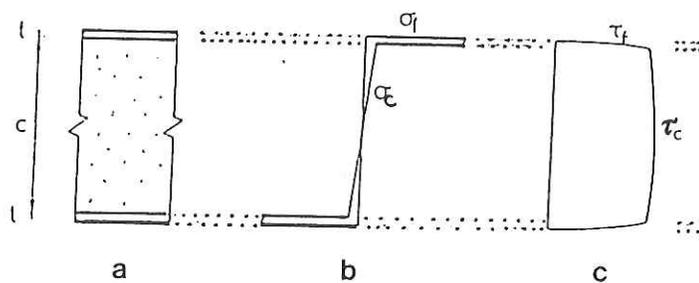


Figura 93. Distribuciones de esfuerzo en un sandwich. a) Vista lateral del sandwich, b) distribución normal y c) distribución en deslizamiento.

En los resultados experimentales obtenidos de pruebas de flexión en cuatro puntos con los sandwiches preparados con muestra 4 y 8 (porosa y densa, respectivamente), observamos en todas las muestras fallas de tipo a (en la cara en tensión). Si consideramos la fórmula correspondiente para la carga máxima, con las dimensiones y resistencia de nuestro sistema, tenemos que:

$$P_{\max} = A_1 \frac{(3.5\text{mm})(2.8\text{mm})(17.2\text{MPa})}{25\text{mm}} = A_1 6.74\text{N}$$

No podemos hacer ninguna comparación cuantitativa porque sólo se probaron tres muestras, pero las cargas soportadas por los sandwiches son similares a las que soportaría un bloque del mismo tamaño de material denso (ver figura 84), y su valor promedio es de 62 N, que nos daría un valor para A_1 de aproximadamente 10.

También se observa delaminación (modo d), pero generalmente ocurre en la interfase en compresión, una vez que la fractura ya se ha propagado catastróficamente.

En términos de diseño, lo que buscamos es obtener propiedades similares a las de hueso. Es complicado hacer un análisis en términos de esfuerzos máximos, ya que éstos dependen de factores específicos de preparación de las muestras y métodos de evaluación, pero se puede hacer un análisis tomando en cuenta el módulo elástico. En términos generales, éste se calcula como un valor promediado y cualquier composite fabricado a partir de dos materiales tendrá un módulo elástico promedio dado por:

$$E_s = (1-\alpha) E_d + \alpha E_p$$

donde E_d y E_p son los módulos de Young del material denso y del poroso, respectivamente, y α es la fracción en volumen de material poroso en el sandwich. Con esta fórmula, podemos graficar el módulo de Young del sandwich en términos de diferentes parámetros y variables, en diferentes combinaciones según la aplicación que se esté buscando, o la disponibilidad de variar las condiciones dadas.

Si tomamos en cuenta la dependencia del módulo de Young en la densidad relativa del material, de acuerdo a los resultados experimentales y el modelaje hecho en la sección anterior, tenemos que E varía en forma cúbica con ρ_{rel} , donde la constante de proporcionalidad es E_{HA} (120 GPa). Sustituyendo esta relación para E_d y E_p en la ecuación

anterior, tenemos:

$$E_s = (1-\alpha) E_{HA}\rho_{reld}^3 + \alpha E_{HA}\rho_{relp}^3$$

De esta ecuación, podemos tomar diferentes variables y parámetros, es decir, las densidades de los materiales poroso y denso,, la fracción de volumen α y/o el módulo elástico del material del que está hecha la muestra. En términos de diseño, lo primero que nos interesa saber es si con los materiales que tenemos a nuestra disposición, podemos ser capaces de obtener valores típicos de E para hueso, que pueden variar desde el límite inferior de 1 GPa para hueso poroso, hasta el superior para hueso denso, que es de alrededor de 17 GPa (Wainwright *et. al.*, 1976). Si tomamos como posibles materiales para las superficies exteriores a las cintas densas provenientes de los lotes 1 y 2 (muestras 3 y 8, respectivamente) y como materiales para el centro de la muestra a las cintas restantes de cada lote, podemos expresar a E_s en función de la fracción de volumen del centro α , tomando como parámetros a las densidades relativas, obteniendo la expresión:

$$E_s = E_{HA}(\rho_{relp}^3 - \rho_{reld}^3)\alpha + E_{HA}\rho_{reld}^3$$

Como la densidad de la cinta densa es mayor a la de las cintas porosas, la pendiente de esta relación lineal es negativa. En la figura 94, se muestran las gráficas correspondientes. El rango de interés para hueso se encuentra ampliamente cubierto, en particular para el lote 2, se marca con una cruz la combinación caracterizada y se observa un módulo E cercano a 20 GPa.

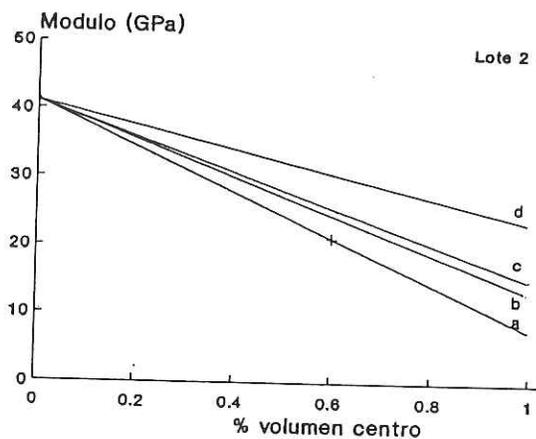
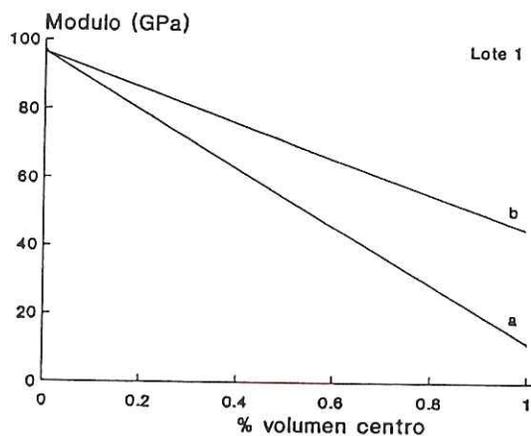


Figura 94. Gráficas del módulo de elasticidad E contra la fracción de volumen de material poroso en el centro del sandwich para superficies de material denso del lote 1: curva a, muestra porosa 1 y curva b, muestra semiporosa 2; y del lote 2: curva a, muestra 4, curva b, muestra 5, curva c, muestra 6 y curva d, muestra 7. + representa la configuración utilizada en este trabajo.

Para analizar en más detalle el rango de interés, ahora podemos escoger la densidad del centro como variable y expresarla en términos de la fracción de volumen α , manteniendo a E_s y ρ_{reld} como parámetros. De acuerdo a lo anterior, tenemos:

$$\rho_{relp} = \left(\frac{\frac{E_s}{E_{HA}} - (1-\alpha) \rho_{reld}^3}{\alpha} \right)^{1/3}$$

Otra vez tomando los posibles valores de la densidad relativa del material denso, en la figura 95 se muestran gráficas de ρ_{relp} vs α , para diferentes valores de E_s . El valor $E_s = 7.4$ GPa se obtiene de considerar un sandwich constituido por 60 % en volumen de hueso poroso en la parte central y el restante 40 % de hueso denso distribuido en las dos caras exteriores. Las líneas punteadas horizontales representan las posibilidades que se tienen con los materiales preparados en el presente trabajo; las intersecciones con las gráficas de E_s constante nos dan entonces los porcentajes en volumen que debemos tomar para obtener dicho valor del módulo elástico. Cabe señalar sin embargo que, en principio, podemos cubrir toda el área entre la horizontal de la densidad máxima y la mínima (área sombreada), por lo que las posibilidades de diseño son interminables.

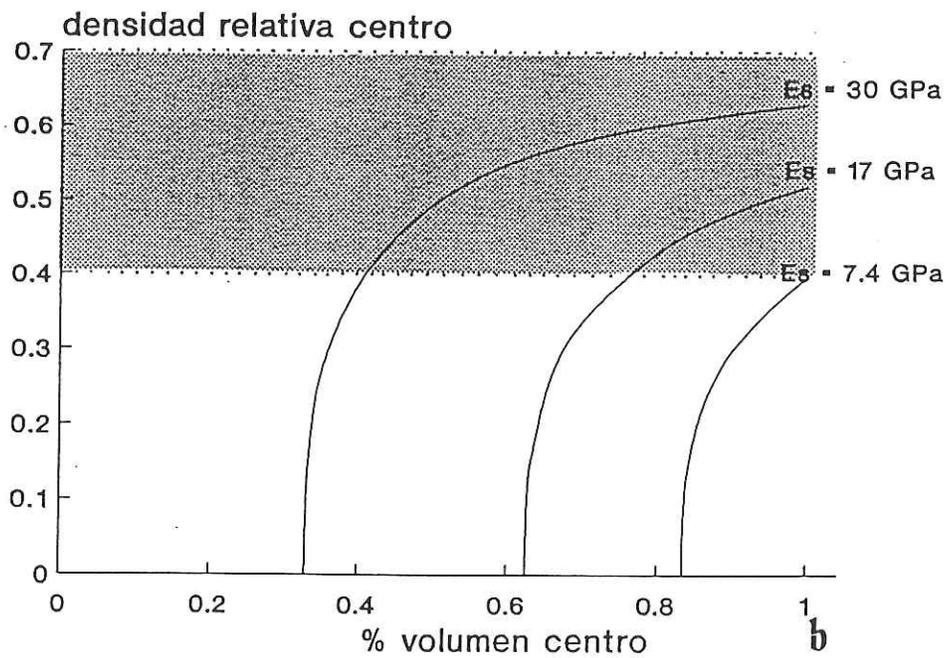
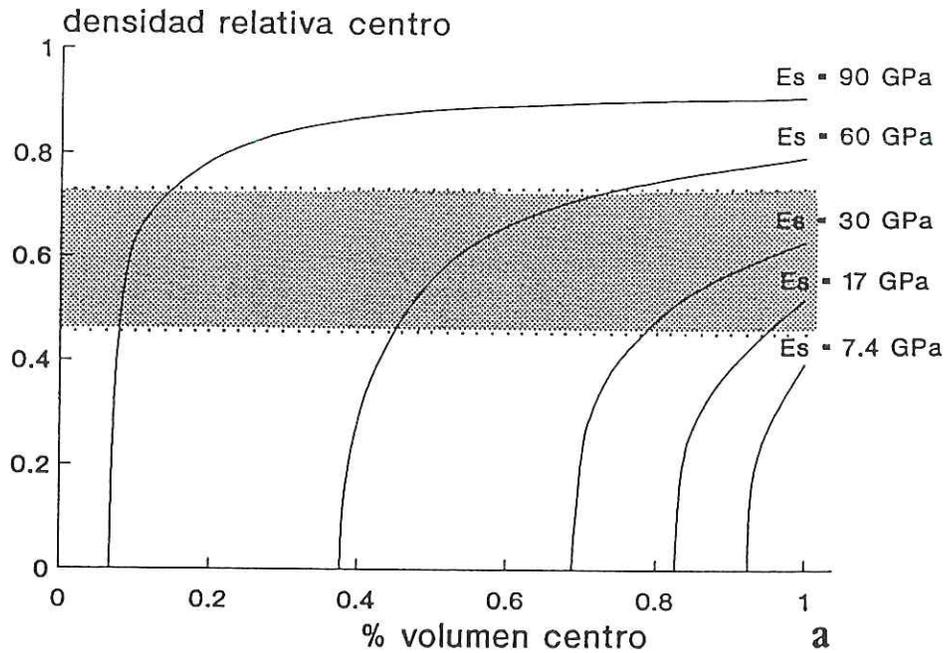


Figura 95. Gráficas de la densidad relativa del centro poroso en términos de la fracción de volumen de este material, para diferentes valores de E . a) lote 1 y b) lote 2. Las líneas horizontales punteadas representan los límites de porosidad que se pueden obtener, y el área sombreada incluye todas las posibilidades que la técnica permite.

Tabla XIII. Cargas máximas esperadas para los diferentes modos de fractura de un sandwich rectangular.

Modo	Carga Máxima
a	$A_1bc(t/l)\sigma_{yd}$
b	$0.57A_1bc(t/l)E_d^{1/3}E_m^{2/3}(\rho_{relp})^{4/3}$
c	$A_2bc\sigma_{ym}(\rho_{relp})^{3/2}$ (esfuerzos laterales)
c	$A_3bc\sigma_{ym}(\rho_{relp})^{3/2}(l^*/a)^{1/2}$ (esfuerzos normales)
d	$A_4bc(t/l)(G_pE_d/t)^{1/2}$

Nota: las A's son constantes, b, c, t y l están dados por las dimensiones del sandwich (ver figura 92). Los subíndices d, p y m se refieren al material denso de las superficies, al material poroso del centro y al material del que está hecha la muestra, respectivamente. l* es la dimensión de la celda en el centro poroso, a es el tamaño del defecto que crea la falla.

V.2 Discusión.

V.2.1 Reacción.

La reacción básica propuesta y desarrollada en este trabajo es:



Esta reacción no había sido utilizada antes. Existen algunos estudios de obtención de HA por reacción en estado sólido (Elliot y Young, 1967), pero no han sido explorados suficientemente, ya que la tendencia de investigación ha estado orientada a producir HA a temperaturas fisiológicas (*e.g.*, Koutsoukos *et. al.*, 1980). Sin embargo, lo que se ha encontrado es que las HA de baja temperatura no son estequiométricas, sino que son deficientes en calcio (Fulmer *et. al.*, 1992), las cuales tienen alta solubilidad una vez introducidas en soluciones o medios biológicos (Klein *et. al.*, 1984)). Por estas razones, otros grupos han intentado regresar al trabajo de altas temperaturas, cuando se requiere mayor estabilidad de piezas e implantes en el cuerpo (Hench, 1991).

De los estudios de difracción de rayos X, se obtiene HA para todas las muestras y en la sección de estructura molecular se ha discutido la posibilidad de tener HA carbonatadas con residuos de la reacción, ajenos a la molécula de HA. Esto es posible porque sabemos que el límite de detección de la mayoría de los difractómetros de rayos X está en el orden de 5 % en volumen por lo que, aunque los difractogramas no presentan demasiado "ruido" de fondo, todavía tenemos la incertidumbre de ese porcentaje.

En los espectros de FTIR se observan picos extra, que pueden deberse a productos secundarios de la reacción, principalmente óxido de calcio (CaO), que se combina con la humedad del ambiente para crear su respectivo hidróxido (Ca(OH)_2) y/o a la carbonatación de la HA por el dióxido de carbono (CO_2) liberado durante la reacción. Debido a que los picos de ambos compuestos se encuentran cercanos, se utilizó la espectroscopía Raman, en la que el hidróxido de calcio presenta una respuesta intensa (figura 69). Con este método se comprobó definitivamente la presencia de hidróxido de calcio en todas las muestras estudiadas.

En este caso, no se pueden hacer estudios semi-cuantitativos, porque como se explicó anteriormente, el mecanismo de excitación es diferente y los tamaños relativos de picos no están de ninguna manera relacionados con las cantidades relativas de los diferentes compuestos. La intensidad de la señal proveniente del Ca(OH)_2 en espectroscopía Raman se atribuye exclusivamente a su alta polarizabilidad y no a efectos de superficie (*surface enhanced Raman spectroscopy*, SERS), ya que con los resultados de SAXS se comprobó que las muestras no poseen rugosidad a baja escala (decenas de Å), requisito necesario para presentar dicho efecto.

Para obtener resultados semi-cuantitativos que se puedan comparar, se tomaron espectros FTIR de Ca(OH)_2 como referencia y de todas las muestras con razones fijas de muestra contra bromuro de potasio. Se obtiene un pico cercano a los $1\,500\text{ cm}^{-1}$ en la referencia, que presenta una forma diferente en las muestras cerámicas, como se observa en la figura 96.

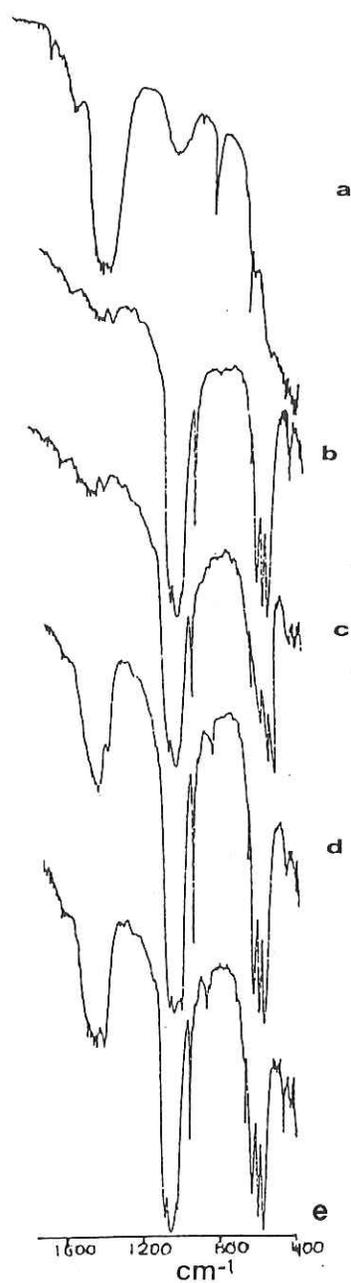


Figura 96. Espectros FTIR con razón fija de muestra y KBr para a) la referencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y las muestras b) 1, c) 3, d) 4 y e) 8, mostrando las diferencias en la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y en el contenido de grupos carbonato.

Este pico en las muestras podría corresponder a los picos del grupo carbonato en las posiciones 1410, 1465 y 1475 cm^{-1} . En el caso de la muestra porosa, esto corrobora los resultados de las mediciones de parámetro de red, en el que una expansión del parámetro a se relaciona con sustituciones de grupos carbonato en las posiciones OH de la red, correspondientes en este caso a 0.1 %. Aunque en la muestra densa no se detectó expansión de dicho parámetro, sí se observaron los picos extra. Debemos recordar que FTIR es una técnica muy poderosa, y que los límites de detectabilidad pueden ser hasta de 10 ppm, mientras que la técnica de medición de parámetros de red tiene una precisión de 3 órdenes de magnitud por arriba de esta cantidad. Por esta razón, los resultados de una y otra técnica no son contradictorios, sino complementarios, porque podemos decir que la muestra densa está carbonatada, pero en una proporción por debajo del 0.1 % en peso.

Se encontró además que este método de obtención de HA es bastante flexible, porque a pesar de alterar considerablemente la estequiometría de la reacción cuando se utilizaron polvos del lote 2 (hidratados), se obtuvo de cualquier forma HA como producto final. Esto se puede entender del diagrama de fases de altas temperaturas para este sistema, ilustrado en la figura 9 b). De acuerdo a este diagrama, mientras se tenga suficiente humedad en el ambiente (generalmente basta trabajar en aire), para altas temperaturas (hasta 1500 °C) la fase estable es la HA y aún alterando la razón Ca/P (cualquier valor entre 1.5 y 2), que es de 1.67 para HA, se sigue esperando HA (combinada con TCP o CaO, respectivamente). Al comparar los espectros de muestras provenientes de los lotes 1 y 2, observamos que los picos extra correspondientes a

Ca(OH)_2 son sistemáticamente más grandes para las muestras del lote 2, indicando mayores cantidades de calcio (ver figura 96). Este resultado es consistente con los estudios de estequiometría ya que, como se discutió, esperamos que la razón Ca/P sea mayor de 1.67 para este lote, por la hidratación inicial de los polvos de DCP.

De toda la discusión anterior, podemos caracterizar a los productos de la reacción estudiada como: hidroxiapatita, con un 0.1 % de carbonatación en el caso de la muestra porosa 1 y cantidades menores para el caso de la muestra densa 3; presencia de hidróxido de calcio en todas las muestras, aunque en cantidades mayores para las muestras del lote 2.

La porosidad de las muestras después de sinterizadas tuvo una dependencia lineal con la cantidad de polvos precalcificados, por lo que se demostró que la utilización de CaCO_3 fue adecuada para controlar dicha propiedad. Las densidades relativas comprenden desde 0.4 hasta 0.93. De los resultados de SAXS, podemos decir a nivel cualitativo, que las diferencias entre las superficies específicas de los materiales porosos y densos es considerable, de acuerdo a las intensidades obtenidas en dichos experimentos.

En conclusión, esta reacción resultó en términos generales una ruta apropiada para controlar tanto la composición de los productos como la porosidad de la estructura, ofreciendo un amplio rango para el diseño de materiales con o sin gradiente de porosidad.

V.2.2 Procesamiento.

El método de *tape casting* fue aplicado exitosamente a este sistema, lográndose además un punto de suma importancia: las cintas presentaron mayor homogeneidad que las pastillas preparadas a partir de polvos en los estudios preliminares. Con esto se demostró que utilizar un método coloidal en el que los polvos son dispersados y suspendidos en un medio líquido, definitivamente ayudó a obtener mejores resultados en cuanto a uniformidad. Este resultado se observó tanto en capas sencillas como en laminados con y sin gradiente de porosidad.

Los espesores obtenidos por este método están en el orden de cientos de micras, que tiene relevancia en relación con el tejido óseo, porque las capas que se forman en ellos (osteones) se encuentran en el mismo orden de magnitud. El tamaño de poro fue de unas cuantas micras, como se observó en fotografías de diferentes cortes por SEM. Esta escala es adecuada si se desea, por un lado, aumentar la superficie de contacto del implante con el material y, por otro, promover la adherencia del tejido vivo por enlace mecánico.

En términos de procesamiento, se abre además la posibilidad de estudiar la influencia del tamaño de partícula del agente espumante, porque se encontraron poros más grandes, del orden de 10 micras, que podrían corresponder a huecos dejados por la descomposición del carbonato de calcio y la subsecuente difusión del calcio a las partículas de fosfato dicálcico.

Un aspecto muy interesante de los estudios de cambio de volumen con el tratamiento térmico, fue descubrir el efecto que tiene sobre la porosidad y resistencia

mecánica de las muestras el utilizar polvos hidratados (lote 2), ya que la pérdida de peso debida al agua que se elimina, promueve mayor porosidad que en las muestras del lote 1. También se encontró que la transición de CaHPO_4 a fosfato dicálcico alrededor de los 450°C , produce reducción de volumen no sólo por la pérdida de masa, sino que a esas temperaturas relativamente bajas, se colapsa la estructura, produciendo una reducción drástica de volumen, creándose esfuerzos en interfases con cintas de otras densidades.

El paso intermedio de prequemar estos polvos a 450°C para hacer la transformación de DCP a fosfato dicálcico antes de procesar las cintas, ayudó en gran medida a resolver este problema. Se propone para estudios futuros desarrollar cintas utilizando directamente polvos comerciales de DCP, para lo que se tendría que caracterizar su tamaño de partícula, sinterabilidad y reactividad.

Considerando todos estos aspectos, el uso de estos polvos como precursores de HA resulta adecuado y nos permite controlar las propiedades finales de los materiales en piezas con espesores en el orden de cientos de micras. Además, cabe mencionar que el preparar HA por esta vía resulta mucho más económico que adquirir polvos comerciales, y más rápido y eficiente que utilizar métodos tradicionales de transformación, como la hidrólisis o los métodos de precipitación discutidos anteriormente. Como se mencionó, otro problema de los métodos de formación a baja temperatura es la formación de HA deficiente en calcio, que se descompone a las temperaturas de sinterizado utilizadas en el presente trabajo.

El método de inmersión se aplicó con algún éxito a superficies lisas y rugosas de metales biocompatibles, pero se sugiere un estudio más específico para

formular la suspensión pensando en las propiedades específicas de los sustratos, para optimizar el "mojado" y, por lo tanto, la adherencia de las muestras. Otros problemas interesantes son el tratamiento térmico posterior, que implica difusión en la interfase y la formación de nuevos compuestos no estudiados.

Por último, la utilización de varias capas de cinta para formar laminados relativamente gruesos (varios mm), ya sea de un solo tipo de material o con gradiente de porosidad controlado de capa en capa, y la posibilidad de diseñar formas complicadas por medio de moldeo previo a la sinterización (como se mostró con algunos ejemplos en la parte experimental), resultan en un método versátil y novedoso para el diseño de piezas aplicables a implantes y prótesis óseas.

V.2.3 Diseño y pruebas mecánicas.

El modelo de Gibson y Ashby (1982) para materiales celulares de pared gruesa se aplicó a la muestra de material poroso y, además, reflejó los mecanismos dominantes para la formación de la estructura final, en base a las condiciones de procesamiento.

El modelo de sandwich resulta un sistema interesante desde varios puntos de vista. En primer lugar, este tipo de estructura muestra gran semejanza con la estructura general del tejido óseo, ya que las capas externas de éste son generalmente más densas que su interior. Por otra parte, también está la optimización de propiedades mecánicas y de permeabilidad con respecto a la cantidad de material utilizada en cada capa. De acuerdo a los modelos presentados del módulo de Young en términos de cantidad y densidad del

material poroso, es posible diseñar los sandwiches de acuerdo a las propiedades particulares buscadas.

En términos de resistencia mecánica, al realizarse pruebas de flexión en cuatro puntos, se logró que los sandwiches soportaran la carga máxima que resiste una pieza equivalente de material denso, utilizando solamente 36 % en volumen de este material, y el resto constituido por material poroso. Sólo se estudió esta combinación, pero resultaría muy interesante caracterizar muestras con diferentes espesores de capa densa, o diferentes densidades en el centro poroso y comparar con el modelaje que se hizo para este sistema.

Las pruebas mecánicas utilizadas en el presente trabajo fueron: flexión en cuatro puntos, con dos medidas de muestra diferentes y esfera sobre anillo. Además se evaluaron sandwiches de materiales denso y poroso en flexión en cuatro puntos.

Los resultados de la prueba de flexión en cuatro puntos nos dieron una idea cualitativa de la resistencia de nuestros materiales, y sirvieron para probar la resistencia de los sandwiches comparados contra materiales densos. Sin embargo, la caracterización en términos de densidad se hizo utilizando el método de esfera sobre anillo para facilitar la preparación de las muestras, obtener mayor reproducibilidad y, por lo tanto, mayor representatividad y confiabilidad. De la gráfica de la figura 89 a) y los resultados de la tabla XII, observamos una fuerte dependencia de la resistencia mecánica en la densidad del material de ambos lotes.

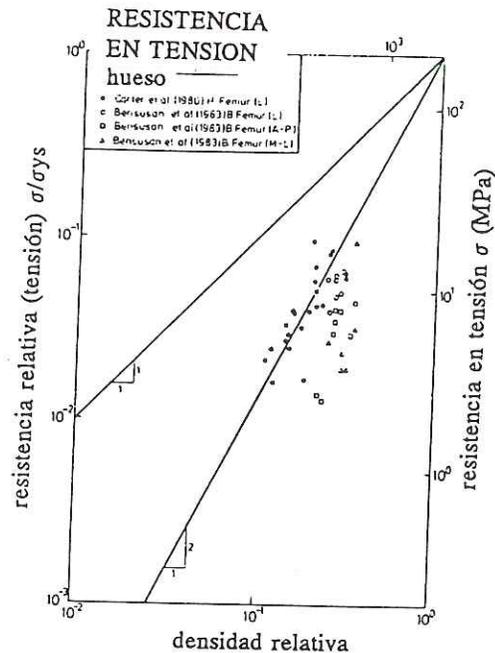


Figura 97. Esfuerzo máximo soportado en tensión por piezas de hueso poroso escogidas sin orientación preferencial. Los factores de normalización son $\sigma_{ys} = 139$ MPa y $\rho_s = 1800$ kg/m³ (Gibson y Ashby, 1988).

De acuerdo a datos experimentales en hueso (ver figura 97), existe una dependencia cuadrática del máximo esfuerzo en la densidad relativa de muestras porosas para el tejido óseo. En nuestro caso, las muestras provenientes del lote 1 mostraron el mismo comportamiento, como muestra la figura 89 b), ya que al graficar logarímicamente, se obtiene una línea con alto coeficiente de correlación y una pendiente cercana a 2. Con los datos provenientes de las muestras del lote 2, se halló una relación similar, pero la dependencia es mucho más fuerte, ya que la pendiente en este caso es aproximadamente 6. Existen principalmente dos razones para explicar este

comportamiento. La primera es la presencia del hidróxido de calcio en las muestras de este lote, en cantidades mayores que las del lote 1. El material ya no está formado por una sola fase, sino que tiene que ser tratado como un material bifásico, formado por una matriz de hidroxiapatita, con impurezas de hidróxido de calcio. La segunda razón, y quizá la más importante en términos de comportamiento mecánico, radica en la diferencia de porosidades de las muestras de un lote y otro. Debido a que la pérdida de masa es mayor para las muestras preparadas con polvos del lote 2, esto se refleja en cambios más drásticos de volumen, a temperaturas relativamente bajas en que el material se puede colapsar, produciendo con esto una reducción en la resistencia mecánica.

Al aumentar la cantidad de polvos precalcinados para los materiales de mayor densidad, este efecto es menor, por lo que se espera que la resistencia mecánica se incremente. Este proceso puede no ser lineal con respecto a la cantidad de polvos precalcinados, aún y cuando la densidad relativa conservó una relación lineal con dicho parámetro. Con esto, se puede producir una dependencia mayor de la resistencia mecánica, como se observó experimentalmente.

V.2.4 Aplicaciones.

En este renglón, la discusión estará limitada a las aplicaciones en el área de la ortopedia y cirugía, aunque se podría pensar en muchas otras posibilidades, como el utilizar las cerámicas porosas como filtros o aislantes, explotar la misma técnica en diferentes sistemas para desarrollar materiales con gradientes de porosidad u otras propiedades (*functionally gradient materials, e.g.*. Bishop *et. al.*, 1993).

Una aplicación inmediata podría ser, sin duda, utilizar estos materiales como relleno de hueso, ya que se ha probado la alta biocompatibilidad de la HA y la porosidad proporcionaría mayor superficie de contacto con el tejido vivo. Debido a que en estos casos los materiales de relleno no soportan grandes cargas mecánicas, la baja resistencia de estos materiales porosos no sería un obstáculo.

Una de las áreas más interesantes y promisorias sería, sin embargo, la de cirugía craneal, por sus propiedades mecánicas y su estructura de sandwich. En este tipo de hueso, las diferencias de espesor, estructura y módulo de elasticidad de una región a otra varían considerablemente (McElhaney *et. al.*, 1970), por lo que la posibilidad de diseñar cada implante de acuerdo a cada región particular, abre un campo muy amplio de aplicabilidad.

También está el caso de la órbita ocular, ya que los huesos en esta región del cuerpo son sumamente delgados y especializados (Levin y Dutton, 1991). Algunos huesos de la órbita ocular tienen apenas unas cientos de micras de espesor, pero utilizando las cintas cerámicas, resulta más que conveniente esta escala, ya que precisamente son el tipo de espesores que se pueden lograr con el método de *tape casting*.

Si observamos la figura 2, también podemos apreciar la importancia de poder diseñar laminados con gradiente de porosidad, pues todos los huesos tienen una parte cortical densa y una parte esponjosa o porosa en el centro. La curvatura requerida se puede lograr con la fabricación de moldes adecuados para las cintas, ya que antes de ser quemados los polímeros que componen las mismas, éstas son flexibles y se pueden moldear y cortar con gran versatilidad.

Los recubrimientos tienen amplio uso médico actualmente, pero se podría desarrollar un método más sencillo para prepararlos y así proporcionar una superficie más compatible con hueso a los implantes mecánicos actualmente utilizados. Uno de los grandes problemas de los métodos de recubrimiento de implantes metálicos es el control de la composición final de dicho recubrimiento, debido a la interdifusión con el implante y a los métodos de preparación. El método de inmersión no es la excepción y en estudios futuros se tendría que determinar la influencia de estos factores en la aplicabilidad de estos implantes en clínica.

En el área de investigación también tienen gran aplicación estas cintas, porque uno de los grandes problemas de estudios de disolución es el encontrar HA cuyas superficies tengan diferentes rugosidades y la misma estequiometría u origen y este problema se resuelve inmediatamente con este método, ya que todas las muestras son preparadas utilizando la misma técnica básica. En la figura 98, observamos las superficies a baja amplificación, de bloques de laminados de las muestras 1, 2 y 3, mostrando las diferentes rugosidades de superficie. También se abre la posibilidad de estudiar la respuesta celular a diferencias en la superficie del implante, así como el efecto de

rugosidad o porosidad a escala de unas cuantas micras.

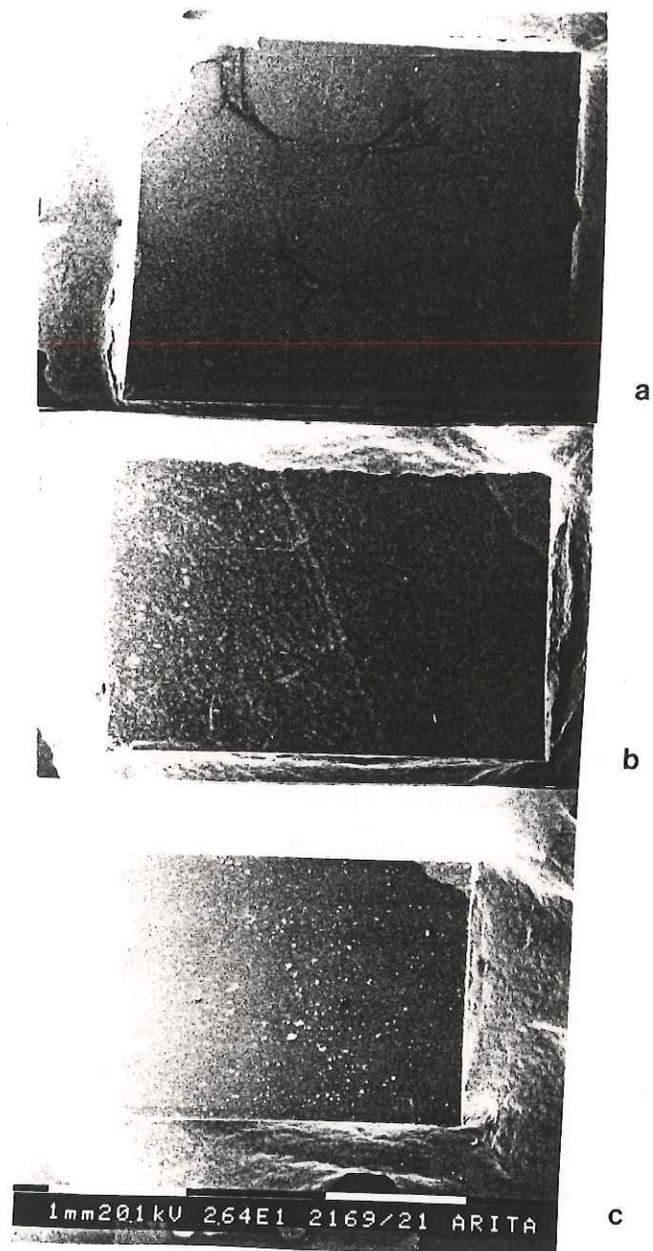


Figura 98.

Superficies de bloques de muestra a) porosa (1), b) semiporosa (2) y c) densa (3), mostrando las diferentes rugosidades obtenidas.

VI. CONCLUSIONES GENERALES.

VI.1 Conclusiones del Trabajo.

La conclusiones del presente trabajo son:

- Se aplicó exitosamente la técnica de *tape casting* a sistemas de fosfatos de calcio. Para esto, se realizó una caracterización extensiva de los polvos a utilizar por medio de BET, análisis de tamaño de partícula, facilidad de dispersión en medios líquidos, difracción de rayos X, DTA y TGA.

- Cintas de hidroxiapatita fueron preparadas por este método a partir de polvos de fosfato de calcio dibásico (CaHPO_4) y carbonato de calcio (CaCO_3), proporcionando una vía económica y eficiente para la síntesis de hidroxiapatita con características adecuadas para el procesamiento de cerámicas.

- La porosidad de las muestras se controló en el intervalo de densidades relativas entre 0.4 y 0.93. Se produce una alta porosidad en estas cintas cuando se utilizan los polvos mencionados para procesar las muestras, con la subsecuente aplicación de tratamientos térmicos por arriba de los 850 °C. El carbonato de calcio actúa como un agente para generar gases durante este proceso, previniendo el sinterizado y promoviendo la formación de poros. Asimismo, ayuda a alcanzar la razón estequiométrica Ca/P para la obtención de hidroxiapatita.

- Las cintas preparadas con mezclas estequiométricas precalcadas de los polvos mencionados produjeron cintas con mayor densidad relativa (0.7 y 0.93). Se logró obtener porosidades intermedias al mezclar polvos sin calcinar y precalcados en

proporciones adecuadas.

- La microscopía electrónica de barrido (SEM) fue utilizada rutinariamente para la caracterización de las superficies, superficies de fractura, microestructura, porosidad y tamaño de grano y de poro, entre otras propiedades. También fue de gran utilidad para determinar los modos de fractura de barras y discos después de pruebas de resistencia mecánica en flexión uni y biaxial.

- Se caracterizó la estructura y composición de estos materiales por diferentes técnicas: difracción de rayos X, espectroscopía FTIR y Raman, SAXS y microanálisis en el SEM (EDS).

- Se midieron experimentalmente el módulo de Young (E) y la razón de Poisson (ν) por el método de pulso con eco, obteniéndose una dependencia cúbica del primero en la densidad relativa y un valor promedio de 0.2 para el segundo. El modelo de celda con pared gruesa para materiales celulares (Gibson y Ashby, 1982) describió adecuadamente este comportamiento.

- El modelo de sandwich se discute como un diseño interesante para la fabricación de implantes en hueso craneal y de órbita ocular; se ejemplificó con la fabricación de barras de materiales de las muestras 8 (denso) y 4 (poroso), combinadas en capas de material denso en las superficies y material poroso en el centro. Los resultados de las pruebas de flexión en cuatro puntos ofrecieron una perspectiva positiva para la aplicabilidad de este diseño, ya que estos sandwiches resistieron cargas equivalentes a las que resistiría un bloque de material denso de las mismas dimensiones.

- La resistencia mecánica en flexión se evaluó utilizando dos métodos diferentes. Primero, por un método uniaxial en flexión en cuatro puntos. Después, de una manera más confiable y sistemática, por medio de un método biaxial, de esfera sobre anillo. Con esto se probó esta última técnica como un método adecuado con alta reproducibilidad y consistencia para la caracterización de láminas de hidroxiapatita, donde se puede eliminar el efecto de borde, proveniente generalmente de los métodos de preparación de las muestras. La dependencia de la resistencia mecánica en la densidad relativa presentó un comportamiento cuadrático para las muestras del lote 1, consistente con otros estudios de materiales celulares y hueso, pero para las muestras del lote 2, se obtuvo una dependencia más fuerte, a la sexta potencia, debido a una mayor cantidad de calcio y a una pérdida de masa más alta durante el procesamiento.

- Se propone la optimización del proceso por medio de un tratamiento térmico de los polvos de CaHPO_4 previo a la preparación de las cintas. Con temperaturas del orden de $450\text{ }^\circ\text{C}$ se logra la transformación a fosfato dicálcico y la eliminación de agua que produce una disminución drástica del volumen de la muestra. Otra alternativa propuesta es la utilización directa de polvos comerciales de fosfato dicálcico.

- Se discutieron y exploraron algunas técnicas complementarias, tales como el método de inmersión para recubrimientos cerámicos sobre implantes metálicos y el moldeo de laminados para lograr formas complicadas.

VI.2 Perspectivas.

Aunque esta los puntos expuestos a continuación van más allá de los objetivos de esta tesis, resulta interesante remarcar las posibilidades que se abren a partir de esta investigación:

- Desarrollo de la segunda generación de cintas de HA, utilizando fosfato dicálcico y CaCO_3 como polvos precursores. Con esto se espera tener estructuras más fuertes y esfuerzos menores en interfases con diferentes porosidades, pues se evita el drástico cambio de volumen de las cintas a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

- Caracterización del modelo del sandwich para diferentes combinaciones de espesores y densidades, que podría aplicarse posteriormente al diseño de implantes con requerimientos muy específicos de espesor y resistencia mecánica, de acuerdo con las gráficas para diseño discutidas en este trabajo.

- Diseño de piezas por moldeo para aplicaciones específicas, como hueso craneal o de órbita ocular.

- Estudios de disolución en superficies de cintas de HA con diferentes porosidades. Como se planteó, puede ser de gran ayuda para estudios de disolución, para caracterizar la influencia de la superficie específica en las velocidades de degradación. Algunas de las muestras preparadas en el presente trabajo fueron donadas a diferentes grupos de trabajo en el área médica y biológica dentro de la UNAM, mientras que otras se utilizaron para evaluación de biocompatibilidad *in vivo* en el Centro de Biomateriales de la Universidad de Toronto, obteniéndose resultados promisorios.

- Estudio de otras formulaciones de suspensiones y mezclas con polímero de los polvos precursores propuestos, para aplicarlos a recubrimientos de implantes metálicos, o para otros usos.

- Desarrollo de una formulación 100% biocompatible, es decir, basada en solventes, dispersantes y polímeros que no sean tóxicos y de preferencia bioabsorbibles, para fabricar cintas biocompatibles con carga de HA, que puedan ser usadas en el campo médico conservando su flexibilidad.

- Fabricación de materiales compuestos HA-polímero, por medio de infiltración de polímeros biocompatibles en las cerámica porosas de HA, principalmente para mejorar las propiedades mecánicas de los laminados cerámicos, Este desarrollo tendría por objeto diseñar placas para ortopedia, bioabsorbibles, para eliminar la necesidad de una segunda operación para remover los implantes, una vez que la fractura ha sido sanada (Smith, 1963 y Chang, 1990).

LITERATURA CITADA.

- Adler, W.F. y D.J. Mihora. 1992. Biaxial flexure testing : analysis and experimental results. *Frac. Mechan. of Ceramics*. 10: 227-245.
- Allen, H.G. 1969. Analysis and design of structural sandwich panels. Pergamon Press. Oxford.
- Araiza Téllez, M.A. 1994. División de estudios de posgrado, Fac. de Odontología, UNAM, México, D.F., tesis doctoral.
- Ashby, M.F. y D.R.H. Jones. 1986.; Engineering materials 2: an introduction to microstructures, processing and design. Pergamon Press. Oxford.
- Bagamisa, F.B. y U. Joos. 1990. Preliminary studies on the phenomenological behaviour of osteoblasts cultured on hydroxyapatite ceramics. *Biomaterials*. 11: 50-56.
- Bardos, d.I. 1987. U.S. experience with high performance ceramic total hip replacement. En: High tech ceramics (P. Vincenzini, ed.). Elsevier. Amsterdam.
- Bassali, W.A. 1957. The transverse flexure of thin elastic plates supported at several points. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 53: 728-743.
- Bigi, A., A. Incerti, N. Roveri, E. Foresti-Serantoni, R. Mongiorgi, R., L. Riva di Sanseverino, A. Krajewski y A. Ravaglioli. 1980. Characterization of synthetic apatites for bioceramic implants. *Biomaterials*. 1: 140-144.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- Bishop, A., C.Y. Lin, M. Navaratnam, R.D. Rawlings y H.B. McShane. 1993. A functionally gradient material produced by a powder metallurgical process. *J. of Mater. Sci. Lett.* 12: 1516-1518.
- Boch, P. y T. Chartier. 1991. Tape casting and properties of mullite and zirconia-mullite ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 74: 2448-2452.
- Boskey, A.L. y A.S. Posner. 1984. Structure and formation of bone mineral. En: Natural and living biomaterials (G.W. Hastings y P. Ducheyne, eds.). CRC Press. Boca Raton.
- Brendel, T., A. Engel y C. Russel. 1992. Hydroxyapatite coatings by a polymeric route. *Materials in Medicine.* 3: 175-179.
- Brezny, R. y D.J. Green. 1989. Fracture behaviour of open Cell Ceramics"; *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 1145-1152.
- Brezny, R. y D.J. Green. 1991. Factors controlling the fracture resistance of brittle cellular materials. *J. Am. Ceram. Soc.* 74: 1061-1065.
- Brook, I.M., G.T. Craig y D.J. Lamb. 1991. In vitro interaction between primary bone organ cultures, glass-ionomer cements and hyxroxyapatite/tricalcium phosphate ceramics. *Biomaterials.* 12: 179-186.
- Brown, P.W. y M.T. Fulmer. 1991. Kinetics of hydroxyapatite formation at low temperature. *J. Am. Ceram. Soc.* 74:934-940.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- Brown, P.W., N. Hocker y S. Hoyle. 1991. Variations in solution chemistry during the low-temperature formation of hydroxyapatite. *J. Am. Ceram. Soc.* **74**: 1848-1854.
- Buckley, J.D., G. Strouhal y J.J. Gangler. 1981. Early development of fiber insulation for the space shuttle. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **60**: 1196-1200.
- Cartwright, M.J. 1992. Sculpting of hydroxyapatite orbital implants. *Am. J. of Ophthalm.* **113**: 453-455.
- Castaldini, A. y A. Cavallini. 1985. Setting properties of bone cement with added synthetic hydroxyapatite. *Biomaterials.* **6**: 55-60.
- Chae, J.C., J.P. Collier, M.B. Mayor, V.A. Suprenant y L.A. Dauphinais. 1992. Enhanced ingrowth of porous-coated coccr implants plasma-sprayed with tricalcium phosphate. *J. Biomed. Mat. Res.* **26**: 93-102.
- Chang, F.K., J.L. Pérez y J.A. Davidson. 1990. Stiffness and strength tailoring of a hip prosthesis made of advanced composite materials. *J. Biomed. Mater. Res.* **24**: 873-899.
- Dalcusi, G. y N. Passuti. 1990. Effect of macroporosity for osseus substitution of calcium phosphate ceramics. *J. Biomed. Mat. Res.* **11**: 86-87.
- Davidge, R.W. 1980. Combination of fracture mechanics, probability and micromechanical models of crack growth in ceramic systems. *Met. Sci.* **14**: 459-462.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- Davies, J.E., editor. 1991. The bone-biomaterial interface. University of Toronto Press. Buffalo.
- Davies, J.E. 1993. Comunicado personal.
- Demstz, L.A. y L.J. Gibson. 1987. Minimum weight design for stiffness in sandwich plates with rigid foam cores. *Mater. Sci. Eng.* **85**: 33-42.
- Dhert, W.J.A., C.P.A.T. Klein, J.G.C. Wolke, E.A. van der Velde y K. deGroot. 1991. A mechanical investigation of fluorapatite, magnesium whitlockite and hydroxylapatite plasma-sprayed coatings in goats. *J. of Biomed. Mat. Res.* **25**: 1183-1200.
- Dimarcello, F.V., P.L. Key y J.C. Williams. 1972. Preferred orientation in alumina substrates. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **52**: 509-512.
- Driessen, A.A., C.P.A.T. Klein y K. deGroot. 1982. Preparation and some properties of sintered β -whitlockite. *Biomaterials.* **3**: 113-116.
- Doremus, R.H. 1984. Manufacturing processes of ceramics. En: Metal and ceramic biomaterials volume i: structure (P. Ducheyne y G.W. Hastings, eds.). CRC Press. Boca Raton.
- Ducheyne, P., J. Beight, J. Cuckler, B. Evans y S. Radin. 1990. Effect of calcium phosphate coating characteristics on early post-operative bone tissue ingrowth. *Biomaterials.* **11**: 531-540.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- Dumbleton, J.H. y P. Higham. 1984. Coating and surface modifications. En: Metal and ceramic biomaterials, vol. II: strength and surface (P. Ducheyne y G.W. Hastings, eds.). CRC Press. Boca Raton.
- Eleftheria, P. y S.W. Larz. 1990. Biological evaluation of collagen gels containing calcium hydroxide and hydroxyapatite. *J. Endodon.* **16**:468-473.
- Elliot, J.C. y R.A. Young. 1967. Conversion of single crystals of chloroapatites into single crystals of hydroxyapatite. *Nature.* **214**: 904-907.
- Evans, A.G. 1982. Structural reliability, a processing dependent phenomenon. *J. Am. Ceram. Soc.* **65**: 127-137.
- Evans, E.J. 1991. Toxicity of hydroxyapatite in vitro: the effect of particle size. *Biomaterials.* **12**: 574-576.
- Evans, F.G. 1973. Mechanical properties of bone. Charles C. Thomas Publisher. Springfield.
- Ferrone, P.J. y J.J. Dutton. 1992. Rate of vascularization of coralline hydroxyapatite ocular implants. *Ophthalmology.* **99**: 376-379.
- Filiaggi, M.J. y R.M. Pilliar. 1991. Mechanical testing of plasma-sprayed ceramic coatings on metal substrates: interfacial fracture toughness and tensile bond strength. *J. Mater. Sci.* **26**: 5383-5395.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- Fratzl, P., N. Fratzl-Zelman, K. Klaushofer, G. Vogl y K. Koller. 1991. Nucleation and growth of mineral crystals in bone studied by small-angle x-ray scattering. *Calcif. Tissue Int.* **48**: 407-413.
- Fulmer, M. y P.M. Brown. 1992. Low-temperature formation of fluorapatite in aqueous solution. *J. Am. Ceram. Soc.* **75**: 3401-3407.
- Fulmer, M., R.I. Martin y P.W. Brown. 1992. Formation of calcium deficient hydroxyapatite at near-physiological temperature. *J. Mater. Sci.: Materials in Medicine.* **3**: 299-305.
- Gatti, A.M., D. Zaffe y G.P. Poli. 1990. Behaviour of tricalcium phosphate and hydroxyapatite granules in sheep bone defects. *Biomaterials.* **11**: 513-517.
- Gdoutos, E.E., D.D. Raftopoulos y J.D. Baril. 1982. A critical review of the biomechanical stress analysis of the human femur. *Biomaterials.* **3**: 3-9.
- Gibson, L.J. y M.F. Ashby. 1982. The mechanics of three-dimensional cellular materials. *Proc. R. Soc. Lond. A* **382**: 143-159.
- Gibson, L.J. y M.F. Ashby. 1988. Cellular solids: structure and properties. Pergamon Press. Oxford.
- Giovan, M.N. y G. Sines. 1979. Biaxial and uniaxial data for statistical comparisons of a ceramic's strength. *J. Am. ceram. Soc.* **62**: 510-515.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- Goshima, J., V.M. Goldberg y A.I. Caplan. 1991. Osteogenic potential of culture-expanded rat marrow cells as assayed in vivo with porous calcium phosphate ceramic. *Biomaterials*. **12**: 253-258.
- Green, D.J. 1985. Fabrication and mechanical properties of lightweight ceramics produced by sintering hollow spheres. *J. Am. Ceram. Soc.* **68**: 403-409.
- deGroot, K. 1981. Degradable ceramics. En: Biocompatibility of clinical implant materials volume I (D.F. Williams, ed.). CRC Press. Boca Raton.
- deGroot, K. 1987. Hydroxylapatite coatings for implants in surgery. En: High tech ceramics (P. Vincenzini, ed.). Elsevier Science Publishers. Amsterdam.
- de Groot, K., C.P.A.T. Klein, J.G.C. Wolke y J.M.A. Blicck-Hogervorst. 1990. Chemistry of calcium phosphate ceramics. En: Handbook of bioactive ceramics, volume II (T. Yamamuro, L.L. Hench y J. Wilson, eds.). CRC Press. Boca Raton.
- Hagiwara, H. y D.J. Green. 1987. Elastic behaviour of open-cell ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **70**: 811-815.
- Hayashi, S. y A. Suzuki. 1992. Bending fracture strength of sintered silicon nitride disks with shoulder fillet at room temperature. *Frac. mechan. of Ceramics*, **10**: 247-259.
- Hench, L.L. 1977. Bioceramics. *Sci. Ceram.* **9**: 193-225.
- Hench, L.L. 1991. Bioceramics: from concept to clinic. *J. Am. Ceram. Soc.* **74**: 1487-1510.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- Higashi, S., T. Yamamuro, T. Nakamura, Y. Ikada, S.H. Hyon y K. Jamshidi. 1986. Polymer-HA composites for biodegradable bone fillers. *Biomaterials*. 7: 183-187.
- Hollander, W. den, P. Patka, C.P.A.T. Klein y G.A.K. Heidendal. 1991. Macroporous calcium phosphate ceramics for bone substitution: a tracer study on biodegradation with ⁴⁵Ca tracer. *Biomaterials*. 12: 569-573.
- Howatt, G.N., R.G. Breckenridge y J.M. Brownlow. 1947. Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors. *J. Am. Cer. Soc.* 30: 237-245.
- Hulbert, S.F., F.W. Cooke, J.J. Klawitter, R.B. Leonard, B.W. Sauer, D.D. Moyle y H.B. Skinner. 1972. Attachment of prostheses to the musculo-skeletal system by tissue ingrowth and mechanical interlocking. *J. Biomed. Mater. Res.* 7 (suppl 4): 1-18.
- Ioku, K, S. Somiya y M. Yoshimura. 1989. Dense/porous layered ceramics prepared by HIP post-sintering. *J. of Mater Sci. Lett.* 8: 1203-1204.
- Ishikawa, K., P. Ducheyne y S. Radin. 1993. Determination of the Ca/P ratio in calcium-deficient hydroxyapatite using X-ray diffraction analysis. *J. of Mater. Sci.: Materials in Medicine*. 4: 165-168.
- Jansons, H., A. Tatarinov, V. Dzenis y A. Kregens. 1984. Constructional peculiarities of the human tibia defined by reference to ultrasound measurement data. *Biomaterials*. 5: 221-226.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- Jarcho, M., J.F. Kay, K.I. Gumaer, R.H. Doremus, R.H. y H.P. Drobeck. 1977. Tissue, cellular and subcellular events at a bone-ceramic hydroxylapatite interface. *J. Bioeng.* 1: 79-87.
- JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). 1990. Swarthmore, PA. File #9-432.
- JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). 1990. Swarthmore, PA. File #19-272.
- Ji, H. y P.M. Marquis. 1993. Effect of heat treatment on the microstructure of plasma-sprayed hydroxyapatite coating. *Biomaterials.* 14: 64-68.
- Jiménez Cenicerros, A. 1992. Estudio topológico de sistemas celulares bidimensionales y sus implicaciones físicas. Universidad Iberoamericana, México, D.F., tesis de licenciatura en Ingeniería Física. 86 pp.
- Judd, M.S. y D.L. Eaton. 1990. Controlled-pore diatomite ceramics for biotechnology. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 69: 674-676.
- Kasuga, T., K. Nakajima, T. Uno y M. Yoshida. 1992. Preparation of zirconia-toughened bioactive glass-ceramic composite by sinter-hot isostatic pressing. *J. Am. Ceram. Soc.* 75: 1103-1107.
- Katz, J.L. 1980. Anisotropy of Young's modulus of bone. *Nature.* 283: 106-107.
- Kay, M.I. y R.A. Young. 1964. Crystal structure of hydroxyapatite. *Nature.* 204: 1050-1052.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- Kelley, B.S., R.L. Dunn y R.A. Casper. 1987. Totally resorbable high-strength composite material. En: *Advances in biomedical polymers: polymer science and technology*, volume 35 (C.G. Gebelein, ed.). Plenum Press. New York.
- Kim, C.S. y P. Ducheyne. 1991. Compositional variations in the surface and interface of calcium phosphate ceramic coatings on Ti and Ti-6Al-4V due to sintering and immersion. 1991. *Biomaterials*. 12: 461-469.
- Kim, D.S. y P. Hrma. 1992. Foaming in glass melts produced by sodium sulfate decomposition under ramp heating conditions. *J. Am. Ceram. Soc.* 75: 2959-2963.
- Kirstein, A.F. y R.M. Woolley. 1967. Symmetrical bending of thin circular elastic plates on equally spaced point supports. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 71C [1]: 1-10.
- Klein, C.P.A.T., A.A. Driessen y K. deGroot. 1984. Relationship between the degradation behaviour of calcium phosphate ceramics and their physical-chemical characteristics and ultrastructural geometry. *Biomaterials*. 5: 57-60.
- Klein, C.P.A.T., K. deGroot, A.A. Driessen y H.B.M. van der Lubbe. 1985. Interaction of biodegradable beta-whitlockite ceramics with bone tissue: an in vivo study. *Biomaterials*. 6: 189-192.
- Klein, C.P.A.T., K. deGroot, A.A. Driessen y H.B.M. van der Lubbe. 1986. A comparative study of different beta-whitlike ceramics in rabbit cortical bone with regard to their biodegradation behaviour. *Biomaterials*. 7: 144-146.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- Koutsoukos, P., Z. Amjad, M.B. Tomson y G.H. Nancollas. 1980. Crystallization of calcium phosphates: a constant composition study. *J. Am. Ceram. Soc.* **102**: 1553-1557.
- Krajewski, A., A. Ravaglioli, C. Fiori y R. Dalla Casa. 1982. The processing of hydroxyapatite-based rolled sections. *Biomaterials.* **3**: 117-120.
- Lange, F.F. y K.T. Miller. 1987. Open-cell, low-density ceramics fabricated from reticulated polymer substrates. *Adv. Ceram. Mat.* **2**: 827-831.
- Lavernia, C. y J.M. Shoenung. 1991. Calcium phosphate ceramics as bone substitutes. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **70**: 95-100.
- Lee, J.M., R.M. Pilliar, D. Abdulla y J.D. Bobyn. 1984. In vitro mechanical testing of porous-coated orthopaedic implant support in bone after 1 year: differences between fibrous tissue support and bone ingrowth. *Trans. 2nd World Congr Biomater*, abstract 166. Washington.
- Lemons, J.E. 1986. General characteristics and classifications of implant material. En: *Perspectives on biomaterials, materials science monographs, no.33* (O.C. Lin y E.Y.S. Chao, eds.). Elsevier. Amsterdam.
- Levin, P.S. y J.J. Dutton. 1991. A 20-year series of orbital exenteration. *Am. J. Ophthalm.* **112**: 496-501.
- Levitt, S.R. 1969. Forming method for apatite prostheses. *J. Biomed. Mater. Res.* **3**: 683-684.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- Lewis, G. 1990. The fracture toughness of biomaterials: V. bone. *J. Mater. Educ.* 12: 197-222.
- Li, J. y L. Hermansson. 1990. Mechanical evaluation of a hot isostatically pressed hydroxyapatite. *Interceram.* 39: 13-15.
- Li, J., L. Hermansson y R. Soremark. 1993. High strength biofunctional zirconia: mechanical properties and static fatigue behaviour of zirconia-apatite composites. *J. Mater. Sci.: Materials in Medicine.* 4: 50-54.
- Li, P., C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Nakanishi y N. Soga. 1992. Apatite formation induced by silica gel in a simulated body fluid. 75: 2094-2097.
- Lynch, J.F., A.M. Gaibrois, W.F. Lands y P.M. Vernon. 1989. Material properties of tapecast BeO. En: Ceramic substrates and packages for electronic applications, advances in ceramics. (M.F. Yan, K. Niwa, H.M. O'Bryan y W.S. Young, eds.). vol 26. The Am. Ceram. Soc. Inc. Westerville.
- Maiti, S.K., M.F. Ashby y L.J. Gibson. 1984. Fracture toughness of brittle cellular solids. *Scripta Metall.* 18: 213-217.
- Marquis, P.M., S.F. Tarrant, O.G. Titley, S.J. Dipple, Y.P. Bovell, J.E. Davies y L. Lindstrom. 1990. Structured implants as bone substitutes. En: Clinical implant materials. (G. Heimke, U. Soltész y A.J.C. Lee, eds.). Elsevier. Amsterdam.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- McElhaney, J.H., J.L. Fogle, J.W. Melvin, R.R. Haynes, V.L. Roberts y N.M. Alem. 1970. Mechanical properties of craneal bone. *J. Biomech.* 3: 495-511.
- McIntyre, J.P., J.F. Shackelford, M.W. Chapman y R.R. Pool. 1991. Characterization of a bioceramic composite for repair of large bone defects. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 70: 1499-1503.
- McKinney, K.R. y C.M. Herbert. 1970. Effect of surface finish on structural ceramic failure. *J. Am. ceram. Soc.* 53: 513-516.
- Mikeska, K. y W.R. Cannon. 1984. Dispersants for tape casting pure barium titanate. En: *Advances in ceramics, volume 9, forming of ceramics* (J.A. Mangels y G.L. Messing, eds.). The American Ceramic Society Inc. Columbus.
- Miller, A. y J.S. Wray. 1971. Molecular packing in collagen. *Nature.* 230: 437-439.
- Mistler, R.E. 1973. High strength alumina substrates produced by a multiple-layer casting technique. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 52: 850-854.
- Mistler, R.E. 1990. Tape casting: the basic process for meeting the needs of the electronics industry. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 69: 1022-1026.
- Moreno, R. 1992. The role of slip additives in tape-casting technology: part I-solvents and dispersants. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71: 1521-1542.
- Moreno, R. 1992. The role of slip additives in tape-casting technology: part II-binders and plasticizers. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71: 1647-1661.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- Muster, D., P. Humbert y A. Mosser. 1990. Surface physics methods and *in vitro* bone-biomaterial interface control. *Biomaterials*. **11**: 57-62.
- Nakasuji, Y., N. Yamada, H. Tsuruta, M. Masuda y M. Matsui. 1992. Fracture behavior of non-oxide ceramics under biaxial stresses. *Frac. Mechan. of ceramics*. **10**: 211-226.
- Natali, A.N. y E.A. Meroi. 1989. A review of the biomechanical properties of bone as a biomaterial. *Biomaterials*. **11**: 266-276.
- Neuman, W.F. y M.W. Neuman. 1958. The chemical dynamics of bone mineral. The University of Chicago Press. Chicago.
- Nordstrom, E.G. y K.H. Karlsson. 1990. Slip-cast apatite ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **69**, 824-827.
- Omatete, O.O., M.A. Janney y R.A. Strehlow. 1991. Gelcasting- a new ceramic forming process. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **70**: 1641-1649.
- Ono, K., T. Yamamuro, T. Nakamura y T. Kokubo. 1990. Quantitative study on osteoconduction of apatite-wollastonite containing glass ceramic granules, hydroxyapatite granules, and alumina granules. *Biomaterials*. **11**, 265-271.
- Onoda, G.Y. y L.L. Hench. 1978. Ceramic processing before firing. Wiley and Sons. New York.
- Oonishi, H. 1991. Orthopaedic applications of hydroxyapatite. *Biomaterials*. **12**: 171-178.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- Orenstein, R.M. y D.J. Green. 1992. Thermal shock behavior of open-cell ceramic foams. *J. Am. Ceram. Soc.* **75**: 1899-1905.
- Park, J.B. 1984. Biomaterials science and engineering. Plenum Press. New York.
- Peelen, J.G.J., B.V. Rejda y K. deGroot. 1978. Preparation and properties of sintered hydroxylapatite. *Ceramurgia Int.* **4**: 71-77.
- Pernot, F. y A.K. Rashid. 1987. A study of the foaming reaction in the preparation of porous phosphate glass-ceramics for bone implants. En: High tech ceramics (P. Vicenzini, ed.). Elsevier. Amsterdam.
- Pilliar, R.M. 1991. Quantitative evaluation of the effect of movement at a porous coated implant-bone interface. En: The bone-biomaterial interface (J.E. Davies, ed.). University of Toronto Press. Buffalo.
- Pitaru, S., H. Tal, M. Soldinger, A. Grosskopf y M. Noff. 1986. Partial regeneration of periodontal tissues using collagen barriers. *J. Periodon.* **59**: 380-386.
- Plucknett, K.P., C.H. Cáceres y D.S. Wilkinson. 1992 a. Microstructural assessment of hot-pressed ceramics. Proceedings MRS. Symp. **249**: 305-310.
- Plucknett, K.P., C.H. Cáceres, F. Fremont, F. y D.S. Wilkinson. 1992 b. Tape cast $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composite laminates. Proceedings of the annual conference on composites and advanced ceramics. Cocoa Beach, FL.
- Quinn, G.D. 1984. Properties testing and materials evaluation. *Ceramic Eng. and Sci. Proc.* **5**: 298-311.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- Quinn, G.D. 1988. Fractographic analysis and the army flexure test method. En: Advances in ceramics : fractography of glasses and ceramics, volume 22. The Am. ceram. Soc. Inc.
- Rice, R.W. 1977. Microstructure dependence of mechanical behaviour of ceramics. En: Treatise on materials science and technology, 11. Academic Press. New York.
- Ring, T.A. 1989. A model of tapecasting Bingham plastic and newtonian fluids. En: Ceramic substrates and packages for electronic applications, advances in ceramics, volumen 26 (M.F. Yan, K. Niwa, H.M. O'Bryan y W.S. Young, eds.). The Am. Ceram. Soc. Inc. Westerville.
- Roy, D.M. y S.K. Linnehan. 1974. Hydroxyapatite formed from coral skeletal carbonate by hydrothermal exchange. *Nature*. 247: 220-222.
- Royer, A., J.C. Vigure, M. Heughebaert y J.C. Heughebaert. 1993. Stoichiometry of hydroxyapatite : influence on the flexural strength. *J. Mater. Sci.:Materials in Medicine*. 4: 76-82.
- Rubin, A.D., J.W. Shore y M.J. Yaremchuk. 1992. Complex orbital fracture repair using rigid fixation of the internal orbital skeleton. *Ophthalmology*. 99: 553-558.
- Ruckenstein, E. y S.V. Gourisankar. 1986. Preparation and characterization of thin film surface coatings for biological environments. *Biomaterials*. 7: 402-422.
- Runk, R.B. y M.J. Andrejco. 1975. A precision tape casting machine for fabricating thin ceramic tapes. *Amer. Cer. Soc. Bull.*, 54, 199-200.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- Russo, C.J., M.P. Harmer, H.M. Chan y G.A. Miller. 1992. Design of a laminated ceramic for improved strength and toughness. *J. Am. Ceram. Soc.* **75**: 3396-3400.
- Ryshkewitch, E. 1953. Compression strength of porous sintered alumina and zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* **36**: 65-68.
- Salib, S. y C. Vipulanandan. 1990. Property-porosity relationships for polymer-impregnated superconducting ceramic composite. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**: 2323-2329.
- Schmidt, P.W. 1989. Use of scattering to determine the fractal dimension. pp 67-79. En: *The fractal approach to heterogeneous chemistry* (D. Avnir, ed.). John Wiley & Sons. Pittsburg.
- Schmidt, P.W., D. Avnir, A. Roll y D.M. Nelson. 1989. pp 155-158. *Mat. Res. Soc. extended abstract (EA-20)*. Materials Research Society. Boston.
- Scholten, H., L. Dortmans, G. deWith, B. deSmet y P. Bach. 1992. Weakest-link failure prediction for ceramics II : design and analysis of uniaxial and biaxial bend tests. *J. Europ. Ceram. Soc.* **10**: 33-40.
- Shanefield, D.J. y R.E. Mistler. 1974. Fine grained alumina substrates:I, the manufacturing process. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **53**: 416-423.
- Sheppard, L.M. 1991. Corrosion-resistant ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **70**: 1145-1167.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- Sherman, A.J., R.H. Tuffias y R.B. Kaplan. 1991. Refractory ceramic foams: a novel, new high-temperature structure. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 70: 1025-1029.
- Shetty, D.K., A.R. Rosenfield, P. McGuire, G.K. Bansal y W.H. Duckworth. 1980. Biaxial flexure test for ceramics. *Am. Ceram Soc. Bull.* 59: 1193-1197.
- Smith, L. 1963. Ceramic-plastic material as a bone substitute. *Arch. Surg.* 87: 653-658.
- Soltész, U. y H. Richter. 1984. Mechanical behaviour of selected ceramics. En: Metal and ceramic biomaterials, volume II: strength and surface. (P. Ducheyne y G.W. Hastings, eds.). CRC Press. Boca Raton.
- Soltész, U., H. Richter y R. Kienzler. 1987. The concentric-ring-test and its application for determining the surface strength of ceramics. En: High tech ceramics (P. Vincenzini, ed.). Elsevier Science Publishers. Amsterdam.
- Sonderman, D., K. Jaku, J.E. Ritter, S. Yuhaski y T.H. Service. 1985. Maximum likelihood estimation techniques for concurrent flaw subpopulations. *J. Mater. Sci.* 20: 20-27.
- Straughan, B.P. 1976. Infrared and raman spectroscopy. En: Spectroscopy volume 2: molecular, microwave, infrared, far-infrared and raman spectroscopy, force constants, group theory, and thermodynamic functions (B.P. Straughan y S. Walker, eds.). Science paperbacks. John Wiley & Sons. New York.
- Susnitzky, D.W. y C.B. Carter. 1992. Surface morphology of heat treated ceramic thin films. *J. Am. Ceram. Soc.* 75: 2463-2478.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- Tormey, E.S., R.L. Pober, H.K. Bowen y P.D. Calvert. 1984. Tape casting- future developments. En: Forming of ceramics, advances in ceramics, volumen 9 (J.A. Mangels y G.L. Messing, eds.). The Am. Ceram. Soc. Inc. Columbus.
- Thomas M.B., R.H. Doremus, M. Jarcho y R.L. Salsbury. 1980. Dense hydroxylapatite: fatigue and fracture strength after various treatments from diametral tests. *J. Mater. Sci.* 15: 891-894.
- Triantafillou, T.C. y L.J. Gibson. 1987. Failure mode maps for foam core sandwich beams. *Mat. Sci. Eng.* 95: 37-53.
- Van Audekercke, R. y M. Martens. 1984. Mechanical properties of cancellous bone. En: Natural and living biomaterials (G.W. Hastings y P. Ducheyne, eds.). CRC Press. Boca Raton.
- Van Raemdonck, W., P. Ducheyne y P. De Meester. 1984. Calcium phosphate ceramics. En: Metal and ceramic biomaterials, volume II: strength and surface (P. Ducheyne y G.W. Hastings, eds.). CRC Press. Boca Raton.
- Van Voorhees, E.J. y D.J. Green. 1991. Failure behaviour of cellular-core ceramic sandwich composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 74: 2747-2752.
- Vélez, D., I.H. Arita, M.V. García-Garduño y V.M. Castaño. 1994. Synthesis and characterization of a hydroxyapatite-zinc oxide-polyacrylic acid concrete. *Materials Letters.* 19: 309-315.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- Vincenzini, P., editor. 1983. Ceramics in surgery. Proceedings of the 2nd International Symposium on Bioceramics Lignano Sabbiadoro, Italy 16-19 June, 1982. Materials Science Monographs No.17. Elsevier. Amsterdam.
- Wachtman, J.B., W. Capps y J. Mandel. 1972. Biaxial flexure tests of ceramic substrates. *J. Mat.* 7: 188-194.
- Wainwright, S.A., W.D. Biggs, J.D. Currey y J.M. Gosline. 1976. Mechanical design in organisms. Halsted Press - John Wiley & Sons. New York.
- Wang, J. 1992. Effect of pressing method on organic burnout. *J. Am. Ceram. Soc.* 75: 2627-2629.
- Wang, P.E. y T.K. Chaki. 1993. Sintering behaviour and mechanical properties of hydroxyapatite and dicalcium phosphate. *J. Mater. Sci.:Materials in Medicine.* 4: 150-158.
- Weast, R.C. 1986. CRC Handbook of chemistry and physics. CRC Press. Boca Raton.
- Weibull, W. 1939. Statistical theory of strength of materials. *Swed. Inst. Eng. Res. Poc.* 151: 1-45.
- Westman, A.E.R. 1977. Phosphate ceramics. pp 231-405. En: Topics in phosphorus chemistry, volume 9 (E.J. Griffith y M. Grayson, eds.). John Wiley & Sons. New York.

LITERATURA CITADA (Continuación)

- White, E.W., J.N. Weber, D.M. Roy y E.L. Owen. 1975. Replamineform porous biomaterials for hard tissue implant applications. *J. Biomed. Mater. Res. Symp.* **6**,: 23-27.
- Williams, D.F. 1987. Review: tissue-biomaterial interactions. *J. of Mater. Sci.* **22**: 3421-3445.
- Williams, J.F. 1976. Doctor-blade process. En: *Treatise on materials science and technology*, volume 9, ceramic fabrication processes (F.Y. Wang, ed.). Academic Press. New York.
- deWith, G. y H.H.M. Wagemans. 1989. Ball-on-ring test revisited. *J. Am. Ceram. Soc* **72**: 1538-1541.
- Young, R.A. 1975. Some aspects of crystal structure modeling of biological apatites. En: *Colloques internationaux du CNRS. Physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique*. CNRS. Paris.