

# CARACTERIZACIÓN FÍSICO-MECÁNICA DE UN COMPOSITE METAL-CERÁMICO



Universidad  
de Oviedo



*Daniel Rivera Pérez*

# INDICE

1	INTRODUCCIÓN A LOS MATERIALES CERÁMICOS .....	4
1.1	DEFINICION DE MATERIAL CERÁMICO. ....	4
1.2	CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES CERÁMICOS. ....	4
1.3	LAS CERÁMICAS AVANZADAS. ....	7
1.4	APLICACIONES DE LAS CERÁMICAS AVANZADAS. ....	10
1.4.1	Automóvil. ....	12
1.4.2	Hogar. ....	13
1.4.3	Para altas temperaturas. ....	14
1.4.4	La abrasión.....	15
1.4.5	Fabricación de motores. ....	16
1.5	PROPIEDADES MECÁNICAS.....	17
1.6	BIBLIOGRAFÍA. ....	31
2	LOS BIOMATERIALES.....	32
2.1	INTRODUCCIÓN Y DEFINICIÓN. ....	32
2.2	CLASIFICACIÓN DE LOS BIOMATERIALES.....	38
2.2.1	Biomateriales metálicos. ....	38
2.2.2	Biomateriales poliméricos. ....	41
2.2.3	Biomateriales cerámicos.....	42
2.2.4	Biomateriales compuestos. ....	43
2.3	LA CIRCONA COMO MATERIAL BIOMÉDICO.....	45
2.3.1	Aplicaciones biomédicas.....	47
2.4	EL NIOBIO COMO MATERIAL BIOMÉDICO.....	49
2.5	BIBLIOGRAFÍA. ....	51
3	OBJETIVO .....	52
4	TÉCNICAS EXPERIMENTALES. ....	53
4.1	PROCESADO DE LOS MATERIALES. ....	53
4.1.1	Materiales.....	53
4.1.2	Técnicas de consolidación. ....	54
4.1.3	Sinterización convencional. ....	55
4.2	FABRICACIÓN DE LAS PROBETAS.....	56
4.3	TÉCNICAS DE ENSAYO.....	56
4.3.1	Tensión de rotura ( $\sigma_F$ ) y Módulo de elasticidad (E):.....	56

4.3.2	Tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ):.....	58
4.3.3	Tolerancia a los defectos. ....	60
4.4	BIBLIOGRAFÍA. ....	61
5	RESULTADOS EXPERIMENTALES. ....	62
5.1	DISEÑO DEL COMPOSITE CIRCONA-NIOBIO. ....	62
5.2	DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE SINTERIZACIÓN. ....	62
5.3	RESULTADOS DE LOS ENSAYOS MECÁNICOS.....	64
5.3.1	Tensión de rotura ( $\sigma_F$ ) y Módulo elástico (E).....	64
5.3.2	Tenacidad ( $K_{IC}$ ). ....	67
5.3.3	Tolerancia a los defectos. ....	68
5.4	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS. ....	69
5.4.1	Tensión de rotura ( $\sigma_F$ ) y Módulo elástico (E).....	69
5.4.2	Tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ). ....	71
5.4.3	Tolerancia a los defectos. ....	73
5.5	BIBLIOGRAFÍA. ....	74
6	CONCLUSIONES.....	75
7	ANEXO.....	76

# 1 INTRODUCCIÓN A LOS MATERIALES CERÁMICOS.

## 1.1 DEFINICION DE MATERIAL CERÁMICO.

Las culturas del hombre, son conocidas por los materiales que iban dominando. Así se habla de la edad de piedra, de la edad del bronce y de la edad del hierro. La arcilla fue el primer material que la humanidad procesó. ¿Llegará en un futuro cercano la edad de la cerámica avanzada?. La enorme importancia que están adquiriendo las cerámicas avanzadas en los nuevos procesos y tecnologías así lo presagian.

Pero, ¿qué son los materiales cerámicos?. *Según la British Ceramic Society (1979) una cerámica es un material sintético, sólido, que no es ni metálico ni orgánico, y en cuya elaboración es necesario utilizar tratamientos térmicos a altas temperaturas (1).*

Etimológicamente, “cerámica” viene del griego “keramos”, cuyo significado puede traducirse como “hacer alfarería”. El término cerámica se utilizaba en el pasado para referirse a la técnica de la alfarería. Las cerámicas tradicionales son materiales en general dedicados a la construcción (arcillas, cemento, gres...) y al hogar (loza, porcelana...). En la actualidad se incluye dentro de los materiales cerámicos materiales muy sofisticados como pueden ser el carbono, los carburos, los nitruros, los boruros, y sus compuestos.

La definición de *British Ceramic Society* parece restringida cuando se la compara con definiciones más antiguas y generales, entre las que se encuentra, por ejemplo, la de *Kingery*, quien *define la cerámica como el arte y la ciencia de fabricar y usar materiales sólidos, que están compuestos esencialmente en su mayor parte por materiales no metálicos (2).*

La definición más ampliamente aceptada de los cerámicos es: *aquellos productos (piezas, componentes, dispositivos, etc.) formados por compuestos inorgánicos, no metálicos, cuya característica fundamental es que son consolidados mediante tratamientos térmicos a altas temperaturas.*

## 1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES CERÁMICOS.

Como antes se ha indicado, los materiales cerámicos se pueden clasificar en: tradicionales y avanzados. Las cerámicas tradicionales tienen más de 3000 años de antigüedad. La existencia de los materiales cerámicos avanzados es mucho más reciente, sin que en muchos casos supere los 30 años.

El término avanzado se refiere a una nueva generación de materiales cerámicos en los que se ha logrado una mejora sustancial de alguna de sus propiedades: ópticas, magnéticas, electrónicas o mecánicas (3). Las cerámicas avanzadas se han desarrollado modificando mediante nuevas técnicas de producción, alguno de los diferentes niveles de la estructura del material, desde el nivel atómico a la microestructura o la forma definitiva del componente.

En líneas generales los nuevos materiales cerámicos avanzados están constituidos por los mismos elementos que los materiales cerámicos tradicionales. Pero aun teniendo una constitución mineralógica análoga, presentan unas propiedades muy superiores. Entonces, cabe preguntarse a qué se debe esa diferencia tan acusada.

Las Figuras 1.1 y 1.2 muestran las diferencias entre los materiales cerámicos tradicionales y los avanzados en términos de materias primas, proceso de conformado, proceso de cocción, productos finales y microestructura.

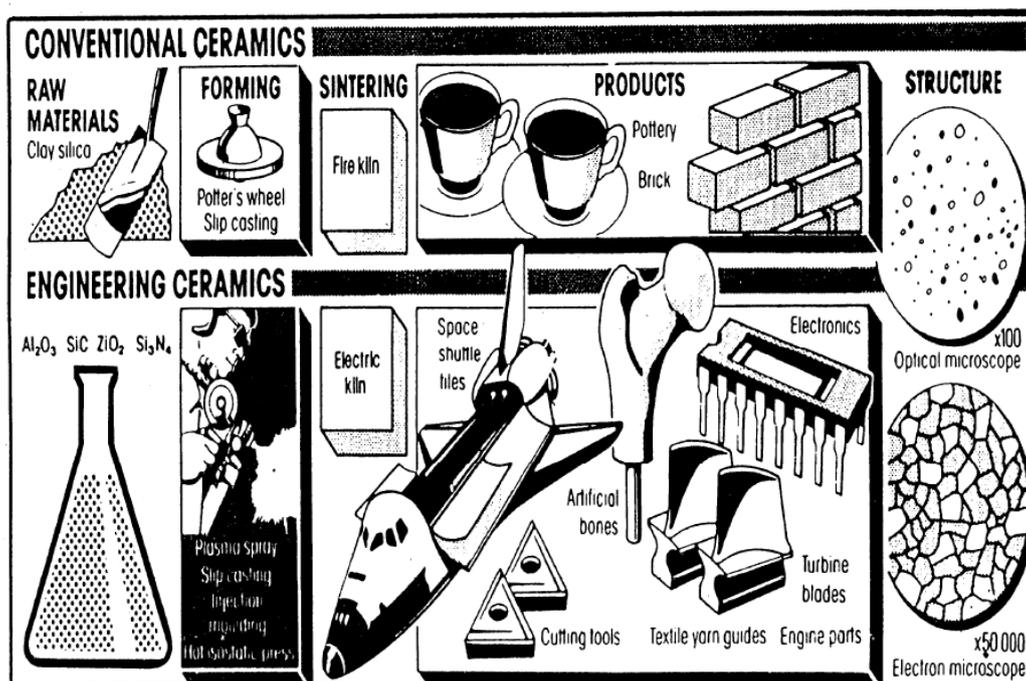


Figura 1.1. Diferencia entre cerámicas tradicionales y avanzadas.

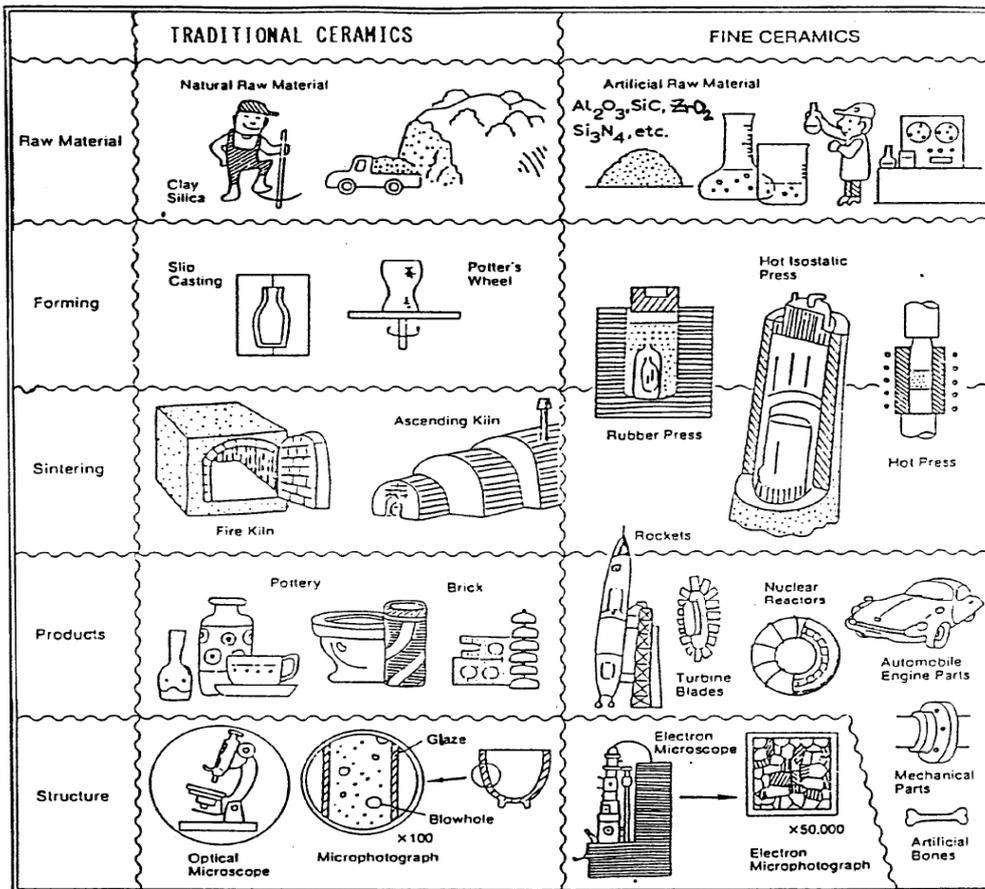


Figura 1.2. Diferencia entre cerámicas tradicionales y avanzadas.

En este proyecto, vamos a estudiar y evaluar en detalle, algunas propiedades mecánicas de ciertas cerámicas avanzadas.

La Figura 1.3, muestra la evolución que han tenido los materiales cerámicos a lo largo de su historia en distintas aplicaciones conocidas.

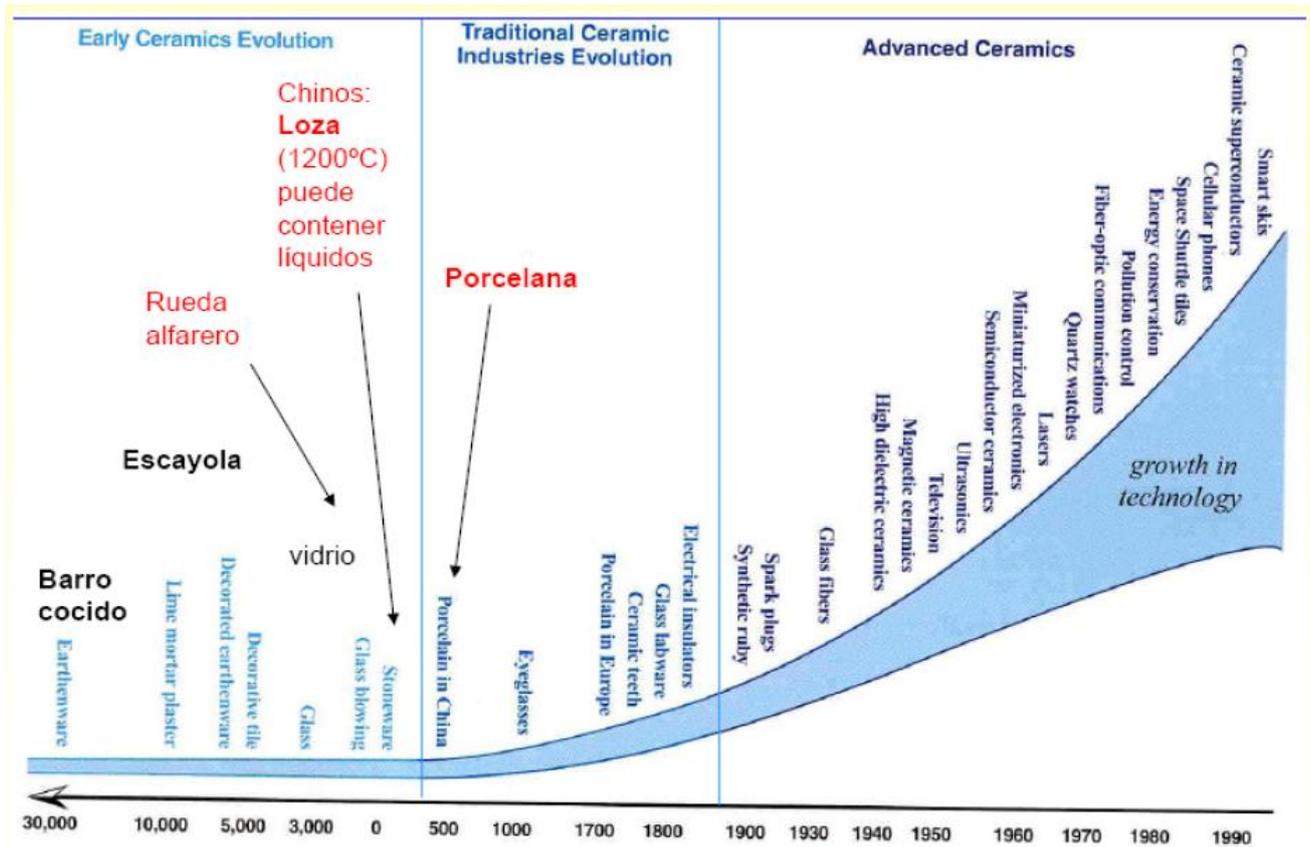


Figura 1.3. Evolución de los materiales cerámicos.

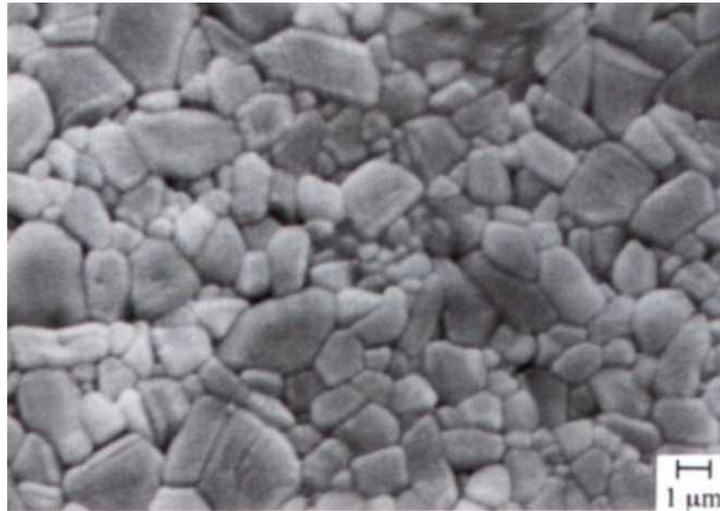
### 1.3 LAS CERÁMICAS AVANZADAS.

En contraste con las cerámicas tradicionales, basadas principalmente en silicatos, las cerámicas avanzadas, también denominadas técnicas o ingenieriles, están constituidas principalmente por compuestos puros o casi puros; principalmente de óxidos, carburos o nitruros. Algunas de las más importantes cerámicas técnicas son: la alúmina ( $Al_2O_3$ ), el nitruro de silicio ( $Si_3N_4$ ), el carburo de silicio ( $SiC$ ), y la circonita ( $ZrO_2$ ), combinados con algunos otros óxidos refractarios. Las temperaturas de fusión y las propiedades mecánicas de estos materiales se muestran en la Tabla 1.

		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> (PSZ)	MULLITA ZIRCONA	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC	B <sub>4</sub> C
MODULO DE ROTURA	MPa	375	700	400	800	600	330
RESISTENCIA A LA COMPRESION	MPa	1980	3000	1900	> 3000	2200	2000
TENACIDAD	Mm <sup>-1/2</sup>	6.2	7	5.5	6,5	4.2	-
MODULO DE YOUNG	GPa	322	205	220	310	420	460
DUREZA	Hv 500g GN/m <sup>2</sup>	13	11	12	17	24	30
DENSIDAD	Kg/dm <sup>3</sup>	3.68	6.00	3.8	3.2	3.15	2.51
EXPANSION TERMICA	αx10 <sup>-6</sup> /°C (20°C)	8	9	6	3.2	4.3	5
CONDUCTIVIDAD TERMICA	W/m°K	21	1.9	3	18	38	25
RESISTENCIA VOLUMETRICA	Ω cm	>10 <sup>14</sup>	>10 <sup>9</sup>	>10 <sup>10</sup>	>10 <sup>12</sup>	10 <sup>6</sup>	-

**Tabla 1.** Propiedades mecánicas de algunas cerámicas avanzadas.

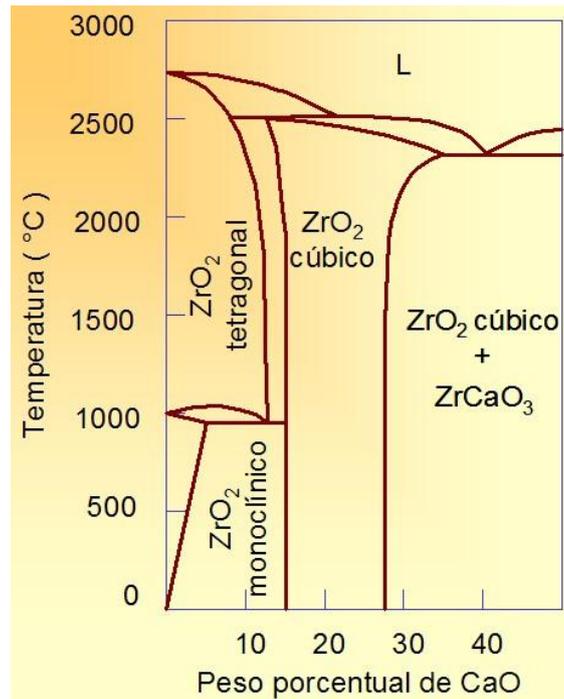
**La alúmina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,** con punto de fusión superior a los 2000°C, se desarrolló inicialmente, debido a su elevada refractariedad. Un ejemplo clásico ingenieril de utilización de la alúmina es como material aislante de las bujías. El óxido de aluminio se puede modificar con magnesia, obteniendo por prensado en frío y posterior sinterizado una microestructura exenta casi completamente de porosidad, tal como aparece en la [Figura 1.4](#), que muestra un grano muy uniforme y monofásico. La alúmina, que tiene una gran dureza, se utiliza en equipos de molienda y mezclado, en elementos sometidos a rozamiento a elevadas temperaturas, como en boquillas de colada de metal fundido, y en aplicaciones eléctricas, como material aislante allí donde se precisen bajas pérdidas y alta resistividad.



**Figura 1.4.** Microestructura de alúmina sinterizada a 1700°C, prácticamente sin porosidad, X500.

De todas las cerámicas avanzadas, el **nitruro de silicio** tiene probablemente la combinación de propiedades más útil para propósitos industriales. El  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se disocia significativamente a temperaturas por encima de los 1800°C y por consiguiente no puede sinterizarse directamente. Se puede procesar a partir de polvo compactado de sílice, que posteriormente se nitrura en una corriente de gas  $\text{N}_2$ . Este proceso produce un  $\text{Si}_3\text{N}_4$  microporoso y con una moderada resistencia. Para mejorar sus propiedades puede someterse a un proceso de prensado isostático en caliente con el que se procura obtener una mayor densidad. Durante el proceso de nitruración, cualquier traza de oxígeno, reacciona ampliamente con el material produciendo una ligera oxidación que conduce a un nuevo material denominado sialón, con prestaciones igualmente interesantes en ingeniería. Estos materiales se aplican principalmente por sus elevadas resistencias a muy alta temperatura, presentando a su vez una elevada resistencia al desgaste, si bien reacciona con cierta facilidad en atmósfera oxidante.

**La circonita** pura presenta un punto de fusión muy alto, alrededor de los 2700°C, aunque al ser un material polimorfo y experimentar una transformación desde una estructura tetragonal a otra monoclinica a 1170°C, tiene un mal comportamiento al choque térmico, ya que las transformaciones vienen acompañadas de una expansión de volumen y por lo tanto a la generación de tensiones mecánicas que llegan a producir rotura. Sin embargo, con la adición de otros óxidos, tales como el  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , se estabiliza su estructura cúbica a temperatura ambiente, tal como refleja la figura 1.5, por lo que puede aplicarse como material ingenieril.



**Figura 1.5.** Diagrama de fases de cerámicos ZrO<sub>2</sub>-CaO.

Combinando la circona con un 9% de MgO y con tratamientos térmicos adecuados, se produce una circona parcialmente estabilizada (PSZ) que presenta una tenacidad elevada, que ha permitido procesar las modernas cerámicas denominadas tenaces, más adelante presentadas.

#### 1.4 APLICACIONES DE LAS CERÁMICAS AVANZADAS.

Las posibilidades de utilización de las cerámicas en diferentes ámbitos de aplicación están condicionadas por sus propiedades intrínsecas. Raro es el caso en el que resulta posible dar un servicio razonable en los ámbitos de utilización de la cerámica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ya probada y acreditada desde hace décadas, con otras cerámicas, ya que las propiedades térmicas, químicas, eléctricas y químicas de los materiales cerámicos son totalmente diferentes. De los muchos ejemplos existentes, bastará citar el de una bujía de ZrO<sub>2</sub> o de SiC en comparación con la de hoy en día de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además de tener un precio considerablemente más alto, esas dos alternativas únicamente presentan desventajas frente a la Alúmina. Para que se incremente la cuota de mercado de las “nuevas” cerámicas, habrán de encontrar nuevos ámbitos de aplicación. Generalmente desde la posterior fase de pruebas hasta la fabricación en serie suele transcurrir a un largo tiempo. La Tabla 2 muestra, a modo de ejemplo, el perfil de demanda del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los diferentes ámbitos de aplicación.

Aplicaciones y sectores industriales	propiedades requeridas									demandas especiales		estructura del material		
	térmicas			mecánicas			eléctricas		químico-ópticas		Pureza	Densidad	Tamaño del grano	
	Resist. a temp. elevadas	Resist. al cambio de temp.	Conductividad térmica	Resistencia a la rotura	Resistencia al desgaste	Resistencia a la fluencia	Resistencia eléctrica	Propiedades dieléctricas	Resist. a la corrosión	Transparencia				Acabado superficial
++ demandas muy elevadas + demandas elevadas ( ) en aplicaciones especiales														
Bujías para la industria del motor		+	++	+			++			+				+
Guiarhilos, industria textil				(+)	++						+		(+)	(+)
Guiado de alambre, industria del transformado de metales		++		+	++								+	+
Cerámica de corte, industria del transformado de metales	+	++	+	++	++	+							++	++
Componentes de bombas, industria química		+	+	+	++					++		++	(+)	(+)
Industria electrónica			++	+			+	++			+	++	(+)	+
Componentes de tuberías, industria electrónica		+	++	+			++	++			++	++	(+)	+
Tubos de lámpara, industria óptica	++	+		+			++		++	++		+	++	++
Componentes para hornos, industria cerámica	++	++	+			++	++						+	+
Termoelementos-tubos protectores, industria cerámica, química, metalúrgica y del vidrio	++	+	+	+		++	++		++	++			+	(+)
Biocerámica, medicina humana				++	++					++		++	++	++

**Tabla 2.** Demanda de la alúmina en diferentes aplicaciones.

## La cerámica de ingeniería hoy: ejemplos de aplicación

Las extraordinarias propiedades de la cerámica incluyen:

- elevada estabilidad mecánica, incluso a altas temperaturas.
- excepcional resistencia química a los ácidos y a las lejías.
- gran dureza y resistencia al desgaste.
- bajo peso específico.
- buena resistencia a los cambios de temperatura.
- alta resistencia eléctrica.

Estas propiedades son aprovechadas en la actualidad por la industria en los ámbitos de aplicación más diversos. Sin la cerámica muchos productos no podrían funcionar, o sólo lo harían con un mantenimiento intenso. Todos entramos en contacto, directa o indirectamente, con componentes de

cerámicas técnicas al usar diferentes dispositivos, aunque a menudo lo hacemos sin percatarnos de ello.

¿En qué lugares de nuestro entorno se encuentran estos componentes cerámicos? Aquí se presentan varios ejemplos:

### 1.4.1 Automóvil.

Como la arandela deslizante de estanqueidad en la bomba de agua, en componentes de las válvulas de la bomba de inyección a altas presiones, como sonda Lambda del sistema de escape de gases para regular las proporciones óptimas de la mezcla, en el turbo (como eje y cojinete), en el silenciador (como soporte del catalizador), en la parte eléctrica del automóvil como soporte de microchips, en frenos carbocerámicos de automóviles de alta gama (realizados en SiC reforzado con fibra de carbono), en rodamientos (realizados en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  o  $\text{ZrO}_2$ ), también en discos de embrague de coches de competición, etc.



Figura 1.6. Disco de freno cerámico.

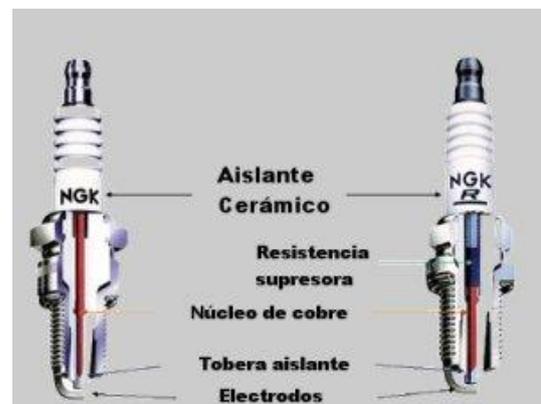


Figura 1.7. Aislante de alúmina en bujía.

### 1.4.2 Hogar.

Como arandela de estanqueidad de los grifos, como eje y cojinete en la bomba del circuito de agua de la calefacción, como aislamiento de instalaciones eléctricas, como elemento conductor en aparatos de audio y video, como arandela de estanqueidad en las bombas de las lavadoras y de los lavavajillas, como soporte para microchips en los aparatos electrónicos de entretenimiento, y en muchos lugares más.

Los grifos monomando de primera generación, iban equipados con un pistón de latón y con una junta tórica de estanqueidad. A pesar de ser mucho más cómodos que los grifos de doble mando, tenían mucho desgaste y goteaban al poco tiempo. Por ello resultaba necesario desarrollar elementos de estanqueidad de mayor vida útil. Una solución la aportó, entre otras, la cerámica  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de casi la misma dureza que el diamante. La sustitución de los componentes móviles de goma y de metal por otros similares de cerámica habría proporcionado una alternativa cara y con pocas perspectivas de éxito. Estimulados por las arandelas de estanqueidad deslizantes se desarrollaron las juntas planas estancas, en las que dos discos con una planitud de  $0,6 \mu\text{m}$  se deslizan uno sobre el otro, aportando la estanqueidad dinámica y la regulación de la temperatura y del caudal requeridas.

En los cuchillos de cocina, también se emplean los materiales cerámicos. El más usado es la Circona.



Componentes para bombas de FRIALIT-DEGUSSIT F99,7



Cazoletas de FRIALIT-DEGUSSIT FZM para una estanqueidad sin fugas en las bombas centrifugas de acople magnético para la industria química.

**Figura 1.8.** Componentes para bombas.



**Figura 1.9.** Cuchillo de cocina cerámico.

### **1.4.3 Para altas temperaturas.**

El ámbito de aplicación más antiguo de la cerámica es el de las altas temperaturas. La utilización de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como tubo de protección de elementos térmicos se basa en que este material presenta, incluso a temperaturas superiores a  $1900^\circ\text{C}$ , unos valores de rigidez suficientes y es resistente a las influencias corrosivas presentes en el horno.

Una buena conductividad térmica, un buen aislamiento eléctrico y una alta resistencia al cambio de temperaturas, convierten a la cerámica en el material óptimo para este tipo de aplicaciones. Los crisoles, las navetas, los moldes incandescentes, los tubos capilares y los componentes de hornos de altas temperaturas son sometidos a solicitaciones de temperatura y corrosión extremas. El  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el  $\text{MgO}$  y el  $\text{ZrO}_2$ , cumplen estos requisitos a la perfección. También en electrotecnia, la alta resistencia eléctrica y la alta rigidez dieléctrica del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  han merecido gran atención, donde la buena conductividad térmica de esta cerámica también supone una ventaja.

Para la fijación de un metal a la cerámica se han desarrollado procedimientos especiales: La cerámica es metalizada con Mo-Mn y esta capa es tratada a alta temperatura. Sobre esta capa metálica se pueden soldar metales específicos como por ejemplo el Ni-Fe mediante una soldadura fuerte especial, el “brazing”. Este tipo de uniones de cerámica con metal se utilizan en cajas de tiristores, transistores y diodos. También se fabrican aislantes eléctricos y otros productos eléctricos. El mayor ámbito de aplicación dentro de este grupo de aplicación lo representan los soportes para microchips en la microelectrónica.

#### 1.4.4 La abrasión.

Para el rectificado de materiales duros (cristal, metal duro, acero templado y similares) se ha desarrollado un tipo específico de cerámica con óxido de cromo como aditivo. Este material, conocido como rubí sinterizado, tiene una estabilidad dimensional frente a la abrasión mucho mayor que las herramientas tradicionales, ya que sus caras cortantes permanecen más tiempo inalteradas. El rubí sinterizado está formado por cristales de corindón que, mediante sinterización, se han unido fuertemente. En las herramientas tradicionales, el grano abrasivo va intercalado en solitario en una estructura de un material “aglutinante” de menor dureza, razón por la que los granos abrasivos se sueltan con facilidad. El rubí sinterizado, no obstante, únicamente está indicado para realizar desbastes menores, aunque es cierto que puede desgastar materiales que otros abrasivos no pueden atacar. La calidad de la superficie que se puede lograr es extraordinariamente alta.



**Figura 1.10.** Herramientas de corte.

La cerámica también ha hecho su entrada en la medicina, como articulación de cadera, implante dental, huesecillos del oído medio o como lentes oculares. El óxido de aluminio y se ha hecho imprescindible como material para implantes gracias a sus propiedades: su ausencia de rechazo por parte del cuerpo humano y resistencia al desgaste.



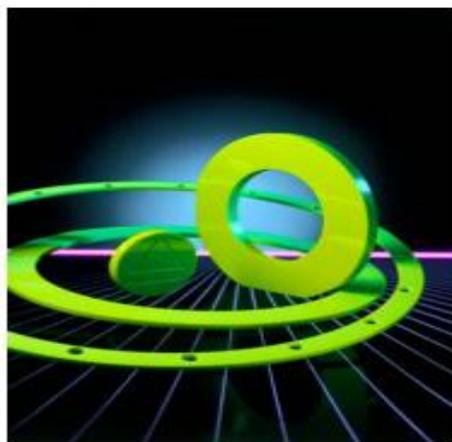
**Figura 1.11.** Implante dental de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### **1.4.5 Fabricación de motores.**

Prácticamente todos los fabricantes de automóviles están probando en la actualidad cerámicas como componentes para sus motores.

La cabeza del pistón, la válvula y su asiento, la camisa del cilindro, las levas, la camisa y los protectores de desgaste de cerámica tienen todos un mismo objetivo: un motor de combustión económicamente rentable.

A pesar de los resultados positivos obtenidos en los ensayos, la utilización en serie de este tipo de componentes cerámicos, aún se enfrenta con el obstáculo de su alto precio.



**Figura 1.12.** Componentes de motor. Se emplean como bridas termoaislantes, en guías, válvulas, segmentos de pistones y rodamientos de motores de combustión interna.

## 1.5 PROPIEDADES MECÁNICAS.

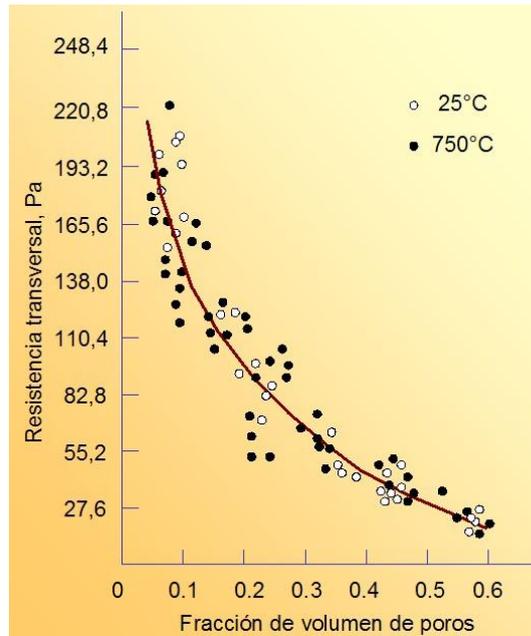
Considerados en su totalidad como una clase de materiales, los cerámicos son relativamente frágiles. La resistencia a tracción observada en materiales cerámicos varía enormemente, con rangos que van desde valores muy bajos, menores de 0.69 MPa, hasta 7000 MPa para algunas fibras monocristalinas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, pocos cerámicos tienen cargas de rotura superiores a los 172 MPa.

Los materiales cerámicos muestran igualmente grandes diferencias entre la resistencia a tracción y a compresión, siendo las de compresión alrededor de 5 a 10 veces la de tracción. Muchos materiales cerámicos son duros y tienen baja resistencia al impacto.

El fallo mecánico de los materiales cerámicos se produce principalmente por defectos estructurales. Las causas principales de la fractura en los cerámicos policristalinos han de buscarse en las grietas producidas durante los procesos de conformación y acabado, en los poros o inclusiones y en los granos grandes formados durante el proceso de cocción, que actúan como concentradores de tensiones fragilizando al material.

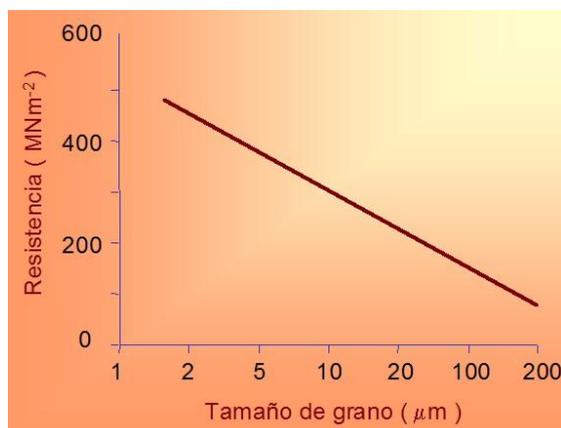
Así, cuando la tensión alrededor de un poro alcanza un valor crítico, se forma un inicio de grieta que se propaga rápidamente al no disponer de procesos o mecanismos que absorban energía como los que se dan en los metales dúctiles durante la deformación. Los enlaces iónicos o covalentes de sus estructuras cristalinas no son propicios al deslizamiento ni a la deformación por maclado; de esta manera, una vez iniciada la grieta, ésta continúa su crecimiento hasta provocar la rotura.

Los poros, al igual que las inclusiones, también merman la resistencia del material al disminuir la sección útil del mismo. En las cerámicas, el tamaño y la fracción en volumen de los poros en las cerámicas son factores importantes que afectan grandemente a su resistencia. La [Figura 1.13](#) muestra como un incremento de la fracción en volumen de poros disminuye la resistencia a tracción transversal de la alúmina.



**Figura 1.13.** Efecto de la porosidad sobre la resistencia transversal de la alúmina pura.

En los materiales cerámicos totalmente densos, el tamaño de las grietas está normalmente relacionado con el tamaño del grano. Para cerámicas sin poros la resistencia es función del tamaño del grano, siendo las cerámicas de tamaño de grano más fino las que tienen grietas de tamaño más pequeño en los límites de grano. Por consiguiente, su resistencia será mayor que las que presentan un mayor tamaño de grano, [Figura 1.14](#).



**Figura 1.14.** Efecto del tamaño de grano de alúmina en su resistencia.

La resistencia de un material cerámico policristalino está pues determinada por varios factores, que incluyen la composición química, la microestructura, las condiciones superficiales, la temperatura y finalmente el tipo de sollicitación y su aplicación. Por ello el comportamiento de los materiales cerámicos no es igual para todas las muestras de ensayo, aunque éstas sean idénticas, lo que supone un serio problema a la hora de diseñar con estos materiales cuando tienen que soportar cargas.

Puesto que no podemos asumir como resistencia el mínimo obtenido en los ensayos, deben utilizarse aproximaciones estadísticas. Así por ejemplo, decimos que un componente, con un tamaño y forma determinado, puede realizarse con un material que tenga una resistencia mayor que un valor dado con una probabilidad del 99%. Esto nos obliga a considerar en el diseño una pequeña probabilidad de rotura. Esta aproximación requiere tener que utilizar la probabilidad de supervivencia y necesitamos por ello un modelo matemático, o una ecuación, que describa la dispersión de los resultados obtenidos en los ensayos.

Para ello es necesario considerar y definir la desviación estándar, **S**, o desviación cuadrática media, como:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(\sigma_i - \sigma)^2}{n}}$$

Donde **n** es el número total de medidas y  $\sigma_i$  es el valor *i* obtenido de la resistencia, considerando  $1 < i < n$ . Para las cerámicas, la desviación estándar es alrededor del 5-15% del valor medio.

Un modelo utilizado ampliamente para describir la dispersión en las propiedades de las cerámicas es la distribución de Weibull. Una vez calculados los esfuerzos para cada ensayo, se ordenan comenzando desde el menor valor hasta el mayor y se asigna un número correlativo “*i*” a cada valor de esfuerzo. Si algún valor del esfuerzo está repetido, se descarta.

A partir del valor del número correlativo “i”, se asigna una probabilidad de fractura a cada muestra. La probabilidad de fractura se calcula así:

$$F = \frac{i - 0,5}{n}$$

Donde **n** es el número total de valores de esfuerzo de fractura.

Para describir la fractura de una cerámica, se utiliza la distribución de probabilidad acumulada de Weibull. Dicha distribución responde a la siguiente ecuación:

$$F = 1 - \exp -V_E \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)$$

**F** = probabilidad de fractura del material.

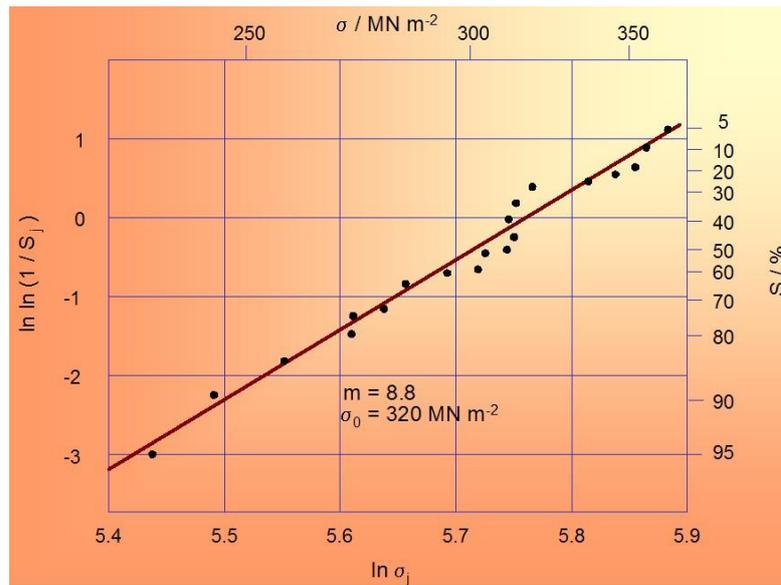
**V<sub>E</sub>** = Volumen efectivo. Es el volumen equivalente al que debería someterse una muestra del material en tensión, para que falle de manera similar a la muestra en flexión.

**σ** = esfuerzo en tensión aplicado sobre el material.

**σ<sub>0</sub>** = esfuerzo característico. Es una propiedad del material sin un significado físico concreto. Simplemente define como de altos o bajos son los valores de la distribución de esfuerzos. Se define como el esfuerzo uniforme para el cual la probabilidad de fallo es 0.6321.

**m** = módulo de Weibull. Define la dispersión de la distribución del esfuerzo.

La asunción del modelo de Weibull es necesaria ya que los materiales cerámicos presentan numerosos defectos internos que obligan a asumir una posibilidad de fallo.



**Figura 1.15.** Representación del módulo de Weibull en materiales cerámicos.

El comportamiento mecánico del material puede ser estimado mediante un simple ensayo esfuerzo-deformación. Por tanto, para obtener la relación entre tensión y deformación tendremos que proceder necesariamente por vía experimental mediante ensayos realizados en el laboratorio, donde se comprueba que para dos piezas, de iguales dimensiones y sometidas al mismo estado de cargas, las deformaciones son distintas.

En el ensayo de compresión (en cerámicas el ensayo de tracción no se realiza) el esfuerzo  $\sigma$  se mide como la fuerza,  $\mathbf{F}$ , actuando por unidad de área ( $\mathbf{A}$ ), es decir:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

En este proyecto, los ensayos mecánicos que se realizan, serán a flexión en tres y cuatro puntos y las expresiones que utilizamos para determinar la tensión de rotura al aplicar una carga  $\mathbf{P}$  en una probeta con dimensiones ( $\mathbf{bxdxL}$ ) serán (*ver Anexo I*):

- Tres puntos:

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2}$$

- Cuatro puntos:

$$\sigma = \frac{3PL}{4bd^2}$$

La alteración de la forma o dimensiones de un cuerpo como resultado de las tensiones se denomina deformación. La deformación por compresión, viene dada por la siguiente expresión:

$$\varepsilon_c = \frac{L_0 - L}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0}$$

La relación entre la tensión  $\sigma$  y la deformación  $\varepsilon$  que sufre el material, está definida por la ley de la elasticidad de Hooke:

$$\sigma = E\varepsilon$$

En los ensayos en que se utiliza simplemente una fuerza de cizalla tal como se muestra en la figura, la tensión de cizalla  $\tau$  se calcula de acuerdo con:

$$\tau = \frac{F}{A_0}$$

Donde **F** es la carga o fuerza impuesta paralelamente a las caras superior e inferior, cada una de las cuales tiene un área **A<sub>0</sub>**. La deformación de cizalla  $\gamma$  se define como la tangente del ángulo de deformación  $\theta$ , y viene dada por la relación:

$$\gamma_c = \frac{aa'}{ad} = tg\theta$$

Donde el ángulo  $\theta$  es el resultante del cambio de inclinación de un cierto plano sujeto a una tensión cortante pura,  $\tau$ , y una línea perpendicular a este. El segmento **aa'** es el deslizamiento horizontal del lado **ab** con respecto al lado **cd**. La tensión cortante es equivalente al estado tensional producido por una tracción en una dirección e igual compresión en la dirección perpendicular.

La tensión y la deformación de cizalla son proporcionales entre sí según la expresión:

$$\tau = G\gamma$$

Donde **G** es el módulo de cizalla, o sea, la pendiente de la región elástica de la curva tensión de formación de cizalla.

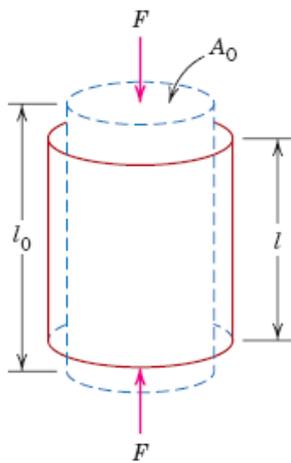


Figura 1.16. Ensayo a compresión.

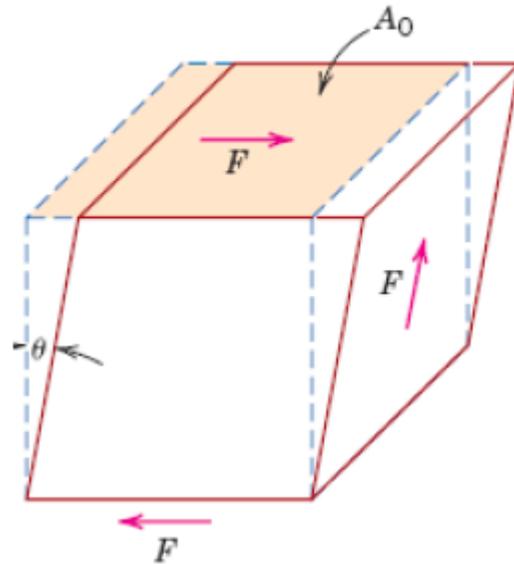


Figura 1.17. Ensayo a cizalla.

El módulo de cizalla y el módulo elástico están relacionados entre sí y con el módulo de Poisson mediante la relación:

$$E = 2G(1 + \nu)$$

Para una probeta de dimensiones (**bxdxL**), determinamos el módulo elástico, **E**, a partir de la siguiente ecuación (*ver Anexo I*):

$$y = \frac{11PL^3}{768EI}$$

**P** es la carga aplicada, **y** el desplazamiento máximo del actuador, **I** el momento de Inercia de la sección de la probeta y **L** la distancia entre apoyos.

En la siguiente tabla, se muestran los coeficientes de Poisson para varias cerámicas:

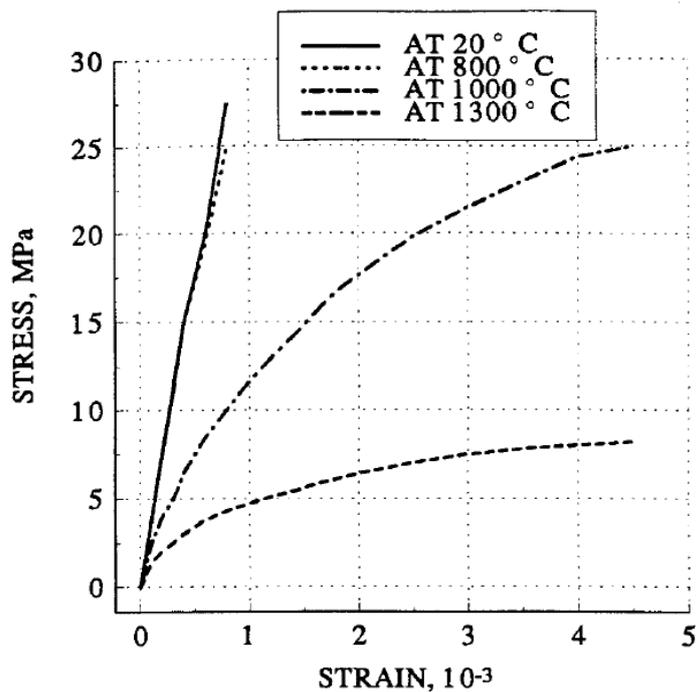
Material	Módulo de elasticidad		Coeficiente de Poisson
	GPa	10 <sup>6</sup> psi	
<b>Cerámicas y materiales semiconductores</b>			
<b>Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 99,9%:</b>	380	55	0,22
<b>Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 96%:</b>	303	44	0,21
<b>Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 90%:</b>	275	40	0,22
<b>Zirconia (3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):</b>	205	30	0,31
<b>Carbeto de silicio sinterizado:</b>	207-483	30-70	0,16
<b>Carbeto de silicio prensado caliente:</b>	207-483	30-70	0,17
<b>Sílica fundida:</b>	73	10,6	0,17
<b>Silicio monocristal(100):</b>	129	18,7	0,28
<b>Silicio monocristal (110):</b>	168	24,4	-
<b>Silicio monocristal (111):</b>	187	27,1	0,36
<b>Nitrato de silicio colado por reacción:</b>	304	44,1	0,22
<b>Nitrato de silicio prensado caliente:</b>	304	44,1	0,30
<b>Nitreto de silicio sinterizado:</b>	304	44,1	0,28
<b>Diamante natural:</b>	700-1200	102-174	0,10-0,30
<b>Diamante sintético:</b>	800-925	116-134	0,20

**Tabla 3.** Coeficientes de Poisson en cerámicas avanzadas.

Normalmente, las curvas tensión-deformación, se obtienen mediante ensayos de laboratorio realizados mediante normas estandarizadas y utilizando probetas también estandarizadas. Se fijan la velocidad de carga y la temperatura.

En el caso que nos ocupa con materiales cerámicos, los ensayos se realizan a compresión y flexión, ya que en comparación poseen una baja resistencia a la tracción.

A continuación en un ensayo realizado a compresión, podemos ver en la [Figura 1.18](#), como varía el esfuerzo soportado por el material en función de la temperatura.



**Figura 1.18.** Ensayo a compresión de un refractario con un 70% de alúmina.

Los materiales cerámicos, tal como se ha visto, debido a su combinación de enlaces iónicos y covalentes, tienen inherentemente una baja tenacidad. Utilizando procesos industriales bastante sofisticados, como la presión isostática en caliente, se han conseguido cerámicos de mayor tenacidad.

Griffith en el año 1920, propuso que en todos los materiales frágiles existe una población de fisuras y defectos pequeños que tienen una variedad de tamaños, geometrías y orientaciones. Al aplicar un esfuerzo de tracción, la rotura ocurrirá cuando la resistencia cohesiva teórica del material sea superada en la punta de uno de esos defectos. Esto conduce a la formación de una grieta que entonces se propaga rápidamente (4).

Si no existieran defectos, la resistencia a la fractura sería igual a la resistencia cohesiva del material. Algunos filamentos metálicos y cerámicos muy pequeños ("whiskers"), crecidos prácticamente libres de defectos, tienen resistencias a la fractura próximas a sus valores teóricos.

Durante la propagación de una grieta se produce la liberación de la energía de deformación elástica, la energía que se almacena en el material cuando se deforma elásticamente. Cuando la grieta se extiende, se forman nuevas superficies en las caras de la grieta, lo que origina un incremento en la energía superficial del sistema. Griffith demostró que la tensión crítica que se requiere para propagar una grieta en un material frágil viene dada por:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi a}}$$

Dónde:

E = Módulo de elasticidad

$\gamma_s$  = Energía superficial específica

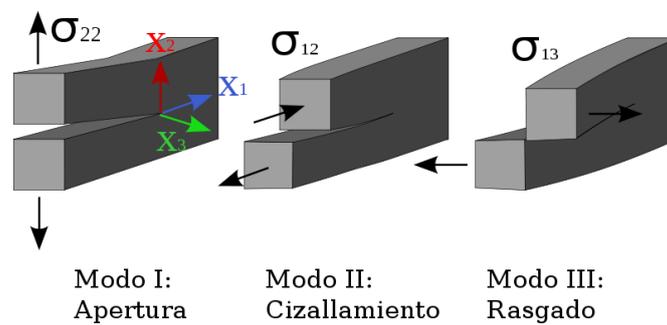
a = Mitad de la longitud de una grieta interna

En el año 1957, Irwin (5) hizo una modificación a la teoría de sólidos de Griffith, incorporando un término llamado **intensidad de tensiones** que reemplazó a la tasa de liberación de energía y la tenacidad de fractura reemplazó a la energía de rotura superficial. El factor de intensidad de tensión **K** es una expresión que depende de la tensión aplicada,  $\sigma$ , del tamaño de la grieta existente, **a**, y de la geometría considerada, **C**:

$$K = C\sigma\sqrt{\pi a}$$

Básicamente se identifican tres modos básicos de fractura, que describen tres movimientos cinemáticamente independientes:

- a- Modo de apertura o "Modo I", en el cual las caras de la fisura se separan casi paralelamente entre si. Se supone que en este modo solo se desarrollan tensiones de tracción.
- b- Modo de deslizamiento o "Modo II", en el cual las caras de la fisura se deslizan una sobre la otra. Se supone que bajo este modo solo puede generarse tensiones tangenciales.
- c- Modo de torsión o de rasgado o "Modo III", donde las caras de una fisura se deslizan lateralmente una respecto de la otra. Se supone que también en este caso se desarrollan tensiones tangenciales.



**Figura 1.19.** Modos de fractura.

En la práctica, el Modo I es el que ha sido más estudiado y donde se han encontrado resultados satisfactorios en la comparación con los resultados experimentales. El problema es que en pocas ocasiones se dan estos tres modos en forma aislada, los casos de propagación más complejos resultan de la combinación de estos tres modos básicos. En este caso se dice que ha ocurrido un "Modo mixto de fractura".

La [Figura 1.20](#) muestra las expresiones del factor de intensidad de tensión de dos probetas normalmente utilizadas para caracterizar en el laboratorio el comportamiento a fractura de los materiales, la probeta compacta, CT, y la probeta de flexión en tres puntos, SENB.

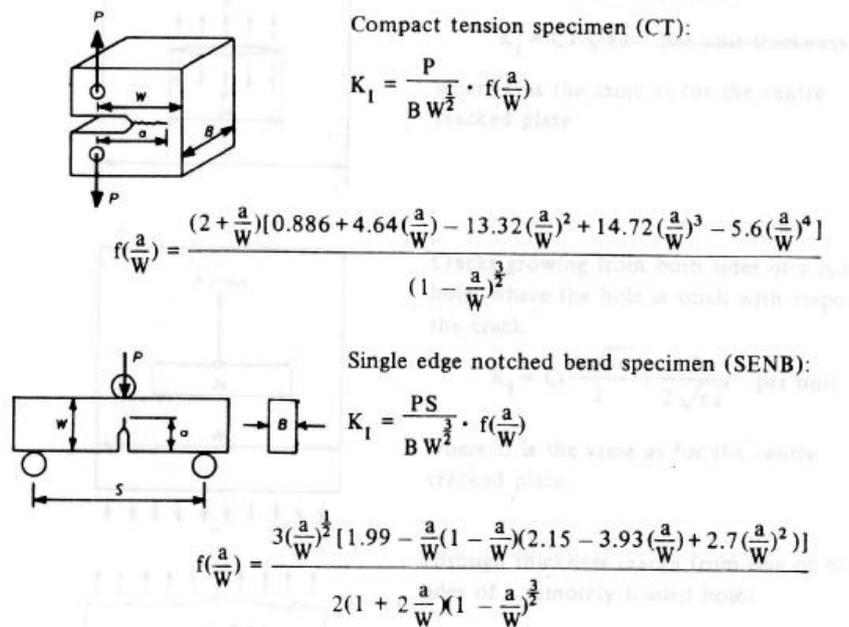


Figura 1.20. Expresiones del factor de intensidad de tensión  $K$  de probetas de fractura.

Hasta ahora hemos citado dos parámetros para caracterizar el comportamiento mecánico de los sólidos agrietados, la energía de fractura  $G$  y el factor de intensidad de tensión  $K$ . En el caso de los materiales perfectamente elásticos ambos factores están biunívocamente relacionados:

$$G = \frac{K^2}{E'}$$

$E'$  es igual al módulo elástico del material,  $E$ , en situaciones de tensión plana, siendo  $\nu$  el coeficiente de Poisson del material, en condiciones de deformación plana.

$$E' = \frac{E}{1 - \nu^2}$$

El criterio de fractura desde un punto de vista tensional resulta ser:

$$K = K_C$$

Es decir, el sólido agrietado se romperá cuando el factor de intensidad de tensión aplicado alcanza un valor crítico característico para cada material. Este valor **K<sub>c</sub>** característico de cada material se denomina tenacidad a la fractura y sus unidades son  $MPa \times m^{1/2}$ .

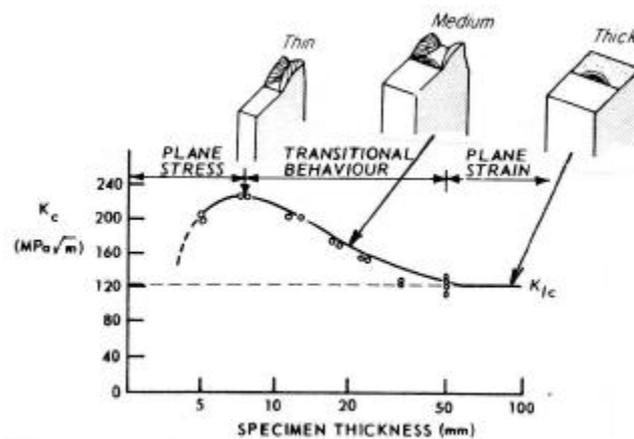


Figura 1.21. Influencia del espesor en el valor crítico  $K_c$ .

El factor de intensidad de tensión crítico constituye un valor constante, independiente de la geometría y del espesor siempre que se asegure un estado de deformación plana (ver [Figura 1.21](#)). En estas condiciones el factor de intensidad de tensión crítico es una propiedad intrínseca del material que se denomina tenacidad a la fractura.

Por otro lado el espesor que asegura en cada material el estado de deformación plana se puede estimar a partir de la expresión siguiente:

$$B \geq 2,5 \left( \frac{K_C}{\sigma_{ys}} \right)^2$$

En este proyecto, para determinar la tenacidad a la fractura del material, efectuaremos una indentación Vickers al material. El proceso se explica en el apartado “Técnicas experimentales”.

## 1.6 BIBLIOGRAFÍA.

1. *Proceedings of the British Ceramic Society*. **Taylor, Derek and Rogers, P.S.** 28, June 1979, Vol. *Minerology of Science*.
2. **Kingery, W.D.** *Introduction to Ceramics*.
3. **Cranmer, David C.** *Ceramic Engineering & Science Proceedings*. 1987.
4. **Griffith, Alan Arnold.** *The Phenomenom of rupture and flow in solids*. 1920.
5. **Irwin, George Rankine.** *Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate*. 1957.
6. **Timoshenko.** *Resistencia de materiales, Tomo I*. s.l. : Espasa-Calpe S.A, 1957.

## 2 LOS BIOMATERIALES.

### 2.1 INTRODUCCIÓN Y DEFINICIÓN.

El futuro está más cerca en la regeneración del organismo humano. El gran avance que ha experimentado la investigación en biomateriales hace posible que en la actualidad ya casi se pueda hablar de regeneración de órganos humanos. La llegada de las biocerámicas de tercera generación y su aplicación en la ingeniería tisular, hace que la ciencia ficción sea casi real.

La demanda social, las necesidades clínicas, el desarrollo tecnológico y el empuje legislativo, han impulsado el avance de los biomateriales.

*Se define biomaterial como cualquier elemento, sustancia o combinación de sustancias, de origen natural o sintético, diseñadas para entrar en contacto con sistemas biológicos con el fin de evaluar, tratar, aumentar o sustituir algún tejido, órgano o función del organismo humano.* Por sistemas biológicos se entienden moléculas de naturaleza bioquímica, tales como células, tejidos, órganos y fluidos corporales. Las especialidades médicas y farmacológicas incluyen la cirugía reparadora y plástica, la medicina regenerativa, la administración de fármacos y la diálisis, entre otros. Tampoco deben olvidarse los dispositivos de diagnóstico y pronóstico clínico en base a sensores o material biológico, como el análisis genético y molecular en base a marcadores.

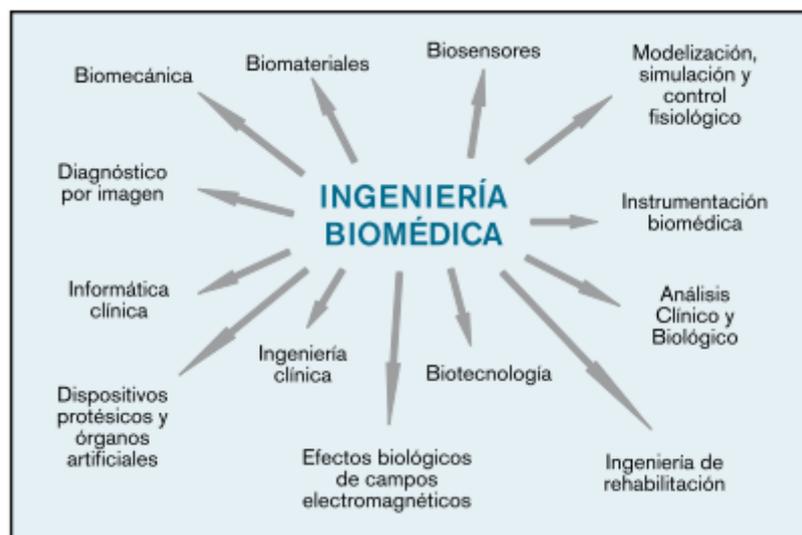
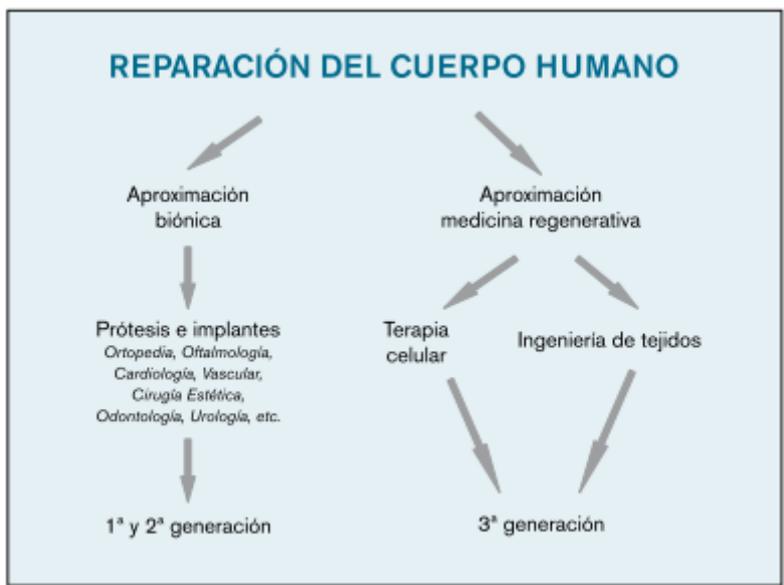


Figura 2.1. Ingeniería Biomédica.

Los biomateriales se enmarcan dentro de la ingeniería biomédica (Figura 2.1) y aglutinan conocimientos del mundo de las ciencias, la ingeniería, la biología y la medicina.

La evolución de los biomateriales en los últimos 50 años ha sido espectacular. Se ha pasado de utilizar materiales inertes para la sustitución de tejidos vivos, al diseño de materiales bioactivos y biodegradables para la reparación de los mismos, lo que ha desembocado en la tercera generación de biomateriales, en donde el objetivo es ya su regeneración. En la Figura 2.2 se esquematiza la aproximación biónica para la reparación del cuerpo humano que incluye las dos primeras generaciones de biomateriales y la aproximación de medicina regenerativa, inmersa de lleno en la tercera generación.



**Figura 2.2.** Reparación del cuerpo humano.

En esta rápida evolución, han cambiado muchos conceptos. En los años 50 se empezaron a utilizar materiales que simplemente fuesen tolerados por el organismo. Únicamente se buscaba sustituir una parte dañada sin contemplar a la biología; bastaba con que no reaccionara con el organismo y pudiera ser tolerado. Naturalmente, en este contexto, la ciencia de materiales acaparó el protagonismo como la responsable de buscar materiales compatibles con los tejidos vivos de entre los ya existentes para otras aplicaciones.

En los años 80 cambia un concepto importante. La sociedad científica que trabaja en biomateriales, se concienza de que la posible reacción química del implante con los tejidos vivos no

conlleva riesgo siempre que el producto de esa reacción sea positivo para el organismo. Es entonces cuando se empiezan a desarrollar, diseñar y comercializar materiales bioactivos y biodegradables que en la actualidad se utilizan comúnmente en la reparación de diversos tejidos vivos. Este salto cualitativo en la concepción que implica pasar de sustituir a reparar, ha sido ya superado con la idea de regenerar. Hoy en día sustituir y reparar se hace habitualmente siempre que es necesario colocar una “pieza de repuesto” en el cuerpo humano. La regeneración de tejido inicia actualmente su andadura, y es un campo de investigación para hacer realidad su aplicación en la medicina en un futuro próximo.

Podemos ilustrar esta idea centrándonos en las biocerámicas de tercera generación, donde lo que se busca es dar soporte a las células para que ellas desarrollen el trabajo de regeneración. La ingeniería tisular se sustenta en tres pilares fundamentales: las células, las señales y los andamios (en inglés: “scaffolds”).

Así como los biomateriales de primera generación no estaban específicamente diseñados para interactuar con el mundo biológico, los de tercera generación, por el contrario, están diseñados teniendo en cuenta que van a estar en contacto con tejidos vivos y que las propiedades de superficie de dichos materiales tales como su topografía, su carga superficial y todos los aspectos relacionados con la química de sus superficies, son fundamentales para una respuesta positiva cuando dicho material se ponga en contacto con los tejidos vivos. Esto conlleva una funcionalización adecuada de las superficies libres de dichos biomateriales para facilitar la adherencia, proliferación y diferenciación celular en condiciones óptimas.

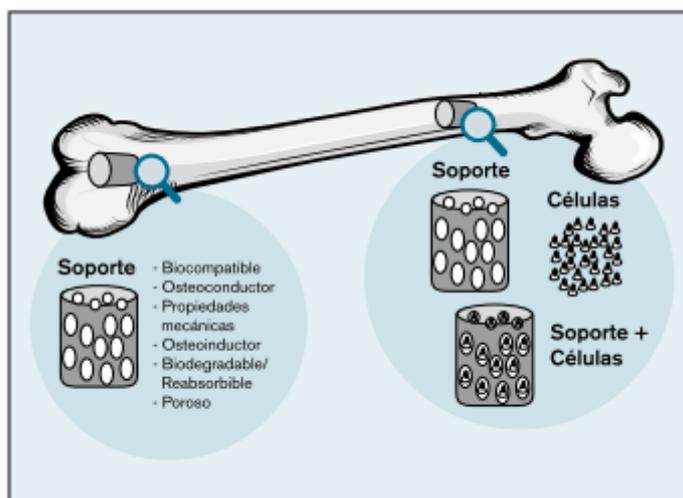
Los andamios ideales para ingeniería de tejidos deben proporcionar un soporte mecánico biocompatible, que no induzca a una respuesta tisular adversa y que pueda sostener temporalmente la carga mecánica sobre el tejido a añadir. También debe tener una tasa de degradación apropiada, equivalente a la del proceso de regeneración del tejido, y una porosidad interconectada con una distribución de tamaño de poro adecuada que promuevan la invasión celular y del tejido, el tráfico de metabolitos y con una elevada área superficial para el anclaje celular. Por supuesto, debe propiciar el reconocimiento biológico, de tal forma que dé soporte y promueva adhesión, migración, proliferación y diferenciación celular. Y por supuesto, debe constituir un nicho adecuado para el desarrollo de tejido vivo, que permita secuestrar y liberar factores morfogénicos.

En la [Figura 2.3](#) puede observarse una micrografía de un hueso donde quedan reflejados los datos a imitar por los andamios que se utilizan en la ingeniería de tejidos; y en la [Figura 2.4](#) un

esquema de lo que sería el implante del andamio o del andamio en el cual se han cultivado células del propio paciente (ingeniería de tejidos).



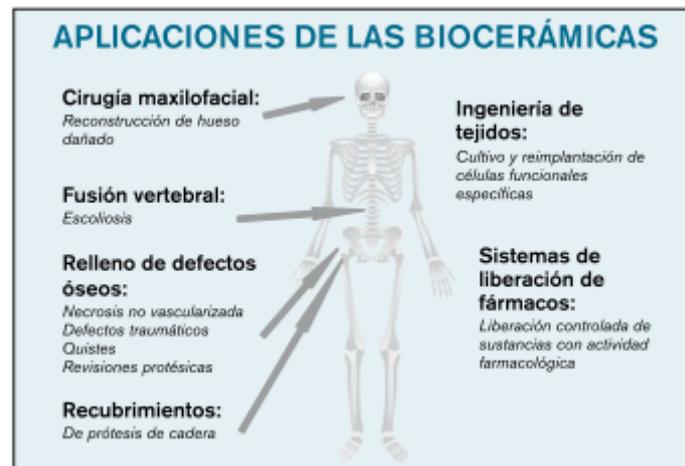
**Figura 2.3.** Requerimientos de porosidad para sustitutos óseos cerámicos.



**Figura 2.4.** Esquema de implante de andamio.

Por lo tanto las patologías con defectos óseos irreversibles, se pueden solucionar en la inmensa mayoría de los casos, con sólo el andamio y un tratamiento adecuado; en una minoría de los pacientes, es necesario la utilización de soportes combinados con factores osteogénicos, y sólo para casos muy severos que constituyen realmente una minoría muy pequeña, son necesarias células en combinación con soportes y factores osteogénicos.

En la actualidad (Figura 2.5), las aplicaciones de las biocerámicas se centran fundamentalmente en los campos de la cirugía maxilofacial, vertebral y ortopédica. Otro campo de aplicación muy importante es la ingeniería de tejidos, los sistemas de liberación de fármacos y aplicaciones biotecnológicas.



**Figura 2.5.** Aplicaciones de las biocerámicas.

Supongamos que es necesario un suministro de fármacos agresivos para un tratamiento de quimioterapia, lo cual conlleva efectos secundarios en todo el organismo. Si estos fármacos se pudieran cargar con nanopartículas magnéticas, sería posible localizarlos en una zona concreta y, de esta forma, lograr una mayor eficacia y reducir los efectos secundarios. Si a esto le añadimos la posibilidad de aplicar campos magnéticos, se podría calentar una zona concreta dentro del cuerpo, de forma selectiva, y así facilitar la destrucción de tumores. En todo este proceso será necesario funcionalizar las nanopartículas magnéticas para facilitar su adherencia a las células tumorales. Para facilitar su eliminación selectiva, es necesario aplicar un campo magnético alterno, que produzca calor. Este calor se puede controlar de forma que no supere los 47° C, así como el tiempo de aplicación de dicho campo magnético. A su vez, utilizando matrices adecuadas que incluyan nanopartículas magnéticas y fármacos, se pueden diseñar materiales inteligentes, que utilizando un estímulo externo, liberen el fármaco en el momento preciso y en el lugar adecuado. Hace unos años esto podía parecer ciencia ficción, sin embargo hoy en día, ya existen resultados que avalan una realidad muy próxima.

Hoy día las tendencias en biomateriales están centradas fundamentalmente en:

- 1) Matrices para medicina regenerativa, que deben ser biocompatibles, funcionales y capaces de promover regeneración celular de forma diferenciada para cada aplicación.
- 2) Sistemas de liberación controlada, tales como gelificación o encapsulación de moléculas o células con actividad terapéutica incluido el uso de micro y nanopartículas.
- 3) Sistemas de cultivo y validación, donde se incluyen los soportes para cultivo celular o tisular en la fabricación de material de ingeniería de tejidos.
- 4) Producción de ortobiológicos, esto es, sistemas bacterianos modificados genéticamente para la producción y ensamblaje de unidades polipeptídicas que se repiten y producen materiales de origen biológico.
- 5) Superficies bifuncionales, es decir, materiales modificados para albergar componente biológico, como por ejemplo sangre y enzimas, sin contaminar órganos artificiales y dispositivos de diagnóstico, y, por último, aplicaciones biónicas, es decir, los implantes de materiales tradicionales, bien mejorados o fabricados con nuevos diseños y materiales.

Como resumen final, comentar que el éxito de un biomaterial o de un implante depende de tres factores principales: propiedades y biocompatibilidad del implante, condiciones de salud del receptor, y habilidad del cirujano que realiza el implante; la física sólo se aplica al primero.

Los requisitos que debe cumplir un biomaterial son:

1. Ser biocompatible, es decir, debe ser aceptado por el organismo, no provocar que éste desarrolle sistemas de rechazo ante la presencia del biomaterial.
2. No ser tóxico, ni carcinógeno.
3. Ser químicamente estable (no presentar degradación en el tiempo) e inerte.
4. Tener una resistencia mecánica adecuada.
5. Tener un tiempo de fatiga adecuado.
6. Tener densidad y peso adecuados.
7. Tener un diseño de ingeniería perfecto; esto es, el tamaño y la forma del implante deben ser los adecuados.

8. Ser relativamente barato, reproducible y fácil de fabricar y procesar para su producción en gran escala.

## 2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS BIOMATERIALES

En función de su origen los biomateriales pueden ser: de origen natural (biológicos) o de origen artificial (biomédicos). En este caso, vamos a hacer más hincapié en los de origen artificial.

Los materiales de origen artificial o biomédicos se pueden clasificar de la siguiente manera: metálicos, poliméricos, cerámicos y composites.

### 2.2.1 Biomateriales metálicos.

#### 1) Aceros inoxidables:

Aleaciones de Fe (hierro) y en distintas proporciones de:

- Ni (níquel): mayor resistencia a la corrosión y al endurecimiento.
- Cr (cromo) y Mo (molibdeno): mayor resistencia y menor corrosión.

Se clasifican según su microestructura:

- Martensíticos (11,5-18% Cr).
- Ferríticos (14-27% Cr).
- Austeníticos (Cr y Ni 23%).

Las ventajas de estos materiales son: precio bajo, ductilidad y maleabilidad. Sus inconvenientes: tendencia a la corrosión, imposibilidad de hacerlos porosos y riesgo más alto de infección que con otros metales.

#### 2) Aleaciones de cromo y cobalto (Cr-Co):

Aleaciones que además de estos dos elementos en mayor proporción, incluyen Ni, Mo, Fe y W (wolframio) para reducir la fragilidad.

Las principales son:

- Co-Ni-Cr-Mo: aleación forjada en caliente que la hace más resistente pero menos dúctil. Muy utilizada en vástagos.
- Co-Cr-Mo: aleación moldeada utilizada en articulaciones artificiales y en odontología.

Sus ventajas son las de ofrecer la máxima resistencia a fractura, fatiga y desgaste y de ser tras el Ti la más resistente a la corrosión.

Entre sus inconvenientes cabría citar la rigidez (que perjudica la transmisión de cargas y provoca lisis), su baja ductilidad (que hace difícil la mecanización), su elevado precio (por su alto contenido en Co), la posibilidad de liberar iones y provocar reacciones de hipersensibilidad, y un mayor riesgo de infección que el Ti.

### 3) Aleaciones de titanio (Ti):

Este tipo de aleaciones presentan el mejor módulo elástico para evitar la lisis por transmisión de cargas. Poseen una alta resistencia a la corrosión, una menor citotoxicidad que el Níquel (Ni) y el Cobalto (Co) y además, no generan respuestas inmunes. También tienen menor riesgo de infección que otras aleaciones metálicas, por lo que son las más utilizadas en implantes quirúrgicos.

La más utilizada industrialmente es la aleación Ti-6Al-4Vn, con un 6% de aluminio y un 4% de vanadio, si bien en Europa las dudas sobre la citotoxicidad del vanadio han obligado el desarrollo de otro tipo de aleaciones.

Esta aleación ha sido modificada, sustituyendo el Vanadio por el Niobio, lo cual ha supuesto una notable mejora en el índice de biocompatibilidad.

Entre sus inconvenientes está su baja resistencia a la fricción, que hace que no sea una aleación óptima en las superficies convexas de rozamiento de las artroplastias (cóndilos en la rodilla y cabezas de fémur en las caderas).

Por otro lado, con el objeto de incrementar la resistencia al desgaste, se ha implementado el uso de recubrimientos duros en cabezas femorales, aplicados mediante

técnicas de deposición física en fase vapor (PVD), además de utilizar materiales cerámicos como Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o Circona ( $\text{ZrO}_2$ ).

#### 4) Tántalo (Ta):

El tántalo es un elemento metálico puro que ocupa el número 73 en la tabla periódica. Entre sus propiedades destaca su dureza, ductilidad, resistencia a la corrosión y su alta biocompatibilidad. Se comenzó a utilizar hace más de 50 años en derivaciones de marcapasos y en 1994 se diseñaron los primeros implantes de ortopedia de tantalio. Fue aprobado para su uso por la FDA en 1995, pero antes ya se habían diseñado, en Francia, implantes y prótesis cervicales y lumbares, como elemento de soporte estructural para solventar problemas oncológicos.

El tántalo tiene excelentes posibilidades de osteointegración debidas a su porosidad; un volumen con un 80% de poros interconectados de 550 micras.

#### 5) Niobio (Nb):

Tiene unas propiedades mecánicas similares al tantalio y un módulo elástico menor, lo que le hace tener una mayor biocompatibilidad.

***\* De este material hablaremos más adelante, ya que lo vamos a emplear en nuestro composite.***

#### 6) Aleaciones metálicas de fricción (PAR METAL-METAL):

Entre sus ventajas destaca:

- Desgaste lineal (3-5 micras al año), desgaste volumétrico 60 veces menor que el par metal-polietileno (PE) y una menor producción de partículas que cuando es combinado con PE.
- Autorreparación de grietas creadas por terceros cuerpos mediante pulido.
- Buenos resultados clínicos.

Inconvenientes:

- Tamaño de las partículas de desgaste (inferior a 1 micra) y composición de las mismas.
- Liberación de iones metálicos activos química y biológicamente.
- Concentraciones elevadas de iones Cr y Co (citotóxicos **in vitro**) en sangre y orina, aunque no se han demostrado aún consecuencias en la clínica.

Para obtener una mejor resistencia al desgaste en algunas superficies metálicas, se emplea un recubrimiento cerámico mediante oxidación térmica.

### **2.2.2 Biomateriales poliméricos.**

Son materiales muy dúctiles, con un bajo peso y fáciles de conformar y mecanizar. Sin embargo al tener módulos elásticos bajos, solo se utilizan como sustitutos de tejidos blandos como la piel, ligamentos, cartílagos, etc.

Los más utilizados son: Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE), Polimetilmetacrilato, Policloruro de vinilo (PVC), Nylon y Silicona.

El Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE) se caracteriza por ser muy resistente a los productos químicos corrosivos (exceptuando algunos ácidos), tiene un coeficiente de fricción muy bajo (es autolubricante) y posee una elevada resistencia a la abrasión. Sus propiedades mecánicas y tribológicas hacen que sea un material muy apropiado para sustituciones de articulaciones.

El Polimetilmetacrilato se utiliza en el anclaje óseo de diversos tipos de artroplastias, pues transmite y reparte las cargas de un modo homogéneo, aumenta las superficies de contacto, evita la concentración de tensiones, bloquea los intersticios óseos y compensa las imperfecciones de la técnica quirúrgica.

La principal desventaja de los biomateriales poliméricos en implantes para articulaciones, son el desgaste que se produce entre las piezas de los implantes.

### 2.2.3 Biomateriales cerámicos.

Los biocerámicos son compuestos químicos complejos que contienen elementos metálicos y no metálicos. Debido a sus enlaces iónicos o covalentes, son generalmente, duros y frágiles. Además de tener un alto punto de fusión y una baja conductividad térmica y eléctrica, presentan una característica muy importante a tener en cuenta en implantes: su alta resistencia al desgaste. Gracias a esto, se reducen drásticamente los problemas de osteólisis y aflojamiento aséptico, aumentando la vida media de los implantes y evitando así las complicaciones de una segunda o tercera intervención.

Los principales biocerámicos son: Alúmina, Circona, Hidroxiapatita, porcelanas y vidrios bioactivos, entre otros.

#### 1) Alúmina ( $Al_2O_3$ ):

La alúmina se fabrica mezclando polvo cristalino de gran pureza con aglutinante, agua y lubricante, mediante compresión en molde. Posteriormente se realiza un secado y se sinteriza a 1.800 °C para aumentar su densidad. Finalmente se realiza un tratamiento de acabado. Este proceso permite obtener el máximo grado de oxidación, de manera que se consigue una gran estabilidad termodinámica y resistencia a la corrosión.

Destacan sus ventajas:

- El par alúmina-alúmina es el mejor coeficiente de fricción conocido.
- En aquellos pares en los que uno de los componentes es PE, el par alúmina-PE presenta el mejor coeficiente de fricción (su desgaste es 20 veces inferior al par CrCo-PE) y no empeora con el paso del tiempo.
- Apenas presenta desgaste por adhesión, abrasión o por terceros cuerpos.
- Escasa producción de partículas; además éstas no son citotóxicas.

Entre sus inconvenientes:

- Fragilidad, con un riesgo de rotura del 0,02%.

- Elevado coste.

## 2) Circona ( $ZrO_2$ ):

Presenta un coeficiente de fricción mejor que cualquier aleación metálica, pero peor que la alúmina. Por otra parte, es claramente superior a ésta en lo que se refiere a la fragilidad, siendo un 73% más resistente a la fractura.

Se están dejando de utilizar tanto los pares zirconio-PE, como los pares zirconio-alúmina, ya que a largo plazo presentan tasas de desgaste muy elevadas.

## 3) Fosfatos de calcio e hidroxiapatita (HAP):

Las cerámicas más habituales dentro de este grupo son: la hidroxiapatita (HAP), las cerámicas bifásicas de fosfato de calcio (BCP), el fosfato tricálcico (TCP).

La resistencia a la compresión de todas estas cerámicas es muy alta, pero resultan muy frágiles a la flexión, torsión y cizallamiento. Se emplean en el relleno de cavidades óseas, la realización de puentes de artrodesis a nivel del raquis, pero no son útiles para sustituir defectos diafisarios.

### **2.2.4 Biomateriales compuestos.**

Se trata de un material formado por una fase continua llamada matriz (puede ser polimérica, cerámica o metálica) y una fase discontinua llamada refuerzo. Se emplean en compuestos biodegradables, compuestos biomédicos y aplicaciones de ingeniería de tejidos y ortodoncia estética.

Los materiales compuestos biocompatibles de matriz metálica están basados principalmente en los aceros inoxidable austeníticos y las aleaciones de titanio y de cobalto-cromo. El componente que actúa como fibra o refuerzo, es un material cerámico como la alúmina o la hidroxiapatita. Este tipo de composites presentan unas propiedades mecánicas muy buenas, pero su adherencia con el hueso es pobre, por lo que hay que recurrir a recubrimientos para resolver este problema.

Los biocompuestos con matriz cerámica reforzados con polímeros para la sustitución de tejidos duros son una opción muy interesante. Por un lado, la cerámica aporta biocompatibilidad, dureza y buen comportamiento frente al desgaste y la corrosión, mientras que el polímero disminuye el módulo elástico del material compuesto haciéndolo más próximo al del hueso real, lo que disminuye las tensiones que se generan en las uniones del implante con el hueso. El composite más conocido es la Hidroxiapatita con Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE). Por el contrario, este tipo de materiales tiene una tenacidad y resistencia mecánica muy bajas.

En los composites de matriz cerámica, para mejorar las propiedades mecánicas, se puede utilizar como refuerzo un metal.

En este trabajo, vamos evaluar el comportamiento de un material con matriz cerámica (Circona) con una fibra de origen metálico (Niobio).

Finalmente en la siguiente tabla se muestra un resumen de los tipos de biomateriales que existen y sus aplicaciones:

<b>Tipo</b>	<b>Uso</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Particularidad</b>
Metales y aleaciones	Prótesis de cadera y rodilla, placas óseas, tornillos y pines	Resistencia mecánica y ductilidad	Conductor eléctrico
Polímeros	Componentes de dispositivos, catéteres, válvulas del corazón, implantes oculares	Propiedades personalizables	Biodegradable, bioabsorbible,
Cerámicos	Implantes estructurales, recubrimientos	Resistencia al desgaste y a la corrosión	Biocompatibilidad con los huesos
Composites	Componentes dentales y ortopédicos	Resistencia y peso	Propiedades mecánicas

**Tabla 1: Aplicaciones de los biomateriales.**

### 2.3 LA CIRCONA COMO MATERIAL BIOMÉDICO.

El óxido de circonio comúnmente conocido como circona, fue descubierto en 1789 por el químico alemán Martin Heinrich Klaproth, quien lo obtuvo a partir del calentamiento de ciertas gemas (1). Desde entonces las circonas han tenido múltiples usos entre los que se pueden señalar:

- Pigmentos para materiales cerámicos
- Por su buena resistencia al desgaste, han sido empleadas para fabricar componentes que operan en ambientes agresivos, como el caso de piezas para máquinas de combustión.
- Por su dureza se han empleado como abrasivos.
- Por su resistencia a la corrosión y al choque térmico, se han empleado como recubrimientos refractarios.
- Por su conductividad iónica a altas temperaturas, han resultado ser materiales muy atractivos para fabricar celdas de combustibles y sensores de oxígeno.

El interés del uso de las cerámicas de circona como biomaterial, radica en su alta estabilidad química y dimensional, su excelente resistencia mecánica y tenacidad a la fractura y su módulo de Young del mismo orden de magnitud que las aleaciones de acero inoxidable

Hasta el presente, la aplicación biomédica más importante de estos materiales, ha sido la fabricación de las cabezas femorales que componen las prótesis ortopédicas empleadas en las reconstrucciones totales de cadera; aunque no fue hasta el año 1988, cuando se emplearon las primeras biocerámicas de circona para este fin (2).

Las soluciones sólidas que se emplearon para las primeras aplicaciones biomédicas fueron:  $ZrO_2$ -MgO,  $ZrO_2$ -CaO,  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ .

Posteriormente, los mayores esfuerzos en la investigación sobre estos materiales, se enfocaron sobre las cerámicas de circona estabilizadas con itria ( $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ ), que se caracterizan por poseer una microestructura de grano fino conocida como circona tetragonal policristalina (TZP), que le confiere unas propiedades mecánicas muy adecuadas para ser empleadas como sustitutos de hueso.

Para comprender mejor las excelentes propiedades mecánicas de las cerámicas de TZP, es necesario profundizar en la microestructura de los materiales cerámicos de zircona.

La zircona presenta un polimorfismo en el cual coexisten tres fases cristalinas: monoclinica (M), cúbica (C) y tetragonal (T). La zircona pura es monoclinica a temperatura ambiente, siendo esta fase estable hasta los 1170°C. Por encima de esta temperatura se transforma a fase tetragonal y posteriormente a fase cúbica por encima de los 2370°C. Durante el enfriamiento la fase tetragonal se transforma a fase monoclinica en un rango de unos 100°C por debajo de los 1070°C. Esta transformación que tiene lugar durante el enfriamiento, está asociada con una expansión del volumen de alrededor de 3-4%.

En cerámicas de zircona pura sinterizadas en el rango de 1500-1700°C, el esfuerzo generado por esta expansión de volumen origina grietas que provocan la ruptura de las piezas cuando se enfrían. Este hecho explica por qué es imposible fabricar piezas cerámicas de zircona pura.

La adición de pequeñas cantidades de óxidos estabilizantes tales como, CaO, MgO, CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a la zircona pura, permiten obtener materiales multifásicos conocidos como zirconas parcialmente estabilizadas (PSZ). Estos materiales presentan una microestructura a temperatura ambiente compuesta por una matriz cúbica con precipitados monoclinicos y tetragonales.

Garvie et al. (3), demostraron que es posible aprovechar la transformación de la fase tetragonal a monoclinica para aumentar la resistencia mecánica y la tenacidad a la fractura de cerámicas de PSZ. Estos autores observaron que los precipitados de fase tetragonal metaestable finamente dispersos en la matriz cúbica, son capaces de transformarse a fase monoclinica cuando se elimina el constreñimiento impuesto por la matriz, como es el caso del avance de una grieta en el material. En este caso, el campo de esfuerzos asociado con la expansión debido a la transformación de fases, actúa en contra del campo de esfuerzos que promueve la propagación de la grieta. Esto trae como resultado un aumento de la tenacidad del material, debido a que la energía asociada con la propagación de la grieta se disipa tanto en la transformación T-M, como en contrarrestar el esfuerzo de compresión debido al aumento de volumen.

El desarrollo de los precipitados tetragonales se puede lograr por la adición de alrededor de un 8 mol% de MgO a la ZrO<sub>2</sub>. Esto permite la formación de una microestructura totalmente cúbica a 1800°C y la nucleación dentro de la matriz de la fase tetragonal metaestable durante el enfriamiento y envejecimiento.

Las cerámicas PSZ se pueden obtener también en el sistema  $ZrO_2-Y_2O_3$ . En este sistema es posible obtener también cerámicas que a temperatura ambiente presentan solo fase tetragonal (TZP). Este resultado fue publicado por primera vez por Rieth et al. (4) y por Gupta et al (5). Los materiales de TZP contienen aproximadamente 2-3 mol% de  $Y_2O_3$  y están totalmente compuestos por granos tetragonales con tamaños del orden de los cientos de nanómetros. La fracción de fase tetragonal retenida a temperatura ambiente depende del tamaño de los granos, del contenido de itria y del grado de constreñimiento impuesto por la matriz.

### **2.3.1 Aplicaciones biomédicas.**

La primera información relacionada con las aplicaciones biomédicas de cerámicas de circonita fue publicado en 1969 por Helmer y Driskell (6), quienes encontraron ausencia total de reacción adversa por parte del tejido óseo receptor al implantar estos materiales en fémur de primates. Este resultado fue confirmado posteriormente en otras investigaciones (7) (8).

Tomando en consideración el tipo de interacción de las cerámicas de circonita con el tejido óseo, éstas se han clasificado como materiales bioinertes.

Actualmente, teniendo en cuenta que las cerámicas de TZP cumplen con los requisitos exigidos para los materiales de implantes quirúrgicos por la ISO 13356 (9), éstas se han convertido en las preferidas por los fabricantes para la elaboración de las cabezas femorales de circonita. Hasta el año 1997 se implantaron más de 300 000 cabezas femorales de TZP (10).

Además de las cerámicas PSZ, se han hecho ensayos con otro tipo de materiales para aplicaciones biomédicas, especialmente las de Mg-PSZ, que se han usado extensivamente con resultados favorables pero a principios de la década de los 90, las investigaciones con este material se detuvieron por varias razones:

- El tamaño de grano en el rango de 40-70 $\mu$ m de la matriz cúbica, provoca una porosidad residual que influye negativamente en la velocidad de desgaste de los acetábulos de polietileno de alto peso molecular, que son los que normalmente están en contacto con las cabezas femorales de circonita.

- Desde el punto de vista tecnológico existe otra limitación, pues las cerámicas de Mg-PSZ requieren para su fabricación temperaturas de sinterización del orden de los 1800°C por lo que se necesitan hornos especiales, a diferencia de las TPZ que necesitan de 1400 °C.
- Se necesita un riguroso control del proceso de enfriamiento para obtener los precipitados con fase tetragonal metaestable.
- Es difícil obtener precursores para la fabricación de Mg-PSZ libres de SiO<sub>2</sub>, impureza que promueve la formación de fase monoclinica con la consiguiente disminución de las propiedades mecánicas.

En cuanto a la estabilidad de la fase tetragonal de las cerámicas de circona en ambiente de humedad (por ejemplo agua o solución salina), no existe un criterio unificado, aunque en los últimos tiempos la mayoría de los resultados publicados, sostienen que las propiedades mecánicas estáticas de los materiales cerámicos de TZP, después de diferentes períodos en condiciones de humedad, son adecuadas para la fabricación de implantes dentales y ortopédicos.

Como se ha mencionado con anterioridad, las cerámicas de TZP se han empleado con mucho éxito en componentes de prótesis que se colocan en las reconstrucciones totales de cadera, pero sus excelentes propiedades mecánicas también las hacen atractivas para ser empleadas en el campo dental, además de que presentan color blanco y buena translucidez, lo que permite lograr excelentes resultados estéticos, sobretodo si se emplean como sustitutos de dientes anteriores. Desde 1997 se han empleado con excelentes resultados conos de circona TZP, denominados ZrO<sub>2</sub>-TZP BIO-HIP (11). Estos conos de circona se insertan en los conductos radiculares ya preparados y se implantan con calzos que pueden ser también de circona o de otro material como por ejemplo vitro-cerámica.

Los ensayos mecánicos realizados a los implantes de circona, tales como la resistencia a la flexión, la resistencia a la fatiga y la tenacidad a la fractura, han demostrado ser superiores a las propiedades de todos los materiales cerámicos empleados hasta ahora en la estomatología.

Es importante señalar que se han ensayado varias vías para conferirle bioactividad a las cerámicas de circona. Entre estas podemos mencionar la que proponen Ferraris et al. (12), quienes

recubren piezas de PSZ con biovidrios. Los resultados obtenidos demostraron que los biovidrios empleados, presentaron una buena adherencia al sustrato de circonita después de realizar los ensayos de resistencia a la cizalladura. La reactividad de los materiales compuestos se demostró después de un mes en contacto con una solución fisiológica simulada (SBF) y la formación de una capa rica en iones de calcio y fósforo, similar a las que forman los biovidrios por sí solos en estas mismas condiciones de trabajo.

Otra de las variantes empleadas para dotar de bioactividad a las cerámicas de circonita, es el denominado método biomimético. Consistente en preparar la superficie del biomaterial mediante un procedimiento químico con el objetivo de estimular el crecimiento de una capa de fosfato de calcio bioactiva al estar en contacto con una solución de SBF. Uchida et al. (13), encontraron la formación de una capa de composición química similar a la apatita en cerámicas de Ce-TPZ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (las siglas Ce-TPZ se refieren a cerámicas de TZP estabilizadas con óxido de cerio) después de una semana en SBF. Estos autores concluyen que el método propuesto es adecuado para preparar implantes bioactivos de Ce-TPZ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En este contexto podemos mencionar los resultados que se han alcanzado al intentar mejorar las propiedades mecánicas de cerámicas de hidroxiapatita con partículas de circonita. En algunos casos se ha logrado mejorar las propiedades mecánicas del material compuesto, empleando el prensado isostático en caliente (HIP) en la preparación del mismo. En otros, cuando se ha intentado fabricar las cerámicas empleando el prensado uniaxial y la sinterización en aire, el calcio presente en la hidroxiapatita difunde hacia la circonita provocando la desestabilización del retículo apatítico y la estabilización de la fase cúbica en la circonita, con la consiguiente disminución de las propiedades mecánicas. Recientemente, se ha logrado obtener materiales compuestos de HA-PSZ, con propiedades mecánicas similares a las que presentan los materiales preparados por HIP, empleando el prensado uniaxial y la sinterización en atmósfera de oxígeno húmedo..

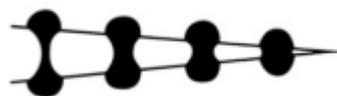
## **2.4 EL NIOBIO COMO MATERIAL BIOMÉDICO.**

. El niobio es un metal con una baja concentración en la corteza terrestre (20mg/kg); similar a la del cobalto y el litio. El elemento no se encuentra en la naturaleza en forma de metal puro y debe extraerse de minerales tales como la niobita, la tapiolita, el pirocloro de niobio y Tántalo.

Las mayores reservas de estos minerales se encuentran en Brasil, que posee el 85 % de las reservas mundiales, aunque también existen yacimientos en Canadá, Nigeria, Zaire y Rusia, siendo Brasil, con gran diferencia, el mayor productor mundial de este metal.

Una posibilidad que existe para dotar a los materiales cerámicos de conductividad eléctrica, es añadir partículas metálicas a la matriz, las cuales además, van a suponer un refuerzo adicional. En el caso de materiales para aplicaciones biomédicas, el requisito principal, es que el material sea biocompatible. El niobio es uno de los pocos metales biocompatibles. Tiene unas propiedades mecánicas similares al Tántalo, que se emplea actualmente en la fabricación de jaulas para la espina dorsal. La ventaja que presenta el niobio es, aparte de tener un precio inferior (1160 €/kg, muy por debajo de los precios de otros metales empleados en implantes como los 6740 €/kg de la aleación Ti-6Al-4V o los 5560 €/kg del Tántalo) (14), es que tiene un módulo elástico inferior al de otros metales biocompatibles ( $E_{Nb}=103$  Gpa,  $E_{Ta}=186$  Gpa,  $E_{Ti}=120$  Gpa) (15) y por tanto mucho más similar al del hueso (7-30Gpa). Otra ventaja del niobio, es que no presenta problemas de diagnóstico a la hora de realizar resonancias magnéticas nucleares. En análisis de implantes o en dispositivos médicos fabricados con este metal, se han obtenido imágenes de gran calidad por esta técnica,. Recientemente O'Brien et al. (16), ha desarrollado nuevas aleaciones basadas en niobio para aplicaciones como "stents" (dispositivo médico con forma cilíndrica o tubular de uso endoluminal) de arteria coronaria, que reducen considerablemente los artefactos de las imágenes por resonancia magnética.

En nuestro composite, las partículas metálicas de Niobio ejercen tracciones de cierre para evitar que la grieta se abra o se propague más, aumentando de este modo la tenacidad.



**Figura 2.6.** Mecanismo de puenteo de grieta con partículas dúctiles de Niobio.

## 2.5 BIBLIOGRAFÍA.

1. *Zirconia as a ceramic biomaterial.* **Piconi C., Maccauro G.** 1999.
2. *Biomechanical compatibility and design of ceramic implants for orthopedic surgery in: Bioceramics.* **Christel P., Meunier A., Dorlot J-M.** 1988.
3. *Ceramic steel, Nature.* **Garvie R.C., Hannink R.H., Paoe R.T.** 1975.
4. *Fabrication and flexural strength of ultra-fine grained yttria-stabilised zirconia.* **Rieth P.H., Reed J.S., Naumann A.W.** 1976.
5. *Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia.* **Gupta T.K., Bechtold J.H., Kuznickie R.C., Cadoff L.H., Rossing B.R.** 1978.
6. *Research on bioceramics. Symp. on Use of Ceramics as Surgical Implants.* **Helmer J.D., Driskell, T.D.** 1969.
7. *Tissue reaction to three ceramics of porous and non-porous structures.* **Hulbert, S.F., Morrison S.J., Klavitter J.J.** 1972.
8. *Biocompatibility of magnesia-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) ceramics.* **Garvie R.C., Urbani C., Kennedy D.R., McNeuer J.C.** 1984.
9. **13356, ISO/DIS.** *Implants for surgery ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia.* 1995.
10. *Catastrophic failure of modular zirconia ceramic femoral head components after total hip arthroplasty.* **Hummer C.D., Rothman R.H., Hozack W.J.** 1995.
11. *Zirconia-TZP in Dentistry Material, Properties and Applications.* **Weber W., Rieger W.** 2001.
12. *Coatings on zirconia for medical applications.* **Ferraris M., Verné E., Appendino P., Moisescu C.,Krajewski A., Ravaglioli A., Piancastelli A.** 2000.
13. *Apatite-forming ability of zirconia-alumina composite induced by chemical treatment.* **Uchida M., Kim H-M., Kokubo T., Nawa M., Asano T., Tanaka K., Nakamura T.** 2001.
14. [En línea] [www.goodfellow.com](http://www.goodfellow.com)..
15. **Cardarelli, F.** *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference.* 2000.
16. *Development of a new niobium-based alloy for vascular stent applications.* **O'Brien, B., J. Stinson, and W. Carroll.** 2008.

### **3 OBJETIVO**

El objetivo de proyecto, es la evaluación físico-mecánica de un composite metal-cerámico Circona-Niobio, para ser aplicado en prótesis médicas.

En el apartado “Técnicas experimentales”, describiremos cual es la metodología que hemos seguido, desde la fabricación de las probetas, hasta los ensayos mecánicos finales, que nos servirán para constatar la mejora que supone emplear este composite en prótesis.

## 4 TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

En este apartado describiremos todos los pasos que vamos a seguir, desde la fabricación de las probetas, hasta los ensayos mecánicos finales que vayamos a realizar.

### 4.1 PROCESADO DE LOS MATERIALES.

#### 4.1.1 Materiales.

- *Circona:*

En este proyecto, hemos llevado a cabo el procesamiento de una circona del tipo TZP estabilizada con un contenido del 3% mol de itria ( $Y_2O_3$ ). Primero preparamos la barbotina, que es una mezcla de agua con el polvo de circona, para posteriormente colarla en moldes de escayola. Una vez obtenidos los materiales en verde, se ha realizado un estudio dilatométrico en atmósfera de aire con el objetivo de determinar la temperatura de sinterización más adecuada.

- *Niobio:*

Por otra parte, la circona ha sido modificada con niobio para conseguir una muestra eléctricamente conductora de forma que pueda ser posteriormente mecanizada mediante técnicas de electroerosión. El proceso de modificación de la matriz cerámica con el componente metálico se ha realizado por mezcla de polvos. El polvo de niobio empleado como materia prima ha sido molido en un molino de atrición que consta de un contenedor de teflón con bolas de circona durante 4 horas utilizando alcohol isopropílico como medio líquido. Los composites circona-niobio preparados se han conformado por colaje, para posteriormente realizar un proceso de sinterización convencional en atmósfera de Argón. Se ha medido la conductividad eléctrica del material de Circona-Nb procesado y sinterizado.

Para nuestro composite, utilizamos un contenido en niobio del 25% en volumen, ya que con más cantidad, el composite no densifica correctamente y la circona no sinteriza totalmente, quedando precipitados de fase monoclinica que harían disminuir sus propiedades mecánicas.

#### 4.1.2 Técnicas de consolidación.

Existen varias técnicas para consolidar materiales cerámicos. En este proyecto se van a emplear las siguientes: Conformado por colaje y sinterización convencional.

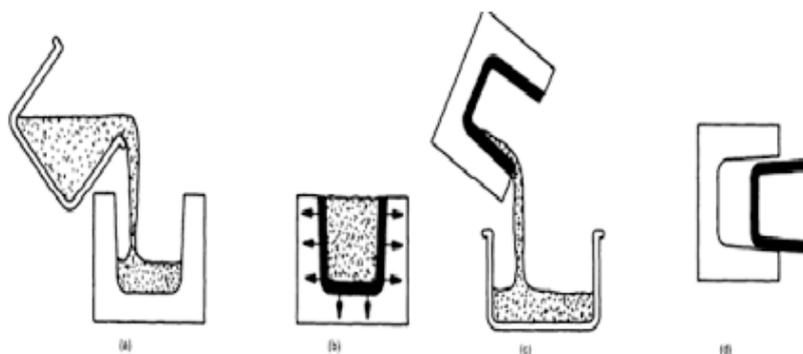
##### Colaje:

Consiste en verter una suspensión de la composición deseada en un molde que tiene la forma prevista, formándose una capa sólida en la pared interior del molde al absorber el dispersante. Los procesos de colado de materiales cerámicos, en general, se realizan a temperatura ambiente y consisten en la preparación de una suspensión de las partículas cerámicas (polvo) en un líquido, con una consistencia adecuada para poder ser vertida. La realización de la pieza tiene lugar cuando los cambios físicos, químicos y/o térmicos hacen que la suspensión se consolide y adquiera resistencia. En el proceso de colado, la suspensión se vierte en un molde poroso que extrae por succión capilar el líquido de la suspensión adyacente a las paredes del molde, con lo que se va formando la pieza en las paredes del mismo.

Las ventajas del proceso de Colaje son: completa dispersión del polvo cerámico en un líquido de baja viscosidad (agua), posibilidad de obtener piezas de forma compleja y unos costes relativamente bajos.

Su desventaja principal es la poca capacidad de producción, pero en este caso no va a ser un problema, ya que el número de probetas que vamos a fabricar es muy bajo.

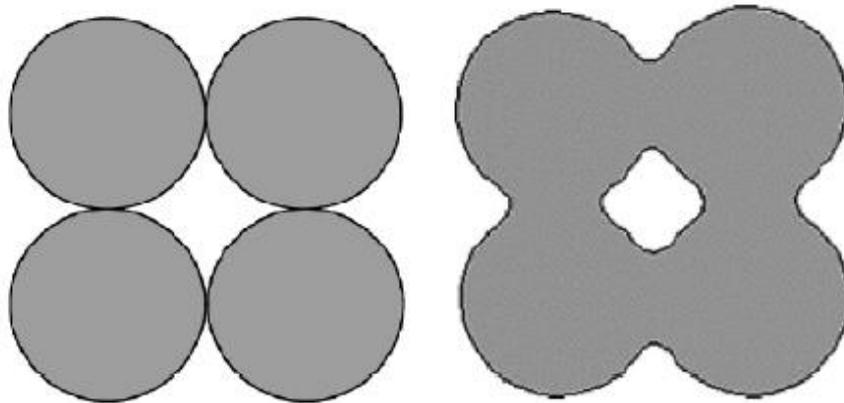
A continuación se muestra una figura en la que se puede ver como es el proceso de colaje:



**Figura 4.1.** Proceso de colaje. (A).Llenado del molde con la suspensión. (B). El molde succiona el líquido de la suspensión próxima a su pared consolidándola. (C). Se retira el exceso de suspensión dejando una pieza hueca. (D). La pieza se retira después de un secado parcial.

### 4.1.3 Sinterización convencional.

Una vez obtenida la pieza “en verde” mediante colaje, se realiza el proceso de sinterización. En esta etapa la unión entre partículas ocurre a unas temperaturas inferiores a las de fusión del material. Dicha temperatura es de 0,5-0,8 veces la temperatura de fusión (1), aunque con el estudio dilatométrico realizado, podremos determinar dicha temperatura con mejor exactitud.



**Figura 4.2.** Representación de un proceso de sinterización en el que se puede ver como las partículas individuales se fusionan entre sí eliminando los huecos.

De la misma manera que sucede en los procesos irreversibles, durante el proceso de sinterización se produce una disminución de la energía libre (2), provocada por las fuerzas conductoras. Estas fuerzas conductoras pueden ser, la curvatura de la superficie de las partículas, la presión externa aplicada o la reacción química.

Las principales ventajas de esta técnica son:

- Se garantiza la pureza del material al no existir muchas etapas en el procesado.
- El proceso se puede llevar a cabo en una atmósfera controlada.
- Es posible obtener formas realmente complejas.

## **4.2 FABRICACIÓN DE LAS PROBETAS.**

Se partió de placas coladas de dimensiones 90x90x10 (mm). Después de ser sinterizadas, se rectificaron con una muela de diamante hasta dejarlas al espesor final (3 mm) y se cortaron a las dimensiones requeridas (3x4x40 mm). Se realizaron unos chaflanes a 45° y aproximadamente 0.1 mm en cada arista. Finalmente se realizó un pulido sobre una de las caras de 4 mm de ancho, que estará sometida a tracción.

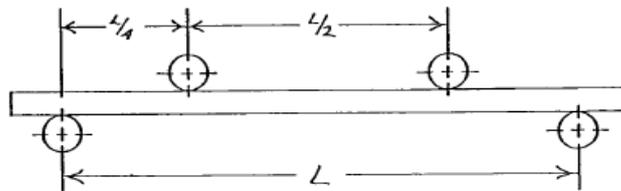
## **4.3 TÉCNICAS DE ENSAYO.**

Los ensayos realizados van encaminados a tanto a la caracterización mecánica del material como a medir el efecto autoreparador. Los cuatro ensayos utilizados son: resistencia mecánica, tenacidad a la fractura, tolerancia a los defectos, y cálculo de transformación de fase y cierre del defecto.

### **4.3.1 Tensión de rotura ( $\sigma_F$ ) y Módulo de elasticidad (E):**

Para determinar la resistencia mecánica de nuestro material nos basaremos en la norma **ASTM C1161-08: “Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature”**.

En esta norma, queda recogida la determinación de la resistencia mecánica a flexión de materiales cerámicos avanzados a temperatura ambiente. La resistencia a flexión ( $\sigma_F$ ) de un material es la capacidad para soportar esfuerzos aplicados en su eje longitudinal entre dos puntos de apoyo. La carga de flexión generada durante los ensayos será una combinación de esfuerzos de tracción, compresión y cizalladura. Para calcular la carga de flexión soportada por el material, asumiremos que el material es isotrópico, homogéneo y linealmente elástico. Mediante este ensayo, una probeta es flexionada usando la técnica de cuatro puntos de la aplicación de la carga, tal y como se muestra en la Figura 4.3:



**Figura 4.3.** Ensayo de flexión en cuatro puntos.

Para las pruebas de flexión, se mecanizan probetas de dimensiones 3x4x40 mm. Los ensayos se realizan a temperatura ambiente en una máquina dinámica totalmente eléctrica.

Cada muestra se coloca en la fijación correspondiente, colocando la cara de 4 mm de ancho sobre los cojinetes y alineándola cuidadosamente. La distancia (L) entre cojinetes será de 21 mm. Se aplica una ligera precarga y posteriormente se va aplicando la carga a 90° a una velocidad de 0,5 mm/min. La resistencia a flexión se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{3PL}{4bd^2}$$

Donde  $\sigma$  es el módulo de rotura (MPa),  $P$  la carga máxima aplicada (N),  $L$  la distancia entre apoyos de la parte inferior (mm) y  $b$  y  $d$  el ancho y alto de la probeta respectivamente (mm).

Sobre los resultados obtenidos se realiza un tratamiento estadístico asumiendo que la tensión de rotura sigue una distribución de Weibull de dos parámetros. La falta de ductilidad combinada con la presencia de defectos de diferentes tamaños y orientaciones, da lugar a una gran dispersión en las fuerzas de fractura en los materiales cerámicos. Para describir la fractura en este tipo de materiales, se utiliza la distribución de propiedad acumulada de Weibull. El módulo de Weibull ( $m$ ) y la resistencia característica de Weibull ( $\sigma_0$ ) se estiman siguiendo la norma **ASTM C1239-07: “Standard Practice for Reporting Uniaxial Strength Data and Estimating Weibull Distribution Parameters for Advanced Ceramics”**.

Dicha distribución está definida por la siguiente ecuación, que ya habíamos visto anteriormente:

$$F = 1 - \exp \left[ -V_E \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right]$$

Una vez realizados todos los ensayos a flexión, se ajustan los esfuerzos de fractura obtenidos en las probetas de modo que cumplan la ecuación de Weibull. Esto significa encontrar los valores de  $V_E$ ,  $\sigma_0$  y  $m$  de modo que los datos experimentales satisfagan la ecuación. A mayor valor de  $m$ , menor es el intervalo de esfuerzo para los cuales existe definida una probabilidad de rotura.

Mediante estos ensayos también se pudo determinar el módulo de elasticidad,  $E$ , a partir de la ecuación anteriormente desarrollada (*ver Anexo I*), donde  $P$  es la carga aplicada (N),  $y$  el desplazamiento máximo del actuador (mm),  $I$  el momento de Inercia de la sección de la probeta ( $\text{mm}^4$ ) y  $L$  la distancia entre apoyos (mm).

$$y = \frac{11PL^3}{768EI}$$

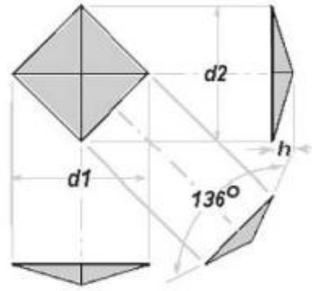
#### 4.3.2 Tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ):

La tenacidad es la energía total que absorbe un material antes de alcanzar la rotura, por acumulación de dislocaciones. La geometría de la probeta así como la manera con que se aplica la carga, son importantes en la determinación de la tenacidad.

El factor de intensidad de tensiones ( $K_{IC}$ ), puede medirse a partir de la geometría de las grietas desarrolladas en el material al realizar una entalla en su superficie bajo una determinada carga.

Para determinar la tenacidad en los materiales cerámicos, realizamos una simple indentación Vickers y observar el tamaño de la huella y la longitud de las grietas originadas por el indentador.

El penetrador, que consta de una punta de diamante de geometría piramidal con un vértice de  $136^\circ$ , indenta la superficie pulida de la muestra al aplicar una carga.

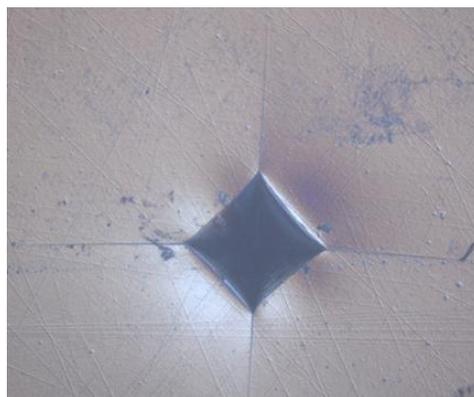


**Figura 4.4.** Esquema del penetrador Vickers.

La marca resultante se observa al microscopio óptico donde se miden las diagonales  $d_1$  y  $d_2$  de la huella. La dureza Vickers se calcula a partir de la carga aplicada  $P$  (en N) y  $d$  el valor medio de las diagonales (mm).

$$H = \frac{1,8544 P}{d^2}$$

La carga  $P$  varía progresivamente, comenzando en 1 Kg y aumentando hasta 30 Kg, donde se detiene el ensayo.



**Figura 4.5.** Huella generada tras hacer la indentación Vickers con una carga de 30 Kg.

El factor de intensidad de tensiones se calcula mediante la ecuación desarrollada por Antis et Al (3) o la desarrollada por Evans y Charles (4).

- Ecuación de Antis et Al:

$$K_{IC} = 0,016 \frac{E^{1/2}}{H} \frac{P}{C^{3/2}}$$

- Ecuación de Evans y Charles:

$$K_{IC} = 0,0752 \frac{P}{C^{3/2}}$$

**E** es el módulo elástico (GPa), **P** la carga aplicada a través del indentador (N), **H** la dureza definida como la carga aplicada sobre el área proyectada (GPa) y **C** el tamaño de la grieta que sale de la mitad de la huella (m).

#### **4.3.3 Tolerancia a los defectos.**

Basándose en las indentaciones obtenidas para calcular la tenacidad, se han realizado ensayos de flexión en tres puntos, colocando la huella de indentación en la cara de flexión, centrada con respecto a los puntos de apoyo de la probeta. Se utilizó un dispositivo con una distancia entre apoyos de 12.5mm y se programó una velocidad de ensayo de 1mm/min.

Para calcular las tensiones de rotura a flexión en tres puntos, utilizaremos la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2}$$

Posteriormente evaluamos como va disminuyendo la resistencia mecánica, a medida que aumentamos progresivamente la carga (P) de indentación Vickers desde 1Kg hasta 30Kg.

Las probetas utilizadas son de las mismas dimensiones que las empleadas en los ensayos a flexión en cuatro puntos.

#### **4.4 BIBLIOGRAFÍA.**

1. **Davidge, R.W.** *Mechanical Behaviour of Ceramics*. s.l. : Cambridge University Press.
2. **Rahaman, M.N.** *Sintering of Ceramics*. s.l. : T.F. Group, 2008.
3. *A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness*. **Antis, G., Chantikul, P., Lawn, B., Marshall, D.** s.l. : Journal of The American Ceramic Society, 1981.
4. *Fracture toughness determinations by indentation*. **Evans, A., Charles, E.** s.l. : Journal of The American Ceramic Society, 1976.

## **5 RESULTADOS EXPERIMENTALES.**

En esta fase del proyecto, exponemos los resultados obtenidos, aplicando las técnicas experimentales descritas en el cuarto apartado.

### **5.1 DISEÑO DEL COMPOSITE CIRCONA-NIOBIO.**

En el caso del composite circona-niobio, el nivel de reforzamiento y el valor de conductividad eléctrica, aumentan a medida que se incrementa el contenido en fase metálica. Sin embargo, existe un límite superior a partir de cual se producen desventajas en algunas propiedades como la resistencia mecánica, el comportamiento frente a la corrosión o a alta temperatura. Por este motivo es necesario llegar a un compromiso entre una elevada conductividad y unas buenas propiedades mecánicas. Por esta razón se ha seleccionado una cantidad del 25% de niobio en volumen para nuestro composite.

Las piezas en verde del composite se obtuvieron por colaje de una barbotina tal y como se describió en la sección “Técnicas experimentales”. De la misma manera se obtuvieron las piezas de circona, utilizadas como material de referencia en el presente estudio.

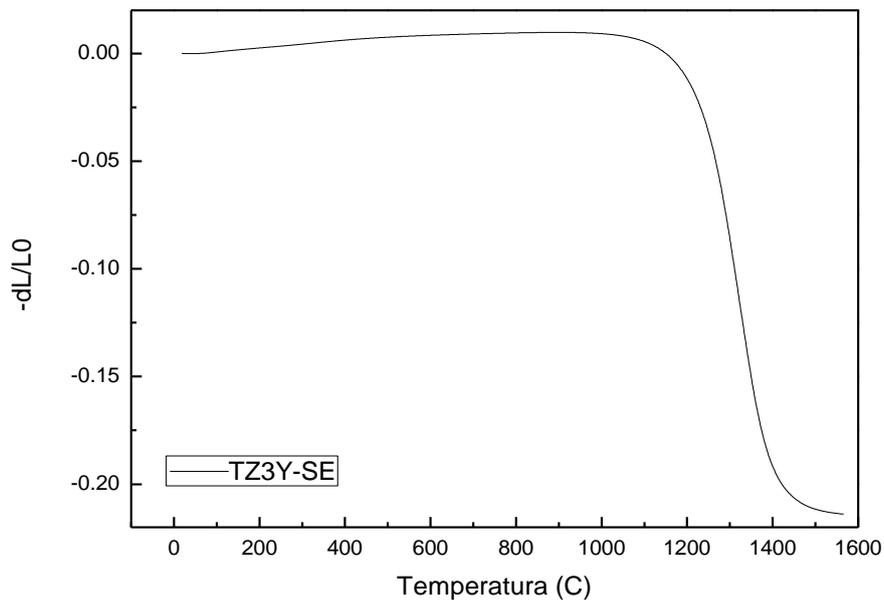
### **5.2 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE SINTERIZACIÓN.**

Para fijar la temperatura de sinterización del composite y la circona, se realizó una dilatometría de la circona en verde tras secado a masa constante a 80°C. Las condiciones del ensayo fueron las siguientes:

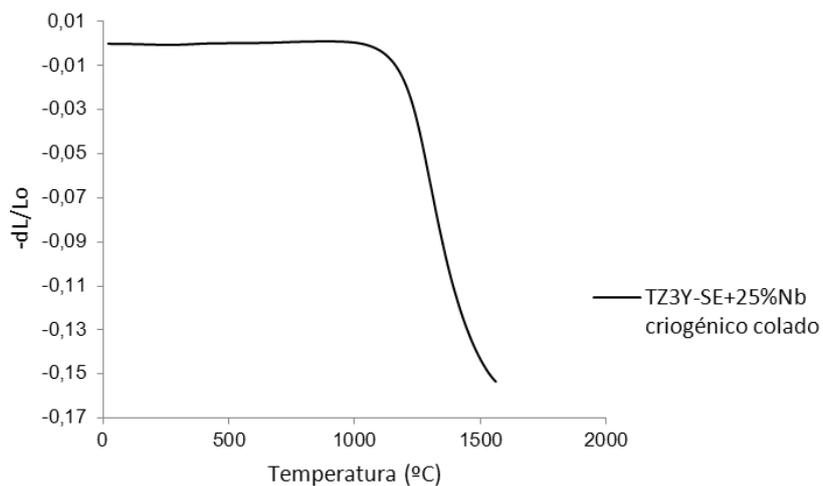
- Velocidad de calentamiento de 5°C por minuto.
- Atmósfera de aire para la circona y atmósfera de argón para el composite.
- Temperatura máxima de 1600°C

La curva dilatométrica obtenida se muestra en la [figura 5.1](#). Se observa que la circona empieza a contraer a 1000°C con un máximo de contracción sobre 1325°C aproximadamente. A 1500°C la muestra ya se encuentra totalmente sinterizada y no se observa contracción alguna en la dilatometría. Por esta razón se seleccionó una temperatura de 1500°C para realizar los tratamientos térmicos.

En el caso del composite circona-niobio (figura 5.2), todos los tratamientos térmicos se efectuaron en atmósfera protectora de argón para evitar que el metal se oxide.



**Figura 5.1.** Curva dilatométrica de la circona.



**Figura 5.2.** Curva dilatométrica del composite.

### 5.3 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS MECÁNICOS.

#### 5.3.1 Tensión de rotura ( $\sigma_F$ ) y Módulo elástico (E).

Se determinó la resistencia a flexión en cuatro puntos y el módulo de elasticidad del material, tal y como se describe en el apartado “Técnicas experimentales”. Al mismo tiempo, obtuvimos las curvas Carga-desplazamiento. El módulo de elasticidad se calculó tal y como se describe en el Anexo I.

Se obtuvieron los parámetros de la distribución de Weibull:  $\sigma_0$  (esfuerzo característico) y  $m$  (módulo de Weibull). Para ello se representó gráficamente el  $\ln \ln \frac{1}{1-F}$  frente al  $\ln \sigma$  y se ajustó a la ecuación de una recta.

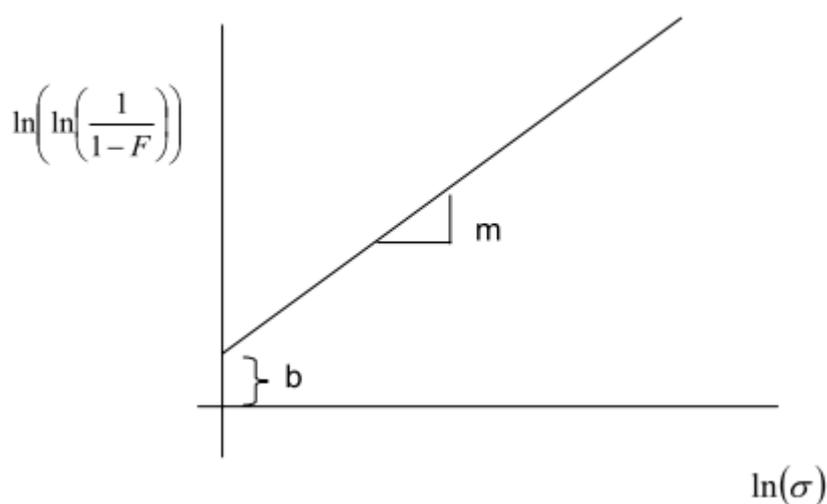


Figura 5.3. Ecuación de Weibull.

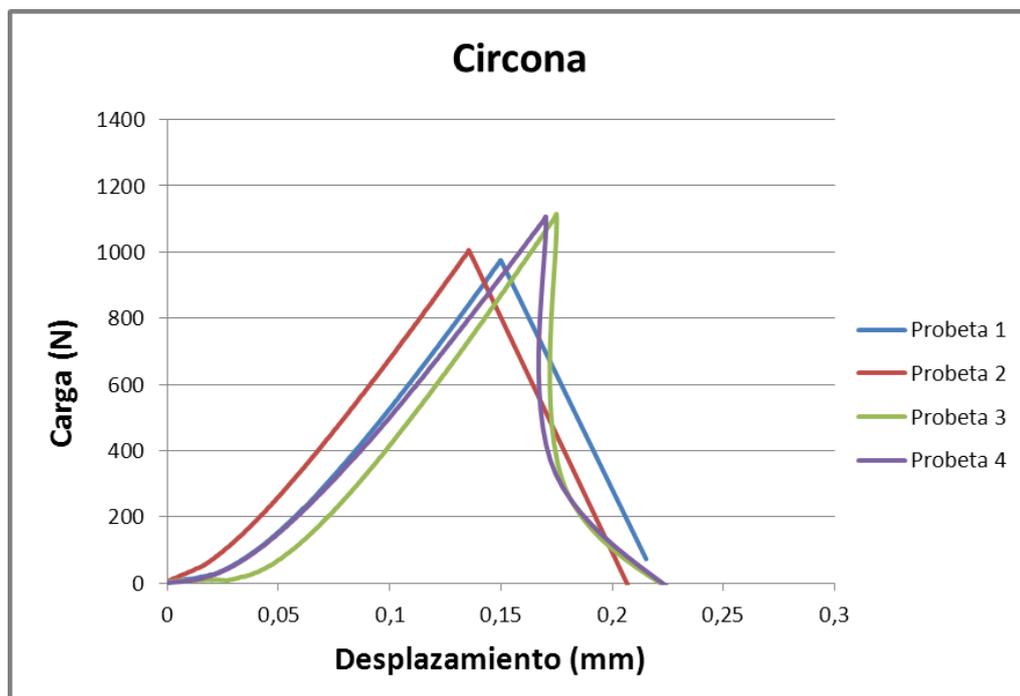
La pendiente de dicha recta es el módulo de Weibull y a partir de la ordenada en el origen se obtuvo el valor de  $\sigma_0$  de acuerdo a la siguiente expresión.

$$\ln \sigma_0 = \frac{-b}{m}$$

Hay que tener en cuenta que al realizar solamente cuatro ensayos, la fiabilidad de la distribución de Weibull es escasa.

### 5.3.1.1 Circona.

En la tabla 5.1, podemos ver representada la curva carga-desplazamiento de la circona. Observamos que la rotura de las muestras es la típica de un material cerámico: la curva Carga-desplazamiento es muy lineal desde el inicio y además no presenta ninguna región de deformación plástica.

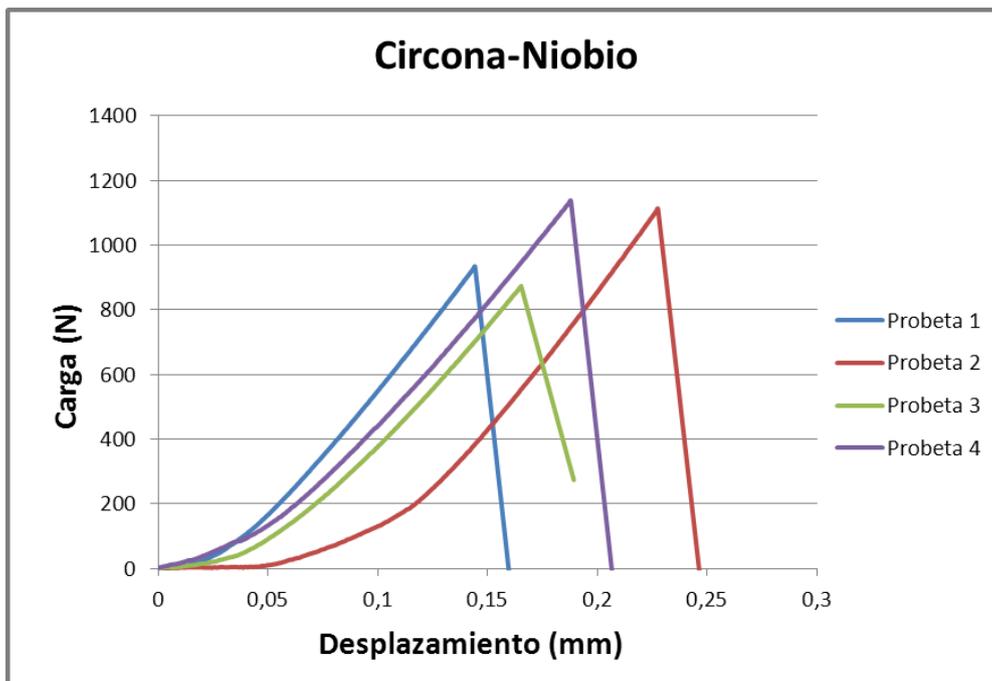


	Carga (N)	b (mm)	d (mm)	Tensión (MPa)	Módulo elástico (GPa)	m Weibull	$\sigma_0$ Weibull
Probeta 1	975	4,03	2,82	481	160	13,6	556
Probeta 2	1006	4,06	2,73	523	174		
Probeta 3	1114	3,94	2,84	553	167		
Probeta 4	1106	4,02	2,71	589	170		
<b>Valor medio</b>				<b>536</b>	<b>168</b>		
<b>Desv media</b>				46	6		

**Tabla 5.1.** Resistencia mecánica de la Circona.

### 5.3.1.2 Circona-Niobio.

En el caso del composite circona-niobio, también se obtuvo la curva carga-desplazamiento (tabla 5.2). Al igual que para la circona, la curva no muestra la existencia de un región de deformación plástica.



	Carga (N)	b (mm)	d (mm)	Tensión (MPa)	Módulo elástico (GPa)	m Weibull	$\sigma_0$ Weibull
Probeta 1	934	4,19	2,84	434	143	9,70	495
Probeta 2	1113	4,21	2,90	497	140		
Probeta 3	874	4,01	2,86	420	133		
Probeta 4	1138	4,04	2,88	535	132		
<b>Valor medio</b>				<b>472</b>	<b>137</b>		
<b>Desv media</b>				<b>54</b>	<b>5</b>		

**Tabla 5.2.** Resistencia mecánica del composite Circona-Niobio.

*\*Para obtener el ancho (b) y la altura (d) de las probetas, realizamos cuatro mediciones: dos en el centro geométrico de la probeta y otras dos restantes en los extremos. Para los cálculos, utilizamos la media de los cuatro datos obtenidos.*

### 5.3.2 Tenacidad (K<sub>IC</sub>).

A continuación se determinó el factor crítico de concentración de tensiones (K<sub>IC</sub>) tanto para la circona, como para la circona-niobio sinterizada a 1500°C. Éste se obtuvo a partir de los tamaños de grieta producidos al practicar indentaciones Vickers en las muestras a distintas cargas tal y como se describe en el apartado “Técnicas experimentales”.

#### 5.3.2.1 Circona.

Para la circona no se observaron grietas con una carga de indentación menor de 5 Kg, por lo que no fue posible determinar su factor de concentración de tensiones.

Los resultados obtenidos para la Circona se recogen en la Tabla 5.3.

Indentación (Kg)	D1 (µm)	D2 (µm)	Dm (µm)	G1 (µm)	G2 (µm)	G3 (µm)	G4 (µm)	Gm (µm)	H (Gpa)	K <sub>IC</sub> (Mpa.m <sup>1/2</sup> )
1	33	34	34	No detectada					15.7	
5	80	78	79	39	42	46	39	41	14.6	3.7
10	114	115	115	83	79	82	81	81	13.7	3.4
20	160	162	161	144	145	142	154	146	14.0	3.2
30	200	200	200	183	184	195	190	188	13.6	3.4

**Tabla 5.3.** Tenacidad a la fractura de la Circona.

#### 5.3.2.2 Circona-Niobio.

Para el composite Circona-Niobio, tampoco se observaron grietas para cargas de indentación menores de 5 Kg:

Indentación (Kg)	D1 (µm)	D2 (µm)	Dm (µm)	G1 (µm)	G2 (µm)	G3 (µm)	G4 (µm)	Gm (µm)	H (Gpa)	K <sub>IC</sub> (Mpa.m <sup>1/2</sup> )
1	44	45	45	No detectada					9.0	
5	88	88	90	15	22	-	-	19	11.2	5.4
10	147	148	148	39	8	-	-	24	8.3	6.6
20	104	182	143	81	115	-	-	98	17.8	3.9
30	223	223	223	147	102	46	103	100	11.0	5.4

**Tabla 5.4.** Tenacidad a la fractura del composite Circona-Niobio.

Para calcular la tenacidad a la fractura, se utilizó la ecuación de Antis et Al descrita en el apartado “Técnicas Experimentales”.

**D1** y **D2** son las diagonales de la huella generada por el indentador Vickers y **Dm** es la media de esas dos diagonales. **G1**, **G2**, **G3** y **G4** son las grietas observadas en el microscopio óptico tras aplicar la carga con el indentador. Están medidas desde los vértices de la huella generada por el indentador. **H** es la dureza Vickers y **K<sub>IC</sub>** la tenacidad a la fractura.

### 5.3.3 Tolerancia a los defectos.

Para determinar la tolerancia a los defectos de las muestras se realizaron ensayos a flexión en tres puntos en probetas a las que se practicó una indentación a la mitad de su longitud en la cara sometida a tracción. El procedimiento seguido se describe en el apartado de “Técnicas Experimentales”.

#### 5.3.3.1 Circona:

Las resistencias a la flexión obtenidas en función de la carga de indentación se muestran en la Tabla 5.5. Como era de esperar cuanto mayor es la carga de indentación, menor carga resiste el material.

Indentación (Kg)	b (mm)	d (mm)	P (N)	$\sigma_f$ (MPa)
1	4,11	3,02	1070	535
5	4,12	3,07	650	314
10	4,11	3,03	500	248
20	4,11	3,03	400	199
30	4,11	3,03	370	184

**Tabla 5.5.** Tolerancia a los defectos de la Circona.

#### 5.3.3.2 Circona-Niobio:

Para el composite circona-niobio los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.6. Al igual que en el caso de la circona, a medida que incrementamos la carga de indentación, la carga de rotura del material va disminuyendo progresivamente.

Indentación (Kg)	b (mm)	d (mm)	P (N)	$\sigma_f$ (MPa)
1	3,66	2,90	1198	729
5	4,09	2,89	913	500
10	4,20	2,83	798	444
20	4,17	2,88	520	283
30	4,20	2,87	500	271

**Tabla 5.6.** Tolerancia a los defectos del composite Circona-Niobio.

*\*Para obtener el ancho (**b**) y la altura (**d**) de las probetas, realizamos cuatro mediciones: dos en el centro geométrico de la probeta y otras dos restantes en los extremos. Para los cálculos, utilizamos la media de los cuatro datos obtenidos.*

## 5.4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

### 5.4.1 Tensión de rotura ( $\sigma_F$ ) y Módulo elástico (E).

En la [figura 5.4](#) se representan dos curvas típicas carga-desplazamiento, una de la circona y otra del composite circona-niobio. El comportamiento de ambas muestras es el típico de un material frágil. La rotura de las probetas se produce sin observar una deformación plástica importante.

Para la misma carga aplicada, la deformación sufrida por las muestra de Circona-Niobio es mayor. Por ejemplo, para una carga de 600 N la deformación observada en el caso de la circona es 0,09 mm, mientras que en el caso del composite es de 0,13 mm. Esto se refleja en los valores medios del módulo elástico obtenidos a partir de las curvas: 137 GPa en el caso del composite y 168 GPa en el caso de la circona. La adición de un 25% en volumen de niobio metal da lugar a una reducción del módulo elástico de casi un 22%.

Cuando un material se deforma elásticamente se debe a un incremento en la distancia entre los átomos que conforman su estructura. En el caso de la circona, al tratarse de un material cerámico con un enlace con carácter covalente, la energía necesaria para separar los átomos es superior al del niobio, con un enlace de carácter metálico. El resultado de esto es que el composite tiene un módulo elástico intermedio entre ambos materiales.

Se han propuesto diversas expresiones para predecir el módulo de elasticidad de un composite. Por lo general se establece que dicho módulo se encuentra entre un valor máximo y un valor mínimo, predicho según los modelos de Voigt y Reuss respectivamente:

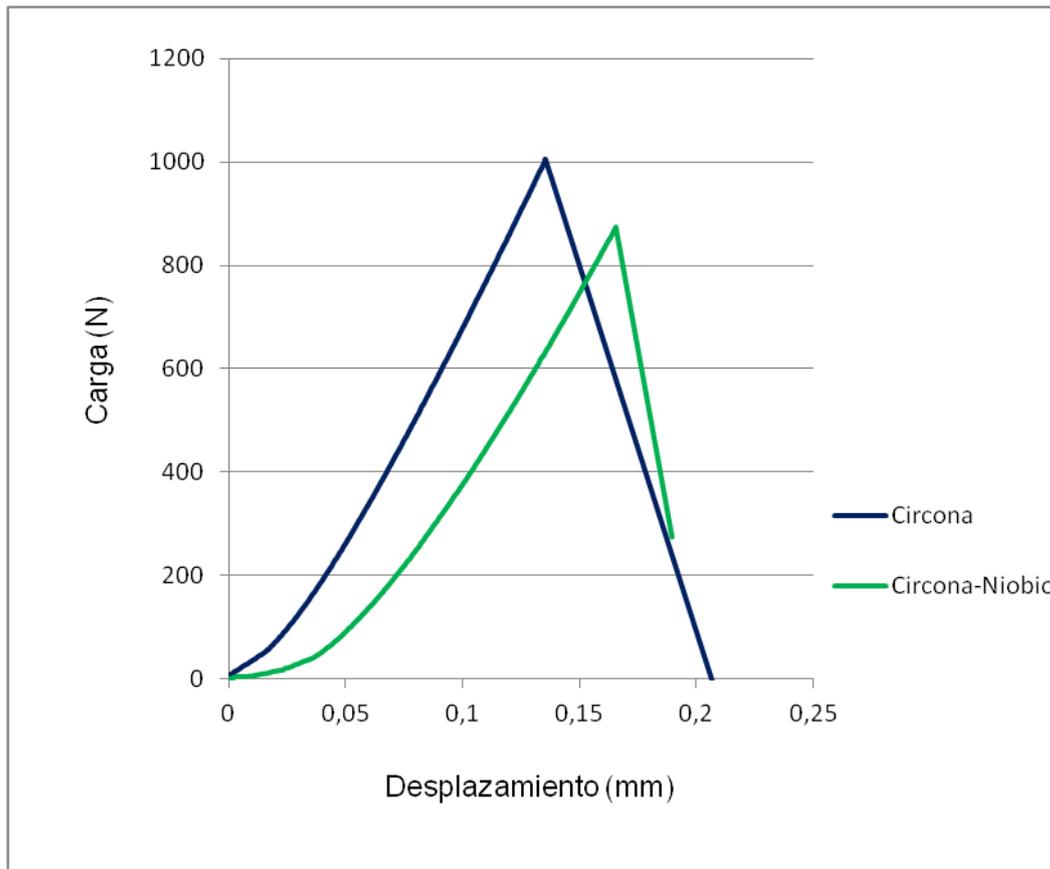
- Ecuación de Voigt

$$E_U = V_2 E_2 + (1 - V_2) E_1$$

- Ecuación de Reuss:

$$\frac{1}{E_L} = \frac{V_2}{E_2} + \frac{1 - V_2}{E_1}$$

Tomando como módulo elástico de la circonita 168 GPa y de 103 GPa para el niobio, los modelos predicen que el módulo elástico del composite debe encontrarse entre 145 GPa y 152 GPa. En este caso el módulo elástico obtenido, de 137 GPa es próximo a los calculados.



**Figura 5.4.** Curva Carga-Desplazamiento.

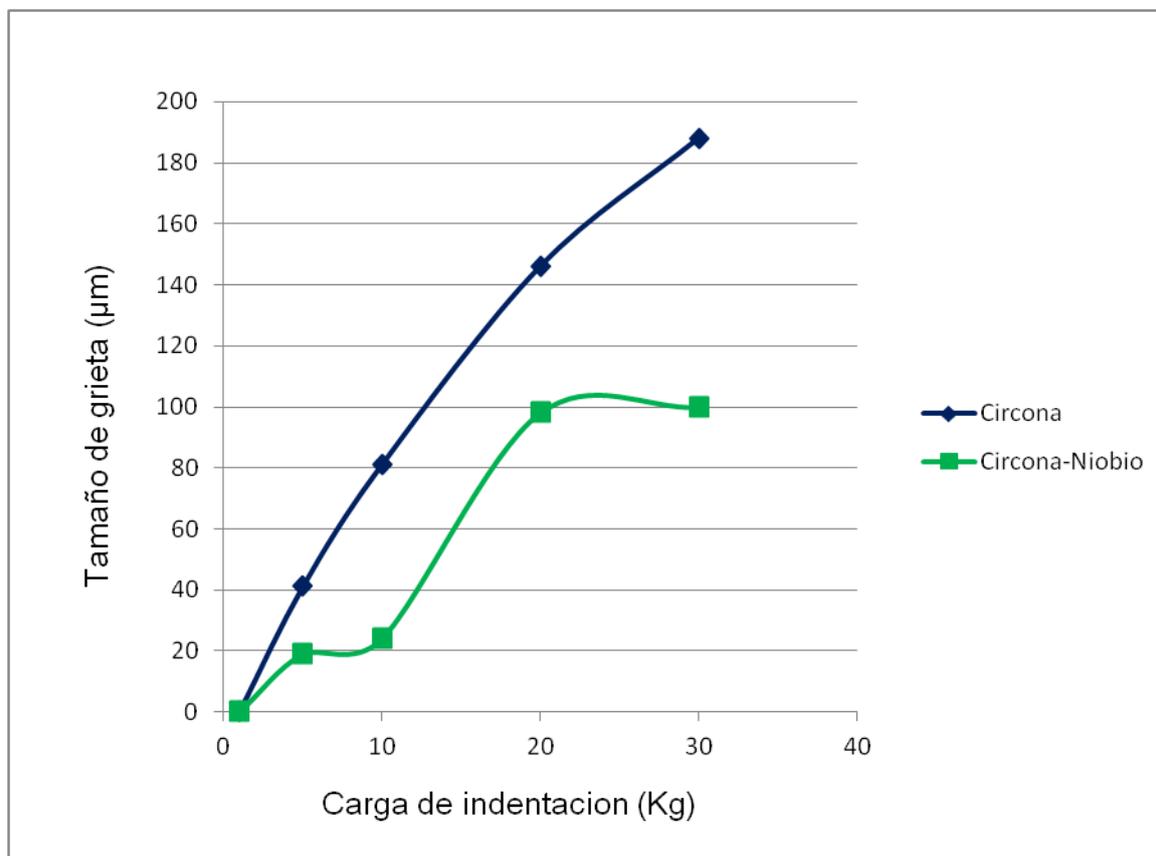
#### 5.4.2 Tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ).

$$K_{IC} = 0,016 \frac{E}{H}^{1/2} \frac{P}{C^{3/2}}$$

Los valores de dureza Vickers (H) obtenidos para la circona también son significativamente mayores que en el caso del composite. Para una carga de 5 kg, la circona-niobio presenta una dureza Vickers de 11.4 frente a 14.3 de la circona.

En la [figura 5.5](#) se representa la longitud de la grieta observada al microscopio frente a la carga de indentación. Las grietas producidas en el composite son significativamente más pequeñas que en la circona, entre dos y cuatro veces, para todas las cargas aplicadas. Para una misma carga de

indentación, por ejemplo de 5 Kg, observamos que la diagonal media de la huella es de 79  $\mu\text{m}$  en la circona y de 90  $\mu\text{m}$  en el composite.

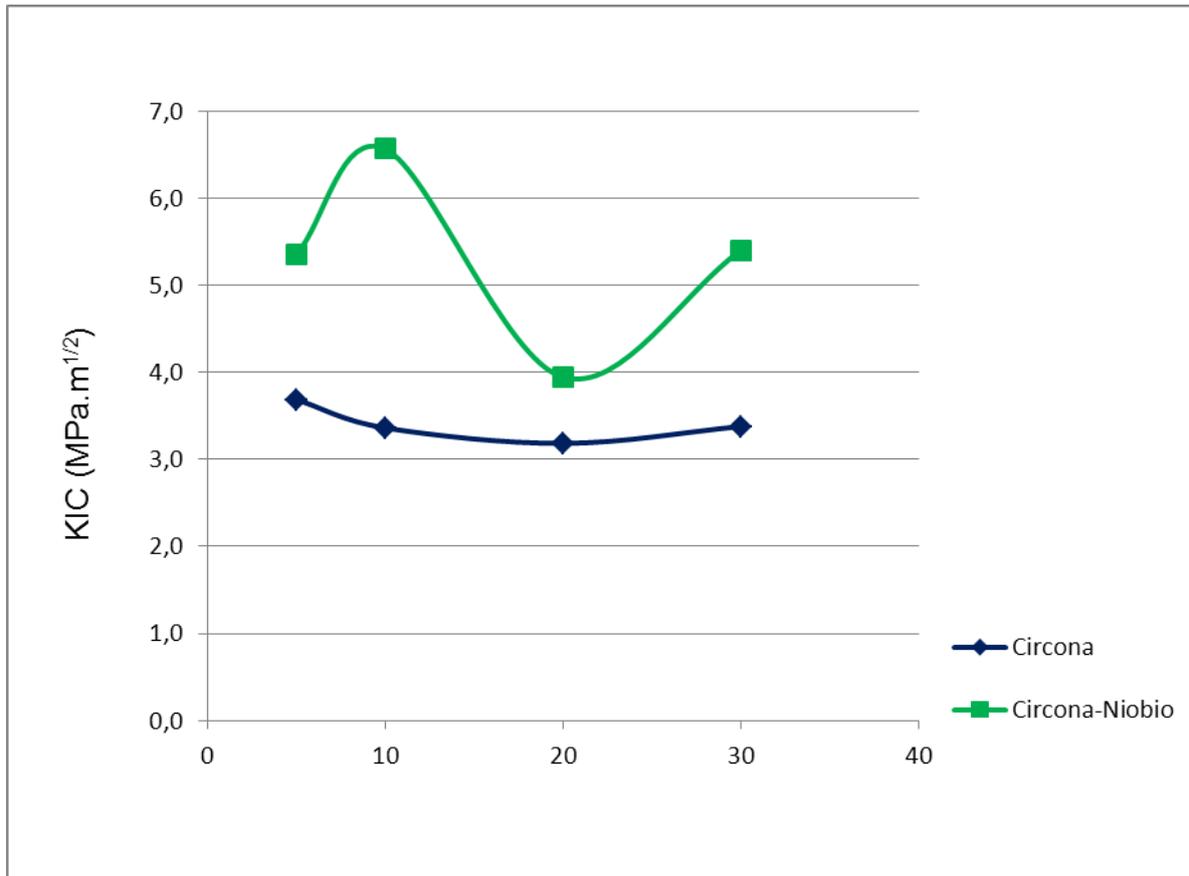


**Figura 5.5.** Curva Tamaño de grieta-Carga de indentación.

Teniendo en cuenta los valores del módulo de elasticidad obtenidos, la relación E/H para la circona es de 11.7 y para el composite 12.

Los resultados muestran que el composite de circona-niobio, presenta una dureza inferior, un módulo elástico también inferior, menor tamaño de grieta generada, lo que resulta es un valor mayor de  $K_{IC}$ . Estos resultados se encuentran en línea con los discutidos en el apartado anterior. La incorporación de niobio a la circona permite obtener un material de propiedades intermedias entre ambos.

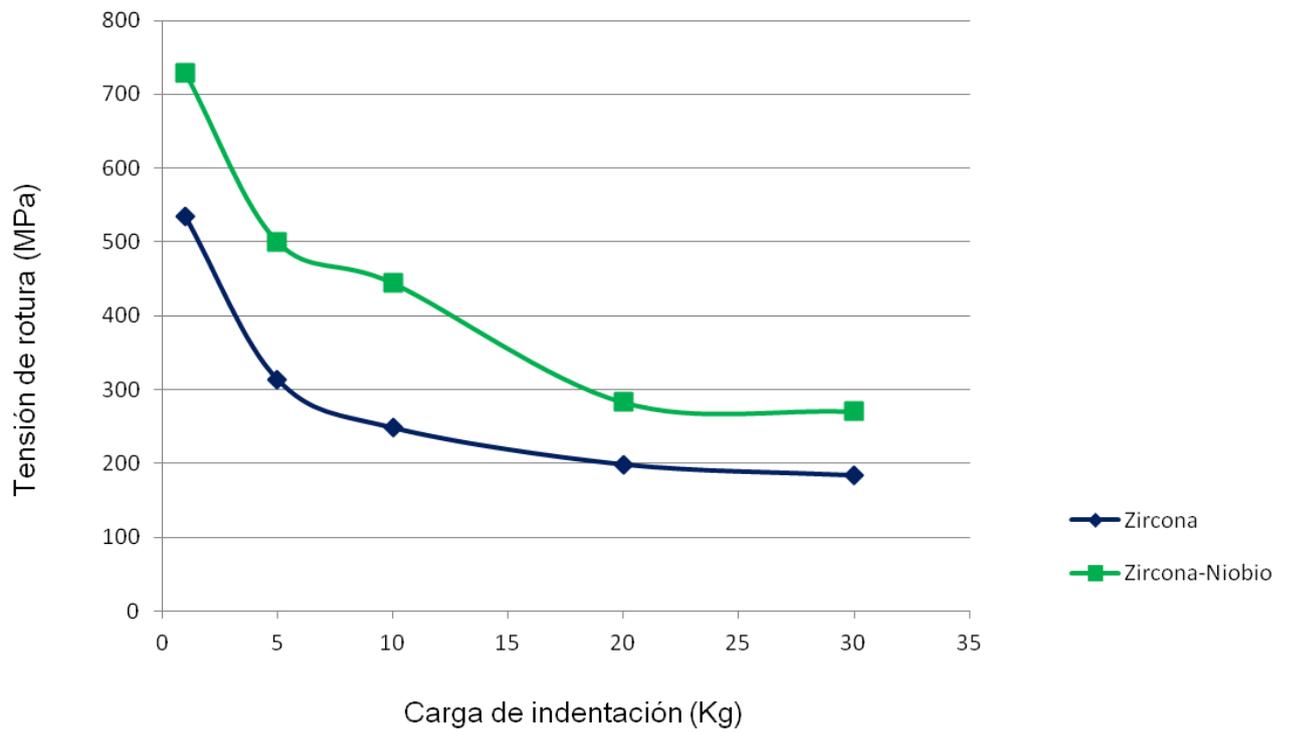
En la [figura 5.6](#), podemos ver la curva KIC-Carga de indentación, donde podemos observar que el composite presenta valores de KIC netamente superiores a los de la circona, para una misma carga de indentación.



**Figura 5.6.** Curva KIC-Carga de indentación.

### 5.4.3 Tolerancia a los defectos.

En la [figura 5.7](#), representamos dos curvas Tensión-Carga de indentación, una para la circona y otra para el composite circona-niobio. Tras los ensayos realizados, tal y como describimos en el apartado “Técnicas experimentales”, podemos observar que para una misma carga de indentación la carga soportada es mayor en el caso del composite. Por ejemplo para una carga de indentación de 5 Kg, la carga de rotura es de 650 N en la circona y de 913 N para el composite circona-niobio; es decir el composite resiste aproximadamente un 41% más. Vemos que con el resto de cargas de indentación, la tendencia es similar, resistiendo más en todo caso el composite circona-niobio que la circona.



**Figura 5.7.** Curva Tensión-Carga de indentación.

## 5.5 BIBLIOGRAFÍA.

1. Smithells, C.S. *Metals Reference Book. Vol 3.* 1967.

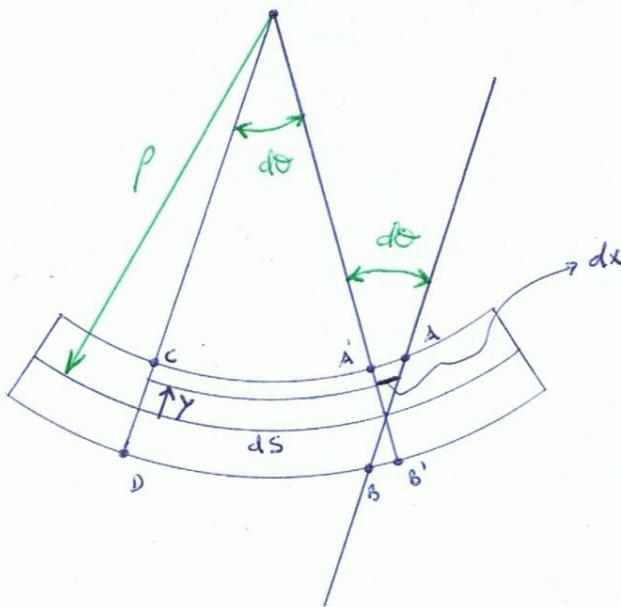
## 6 CONCLUSIONES.

- A lo largo de este proyecto, hemos fabricado un composite circona TZP-3Y con un contenido en niobio del 25% en volumen mediante la técnica de colaje, sobre el que hemos realizado un estudio comparativo con una circona TZP-3Y elaborada con la misma técnica, para evaluar en qué grado mejora el niobio las propiedades mecánicas de la circona:
  - La tensión de rotura obtenida mediante un ensayo a flexión en cuatro puntos de nuestro composite circona-niobio, es un 13,5% menor que en el caso de la circona ( $\sigma_{r\text{ circona}} = 536 \text{ MPa}$  vs  $\sigma_{r\text{ composite}} = 472 \text{ MPa}$ ).
  - El módulo elástico del composite circona-niobio es un 22,6% menor que en la circona ( $E_{\text{circona}} = 168 \text{ GPa}$  vs  $E_{\text{composite}} = 137 \text{ GPa}$ ). De esta manera obtenemos un composite con un módulo elástico comprendido entre la circona (168 GPa) y el del niobio (103 GPa).
  - La dureza media obtenida en los ensayos es un 60% superior en el caso de la circona ( $H_{\text{circona}} = 14,3 \text{ GPa}$  vs  $H_{\text{composite}} = 11,4 \text{ GPa}$ ).
  - Para nuestro composite circona-niobio, hemos obtenido una resistencia a la fractura un 75% superior a la de la circona ( $K_{\text{IC circona}} = 3,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  vs  $K_{\text{IC composite}} = 5,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ).
  - Mediante un ensayo de flexión en tres puntos, hemos podido evaluar la tolerancia a los defectos del composite, que es un 50% superior a la de la circona ( $\sigma_{r\text{ circona}} = 296 \text{ MPa}$  vs  $\sigma_{r\text{ composite}} = 445 \text{ MPa}$ ).
  
- Añadiendo un 25% de niobio en volumen a la circona, conseguimos un composite con un módulo de elasticidad inferior al de la circona pero superior al del niobio, y una resistencia a la fractura y una tolerancia a los defectos netamente superior. Vemos que el niobio ha hecho perfectamente su trabajo de “puenteo” de grieta, otorgando una tenacidad superior al composite. El hecho de que con el composite obtengamos un módulo elástico inferior a la circona y superior al niobio, nos sirve para que tenga un comportamiento más parecido al del hueso ( $E_{\text{hueso}} = 7\text{-}30 \text{ GPa}$ ), conservando las excelentes propiedades que nos aporta la circona como biomaterial cerámico.

## 7 ANEXO

### CALCULO DE LAS TENSIONES DE ROTURA

Se calculan a partir de la Ley de Hooke de la elasticidad.  
A continuación pasamos a la demostración de esta Ley:



$$\rho = \frac{ds}{d\theta} \quad ; \quad \frac{1}{\rho} = \frac{d\theta}{ds}$$

El cambio de longitud de un fibra situada al eje neutro a una distancia  $y$ :

$$dx = y \cdot d\theta$$

La deformación será la relación de longitud dividida entre la longitud inicial:

$$\epsilon = \frac{dx}{ds}$$

Substituyendo : 
$$\epsilon = \frac{dx}{ds} = \frac{y \cdot d\theta}{\rho \cdot ds} = \frac{y}{\rho}$$

Siendo que : 
$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (\text{Ley de Hooke}) \quad \Rightarrow \quad \sigma = \frac{E \cdot y}{\rho}$$

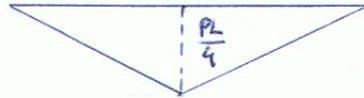
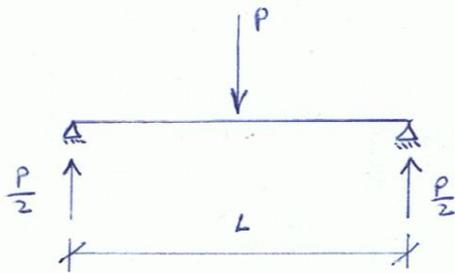
La fuerza que actúa sobre un  $da$  es :  $\sigma \cdot da$

El momento ( $M$ ) será : 
$$\int_A y \cdot (\sigma \cdot da) = \frac{E}{\rho} \int_A y^2 \cdot da = \frac{E}{\rho} \cdot I$$
  
 fuerza F

$$\Rightarrow \frac{M}{E \cdot I} = \frac{1}{\rho} \quad ; \quad \text{así que } \rho = \frac{E \cdot y}{\sigma} \quad \Rightarrow$$

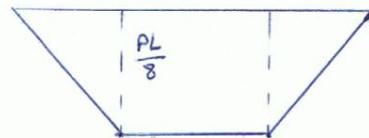
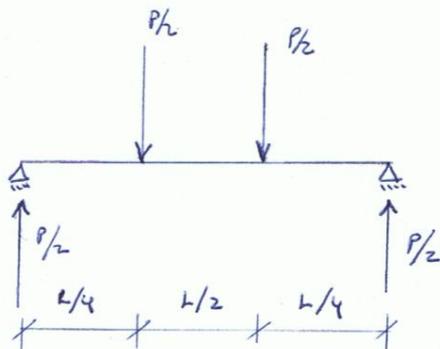
$$\Rightarrow \boxed{\sigma = \frac{M \cdot y}{I}} \quad \Rightarrow \quad \underline{\text{Ley de Navier}}$$

• Flexión en tres puntos



$$\sigma = \frac{M \cdot y}{I} = \frac{\frac{PL}{4} \cdot \frac{h}{2}}{\left(\frac{bh^3}{12}\right)} = \frac{3PL}{2bh^2}$$

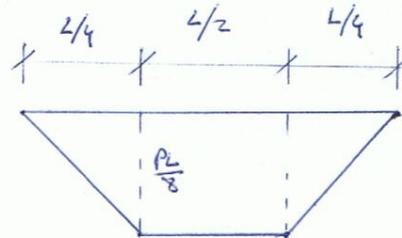
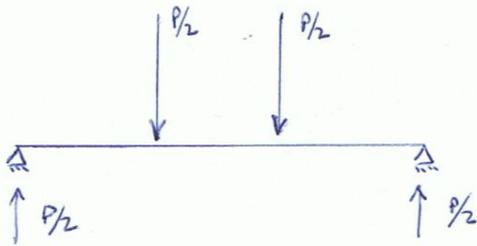
• Flexión en cuatro puntos



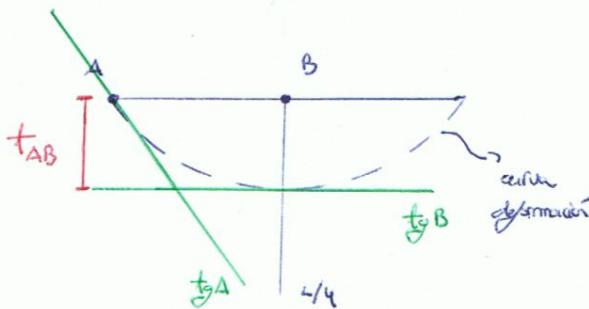
$$\sigma = \frac{M \cdot y}{I} = \frac{\frac{PL}{8} \cdot \frac{h}{2}}{\left(\frac{bh^3}{12}\right)} = \frac{3PL}{4bh^2}$$

## CALCULO DEL MODULO DE YOUNG.

### Flexión en cuatro puntos



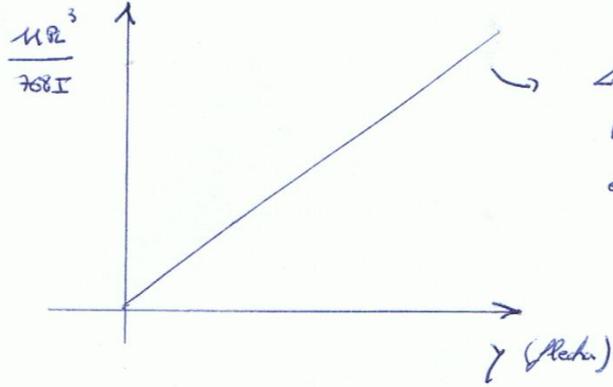
Para calcular la flecha máxima, aplicamos el segundo teorema de Mohr del método de cálculo: Área de momentos



$$t_{AB} = \frac{1}{EI} \int_A^B M \cdot x \cdot dx$$

$$\begin{aligned} y_{max} = t_{AB} &= \frac{1}{EI} \int_0^{L/4} \left(\frac{P}{2}x\right) \cdot x \cdot dx + \frac{1}{EI} \int_{L/4}^{L/2} \frac{PL}{8} \cdot x \cdot dx = \\ &= \frac{1}{EI} \left[ \frac{Px^3}{6} \right]_0^{L/4} + \frac{1}{EI} \left[ \frac{PLx^2}{16} \right]_{L/4}^{L/2} = \frac{1}{EI} \left( \frac{PL^3}{384} + \frac{PL^3}{64} - \frac{PL^3}{256} \right) = \\ &= \frac{1}{EI} \left( \frac{2PL^3 + 12PL^3 - 3PL^3}{768} \right) = \frac{1}{EI} \left( \frac{11PL^3}{768} \right) \Rightarrow y_{max} = \frac{11PL^3}{768EI} \end{aligned}$$

En el eje  $y$ , representamos  $\frac{Mx^3}{768I}$ , y en el eje  $x$  la flecha  $y$



La pendiente del tramo recto de la curva, será el módulo elástico E