

Efecto del contenido del agente de refuerzo en materiales cerámicos compuestos de hidroxiapatita-circona

JOSÉ ANGEL DELGADO GARCÍA-MENOCAL¹, SALVADOR MARTÍNEZ²,
LIZETTE MOREJÓN¹, M^A. PAU GINEBRA³, ENRIQUE FERNÁNDEZ³,
JOSÉ ANTONIO PLANELL³, M^A. TERESA CLAVAGUERA-MORA⁴

¹Centro de Biomateriales, Universidad de la Habana, Ciudad de La Habana, Cuba

²Dpto. de Mineralogía, Cristalografía y Depósitos Minerales, Facultad de Geología, Univ. de Barcelona, España

³CREB, Dpto. Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Univ. Politécnica de Cataluña, Barcelona, España

⁴Grupo de Física de los Materiales I, Dpto. de Física, Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, España

Resumen

En este trabajo se estudia el efecto del contenido partículas de circona parcialmente estabilizadas con magnesia (Mg-PSZ) en el comportamiento mecánico de cerámicas de hidroxiapatita (HA) reforzadas con circona. Se emplearon cantidades de 10, 20 y 30% (en peso) de circona. Los materiales fueron obtenidos mediante prensado uniaxial y sinterización en oxígeno húmedo a una temperatura de 1250°C por 4 horas. La caracterización mediante difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja reveló que la hidroxiapatita fue la única fase fosfato cálcica. Los mejores valores de densidad relativa y de resistencia mecánica (tenacidad a la fractura y resistencia a la flexión en tres puntos) se alcanzaron para un contenido de 20% en peso de Mg-PSZ. El estudio fractográfico permitió afirmar que un 10% de circona resulta insuficiente para mejorar significativamente la resistencia mecánica del material compuesto mientras que un 30% inhibe la correcta sinterización de la matriz de hidroxiapatita.

Summary

In this work the influence of the magnesia-partially-stabilized-zirconia particles (Mg-PSZ) amount in the mechanical behavior of hydroxyapatite (HA) ceramics reinforced with zirconia was studied. Three contents of zirconia (10, 20 and 30 wt.%) were employed. The materials were prepared by uniaxial pressing and sintering in wet oxygen at 1250°C for 4 hours. The powder X ray diffraction patterns and infrared spectroscopy spectra showed that the hydroxyapatite was the only calcium phosphate phase present. The best values of relative density and mechanical resistance (fracture toughness and flexural strength by three-point method) were reached for 20 wt.% of Mg-PSZ. The studied of fracture surface revealed that 10 wt.% of Mg-PSZ is insufficient to increased significantly the mechanical strength of the composite whereas 30 wt.% avoids the correct sintering of the hydroxyapatite matrix.

Keywords: bioceramics, hydroxyapatite, zirconia, thermal stability, mechanical properties

Correspondencia:

José Angel Delgado García-Menocal
Centro de Biomateriales, Universidad de la Habana,
Ciudad de La Habana, 10400, Cuba
Fax: 53 7 33 58 63
E-mail: jadelgado@biomat.uh.cu

Introducción

La excelente biocompatibilidad con el tejido del hueso demostrada por las cerámicas de HA ha motivado un gran interés en la investigación sobre estos materiales por parte de la comunidad científica que trabaja en el campo de los biomateriales. Pero su aplicación extensiva como material de implante óseo se ha visto limitada a zonas del organismo donde no existan esfuerzos mecánicos importantes debido a sus deficientes propiedades mecánicas^{1,2}. Para intentar solucionar este problema se han ensayado algunas variantes entre las cuales se encuentra la preparación de materiales cerámicos compuestos con fases más resistentes desde el punto de vista mecánico como es el caso de las partículas de circonita parcialmente estabilizadas con óxido de itrio (Y-PSZ)³.

Cuando se ha intentado preparar estos materiales empleando métodos convencionales de prensado uniaxial y sinterización, el aumento de la temperatura provoca que el calcio difunda desde la HA hacia la circonita formando circonato cálcico (CZ) con la consiguiente descomposición de la HA en β -fosfato tricálcico (β -TCP)⁴. Este proceso de difusión provoca que la circonita pierda sus características reforzantes pues ya no será susceptible de sufrir la transformación martensítica a la cual se le atribuye las excelentes propiedades mecánicas de este material⁵.

En este trabajo se emplea una circonita parcialmente estabilizada con óxido de magnesio (Mg-PSZ) para actuar como agente de refuerzo en una matriz cerámica de HA. Los materiales compuestos se prepararon por prensado uniaxial y las sinterizaciones se llevaron a cabo en una atmósfera de oxígeno húmedo, considerando la estabilidad de la HA a alta temperatura en condiciones húmedas⁶. La efectividad del proceso de sinterización se determinó a través de medidas de densidad relativa mientras que la resistencia mecánica de los cerámicos se realizó mediante ensayos de tenacidad a la fractura por el método de la entalla y por medidas de indentación, además se determinó la resistencia a la flexión por el método de los tres puntos.

Materiales y métodos

La HA se obtuvo por reacción entre una suspensión en agua de hidróxido de calcio (Merck) y una solución de ácido ortofosfórico (Merck). La Mg-PSZ fue obtenida a partir de circonita (Merck) y óxido de magnesio (Panreac), esta mezcla de polvos fue calcinada a 1450°C durante 4 horas a una

velocidad de calentamiento de 120°C/h. La velocidad de enfriamiento fue de unos 300°C/h. El tamaño de partícula de Mg-PSZ empleado fue de 7.7 μm . En la preparación del material compuesto se estudiaron tres composiciones empleando cantidades de 10, 20 y 30% en peso de Mg-PSZ y alcohol etílico para lograr una mayor homogeneidad en el material resultante.

Los compactos se prepararon por prensado uniaxial en discos de 6 mm de diámetro bajo una presión de alrededor de 400 MPa. Las sinterizaciones en atmósfera húmeda se llevaron a cabo en un horno tubular a una temperatura de 1250°C durante 4 horas con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 120°C/h. La atmósfera húmeda se consiguió haciendo pasar oxígeno por agua destilada hirviendo, el gas saturado en vapor de agua se hizo circular por el interior del tubo del horno donde se encontraban las muestras cerámicas.

La caracterización por rayos X se realizó empleando un difractor de polvo automático SIEMENS D-500 con radiación Cu K α . Para la obtención de los espectros infrarrojos los materiales se prepararon en pastillas con bromuro de potasio (KBr). Los registros se realizaron en un intervalo de 500–4000 cm^{-1} empleando un Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) BOMEM MB120 con detector DTGS. Para determinar la densificación de los cerámicos las dimensiones de las piezas se midieron con un micrómetro y el peso de las mismas se determinó mediante una balanza. La densidad de los materiales compuestos (HA-PSZ) se calculó considerando como referencia el valor de 3.31 g/cm^3 para el material compuesto con un 10% en peso de Mg-PSZ y 3.65 g/cm^3 para el material con un 30% de Mg-PSZ. En la caracterización mecánica se empleó un microdurómetro Vickers (Carl Zeiss). En la superficie pulida de los materiales se aplicó una carga de 1.96 N la cual se mantuvo por espacio de 15 s. La tenacidad a la fractura (K_{IC}) se calculó empleando la ecuación propuesta por Liang y cols⁷ mientras que el módulo de Young (E) se calculó de acuerdo con la fórmula de Evans⁸ empleando 1.96 N durante 15 s. La resistencia a la flexión en tres puntos y la determinación de la K_{IC} por el método de la entalla (*SENB*) se realizó de acuerdo a lo reportado por Planell y cols⁹ empleando una máquina universal de ensayos electromecánica Instron 4507 equipada con una célula de carga de 1 kN. El estudio de las superficies de fractura se realizó en un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL, JSM 6300.

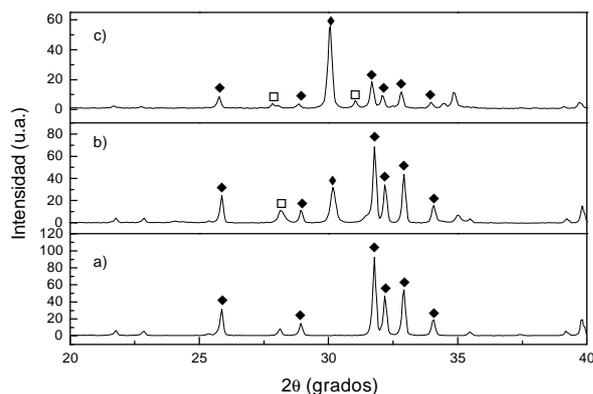


Figura 1. Difractogramas de muestras sinterizadas a 1250°C durante 4 horas en atmósfera de oxígeno húmedo. a) HA pura, b) HA con 20% en peso de Mg-PSZ, c) HA con 30% en peso de Mg-PSZ. (◆) HA, (◆) fases cúbica y tetragonal de la Mg-PSZ, (□) fase monoclinica de la Mg-PSZ.

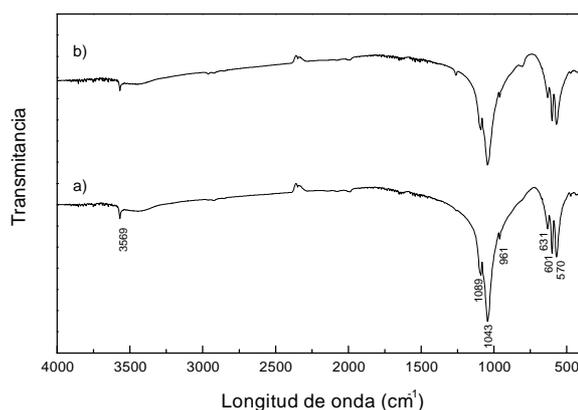


Figura 2. Espectros de muestras sinterizadas a 1250°C durante 4 horas en atmósfera de oxígeno húmedo. a) HA, b) HA con 20% de Mg-PSZ.

Resultados y discusión

La caracterización por difracción de rayos X demostró que la HA es la única fase fosfato cálcica presente en el material después de sinterizado a 1250°C durante 4 horas. En el difractograma que aparece en la Figura 1 se aprecia que no aparece ninguna reflexión asociada con otro fosfato de calcio que no sea la HA, ni hay evidencia de la formación de CZ, esta observación permite afirmar que la sinterización en oxígeno húmedo evita la descomposición de la HA incluso cuando está presente un 30% en peso de un agente desestabilizador del retículo de apatita como es el caso de la Mg-PSZ¹⁰.

Un aspecto a señalar del difractograma c) de la figura anterior es el hecho que la reflexión correspondiente a la mezcla de fases cúbica y tetragonal (31° en 2θ) de la Mg-PSZ es más intensa que la correspondiente a la HA si bien esta última se encuentra en una mayor proporción. Esto se debe a que el circonio presenta un valor bastante elevado del factor atómico de dispersión lo que trae como consecuencia una reflexión más intensa en el patrón de difracción.

La espectroscopía IR permite confirmar lo obtenido por difracción de rayos X. En la Figura 2 se observa la buena coincidencia en la posición de las bandas entre un material de HA y una muestra con 20% de Mg-PSZ, específicamente las bandas correspondientes a la vibración fundamental del grupo hidroxilo (OH⁻) localizada en los 3660 cm⁻¹ y la banda asociada con el modo de vibración (*libration*) situada en los 631 cm⁻¹.

Una detallada explicación de la influencia de la sinterización en atmósfera de oxígeno húmedo sobre la estabilidad térmica de la HA en materiales cerámicos compuestos con Mg-PSZ ha sido reportada por Delgado y cols¹⁰. Las propiedades mecánicas estudiadas así como la influencia del contenido de Mg-PSZ en la efectividad del proceso de sinterización se muestran en la Tabla 1, estos valores se comparan con los obtenidos para una HA preparada en las mismas condiciones.

De la Tabla anterior es importante destacar la notable mejoría del valor de la tenacidad a la fractura encontrada para el material con un 20% de Mg-PSZ. Este valor es prácticamente 2.5 veces mayor que el encontrado para la HA pura. El valor de la resistencia a la flexión también resultó significativamente superior con respecto a la HA. Para el material con un 10% de Mg-PSZ se obtuvieron altos valores de densidad, así como de dureza

Tabla 1. Resultados de densidad, dureza Vickers (H), módulo de Young (E), resistencia a la flexión (σ_f) en tres puntos y tenacidad a la fractura de cerámicas con diferentes contenidos de Mg-PSZ sinterizados a 1250°C durante 4 horas. Comparación con la HA pura.

Material	Densidad (%)	H (GPa)	E (GPa)	σ_f (MPa)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})*
HA	98.43 ± 1.74	4.14 ± 0.28	213 ± 26	103 ± 11	0.81 ± 0.07
HA-MgPSZ (10%)	98.20 ± 1.14	4.40 ± 0.43	195 ± 27	110 ± 14	1.47 ± 0.11
HA-MgPSZ (20%)	94.52 ± 0.52	2.94 ± 0.20	139 ± 25	186 ± 10	1.93 ± 0.12
HA-MgPSZ (30%)	83.51 ± 0.60	1.21 ± 0.18	52 ± 10	85 ± 12	1.06 ± 0.05

* K_{IC} determinada por la fórmula de Liang⁷.

za Vickers pero los valores de tenacidad a la fractura y de resistencia a la flexión fueron menores que los obtenidos para el material con un 20% de Mg-PSZ. Por su parte los bajos valores de las propiedades del material con un 30% de Mg-PSZ están determinadas por la baja densidad encontrada para este material, lo cual provoca un alto contenido de poros que provocan una disminución de las propiedades mecánicas. Los valores de densidad obtenidos para el material con un 20% de Mg-PSZ se pueden considerar como buenos teniendo en cuenta que hasta el presente solo se han logrado obtener materiales con características similares mediante el prensado en caliente (HIP). En estos casos el agente de refuerzo empleado han sido partículas de Y-PSZ y los valores de densidad relativa han estado cercanos al 97%¹¹.

Este comportamiento se evidencia en las observaciones de la superficie de fractura de los materiales y que se muestra en las Figuras 3 a) para un material con 10% de Mg-PSZ y en la Figura 3 b) para un compuesto con un 30% de Mg-PSZ.

En la superficie de fractura de la muestra con un 10% de Mg-PSZ es posible apreciar detalles característicos de fractura transgranular lo cual está asociado con una mayor fragilidad de este compuesto respecto al material con 20% de Mg-PSZ. Delgado¹² plantea que la mejoría de las propiedades en el material con 20% de Mg-PSZ está asociada con una disminución de la fragilidad del material compuesto de HA con Mg-PSZ respecto a la HA pura.

Es evidente, tal como se ha expuesto con anterioridad, como en la muestra con 30% (Figura 3 b)) la sinterización ha sido insuficiente quedando bastante porosidad residual lo que trae como consecuencia una disminución de la resistencia mecánica del material.

Conclusiones

Considerando los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir que la sinterización en oxígeno húmedo evita la descomposición de la HA, además mediante este método es posible obtener materiales cerámicos compuestos con Mg-PSZ con buenos valores de densidad y mejores propiedades mecánicas que los materiales de HA pura. Esta mejoría en las propiedades es más significativa en el material con que contiene un 20% en peso de Mg-PSZ y está asociada además del efecto reforzante de la circonita, con el hecho de que la presencia de la misma disminuye la fragilidad del material compuesto. En los materiales con 10% de Mg-PSZ la proporción de HA es importante y esto se manifiesta en una mayor fragilidad de los mismos mientras que un 30% de Mg-PSZ inhibe una adecuada sinterización de la matriz de HA lo que provoca bajos valores de densidad y por tanto una disminución de las propiedades mecánicas.

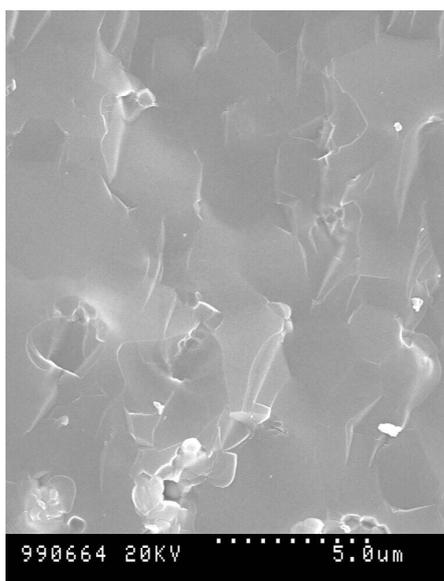


Figura 3 a. Superficie de fractura de un material con 10% de Mg-PSZ.

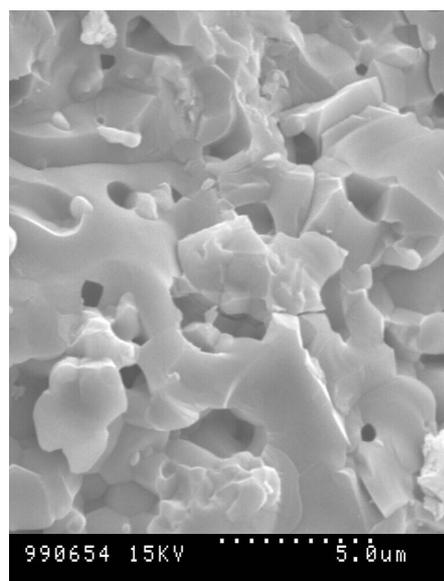


Figura 3 b. Superficie de fractura de un material con 30% de Mg-PSZ.

Agradecimientos

Los autores quieren manifestar su agradecimiento a Monserrat Marsal del Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Politécnica de Cataluña por la ayuda brindada en las observaciones por SEM. Agradecer también a los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona por la realización de los difractogramas y los espectros infrarrojos. Así mismo, L. Morejón y J.A. Delgado agradecen al programa de Becas Mutis de la AECI por la beca pre-doctoral concedida para realizar estudios de doctorado dentro de los cuales se enmarca esta investigación.

Bibliografía

1. **de Groot K.**, Bioceramics of Calcium Phosphate, CRC Press, Boca Raton (FL), 1983, p 1-3.
2. **de Groot K. & LeGeros R.**, in: Bioceramics: Material characteristics versus in vivo behavior, P. Ducheyne y J. Lemons (eds), Annals of New York Academy of Science, New York, 1998, Vol. 523, p 268-271.
3. **Ioku K., Yoshimura M. & Somiya S.**, Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite ceramics with zirconia dispersion prepared by post-sintering, *Biomaterials*, 1990; 11: 57-61
4. **Caetano- Zurita J., Bermúdez O., López- Valero I., Stucchi, E.B., Valera, J.A., Planell J.A. & Martínez S.**, in: Bioceramics 7 (Proceeding of the 7th International Symposium on Ceramics in Medicine, Turku, Finland, July 1994), Anderson Ö.H. and Yli-Urpo (eds.), Butterworth-Heinemann Ltd., (1994), p 267-270
5. **Porter D.L. & Heuer A.H.**, Mechanisms of toughening partially stabilised zirconia (PSZ), *J. Am. Ceram. Soc.* 1977; 60 (3-4): 183-184
6. **Pauchiu, E., Wang T. & Chaki K.**, Sintering behaviour and mechanical properties of hydroxyapatite and dicalcium phosphate, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 1993; 4: 150-158
7. **Liang K.M., Orange G. And Fantozzi G.**, Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramics materials, *J. Mater. Sci.*, 1990; 25: 207-214
8. **Marshall D.B., Noma T. & Evans A.G.**, A simple method for determining elastic-modulus-to-hardness ratios using Knoop indentation measurements, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982; 65, C175
9. **Planell J.A., Vallet- Regí M., Fernández E., Rodríguez L.M., Salinas A., Bermúdez O., Baraduc B., Gil F.J. & Driessens F.C.M.**, in: Bioceramics 7 (Proceeding of the 7th International Symposium on Ceramics in Medicine, Turku, Finland, July 1994), Anderson Ö.H. and Yli-Urpo (eds.), Butterworth-Heinemann Ltd., (1994), p 17-20
10. **Delgado García- Menocal J.A., Morejón Alonso L., Martínez Manent S., Rodríguez Viejo J. & Mora Aznar M.T.**, Influencia de la atmósfera de sinterización en la estabilidad térmica de cerámicas de hidroxiapatita reforzadas con circonia, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 1999; 38 (1): 15-20
11. **Takaqi N., Mochida M., Uchida N., Saito K. & Uematsu K.**, Filter cake forming and hot isostatic pressing for TZP-dispersive hydroxyapatite composite, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 1992; 3: 199-203
12. **Delgado García- Menocal J.A.**, Nuevos materiales biocerámicos compuestos de hidroxiapatita-circonia: preparación y caracterización, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, España, (1999) p 170-175.