

DESARROLLO Y PROPIEDADES DE CERÁMICOS ZIRCONIA/VIDRIO BIOACTIVO CON APLICACIONES ODONTOLÓGICAS

TESIS DOCTORAL



Clara G. Soubelet



FACULTAD DE INGENIERÍA



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA

Desarrollo y propiedades de cerámicos zirconia/vidrio bioactivo con aplicaciones odontológicas

TESIS DE DOCTORADO
Ing. Clara G. Soubelet

Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional
de la Plata como requisito para la obtención del grado académico de
DOCTORA EN INGENIERIA

Dirección de Tesis: Dra. María Patricia Albano
Subdirección de Tesis en Facultad de Ingeniería: Dr. Franco Matías
Stabile

Jurados de Tesis: Dra. María Andrea Camerucci;
Dra. María Alejandra Fanovich; Dra. Patricia Laura Schilardi

Defensa Oral y Pública: 27 de junio de 2022

Agradecimientos

A CONICET, por otorgarme la beca doctoral con la que pude desarrollar el trabajo de investigación, y por el financiamiento del proyecto.

A la Facultad de Ingeniería de la UNLP, por haberme brindado educación gratuita y de calidad durante mi formación de grado como Ingeniera, y por admitirme en la carrera de doctorado en Ingeniería.

Al jurado, por sus aportes para mejorar la presentación de esta tesis.

A Patricia, por guiarme y darme las herramientas para poder desarrollar el trabajo experimental y la escritura de la tesis.

A Mati, por su eterna paciencia y predisposición para ayudarme en todo lo que necesité.

Al CETMIC, por darnos el espacio para siempre participar y aprender todas las técnicas disponibles en el instituto.

A Tito y a Nico, por su buena energía y predisposición para que el CETMIC esté en constante crecimiento.

A todos mis compañeros CETMICqueanos, por los asados y festejos compartidos, y todos los buenos momentos que pasamos.

A mis (ex) compañeros de oficina, Facu y Manu, que siempre me ofrecieron su ayuda y su amistad.

A mis actuales compañeros de oficina, Joaco y Dami, por bancar mis cantos desafinados y ofrecerme mates cuando se podían compartir.

A mi familia: mamá y papá, por darme todas las herramientas y prepararme para volar. Y por seguir ayudándome siempre que lo necesito.

A Ceci, Andre, Juan, Jesi, Tomi, Fran y Maite, por ser y estar.

A Moni, por siempre tenderme una mano siempre que la necesité.

A Javi, por compartir su vida conmigo.

A Benja y a Ema, por ustedes quiero ser mejor persona todos los días.

A mis amistades de toda la vida, las nuevas y las por venir. Qué linda que es la vida compartida.

Resumen

Durante las últimas seis décadas, el dióxido de zirconio (ZrO_2) estabilizado con 3 mol % Y_2O_3 (Y-TZP), se ha utilizado con excelentes resultados en prótesis ortopédicas (de cadera y cabeza de femur), en implantes y restauraciones dentales. La elección de este biocerámico en las aplicaciones mencionadas, se basa en una combinación favorable de propiedades tales como alta dureza y en consecuencia velocidades de desgaste bajas, alta resistencia mecánica, buena biocompatibilidad y buena apariencia estética en semejanza con los dientes naturales. La zirconia pura se encuentra en la naturaleza en tres formas cristalográficas: monoclinica (m) desde temperatura ambiente hasta 1170 °C, tetragonal (t) hasta 2370 °C y cúbica (c) hasta su temperatura de fusión a 2680 °C. La microestructura de Y-TZP sinterizado consiste principalmente de granos finos de ZrO_2 tetragonal con menores contenidos de granos de ZrO_2 cúbica. La transformación t-m ZrO_2 inducida por esfuerzo es la fuente de tenacidad de los cerámicos basados en ZrO_2 , fenómeno conocido como endurecimiento por transformación o transformación tenaz. La transformación t-m también se puede inducir de manera no intencional, cuando el cerámico se implanta en el ambiente húmedo de la cavidad oral. Este proceso denominado degradación hidrotérmica o añejamiento de la zirconia tiene un impacto negativo en sus propiedades mecánicas a mediano plazo y constituye un factor crítico para su aceptación en la práctica diaria.

Los cerámicos de Y-TZP se fabrican por sinterización en estado sólido a temperaturas que oscilan entre 1500 y 1600 °C. La adición de pequeñas cantidades de vidrio a Y-TZP, que generan un flujo viscoso durante el proceso de sinterización, constituye una forma atractiva de acelerar su densificación. En este trabajo de tesis se ha investigado la incorporación a Y-TZP de diferentes contenidos de un vidrio en el sistema SiO_2 -CaO- P_2O_5 , denominado 64S por su composición. Considerando que dicha formulación es refractaria y no funde a las temperaturas de sinterización estudiadas (1300-1500 °C), su incorporación a Y-TZP promoverá su sinterización por un mecanismo de difusión en estado sólido; con la posibilidad de obtener fases secundarias conteniendo Ca y P que estimulen la biocompatibilidad de Y-TZP. También se producirán biocerámicos basados en Y-TZP dopado con Al_2O_3 (AY-TZP) con el objeto reducir la inestabilidad hidrotérmica que caracteriza a Y-TZP.

El objetivo del presente trabajo de tesis fue el desarrollo de biocerámicos basados en zirconia con fases secundarias conteniendo Ca, P y Si, a partir de Y-TZP y de AY-TZP con aditivos de un vidrio refractario 64S. Se evaluarán sus propiedades mecánicas, biológicas y estabilidad hidrotérmica, para una potencial aplicación de los mismos en el área odontológica. Para tal fin, se ha puesto especial énfasis en esta tesis en lograr ciertos resultados que se detallan a continuación:

- Acelerar el proceso de sinterización de Y-TZP.
- Incrementar la biocompatibilidad de Y-TZP, conservando sus propiedades mecánicas en valores cercanos a la zirconia densificada.
- Reducir la degradación hidrotérmica de Y-TZP.

Con el objeto de obtener un balance satisfactorio entre las propiedades mecánicas, biológicas y estabilidad hidrotérmica, se debe seleccionar el contenido de 64S adecuado para incrementar la biocompatibilidad de Y-TZP y reducir su inestabilidad hidrotérmica, sin alterar significativamente sus buenas propiedades mecánicas.

Se desarrollaron cerámicos densos por procesamiento coloidal de suspensiones concentradas conteniendo 5 %, 10 % y 20 % (% v/v) de 64S, con posterior sinterización a 1300-1500°C. Se estudiaron las propiedades de dispersión y el comportamiento reológico de las suspensiones para obtener piezas coladas de alta calidad con mínimos defectos. Se investigó el comportamiento de sinterización de los compactos de Y-TZP y AY-TZP con los distintos contenidos de 64S, estableciendo las temperaturas de sinterización de cada composición. Se efectuó la caracterización microestructural de los cerámicos sinterizados analizando cuantitativamente las fases presentes y la distribución de tamaño de grano de la matriz de ZrO₂.

Se evaluaron las propiedades mecánicas (dureza Vickers, resistencia a la flexión y tenacidad a la fractura) y biológicas (adhesión, viabilidad celular y mineralización de la matriz extracelular) de los biocerámicos desarrollados. Por último, se estudió la transformación t-m de ZrO₂ inducida por tratamiento hidrotérmico en los biocerámicos producidos, y su impacto en la resistencia a la flexión y en la respuesta celular osteoblástica in vitro.

El aporte novedoso de la tesis en el tema propuesto es que la incorporación de 5 y 10 % v/v 64S a Y-TZP y AY-TZP produce biocerámicos con biocompatibilidad y resistencia al añejamiento superior, que poseen valores de dureza y tenacidad a la fractura cercanos a la ZrO₂ estabilizada con 3 mol% Y₂O₃. Entre los biocerámicos desarrollados, aquellos producidos a partir de Y-TZP con 10 % v/v 64S en primer lugar y luego Y-TZP con 5 % v/v 64S sinterizados a 1400 °C, exhibieron el balance más satisfactorio entre las propiedades biológicas y estabilidad hidrotérmica sin comprometer las buenas propiedades mecánicas de Y-TZP. Dichos biocerámicos poseen un gran potencial para utilizarlos en implantes y restauraciones dentales, ya que cumplen con los requisitos requeridos para los cerámicos dentales de las clases 1 a 5 establecidos en la norma ISO 6872 (Dentistry - Ceramic materials), como también con los requisitos para implantes dentales de la norma ISO 13356 (Implants for surgery - Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP)).

Objetivo general

El objetivo de esta tesis comprende el desarrollo de biocerámicos basados en zirconia con fases secundarias conteniendo Ca, P y Si, a partir de Y-TZP y de AY-TZP con aditivos de un vidrio refractario 64S, con el fin de obtener cerámicos densos que mejoren las siguientes características de la zirconia pura:

1. Densifiquen a temperaturas más bajas.
2. Aumenten la resistencia al envejecimiento.
3. Mejoren la biocompatibilidad.
4. Logren las mejoras propuestas sin alterar significativamente las propiedades mecánicas de la zirconia.

Se evaluarán sus propiedades mecánicas, biológicas y estabilidad hidrotérmica, para una potencial aplicación de estos en el área odontológica. Se seleccionarán las condiciones de procesamiento óptimas: naturaleza del polvo de Y-TZP, contenido de vidrio, tratamiento térmico, para obtener un balance satisfactorio entre las propiedades mecánicas, biológicas y la resistencia al envejecimiento de los biocerámicos producidos.

Objetivos particulares

- Estudiar la influencia de la adición de 64S en el procesamiento coloidal de Y-TZP y AY-TZP.
- Investigar el comportamiento de sinterización y el desarrollo microestructural de Y-TZP y AY-TZP con los contenidos de 64S seleccionados.
- Evaluar las propiedades mecánicas, tales como: dureza, resistencia a la flexión y tenacidad a la fractura, de los biocerámicos producidos. Correlacionar las propiedades mecánicas con sus microestructuras.
- Investigar las propiedades biológicas (adhesión, viabilidad celular y mineralización de la matriz extracelular) de los biocerámicos desarrollados.
- Estudiar la transformación t-m de ZrO_2 y los cambios microestructurales en la superficie de los biocerámicos, luego de ser sometidos a condiciones hidrotérmicas durante distintos tiempos de residencia.
- Evaluar el impacto del tratamiento hidrotérmico en la resistencia a la flexión y en la respuesta celular osteoblástica in vitro, de los biocerámicos producidos.

Publicaciones generadas a partir de este trabajo de tesis

- C.G. Soubelet, M.P. Albano. *Differences in microstructure and mechanical properties between Y-TZP and Al₂O₃-doped Y-TZP/bioglass ceramics*. International Journal of Applied Ceramic Technology 18 (6), 2021, 2237-2249.
- C.G. Soubelet, M.P. Albano, L.R. Zuardi, et al. *Aging behavior of Y-TZP with bioglass addition and its impact on the flexural strength and osteoblastic cell response*. International Journal of Applied Ceramic Technology 17 (6), 2020, 2792-2806.
- C.G. Soubelet, M.P. Albano. *Colloidal processing of Al₂O₃-doped zirconia ceramics with CaO-P₂O₅-SiO₂ glass as additive*. International Journal of Applied Ceramic Technology 17 (3), 2020, 1141-1154.
- C.G. Soubelet, M.P. Albano. *Mechanical properties and aging behaviour of Y-TZP with 64S bioglass additions for dental restorations*. Advances in Applied Ceramics 118 (6), 2019, 329-339.
- F.M. Stábile, C.G. Soubelet, M.P. Albano, A.L. Rosa, L.M. Spinola de Castro-Rauci, P. Tambasco de Oliveira. *Effect of 64S bioglass addition on sintering kinetic, flexural strength and osteoblast cell response of Y-TZP ceramics*. Applied Ceramic Technology 16 (2), 2019, 517- 530. 2018
- C.G. Soubelet, M.P. Albano, M.S. Conconi. *Sintering, microstructure and hardness of Y-TZP-64S bioglass ceramics*. Ceramics International 44 (5), 2018, 4868-4874.

ÍNDICE

ÍNDICE	1
Capítulo 1 Marco teórico	6
1.1. Biomateriales: definición y propiedades	7
1.1.1. Propiedades de los biomateriales.....	7
1.1.2. Clasificación de biomateriales.....	11
1.1.3. Biomateriales cerámicos	16
1.1.4. Zirconia vs. Titanio	20
1.2. Zirconia (Dióxido de zirconio ZrO_2)	22
1.2.1. Estructura de la zirconia y estabilización	22
1.2.2. Transformación tenaz	23
1.2.3. Cerámicos basados en zirconia estabilizada	25
1.2.4. Zirconia parcialmente estabilizada con 3 mol% Y_2O_3 (Y-TZP)	28
1.2.5. Añejamiento de la zirconia	29
1.3. Y-TZP con aditivos de biovidrio	33
1.4. Método Sol-Gel	34
1.4.1. Desarrollo del gel de sílice por sol-gel	36
1.4.2. Características y aplicaciones del método	39
Referencias:	41
Capítulo 2 Procesamiento de cerámicos	44
2.1. Etapas en el procesamiento de cerámicos	45
2.2. Fuerzas interpartículas.....	46
2.2.1. Fuerzas de Van der Waals.....	47
2.2.2. Fuerzas electrostáticas.....	48
2.2.3. Fuerzas estéricas.....	50
2.2.4. Fuerzas electro-estéricas	51
2.3. Reología.....	53
2.3.1. Comportamiento de flujo.....	54
2.3.2. Modelos empíricos de comportamiento de flujo	55
2.3.3. Efectos del contenido de sólidos en el comportamiento de flujo	57
2.4. Consolidación.....	60

2.4.1.	Colada	62
2.5.	Sinterización.....	62
2.5.1.	Etapas de la sinterización.....	63
2.5.2.	Cinética de sinterización	65
2.5.3.	Variables que afectan a la sinterización de un material	67
2.5.4.	Crecimiento de grano.....	68
	Referencias:	69
Capítulo 3	Materiales y métodos.....	70
3.1.	Materias primas	71
3.1.1.	Polvos de zirconia.....	71
3.1.2.	Biovidrio 64S	71
3.1.3.	Preparación de las muestras Y-TZP-64S y AY-TZP-64S.....	73
3.2.	Métodos de caracterización de los materiales	77
3.2.1.	Distribución de tamaño de partícula	77
3.2.2.	Potencial Z.....	77
3.2.3.	Análisis Térmico Diferencial (ATD).....	79
3.2.4.	Reología de las suspensiones.....	80
3.2.5.	Microscopía de calefacción.....	82
3.2.6.	Método de Arquímedes para medir la densidad	82
3.2.7.	Difracción de Rayos X.....	83
3.2.8.	Método de cuantificación de fases mediante refinamiento de Rietveld	84
3.2.9.	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	85
3.3.	Métodos de medición de propiedades mecánicas	87
3.3.1.	Dureza Vickers (H_V)	87
3.3.2.	Módulo de Young (E).....	88
3.3.3.	Resistencia a la flexión en 3 puntos (σ_f).....	89
3.3.4.	Tenacidad a la fractura (K_{1C})	90
3.4.	Métodos de medición de propiedades biológicas	92
3.5.	Métodos de medición de degradación hidrotérmica (añejamiento)	94
3.5.1.	Transformación $t \rightarrow m$	94
3.5.2.	Efectos del proceso de añejamiento sobre las propiedades mecánicas	95
3.5.3.	Efectos del proceso de añejamiento sobre las propiedades biológicas	95
	Referencias:	96

Capítulo 4	Caracterización de materiales y procesamiento coloidal	97
4.1.	Caracterización de polvos	98
4.1.1.	Difracción de Rayos X (DRX).....	98
4.1.2.	Distribución de tamaño de partícula	99
4.1.3.	Potencial Zeta.....	100
4.2.	Procesamiento coloidal.....	101
4.2.1.	Reología de las suspensiones.....	102
4.2.2.	Densidad en verde de las piezas conformadas	113
4.3.	Discusión	114
4.3.1.	Influencia del contenido de 64S en la adsorción de PANH ₄ y en el comportamiento reológico de las suspensiones de Y-TZP y AY-TZP	114
4.3.2.	Influencia de la naturaleza del polvo de zirconia en la adsorción de PANH ₄ y en el comportamiento reológico de las suspensiones estabilizadas con distintas composiciones.	118
4.4.	Conclusiones Parciales	120
	Referencias:	121
Capítulo 5	Sinterización	123
5.1.	Tratamiento térmico del vidrio	124
5.2.	Efecto de la velocidad de calentamiento en el contenido de m-ZrO ₂ y en el tamaño de grano promedio de ZrO ₂ a distintas temperaturas de sinterización.....	125
5.3.	Influencia de la naturaleza del polvo de ZrO ₂ y de la adición de biovidrio 64S en el comportamiento de densificación.	127
5.4.	Evaluación del efecto de la adición de biovidrio 64S en la cinética de sinterización inicial de Y-TZP.	130
5.5.	Influencia de la naturaleza del polvo de ZrO ₂ y de la adición de biovidrio 64S en la microestructura de las piezas sinterizadas.	135
5.5.1.	Influencia en el particionamiento de fases de ZrO ₂	135
5.5.2.	Influencia en el crecimiento de grano de ZrO ₂	143
5.6.	Discusión.	148
5.6.1.	Influencia de la naturaleza del polvo de ZrO ₂ y de la adición de biovidrio 64S en el comportamiento de densificación.	148
5.6.2.	Influencia de la naturaleza del polvo de ZrO ₂ y de la adición de biovidrio 64S en el particionamiento de fases de ZrO ₂	149
5.6.3.	Influencia de la naturaleza del polvo de ZrO ₂ y de la adición de biovidrio 64S en el crecimiento de grano de ZrO ₂	152
5.7.	Conclusiones parciales.	153

Referencias:	154
Capítulo 6 Propiedades mecánicas.....	156
6.1. Dureza	157
6.2. Módulo de Young.....	159
6.3. Tenacidad a la fractura	160
6.4. Resistencia a la flexión	171
6.5. Distribución Weibull de la fractura	173
6.6. Discusión	177
6.7. Conclusiones parciales:.....	182
Referencias.....	183
Capítulo 7 Propiedades biológicas.....	185
7.1. Influencia de la transformación t-m y de las fases secundarias en la rugosidad superficial	188
7.2. Influencia de la rugosidad superficial en la respuesta celular osteoblástica.....	191
7.3. Influencia de la porosidad en la respuesta celular osteoblástica	196
7.4. Discusión	197
7.5. Conclusiones parciales	198
Referencias.....	199
Capítulo 8 Degradación hidrotérmica de la zirconia	201
8.1. Cinética de añejamiento.	203
8.2. Influencia del proceso de añejamiento en la microestructura de las muestras.....	210
8.3. Influencia del proceso de añejamiento en la resistencia a la flexión de las muestras	214
8.4. Influencia del proceso de añejamiento en las propiedades biológicas de las muestras	215
8.5. Discusión	218
8.5.1. Influencia de la adición de vidrio 64S y de la naturaleza del polvo de ZrO ₂ en el proceso de añejamiento.	218
8.5.2. Influencia de la adición de vidrio 64S y de la naturaleza del polvo de ZrO ₂ en las propiedades de las muestras luego del proceso de añejamiento.	222
8.6. Conclusiones parciales	223
Referencias.....	224
Conclusiones finales.....	227
Y-TZP	228
Y-TZP5, Y-TZP10 e Y-TZP20.....	229
AY-TZP	230
AY-TZP5 y AY-TZP10	230

Cumplimiento de los objetivos planteados	231
1. Densificación a temperaturas más bajas.	231
2. Aumentar la resistencia a la degradación hidrotérmica.	232
3. Mejorar la biocompatibilidad.	232
4. No alterar significativamente las propiedades mecánicas.	232
ANEXO – Archivos de información cristalográfica	234

Capítulo 1

Marco teórico

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo el desarrollo de cerámicos de zirconia estabilizada con 3 mol% Y_2O_3 (Y-TZP) con fases secundarias conteniendo Ca, P y Si, a partir de Y-TZP/AY-TZP (Y-TZP dopado con Al_2O_3) con aditivos de un biovidrio refractario en el sistema SiO_2 -CaO- P_2O_5 , y la siguiente evaluación de sus propiedades estructurales, mecánicas, biológicas y estabilidad hidrotérmica, para una aplicación potencial de los mismos como cerámicos dentales. En este primer capítulo, se esbozarán los principales conceptos teóricos que se utilizarán en el desarrollo de la tesis. Comenzaremos con una caracterización de los biomateriales en general, pasando por los tipos de biomateriales que se utilizan (metales, polímeros, cerámicos, compositos), haciendo una especial mención a los biomateriales cerámicos, y en particular a la zirconia y los biovidrios, que son los materiales de interés para nuestro estudio.

1.1. Biomateriales: definición y propiedades

Un biomaterial es un material sintético utilizado para reemplazar parte de un sistema vivo o para funcionar en contacto íntimo con el tejido vivo. Se diferencia de un material biológico en que éste es un material natural producido por un sistema biológico, como por ejemplo hueso, piel o arterias. Los materiales artificiales que están en contacto con la piel, como los audífonos o las extremidades artificiales portátiles, no están incluidos dentro de la definición de biomateriales, ya que la piel actúa como barrera con el mundo interior.

Los biomateriales son aquellos capaces de estar en contacto con tejidos vivos durante un período de tiempo, con la finalidad de completar al tejido y/o ayudar a mejorar el funcionamiento de éste, sin afectar al resto del organismo y sin ser afectado por él [1]. En otros términos, un biomaterial es aquel diseñado para ser implantado o incorporado dentro de un sistema vivo, con el objeto de reemplazar y/o restaurar la función del tejido u órgano deteriorado, de una manera segura, confiable, económica y fisiológicamente aceptable [2].

El éxito de un implante se determina a partir de tres factores principales: las propiedades y biocompatibilidad del implante, las condiciones de salud del receptor, y las capacidades del cirujano que implanta y monitorea su progreso. Un implante debe cumplir con los siguientes requisitos [2]:

- Aceptación del mismo en la superficie del tejido, es decir, biocompatibilidad.
- Aceptación farmacológica: no tóxico, no alergénico, no inmunogénico, no cancerígeno, etc.
- Químicamente inerte y estable: no degradable en el tiempo.
- Resistencia mecánica y resistencia a la fatiga adecuadas.
- Resistencia al desgaste apropiada.
- Densidad y peso adecuados.
- Relativamente económico, reproducible, y de fácil fabricación y procesamiento para su producción en gran escala.

Los biomateriales deben fabricarse con una forma y tamaño apropiados para ser implantados al paciente, y deben soportar las cargas mecánicas propias de su función y los fenómenos de fatiga durante un período de tiempo aceptable.

1.1.1. Propiedades de los biomateriales

El éxito de los biomateriales está asociado a sus propiedades físicas, mecánicas y biológicas. Éstas deben ser comparables con los tejidos blandos y duros a los cuales reemplazará o restaurará.

1.1.1.1. **Biocompatibilidad**

La característica principal que debe cumplir un biomaterial es su biocompatibilidad con los tejidos del cuerpo humano, de tal manera que no existan fenómenos de toxicidad o de rechazo, capaces de provocar trombosis o coagulaciones en la sangre. Cualquier material en contacto con la sangre provoca un proceso de coagulación en la interface. Sin embargo, el mismo no se observa al introducir un material biocompatible, capaz de favorecer los procesos vitales de las células que lo rodean [3].

Es fundamental para el buen funcionamiento del biomaterial, conseguir una interfase suficientemente estable durante un tiempo prolongado. Este fenómeno, a su vez, está condicionado por una serie de propiedades relativas a su superficie tales como: distribución de carga, tensión superficial, textura, adhesión y permeabilidad. En primer lugar, según estudios biomédicos, los materiales con potenciales superficiales negativos son antitrombogénicos mientras que los de tipo positivo son coagulantes. También se sabe que cuanto menor sea la diferencia entre la constante dieléctrica del implante y la de la pared sanguínea, mayor es el período de inducción a la coagulación. En lo que respecta a la tensión superficial del material, también existe una relación inversa con el tiempo de inducción a la coagulación. Las células se unen más fácilmente a materiales como el vidrio, de elevada tensión superficial, que a materiales como la silicona, de baja tensión superficial.

La topografía superficial, por su parte, no solo afecta a la actividad anticoagulante sino también a la promoción del crecimiento interno del tejido vivo. Algunos estudios [4,5] han demostrado que las células son muy sensibles a la topografía superficial. En este sentido, modificaciones en la rugosidad superficial en la escala nano y micrométrica, promueven el crecimiento celular tanto en ensayos in vitro como in vivo.

La microestructura del biomaterial es particularmente importante en el área de la medicina regenerativa, abocada al desarrollo de materiales o andamios porosos para regeneración ósea. Estos materiales deben poseer tamaños de poros suficientemente grandes para favorecer la migración de las células que dará lugar a la formación del tejido óseo, además de asegurar el intercambio de iones y el aporte sanguíneo entre el material y el medio biológico.

Los ensayos in vitro se utilizan ampliamente para evaluar la biocompatibilidad de materiales debido a la disponibilidad de distintas líneas de células en el mercado. Si bien los ensayos in vitro no representan la situación real de un implante, ellos proporcionan resultados rápidos de la interacción del material en un medio biológico, reduciendo los ensayos en animales de experimentación. Los ensayos in vitro que se realizan normalmente para la evaluación de la biocompatibilidad de los materiales son: adhesión, morfología, proliferación y diferenciación de células osteoblásticas.

1.1.1.2. Propiedades mecánicas y métodos de caracterización

Los biomateriales diseñados para ciertas aplicaciones deben poseer propiedades mecánicas comparables a la estructura requerida. El conocimiento de las propiedades mecánicas permite distinguir las causas potenciales de deficiencias clínicas relacionadas con una falla mecánica de los materiales. Esto permitirá determinar la longevidad de los materiales dentro del ambiente hostil del cuerpo bajo varios tipos de tensiones y fuerzas.

Los ensayos mecánicos desarrollados por los fabricantes para medir ciertas propiedades mecánicas como módulo de elasticidad, resistencia a la compresión, resistencia a la tensión, resistencia a la flexión y al desgaste, deben desarrollarse bajo normas especiales para identificar los materiales más seguros y eficientes según su aplicación clínica específica.

Algunas de las siguientes propiedades mecánicas (dureza, resistencia a la flexión, módulo de elasticidad y tenacidad a la fractura) se desarrollarán en profundidad en ítems posteriores en este capítulo, y se analizarán para nuestro material de estudio en el capítulo 6. Es importante conocer y entender los tipos de esfuerzos a los que están sometidos los biomateriales, ya que dichos esfuerzos pueden cambiar su forma y/o tamaño.

A continuación, se definirán los tipos de esfuerzos y sus consecuencias, como también algunas propiedades relacionadas que se utilizarán en este capítulo [6].

Fuerza o presión: la fuerza es la acción o esfuerzo necesario para mover o deformar un material. La fuerza se caracteriza por su magnitud, dirección y punto de aplicación, la fuerza resultante puede producir deformación del material. Varios tipos de fuerzas actúan en la estructura de los dientes durante la mordedura.

Esfuerzo y deformación: el esfuerzo es igual a la fuerza aplicada por unidad de área. La deformación producida por el esfuerzo aplicado es el cambio en el tamaño del material dividido por el tamaño original. Los esfuerzos de compresión se producen cuando se aplican fuerzas en dirección y sentido hacia el centro del material, produciendo deformación de compresión (figura 1.1a). Los esfuerzos de tracción se generan cuando dos fuerzas se aplican en una misma línea, pero en sentido opuesto, de modo que el material es separado y sufre una deformación de tracción (figura 1.1b).

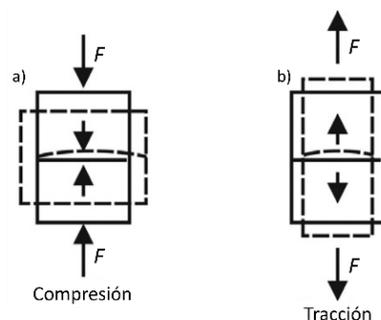


Figura 1.1. Esquema de esfuerzos de (a) compresión y (b) tracción

Regiones plástica y elástica: en el gráfico de esfuerzo-deformación (figura 1.2) se muestran dos tipos de esfuerzo, plástico y elástico, que producen las correspondientes deformaciones plástica y elástica. El esfuerzo elástico no produce ninguna deformación, por lo tanto, luego de remover el mismo, el material vuelve a su dimensión original sin sufrir ninguna modificación. En tanto que el esfuerzo plástico produce una deformación permanente y el material no retorna a su tamaño o forma original. El inicio de la zona de deformación plástica en el gráfico de esfuerzo-deformación corresponde al límite de elasticidad del material.

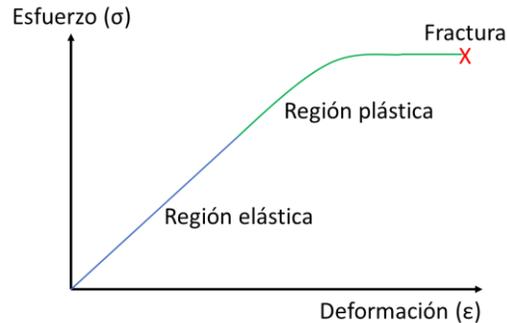


Figura 1.2. Gráfico característico de esfuerzo-deformación en materiales

El gráfico de esfuerzo-deformación nos da información acerca de las respuestas mecánicas del material ante un esfuerzo aplicado, y su valor es independiente del tamaño o forma del mismo. Varias propiedades mecánicas se determinan a partir de la deformación elástica, entre ellas se pueden citar: módulo de elasticidad, flexibilidad, resiliencia y radio de Poisson.

Ductilidad y maleabilidad: la ductilidad de un material es la habilidad de soportar una deformación permanente bajo esfuerzos de tensión o compresión, sin falla o fractura.

Fragilidad: es la habilidad del material a fracturarse con poca o sin deformación. La mayoría de los materiales frágiles se fracturan en el límite elástico. Dicha propiedad es opuesta a la ductilidad.

Esfuerzo de fractura: es la magnitud del esfuerzo que lleva a un material a la fractura.

Resistencia: se define como la magnitud del esfuerzo máximo que un material puede resistir sin fracturarse o fallar. No es una propiedad intrínseca del material, ya que se registra luego que un esfuerzo externo aplicado produce esfuerzos internos que dan lugar a falla o fractura. La resistencia depende del tipo de fuerza aplicada, su dirección y su magnitud.

Resistencia a la compresión: es la magnitud del esfuerzo máximo que un material puede resistir sin fracturarse o fallar bajo cargas de compresión.

Resistencia a la tracción: es la magnitud del esfuerzo máximo que un material puede resistir sin fracturarse o fallar bajo cargas de tracción.

Tenacidad a la fractura: es la cantidad de energía requerida para resistir a la propagación de la grieta en un material frágil sometido a una fuerza aplicada. Esta resistencia es una propiedad específica del material y es igual a una energía crítica por unidad de área, necesaria para propagar una grieta, y depende de la geometría del sistema, el tipo de carga, la longitud de la fisura, la tensión aplicada y los defectos que puedan ayudar o impedir a la propagación de la grieta. El uso de indentaciones Vickers ha sido el método preferido para medir el factor crítico de intensidad de tensiones, K_{Ic} , en materiales cerámicos (el cual es una medida de la tenacidad a la fractura) debido a que es un método simple y no destructivo.

Dureza: es la resistencia de un material a deformaciones permanentes generadas por otro cuerpo sólido, tales como rayado, abrasión, desgaste o penetración. Existen diferentes métodos para medir la dureza, que se diferencian básicamente por la forma del penetrador, las condiciones de aplicación de la carga y los cálculos para determinar la dureza. Entre ellos se pueden citar: dureza Brinell, Rockwell, Vickers y Knoop.

Desgaste: se produce por el movimiento relativo de dos o más superficies en contacto. El comportamiento al desgaste de los materiales dentales no solo depende de las propiedades intrínsecas del material, sino también de la rugosidad superficial, el patrón del movimiento, la velocidad de la carga, la forma y contorno del material antagónico, y de las condiciones de lubricación. Los métodos tradicionales de determinación de la resistencia al desgaste se basan en el mecanismo de desgaste: adhesión, abrasión, atrición, fatiga de la superficie.

1.1.2. Clasificación de biomateriales

Los biomateriales pueden clasificarse en 4 grandes grupos según su composición química: polímeros, metales, cerámicos y materiales compuestos [2].

En la tabla 1.1 se resume los tipos de biomateriales y sus principales aplicaciones.

Tabla 1.1. Tipos de biomateriales, ejemplos y aplicaciones.

Materiales	Ejemplos	Aplicaciones
Metales	Ti y sus aleaciones	Implantes dentales, marcapasos, stents, implantes ortopédicos (cadera, hombro, rodilla o codo)
	Aleaciones Co-Cr	Implantes dentales, prótesis de cadera y rodilla, articulaciones de cadera, rodilla, hombro y mano.
	Acero inoxidable	Prótesis de cadera, aplicaciones de uso temporal: placas de osteosíntesis, tornillos, clavos y fijadores.
	Au	Implantes dentales
	Amalgama dental	Implantes dentales

Polímeros	Poliétileno	Reemplazo de articulaciones
	Polimetilmetacrilato	Cemento para huesos, lentes intraoculares
	Teflón®	Ligamentos y tendones artificiales, prótesis vasculares, catéter
	Dacrón®	Ligamentos y tendones artificiales, prótesis vasculares, válvulas de corazón
	Poliuretano	Prótesis vasculares, catéter, corazón artificial,
	Goma de silicona	Catéter, respiradores artificiales, lentes intraoculares
	Celulosa	Riñón artificial
Cerámicos	Zirconia	Implantes dentales, cabezas femorales, implantes de cadera
	Alumina	Implantes dentales
	Hidroxiapatita	Reparación de defectos óseos, implantes dentales
Materiales compuestos	Silicona-colágeno	Placas para reparación de la piel

1.1.2.1. Biomateriales metálicos

La mayor parte de los metales utilizados en la producción de implantes (Fe, Cr, Co, Ni, Ta, Mo y W) pueden ser tolerados por el cuerpo por algunos minutos. En algunos casos, esos elementos metálicos, en forma natural, son esenciales para el funcionamiento celular (Fe), síntesis de vitamina B12 (Co) y reticulación de elastina en la aorta (Cu), pero no pueden ser tolerados en grandes cantidades dentro del cuerpo. La corrosión superficial de los implantes metálicos dentro del ambiente hostil del cuerpo ha sido un tema prioritario para su aplicación clínica. Las consecuencias de la corrosión incluyen pérdida de material con debilitamiento del mismo, y probablemente más importante, los restos de corrosión pueden escapar al tejido y provocar efectos indeseables [2].

El Ti y sus aleaciones son los materiales estándar para la fabricación de implantes dentales endo-óseos, debido a su excelente biocompatibilidad y estabilidad clínica. Por otro lado, la odontología actual utiliza a numerosos metales entre los que se encuentran: amalgama dental, oro y aleaciones Ni-Ti.

La amalgama es una aleación utilizada como material de relleno, donde uno de los componentes metálicos es el mercurio. Las amalgamas dentales contienen típicamente 45-55 % de mercurio, 35-45 % plata, y alrededor de 15% de estaño [2]. El mercurio, líquido a temperatura ambiente, puede reaccionar con otros metales como plata o estaño y formar una masa plástica de fácil compactación dentro de la cavidad a aplicar, que posteriormente se endurece.

El oro y las aleaciones de oro son metales muy utilizados en odontología debido a su durabilidad, estabilidad y resistencia a la corrosión. El oro puro es relativamente blando, por lo que la aplicación del mismo en restauraciones dentales se limita a áreas no expuestas a mucho esfuerzo. Las aleaciones de oro, con propiedades mecánicas superiores a las del oro puro, se emplean en la restauración de yeso. La resistencia a la corrosión en estas aleaciones se mantiene siempre que contengan 75% o más de oro u otros metales nobles.

Las aleaciones de níquel y titanio muestran una propiedad inusual, denominada “efecto de memoria de forma” (SME por sus siglas en inglés). Según este fenómeno, el metal sometido a esfuerzo se deforma, pudiendo volver a su forma original luego del calentamiento. Las aleaciones de memoria de forma se utilizan en ortodoncia como alambres de arcos dentales.

Las aleaciones de titanio de interés odontológico presentan tres formas estructurales: alfa (α), beta (β) y alfa-beta (α - β). Las aleaciones α tienen una estructura cristalográfica hexagonal compacta (hcp), mientras que las aleaciones β poseen una simetría cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Estas fases diferentes se originan por enfriamiento, desde el punto de fusión, de mezclas de titanio puro con ciertas concentraciones de aluminio o vanadio. El aluminio es un estabilizador de la forma α , su adición incrementa la resistencia de la aleación y disminuye su densidad. Por otro lado, el vanadio es un estabilizador de la fase β . La transformación alotrópica del titanio puro (Ti) desde la fase α a la β ocurre a 882 °C. Con la adición de aluminio o vanadio al titano, la temperatura de la transformación α - β cambia dentro de un rango específico de temperaturas. Ambas fases pueden coexistir, dependiendo de la composición y del tratamiento térmico.

La aleación α - β es la más utilizada para la fabricación de implantes dentales [7]. Esta aleación consiste de 6% de aluminio y 4% de vanadio, siendo el resto Ti (Ti-6Al-4V). El tratamiento térmico de estas aleaciones genera precipitados finos que mejoran la resistencia mecánica. Otras propiedades incluyen densidad relativamente baja, resistentes a la fatiga y a la corrosión altas. Su módulo de elasticidad es el más parecido al hueso que cualquier otro material para implante. Un módulo de elasticidad bajo es beneficioso, ya que resulta en una mejor distribución del esfuerzo en la interface hueso-implante.

Se ha discutido recientemente en la bibliografía [7,8], la posibilidad de que el Ti provoque una reacción de hipersensibilidad, asociada con su corrosión superficial. Los implantes liberan iones metálicos al estar en contacto con la piel o la mucosa. Dichos iones pueden formar complejos con proteínas y actuar como alergénicos, causando reacciones de hipersensibilidad. En la bibliografía odontológica [7-9], la hipersensibilidad al titanio se ha descrito en forma de eccema, dermatitis o erupciones faciales, encía hiperplásica edematosa no queratinizada, y exfoliación rápida de implantes. Sin embargo, aún está en debate si este tipo de reacciones son causados por alergia al titanio. Por un lado, la superficie de contacto intraóseo de los implantes dentales es mucho menor en comparación con los implantes ortopédicos. Por otro lado, la permeabilidad de la mucosa es menor comparada con la piel, lo que implica que la concentración del antígeno tiene que ser entre 5 y 12 veces mayor para obtener la misma respuesta. Además, la capa de glucoproteína salival que se forma en la superficie del

implante una vez implantado dentro de la cavidad oral puede actuar como barrera protectora. También se han reportado formas de alergia al titanio como supresión inmunológica no especificada o respuestas inmunológicas agresivas, particularmente en pacientes sensibles.

Se ha documentado en la bibliografía [7], que el mecanismo de falla del implante de titanio es por fatiga del metal, debido a la alta carga oclusal cíclica. La pérdida ósea marginal periimplantaria produce un aumento en los momentos de flexión y en la fuerza de torsión en los implantes, contribuyendo a una mayor movilidad del implante y a una eventual falla estructural del mismo. Desde el punto de vista químico, se ha sugerido que los implantes de titanio pueden adsorber hidrógeno del ambiente biológico, y volverse más frágiles y propensos a la fractura.

1.1.2.2. Biomateriales poliméricos

En la actualidad la utilización de polímeros en medicina es una práctica ampliamente extendida y en constante desarrollo. Los materiales poliméricos tienen una amplia variedad de aplicaciones en implantes debido a que pueden ser fácilmente fabricados en diferentes formas: fibras, películas, varillas, etc [2]. Los polímeros tienen una gran similitud con los tejidos poliméricos naturales como el colágeno. En algunos casos, es posible lograr una unión entre un polímero sintético y un tejido polimérico natural [2].

Una gran variedad de polímeros sintéticos considerados biocompatibles y bioestables (no degradables en el cuerpo humano), se aplican en el desarrollo de implantes maxilofaciales extraorales, como mentón. Los polímeros más utilizados son: copolímeros de cloruro de polivinilo y acetato, polimetilmetacrilato, silicona, y goma poliuretánica. Dichos materiales deben cumplir con ciertos requisitos, entre los que se incluyen: color y textura similares a los del paciente, estabilidad química y mecánica, y facilidad de fabricación.

Algunos polímeros tales como: polimetacrilato, politetrafluoretileno, polietileno, poliuretano, se han utilizado en implantes orales. Sin embargo, en la actualidad, su aplicación no constituye una práctica extendida, debido a sus propiedades mecánicas inferiores a las aleaciones de Titanio y a los materiales cerámicos [7].

Entre las nuevas aplicaciones en el área de la medicina, cabe destacar la utilización de polímeros biodegradables como poliortoésteres, en los sistemas de liberación de fármacos y medicamentos anticancerígenos sobre tumores específicos. No obstante, se ha podido establecer que estos materiales pierden las propiedades mecánicas en pocas semanas y, en la mayoría de los casos, antes de que el organismo haya recuperado la resistencia necesaria en la zona afectada [10]. La biodegradación se produce debido a la acción de enzimas y/o microorganismos como bacterias, hongos y algas, generando la producción de CO₂ (bajo condiciones aeróbicas) y metano (bajo condiciones anaeróbicas), agua, sales minerales y otros productos. Dentro de los factores que deterioran los polímeros están los factores

químicos, térmicos y físicos que pueden actuar acelerando los procesos de deterioro y afectando la estructura molecular original del polímero.

1.1.2.3. Biomateriales compuestos

El término “composito” o material compuesto se refiere a aquellos materiales que contienen dos o más fases constitutivas, separadas en una escala micro o macroscópica. Los materiales biológicos naturales, como hueso, dentina, cartílago y piel, son generalmente compositos [2].

Las propiedades de los materiales compuestos dependen de su microestructura, como sucede también con los materiales homogéneos. En particular, las propiedades de un material compuesto dependen de la forma de las fases, su fracción en volumen y de la interface entre las fases constitutivas. Cada material constituyente debe ser biocompatible y la interface entre ellos no debe degradarse en el cuerpo.

Los metales como la amalgama y el oro no son estéticamente aceptables para su aplicación en restauraciones dentales anteriores, por ello sólo se utilizan en restauraciones posteriores. Mientras que las resinas dentales compuestas se utilizan tanto en restauraciones anteriores y posteriores, ya que satisfacen los requerimientos estéticos [2].

Las resinas compuestas consisten en una matriz polimérica con inclusiones inorgánicas rígidas. La matriz consiste en BIS-GMA, un producto de la reacción de bis (4-hidroxifenol), dimetilmetano y metacrilato de glicidilo, y las inclusiones inorgánicas son típicamente vidrio de bario o sílice [2]. Estas inclusiones le confieren al material una rigidez y una resistencia al desgaste relativamente altas. Además, debido a su translucencia y a su índice de refracción similar al esmalte dental, son cosméticamente aceptables.

Los materiales compuestos dentales suelen ser frágiles y relativamente débiles bajo tensión. Además, al estar sujetos a fatiga mecánica, pueden romperse o soltarse en niveles de tensión debajo de la resistencia de fractura estática. Es por ello que su uso está limitado a ciertos casos específicos.

Por otro lado, los cementos dentales se utilizan para unir las coronas a la estructura remanente del diente. Para este propósito, hay disponible una variedad de cementos de relleno a base de resinas [2]. El alto módulo de elasticidad del cemento se considera beneficioso para prevenir la pérdida de la corona.

1.1.3. Biomateriales cerámicos

El uso de los cerámicos como biomateriales comenzó en los años 1970, habiéndose observado un crecimiento continuo en la aplicación de los mismos hasta nuestros días. Los biocerámicos se utilizan actualmente en prótesis ortopédicas (de cadera y cabeza de femur), en implantes y restauraciones dentales [11]. Entre las prótesis cerámicas empleadas en odontología se pueden citar: tornillos, núcleos de coronas, puentes y placas para fijación ósea. Otras aplicaciones incluyen reemplazo de tendones y ligamentos, reparación para afección periodontal, reconstrucción maxilofacial y relleno de huesos. La elección de los biocerámicos en las aplicaciones mencionadas se basa fundamentalmente en su dureza y en consecuencia velocidades de desgaste bajas, alta resistencia mecánica y buena biocompatibilidad.

A diferencia de los metales y los polímeros, los cerámicos son difíciles de deformarse plásticamente debido a la naturaleza de sus enlaces iónicos y covalentes. Esto hace que los cerámicos sean frágiles (no dúctiles). Los cerámicos son muy sensibles a las microgrietas, ya que, en lugar de sufrir deformación plástica, se fracturan elásticamente al propagarse la grieta. Este es el motivo por el cual los cerámicos tienen mayor resistencia a la compresión que a la tracción. Si los cerámicos se fabrican libres de fallas, se vuelven muy fuertes incluso bajo esfuerzos de tensión. Las fibras de vidrio producidas de esta manera tienen una resistencia a la tracción dos veces mayor que un acero de alta resistencia (~ 7 GPa).

Los biomateriales cerámicos se clasifican según su interacción con el tejido, en tres grupos: cerámicos reabsorbibles, cerámicos bioactivos y cerámicos inertes.

1.1.3.1. Cerámicos reabsorbibles

Estos cerámicos deben tener composiciones que contengan solamente los elementos que son fácilmente metabolizables por el organismo, tales como Ca, P, H₂O y CO₂. Dichos materiales son totalmente reabsorbidos por el cuerpo luego de un período de tiempo y reemplazados por los tejidos naturales [2]. En consecuencia, la función de estos materiales es la de participar en el proceso dinámico de formación y reabsorción de los tejidos óseos, es decir, su función es meramente la de servir como andamiaje o llenado de espacios, permitiendo a los tejidos adyacentes su filtración y su sustitución. Así pues, deben ser biodegradables y de naturaleza porosa. La principal ventaja de estos cerámicos es su facilidad de adquisición en el mercado y la posibilidad de eliminar una intervención quirúrgica; sin embargo, tienen los inconvenientes de que su resistencia disminuye durante el proceso de reabsorción, y la discrepancia entre las velocidades de reabsorción del material y las velocidades de reparación del tejido en el cuerpo [3].

Los cerámicos reabsorbibles más utilizados son los fosfatos cálcicos, los cuales exhiben una interacción favorable con los tejidos vivos, siendo el fosfato tricálcico el que presenta un mayor grado de compatibilidad.

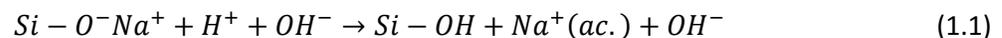
1.1.3.2. Cerámicos bioactivos

Los cerámicos bioactivos son aquellos que exhiben una respuesta específica en su superficie cuando están en contacto con fluidos biológicos, produciendo una unión fuerte entre los tejidos vivos y la superficie del implante. Los principales cerámicos bioactivos son los biovidrios, también se pueden citar hidroxiapatita y fluorapatita.

En 1969, Hench et al. [12] desarrollaron un biovidrio en el sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$. El biovidrio denominado 45S5, tuvo la composición 45 % SiO_2 , 24,5 % Na_2O , 24,5 % CaO y 6 % P_2O_5 (% p/p). Este descubrimiento significó el comienzo de una segunda generación de biomateriales que tenían la habilidad de unirse a los tejidos huéspedes. La característica más sorprendente del biovidrio 45S5 fue la de desarrollar uniones interfaciales muy fuertes con los tejidos circundantes. Esta capacidad del material de unirse al tejido óseo se denomina bioactividad, y se debe principalmente a que el material desarrolla, por medio de una serie de reacciones con el fluido corporal, una capa de hidroxiapatita carbonada en su superficie, que es la fase mineral mayoritaria del hueso. 45S5 posee el índice de bioactividad en vivo más alto entre todos los biocerámicos estudiados ($\text{IB} > 8$) [13].

Desde el descubrimiento del Biovidrio 45S5, se desarrollaron distintas composiciones de vidrios inspiradas en los vidrios de Hench. Los vidrios bioactivos se utilizan, en la forma de partículas o gránulos, como materiales de sustitución ósea en aplicaciones ortopédicas y dentales [14]. Entre ellas se incluyen reemplazo o rellenos de huesos auriculares, craneales y maxilofaciales.

La estructura de vidrios de silicato consta de tetraedros de sílice conectados por enlaces de oxígeno puenteados Si-O-Si [15]. El Si es el átomo formador del retículo de vidrio y Na^+ y/o Ca^{2+} son cationes modificadores del retículo. Dichos cationes rompen el retículo formando enlaces de oxígeno no puenteados tales como $\text{Si-O}^- \text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ [15]. La inmersión del vidrio en agua o en fluido corporal simulado (SBF por sus siglas en inglés), produce un intercambio rápido de cationes Na^+ y/o Ca^{2+} con H^+ de la solución, creando enlaces silanol (Si-OH) sobre la superficie del vidrio y aumentando la concentración de OH^- , según la siguiente reacción:



En el caso de Ca^{2+} se produce una reacción de intercambio iónico similar. El pH de la solución se incrementa y una región rica en sílice (deficiente en cationes) se forma en la superficie del vidrio. Como se mencionó, los vidrios bioactivos forman una capa de hidroxiapatita carbonatada (HCA) luego de la inmersión en SBF.

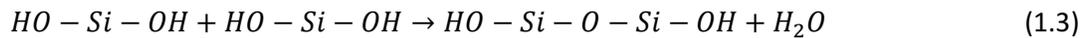
Hench et al. [16] propusieron cinco etapas de reacción para la formación de HCA sobre la superficie del biovidrio, que se detallarán a continuación:

- **Etapas 1:** Intercambio rápido entre los cationes (Na^+ y/o Ca^{2+}) del vidrio y los H^+ de la solución, de acuerdo con la ecuación 1.1.

- **Etapa 2:** Ruptura de enlaces Si-OH por ataque de OH⁻ al retículo de sílice del vidrio. Esto da lugar a la formación de más enlaces Si-O-Si en la superficie del vidrio y a la pérdida de sílice soluble en la forma de Si(OH)₄, según la reacción: (CORREGIRLO DEL PAPER DE STABILE ALBANO VOLZONE ETC)



- **Etapa 3:** Condensación de grupos Si-OH en la superficie del vidrio y repolimerización de una capa rica de SiO₂ en la superficie deficiente de cationes:



- **Etapa 4:** Migración de Ca²⁺ y PO₄³⁻ desde la solución a la superficie, con la formación de fosfato de calcio sobre la capa rica en SiO₂, con posterior crecimiento de fosfato de calcio amorfo.
- **Etapa 5:** Incorporación de OH⁻ y CO₃²⁻ provenientes de la solución a la capa superficial de fosfato de calcio, dando lugar a la formación de HCA.

Los vidrios con un alto contenido de cationes en su composición presentan el problema de su alta velocidad de disolución. Esto produce una rápida reabsorción que puede afectar negativamente al balance de la remodelación del hueso natural, y en particular el proceso vital fisiológico de angiogénesis, lo que puede generar una brecha entre el tejido y el material de implante.

Los vidrios de silicato se pueden sintetizar por dos métodos: uno es el convencional (fusión-enfriamiento brusco) y el otro es el proceso sol-gel. Con la técnica sol-gel se han sintetizado biovidrios a temperaturas de reacción bajas y los polvos producidos poseen mayor pureza, homogeneidad composicional y mayor superficie específica. La síntesis de biovidrios por el método sol-gel incrementa la bioactividad respecto al mismo material obtenido por el método tradicional [16]. Una ventaja adicional del método sol-gel es que permite obtener vidrios bioactivos con contenidos de SiO₂ de hasta 70 mol% comparado con el límite superior de 50 mol% de SiO₂ de los vidrios derivados de fusión-enfriamiento brusco. La mesoporosidad característica de los biovidrios obtenidos por el método sol-gel y en consecuencia las altas superficies específicas le confieren no sólo una mayor bioactividad, sino también una mayor biocompatibilidad ya que favorecen la adhesión celular [17]. Por otro lado, la composición del biovidrio empleado no sólo le debe conferir al composito propiedades bioactivas, sino que también debe generar una microestructura favorable desde el punto de vista de las propiedades mecánicas después de la sinterización.

Si bien los vidrios bioactivos poseen la capacidad de enlazarse al hueso, carecen de propiedades mecánicas suficientes para utilizarlos en zonas del cuerpo que soporten cargas altas [14]. Esta desventaja se ha tratado de solucionar produciendo vitrocerámicos bioactivos a través de una cristalización controlada de vidrios de composición específica, para desarrollar fases cristalinas de

refuerzo inmersas en una matriz vítrea [18,19]. Sin embargo, los vitrocerámicos bioactivos que han alcanzado las mejores propiedades mecánicas se encuentran en el límite inferior de las propiedades del hueso cortical [20]. Por esta razón, algunas investigaciones se enfocaron en mejorar las propiedades mecánicas de los vitrocerámicos a través de la incorporación de una segunda fase biocompatible, con propiedades mecánicas sobresalientes como ZrO_2 (Zirconia) [21,22]. La zirconia es además un agente radiopaco [23,24] lo que facilita el seguimiento del material compuesto implantado en el cuerpo por medio de placas radiográficas.

Las enfermedades óseas constituyen un problema de salud pública importante; los odontólogos y médicos se encuentran con pérdidas óseas de diferentes orígenes (defectos óseos maxilares, cirugías reparadoras de quistes o neoplasias, anomalías genéticas, etc) que deben ser tratadas para devolver la forma y función dañada. Utilizando técnicas de ingeniería tisular, aplicadas a la medicina regenerativa, es posible desarrollar andamios estructurales o “scaffolds” para regeneración ósea. Un requerimiento importante de los scaffolds utilizados en ingeniería tisular es que sean estructuras altamente porosas con porosidades entre 80 y 90 %, tamaños de poros que oscilen entre 100 y 800 μm y un alto grado de porosidad interconectada, para permitir el crecimiento del tejido óseo en los poros y una buena vascularización [25]. Los vidrios bioactivos y los vitrocerámicos se consideran materiales potenciales para su utilización en regeneración ósea, debido a sus excelentes características como lo son una angiogénesis mejorada y la regulación de genes específicos que controlan el ciclo celular osteoblástico [15]. Sin embargo, una limitación es la resistencia mecánica baja de los andamios porosos de biovidrio. El diseño de andamios para regeneración ósea se basa en la optimización de dos propiedades, la resistencia mecánica y la compatibilidad biológica. En este contexto, se han producido andamios porosos de zirconia por sus buenas propiedades mecánicas, cubiertos superficialmente con biovidrios, para favorecer la biocompatibilidad y óseoconductividad.

1.1.3.3. Cerámicos bioinertes

Los biocerámicos inertes muestran pocos cambios químicos durante su exposición a las soluciones fisiológicas. La respuesta del tejido a esta clase de materiales es la formación de una membrana fibrosa muy fina de varias micras, que rodea al implante. Son biocompatibles, resistentes a la corrosión y atóxicos [26]. Debido a que los tejidos fibrosos no se enlazan químicamente al material biocerámico inerte, la fijación en el cuerpo se hace a través de un fuerte enlace químico adicional. Cuando se requieren altas resistencias, el enlace se hace con perforaciones en el implante utilizando hilos, cementos, etc. Se utilizan principalmente en prótesis ortopédicas y dentales.

En prótesis de cadera, se han implementado en los últimos años diferentes combinaciones de materiales para la fabricación de la cabeza femoral y el acetábulo, tratando de encontrar el par con un desgaste mínimo. La mayor parte de las prótesis implantadas utilizan una cabeza femoral cerámica colocada sobre un acetábulo de polietileno. También se han utilizado, aunque en menor proporción, prótesis con los dos componentes cerámicos. Los biocerámicos empleados para tal fin son la alúmina

(Al_2O_3) y la zirconia (ZrO_2). La Al_2O_3 fue el primer cerámico usado en cirugía ortopédica, su dureza elevada (~ 15 GPa), su bajo coeficiente de fricción y resistencia al desgaste hacen de éste un material ideal para prótesis articulares. Sin embargo, estudios realizados [27,28] sobre un gran número de prótesis alúmina-alúmina, han detectado un porcentaje considerable de episodios de fractura in vivo de cabezas femorales. Las prótesis de Al_2O_3 utilizadas en el reemplazo de cadera tienen una vida útil promedio de 10 años. La demanda creciente de dichas prótesis en pacientes jóvenes obliga a los ceramistas a diseñar implantes con un tiempo de vida útil mayor a 30 años. Las crecientes exigencias de la cirugía médica han llevado a la búsqueda de un cerámico estructural que posea una resistencia a la fractura y una tenacidad a la fractura superior a la Al_2O_3 . De esta manera surgió la zirconia parcialmente estabilizada como una alternativa para sustituir a la Al_2O_3 . Los cerámicos de zirconia superan en tenacidad y resistencia a la flexión a los cerámicos de alúmina. Tienen alta estabilidad química, excelente resistencia mecánica, y módulo de elasticidad del orden de las aleaciones de acero inoxidable [26].

1.1.4. Zirconia vs. Titanio

Como se mencionó en el punto 1.1.2.1, el material más utilizado en odontología para la fabricación de implantes orales es el Titanio (Ti). Los implantes dentales de Ti poseen excelente biocompatibilidad y se aplican en numerosos tratamientos para mejorar la calidad de vida de los pacientes. Si bien se han obtenido resultados clínicos favorables a corto y mediano plazo, en algunos pacientes se han detectado signos clínicos de hipersensibilidad y alergia a Ti. De acuerdo a la bibliografía existente [7,8], la relevancia clínica de la sensibilidad y alergia a implantes de Ti es incierta y requiere mayor investigación. Otro estudio [29] reveló un proceso de corrosión al poner en contacto Ti con fluoruro o aleaciones metálicas en la saliva. No deben descartarse problemas mecánicos con implantes de Ti de diámetro reducido, sometidos a una carga cíclica alta; la falla de los mismos da lugar a re-adsorción ósea periimplantaria y eventual fractura del implante. Por lo que su aplicación en regiones de la mandíbula posterior requiere de un estudio clínico exhaustivo. Otra desventaja del Ti es su color gris, al colocar el mismo en áreas estéticas con un biotipo gingival delgado, la sombra oscura de Ti puede observarse a través de los tejidos periimplantarios. Los altos estándares estéticos que se exigen en nuestros días, junto con la sensibilidad al Ti y su posibilidad de falla, han llevado a la investigación de implantes cerámicos. En este sentido, la zirconia se ha propuesto como el mejor candidato cerámico para tal fin, debido a su inercia en fluidos corporales, alta resistencia a la compresión y buena apariencia estética en semejanza con los dientes naturales, como se ve en la figura 1.3.

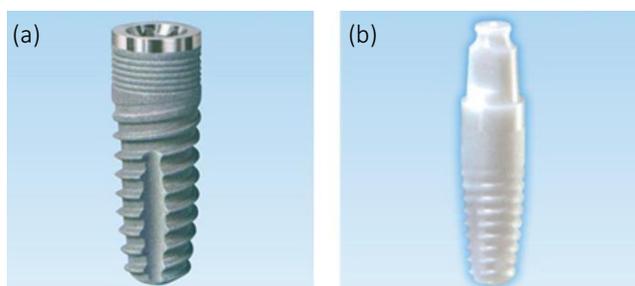


Figura 1.3.
(a) Implante de Titanio vs.
(b) implante de zirconia

Otras características sobresalientes de la zirconia son su afinidad baja por la placa bacteriana (revelado por las pequeñas cantidades de infiltrado inflamatorio) y buena integración con el tejido tisular blando. Estas propiedades favorables contribuyen a disminuir el riesgo de enfermedades periimplantarias. Además, los estudios realizados con animales de experimentación mostraron que el crecimiento óseo sobre superficies de zirconia es similar o incluso mayor que sobre superficies de Ti. En la tabla 1.2 se comparan las propiedades más importantes de los implantes de Ti-6Al-4V y zirconia parcialmente estabilizada con Y_2O_3 (Y-TZP).

Tabla 1.2. Propiedades Ti-6Al-4V e Y-TZP.

Propiedades	Ti-6Al-4V	Y-TZP
Dureza Vickers (GPa)	1	13
Módulo de Young (GPa)	110	210
Resistencia a la flexión (MPa)	930	800-1000
Densidad (g/cm^3)	4,4	6
Temperatura de sinterización ($^{\circ}C$)	1400	1500
Reactividad alérgica	Aún en discusión	Inerte
Modo de Falla	Fatiga del metal debido a la alta carga oclusal cíclica.	Degradación a baja temperatura (LTD)

La zirconia es un cerámico frágil con una sensibilidad significativa a los defectos superficiales. En este contexto, el proceso de manufactura de implantes de zirconia debe apuntar a minimizar los defectos estructurales, para obtener resultados clínicos confiables. Estructuras en capas 3D con las dimensiones deseadas, se pueden fabricar utilizando la técnica de manufactura aditiva, que se basa en la extrusión (controlada por computadora) de pastas, suspensiones coloidales o tintas. Entre las ventajas de esta técnica respecto a los métodos de procesamiento convencional, se destacan la posibilidad de fabricar implantes personalizados que se adapten a la situación anatómica de cada paciente, la pérdida mínima de material y la impresión de varias piezas al mismo tiempo. Por otro lado, el añejamiento de la zirconia relacionado con la degradación hidrotérmica a baja temperatura (LTD) en la cavidad oral (fenómeno que se explicará detalladamente en el punto 1.2.5), tiene un impacto negativo en las propiedades mecánicas de la zirconia a largo plazo. Sin embargo, hasta el momento no existen suficientes estudios que correlacionen el fenómeno de envejecimiento de los implantes de zirconia con su rendimiento mecánico clínico. La mayoría de las investigaciones se realizaron con un número limitado de participantes y períodos de seguimiento a corto plazo. La degradación hidrotérmica de la zirconia es un tema delicado y un factor crítico para su aceptación en la práctica diaria. En los últimos años, varios grupos de investigación se han abocado al estudio de distintas alternativas para minimizar dicho fenómeno.

1.2. Zirconia (Dióxido de zirconio ZrO_2)

1.2.1. Estructura de la zirconia y estabilización

La zirconia es alotrópica y se presenta en tres formas polimórficas:

- Monoclínica (m) ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$)
- Tetragonal (t) ($a = b \neq c$, $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$)
- Cúbica (c) ($a = b = c$, $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$)

En la figura 1.4 se muestra la estructura cristalina de los tres polimorfos de zirconia.

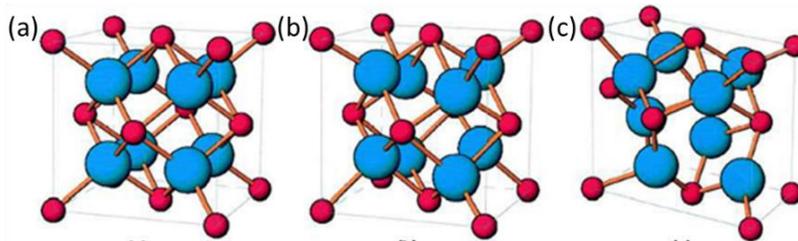
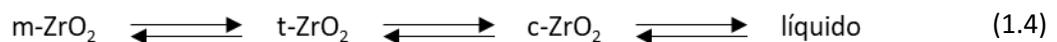


Figura 1.4. Estructuras cristalográficas de la zirconia: (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) monoclínica

La ZrO_2 cúbica presenta la estructura de la fluorita (CaF_2), mientras que los polimorfos tetragonal y monoclínico poseen una estructura de fluorita distorsionada. La ZrO_2 pura (no dopada) exhibe las siguientes transformaciones de fase durante el ciclo térmico [30]:



Estas transformaciones son importantes ya que controlan las fases presentes en el procesamiento de cerámicos de ZrO_2 , como también sus propiedades mecánicas. La fase monoclínica es estable desde temperatura ambiente hasta $1170^\circ C$. Por encima de esta temperatura se transforma a la fase tetragonal, siendo la misma estable hasta $2370^\circ C$. Entre $2370^\circ C$ y el punto de fusión de la ZrO_2 la estructura es cúbica.

De acuerdo con el ciclo térmico presentado (ec. 1.4), la transformación $m-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2$ es reversible y se produce a una temperatura de aproximadamente $950-970^\circ C$ durante el enfriamiento de piezas de ZrO_2 . Se ha explicado en la literatura [11,30,31], que la transformación martensítica, que ocurre durante el ciclo de enfriamiento de compactos sinterizados de ZrO_2 , va acompañada por una expansión volumétrica de 4-5 % y un gran esfuerzo de corte (14-15%), generando esfuerzos significativos en la red que no se pueden compensar por deformación plástica o elástica de la matriz. Estos esfuerzos internos pueden causar fractura catastrófica de componentes de ZrO_2 sinterizados. Por tal motivo, la ZrO_2 pura (no dopada) tiene una aplicación limitada como cerámico estructural y su uso está restringido a aplicaciones refractarias.

La transformación t-m de la ZrO_2 pura, cuyo efecto indeseado se describió, se evita adicionando a la ZrO_2 ciertos óxidos metálicos denominados “dopantes” u óxidos “estabilizadores”, los cuales estabilizan la estructura tetragonal y/o cúbica a temperatura ambiente. Entre los óxidos dopantes empleados, se encuentran: óxido de magnesio (MgO), óxido de calcio (CaO), óxido de cerio (CeO_2) y óxido de itrio (Y_2O_3). La sustitución de Zr^{4+} por los cationes estabilizantes, de radio iónico similar a los iones Zr^{4+} en la estructura cristalina, da lugar a la formación de una solución sólida y a la generación de vacancias de oxígeno para mantener la neutralidad eléctrica. La reacción de sustitución para ZrO_2 dopada con Y_2O_3 se puede interpretar como:



Donde Y_{Zr} indica un átomo de Y ocupando un sitio de red de Zr, O_0 representa un átomo de oxígeno ocupando un sitio de red normal y V_0 expresa una vacancia en un sitio de red de oxígeno.

1.2.2. Transformación tenaz

La transformación martensítica t-m puede producirse no sólo por enfriamiento, sino también por la aplicación de una carga externa bajo condiciones isotérmicas. La transformación inducida térmicamente determina la cantidad de fase tetragonal retenida luego del ciclo térmico. Por otro lado, la transformación martensítica inducida por esfuerzo mejora la tenacidad de los cerámicos de zirconia, fenómeno conocido como endurecimiento por transformación o transformación tenaz [30,31]. El gran desarrollo industrial de la ZrO_2 se produjo luego del descubrimiento de que la transformación t-m inducida por esfuerzo es la fuente de tenacidad de varios cerámicos basados en ZrO_2 .

En la figura 1.5 se representa el proceso de transformación tenaz que ocurre cuando las tensiones de una grieta activan la transformación tetragonal-monoclínica. La transformación tenaz ocurre cuando la fase tetragonal metaestable se transforma a la fase monoclínica, dentro del campo de esfuerzos de tensión generado alrededor de una grieta en propagación. La expansión en volumen (4-5 %), característica de la transformación, introduce un esfuerzo de compresión neto en la zona de proceso alrededor del extremo de la grieta. Este reduce la intensidad del esfuerzo en el extremo de la grieta, ya que actúa en oposición al mismo, y por lo tanto decrece la fuerza impulsora para que la grieta se propague [11,30].

Para que un cerámico de ZrO_2 aumente su tenacidad por transformación t-m, es indispensable que se cumplan dos requisitos: 1) retención de la máxima cantidad de t- ZrO_2 luego del ciclo de sinterización, y 2) habilidad para transformarse en m- ZrO_2 , en el campo de esfuerzo de tensión generado en el extremo de la grieta.

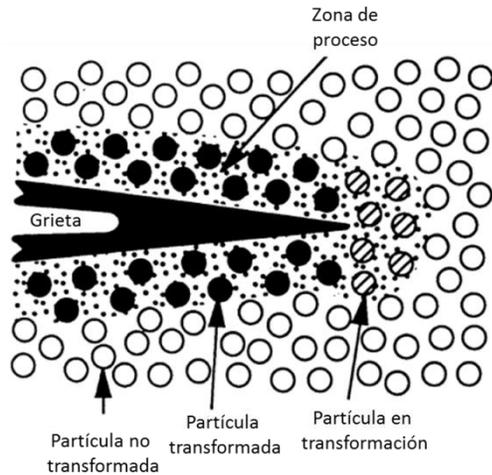


Figura 1.5. Aumento de la tenacidad de la zirconia por transformación t-m.

Los modelos teóricos desarrollados para explicar el proceso de aumento de tenacidad por transformación tienen en común la existencia de una zona de procesamiento asociada con una grieta que avanza. Se asume que los granos o las partículas metaestables de la fase $t\text{-ZrO}_2$ pueden sufrir una transformación martensítica en el área de esfuerzo de la punta de la grieta [31].

Hay dos formas de modelar el aumento de tenacidad por transformación t-m. La primera utiliza un mecanismo de fractura elástica lineal, para calcular el efecto de protección contra el esfuerzo, producido por las deformaciones inducidas por la transformación cerca del extremo de la grieta [32]. La versión original de este modelo sólo considera el componente dilatacional de deformación y asume que es uniforme dentro de la zona de transformación. Dicho modelo puede extenderse e incorporar desviaciones en la deformación y diferentes grados de deformación dentro de la zona de procesamiento, para ello se requiere conocer en detalle la distribución de deformaciones dentro de las zonas que rodean la grieta, la cual es muy difícil de analizar experimentalmente en cerámicos. El segundo modelo incluye estimaciones de cambios de energía, o trabajo de fractura, que resultan de la transformación asociada a una grieta en crecimiento. Budiansky y colaboradores [33] fueron los primeros en desarrollar el análisis del balance de energía para el caso de transformación con deformación dilatacional y variación en el grado de deformación en cerámicos de ZrO_2 . En la figura 1.6 se representa la zona de transformación en los distintos modelos: (a) modelo de la zona de transformación en forma de cardioide asociada con una transformación puramente dilatante en la punta de la grieta, y (b) modelo del trabajo de fractura, caracterizado por una estela de transformación de media altura h asociada con el movimiento de la punta de la grieta por una distancia δa .

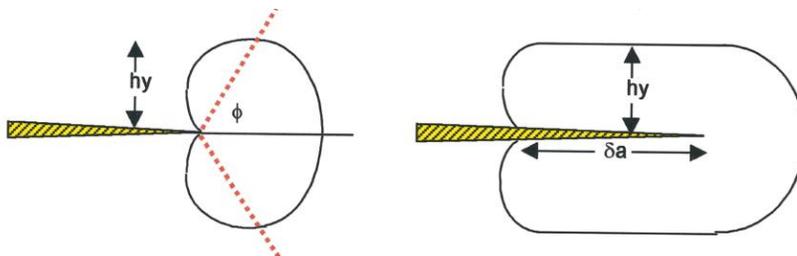


Figura 1.6. Esquematización de (a) modelo de componente dilatacional y (b) modelo de trabajo de fractura.

El aumento de la tenacidad producto de la transformación t-m está influenciada por una serie de factores, entre los que se encuentran la microestructura (tamaño y forma de grano, fases en el límite de grano), parámetros del procesamiento (composición del polvo inicial y ciclo de sinterización) y esfuerzos residuales. Otro aspecto para considerar es la compactación de las partículas de ZrO_2 en la etapa de formado, una mayor compactación entre los granos favorece la transformabilidad y por lo tanto el aumento de la tenacidad.

Además del mecanismo de tenacidad descrito asociado a la transformación t-m alrededor de la grieta que se propaga, se han identificado otros mecanismos que pueden contribuir a la tenacidad de la zirconia. Entre ellos los dos más importantes son microagrietamiento de partículas de ZrO_2 grandes autotransformadas durante el enfriamiento, y desviación de la grieta por partículas de una segunda fase. Sin embargo, otros autores [31-33] estudiaron las contribuciones de los mecanismos de transformación, microagrietamiento y desviación de la grieta a la tenacidad en cerámicos de zirconia, y concluyeron que la principal contribución fue la transformación de fase t-m activada por el esfuerzo.

1.2.3. Cerámicos basados en zirconia estabilizada

Un requisito indispensable para que el material tenga mayor tenacidad es la presencia de la fase tetragonal. Las aleaciones cerámicas de ZrO_2 han demostrado ser los óxidos cerámicos más fuertes y resistentes fabricados hasta el momento; la transformación t-m inducida por esfuerzo, es la fuente de tenacidad en dichos cerámicos. Los cerámicos de ZrO_2 fortalecidos (ZTC – Zirconia-Toughened Ceramics) desarrollados comercialmente son: Zirconia parcialmente estabilizada (PSZ – Partially-Stabilized Zirconia), cerámicos de zirconia dispersa (DZC – Dispersed Zirconia Ceramics) y policristal de zirconia tetragonal (TZP - Tetragonal Zirconia Polycrystal). Estas estructuras se consiguen con la adición de óxidos metálicos (MgO , CaO , Y_2O_3 y CeO_2), los cuales metaestabilizan la fase tetragonal y cúbica a temperatura ambiente. En la tabla 1.3 se presentan los sistemas estabilizados con sus respectivos óxidos.

Tabla 1.3. Sistemas de ZrO_2 tetragonal fortalecidos.

PSZ	Ca-PSZ	Calcium-cation-doped PSZ
	Mg-PSZ	Magnesium-cation-doped PSZ
DZC	ZTA	Zirconia-Toughened Alumina
TZP	Y-TZP	Yttrium-cation-doped TZP
	Ce-TZP	Cerium-cation-doped TZP.

Los cerámicos PSZ consisten en una matriz de ZrO_2 cúbica de grano grueso, en la que se encuentran dispersos precipitados de t- ZrO_2 . Estos precipitados pueden existir en los bordes de grano o dentro de los granos cúbicos [11]. Esta microestructura se puede obtener adicionando a la ZrO_2 los siguientes contenidos de óxidos estabilizadores: (7,5-8,7 mol%) CaO , (8,5-10 mol%) MgO y (5-8 mol%) Y_2O_3 . Sin embargo, estos materiales exhiben propiedades mecánicas inferiores a otros cerámicos de

ZrO₂, debido a la presencia de porosidad asociada a un tamaño de grano grande (30-60 μm). Motivo por el cual no han encontrado aplicaciones en el área biomédica.

Los cerámicos DZC se caracterizan por la dispersión de 5-30% de t-ZrO₂ o de ZrO₂ no estabilizada en una matriz cerámica. El cerámico de estas características más desarrollado comercialmente es la zirconia fortalecida con alúmina (ZTA – Zirconia-Toughened Alumina). En este sistema, las partículas t-ZrO₂ están dispersas dentro de la matriz de alúmina y actúan como agente fortalecedor. Se utilizan principalmente en prótesis ortopédicas.

Con la adecuada adición de Y₂O₃ o CeO₂ como óxidos estabilizantes a ZrO₂ tetragonal, combinada con una velocidad de enfriamiento relativamente alta desde la temperatura de sinterización, se obtiene la fase t-ZrO₂ metaestable a temperatura ambiente, en forma de agregados policristalinos (uniaxiales) de grano fino (diámetro 0,5-3 μm), referidos como TZP.

En la figura 1.7 se presenta el diagrama de fases del sistema ZrO₂-Y₂O₃ propuesto por Scott [34]. Las superficies sombreadas en el diagrama indican las composiciones y temperaturas de sinterización en las que son estables los cerámicos TZP y PSZ. Para ZrO₂ con contenidos de Y₂O₃ entre 3 y 8 mol% a las temperaturas de sinterización normales (1300-1500 °C), existe una región donde coexisten las fases tetragonal y cúbica. Uno de los materiales de zirconia comerciales disponible contiene 3 mol% de Y₂O₃ (Y-TZP) y será el cerámico utilizado en nuestro estudio. Y-TZP exhibe las mejores propiedades mecánicas entre los cerámicos de zirconia, por lo que es utilizado ampliamente en aplicaciones médicas y dentales.

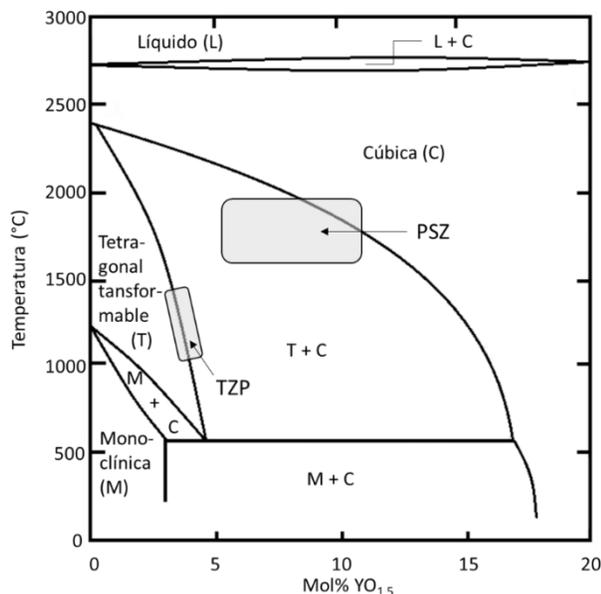


Figura 1.7. Diagrama de fases ZrO₂-Y₂O₃.

En este sistema, además de las fases mencionadas, puede aparecer una fase tetragonal no transformable *t'*, cuya característica es una elevada proporción de estabilizante en solución sólida. La estabilidad extrema de esta fase se relaciona tanto con un mayor contenido de estabilizante como con sus propiedades microestructurales, entre las cuales se destaca el tamaño de grano fino (~ 0,1 μm). La

fase t' se forma por transformación difusiva de la ZrO_2 cúbica y se ha encontrado en compuestos con elevada proporción de estabilizante (4-5 mol%).

La microestructura de Y-TZP sinterizado consiste principalmente de granos finos de ZrO_2 tetragonal con menores contenidos de granos de ZrO_2 cúbica. Cuando dichos cerámicos se enfrían a temperatura ambiente luego de haber estado sometidos a las temperaturas altas requeridas para su sinterización, la fracción de fase tetragonal retenida a temperatura ambiente depende del contenido de Y_2O_3 y del tamaño de los granos de ZrO_2 , como se aprecia en la figura 1.8, donde se grafica el tamaño de grano crítico en función del contenido de Y_2O_3 [11]. En el caso de Y-TZP, un tamaño de grano crítico de 1 μm representa el límite superior. Por encima del cual se favorece la transformación espontánea t-m durante el enfriamiento de las piezas sinterizadas. Resultados experimentales obtenidos por varios autores [11,30,34] mostraron que la transformación t-m se reduce significativamente por enfriamiento rápido de cerámicos Y-TZP con tamaños de grano promedio menores que 0,8 μm . Dicha transformación afecta el buen desempeño mecánico de Y-TZP, en particular su tenacidad.

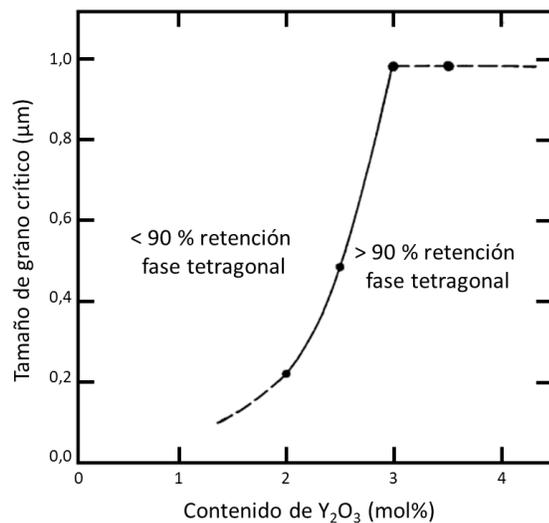


Figura 1.8. Tamaño de grano crítico según el contenido de Y_2O_3 para la retención de fase tetragonal.

Una interpretación del efecto del tamaño de grano en la transformación t-m puede ser la siguiente. La transformación t-m es de naturaleza martensítica [31,32], es decir no difusional y atérmica, e involucra un cambio de forma dominado por corte, además de la expansión isotrópica. Un rasgo microestructural característico de la transformación martensítica es un cambio de relieve superficial debido a la presencia de variantes de m- ZrO_2 o variantes de auto-acomodación o martensíticas, en la fase monoclinica transformada dentro de los granos de ZrO_2 . El esfuerzo de tensión inducido cuando se forma la primera variante dentro de un grano de ZrO_2 , promueve la extensión de la transformación dentro del grano. En general, las variantes de monoclinica se acomodan en forma paralela dentro de los granos de ZrO_2 . En el caso de granos de ZrO_2 grandes se desarrollan mayores esfuerzos internos que inducen a la transformación. En consecuencia, el número de variantes martensíticas que se pueden acomodar aumenta con el aumento del tamaño de grano de ZrO_2 . Es decir, menos colonias martensíticas se pueden formar dentro de los granos de t- ZrO_2 más finos. Otra explicación alternativa

considera que los granos de ZrO_2 de mayor tamaño acomodan más fácilmente que los granos finos, las deformaciones de corte y dilatantes que acompañan a la transformación.

La redistribución heterogénea de Y_2O_3 entre los granos de ZrO_2 es otro factor importante que afecta la estabilidad de la fase tetragonal. Una microestructura típica de Y-TZP sinterizado consiste en granos gruesos de c- ZrO_2 con altos contenidos de Y_2O_3 (6-7 mol%), rodeados por granos finos de t- ZrO_2 agotados en Y_2O_3 (<3 mol%). Los granos de c- ZrO_2 se enriquecen en Y_2O_3 a expensas de un decrecimiento en el contenido de Y_2O_3 en los granos de t- ZrO_2 vecinos. Dichos granos de t- ZrO_2 , menos estables por su menor contenido de Y_2O_3 , son más vulnerables para transformarse a la fase monoclínica. En este sentido, la presencia de fase cúbica en la microestructura de Y-TZP sinterizado tiene un impacto negativo en la retención de la fase tetragonal.

En la figura 1.9 se muestra el efecto combinado del tamaño de grano y de la distribución de Y_2O_3 en la transformabilidad de la fase t- ZrO_2 en cerámicos de Y-TZP [30]. Una distribución más amplia en el contenido de Y_2O_3 y en el tamaño de grano incrementa la transformabilidad de t- ZrO_2 . Los granos tetragonales grandes con contenidos de Y_2O_3 bajos, presentan mayor susceptibilidad a sufrir la transformación t-m, inducida tanto por enfriamiento como por un esfuerzo aplicado.

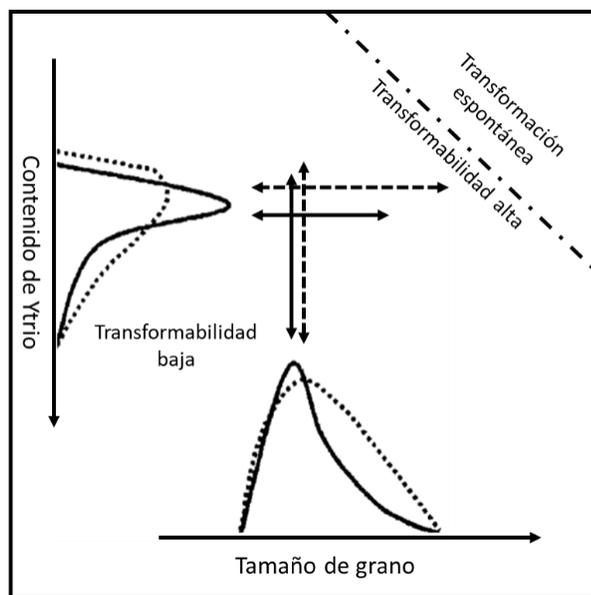


Figura 1.9. Ilustración esquemática de la influencia combinada del tamaño de grano y la distribución de ytrio en la transformabilidad de la fase tetragonal de Y-TZP.

1.2.4. Zirconia parcialmente estabilizada con 3 mol% Y_2O_3 (Y-TZP)

La zirconia de grado biomédico contiene 3 mol% Y_2O_3 como estabilizador (Y-TZP). En odontología se emplea con excelentes resultados en implantes y restauraciones dentales. En este último caso, se destaca la fabricación de coronas dentales y dentaduras parcialmente fijas. Las restauraciones se pueden procesar por dos métodos [35]: 1) maquinado blando de bloques pre-sinterizados con posterior sinterización a alta temperatura; 2) maquinado duro de bloques completamente sinterizados.

Las propiedades mecánicas de Y-TZP (no dopado) dependen significativamente de su tamaño de grano, el cual se controla a través del ciclo de sinterización. Como se mencionó previamente, existe un tamaño de grano crítico de alrededor de $0,8 \mu\text{m}$, por encima del cual la fase t-ZrO₂ se desestabiliza, transformándose parcialmente en m-ZrO₂. También se debe considerar que la transformación t-m inducida por esfuerzo, fuente de tenacidad de dichos cerámicos, se inhibe por debajo de un tamaño de grano de $\sim 0,2 \mu\text{m}$. Por lo tanto, con el objeto de lograr buenas propiedades mecánicas, la temperatura y el tiempo de sinterización se deben optimizar para obtener cerámicos de Y-TZP con tamaños de grano (d) en el rango $0,2 \mu\text{m} < d < 0,8 \mu\text{m}$. Temperaturas altas y tiempos de sinterización largos producen engrosamiento de los granos [35]. En general, la temperatura de sinterización oscila entre 1350 y 1550 °C; la misma depende de la naturaleza del polvo de partida, en particular de su área superficial específica y del agregado de dopantes.

Los cerámicos de Y-TZP utilizados en restauraciones dentales, deben poseer microestructuras muy finas (en la escala nanométrica), con tamaños de grano inferiores a la longitud de onda de la luz visible, a fin de satisfacer el requerimiento estético de alta traslucencia [35], a expensas de la reducción en la tenacidad a la fractura. Por el contrario, los cerámicos de Y-TZP de grano más grueso presentan mayor tolerancia al daño y opacidad.

En los cerámicos de Y-TZP producidos por maquinado blando, el ajuste de sus dimensiones finales se realiza en la etapa de formado, previo a la sinterización. De esta manera, se evita la transformación t-m activada por esfuerzo, produciendo una superficie final libre de fase monoclinica. En contraste, los cerámicos producidos por maquinado duro de bloques de Y-TZP sinterizados, suelen contener en su superficie una cantidad significativa de zirconia monoclinica. El micro agrietamiento superficial asociado con la transformación t-m, reduce su resistencia mecánica a corto o mediano plazo. El control del estado superficial de Y-TZP para aplicaciones dentales es fundamental para obtener cerámicos confiables, es decir, con un buen rendimiento mecánico sostenible en el tiempo. El tratamiento de pulido o arenado no es el único factor que puede afectar el estado superficial de los cerámicos de Y-TZP. Como se verá en la próxima sección, otro fenómeno que se debe considerar es la degradación superficial de los cerámicos en ambientes húmedos a bajas temperaturas.

1.2.5. Añejamiento de la zirconia

Como se mencionó en el punto 1.2.2, la transformación de la fase tetragonal a la monoclinica (transformación t-m) inducida por esfuerzos es la fuente de tenacidad que mejora sustancialmente las propiedades mecánicas de los cerámicos de zirconia. Sin embargo, la transformación t-m de ZrO₂ también se puede inducir de manera no intencional, cuando el cerámico se implanta en el ambiente húmedo de la cavidad oral. Este proceso se conoce comúnmente como degradación a baja temperatura (low-temperature degradation, LTD), degradación hidrotérmica o añejamiento. La consecuencia de dicho fenómeno es la degradación superficial del cerámico y la disminución de su resistencia mecánica a corto o mediano plazo. En los años 2001 y 2002 se ha reportado la falla de un gran número de cabezas

femorales de Y-TZP en un período de tiempo corto; el origen de la falla fue asociado claramente a la degradación hidrotérmica. Estudios de la aplicación de biocerámicos de Y-TZP in vivo, han determinado que 1 hora de tratamiento hidrotérmico equivale aproximadamente a 4 años de permanencia en el cuerpo humano [36]. El control del estado superficial de Y-TZP para aplicaciones biomédicas es fundamental para obtener cerámicos confiables, es decir con un buen rendimiento mecánico sostenible en el tiempo.

La incorporación de componentes de H_2O en la red de ZrO_2 reduce la barrera de energía para la transformación t-m [36], por un mecanismo que aún no se ha aclarado completamente. La transformación t-m comienza gradualmente a lo largo de la superficie del cerámico y penetra en el interior del mismo. Varios autores intentaron explicar el mecanismo de la transformación t-m en presencia de agua. El primer mecanismo sugerido por Chevallier [37] propone la formación de microgrietas en la superficie de Y-TZP y la propagación de las mismas dentro del cerámico a lo largo de los límites de grano. El H_2O penetra a través de las microgrietas generadas, produciendo la transformación espontánea de los granos internos (figura 1.10).

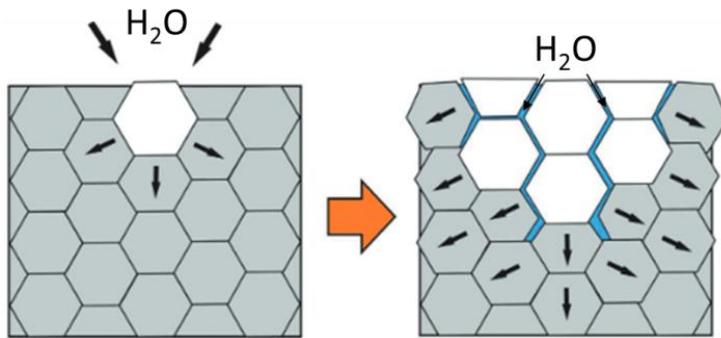


Figura 1.10. Proceso de añejamiento de la zirconia: (a) H_2O produce la transformación espontánea t-m, lo que genera un aumento del volumen del grano; (b) al generarse microgrietas el H_2O ingresa al interior del material produciendo transformación espontánea de los granos internos.

Estudios posteriores [38,39] revelaron que las microgrietas no estaban conectadas a la superficie y se extendían con una orientación paralela a la misma. Este resultado dio lugar al cuestionamiento del mecanismo propuesto inicialmente por Chevallier, y a la adopción de un mecanismo alternativo para la propagación de la fase monoclinica en el interior de Y-TZP, denominado propagación autocatalítica. De acuerdo con el mismo, durante el tratamiento hidrotérmico de Y-TZP, los iones OH^- difunden en las vacancias de oxígeno presentes en los granos de t- ZrO_2 , y producen la desestabilización de dominios tetragonales. Las variantes de m- ZrO_2 formadas dentro de los granos de ZrO_2 , generan microgrietas paralelas a la superficie en los límites de grano, induciendo esfuerzos de tensión en los granos vecinos y favoreciendo su transformación. De esta manera, los esfuerzos de tensión activados hidrotérmicamente producen la propagación del frente de la transformación en la profundidad de la muestra. La figura 1.11 es una esquematización de la interacción entre una placa martensítica y un borde de grano [38]. En ella, una vez que las variantes formadas en el grano 1 llegan hasta el borde del grano, el componente deformado de la transformación (por el cambio de forma) fuerza al material a moverse alejado del borde en la parte superior. Si el grano 2 no puede acomodar esta deformación, aparecerá un esfuerzo localizado de tracción en el borde de grano. Por lo tanto, la imposición repentina de una alta tasa de estrés en una región localizada genera una fractura intergranular. De esta manera, las microgrietas no son originadas por el cambio volumétrico de 4-5 % producto de la transformación tetragonal →

monoclínica (deformación por dilatación), sino que es resultado de los acomodamientos del corte de deformación producidos por la formación de la primera placa martensítica en los granos parcialmente transformados. Las microgrietas generadas en el borde de grano son generalmente paralelas a la superficie, y la orientación de las microgrietas impide la penetración más profunda del agua dentro del material a través de la red de microgrietas.

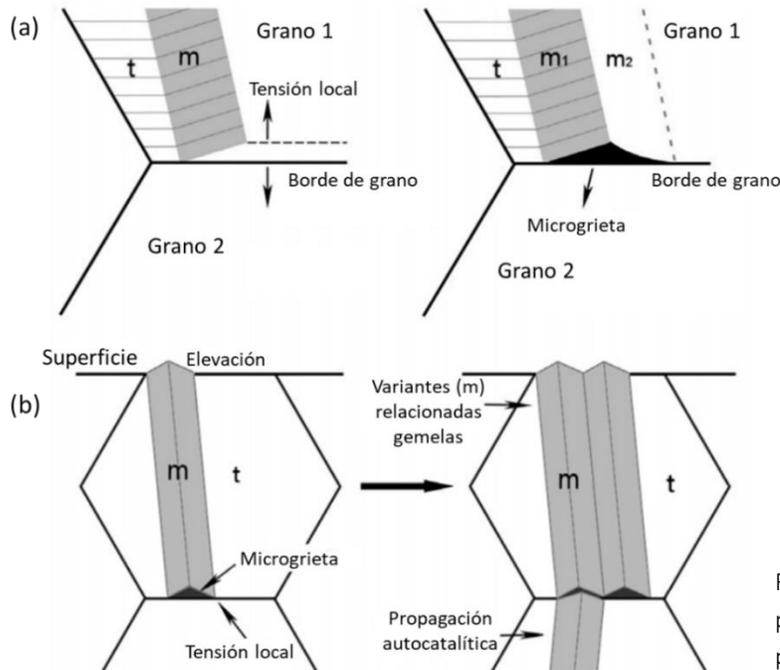


Figura 1.11. Mecanismo propuesto por Muñoz et al. [38] para la propagación catalítica.

Numerosos investigadores han estudiado la cinética de la transformación t-m de ZrO_2 , coincidiendo en que la misma puede describirse por la ecuación de Mehl-Avrami-Johnson (MAJ) [40-42], para nucleación y crecimiento. El perfil de velocidad de la nucleación posee una forma de S, donde la velocidad de la transformación es baja en el comienzo de la misma y al finalizar, pero rápida en los estados intermedios. La baja velocidad inicial se explica por el tiempo que transcurre hasta que un número significativo de partículas formen núcleos de m- ZrO_2 , lo suficientemente grandes y estables como para poder crecer. Durante la fase intermedia, la velocidad es mayor, ya que los núcleos, numerosos y de tamaño suficiente, se ponen en contacto y comienzan a crecer, al mismo tiempo que continúan formándose nuevos núcleos. En la etapa final, existe tan poca cantidad de fase no transformada que disminuye significativamente la cantidad de núcleos que puedan formarse o crecer a expensas de la misma, decreciendo la velocidad de nucleación.

Las crecientes exigencias de la cirugía médica han llevado a la búsqueda de distintas estrategias para incrementar la resistencia al añejamiento de Y-TZP. Algunas de ellas consisten en disminuir el tamaño de grano de ZrO_2 o incrementar el contenido de Y_2O_3 del polvo de partida [43]. Sin embargo, ambas estrategias afectan negativamente el comportamiento mecánico de la zirconia, ya que reducen su tenacidad a la fractura. Otros métodos que demostraron su efectividad para favorecer la estabilidad hidrotérmica de Y-TZP, consistieron en el agregado de pequeñas cantidades de dopantes tales como

alúmina o lantano [44,45]. Los polvos comerciales de Y-TZP de grado biomédico suelen contener 0,25 % p/p de Al_2O_3 . La Al_2O_3 no sólo minimiza la degradación hidrotérmica de Y-TZP, sino que también disminuye su temperatura de sinterización. Otro dopante utilizado para favorecer la estabilidad hidrotérmica de Y-TZP es la sílice (SiO_2). Se ha investigado [46] que una pequeña adición de SiO_2 (hasta 0,5 % p/p) a Y-TZP, mejora sustancialmente su degradación hidrotérmica sin afectar sus propiedades mecánicas. Samodurova y colaboradores [47] estudiaron el efecto combinado de Al_2O_3 y SiO_2 en la resistencia al añejamiento de Y-TZP, demostrando que la presencia simultánea de ambos óxidos fue aún más efectiva que los óxidos individuales en desacelerar el añejamiento. Sin embargo, no se ha establecido el mecanismo por el cual la presencia de ambos óxidos reduce la degradación hidrotérmica de Y-TZP.

La naturaleza del óxido estabilizador afecta también al proceso de añejamiento. En este sentido, la zirconia estabilizada con 10-12 mol% CeO_2 (Ce-TZP) ha surgido como una alternativa para sustituir a Y-TZP [48]. Sin embargo, un factor crítico para la aceptación de los cerámicos de Ce-TZP es su baja resistencia a la fractura y dureza, comportamiento que se atribuye a un tamaño de grano relativamente grande de los cerámicos sinterizados. Otro inconveniente que presenta el Ce-TZP se relaciona con la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} , este último no posee la misma habilidad para estabilizar hidrotérmicamente a t-ZrO₂, debido a la generación de vacancias de oxígeno. También posee una desventaja estética, ya que CeO_2 es de color amarillo, y los productos comercialmente disponibles de Ce-TZP poseen un tono amarillento e incluso amarronado.

Los implantes de Y-TZP destinados a uso odontológico, están expuestos dentro de la cavidad oral a varios factores que promueven la degradación del material, como lo son exposición a la saliva, cambios de temperatura, acidificación durante la ingesta de alimentos y carga cíclica durante la masticación. Todos ellos influyen en la estabilidad mecánica del implante.

Las principales características del proceso de añejamiento se pueden resumir en los siguientes puntos [48,49]:

- La transformación t-m se favorece por la presencia de agua o vapor de agua.
- La transformación depende del tiempo y se produce más rápidamente a temperaturas entre 200 y 300 °C.
- La transformación se inicia en la superficie del material y continúa hacia el interior del mismo.
- La reducción en el tamaño de grano y/o el aumento en la concentración del óxido estabilizador reducen la velocidad de la transformación.
- La transformación t-m genera microgrietas, rugosidad, poros y elevación del relieve superficial.
- Las consecuencias de la transformación t-m son la reducción en la densidad, en la resistencia y tenacidad a la fractura.

1.3. Y-TZP con aditivos de biovidrio

Los cerámicos de Y-TZP generalmente se fabrican mediante sinterización en estado sólido a temperaturas que oscilan entre 1500 y 1600 °C [50], sin embargo, este método y las operaciones de maquinado posteriores a la sinterización incrementan inevitablemente los costos de producción. Con el objeto de decrecer la temperatura de sinterización de Y-TZP se han introducido deliberadamente aditivos de óxidos tales como Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , etc. [51]. En los últimos años se ha investigado el efecto de la adición de aditivos de biovidrio basados en el sistema SiO_2 -CaO- P_2O_5 -MO (donde M=Mg, Zn, Na), en el comportamiento de sinterización y en las propiedades mecánicas de Y-TZP [52,53]. Los estudios realizados hasta el presente [52-54] tuvieron en común la utilización de un polvo, obtenido por la técnica de fusión y enfriamiento brusco, que funde a la temperatura de sinterización, la que se encuentra normalmente entre 1300 y 1500 °C. Estos vidrios generaron un flujo viscoso durante el proceso de sinterización de Y-TZP, induciendo su densificación a temperaturas relativamente bajas (1200-1300 °C). Sin embargo, se ha demostrado que la incorporación de contenidos de biovidrio mayores que 5 % p/p incrementan la fase vítrea intergranular, provocando una disminución de la densidad y un detrimento de las propiedades mecánicas.

El método de síntesis sol-gel de biovidrios (que se explicará con detalle en la próxima sección), posee una ventaja respecto al método tradicional de fusión-enfriamiento brusco, ya que permite ampliar el contenido de SiO_2 de los biovidrios de silicato hasta 70 mol%, conservando sus propiedades bioactivas [55,15]. Considerando que dichas formulaciones son refractarias y no funden durante el tratamiento térmico, su incorporación a los compactos de Y-TZP promoverá su sinterización por un mecanismo de difusión en estado sólido. Otra propiedad interesante de los biovidrios mencionados, consiste en la posibilidad de obtener fases cristalinas ricas en calcio, que mejoren la respuesta celular osteoblástica in vitro de Y-TZP. Las propiedades biológicas tales como proliferación celular y mineralización de la matriz son importantes en el proceso de integración del tejido óseo con biomateriales. Con el objeto de obtener un balance satisfactorio entre las propiedades biológicas y las mecánicas, se debe seleccionar el contenido de biovidrio adecuado para incrementar la biocompatibilidad de Y-TZP sin alterar significativamente sus buenas propiedades mecánicas.

Siendo la estabilidad hidrotérmica de Y-TZP una propiedad prioritaria para prolongar su vida útil en condiciones clínicas, se ha puesto especial énfasis en esta tesis en minimizar el proceso de añejamiento por dos vías: 1) a través de la adición de un biovidrio refractario, y 2) utilizando un polvo de Y-TZP comercial dopado con Al_2O_3 . A si mismo, la sustitución de un polvo de Y-TZP libre de Al_2O_3 por uno dopado con Al_2O_3 , tendrá por objeto acelerar la densificación y refinar la microestructura para incrementar la estabilidad de la t-ZrO₂ después de la sinterización. El efecto de la adición de un biovidrio refractario en las propiedades mecánicas, propiedades biológicas y degradación hidrotérmica de Y-TZP y Y-TZP dopado con Al_2O_3 , no se han reportado en la literatura.

1.4. Método Sol-Gel

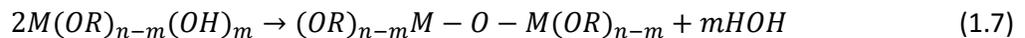
Los *coloides* son partículas sólidas de 1-100 nm de diámetro. Se denomina *sol* a una dispersión de partículas coloidales en un líquido; mientras que el *gel* es una red rígida e interconectada con poros de dimensiones micrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es mayor al micrómetro [57]. Existen 3 formas de realizar monolitos por sol-gel: el método 1, el cual consiste en la gelación de una solución de partículas coloidales; el método 2, el cual consiste en la hidrólisis y policondensación de precursor de alcóxido o nitrato, seguido por un secado hipercrítico de los geles; y el método 3, el cual consiste en la hidrólisis y policondensación de precursores alcóxidos seguido por el añejamiento y secado de los geles a temperatura ambiente. La sílica gel puede formarse por crecimiento de una red a partir de una serie de partículas coloidales dispersas (método 1) o mediante la formación de una red 3-D interconectada por la hidrólisis y policondensación simultánea de un precursor organometálico (métodos 2 y 3) [57]. El procesamiento de un material por el método sol-gel comienza con una solución que contiene óxidos metálicos. Los metales sufren reacciones de hidrólisis y policondensación a temperatura cercana a la temperatura ambiente, solidificándose en un gel húmedo. La vaporización a temperatura ambiente de los solventes da como resultado el gel deseado. La variación y el control de las materias primas utilizadas y las condiciones de procesamiento permiten obtener una gran cantidad de materiales funcionales.

El proceso implica la conversión de una solución precursora en un sólido inorgánico mediante reacciones de polimerización inorgánica inducidas por agua. El material de partida, o el precursor, puede ser un compuesto metálico orgánico como un alcóxido, o una sal metálica inorgánica (cloruro, nitrato, sulfato, etc.). Hay tres procesos básicos implicados en este proceso: la hidrólisis parcial de alcóxidos para formar los monómeros reactivos; la policondensación de los monómeros para formar oligómeros coloidales (*sol*); y finalmente, la hidrólisis adicional para promover la polimerización y la reticulación para formar la matriz tridimensional (*gel*) (figura 1.12). Estos pasos se representan en las siguientes ecuaciones [56]:

- **Paso 1:** Hidrólisis parcial.



- **Paso 2:** Condensación



o



- **Paso 3:** Reticulación entre moléculas $(OR)_{n-m}M - O - M(OR)_{n-m}$



Figura 1.12. Esquema sintetizado del proceso sol-gel.

En la medida que suceden la polimerización y la reticulación, la viscosidad del sol aumenta gradualmente hasta que se alcanza el punto de transición sol-gel, donde la viscosidad aumenta abruptamente y ocurre la gelación. Luego de estos procesos, se realizan tratamientos térmicos o sinterización para producir productos densos. En el proceso sol-gel, las propiedades estructurales y eléctricas del producto final son fuertemente dependientes de la solución precursora, el sustrato y las condiciones de deposición.

Existen tres métodos diferentes para producir monolitos mediante sol-gel [57]: 1) gelación de una solución de polvos coloidales; 2) hidrólisis y policondensación de precursores de alcóxidos o nitratos seguido por secado hipercrítico de los geles; 3) hidrólisis y policondensación de precursores de alcóxidos seguido por envejecimiento y secado en condiciones ambientales. Un gel de sílice puede formarse mediante el crecimiento de una red a partir de un arreglo de partículas coloidales discretas (método 1), o mediante la formación de una red 3-D interconectada a partir de hidrólisis y policondensación simultáneas de un precursor organometálico (métodos 2 y 3). Cuando se remueve el líquido (como fase gaseosa) desde los poros de la red interconectada del gel sólido bajo condiciones hipercríticas (punto crítico de secado, método 2), la red no colapsa y se genera un *aerogel* de baja densidad. Los aerogeles pueden tener un volumen de poros de hasta 98% y densidades tan bajas como 80 kg/m³. Cuando el líquido de los poros se remueve a presión ambiental mediante evaporación térmica (secado utilizado en los métodos 1 y 3) sucede una contracción volumétrica, y el monolito que se genera se denomina *xerogel*. Si el líquido de los poros es principalmente alcohol, el monolito se llama *alcoogel*. El término gel se utiliza generalmente tanto para xerogeles como para alcoogeles, en tanto que los aerogeles se designan de esa manera.

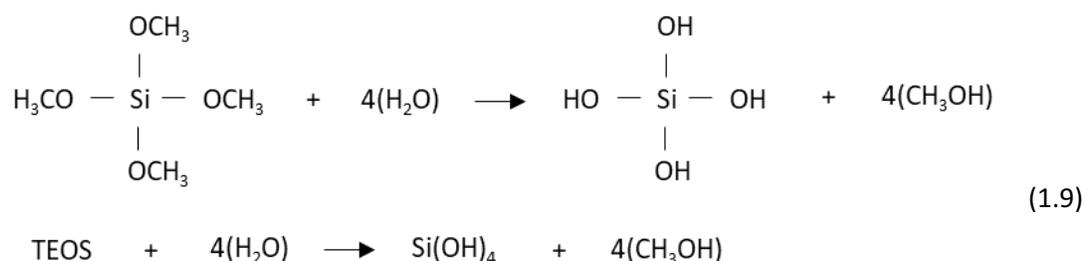
Un gel está seco cuando el agua adsorbida físicamente se evacua completamente, lo que ocurre entre los 100 y 180 °C. El gel seco contiene todavía una gran concentración de productos de hidrólisis quimisorbidos en la superficie de los poros. Un tratamiento térmico en el rango de 500-800 °C desorbe dichos productos, disminuyendo el ángulo de contacto y la sensibilidad del gel a la rehidratación, lo que resulta en un gel estable. Un tratamiento térmico del gel a temperaturas elevadas reduce el número de poros y su conectividad debido a la sinterización en fase viscosa, proceso que se denomina densificación. Durante la sinterización, la densidad del monolito aumenta y la fracción en volumen de poros disminuye, transformándose el gel poroso en un vidrio denso. La densificación se completa a 1250-1500 °C para geles producidos por el método 1, y a 1000 °C para geles formados por el método 3.

1.4.1. Desarrollo del gel de sílice por sol-gel

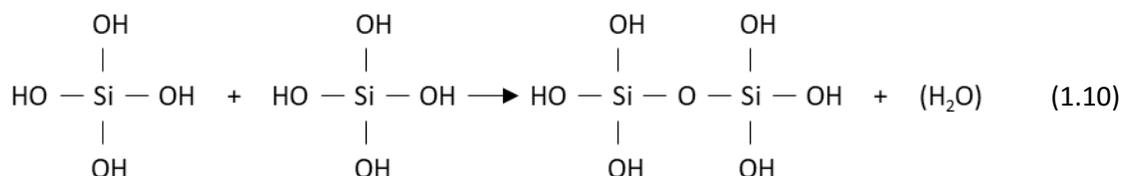
La formación de monolitos de sílice por sol-gel implica los siguientes pasos [57]:

Paso 1: Mezclado, hidrólisis y condensación.

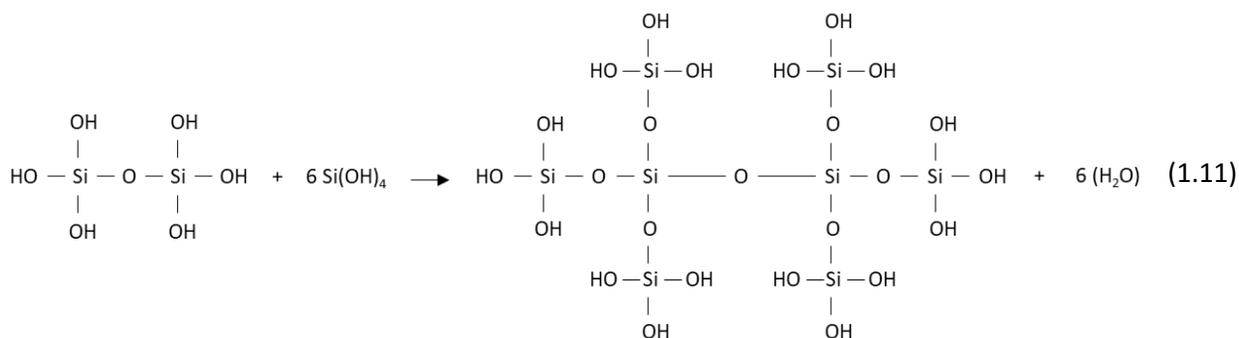
En el método 1, una suspensión de polvos coloidales (sol) se forma mediante el mezclado mecánico de partículas coloidales en agua a un pH que impida la precipitación. En los métodos 2 y 3, un precursor líquido de alcóxido, como $\text{Si}(\text{OR})_4$, donde R es CH_3 (TEOS), C_2H_5 o C_3H_7 , se hidroliza al mezclarse con agua, como se muestra en la siguiente ecuación:



La sílice tetraédrica hidratada interactúa en una reacción de condensación formando uniones $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Luego se generan enlaces adicionales de tetraedros de $\equiv\text{Si-OH}$ como consecuencia de la reacción de policondensación (ec. 1.11), resultando en una red de SiO_2 . El H_2O y el alcohol liberados de las reacciones se mantienen dentro de los poros de la red.



Los procesos de hidrólisis y policondensación ocurren en sitios simultáneos en la solución de TEOS + H₂O mientras se realiza el mezclado. Cuando se forman los enlaces Si-O-Si suficientes en una misma región, estos responden cooperativamente como partículas coloidales o “sol”.

Las velocidades de hidrólisis (ec. 1.9) y condensación (ec. 1.10) determinarán la estructura del gel. La cinética de hidrólisis y condensación está condicionada por una serie de variables entre las que se encuentran la temperatura, la naturaleza y concentración del electrolito (ácido o base), la naturaleza del solvente y el tipo de precursor alcóxido.

Paso 2: Deposición.

El principal parámetro que debe controlarse en esta etapa es la viscosidad del sistema sol-gel. Cuando el sol es un líquido no viscoso, se puede colar dentro de un molde, el cual debe ser elegido de tal manera que impida la adhesión del gel.

Paso 3: Gelación.

Luego de un tiempo, las partículas coloidales y la sílice condensada se unen y forman una red tridimensional. El sistema evoluciona desde un sol, donde las partículas individuales interactúan entre ellas de manera más o menos débil, hacia un gel o molécula continua que ocupa el volumen completo. La viscosidad aumenta bruscamente con la gelación y se forma un sólido con la forma del molde.

El punto de gelación o tiempo de gelación de cualquier sistema es fácil de observar cualitativamente, pero extremadamente difícil de medir analíticamente. El *sol* se transforma en *gel* cuando el mismo puede soportar tensiones elásticas. No existe una energía de activación que se pueda medir, ni tampoco es posible definir precisamente el punto donde el sol cambia de un fluido viscoso a un gel elástico. El cambio es gradual, mientras más y más partículas se interconectan. El tiempo de gelación no es una propiedad intrínseca del sol, sino que depende de varios parámetros entre los que se encuentran: pH de la solución, concentración y tipo de solvente, naturaleza de los reactivos químicos, catalizadores, temperatura y tamaño del contenedor.

Paso 4: Envejecimiento.

El envejecimiento del gel implica mantener el gel durante un período de tiempo determinado, de horas a días, completamente inmerso en el líquido. Durante el envejecimiento, la policondensación continúa junto con la disolución y reprecipitación de la red del gel, lo que aumenta el espesor de las uniones interpartículas y disminuye la porosidad. La resistencia del gel aumenta, obteniendo la fuerza necesaria para resistir fracturas durante el proceso de secado.

Cuatro procesos pueden ocurrir durante el envejecimiento, de manera aislada o simultánea: policondensación, sinéresis, engrosamiento y transformación de fases. Las reacciones de policondensación (ecs. 1.7 y 1.8) continúan sucediendo dentro de la red del gel, si los silanoles vecinos

están lo suficientemente cerca para reaccionar. Esto aumenta la conectividad de la red y su dimensión fractal. La sinéresis es la contracción espontánea del gel, lo que resulta en la expulsión del líquido de los poros. El engrosamiento es la disminución irreversible en el área superficial a través de los procesos de disolución y reprecipitación.

Paso 5: Secado.

Durante el secado se remueve el líquido contenido en los poros de la red. Cuando los poros son pequeños (< 20 nm) se pueden generar esfuerzos capilares grandes durante el secado. Estos se pueden controlar por distintos métodos: 1) disminuyendo la energía superficial del líquido por adición de un surfactante; 2) mediante evaporación en condiciones supercríticas a fin de evitar la interface sólido-líquido; 3) obteniendo poros monodispersos a través del control de las velocidades de hidrólisis y condensación. De lo contrario, los esfuerzos capilares pueden causar que el gel sufra fracturas catastróficas.

El proceso de secado consta de tres etapas [58]: durante la primera etapa, la disminución del volumen del gel es igual al volumen del líquido perdido en la evaporación, y la red del gel se deforma por los grandes esfuerzos capilares que generan la contracción. Esta etapa se denomina “período de velocidad constante” ya que la velocidad de evaporación por unidad de volumen es independiente del tiempo. La segunda etapa empieza cuando se alcanza el “punto crítico”, en el cual la red adquiere una fuerza suficiente, por su mayor densidad, para resistir otra contracción. En esta etapa, denominada “primer período de disminución de velocidad”, se produce el flujo de líquido hacia la superficie, donde tiene lugar la evaporación, a través de las películas superficiales que cubren los poros parcialmente vacíos. La tercera y última etapa comienza cuando los poros se han vaciado sustancialmente y las películas superficiales de los poros no se pueden sostener. Este período se denomina “segundo período de disminución de velocidad”. El líquido remanente puede escaparse sólo mediante evaporación desde el interior de los poros y difusión del vapor hacia la superficie. En esta última etapa se produce una pérdida progresiva de peso hasta que se alcanza el equilibrio, determinado por la temperatura ambiente, la presión parcial del agua, sin grandes cambios dimensionales.

Paso 6: Deshidratación, estabilización química y térmica.

Para que el material pueda utilizarse a temperatura ambiente, es necesario deshidratarlo, estabilizarlo química y térmicamente. El agua se encuentra presente de dos formas: agua libre dentro de la estructura ultraporosa del gel (agua fisiorbida) y grupos hidroxilos asociados con la superficie del gel (agua quimisorbida). Hair [59] describió que cuando el gel de sílice se deshidrata, no hay más grupos hidroxilos superficiales para absorber el agua libre, por lo que la superficie es completamente hidrofóbica. Este punto crítico es esencial para obtener geles monolíticos estables.

La estabilización química implica disminuir la concentración de silanoles (Si-OH) superficiales por debajo de una concentración crítica, para que la superficie no vuelva a hidroxilarse en uso. La estabilización térmica significa reducir el área superficial del material, a fin de que el mismo no sufra

cambios estructurales reversibles a temperatura ambiente. Los mecanismos de estabilización térmica y química están interrelacionados, debido a los efectos extremos que los silanoles superficiales y el agua quimisorbida tienen sobre los cambios estructurales.

Paso 7: Densificación.

Al calentar el gel poroso a altas temperaturas, los poros son eliminados y el gel se densifica. La temperatura de densificación depende considerablemente de las dimensiones de la red de poros, la conectividad de los poros y el área superficial. Los geles de alcóxido (método 3) densifican a temperaturas de 1000 °C, mientras que los geles desarrollados por procesamiento coloidal (método 1) necesitan temperaturas entre 1500 y 1720 °C.

La cantidad de agua presente en el gel también tiene gran importancia en el comportamiento de sinterización. La viscosidad depende de la concentración de agua, lo que determina la temperatura de inicio de densificación o transición vítrea. La fuerza impulsora durante la sinterización es la reducción del área superficial, la cual está relacionada con la remoción de agua y de sustancias orgánicas. La densificación completa del gel de sílice, al transformarse en un vidrio, es prácticamente imposible sin la deshidratación de la superficie antes del cierre de los poros.

1.4.2. Características y aplicaciones del método

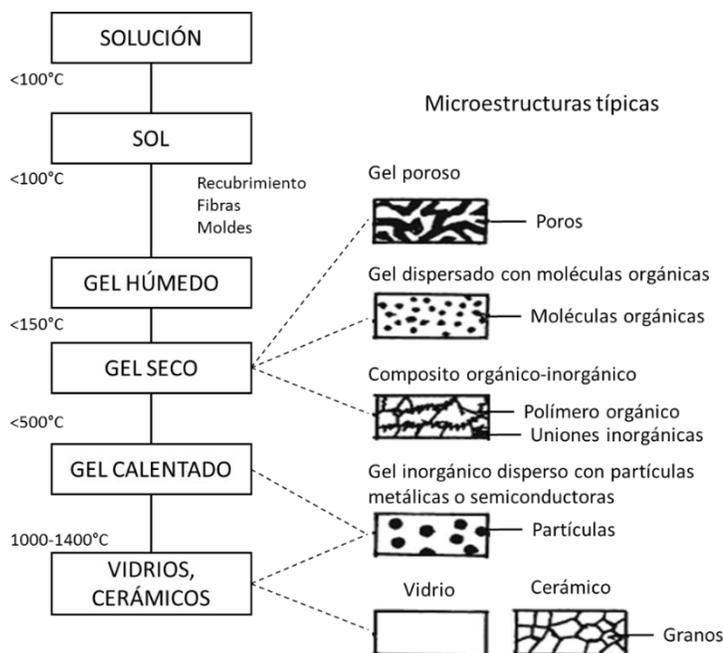


Figura 1.13. Productos y microestructuras obtenidas mediante el proceso sol-gel.

Entre las ventajas del método sol-gel se destacan: baja temperatura de procesamiento, obtención de materiales de varias formas y microestructuras, simplicidad y bajo costo [60]. Pueden fabricarse objetos de diversas formas por colada de un sol dentro de un molde. También se obtienen

fibras a partir de un sol viscoso, y recubrimientos mediante inmersión de un sólido poroso en la solución. En la figura 1.13 se esquematizan los productos y las microestructuras obtenidas mediante el proceso sol-gel.

Es posible desarrollar tres microestructuras diferentes: porosa, densa e híbrido orgánico-inorgánico. Entre ellas, las microestructuras porosas e híbridas se obtienen a temperaturas bajas, cercanas a la temperatura ambiente. En la tabla 1.4 se muestran algunos ejemplos de materiales obtenidos con las diferentes microestructuras.

Tabla 1.4. Ejemplos de materiales obtenidos con las diferentes microestructuras.

Microestructura	Ejemplos de materiales
Porosa	Aerogeles de sílice y otros aerogeles óxidos Columnas de sílice para cromatografía líquida
Densa	
Vidrios	Vidrios de sílice para fibras ópticas
Materiales policristalinos	Películas de recubrimiento ferroeléctrico Recubrimientos de óxido de indio
Híbridos inorgánico-inorgánico	Vidrio de sílice con metales dispersados y coloides semiconductores
Híbridos orgánico-inorgánico	
Especies orgánicas e inorgánicas distribuidas unidas entre ellas	Poli (metil metacrilato)-sílice-titanio
Matriz inorgánica o híbrida con moléculas y pigmentos orgánicos dispersados	Películas de sílice con pigmentos orgánicos dispersados Películas de sílice con moléculas de rodamina B dispersadas

El método sol-gel posee una gran versatilidad, ya que se utiliza para fabricar diversos materiales entre los que se incluyen: metales, materiales inorgánicos, orgánicos e híbridos. Se ha utilizado con éxito para obtener materiales nanoestructurados uniformes de alta pureza, y materiales compuestos a partir de mezclas estequiométricas de soles de diferentes compuestos. Los nanomateriales se desarrollan para obtener mejores propiedades como resistencia, actividad química y conductividad, comparados con el mismo material de mayores dimensiones. En la figura 1.14 se observan nanopartículas monodispersas de sílice con crecimiento controlado, obtenidas por sol-gel.

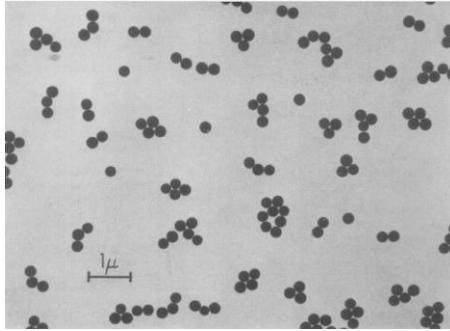


Figura 1.14. Micrografía de nanopartículas esféricas de sílice obtenidas en el sistema etanol-éster etílico [61].

La tecnología sol-gel se utiliza en la preparación de materiales fotónicos, electrónicos, mecánicos, biológicos y médicos. En la presente tesis, se utilizará el proceso sol-gel para obtener polvos de biovidrio en el sistema $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, los cuales se incorporarán como aditivos a Y-TZP. Por lo que la aplicación del método sol-gel se enmarca en el área de biomateriales. Como se mencionó previamente, el método de síntesis sol-gel de biovidrios posee una ventaja respecto al método tradicional de fusión-enfriamiento brusco, ya que permite ampliar el contenido de SiO_2 de los biovidrios de silicato hasta 70 mol%, conservando sus propiedades bioactivas. La mesoporosidad característica de los biovidrios obtenidos por el método sol-gel y en consecuencia las altas superficies específicas, le confieren no sólo una mayor bioactividad sino también una mayor biocompatibilidad ya que favorecen la adhesión celular.

Referencias:

- [1] M. Wang. *Developing bioactive composite materials for tissue replacement*. Biomaterials 24 (2003) 2133-2151.
- [2] J. Park, R.S. Lakes. *Biomaterials: an introduction*. Springer. Third edition (2007)
- [3] F. Orgaz, J. Rincon, F. Capel. *Materiales biocerámicos y biovidrios*. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 26 [I] (1987) 13-19.
- [4] R.G. Flemming, C.J. Murphy, G.A. Abrams, S.L. Goodman, P.G. Nealey. *Effects of synthetic micro- and nanostructured surfaces on cell behaviour*. Biomaterials 20 (1999) 573-588.
- [5] N.R. Washburn, K.M. Yamada, C.G. Simon, S.B. Kennedy, E.J. Amis. *High-throughput investigation of osteoblast response to polymer crystallinity: influence of nanometer-scale roughness on proliferation*. Biomaterials 25 (2004) 1215-1224.
- [6] Z. Khurshid, S. Najeeb, M. Sohail Zafar, F. Sefat. *Advanced dental biomaterials*. Book. Elsevier (2019)
- [7] R.B. Osman, M.V. Swain. *A critical review of dental implant materials with an emphasis on titanium versus zirconia*. Materials 8 (2015) 932-958.
- [8] N. Cionca, D. Hasim, A. Mombelli. *Zirconia dental implants: where are we now, and where are we heading?*. Periodontology 2000, 73 (2017) 241-258.
- [9] H. Egusa, N. Ko, T. Shimazu, H. Yatani. *Suspected association of an allergic reaction with titanium dental implants: A clinical report*. J. Prosthet. Dent. 100 (2008) 344-347.
- [10] H.L. Calambrás Pulgarín. *Materiales compuestos de alúmina-zirconia para aplicaciones biomédicas*. Tesis Doctoral. UNLP (2015).
- [11] C. Piconi, G. Maccauro. *Zirconia as a ceramic biomaterial*. Biomaterials 20 (1999) 1-25.
- [12] L.L. Hench, R.J. Splinter, W.C. Allen, T.K. Greenlee. *Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials*. J. Biomed. Mater. Res. Symposium 2 (1971) 117-141.

- [13] M. Rizwan, M. Hamdi, W.J. Basirun. *Bioglass®45S5-based composites for bone tissue engineering and functional applications*. J. Biomed. Mater. Res. Part A 105 (2017) 3197-3223.
- [14] A. Goel, S. Kapoor, R.R. Rajagopal, M.J. Pascual, H.W. Kim, J.M.F. Ferreira. *Alkali-free bioactive glasses for bone tissue engineering: A preliminary investigation*. Acta Biomaterialia 8 (2012) 361-372.
- [15] J.R. Jones. *Review of bioactive glass: From Hench to hybrids*. Acta Biomaterialia 9 (2013) 4457-4486.
- [16] L.L. Hench, D.E. Ckark. *Physical chemistry of glass surfaces*. J. Non-Cryst. Solids 28 (1978) 83-105.
- [17] M. Cacciotti, M. Lombardi, A. Bianco, A. Ravaglioli, L. Montanaro. *Sol-gel derived 45S5 bioglass: synthesis, microstructural evolution and thermal behaviour*. J. Mater.Sci.: Mater. Med 23 (2012) 1849-1866.
- [18] F. Balas, D. Arcos, J. Perez-Pariente, M. Vallet-Regí. *Textural properties of SiO₂-P₂O₅-CaO glasses prepared by the sol-gel method*. J. Mater. Res. 16 (2001) 1345-1348.
- [19] Z. Chen, I.D. Thompson, A.R. Boccaccini. *45S5 Bioglass-derived glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering*. Biomaterials 27 (2006) 2414-2425.
- [20] M. Montazerian, E. Dutra Zanotto. *History and trends of bioactive glass-ceramics*. Journal of Biomedical Materials Research Part A 104 [5] (2016) 1231-1249.
- [21] E. Verné, R. Defilippi, G. Carl, C. Vitale Brovarone, P. Appendino. *Viscous flow sintering of bioactive glass-ceramic composites toughened by zirconia particles*. J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 675-683.
- [22] X. Huang, X. Zheng, G. Zhao, B. Zhong, X. Zhang, G. Wen. *Microstructure and mechanical properties of zirconia-toughened lithium disilicate glass-ceramic composite*. Materials Chemistry and Physics 143 (2014) 845-852.
- [23] F. Martínez-Rus, A.M. García, A.H. de Aza, G. Pradíes. *Radiopacity of zirconia-based all-ceramic crown systems*. International Journal of Prosthodontics 24 [2] (2011) 144-146.
- [24] J. Åberg, H.B. Henriksson, H. Engqvist, A. Palmquist, C. Brantsing, A. Lindahl, P. Thomsen, H. Brisby. *Biocompatibility and resorption of a radiopaque premixed calcium phosphate cement*. Journal of Biomedical Materials Research Part A 100 [5] (2012) 1269-1278.
- [25] D.W. Hutmacher. *Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage*. Biomaterials 21 (2000) 2529-2543.
- [26] A. Ozols. *Material curso de posgrado "Biomateriales en dispositivos médicos"* Facultad de Ingeniería UBA. Septiembre 2018.
- [27] Y.S. Park, S.H. Wang, W. Choy, Y. Kim, Y. Moon, S. Lim. *Ceramic failure after total hip arthroplasty with an alumina-on alumina bearing*. Journal of Bone and Joint Surgery-American 88A [4] (2006) 780-787.
- [28] M. Hasegawa, A. Sudo, A. Uchida. *Alumina ceramic-on-ceramic total hip replacement with a layered acetabular component*. Journal of Bone and Joint Surgery-British 88B [7] (2006) 877-882.
- [29] F. Toumelin-Chemla, F. Rouelle, G. Burdairon. *Corrosive properties of fluoride-containing adontologic gels against titanium*. J. Dent. 24 (1996) 109-115.
- [30] B. Basu. *Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics*. International Materials Reviews. 50 [IV] (2005) 239-256.
- [31] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C.Muddle. *Transformation toughening in zirconia-containing ceramics*. J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 461-487.
- [32] R.M. McMeeking, A.G. Evans. *Mechanics of Transformation Toughening in Brittle Materials*. J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) 242-246.
- [33] B. Budiansky, J. Hutchinson, J. Lambropoulos. *Continuum Theory of Dilatant Transformation Toughening in Ceramics*. Int. J. Solids Struct., 19 (1983) 337-355.
- [34] H.G. Scott. *Phase relationships in the zirconia-yttria system*. J. Mater. Sci. 10 (1975) 1527-1535.
- [35] I. Denry, J. R. Kelly. *State of the art of zirconia for dental applications*. Dental Materials 24 (2008) 299-307.
- [36] P. Kohorst, L Borchers, J. Stempel, M. Stiesch, T. Hassel, F.W. Bach, C. Hübsch. *Low-temperature degradation of different zirconia ceramics for dental applications*. Acta Biomaterialia 8 (2012) 1213-1220.
- [37] J. Chevalier, L. Gremillard, A.V. Virkar, D.R. Clarke. *What future for zirconia as a biomaterial?* J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 1901-1920.

- [38] J.A. Muñoz-Tabares, E. Jimenez-Pique, M. Anglada. *Subsurface evaluation of hydrothermal degradation of zirconia*. Acta Mater 59 (2011) 473-484.
- [39] E. Jimenez-Pique, A. Ramos, J.A. Muñoz-Tabares, A. Hatton, F. Soldera, F. Mücklich, M. Anglada. *Focused ion beam tomography of zirconia degraded under hydrothermal conditions*. J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 2129-2136.
- [40] M. Avrami. *Kinetics of phase change. I General theory*. J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103-1112.
- [41] M. Avrami. *Kinetics of phase change. II Transformation time relations for random distribution of nuclei*. J. Chem. Phys. 8 (1940) 212-224.
- [42] M. Avrami. *Kinetics of phase change. III Granulation, phase change, and microstructure*. J. Chem. Phys. 9 (1940) 177-184.
- [43] V. Lughi, V. Sergo. *Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry*. Dental Materials 26 (2016) 807-820.
- [44] I.M. Ross, W.M. Rainforth, D.W. McComb, A.J. Scott, R. Brydson. *The role of trace additions of alumina to yttria-tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP)*. Scr. Mater. 45 (2001) 653-660.
- [45] F. Zhang, K. Vanmeensel, M. Batuk, J. Hadermann, M. Inokoshi, B. Van Meerbeek, I. Naert, J. Vleugels. *Highly-translucent, strong and aging-resistant 3Y-TZP ceramics for dental restoration by grain boundary segregation*. Acta Biomater. 16 (2015) 215-222.
- [46] T. Nakamura, H. Usami, H. Ohnishi, M. Takeuchi, H. Nishida, T. Sekino, H. Yatani. *The effect of adding silica to zirconia to counteract zirconia's tendency to degrade at low temperatures*. Dent. Mater. J., 30 (2011) 330-335.
- [47] A. Samodurova, A. Kocjan, M.V. Swain, T. Kosmac. *The combined effect of alumina and silica co-doping on the ageing resistance of 3Y-TZP bioceramics*. Acta Biomaterialia 11 (2015) 477-487.
- [48] J. Chevalier, L. Gremillard. *Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years*. Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 1245-1255.
- [49] J. Chevalier, B. Cales, J.M. Drouin. *Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc. 82 [8] (1999) 2150-2154.
- [50] K. Matsui, T. Yamakawa, M. Uehara, N. Enomoto, J. Hojo. *Mechanism of alumina-enhanced sintering of fine zirconia powder: influence of alumina concentration on the initial stage sintering*. J. Am. Ceram. Soc. 91 [6] (2008) 1888-1897.
- [51] J. Tinschert, D. Zvez, R. Marx, K.J. Anusavice. *Structural reliability of alumina-, feldspar-, leucite-, mica- and zirconia-based ceramics*. J. Den. 28 (2000) 529-535.
- [52] W.F. Ho, H.C. Hsu, Y.F. Peng, S.C. Wu. *Microstructure and mechanical properties of dental 3Y-TZP ceramics by using CaO-P₂O₅ glass as additive*. Ceramics International 37 (2011) 1169-1174.
- [53] A.F. Habile, L.D. Maeda, R.C. Souza, M.J.R. Barboza, J.K.M.F. Daguano, S.O. Rogero, C. Santos. *Effect of bioglass additions on the sintering of Y-TZP bioceramics*. Mater. Sci. Eng. C 29 (2009) 1959-1964.
- [54] C. Santos, R.C. Souza, N. Almeida, F.A. Almeida, R.R.F. Silva, M.H.F.V. Fernandes. *Toughened ZrO₂ ceramics sintered with a La₂O₃-rich glass as additive*. J. Mater. Processing Technology 200, 126-132 (2008).
- [55] R.Z. Domingues, A.E. Clark, A.B. Brennan. *A sol-gel derived bioactive fibrous mesh*. J. Biomed. Mater. Res. 55 (2001) 468-474.
- [56] A.K. Mishra (ed). *Sol-gel based nanoceramic materials: preparation, properties and applications*. Book. Springer (2017).
- [57] L.L. Hench, J.K. West. *The Sol-Gel process*. Chem. Rev. 90 (1990) 33-72.
- [58] C.J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-Gel Science, The principle and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, New York (1989).
- [59] M.L. Hair. *Infrared spectroscopy in surface chemistry*. Dekker: New York (1965).
- [60] L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu. *Handbook of sol-gel science and technology*. Book. Springer (2016).
- [61] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*. Journal of Colloid and Interface Science 26 (1968) 62-69.

Capítulo 2

Procesamiento de cerámicos

El procesamiento de cerámicos consiste en un conjunto de operaciones por las que, a partir de uno o varios polvos iniciales, se obtiene una pieza con forma y estructura determinadas [1]. En la fabricación de productos cerámicos se parte de polvos, naturales o sintéticos, que normalmente precisan de una serie de tratamientos de acondicionamiento para su consolidación. Los tratamientos que se realizan al polvo dependen de la forma y tamaño de la pieza a obtener y de la uniformidad microestructural deseada. Luego de la consolidación, la pieza en verde se somete a un ciclo térmico, tras el cual adquiere sus propiedades finales. Durante cada una de estas etapas se pueden introducir defectos o heterogeneidades que permanecerán o darán lugar a nuevas inhomogeneidades durante la etapa de densificación y desarrollo microestructural. El objetivo del procesamiento cerámico es profundizar en el control de los parámetros fisicoquímicos involucrados en cada una de las etapas del proceso, con el fin de minimizar la presencia de defectos y obtener una pieza final de mayor vida media y con mejores prestaciones en servicio.

2.1. Etapas en el procesamiento de cerámicos

La secuencia típica de fabricación de un producto cerámico se muestra en la figura 2.1. El control de los defectos se puede lograr a través de un procesamiento óptimo de polvos puros con tamaños de partícula submicrónicos. La elección del método de conformado que se utilizará para fabricar la pieza cerámica depende de diversos factores, como son la geometría de la pieza, la cantidad de piezas a producir y la homogeneidad y reproducibilidad de las piezas elaboradas [2]. Su implementación en planta exigirá, además, que sea rentable y no contaminante. La figura 2.2 esquematiza los criterios a tener en cuenta para la selección de un proceso de conformado.

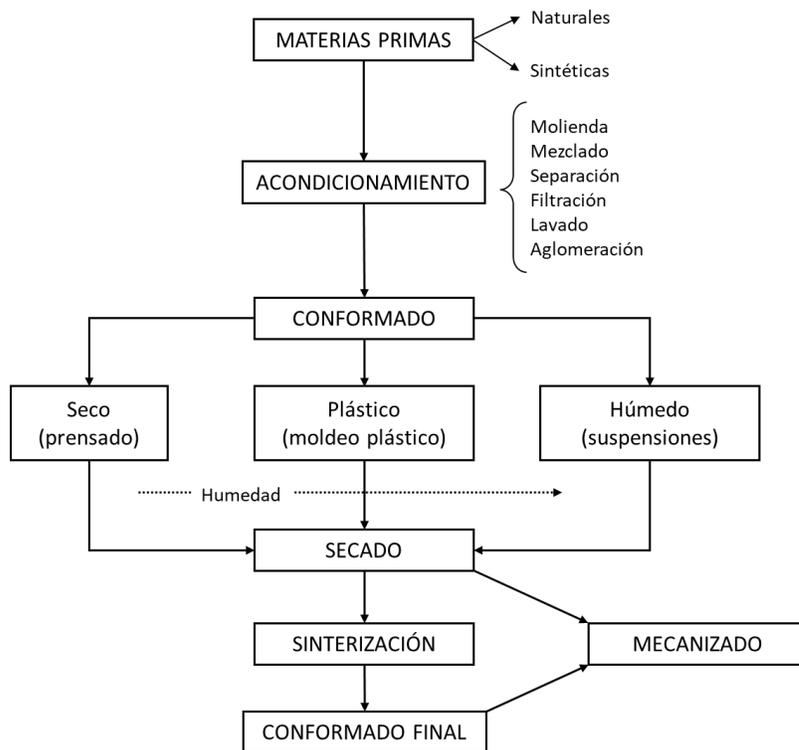


Figura 2.1. Etapas en la elaboración de productos cerámicos [1].

La etapa más costosa en la fabricación de componentes cerámicos es la del mecanizado del material sinterizado, para proporcionar la forma definitiva en su aplicación (Figura 2.1). Debido a la extrema dureza y fragilidad inherente a los materiales cerámicos, su mecanizado es complejo y requiere del uso de pastas de diamante. Por lo tanto, uno de los objetivos fundamentales de la ciencia de procesamiento es encontrar un método de conformado que reduzca los defectos microestructurales y permita la obtención de piezas complejas con su forma definitiva. Estas expectativas han impulsado el desarrollo de métodos coloidales para el conformado de piezas cerámicas. Los mismos han demostrado su eficacia para obtener cerámicos con formas complejas, mayor densidad y homogeneidad, y menor costo.

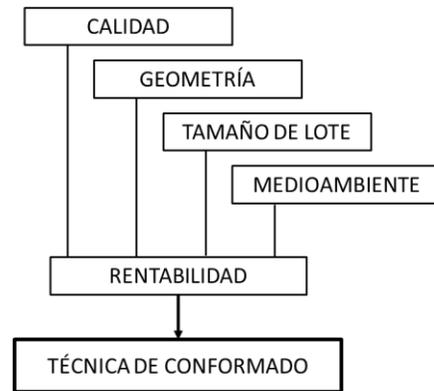


Figura 2.2. Criterios para la selección de una técnica de conformado [1].

Se denomina procesamiento coloidal a las técnicas de conformado que utilizan suspensiones coloidales. El mismo se ha implementado en el procesamiento de cerámicos a partir de los años 80, cuando algunos investigadores [3,4] comenzaron a darle una perspectiva científica al desarrollo de los materiales cerámicos, estudiando los procesos fisicoquímicos involucrados en el proceso y el control de los mecanismos de estabilidad de las suspensiones. En esta tesis se utilizará la técnica coloidal de colada en moldes de yeso para producir las piezas cerámicas.

El término coloidal se utiliza para describir aquellas partículas que posean al menos una dimensión en el rango de tamaño 10^{-3} - $1 \mu\text{m}$. El estudio de las ciencias coloidales y reología ha permitido realizar avances significativos en el procesamiento coloidal de cerámicos. En todos los procesos coloidales de conformado se parte de un denominador común: una suspensión estable y homogénea, cuya preparación exige el conocimiento preciso de las distintas fuerzas de interacción que se pueden originar en el seno de la misma. A continuación, se describirán las fuerzas interparticulares que rigen la estabilidad coloidal en ausencia y en presencia de aditivos de procesamiento. Por último, se discutirá el impacto de la estabilidad coloidal en el comportamiento reológico de las suspensiones acuosas concentradas.

2.2. Fuerzas interpartículas

Las suspensiones coloidales se pueden preparar en un estado disperso, débilmente floculado o altamente floculado, a través del control de las fuerzas interparticulares [5] (figura 2.3). En el estado disperso, las partículas dentro de la suspensión se repelen entre sí cuando están en cercanía. En el estado débilmente floculado, las partículas se agregan en un mínimo formando grupos aislados (flóculos) en suspensión, en fracciones en volumen inferiores al punto de gelificación. En este caso, existe una distancia de separación de equilibrio entre las partículas agregadas. Por el contrario, en el estado altamente floculado, las partículas se agregan formando una red de partículas tangible o grupos individuales en suspensión, dependiendo de su concentración.

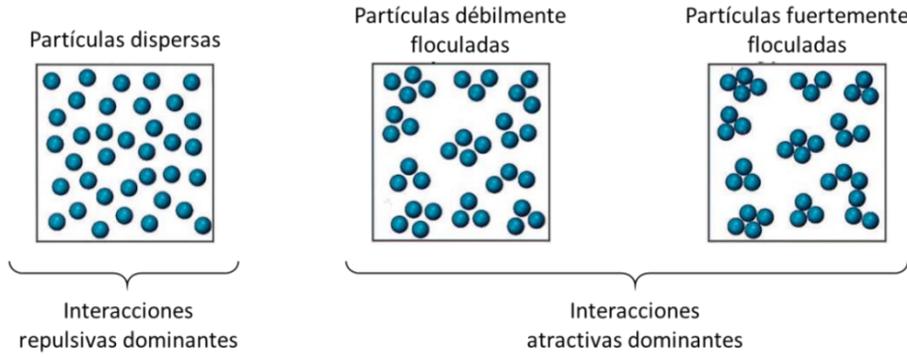


Figura 2.3. Estados de las suspensiones según las fuerzas interparticulares.

La estabilidad coloidal está gobernada por la energía potencial interpartícula total (V_{total}), la cual puede expresarse como

$$V_{total} = V_{vdW} + V_{elect} + V_{esterica} + V_{estructural} \quad (2.1)$$

donde V_{vdW} es la energía potencial de atracción debido a las interacciones de Van der Waals; V_{elect} es la energía potencial de repulsión originada por interacciones electrostáticas entre partículas de igual carga superficial; $V_{esterica}$ es la energía potencial de repulsión producida por interacciones estéricas entre superficies de partículas cubiertas con polímero adsorbido; y $V_{estructural}$ es la energía potencial debida a la presencia de especies no adsorbidas en solución, las cuales pueden aumentar o disminuir la estabilidad de la suspensión.

En ausencia de polímeros libres o no adsorbidos en la solución, V_{total} consiste en un balance entre las fuerzas atractivas de Van der Waals y las fuerzas repulsivas producidas por el potencial superficial de las partículas y/o por capas de polímero adsorbidas (cargadas o no cargadas).

2.2.1. Fuerzas de Van der Waals

Las fuerzas de atracción de London o Van der Waals (V_{vdW}) están siempre presentes en una suspensión y se originan debido a las atracciones dipolo instantáneo-dipolo inducido entre átomos o moléculas del sistema. Las fluctuaciones en la distribución electrónica de un átomo producen un dipolo instantáneo, el cual induce un dipolo en un átomo vecino generando una interacción atractiva entre ambos átomos. Esta interacción atractiva, de largo alcance entre partículas, se denomina fuerzas de Van der Waals. Para partículas esféricas de igual tamaño, el valor de V_{vdW} se puede expresar por la ecuación de Hamaker [6]:

$$V_{vdW} = -\frac{A_H}{6} \left(\frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2-4}{s^2} \right) \quad (2.2)$$

siendo s :

$$s = \frac{2a+h}{a} \quad (2.3)$$

donde h es la separación mínima entre las superficies de las partículas, a es el radio de las partículas, y A_H la constante de Hamaker. Según la ecuación 2.2 las fuerzas atractivas son excepcionalmente intensas a distancias de separación entre partículas cercanas a las de contacto (menor a 10 nm). La magnitud de la constante A_H indica el grado de agregación entre las partículas. Un alto valor de A_H sugiere que las partículas flocularán rápidamente formando agregados fractales, mientras que si el valor de A_H es bajo las partículas se dispersarán fácilmente en el medio líquido [7].

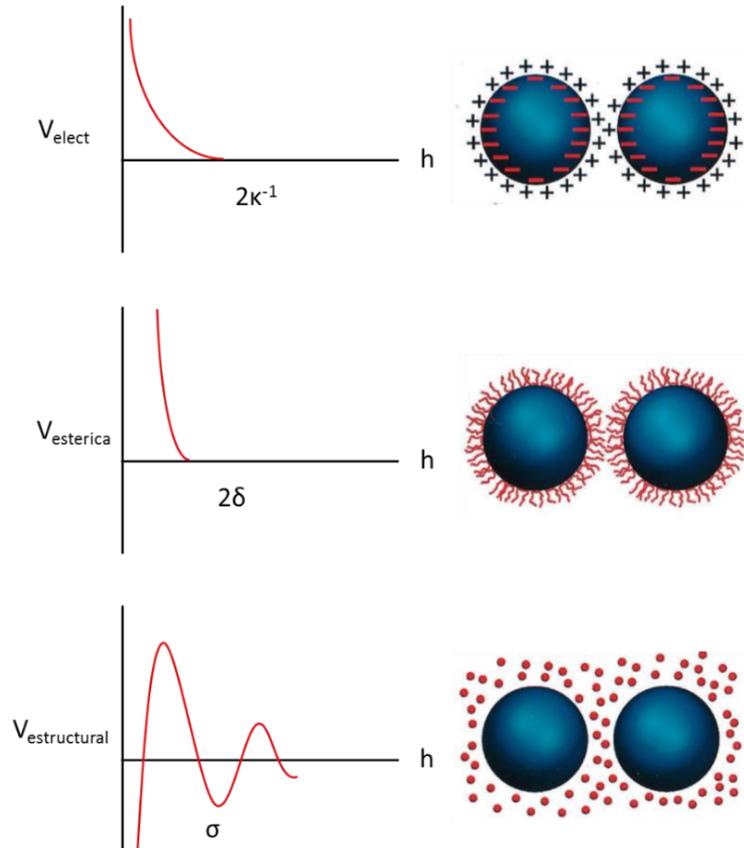


Figura 2.4. Energía potencial de interacción y distancias relevantes para (a) contribución electrostática (b) contribución estérica y (c) contribución estructural, donde κ^{-1} es el espesor efectivo de la doble capa, δ es el espesor de la capa agregada y σ el tamaño característico de las especies como resultado del orden del espacio entre partículas (para fuerzas de reducción σ es aproximadamente el diámetro de reducción, mientras que para fuerzas de solvatación σ es aproximadamente el diámetro del solvente) [5].

El mayor problema cuando se prepara una suspensión concentrada es mantener a las partículas dispersas en el seno del líquido, debido a la tendencia de las mismas a unirse entre sí por fuerzas de Van der Waals. La estabilidad de una suspensión sólo se logra cuando se desarrollan fuerzas de repulsión que dominan sobre las de atracción. Las fuerzas de repulsión entre partículas pueden ser de distintos tipos: electrostáticas, estéricas o estructurales (figura 2.4), las cuales se describirán a continuación.

2.2.2. Fuerzas electrostáticas

La estabilidad de suspensiones acuosas coloidales se puede controlar generando cargas sobre la superficie de las partículas suspendidas de igual signo y magnitud suficiente, para provocar interacciones repulsivas entre las partículas. Cuando una partícula se sumerge en un líquido polar se

forma una doble capa eléctrica alrededor de la misma. Las partículas inmersas adquieren una carga eléctrica superficial o potencial superficial debido a la disociación de grupos hidroxyl (OH) anfotéricos presentes sobre la superficie de óxidos. Se ha establecido [5] que los grupos hidroxyl terminales presentes en las partículas oxídicas generan carga superficial o potencial al adsorber o perder H^+ . De esta manera, la superficie de las partículas atrae iones de carga opuesta o contra-iones, los cuales forman una capa doble difusa alrededor de su superficie (véase sección 3.2.2.).

Para partículas esféricas de igual tamaño que se aproximan en condiciones de potencial superficial constante y considerando que la doble capa alrededor de cada partícula no es extensa, la energía potencial electrostática (V_{elect}) se expresa como:

$$V_{elect} = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0\alpha\psi_0^2\ln[1 + \exp(-\kappa h)] \quad (2.4)$$

siempre que $\kappa a > 10$. Por el contrario, cuando la doble capa alrededor de cada partícula es extensa ($\kappa a < 5$), V_{elect} es:

$$V_{elect} = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0\alpha\psi_0^2\exp(-\kappa h) \quad (2.5)$$

donde ϵ_r es la constante dieléctrica del solvente, ϵ_0 es la permitividad en el vacío, ψ_0 el potencial superficial y $1/\kappa$ la longitud de apantallamiento de Debye-Hückel. El valor de κ está dado por:

$$\kappa = \left(\frac{F^2 \sum_i N_i Z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

donde N_i y z_i son la densidad y la valencia de los contraiones de la especie i , y F es la constante de Faraday [5]. El potencial zeta (ζ) de las partículas, potencial electrostático en el comienzo de la capa doble difusa, proporciona una estimación del potencial superficial de las partículas (ψ_0). ψ_0 depende del valor del potencial zeta de las partículas a un pH determinado.

El potencial zeta de las partículas en función del pH se puede obtener a partir de medidas de movilidad electroforética de las partículas. El punto de cero carga o punto isoeléctrico (pH_{PIE}) se utiliza para caracterizar un sólido, y se define como el pH donde la carga de la partícula neta total o potencial zeta es cero. Las partículas del sólido tendrán carga positiva para valores de pH inferiores al pH_{PIE} , mientras que para valores de $pH > pH_{PIE}$ las partículas adquieren carga superficial negativa. Es decir, el pH determina el signo y la densidad de cargas sobre la superficie de las partículas. Se podrán obtener suspensiones estabilizadas por fuerzas electrostáticas, ajustando el pH de la suspensión a un valor donde la magnitud del potencial zeta sea suficientemente alta (superior a 25-30 mV, positiva o negativa) para provocar interacciones repulsivas entre las partículas.

La determinación de la variación del potencial zeta con el pH es relevante no sólo para producir suspensiones dispersas, sino también para predecir el comportamiento de adsorción de otros componentes de la suspensión. En este sentido, especies iónicas divalentes o trivalentes liberadas por

algunos sólidos a la suspensión, pueden alterar el espesor de la doble capa por apantallamiento de la carga superficial de la partícula, afectando la estabilidad coloidal de la suspensión. Este efecto se puede predecir considerando las ecuaciones 2.5 y 2.6, un incremento en la concentración iónica y en la valencia del ion (fuerza iónica) en la ecuación 2.6 aumenta κ y en consecuencia reduce la repulsión electrostática entre las partículas (ecuación 2.5). Un incremento en la concentración de sal y por lo tanto en la fuerza iónica, apantalla las interacciones repulsivas y puede inducir a coagulación en las suspensiones estabilizadas electrostáticamente.

La teoría DLVO (nombrada así por las siglas de sus creadores, Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) describe las fuerzas superficiales que interactúan en una suspensión acuosa. La misma combina los efectos de las fuerzas de atracción de van der Waals y las fuerzas de repulsión electrostáticas debido a la doble capa de los contraiones. De acuerdo a esta teoría, las dispersiones pueden volverse inestables no sólo aumentando la fuerza iónica sino también ajustando el pH de la suspensión a un valor cercano al pH_{PIE} , punto en el cual el valor de ζ es 0.

2.2.3. Fuerzas estéricas

En varias suspensiones cerámicas las condiciones de procesamiento no proporcionan un potencial superficial de magnitud suficiente como para lograr la estabilidad coloidal. Una alternativa para controlar la estabilidad coloidal en sistemas acuosos u orgánicos es generar una estabilización estérica mediante la adición de dispersantes poliméricos. Las cadenas de polímero adsorbidas en la superficie de las partículas, por enlaces covalentes o por mecanismos de complejación superficial, crean una barrera entre las partículas que impide su agregación e induce interacciones repulsivas estéricas. Para que el mecanismo estérico sea efectivo, las capas de polímero adsorbidas deben tener un espesor y densidad suficientes para superar a las atracciones de Van der Waals entre las partículas, y también para impedir la floculación por puentes entre partículas. Las especies deben anclarse fuertemente sobre la superficie para evitar la desorción durante la colisión entre partículas.

La conformación de las capas adsorbidas varía considerablemente ya que depende de varios factores tales como: tipo de solvente, estructura molecular del polímero, número de grupos anclados, densidad de sitios superficiales activos, concentraciones del sólido y del polímero en la suspensión. En la figura 2.5 se presenta un esquema de las capas adsorbidas sobre superficies cerámicas ideales para varias estructuras moleculares. Estas incluyen homopolímeros, copolímeros dibloque, copolímeros combinados y dispersantes de cadena corta funcionalizados. La energía de repulsión estérica se puede modelar mediante la ecuación 2.7, para partículas de radio a , espesor de polímero adsorbido δ y distancia de separación entre partículas H , de la siguiente manera:

$$V_{ester} = \frac{4\pi kTB\phi^2}{3} \left(\frac{1}{2} - \chi\right) \left(\delta - \frac{H}{2}\right)^2 \left(3a + 2\delta - \frac{H}{2}\right) \quad \text{si } H \leq \delta \quad (2.7)$$

Las interacciones estéricas entre partículas se producen cuando las partículas se aproximan a una distancia de separación menor que dos veces el espesor de la capa adherida δ .

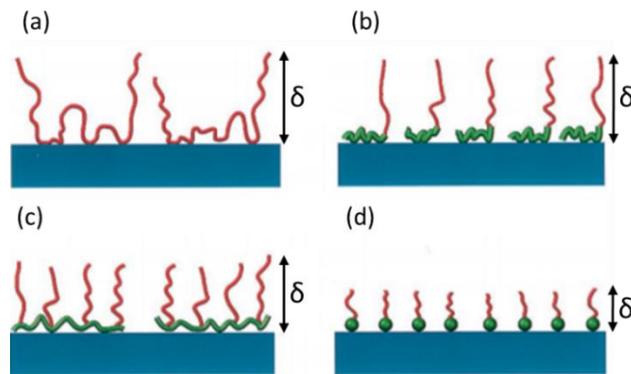


Figura 2.5. Ilustración esquemática de la conformación de la capa adsorbida sobre una superficie cerámica ideal en función de la variación de la arquitectura a molecular: (a) homopolímero, consistente de colas, bucles y configuración de tren; (b) copolímero dibloque, consistente de un bloque de ancla corto y un bloque de cadena extendida; (c) copolímero en forma de peine, que consta de segmentos extendidos unidos a la columna vertebral anclada; y (d) dispersante funcional de cadena corta, compuesto por grupo de cabeza de anclaje y cola extendida [5].

2.2.4. Fuerzas electro-estéricas

El uso de electrolitos como dispersantes es una práctica extendida en el procesamiento coloidal de óxidos cerámicos en medio acuoso. Polímeros cargados, denominados polielectrolitos, se utilizan frecuentemente como dispersantes de óxidos cerámicos en medio acuoso. El polielectrolito se adsorbe en la interfase sólido-líquido e imparte fuerzas repulsivas entre las partículas por mecanismos electrostáticos y estéricos. La combinación de las fuerzas electrostáticas y estéricas, proporcionadas por el polielectrolito adsorbido, se suele denominar con el término estabilización electrostérica [7]. Algunos polielectrolitos utilizados para dispersar óxidos cerámicos como ZrO_2 en medio acuoso son ácido poliacrílico y poliacrilato de amonio ($PANH_4$). Estos son homopolímeros que contienen grupos carboxílicos ($RCOOH$) ionizables.

El comportamiento de adsorción del polielectrolito depende de la interacción electrostática entre el polielectrolito y la superficie del sólido. La adsorción se favorece cuando el polielectrolito y la superficie del sólido tienen cargas opuestas. La interacción electrostática se puede controlar a través de dos parámetros de la suspensión, el pH y la fuerza iónica, debido a la influencia de ambas en la química superficial del sólido y en las propiedades del polielectrolito. El pH controla el signo y la densidad de cargas sobre la superficie del sólido, como también el grado de disociación (α) y la conformación del polielectrolito en solución.

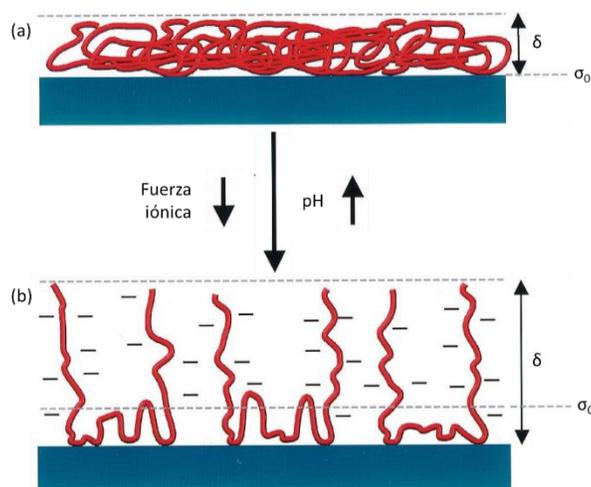


Figura 2.6. Esquema de especies polielectrolitos aniónicos adsorbidos en una superficie cerámica ideal en función del pH y de la fuerza iónica (δ es el espesor de la capa adherida y σ_0 el plano de carga) [5].

Para polielectrolitos aniónicos, como PANH_4 , α se incrementa con el aumento del pH. A bajos valores de pH $\alpha \rightarrow 0$, el polímero no cargado adopta una configuración de cola compacta en la solución y se adsorbe en la superficie del sólido formando una capa densa de masa considerable con un espesor (δ) pequeño, tal como se muestra en la figura 2.6a. Por el contrario, a altos valores de pH ($\geq 8,5$), $\alpha \rightarrow 1$ generando especies aniónicas (RCOO^-) en solución que adoptan una conformación de cola abierta o extendida debido a la repulsión entre segmentos del polielectrolito aniónico. Estas especies con carga negativa alta se adsorben sobre la superficie del sólido formando una capa extendida, desde el sólido hacia la solución, de densidad baja y espesor grande (figura 2.6b). De acuerdo con lo expuesto, el polielectrolito adquiere una conformación extendida en la interfase sólido-líquido cuando se adsorben a valores de pH altos (figura 2.6b). En este caso, la interacción estérica entre las cadenas de polímero extendido domina las fuerzas interparticulares a distancias de separación $<$ dos veces el espesor de la capa adherida δ , produciendo una estabilización estérica. A distancias de separación mayores que 2δ , la repulsión estérica decrece exponencialmente y prevalece la repulsión electrostática.

La adsorción del polielectrolito cargado sobre la superficie de un sólido incrementa la densidad de carga superficial neta. La magnitud de la repulsión electrostática está determinada por la densidad de carga del polielectrolito adsorbido. La conformación extendida de la capa de polímero adsorbido a pH alcalino, produce un desplazamiento del plano electrostático de carga hacia la solución, incrementando la efectividad del método de estabilización electrostático. Los polielectrolitos aniónicos, como PAA (ácido poliacrílico) o PANH_4 , han demostrado aumentar la longitud de interacción (es decir, extensión desde la superficie) en la superficie de la zirconia, junto con el grado de disociación [8]. Para estabilizar las suspensiones que utilizaremos en la tesis, utilizaremos poliácido de amonio (PANH_4) como dispersante, el cual es un polielectrolito aniónico. PANH_4 tiene el beneficio de que el plano efectivo de la carga electrostática repulsiva está desplazado de la superficie, otorgando mayor estabilidad electrostática.

La adsorción de polielectrolitos es muy sensible a la fuerza iónica de las suspensiones [7,8]. El efecto de cationes di y trivalentes en el comportamiento de adsorción de polielectrolitos aniónicos, y en las fuerzas interparticulares en suspensiones estabilizadas con polielectrolitos, se ha investigado

extensivamente en la literatura [7-9]. Por ejemplo, en suspensiones de BaTiO_3 estabilizadas con PAA los iones Ba^{+2} liberados en la interfase sólido-líquido durante el procesamiento coloidal incrementan la fuerza iónica de la suspensión. Algunos autores [7,8] demostraron la formación de complejos químicos entre Ba^{+2} y PAA en la capa de poliacrilato adsorbida. La complejación incrementó la afinidad entre la superficie y el polímero y por lo tanto la adsorción del mismo. Bell y colaboradores [8] demostraron que las capas superficiales de PAA entrelazadas con Ba^{+2} aumentaron la resistencia a la compresión del polímero, impidiendo su colapso y manteniendo una capa estérica. Es decir, la presencia de cationes divalentes disminuyó la compresibilidad de la capa de polielectrolito adsorbida, dando lugar a cadenas de polímero extendidas en la solución. Por otro lado, la formación de complejos en la capa adsorbida redujo la carga electrostática del polímero y afectó las fuerzas repulsivas electrostáticas entre las cadenas de polielectrolito. Se puede concluir que la complejación de capas de polielectrolito adsorbidas por cationes divalentes produce dos efectos: 1) reduce el componente electrostático de la interacción repulsiva; 2) aumenta el espesor de la capa adsorbida y en consecuencia la repulsión estérica. La magnitud relativa de cada contribución, electrostática y estérica, dependerá de varios parámetros entre ellos se pueden citar: concentración de sólidos, fuerza iónica, cantidad de polímero adsorbido, densidad de carga superficial del polímero adsorbido.

2.3. Reología

El término *reología* significa el estudio de la deformación y el flujo de la materia. En 1678 Robert Hooke desarrolló su *Teoría verdadera de la elasticidad*, en la cual proponía que “la potencia del resorte es de la misma proporción a la tensión del mismo”, es decir que al duplicar la tensión se duplica la extensión. Esta es la premisa básica de la teoría clásica de la elasticidad (tensión infinitesimal). En 1687 Isaac Newton publicó la hipótesis “La resistencia que surge de la falta de deslizamiento de las partes del líquido, en igualdad de condiciones, es proporcional a la velocidad con la que las partes del líquido se separan unas de otras” [10]. La falta de deslizamiento es lo que denominamos *viscosidad*. Es sinónimo de “fricción interna” y es una medida de la “resistencia a fluir”. En otras palabras, la hipótesis de Newton decía que, al duplicar la fuerza, se duplica el gradiente de velocidad. El agua y la glicerina son líquidos comunes que obedecen el postulado de Newton.

La definición de reología dada anteriormente permitiría estudiar el comportamiento de toda la materia, incluidos los extremos de los sólidos elásticos de Hooke y los líquidos viscosos de Newton. Sin embargo, estos extremos están considerados fuera del alcance de la reología. El principal campo de estudio de la reología son los materiales que se encuentran entre ambos extremos.

Las leyes de comportamiento de los sólidos de Hooke y los líquidos de Newton son leyes lineales, es decir, asumen una proporcionalidad directa entre el esfuerzo y la deformación del material. Dentro de este marco se puede acomodar un amplio rango de comportamientos reológicos. Sin embargo, este marco es bastante restrictivo; las propiedades de los materiales, como el módulo de rigidez y la viscosidad, pueden cambiar con el esfuerzo aplicado. Este cambio puede ocurrir

instantáneamente o en un período más largo de tiempo, y puede implicar un aumento o un descenso en la propiedad medida.

2.3.1. Comportamiento de flujo

Como se mencionó anteriormente, la aproximación cuantitativa de las propiedades de flujo de los líquidos comenzó con el teorema de Newton. Años después, Navier y Stokes desarrollaron una teoría tridimensional, la cual le dio la forma moderna a la hipótesis de Newton. Aquellos líquidos cuyas propiedades de flujo obedecen la hipótesis de Newton se denominan *líquidos Newtonianos*, y se formulan de la siguiente manera:

$$\sigma = \eta\dot{\gamma} \quad (2.8)$$

donde σ es el esfuerzo de deformación, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de deformación y η es la constante de proporcionalidad denominada viscosidad. Esta ecuación sugiere que el esfuerzo de deformación es proporcional a la velocidad de deformación. Si la velocidad de deformación no es proporcional al esfuerzo de deformación, entonces el líquido se denomina *no-Newtoniano* y la razón $\sigma/\dot{\gamma}$ se denomina viscosidad aparente, la cual no es constante [10].

En los fluidos Newtonianos la viscosidad es independiente de la velocidad de deformación y depende de la composición del líquido, de la temperatura y de la presión. La viscosidad decrece cuando se incrementa la temperatura, mientras que aumenta con un incremento de presión. Los gráficos de esfuerzo de deformación en función de la velocidad de deformación representan las propiedades de flujo de distintos sistemas y se denominan curvas de flujo. Las curvas de flujo de sistemas Newtonianos son líneas rectas que pasan a través del origen, la pendiente de las mismas representa la viscosidad o resistencia al movimiento relativo de capas de líquido adyacentes (curvas A en la figura 2.7).

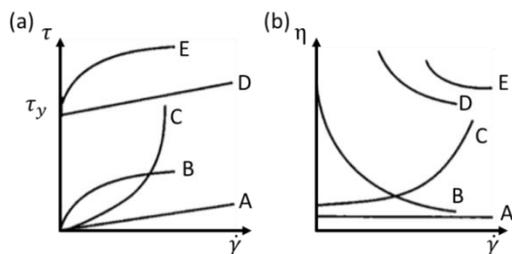


Figura 2.7. Tipos de comportamiento reológico exhibidos en dispersiones coloidales: (A) flujo Newtoniano, (B) encogimiento por cizalla, (C) ensanchamiento por cizalla, (D) flujo plástico de Bingham y (E) flujo pseudoplástico con tensión de fluencia [5].

Aquellos fluidos que exhiben desviaciones de la relación de Newton entre esfuerzo y velocidad de deformación se denominan no-Newtonianos. La viscosidad de fluidos no-Newtonianos cambia con la velocidad de deformación. Se asume que las deformaciones continúan por un tiempo suficientemente prolongado en el cual se alcanza el régimen estacionario de flujo. Los sistemas no-Newtonianos se pueden clasificar en: plásticos, pseudoplásticos y dilatantes. En el caso de materiales plásticos no se observa flujo hasta que se alcanza un valor de fluencia, cuya magnitud depende de la resistencia de

retículos tridimensionales de partículas presentes en el fluido. Cuando se aplica un esfuerzo superior a dicho valor, el fluido fluye libremente (curvas D en la figura 2.7).

El comportamiento pseudoplástico se observa en aquellos fluidos cuya viscosidad decrece con el incremento de la velocidad de deformación (curvas B en la figura 2.7), este comportamiento puede incluir un valor de fluencia como se muestra en las curvas E de la figura 2.7. Finalmente, los sistemas cuya viscosidad se incrementa con el aumento de la velocidad de deformación se denominan dilatantes.

Las propiedades reológicas de suspensiones acuosas concentradas suelen ser dependientes del tiempo. Se denomina tixotropía a la propiedad que exhiben sistemas pseudoplásticos con cambios de la viscosidad dependientes del tiempo [11]. En las suspensiones tixotrópicas la viscosidad decrece con el tiempo a una velocidad de deformación constante (fig. 2.8). La viscosidad aparente decrece con el tiempo del esfuerzo aplicado debido a la ruptura progresiva de la estructura de la suspensión, para luego recuperar su viscosidad original cuando el flujo cesa (reposo). El proceso de restauración de la viscosidad en reposo se atribuye a la reconstrucción de la estructura por el movimiento Browniano de las partículas. El comportamiento opuesto a la tixotropía se denomina reopexia; un material reopéctico aumenta su viscosidad con el tiempo de aplicación del esfuerzo.

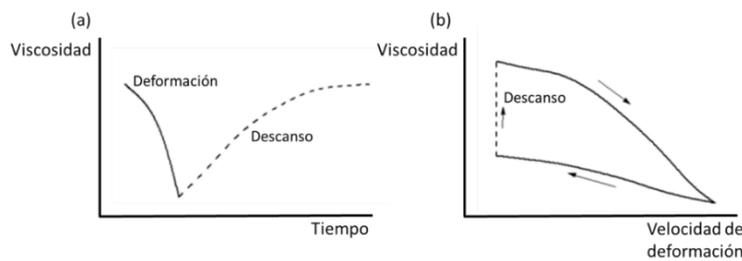


Figura 2.8. Comportamiento tixotrópico de fluidos pseudoplásticos.

2.3.2. Modelos empíricos de comportamiento de flujo

Las curvas de flujo constituyen un método de caracterización de líquidos y suspensiones. A partir de un conjunto de puntos experimentales de esfuerzo y velocidad de deformación, se debe encontrar la ecuación que mejor se ajuste a dichos datos. Si el interés principal consiste en resolver problemas dinámicos, es necesario medir y describir las propiedades del flujo viscoso en un rango de velocidad de interés para una aplicación específica. La ecuación que describe la curva de flujo es una parte necesaria para la formulación de cualquier problema dinámico relacionado a líquidos y suspensiones no-Newtonianos.

Existen dos tipos característicos de curvas de flujo dependiendo del comportamiento del fluido a bajos esfuerzos de deformación: curvas sin esfuerzo de fluencia inicial y curvas con límite de esfuerzo de fluencia [10,11].

2.3.2.1. Ecuaciones de la ley de potencia

Para ajustar datos experimentales en una ecuación de curva de flujo que obedezca a la ley de potencia, se deben satisfacer dos condiciones: 1) el rango de esfuerzos y deformación debe ser amplio para obtener una dependencia lineal entre σ y γ en coordenadas log-log; 2) en un rango de bajos esfuerzos la viscosidad aparente es constante (esfuerzo de fluencia cero o viscosidad inicial Newtoniana).

La ecuación generalizada para todo el rango de viscosidades se puede escribir como:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\lambda\gamma)^m]^{(n-1)/m} \quad (2.9)$$

donde η_0 es la viscosidad Newtoniana inicial, λ es una constante característica con dimensiones de tiempo, m y n son factores empíricos. Un simple análisis demuestra que cuando $\gamma \rightarrow 0$, $\eta \approx \eta_0$, y cuando $\gamma \rightarrow \infty$, $\eta \approx \eta_{\infty}$. En el rango intermedio de velocidades de deformación, se predice la dependencia de ley de potencia entre σ y γ .

La ecuación de Ostwald-de Waele, conocida como el modelo de la ley de potencia, tiene la siguiente forma:

$$\sigma = k\gamma^n \quad (2.10)$$

donde k y n son constantes empíricas y $n < 1$. En este caso, la viscosidad aparente es una función decreciente de la velocidad de deformación y se expresa como:

$$\eta = \frac{\sigma}{\gamma} = k\gamma^{n-1} \quad (2.11)$$

2.3.2.2. Ecuaciones con esfuerzo de fluencia

Algunos materiales poseen una viscosidad muy alta a bajos esfuerzos de deformación, por lo que los mismos no fluirán o tendrán una fluidez despreciable a bajos esfuerzos. Sin embargo, cuando se aplican esfuerzos mayores estos materiales fluyen como cualquier líquido. El esfuerzo de fluencia, σ_y , es un parámetro fundamental de las ecuaciones que describen este comportamiento de flujo. Entre ellas se encuentran:

- Ecuación de Bingham

$$\sigma = \sigma_y + \eta_p\gamma \quad (2.12)$$

- Ecuación de Casson

$$\sigma^{1/2} = \sigma_Y^{1/2} + (\eta_p \gamma)^{1/2} \quad (2.13)$$

- Ecuación de Hershel-Bulkley

$$\sigma = \sigma_Y + K\gamma^n \quad (2.14)$$

En estas ecuaciones σ_Y es el esfuerzo de fluencia, η_p es la viscosidad “plástica” y K y n son parámetros experimentales. La viscosidad plástica η_p no es equivalente a la viscosidad aparente η . Al utilizar la definición estándar $\eta = \sigma/\gamma$, la viscosidad aparente para un plástico de Bingham es:

$$\eta = \frac{\sigma_Y + \eta_p \gamma}{\gamma} = \eta_p + \frac{\sigma_Y}{\gamma} \quad (2.15)$$

Las ecuaciones anteriores (2.12-2.15) se basan en dos suposiciones: 1) no existe deformación en esfuerzos más bajos que σ_Y ; 2) la transición de sólido a líquido ocurre en un solo punto, denominado esfuerzo de fluencia.

2.3.3. Efectos del contenido de sólidos en el comportamiento de flujo

2.3.3.1. Sistemas de esferas duras

Las suspensiones coloidales de esferas duras son aquellas que no presentan interacciones entre las partículas [5]. Estos sistemas representan el caso más simple, su comportamiento de flujo se rige sólo por interacciones hidrodinámicas (viscosas) y por el movimiento Browniano. Si bien existen pocas suspensiones que se aproximan a dicho comportamiento, el modelo de sistemas de esferas duras sirve como punto de referencia para evaluar el comportamiento más complicado que ocurre en presencia de fuerzas entre partículas.

Los sistemas de esferas duras exhiben flujo viscoso para concentraciones de sólidos (φ) bajas ($< 0,3$), siendo φ la concentración en volumen de partículas sólidas esféricas. Para valores de $\varphi > 0,3$, se observan mesetas Newtonianas a bajas y altas velocidades de deformación separadas por una región pseudoplástica. El comportamiento pseudoplástico se debe a las interacciones hidrodinámicas de los dobletes giratorios de partículas, que eventualmente se rompen, reduciendo así la viscosidad. En general, cuando $\varphi \rightarrow 0,6$ aparece en las curvas de flujo de suspensiones concentradas un valor de fluencia.

El efecto de la concentración de sólidos en el comportamiento de flujo de suspensiones de esferas duras se ha estudiado extensivamente. La viscosidad de un líquido aumenta cuando la concentración de partículas dispersas en el medio líquido se incrementa. Esto se debe a la pérdida de

energía adicional que tiene el líquido al fluir alrededor de las partículas sólidas. Einstein [12] fue el primero en estudiar la viscosidad de líquidos que contienen una pequeña cantidad de partículas esféricas dispersas (suspensiones diluidas), y obtuvo la siguiente ecuación, la cual es la regla básica para todos los estudios posteriores en este campo:

$$\eta = \eta_s(1 + 2.5\varphi) \quad (2.16)$$

donde η es la viscosidad de la suspensión, η_s la viscosidad de la fase líquida y φ se definió previamente. Esta ecuación es una primera aproximación lineal, válida para partículas no interactuantes entre ellas. Es importante destacar que la concentración de partículas se mide como fracción en volumen y no como fracción en masa, debido a que la reología depende en gran medida de las fuerzas hidrodinámicas que actúan sobre las superficies de las partículas o agregados de partículas, generalmente independientes de su densidad.

Otra ecuación semi-empírica de la dependencia $\eta(\varphi)$ fue dada por Mooney [13]:

$$\eta = \eta_s \exp \left[\frac{2.5\varphi}{1 - (\frac{\varphi}{\varphi_{max}})} \right] \quad (2.17)$$

Esta ecuación describe la dependencia de η para bajos niveles de concentración, y describe el efecto de un aumento ilimitado de la viscosidad cuando la concentración de sólidos alcanza un valor crítico llamado fracción de empaquetamiento máxima (φ_{max}).

Para concentraciones de sólido mayores que 0,05, las interacciones hidrodinámicas y Brownianas afectan el comportamiento reológico de las suspensiones. En este régimen se ha utilizado el modelo de Krieger-Dougherty para describir la dependencia entre η y φ :

$$\eta_{rel} = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_{max}} \right)^{-K\varphi_{max}} \quad (2.18)$$

donde $\eta_{rel} = \eta/\eta_s$ es la viscosidad relativa de la suspensión y $k = 2,5$ para esferas monodispersas. Se puede apreciar que cuando $\varphi \rightarrow \varphi_{max}$ la viscosidad relativa se incrementa abruptamente.

A medida que se añaden más partículas a la suspensión, llega un momento en que las suspensiones se “atascan” y se forma un contacto tridimensional continuo a través de la suspensión, haciendo que sea imposible fluir, es decir, la viscosidad tiende al infinito [12]. Este valor de concentración de sólidos es el anteriormente denominado φ_{max} . Para sistemas de esferas monomodales (esferas de igual tamaño) $\varphi_{max} \approx 0,6 - 0,64$.

Lo expuesto anteriormente se concentra en los efectos de partículas esféricas. La asimetría en las partículas tiene un fuerte efecto en la viscosidad intrínseca y en la fracción de empaquetamiento máxima, y por lo tanto en la relación viscosidad/concentración. Una serie de estudios han comprobado

que cualquier desviación de la forma esférica de las partículas lleva a un aumento en la viscosidad para la misma concentración de sólidos [14].

El valor de φ_{max} es muy sensible a la distribución de tamaño de partículas y a la forma de las partículas. Una distribución de tamaño de partículas amplia produce valores de φ_{max} altos ya que las partículas más pequeñas se posicionan en los espacios entre las más grandes [15]. Ajustando la distribución de tamaño de partículas, se pueden lograr valores de φ_{max} mayores que los obtenidos con esferas de un solo tamaño o monomodales. Por otro lado, el llenado de espacio con partículas no esféricas es menor respecto a las partículas esféricas, generando valores de φ_{max} más bajos.

2.3.3.2. Sistemas de esferas blandas

Las suspensiones coloidales de esferas blandas son aquellas que presentan interacciones repulsivas entre las partículas [5]. Para suspensiones estabilizadas electrostática y estéricamente, la distancia de interacción entre las partículas está dada por el espesor de la doble capa eléctrica y por el espesor de la capa de polímero adherida, respectivamente. Las suspensiones de esferas blandas estables exhiben un comportamiento de flujo similar al descrito para esferas duras, cuando el espesor de la capa de polímero adsorbida sobre las partículas es relativamente delgado.

La concentración o fracción en volumen de partículas φ no considera capas hidratadas o adsorbidas alrededor de las partículas. Para partículas de radio (a) pequeño y/o capas adsorbidas gruesas sobre las partículas, se debe hacer una distinción entre la concentración en volumen de partículas calculada φ y la concentración en volumen efectiva (φ_{efec}). φ_{efec} aumenta al disminuir el radio de las partículas y/o al aumentar el espesor de la capa adsorbida (δ), de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\varphi_{efec} = \varphi \left(1 + \frac{\delta}{a}\right)^3 \quad (2.19)$$

La ecuación 2.19, válida para coloides esféricos, se puede modificar para considerar partículas de forma irregular, tomando la forma:

$$\varphi_{efec} = \varphi \left(1 + \frac{\rho\delta A}{a}\right)^3 \quad (2.20)$$

donde ρ es la densidad del polvo y A es el área superficial específica del polvo cerámico.

La presencia de partículas de radio pequeño (figura 2.9) o de polielectrolitos adsorbidos incrementa significativamente la concentración de sólidos efectiva de la suspensión.

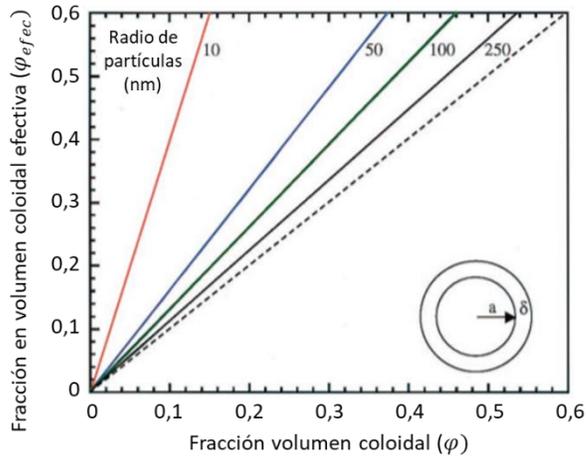


Figura 2.9. Fracción de volumen de coloides efectiva en función del volumen real de coloides en solución para un sistema de esferas blandas de radios variables y espesor de capa constante (los comportamientos de $\delta = 10$ nm y de (---) donde $\delta = 0$ son sistemas de esferas duras) [5].

El mismo comportamiento se observa en suspensiones estabilizadas con polielectrolito cuando se adsorben capas gruesas de polielectrolito sobre la superficie de las partículas, debido a un aumento en el tamaño efectivo de las partículas y en consecuencia en la fracción en volumen de sólido efectiva de la suspensión.

2.4. Consolidación

La consolidación de las suspensiones coloidales en piezas en verde densas y homogéneas es una característica central del procesamiento coloidal. El conformado por vía húmeda supone la consolidación de las partículas de la suspensión para formar un compacto luego de la eliminación del líquido. Los métodos de conformado coloidal se pueden clasificar en función del mecanismo de separación sólido/líquido [1]. Así, en las técnicas de filtración o colada, la consolidación se logra por filtración del líquido en un molde poroso. En la colada en cinta la suspensión vertida sobre un sustrato no poroso se compacta por simple evaporación del disolvente, mientras que en la deposición electroforética el mecanismo dominante es la migración de partículas y su posterior secado en el electrodo. Otras tendencias más recientes se basan en la coagulación/floculación de una suspensión previamente estabilizada, con el consiguiente aumento de viscosidad que permite retener la estructura. Asimismo, han cobrado auge las técnicas de consolidación por gelificación/polimerización, bien por adición de aditivos que gelifican o de monómeros que polimerizan durante la consolidación.

La tabla 2.1 muestra la clasificación de los métodos de conformado coloidal en función del mecanismo de consolidación [2]:

Tabla 2.1. Métodos de conformado de piezas cerámicas.

Método de conformado	Mecanismo de consolidación	Forma de la pieza
<i>Remoción de fluido</i>		
Slip casting (colada)	Flujo de líquido a través de los poros del molde mediante fuerzas capilares	Compleja, 3D, paredes delgadas
Filtración por presión	Flujo de líquido a través de filtros porosos mediante una presión aplicada	Simple, 3D
Consolidación osmótica	Flujo de líquido a través de una membrana semipermeable mediante diferencia de presión osmótica	Simple, 3D
Tape casting	Remoción de fluido por evaporación	Simple, 2D, capa delgada
Robocasting	Remoción de fluido por evaporación	Compleja, 3D
<i>Flujo de partículas (Compactación)</i>		
Consolidación centrífuga	Flujo de partículas debido a una fuerza gravitacional aplicada	Compleja, 3D
Deposición electroforética	Flujo de partículas debido a un campo eléctrico aplicado	Simple, 2D o 3D
<i>Gelación</i>		
Moldeo por inyección acuosa (AIM)	Gel orgánico físico formado en respuesta a cambios de temperatura	Compleja, 3D
Gel casting	Red orgánica entrecruzada formada en debida a reacciones químicas	Compleja, 3D
Colado directo por coagulación (DCC)	Gel coloidal formado debido a la floculación	Compleja, 3D
Robocasting	Gel coloidal formado debido a la floculación	Compleja, 3D

Se podría establecer otra posible clasificación en función de la forma a reproducir. En este caso, habría que distinguir entre el conformado de sustratos, capas y recubrimientos (colada en cinta, electroforesis, inmersión, etc) o piezas de geometría compleja, que a su vez podrían ser huecas (métodos de colada) o macizas (colada con presión, procesos de gelificación y coagulación/floculación).

En este trabajo de tesis se utilizará el método de conformado de colada en moldes de yeso, por lo que a continuación se desarrollará la explicación de este método.

2.4.1. Colada

El proceso denominado colada consiste en formar piezas a partir de verter una suspensión acuosa concentrada de polvos cerámicos dentro de un molde poroso, generalmente de yeso, de modo que el líquido sea removido producto de la succión capilar de los poros del molde y quede una pieza consolidada compacta de la forma deseada. Para procesar una pieza cerámica mediante el método de colada, se requiere en primer lugar la preparación de una suspensión acuosa estable de polvos cerámicos. En esta suspensión, también denominada lodo, las partículas no deben decantar rápido bajo los efectos de la gravedad, sino que deben mantenerse en suspensión para evitar la segregación y por lo tanto inhomogeneidades en las piezas densas. Además, los lodos deben ser fácilmente reproducidos e insensibles a pequeños cambios en el contenido de sólidos, en la composición química y en el tiempo de almacenamiento. Las suspensiones deben poseer contenidos de sólidos altos, por un lado, para alcanzar velocidades razonables de colado, y, por otro lado, para reducir el consumo de energía en la etapa siguiente de secado en la que se debe remover la menor cantidad de humedad [16]. Las partículas del polvo cerámico deben ser muy finas para lograr altas velocidades de sinterización. Sin embargo, la combinación de un alto contenido de sólidos y tamaño fino de partículas lleva a un considerable aumento en la viscosidad de las suspensiones debido al aumento de la interacción partícula-partícula, y, consecuentemente, dificulta su manipulación.

Como se mencionó anteriormente, los polvos cerámicos tienen la tendencia a aglomerarse debido a las fuerzas interpartículas de Van der Waals. Esta tendencia puede eliminarse con la adición de dispersantes apropiados que alteren la superficie de los polvos, de modo que la fuerza de repulsión resultante sea mayor a la fuerza de atracción y las partículas se mantengan separadas en la suspensión. El uso de polielectrolitos como dispersantes es una práctica común en el procesamiento coloidal de óxidos cerámicos en medio acuoso.

Existen varios tipos de dispersantes comercialmente disponibles para la estabilización de las suspensiones acuosas concentradas de zirconia, pero los más utilizados son el ácido poliacrílico y las sales de poliacrilato. Es importante determinar el tipo de dispersante que se utilizará y la cantidad óptima del mismo en la suspensión, de modo de preparar una suspensión estable con alto contenido de sólido que facilite su consolidación y produzca piezas de alta calidad libres de defectos. La determinación de la variación del potencial zeta con el pH es la técnica más utilizada para medir la efectividad del dispersante en la estabilización de la suspensión. Dicha técnica se explicará en detalle en el próximo capítulo.

2.5. Sinterización

El sinterizado es un proceso esencialmente físico que utiliza calor para transformar materiales en verde (producidos por compactación de polvos) en cuerpos densos. El objetivo de la sinterización es la unión entre las partículas adyacentes del material sin fundirlas. Es un proceso irreversible, donde se

producen cambios geométricos de granos y poros [17]. El tratamiento térmico estimula los mecanismos de transporte o difusión de materia entre las partículas, de manera de disminuir su energía superficial.

En la sinterización convencional en estado sólido, en ausencia de presión externa aplicada y de reacción química, la curvatura de la superficie de las partículas proporciona la fuerza impulsora necesaria para producir la sinterización. Las partículas tienden a unirse durante el proceso reduciendo el área superficial, minimizando de esta manera la energía superficial (estado de máxima estabilidad termodinámica).

En la tabla 2.2 se describen los mecanismos posibles de transferencia de materia en estado sólido. En ellos, el transporte de materia ocurre desde una fuente de materia que puede ser la superficie del grano, los bordes de grano o las dislocaciones hacia un sumidero de materia que son los cuellos entre las partículas. Se puede apreciar en la tabla 2.2 que sólo ciertos mecanismos conducen a la contracción y densificación del material. Entre ellos, los mecanismos de difusión (mecanismos que implican el transporte de materia en volumen) a través de los bordes de grano (difusión intergranular), en los cuales el transporte de materia procede desde el límite de grano hacia el cuello entre las partículas producen densificación. Mientras que mecanismos como la difusión superficial y la difusión a través de la red cristalina, desde la superficie de las partículas al cuello entre ellas, conducen al crecimiento del área de contacto entre las partículas sin producir densificación, dado que los centros de las partículas no se acercan.

Tabla 2.2. Mecanismos de transporte de materia durante el sinterizado.

Mecanismo de transporte de materia	Camino de transferencia	Contracción
Difusión superficial	Superficie	No
Difusión red	Superficie	No
Transporte de vapor	Superficie	No
Transporte de borde de grano	Borde de grano	Sí
Difusión de red	Borde de grano	Sí
Difusión de red	Dislocaciones	Sí
Flujo viscoso	Difusión de volumen	Sí
Deformación plástica	Difusión de volumen	Sí

2.5.1. Etapas de la sinterización

Su et. al [18] desarrollaron una curva maestra de sinterización (MSC), la cual representa una medida característica de la sinterabilidad de un cuerpo compacto dentro de un amplio rango de densidades. MSC es única para un polvo y un procesamiento de cuerpo verde determinados y es independiente del proceso de sinterización. Para construir una curva teórica, se puede utilizar la ecuación 2.21 que expresa la variación de la densidad con la temperatura absoluta (T) [18]:

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \left(\frac{1}{\Phi^{(n+1)/2}} \right) = F(\rho) = \frac{K}{\chi_0^n} \int_0^t \frac{D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)}{kT} dT \quad (2.21)$$

donde ρ es la densidad relativa de la muestra, Φ es el factor de intensidad de tensión, χ es el espaciado interporo, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, Q_d es la energía de activación para la densificación y R es la constante de los gases. Cuando el mecanismo de difusión es por difusión en volumen, $D_0 = (D_v)_0$ y $n = 3$, donde D_v es el coeficiente de difusión en volumen; cuando el mecanismo es por difusión en borde de grano, $D_0 = (\delta D_b)_0$ y $n = 4$, donde D_b es el coeficiente de difusión en borde de grano y δ es el espesor del borde de grano.

La curva MSC puede determinarse experimentalmente utilizando un dilatómetro. Usando los datos de densidad final y la contracción total se pueden calcular todas las densidades intermedias. Una curva MSC característica se observa en la figura 2.10. La curva resultante muestra un comportamiento sigmoide, debido a que en un principio la densidad de la pieza crece rápidamente y luego decrece a medida que se va densificando, alcanzando una velocidad de densificación prácticamente nula cuando alcanza casi la totalidad de la densificación. En la misma se pueden distinguir las 3 etapas presentes en el proceso de sinterización [18]:

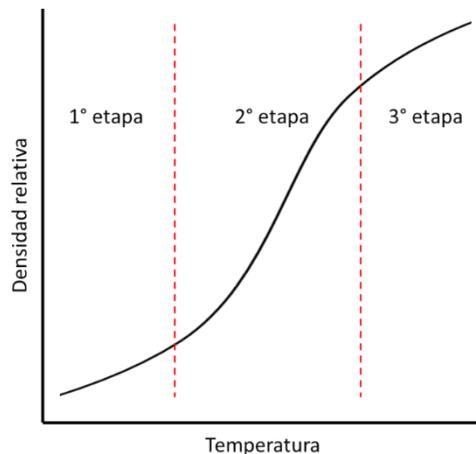


Figura 2.10. Curva MSC y etapas de la sinterización.

En la figura 2.11 se muestra la evolución de la porosidad y de la interconexión entre las partículas según la etapa de la sinterización. Las tres etapas se describen a continuación:

Etapa inicial

En la etapa inicial (figura 2.11b), se produce la formación de cuellos o puentes entre las partículas. En general en esta etapa de la sinterización, no se observa un crecimiento de los granos, y la contracción macroscópica de la muestra es prácticamente despreciable. Todavía hay una alta porosidad dentro del material, donde el sólido y los poros forman un material continuo. La difusión superficial es el mecanismo de transporte de materia más importante al inicio del sinterizado. Mediante este mecanismo sólo crece el área del cuello entre las partículas sin afectar a la contracción y a la porosidad.

Etapa intermedia

En la segunda etapa o intermedia (figura 2.11c), el efecto característico es una marcada contracción de la muestra, que alcanza una densidad de 90-95 % de la densidad final. En esta etapa se produce una reducción significativa de la porosidad abierta, y consecuentemente un aumento en la densidad de la pieza.

Etapa final

En la etapa final (figura 2.11d), la velocidad de contracción de la pieza disminuye significativamente. Se produce la eliminación final de los poros por difusión de vacancias, la cual se favorece por el movimiento de los bordes de grano y el crecimiento controlado de los mismos. Los poros tienden a conseguir una forma esférica y quedan aislados entre los granos de la pieza. Sin embargo, si el crecimiento de grano es demasiado rápido los bordes de los mismos se moverán más rápido que los poros, dejándolos aislados dentro de un grano y disminuyendo la posibilidad de su eliminación. Por ello en esta etapa, el crecimiento de los granos debe ser controlado para obtener la máxima eliminación de los poros internos, y alcanzar una densidad lo más cercana posible a la densidad teórica.

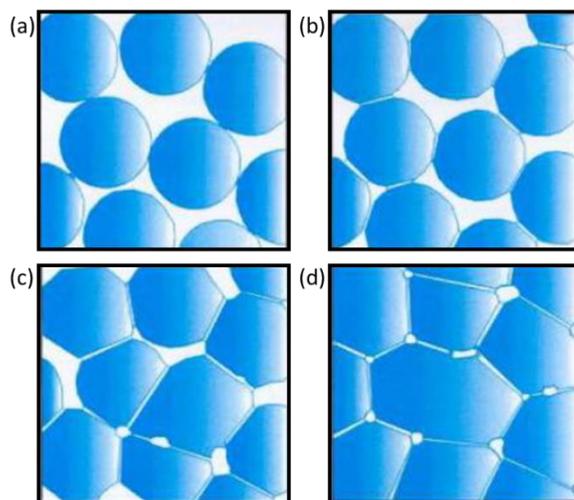


Figura 2.11. Evolución de la porosidad y de la interconexión entre partículas según la etapa de la sinterización:

- (a) compacto en verde,
- (b) etapa inicial de la sinterización,
- (c) etapa intermedia de la sinterización,
- (d) etapa final de la sinterización.

2.5.2. Cinética de sinterización

La cinética de sinterización de un compuesto se puede estudiar por medidas de contracción de un compacto en función de la temperatura a velocidad de calentamiento constante (HCR). Luego, aplicando los datos de contracción, en la etapa inicial o intermedia de la sinterización, a ecuaciones de velocidad de sinterización es posible calcular la energía de activación y el mecanismo de difusión.

Considerando que la contracción del compacto sucede de manera isotrópica, la densidad (ρ) a una temperatura (T) está determinada por la siguiente ecuación [19]:

$$\rho(T) = \left(\frac{L_f}{L(T)}\right)^3 \rho_f \quad (2.22)$$

donde L_f y $L(T)$ son la longitud final y la longitud a una temperatura T , respectivamente, y ρ_f es la densidad final alcanzada. La expresión de velocidad de sinterización en la etapa inicial es [19]:

$$\frac{d}{dt} \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{1/n} \right] = \frac{K\gamma_s\Omega D}{kT a^p} \quad (2.23)$$

donde $\Delta L = L_0 - L$ es el cambio de longitud de la muestra, K una constante numérica, γ_s la energía superficial, Ω el volumen atómico, D el coeficiente de difusión, t el tiempo, T la temperatura absoluta, k la constante de Boltzmann, a el radio de la partícula, y los parámetros n y p que representan el orden dependen del mecanismo de difusión. Para difusión en borde de grano $n = 4$ y para difusión en volumen $n = 3$. La ecuación 2.23 se aplica para contracciones menores al 4 %, lo que satisface la condición de sinterización inicial sin crecimiento de grano. Los valores de L correspondientes a cada temperatura T se pueden medir experimentalmente a velocidad de calentamiento constante utilizando un dilatómetro.

La energía de activación es la energía mínima necesaria para comenzar el proceso de sinterización. La misma puede estimarse a partir del análisis experimental de velocidad de contracción vs. temperatura de calentamiento. Para calcular la energía de activación se deben realizar diferentes experimentos a velocidad de calentamiento constante, variando la velocidad de calentamiento y trazando la curva sigmoideal que se forma. La curva sigmoideal se mueve a una temperatura más alta al aumentar la velocidad de calentamiento. Wang y Raj [21] derivaron la siguiente ecuación de velocidad de sinterización:

$$\ln \left[T \left(\frac{dT}{dt} \right) \left(\frac{d\rho}{dT} \right) \right] = \frac{-Q}{RT} + \alpha \quad (2.24)$$

α se puede expresar como:

$$\alpha = \ln[f(\rho)] + \ln\left(\frac{K\gamma_s\Omega D_0}{k}\right) - p \ln(\alpha) \quad (2.25)$$

$f(\rho)$ es una función de la densidad, D_0 es el término pre-exponencial del coeficiente de difusión definido por:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.26)$$

donde Q es la energía de activación y R la constante de los gases. El valor de Q se obtiene de la pendiente (S) de las rectas del gráfico tipo Arrhenius de $\ln \left[T \left(\frac{dT}{dt} \right) \left(\frac{d\rho}{dT} \right) \right]$ versus $1/T$ (ecuación 2.24) para cada valor de densidad constante. Luego:

$$Q = -RS \quad (2.27)$$

Se debe seleccionar un rango estrecho de densidades donde se cumpla que la contracción sea inferior a 4 %. Esto da como resultado valores de Q para diferentes valores de densidad, dentro de un rango estrecho, de donde se obtiene un valor promedio para la energía de activación.

Por otro lado, Matsui [20] ha derivado la siguiente ecuación de sinterización a partir de la ecuación 2.23:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)}{dT} = \left(\frac{K\gamma_s\Omega D_0 R}{ka^p cQ}\right)^n \left(\frac{nQ}{RT^2-n}\right) e^{-nQ/RT} \quad (2.28)$$

donde $c = dT/dt$ es la velocidad de calentamiento. La energía de activación aparente (nQ) se puede calcular de la pendiente (S_1) del gráfico tipo Arrhenius de $\ln\left[T^{2-n}\frac{d(\Delta L/L_0)}{dT}\right]$ en función de $1/T$. De este modo, nQ está dado por:

$$nQ = -RS_1 \quad (2.29)$$

El orden n se encuentra en el rango 0,31-0,50 dependiendo del mecanismo de difusión, y se puede determinar combinando las ecuaciones 2.27 y 2.28:

$$n = \frac{nQ}{Q} = \frac{S_1}{S} \quad (2.30)$$

En esta tesis se determinarán la energía de activación y el mecanismo de difusión de Y-TZP con 10 % v/v de 64S en la etapa inicial de la sinterización, por medidas de contracción de un compacto en función de la temperatura a velocidad de calentamiento constante. Los valores obtenidos se compararán con los reportados en la literatura para Y-TZP.

2.5.3. Variables que afectan a la sinterización de un material

Existen una serie de factores que afectan la sinterización de cerámicos, los cuales pueden dividirse en dos tipos [22]:

Intrínsecos: incluyen las propiedades intrínsecas del material que será sinterizado, como energía superficial, coeficiente de difusión, presión de vapor, etc. Estos parámetros cambian con la composición del material, atmósfera ambiental o cambios de temperatura.

Extrínsecos: dependen de las características geométricas o topológicas del sistema de sinterización. Incluyen el tamaño de partícula promedio, distribución del tamaño, morfología de las partículas y densidad de los cuerpos en verde.

Entre los factores que influyen en la porosidad que tendrá el cuerpo antes de la sinterización se pueden mencionar el tamaño y morfología de las partículas y las propiedades químicas superficiales. Se ha demostrado [23,24] que cuanto mayor es el área superficial específica del polvo inicial, se alcanza una mayor densificación a temperaturas más bajas. Esto se debe a que la principal fuerza impulsora de la sinterización de cerámicos es la reducción de la energía libre superficial de las partículas. Cuanto menor sea el tamaño de las partículas, mayor será la superficie de contacto, favoreciendo los fenómenos de difusión entre partículas vecinas.

El uso de aditivos que fundan a la temperatura de sinterización acelera la densificación por flujo viscoso. El líquido que proviene de la fusión de fundentes o fases de bajo punto de fusión produce un rearrreglo o acercamiento de las partículas (por efecto de mojado y tensión superficial), eliminando gran parte de la porosidad del cuerpo en verde a una temperatura relativamente baja. Además, los aditivos se distribuyen normalmente alrededor de los bordes de grano, y en algunos casos inhiben el crecimiento de grano. Las ventajas de utilizar aditivos para la sinterización incluyen temperaturas más bajas de sinterización (menor energía consumida), mayor resistividad, tamaño de grano más chico y permeabilidad mejorada [22].

2.5.4. Crecimiento de grano

El proceso de crecimiento de grano sucede a partir de la etapa intermedia de la sinterización. Los bordes de grano se mueven hacia su centro de curvatura. Los granos grandes (aquellos que limitan con más de 6 granos adyacentes), poseen superficies convexas y aumentan su tamaño. Los granos pequeños, de superficies cóncavas, tienden a disminuir su tamaño y desaparecer (figura 2.8). Es decir, los granos grandes crecen consumiendo a los más pequeños. Este proceso se denomina recristalización secundaria o “repining de Ostwald”, y la fuerza impulsora es una disminución en la energía superficial de los granos.

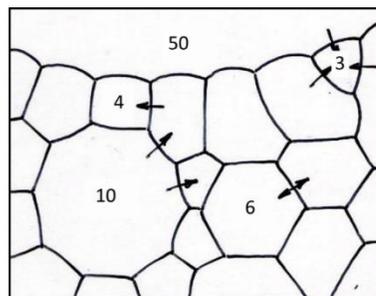


Figura 2.8. Esquema donde se observa el crecimiento de grano.

Es importante lograr un control sobre el crecimiento de los granos, ya que el mismo produce una disminución en la densidad aparente final de la pieza sinterizada. Por lo tanto, el crecimiento de grano debe evitarse para alcanzar una sinterización completa de la pieza. La presencia de una fase líquida o de poros en los bordes de grano, puede inhibir el crecimiento de los mismos, ya que estos factores impiden la reducción de la tensión superficial, aumentando la estabilidad de los granos.

Referencias:

- [1] R. Moreno. *Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio 39 [5] (2000) 601-608.
- [2] J.S. Reed. *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (EEUU) (1995).
- [3] J.A. Pask. *Ceramic Processing. A Ceramic Science*. Am. Ceram. Soc. Bull. 58 (1979) 1163.
- [4] P.F. Messer. *Ceramic Processing. A Systematic Approach*, Trans. Br. Ceram. Soc. 82 [6] (1983) 190-192.
- [5] J.A. Lewis. *Colloidal processing of ceramics*. J. Am. Ceram. Soc. 83 [10] (2004) 2341-2359
- [6] H.C. Hamaker. *The London-van der Waals attraction between spherical particles*. Physica (Amsterdam) 4 (1937) 1058-1072
- [7] N.S. Bell, T.C. Monson, C.B. Diantonio, Y. Wu. *Practical colloidal processing of multication ceramics*. J. Ceram. Sci. Tech. 7 (2015)
- [8] N.S. Bell, J. Sindel, F. Aldinger, W.M. Sigmund. *Cation-induced collapse of low-molecular-weight polyacrylic acid in the dispersion of barium titanate*. J. Col. Inter. Sci. 254 (2002) 296-305.
- [9] S. Biggs, T.W. Healy. *Electrosteric stabilisation of colloidal zirconia with low-molecular-weight polyacrylic acid. An atomic force microscopy study*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90 (1994) 3415-3421.
- [10] H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters. *An introduction to rheology*. Elsevier. Third impression (1993).
- [11] C.H. Lee, V. Moturi, Y. Lee. *Thixotropic property in pharmaceutical formulations*. J. Cont. Release. 136 (2009) 88-98.
- [12] A. Einstein. *Investigations on the theory of the Brownian movement. On the movement of small particles*. Ann. Phys. 19 [4] (1906) 289
- [13] M. Mooney. *The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles* J. Colloid Sci. 6 [2] (1951) 162-170.
- [14] A.Y. Malkin, A.I. Isayev. *Rheology: concepts, methods and applications*. ChemTec Publishing. Second edition (2012).
- [15] E. Del Gado, J. Morris. *Preface: Physics of dense suspensions*. J. Rheology. 62 [2] (2020) 223-225
- [16] J.S. Reed. *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (EEUU) (1995)
- [17] A. Tsetsekou, C. Agrafiotis, A. Miliadis. *Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications. Part I: Slip-casting*. J. Europ. Ceram. Soc. 21 (2001) 363-373.
- [18] H. Su, D.L. Johnson. *Master sintering curve: a practical approach to sintering*. J. Am. Ceram. Soc. 79 [12] (1996) 3211-3217.
- [19] M.Y. Chu, M.N. Rahaman, L.C. De Jonghe, R.J. Brook. *Effect of heating rate on sintering and coarsening*. J. Am. Ceram. Soc. 74 [6] (1991) 1217-1225.
- [20] K. Matsui. *Sintering kinetics at constant rates of heating: mechanism of silica-enhanced sintering of fine zirconia powder*. J. Am. Ceram. Soc. 91 [8] (2008) 2534-2539.
- [21] J. Wang, R. Raj. *Estimate of the activation energies for boundary diffusion from rate-controlled sintering of pure alumina, and alumina doped with zirconia or Titania*. J. Am. Cerom. Soc. 74 [8] (1991) 1959-1963.
- [22] X. Kuang, G. Carotenuto, L. Nicolais. *A review of ceramic sintering and suggestions on reducing sintering temperatures*. Advanced Performance Materials 4 (1997) 257-274.
- [23] J. Wang, R. Raj. *Activation energy for the sintering of two-phase alumina/zirconia ceramics*. J. Am. Cerom. Soc. 73 [5] (1990) 1172-1175.
- [24] K. Matsui, A. Matsumoto, M. Uehara, N. Enomoto, J. Hojo. *Sintering kinetics at isothermal shrinkage: effect of specific surface area on the initial sintering stage of fine zirconia powder*. J. Am. Ceram. Soc. 90 [1] (2007) 44-49.

Capítulo 3

Materiales y métodos

En este capítulo se presentarán los materiales utilizados y los métodos de conformación, caracterización y de análisis de propiedades utilizados. En primer lugar, se describirán los polvos comerciales de zirconia que se usarán como material de partida, y se explicará el método de elaboración del biovidrio 64S, realizado mediante el método sol-gel. En segundo lugar, se describirá la conformación de los compactos de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S, desde la realización de la suspensión hasta la conformación final de la pieza densa. Luego, se explicarán los métodos utilizados para la caracterización de las materias primas y de las piezas conformadas. Por último, se profundizará en los métodos utilizados para analizar sus propiedades microestructurales, mecánicas (dureza Vickers, resistencia a la flexión, módulo de Young y tenacidad a la fractura), biológicas y de degradación hidrotérmica.

3.1. Materias primas

3.1.1. Polvos de zirconia

Se utilizaron dos polvos comerciales de zirconia tetragonal estabilizada con 3 mol% de Y_2O_3 para conformar las piezas, uno dopado con Al_2O_3 y otro sin dopar. Las características de cada uno de los polvos, brindadas por el fabricante Saint-Gobain ZirPro (HanDan) Co. Ltd., China, se detallan en la tabla 3.1. De ahora en más, al polvo sin dopar con Al_2O_3 lo llamaremos Y-TZP y al polvo dopado con Al_2O_3 lo llamaremos AY-TZP.

Tabla 3.1. Características de los polvos comerciales de Y-TZP y AY-TZP.

Ítem	Y-TZP	AY-TZP
Y_2O_3	5,29 % p/p	5,32 % p/p
Al_2O_3	50 ppm	0,25 % p/p
Na_2O	15 ppm	165 ppm
Fe_2O_3	30 ppm	<10 ppm
SiO_2	40 ppm	45 ppm
TiO_2	<10 ppm	<10 ppm
CaO	<15 ppm	<15 ppm
MgO	<10 ppm	<10 ppm
SSA	7 m ² /g	12,1 m ² /g
D ₁₀	0,11 μm	0,08 μm
D ₅₀	0,4 μm	0,21 μm
D ₉₀	1 μm	0,45 μm
Partículas externas	No	No

3.1.2. Biovidrio 64S

Para nuestro estudio utilizamos un biovidrio refractario en el sistema SiO_2 -CaO- P_2O_5 denominado 64S por su composición: 64 mol% SiO_2 , 26 mol% CaO y 10 mol% P_2O_5 . El polvo de biovidrio 64S se produce a partir del método sol-gel, debido a las ventajas que poseen los vidrios generados por este método, mencionados en el capítulo 1: se pueden obtener vidrios con mayor contenido de sílice (hasta 70 mol%), con alta superficie específica, que le confieren al vidrio una mayor biocompatibilidad ya que favorecen a la adhesión celular. Además, este proceso tiene otras ventajas valorables, como su baja temperatura de procesamiento, capacidad de obtener materiales de varias formas y microestructuras, simplicidad y bajo costo [1]. A continuación, se detallan los pasos seguidos en el laboratorio para preparar el polvo final de biovidrio 64S utilizado para realizar los compactos:

Paso 1: Mezclado, hidrólisis y condensación.

En primer lugar, se preparan los precursores a utilizar para la reacción:

- HNO_3 0,1 M
- Tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich)
- Trietilfosfato (TEP, Aldrich)
- Nitrato de calcio tetrahidrato (Aldrich)

La reacción comienza al poner en un vaso de precipitado 60 ml de HNO_3 0,1 M. El vaso se pone en una platina con un buzo magnético y comienza a agitarse. Luego se agregan 26,66 gramos de TEOS y se deja agitar por 60 min para asegurar la hidrólisis completa. Pasado el tiempo, se agregan 7,28 gramos de TEP y se deja agitar por 90 min. Por último, pasados los 90 minutos, se agregan 12,28 gramos de nitrato de calcio y se deja agitar por 90 minutos más. Todo el proceso de agitación se realiza a temperatura ambiente.

Pasos 2, 3 y 4: Deposición, gelación y envejecimiento.

La mezcla (sol) se pasa a un recipiente cerrado herméticamente para dejar reposar durante 10 días. Durante este tiempo se forma la red tridimensional que da lugar al gel, formando un sólido con la forma del molde. Luego de los 10 días en reposo, el recipiente se guarda dentro de una estufa a 60 °C por 3 días más, para acelerar el proceso de envejecimiento del gel. Durante estos días en estufa aumenta la conectividad de la red y su dimensión fractal. Además, ocurre el proceso de sinéresis: el gel se contrae y expulsa el líquido de los poros.

Paso 5: Secado.

Pasados los tres días en estufa a 60 °C, se elimina el líquido expulsado, el cual queda en forma de una capa superficial al gel sólido. Ese líquido se tira, luego se trasvasa el gel sólido a un vaso de precipitado, y se tapa el vaso con un vidrio reloj, dejando un pequeño orificio libre para que puedan eliminarse los gases del nitrato. El vaso tapado se guarda en estufa a 100 °C por dos días.

Paso 6: Deshidratación, estabilización química y térmica.

Una vez que se cumplen los dos días en estufa a 100 °C, el gel formado ya seco se muele en mortero y el polvo se calienta a 700 °C durante 24 horas. Este proceso de calcinación se realiza para eliminar el líquido residual que no se haya eliminado durante el secado, y para estabilizar al polvo de vidrio química y térmicamente. Al eliminar los últimos residuos de agua que pudo haber quedado retenida dentro de los poros del gel, la superficie del polvo queda completamente hidrofóbica, y de esta manera se estabiliza.

Paso 7: Preparación final del polvo.

Luego de que el polvo de vidrio sea calcinado a 700 °C, el mismo se vuelve a moler en mortero y se tamiza en malla 200. El polvo tamizado se muele en Molino Planetario (Fritsch Pulverisette 7 premium line) en 30 ciclos de 1 minuto a una velocidad de 500 rpm y con 3 minutos de pausa entre cada ciclo, utilizando como material de molienda bolas de zirconia de 1 mm de diámetro. La relación utilizada es 1/5 (gramos polvo/gramos bolas de ZrO_2). La molienda se realiza en húmedo agregando etanol absoluto (~ 99% pureza). Por la capacidad máxima que acepta el equipo utilizado, cada molino es cargado con 6 gramos de polvo, 30 gramos de bolas de ZrO_2 y ~ 3 gramos de etanol absoluto.

El polvo ya molido se tamiza en malla 120 para separar el polvo de las bolas de zirconia, y las bolitas junto con los molinos se limpian con etanol absoluto y se vuelcan dentro del tamiz. El líquido con polvo de vidrio se deja secar en estufa de 60 °C las primeras 24 horas y luego en estufa de 100 °C, hasta que se evapore el total del alcohol utilizado. Una vez seco, el polvo de vidrio ya está preparado y listo para su uso.

3.1.3. Preparación de las muestras Y-TZP-64S y AY-TZP-64S

3.1.3.1. Identificación de las muestras

Las muestras se prepararon mediante procesamiento coloidal de mezclas ZrO_2 -64S, a partir de la mezcla en seco de polvos con diferentes proporciones de ZrO_2 y biovidrio 64S, seguido por la preparación de suspensiones acuosas concentradas para luego colar en moldes de yeso. Se utilizan las mismas proporciones de ZrO_2 y 64S en los dos polvos comerciales de zirconia. En la tabla 3.2 se detallan las composiciones de las muestras y la nomenclatura que se le otorgó a cada una. El nombre de cada muestra se eligió considerando el polvo de zirconia utilizado (Y-TZP o AY-TZP) seguido por una numeración correspondiente al porcentaje en volumen de biovidrio 64S agregado. La densidad del polvo de zirconia es 6,05 g/cm³ y la densidad medida del polvo de vidrio es 2,7 g/cm³.

Tabla 3.2. Nomenclatura y composición de las piezas elaboradas.

Nomenclatura	Polvo de ZrO_2	Contenido de 64S	Contenido de polvo ZrO_2
Y-TZP	Y-TZP	0 %	100 %
Y-TZP5	Y-TZP	5 % v/v (2,5 % p/p)	95 % v/v (97,5 % p/p)
Y-TZP10	Y-TZP	10 % v/v (5 % p/p)	90 % v/v (95 % p/p)
Y-TZP20	Y-TZP	20 % v/v (10 % p/p)	80 % v/v (90 % p/p)
AY-TZP	AY-TZP	0 %	100 %
AY-TZP5	AY-TZP	5 % v/v (2,5 % p/p)	95 % v/v (97,5 % p/p)
AY-TZP10	AY-TZP	10 % v/v (5 % p/p)	90 % v/v (95 % p/p)

Para referirnos al conjunto de composiciones de Y-TZP sin vidrio y con todos los contenidos de vidrio usaremos la nomenclatura Y-TZP-64S, y para el conjunto de composiciones de AY-TZP sin vidrio y con todos los contenidos de vidrio usaremos la nomenclatura AY-TZP-64S. En las piezas elaboradas con AY-TZP no se pudo repetir la proporción 80 % v/v ZrO_2 y 20 % v/v 64 S (denominada en la tabla 3.2 como Y-TZP20), ya que se obtuvo un valor de viscosidad muy alto que imposibilitó su colado.

3.1.3.2. Preparación de las suspensiones

Para obtener cuerpos densos con una microestructura homogénea, deben lograrse suspensiones con la máxima estabilidad de las partículas en suspensión, es decir, partículas dispersas [2]. Para alcanzar la condición de mínima viscosidad, se usó como dispersante una solución comercial de Poliácido de amonio (PANH₄) (Duramax D 3500, Rohm & Haas, Philadelphia PA), para lograr la estabilidad electro-estérica. Las propiedades físicas del dispersante dadas por el fabricante se detallan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Propiedades físicas de PANH₄ otorgadas por el fabricante.

Apariencia	Líquido amarillo pálido
Total de sólidos	35 % p/p
Peso molecular	2400 gr
Densidad a 23 °C	1,16 g/cm ³
Viscosidad	<100 cP
pH	6-7
Forma iónica	Sal de amonio

La cantidad óptima de dispersante para cada composición fue medida en suspensiones acuosas concentradas 35 % v/v. Se supone previamente, que la cantidad de dispersante óptimo será diferente para cada composición analizada, ya que cambian la composición química de la mezcla de partículas y su superficie específica. Por lo tanto, el análisis de la cantidad óptima de dispersante se realizó para cada composición. Para cantidades de PANH₄ menores al óptimo, no alcanzará a formarse completamente la capa adsorbida en el sólido y las fuerzas de repulsión no serán lo suficientemente altas, con lo que las partículas se atraerán y flocularán. Para cantidades de PANH₄ mayores al óptimo, se aumenta la viscosidad de la suspensión debido a un exceso de polímero en suspensión. Ambos efectos tienen un efecto negativo en la estabilidad de la suspensión. El método de medición de la cantidad óptima de PANH₄ se explicará más adelante en este capítulo.

Una vez obtenidas las concentraciones óptimas de PANH₄, las suspensiones se llevaron a una concentración mayor para colar en moldes de yeso. Debido a la diferencia sustancial en los tamaños de partícula de las dos zirconias (tabla 3.1), la concentración de sólidos en Y-TZP-64S pudo llevarse a un valor más elevado que en AY-TZP-64S (43 % v/v y 40 % v/v, respectivamente). Un valor más elevado de

concentración excedería la saturación de sólidos y la suspensión no sería apta para colar y crear piezas homogéneas [3].

Las suspensiones se prepararon se la siguiente manera:

- Se preparó la mezcla de sólidos en seco en un frasco, según la composición deseada.
- En otro frasco se puso agua destilada con la mitad del dispersante total calculado como óptimo.
- La incorporación del polvo en el agua se realizó dentro de un ultrasonido, para evitar la aglomeración de partículas. El polvo mezclado fue introducido de a pequeñas cantidades dentro del frasco con agua, mezclando constantemente. Entre medio se fue incorporando, de a poco, la mitad restante de dispersante.
- La suspensión fue llevada a $\text{pH} > 9$ utilizando NH_4OH 1/4, para garantizar el funcionamiento del dispersante, tal como se explicó en el apartado 2.2.4 del capítulo 2.

3.1.3.3. Consolidación de las suspensiones

Las suspensiones concentradas, con dispersante óptimo y homogéneamente dispersadas dentro de ultrasonido, se colaron en moldes de plástico en una base de yeso. A partir de esta etapa, el procesamiento antes de la sinterización de cada muestra varía según el ensayo que se realizará:

- **Muestras para microscopía de calefacción:** se colaron moldes cilíndricos de 5 mm de diámetro con una altura mínima de 6 mm y máxima de 10 mm. Se dejaron reposar por 24 horas para eliminar el líquido y que se formen piezas compactas. Las piezas se desmoldaron cuidadosamente para evitar que se rompan, y se secaron en estufa de 100 °C por 24 horas más, para eliminar el líquido que haya podido quedar en exceso. Luego, las piezas en verde fueron utilizadas para realizar el ensayo de microscopía de calefacción, que se explicará en la sección 3.2.5.
- **Muestras para ensayos de densidad:** se colaron moldes cilíndricos de 18 mm de diámetro y ~ 3 mm de altura. Se dejaron reposar por 24 horas para eliminar el líquido y que se formen piezas compactas. Las piezas se desmoldaron cuidadosamente para evitar que se rompan, y se guardaron en estufa de 100 °C por 24 horas más, para eliminar el líquido que en exceso. El próximo paso fue la sinterización de las muestras.
- **Muestras para ensayos biológicos:** se colaron moldes cilíndricos de 10 mm de diámetro y ~ 2 mm de altura. Se dejaron reposar por 24 horas para eliminar el líquido y que se formen piezas compactas. Las piezas se desmoldaron cuidadosamente para evitar que se rompan, y se guardaron en estufa de 100 °C por 24 horas más, para eliminar el líquido en exceso. Luego se presinterizaron a 1000 °C para obtener piezas más estables, pero que aún no hayan alcanzado su densificación. Antes de sinterizar las muestras se lijó la cara que estuvo en contacto con la

base de yeso con lija al agua número 500, por lo que la presinterización se realizó para evitar que las piezas se rompan durante el lijado. De esta manera se eliminaron las marcas en la superficie que se generaron debido al relieve en la superficie del molde de yeso. El próximo paso fue la sinterización de las muestras.

- **Muestras para ensayos mecánicos:** se colaron moldes rectangulares de sección 30 mm x 40 mm y ~ 3 mm de altura. Se dejaron reposar por 24 horas para eliminar el líquido y que se formen piezas compactas. Las piezas se desmoldaron cuidadosamente para evitar que se rompan, y se guardaron en estufa de 100 °C por 24 horas más, para eliminar el líquido en exceso. Luego, se presinterizaron a 1000 °C, para lograr piezas más estables pero que aún no hayan densificado, y que puedan cortarse sin romperse. Las piezas presinterizadas se cortaron con un minitorno con disco diamantado doble faz (BesQual ϕ 0,15 x 22 mm) en barras de 30 mm de largo y ~ 2 mm de ancho. Por último, se eliminó el borde de cada barra (aproximadamente 0,5 mm de cada punta) y se lijaron las 4 caras alargadas de las barras con lija al agua número 500, para eliminar cualquier desperfecto que haya quedado en la superficie que luego pueda alterar el resultado en los valores de las propiedades mecánicas. El próximo paso fue la sinterización de las muestras.
- **Muestras para ensayos de añejamiento:** se prepararon muestras de la misma manera que las muestras para ensayo de densidad (para ensayar la evolución de fase monoclinica con el proceso de añejamiento); que las muestras para ensayos biológicos (para ensayar la evolución de las propiedades biológicas con el proceso de añejamiento); y que las muestras para ensayos mecánicos (para analizar la evolución de las propiedades mecánicas con el proceso de añejamiento). El próximo paso fue la sinterización.

3.1.3.4. Sinterización de las piezas en verde

Las piezas fueron sinterizadas en un rango de temperaturas de 1100-1500 °C para realizar el análisis de contracción volumétrica y densidad relativa, y en un rango de 1300-1500 °C para el resto de los ensayos. La sinterización se realizó en aire en un horno de alta temperatura (Micropyretics Heaters International MHI XPAN-2010) con ciclos de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min (en el capítulo de sinterización se explicará porqué se eligió dicha rampa de calentamiento y enfriamiento) y una meseta de 2 horas en la temperatura de sinterización.

3.2. Métodos de caracterización de los materiales

3.2.1. Distribución de tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula de los polvos iniciales se representa gráficamente en un eje de coordenadas x-y donde en el eje x representa el tamaño de partículas en μm y el eje y el porcentaje en volumen en que cada tamaño de partícula está presente en la muestra. Para que el gráfico sea fácilmente visible, el eje x se muestra en forma logarítmica \log_{10} . En el gráfico hay 3 valores que son muy importantes para caracterizar al polvo: D_{10} , el cual nos informa acerca de los tamaños más pequeños de partícula que componen el 10 % del total del polvo; D_{50} , el cual nos informa que el 50 % de la muestra está compuesta por partículas más pequeñas y el 50 % por partículas más grandes que dicho diámetro; y D_{90} , el cual nos informa del tamaño de partícula más grande que se encuentra dentro del 90 % del total de la muestra.

La medición de la distribución de tamaño de partícula se realiza mediante la técnica de Difracción Láser, la cual mide la distribución evaluando la intensidad de la luz dispersada en función del ángulo cuando un haz de láser pasa a través de una muestra de partículas dispersas. De este modo, los datos de intensidad de la dispersión angular se utilizan para calcular el modelo de la distribución de tamaños de las partículas responsables de crear el patrón de dispersión experimental, utilizando la teoría Mie de la dispersión de la luz (figura 3.1). Los tamaños de partícula se obtienen siempre como el diámetro de una esfera equivalente en volumen.

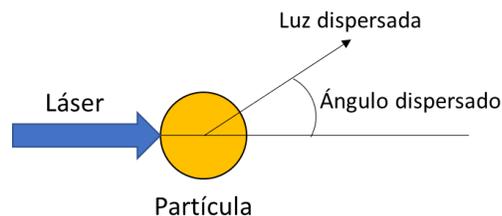


Figura 3.1. Teoría de dispersión de la luz de Mie.

Se midió la distribución de tamaño de partícula del polvo de vidrio 64S y de ambos polvos de zirconia utilizando el equipo Malvern Mastersizer 2000, dispersando 40 mg de polvo en 100 ml de agua con pH 9 y empleando como medio dispersante 1 litro de agua destilada con pH 9. El pH fue elevado utilizando NH_4OH 1/4.

3.2.2. Potencial Z

El potencial Z es una medida de la magnitud de atracción o repulsión entre las partículas en suspensión, lo cual es clave para controlar las suspensiones de sistemas coloidales. Las suspensiones coloidales están formadas por partículas que desarrollan una carga superficial en suspensión. Esta carga no es medible directamente, sino que se usan métodos para estimación indirecta, como, por ejemplo, el

método de Potencial Z [4]. Este método está relacionado directamente con la movilidad electroforética (μ), la cual está definida como la velocidad de las partículas cargadas, generada por la aplicación de un campo eléctrico. El potencial Z se mide a partir de la movilidad electroforética de las partículas en suspensión, con la ecuación Helmholtz-Smoluchowski [4]:

$$\mu = \frac{\zeta \varepsilon}{\eta} \quad (3.1)$$

en donde ε corresponde a la permeabilidad eléctrica del medio, η es la viscosidad del medio y ζ es el potencial Z.

La figura 3.2 representa el modelo de la doble capa eléctrica desde una partícula cargada negativamente. En el esquema de la doble capa (figura 3.2a) se puede observar la formación de la capa de Stern, caracterizada por la adsorción de iones de carga contraria a la superficie con su correspondiente esfera de hidratación. Esta capa permanece inmóvil ante los movimientos de la partícula, hasta una superficie muy cercana al plano de Stern, denominada superficie de corte, a partir de la cual existe un ordenamiento móvil de iones adsorbidos, en su mayoría con la misma carga que la superficie de la partícula, denominada capa difusa. El ζ no es el potencial de la superficie de la partícula, sino el potencial en el plano de corte en el modelo de la doble capa eléctrica de Stern (Figura 3.2). El plano de corte es el plano que divide la capa de Stern de la capa difusa. En la figura 3.2b se muestra la variación del potencial Z en función a la distancia con la partícula. En él se puede observar que el valor del potencial decae de manera lineal desde la superficie de la partícula hasta alcanzar la superficie de corte y luego de manera exponencial hasta la capa difusa. El colóide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico que disminuye con la distancia acercándose a cero en la capa difusa.

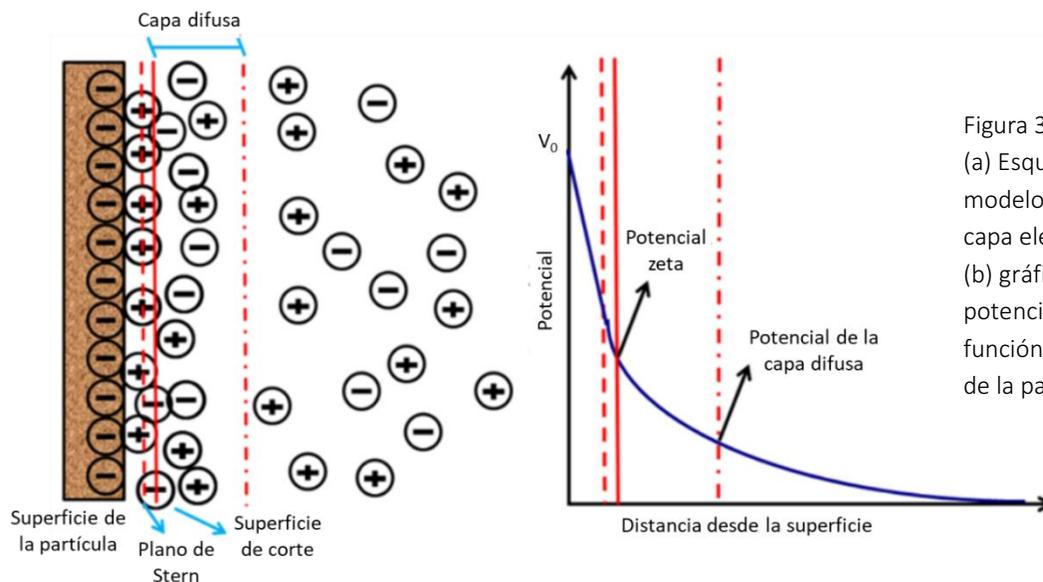


Figura 3.2.
(a) Esquema del modelo de la doble capa eléctrica y (b) gráfico de potencial zeta en función de la distancia de la partícula [4].

El principio de determinación del valor de potencial Z se basa en la aplicación de un campo eléctrico controlado por medio de electrodos inmersos en una muestra en suspensión, lo que genera que las partículas se muevan hacia el electrodo de polaridad opuesta. El equipo mide la movilidad electroforética, y se obtiene el valor de potencial Z aplicando la ecuación 3.1. En particular, cuando se trata de una suspensión acuosa, las partículas presentan un potencial Z que varía con el pH del medio. La curva de potencial Z vs. pH nos da información de las condiciones óptimas para obtener suspensiones estables. También obtenemos información del pH en el cual la carga superficial es 0, denominado punto isoeléctrico (PIE).

La determinación de la movilidad electroforética de Y-TZP, AY-TZP y biovidrio 64S, se realizó en un equipo de microelectroforesis (función potencial Z) Brookhaven 90Plus/Bi-MAS. Además, las suspensiones de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S con el contenido óptimo de dispersante, fueron secadas en centrifuga y luego en estufa a 100°, para lograr obtener el polvo seco de la mezcla con PANH₄ adsorbido en su superficie, y se realizó la medición de Potencial Z de todas las mezclas con su contenido óptimo de dispersante. Para realizar las medidas se dispersaron 40 mg de cada muestra en 40 ml de KCl 1 mM usado como electrolito inerte. Se ajustó la curva de pH agregando gotas de HCl para obtener los valores más ácidos de la curva, y luego en otra dispersión realizada de la misma manera se agregaron gotas de KOH para obtener los valores de la curva de la región de pH básico.

3.2.3. Análisis Térmico Diferencial (ATD)

El ensayo de Análisis Térmico Diferencial (ATD) se caracteriza en que mide la diferencia de temperatura de una muestra en comparación a la temperatura de un material de referencia, cuando ambos se someten al mismo programa de calentamiento. En un gráfico ATD, en el eje x se representa la temperatura o el tiempo y en el eje y el cambio ΔT . En la figura 3.3 se muestra un esquema del sistema de ATD. T_m es la temperatura de la muestra y T_r es la temperatura del material de referencia. La diferencia de temperaturas $\Delta T = (T_m - T_r)$ es la función que se mide.

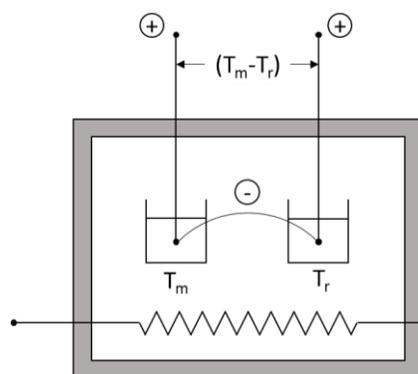


Figura 3.3. Sistema básico de ATD.

Los picos en el análisis de ATD corresponden a cambios físicos o a reacciones químicas que suceden en la muestra analizada. Entre los procesos físicos endotérmicos se incluyen la fusión, la

vaporización, la sublimación y la desorción. La adsorción y la cristalización son generalmente procesos exotérmicos. Las reacciones químicas pueden ser endotérmicas o exotérmicas. Entre las reacciones endotérmicas se encuentran la deshidratación, reducción en una atmósfera gaseosa y descomposición. Las reacciones químicas exotérmicas incluyen oxidación, polimerización, cristalización y reacciones catalíticas. El material de referencia es un material inerte que no tiene cambios físicos ni químicos durante la temperatura de análisis [5].

Se realizó la curva ATD del biovidrio 64S utilizando crisoles de platino, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como sustancia de referencia y un caudal de aire de 50 ml/min. El análisis se realizó en un equipo Neztch STA 409 desde temperatura ambiente hasta 1450 °C, y se observaron las temperaturas en las cuales hubo cambios de energía. El ATD del vidrio fue complementado con DRX y cuantificación Rietveld para conocer los cambios de fase asociados a dichas temperaturas.

3.2.4. Reología de las suspensiones

El comportamiento reológico de las suspensiones se estudió a partir de la determinación de las curvas de flujo, las cuales se obtuvieron utilizando un viscosímetro rotacional (Haake Viscotester 550) y una configuración de cilindros concéntricos. El esquema del viscosímetro se muestra en la figura 3.4. El cilindro exterior se encuentra estacionario mientras que el cilindro interior gira, y el flujo de líquido entre ambos puede considerarse como un movimiento de capas laminares concéntricas. El cilindro giratorio se acopla con un muelle al eje de un rotor que gira a velocidad conocida y se mide la fuerza de torsión generada.

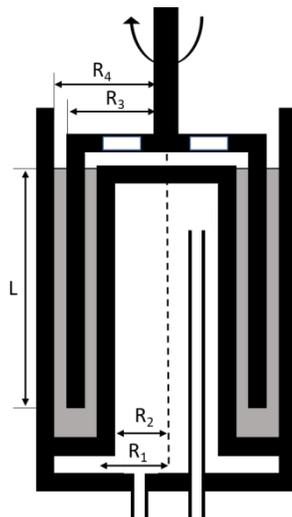


Figura 3.4. Esquema del viscosímetro rotacional.

El fluido se coloca dentro del espacio de medición (sombreado gris en la figura 3.4), y el rotor comienza a girar a una velocidad n . El fluido presenta una resistencia al movimiento rotacional (debido a su viscosidad) el cual se hace evidente como un torque (Md) aplicado sobre el eje de rotación del rotor. El viscosímetro posee diferentes rotores que difieren en el tamaño y la geometría, y se eligen

dependiendo del tipo de fluido que se desea medir. Dichos rotores están definidos por 2 factores (f y M), cuyos valores son brindados por el fabricante y dependen de su forma y tamaño. El equipo está conectado a una computadora que calcula los valores relevantes a partir de los datos obtenidos del viscosímetro: velocidad de rotación, torque y factores del rotor utilizado. La viscosidad (η) se define como la relación entre el esfuerzo de corte τ y la velocidad de deformación $\dot{\gamma}$ de la siguiente manera:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.2)$$

Utilizando los datos brindados por el equipo de la velocidad de rotación n , el torque Md , y los factores del sensor f y M , la ecuación 3.2 puede expresarse de la siguiente manera:

$$\eta = \frac{f \cdot Md}{M \cdot n} \quad (3.3)$$

Para sistemas de rotores cilíndricos, los factores f y M están definidos por las siguientes ecuaciones:

$$f = \frac{0,01}{2\pi LR_i^2} \quad (3.4)$$

y

$$M = \frac{\pi}{15} \frac{R_a^2}{R_a^2 - R_i^2} \quad (3.5)$$

donde R_i es el radio del rotor (cilindro interior) (m), R_a es el radio de la copa (cilindro exterior) (m) y L es el largo del rotor (m). Los datos del rotor que utilizamos, denominado NV, en nuestro análisis están brindados por el fabricante y se presentan en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Factores f y M del rotor NV.

Factor f	Factor M
36,3	5,41

Se midieron la viscosidad aparente y esfuerzo de corte en las muestras Y-TZP-64S y AY-TZP-64S con diferentes contenidos de PANH₄, en suspensiones acuosas concentradas 35 % v/v. Se utilizaron velocidades de deformación entre 0 y 541 s⁻¹ a 25 °C, con cambios de velocidad ascendente y descendente. Se encontró la concentración óptima de dispersante para cada composición, la cual correspondió a la concentración en la cual los valores de viscosidad y esfuerzo de corte alcanzaron el valor más bajo para cada caso. También se midió la tixotropía de las suspensiones, a partir de las curvas de viscosidad vs. tiempo.

3.2.5. Microscopía de calefacción

La técnica de microscopía de calefacción permite establecer las temperaturas de relevancia para el procesamiento de cerámicos, ya que permite observar la contracción volumétrica al calentar la pieza hasta una temperatura específica y de esta manera conocer la temperatura a la cual sinteriza la muestra [5]. Este método consiste en introducir una pieza compacta en verde de la muestra a analizar, y calentar con una velocidad determinada la pieza hasta una temperatura determinada. Con un microscopio situado dentro del equipo, se puede observar la evolución de la pieza durante todo el calentamiento. El equipo está conectado a una computadora que toma datos cada determinada temperatura, e informa de las dimensiones que posee la muestra en ese instante. De esta manera, se puede conocer a qué temperatura la pieza empieza a contraer, y a qué temperatura la pieza se encuentra el grado de densificación máximo. La cinética de sinterización (explicada en el capítulo 2) puede calcularse a partir de los datos arrojados por este método.

Los ensayos se realizaron con un microscopio de calefacción Linseis para estudiar los comportamientos térmicos las mezclas, a partir de cilindros compactos de 5 mm de diámetro y ~ 6 mm de altura, soportados en una base de alúmina de pequeño espesor. La temperatura se registró con una termocupla de Pt-Rh tipo S. La toma de imágenes fue configurada de tal forma de obtener un registro de una toma por °C. El análisis de imágenes y su transformación a unidades de medida fue realizado en forma automática por un software provisto por el equipo. Todos los ensayos fueron llevados a cabo en atmósfera de aire.

3.2.6. Método de Arquímedes para medir la densidad

La densidad de las piezas sinterizadas fue medida mediante el método Arquímedes de inmersión en agua (ASTM C373-18-2016). La muestra se pesa en seco, antes de sumergirla en agua, en una balanza analítica con definición de 0,1 mg, y se obtiene su peso en seco (P_S). Luego se sumerge en agua hirviendo durante dos horas, para que el agua ingrese en los poros del material y se sature de agua. Se deja reposar la muestra sumergida en agua hasta que la misma alcance la temperatura ambiente, y se pesa la muestra sumergida en agua, obteniendo el peso en suspensión (P_{SUSP}). Por último, la pieza saturada de agua se pesa eliminando el líquido residual sin secarla, para que no se elimine el agua en los poros, y se obtiene el peso saturado (P_{SAT}). La densidad aparente de la muestra, expresada en g/cm^3 , se calcula de la siguiente manera:

$$\rho = \frac{P_S}{P_{SAT} - P_{SUSP}} \quad (3.6)$$

3.2.7. Difracción de Rayos X

El método de Difracción de Rayos X se utiliza para la identificación de fases cristalografía de los materiales, la cual se realiza comparando los valores de 2θ , los espaciados d y las intensidades relativas con patrones de difracción tabulados para materiales de referencia. El método consiste en hacer incidir un haz monocromático de rayos X sobre la superficie de una muestra y medir la intensidad con la que el haz es difractado, según la ley de Bragg:

$$\frac{n\lambda}{2} = d \operatorname{sen}(\theta) \quad (3.7)$$

donde n es un número entero ($n = 1, 2, 3, \dots$) que indica el orden de reflexión, λ es la longitud de onda del rayo incidente, d es la distancia entre planos cristalinos y θ es el ángulo de incidencia. Los materiales están constituidos por una o varias fases cristalinas, las cuales están formadas por átomos acomodados en el espacio. Esta propiedad permite que al incidir un haz de rayos X sobre los planos de los cristales, las ondas en fase sean dispersadas por los átomos del cristal en una dirección definida por el ángulo de incidencia (θ). Los rayos X reflejados por dos planos sucesivos sufren interferencia constructiva si se cumple la igualdad de la ecuación 3.7, para el resto de los ángulos θ la interferencia es destructiva. En la figura 3.5 se muestra una esquematización de la interferencia de los rayos X al incidir en un material. Las direcciones de difracción están determinadas solamente por la forma y tamaño del cristal, lo que permiten caracterizar cada sustancia.

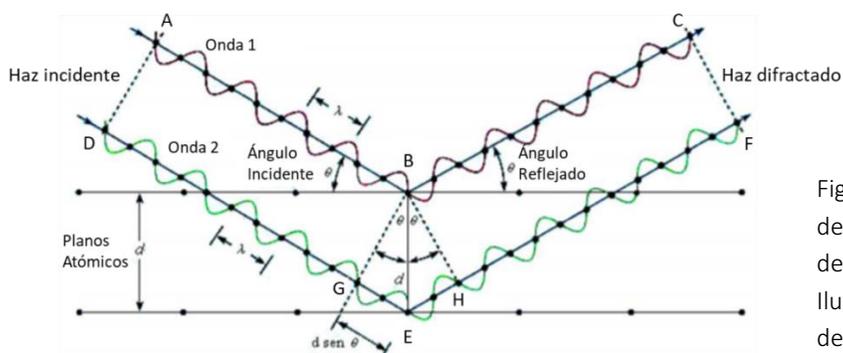


Figura 3.5. Interferencia de ondas incidentes dentro de un material. Ilustración geométrica de la ley de Bragg.

El difractograma de rayos X queda constituido por los picos correspondientes a cada una de las fases que conforman la muestra de acuerdo con su posición 2θ , la intensidad de los picos, su relación con la disposición de los átomos en la celda y con la cantidad de cada fase presente en la muestra. De este modo, se puede identificar la naturaleza de las fases cristalinas presentes en un material de forma cualitativa.

Las medidas de DRX en nuestros materiales se realizaron con un DRX Bruker 2D Phaser, con $K\alpha$: Cu como radiación incidente y filtro de Ni. El equipo fue operado a 30 kV y 10 mA, y el escaneado se realizó con un paso de $0,04^\circ$ y 2,5 segundos por paso, en el rango 2θ entre 10° y 80° . Los patrones de DRX se analizaron cualitativamente con el programa X'Pert HighScore, y cuantitativamente mediante el método de Rietveld, explicado a continuación.

3.2.8. Método de cuantificación de fases mediante refinamiento de Rietveld

Como se mencionó anteriormente, el método de DRX es un método cualitativo para conocer las fases cristalinas que componen un material. Para cuantificar las fases se utiliza un método semicuantitativo de refinamiento creado por Rietveld en 1969 [6]. El método consiste en ajustar, punto a punto, las intensidades experimentales (y_i^{obs}) correspondientes a todo el espectro, con las calculadas (y_i^{cal}) en base a un determinado modelo de estructura cristalina, efectos ópticos de difracción, factores instrumentales y otras características de la muestra [7]. Los parámetros del modelo son refinados hasta obtener el mejor ajuste de mínimos cuadrados de los miles de y_i pertenecientes al difractograma. La cantidad minimizada es el residual R_y , definida por la ecuación:

$$R_y = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2 \quad (3.8)$$

con el peso estadístico de $w_i = 1/y_i^{obs}$. La sumatoria es sobre todos los puntos del diagrama de rayos X, con las intensidades calculadas según la siguiente ecuación:

$$y_i^{cal} = \sum_p S_p \sum_K L_K |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (3.9)$$

donde S_p es el factor de escala de la fase p , K representa los índices de Miller para una reflexión de Bragg, L_K contiene los factores de Lorentz (polarización y multiplicidad), φ es la función del perfil de la reflexión, P_K es la función de orientación preferencial, A es un factor de absorción, F_K es el factor de estructura de la K -ésima reflexión de Bragg e y_{bi} es la intensidad del fondo en el punto i . El análisis semicuantitativo se realiza a partir de los factores de escala refinados para cada fase (S_i) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$w_i = \frac{S_i (ZMV)_i / \tau_i}{\sum_p S_p (ZMV)_p / \tau_p} \quad (3.10)$$

donde w_i es la fracción en peso, S_i es el factor de estructura, Z_i es el número de moléculas por cada celda unidad, M_i es el peso molecular, V_i es el volumen de la celda y τ_i es el factor de corrección por absorción másica de las partículas, todo correspondiente para la fase i . La suma se extiende sobre todas las fases presentes.

El refinamiento de Rietveld para las muestras analizadas se realizó a partir del software FullProf.2k (Versión 5.80 - May 2016 - ILL JRC), el cual es un programa de ajuste de perfil multipropósito, en el que está incluido el método de refinamiento de Rietveld. Los datos iniciales de cada fase que componía las muestras se obtuvieron de bibliografía (Chrystallography Open Database).

3.2.9. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido se basa en la generación de un haz de electrones a través de un cañón, los cuales se hacen pasar por un conjunto de elementos como lentes electromagnéticas, condensadores y objetivos, con la finalidad de colimar el haz de electrones y focalizarlo sobre la muestra a analizar recorriendo toda la superficie mediante un sistema de barrido.

El haz de electrones incidente se escanea sobre un área de la muestra. Este escaneo generalmente ocurre línea por línea, con cada línea escaneada de izquierda a derecha sobre el área de interés. La imagen correspondiente se muestra en un monitor, donde el escaneo de la pantalla está sincronizado con el del haz de electrones. La intensidad de cada píxel de la pantalla está determinada por el nivel de señal (intensidad) que llega al detector en cada punto. En una imagen en escala de grises de n bits, a los píxeles se les asigna uno de 2^n niveles de gris. Por ejemplo, en el caso de $2^8 = 256$ niveles de gris (0–255 inclusive), donde 0 = negro y 255 = blanco. Por lo tanto, las características de la muestra se vuelven "visibles" en virtud de las diferencias en los niveles de señal en píxeles adyacentes en el área escaneada. Algunos microscopios ofrecen opciones para adquirir/mostrar datos de 16 o 24 bits por píxel.

La figura 3.6 muestra la interacción de los electrones con la materia. Los electrones del haz primario pueden actuar con el núcleo y con los electrones de la materia, de manera elástica o inelástica. Las interacciones elásticas afectan las trayectorias de los electrones del haz primario dentro de la muestra sin alterar sus energías cinéticas. Las interacciones inelásticas resultan en la transferencia de energía de los electrones primarios a los átomos de la muestra. La dispersión inelástica conduce a la producción de diferentes señales entre las cuales se encuentran los electrones secundarios y los rayos X, entre otros. Los procesos de dispersión elástica e inelástica operan simultáneamente. La dispersión elástica hace que los electrones del haz primario se desvíen de su dirección original, haciendo que se "difundan" a través del sólido. La dispersión inelástica reduce progresivamente la energía del haz de electrones hasta que es capturado por el sólido, lo que limita el rango de desplazamiento del electrón dentro del sólido. La región sobre la cual los electrones del haz interactúan con el sólido, depositando energía y produciendo esas formas de radiación secundaria que medimos, se conoce como el volumen de interacción. Una comprensión del tamaño y la forma del volumen de interacción en función de la muestra y los parámetros del haz son vitales para la interpretación adecuada de las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) y de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) [8].

Los electrones retrodispersados (BSE) son electrones del haz primario que han sufrido numerosos eventos de dispersión elástica para acumular suficiente desviación de la trayectoria del haz incidente para volver a la superficie. El coeficiente de BSE aumenta de manera suave y monótona con el número atómico Z para un ángulo de incidencia dado. Esta dependencia de Z proporciona un mecanismo de contraste importante en SEM, lo que permite distinguir diferentes materiales.

Los electrones secundarios (ES) son electrones de valencia débilmente unidos de los átomos de la muestra que reciben suficiente energía cinética durante la dispersión inelástica de los electrones del

haz para ser expulsados del átomo y ponerse en movimiento. La señal de estos electrones proporciona información sobre la superficie de la muestra y es la señal principal utilizada para la información topográfica en el SEM.

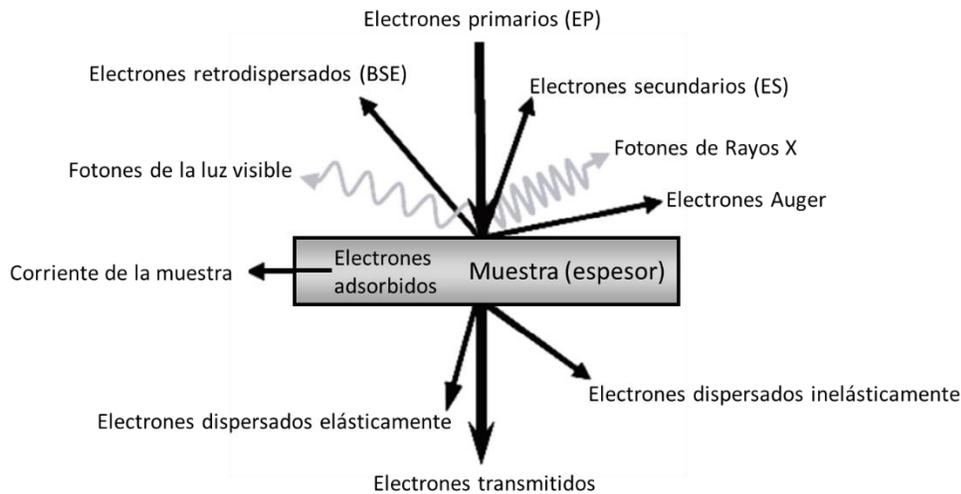


Figura 3.6.
Esquema de funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

Las microestructuras de las muestras desarrolladas fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) FEI, Quanta 200, de alta resolución (de 20 a 50 Å). El mismo se encuentra en el LIMF (Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física) en la Facultad de Ingeniería en la Universidad Nacional de La Plata. El microscopio trabaja con alto vacío, aproximadamente 10^{-6} torr. Debido a que las muestras a analizar son no conductoras, se necesita una cubierta conductora metálica, que puede ser oro o carbono, para evitar carga eléctrica y daño por radiación, y lograr su observación. Para nuestro análisis cubrimos a las muestras con carbono, para poder lograr mediciones del espectro EDS de mejor calidad.

Preparación de las muestras para microscopía

La preparación de las muestras es muy importante para poder lograr una imagen bien definida. En primer lugar, se introducen las muestras en resina con endurecedor dentro de un molde circular más grande que el diámetro de las muestras, y se las deja endurecer durante 24 horas. Luego, las muestras introducidas en resina endurecida son pulidas en una pulidora, primero con carburo de silicio para eliminar la capa de resina que queda sobre la superficie del material, y luego con pasta diamantada, en orden, 15 μm , 9 μm y 3 μm . El pulido debe durar un mínimo de 10 minutos con cada pasta, y entre medio se llevan las piezas a ultrasonido para eliminar los restos de pasta que quedan en la superficie del material. A continuación, debe sustraerse la muestra del molde de resina, y se realiza el etching o revelado térmico: se llevan las muestras a horno de alta temperatura, y se calientan durante 30 minutos a una temperatura 50 °C inferior a la temperatura de sinterización. De esta manera, se logra que la muestra pulida logre un relieve producto de los granos y los bordes de grano, para que pueda observarse nítidamente en el microscopio. Por último, se realiza el metalizado sobre la superficie de la muestra, como se explicó anteriormente.

Medición de tamaño de grano

La medición del tamaño promedio de los granos en la superficie de la muestra se realizó con el método de intercepción lineal mediante el software ImageJ, a partir de imágenes SEM. Se tomaron un mínimo de 150 medidas por muestra para realizar una curva de distribución típica para cada muestra, obteniendo la media aritmética y la desviación estándar de cada población muestral. Luego se realizó la curva de distribución característica ajustando los valores de media y desviación con el método de minimización de mínimos cuadrados, a partir de la aplicación Solver del Excel. Se realizó el gráfico de coordenadas, con el tamaño de grano en el eje x y porcentaje de granos en el eje y.

Espectroscopía dispersiva de energía (Energy Dispersive Spectrometry EDS)

La espectroscopía EDS se realiza a partir de un detector que toma los fotones de Rayos X dispersados del haz de electrones incidentes (figura 3.6). El método EDS detecta todos los fotones del espectro simultáneamente. Este método tiene la utilidad de hacer un mapeo rápido de la superficie a analizar y detectar los elementos presentes en la muestra, marcando con diferente intensidad del color la concentración del elemento presente (áreas con mayor intensidad del color, mayor presencia del elemento).

3.3. Métodos de medición de propiedades mecánicas

3.3.1. Dureza Vickers (H_v)

La dureza de un material se define como la resistencia de dicho material a ser penetrados, a la abrasión, rayaduras, cortes, y deformaciones permanentes, entre otros. Es una propiedad importante de los cerámicos, y uno de los métodos más utilizado para medir esta propiedad es a través del ensayo de indentación (figura 3.7). En este ensayo, se genera una marca en el material a través de una punta de diamante con una carga previamente definida (F) durante un tiempo determinado, de manera que al retirar la carga quede una impronta marcada, cuyas dimensiones dependerán de la dureza del material y de la carga implementada. Con los valores de las dimensiones de la impronta (d_1 y d_2) se puede calcular finalmente el valor de dureza. Existen diferentes tipos de puntas (formas), dependiendo de los materiales a ensayar, por los cuales los ensayos de dureza adquieren distintos nombres. En el caso de los cerámicos, uno de los ensayos más utilizados es el de Vickers. En él se utiliza un indentador de forma piramidal cuadrada con un ángulo $\alpha = 136^\circ$.

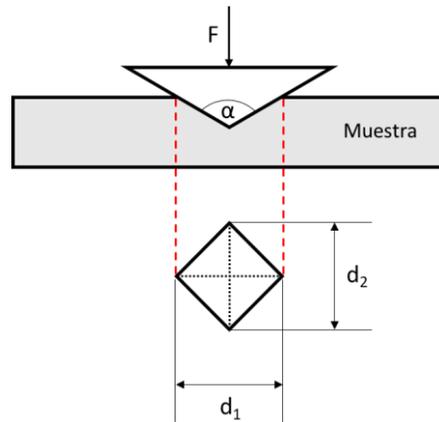


Figura 3.7. Esquema de funcionamiento del método de dureza Vickers.

La dureza Vickers (H_V) se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$H_V = 0,102 \frac{2F \operatorname{sen} \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = 0,1891 \frac{F}{d^2} \quad (3.11)$$

donde $d = \frac{d_1+d_2}{2}$ es el promedio de las diagonales de la impronta.

La dureza de los materiales estudiados se determinó utilizando un durómetro Buehler, Identamet 1100 Serie Test macro Vickers modelo 1950-1126, según norma ASTM C-1327. La dureza se midió sobre las piezas sinterizadas a distintas temperaturas, las cuales se incluyeron en resina y tuvieron sus superficies perfectamente pulidas, utilizando pasta de diamante hasta 3 μm , de la misma manera que se realizó para la microscopía. Se realizaron 10 mediciones por cada muestra aplicando una carga de 10 Kgf durante 15 segundos y se tomó el promedio de dichos valores.

3.3.2. Módulo de Young (E)

El módulo de elasticidad de un material define la mayor o menor capacidad de un material de deformarse bajo tensiones, es decir, su resistencia a la deformación elástica, de tal modo que cuanto mayor es el módulo más rígido es el material. El módulo de elasticidad o módulo de Young (E) se determinó mediante la técnica de excitación por impulso según lineamientos de la norma ASTM C1198, utilizando el equipo GrindoSonic Modelo MK5 "Industrial". Este es un ensayo no destructivo que se basa en la relación que existe entre la frecuencia de vibración de cada material y sus propiedades elásticas, además de su geometría y densidad. El material se excita con un golpe, y la recuperación de su equilibrio la hará en forma de una senoide amortiguado alrededor de la posición de equilibrio, de la cual se puede calcular fácilmente el período y la frecuencia fundamental.

El esquema del sistema de medida para la evaluación de E se muestra en la figura 3.8, donde la barra se apoya sobre soportes perpendiculares a una distancia de 0,224 de la longitud de la misma

(coincidente con los nodos del modo normal de vibración). Al hacer excitado por un golpe, la frecuencia de vibración se toma con un sensor ubicado cerca de la pieza, sobre el eje axial.

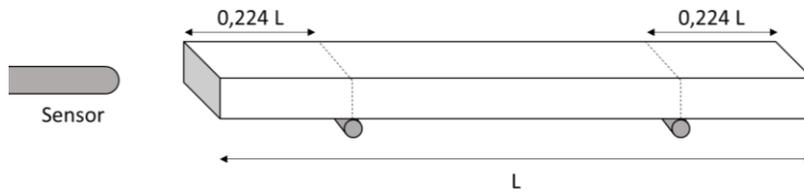


Figura 3.8. Medición de la frecuencia de excitación en las muestras.

El módulo dinámico de Young se obtiene de la siguiente ecuación:

$$E = 0,9465 \left(\frac{mf_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (3.12)$$

donde E es el módulo de Young (Pa), m es la masa (g), b es el espesor (mm), L la longitud (mm) y t el espesor (mm) de la barra, f_f es la frecuencia fundamental de la barra medida por el sensor (Hz) y T_1 es un factor de corrección dado por:

$$T_1 = 1 + 6,858(1 + 0,0752\mu + 0,8109\mu^2) \left(\frac{t}{L} \right)^2 - 0,868 \left(\frac{t}{L} \right)^4 - \left[\frac{8,340(1+0,2023\mu+2,173\mu^2)\left(\frac{t}{L}\right)^4}{1+6,338(1+0,1408\mu+1,536\mu^2)\left(\frac{t}{L}\right)^2} \right] \quad (3.13)$$

donde μ es el módulo de Poisson, y $\mu = 0,3$ para cerámicos. Si se cumple que $L/t \geq 20$, entonces T_1 se reduce a:

$$T_1 = 1 + 6,585 \left(\frac{t}{L} \right)^2 \quad (3.14)$$

La medida de módulo de Young se calculó como un promedio de 10 medidas.

3.3.3. Resistencia a la flexión en 3 puntos (σ_f)

La resistencia a la flexión se refiere a la resistencia máxima que puede soportar un material antes de su fractura en un ensayo de flexión en 3 puntos, y se calcula mediante un ensayo que determina la carga por unidad de área necesaria para producir la rotura. El ensayo se realiza según los lineamientos de la norma ASTM C1161 para materiales cerámicos, tal como se muestra en la figura 3.9.

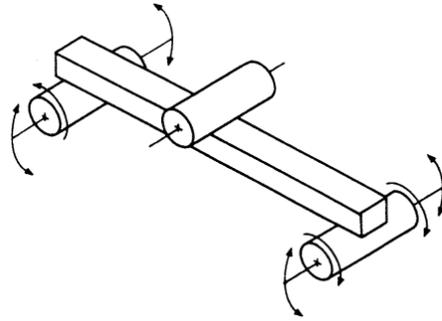


Figura 3.9. Esquema de medición de resistencia a la flexión en 3 puntos.

Las piezas que se midieron tuvieron dimensiones aproximadas de 1,5 x 2,0 mm y un mínimo de 25 mm de largo. La luz de apoyo (distancia entre los rodillos de apoyo) fue de 20 mm. La carga se aplicó con una velocidad de 1 mm/min hasta la rotura de la pieza, momento en el que se determina la carga máxima antes de la rotura, y la resistencia a la flexión (σ_f) se calculó con la siguiente ecuación:

$$\sigma_f = \frac{3Ql}{2bd^2} \quad (3.15)$$

donde Q es la carga máxima antes de la rotura (N), l es la luz de apoyo (mm), b es el ancho (mm) y d el espesor (mm) de la muestra.

Los ensayos de flexión se realizaron en un equipo de testeo universal Instron 4483, Norwood, MA, USA. El valor se calculó como un promedio de 10 mediciones por composición.

3.3.4. Tenacidad a la fractura (K_{1C})

La tenacidad a la fractura es la propiedad que presentan los materiales a resistirse a la propagación de una grieta. Esta resistencia es una propiedad específica del material y es igual a la energía crítica por unidad de área necesaria para propagar una grieta. Depende de la geometría del sistema, del tipo de carga, la longitud de la fisura, la tensión aplicada y los defectos que puedan ayudar o impedir la propagación de la grieta [7].

La tenacidad a la fractura se calculó a partir del método de la entalla, en el cual se utiliza el mismo durómetro Vickers utilizado para medir la dureza, y se observan las grietas generadas (mediana y radial) en las extremidades de la entalla, como se muestra en la figura 3.10. La tenacidad a la fractura K_{1C} se calcula con la ecuación:

$$K_{1C} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{C^{3/2}} \right) \quad (3.16)$$

donde E es el módulo de elasticidad medido (GPa), H es la dureza Vickers medida (GPa), P es la carga de indentación (N) y C es la medida de la grieta (m). El valor de K_{1C} se expresa en forma de $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

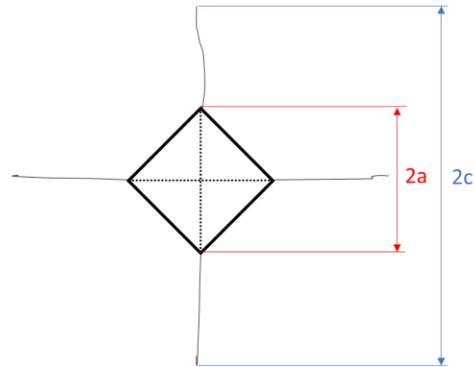


Figura 3.10. Esquema de la grieta generada con la indentación.

3.3.4.1. Formas alternativas para determinar el valor de K_{IC} en materiales cerámicos.

Algunos materiales cerámicos tienen la particularidad de no presentar entalla cuando es sometido a una indentación con parámetros de ensayo particulares. Para determinar la tenacidad a la fractura de estos materiales pueden utilizarse otros métodos de medición de K_{IC} .

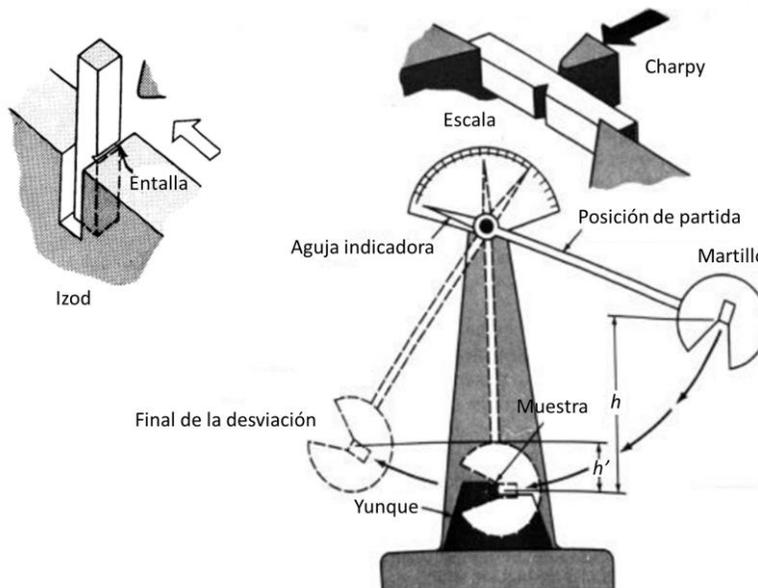


Figura 3.11. Esquema del ensayo de impacto. En el sector superior izquierdo se muestra una probeta con entalla Izod y en el superior derecho una probeta con entalla Charpy.

Uno de los métodos más utilizados es el ensayo de impacto. Este método estudia a la fractura en condiciones extremas: deformación a temperaturas relativamente bajas, a altas velocidades de deformación y en condiciones de tensión triaxial (debido a la presencia de la entalla). En la figura 3.11 se muestra un esquema de una máquina de ensayo de impacto. Primero, a la probeta se le genera una entalla en Izod o Charpy (como muestra la imagen) y se la sitúa en la parte inferior de la máquina, donde se deja caer un martillo desde una altura h conocida. Al dejarlo caer, el martillo golpea a la probeta fracturándola. Conociendo la masa del martillo, la altura inicial h y la altura final h' que alcanza el martillo al terminar el péndulo, puede calcularse la energía absorbida por la fractura.

Otro método que puede utilizarse para calcular la tenacidad a la fractura de los materiales es el de fractura cuasi-estática [9]. El mismo se realiza utilizando un equipo de testeo universal aplicando una velocidad constante de carga. La tenacidad a la fractura K_{IC} cuasi-estática se obtiene con la carga máxima aplicada antes de la rotura (P_{max}), con la siguiente ecuación:

$$K_{IC} = Y_I \left(\frac{S}{R} \right) \frac{P_{max} \sqrt{\pi a}}{2RB} \quad (3.17)$$

donde $2S$ es el largo de apoyo de la probeta, R es el diámetro de la probeta, a es la longitud de la grieta (conocida), B es el espesor de la muestra y $Y_I \left(\frac{S}{R} \right)$ es el factor de geometría. La probeta con su respectiva grieta y sus dimensiones se esquematizan en la figura 3.12.

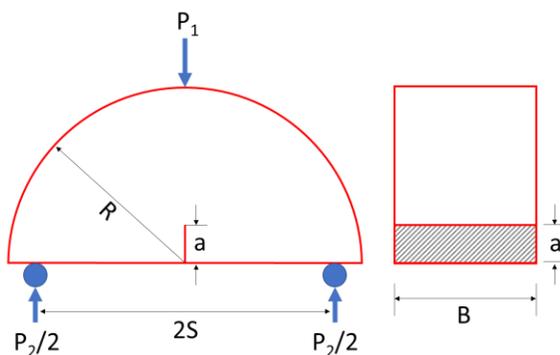


Figura 3.12. Esquematación de la probeta de ensayo del método cuasi-estático.

3.4. Métodos de medición de propiedades biológicas

Los ensayos de propiedades biológicas fueron realizados en el Departamento de Morfología, Estomatología y Fisiología de la Facultad de Odontología de Ribeirão Preto, Universidad de São Paulo (FORP-USP-Brasil), por el equipo liderado por Paulo Tambasco de Oliveira. A continuación, se explicarán los ensayos que se realizaron sobre las muestras [10]:

Cultivo celular

Se cultivaron células osteoblásticas (UMR-106, CRL-1661, American Type Cell Collection - ATCC) en un medio de crecimiento formado por: α -MEM (medio esencial alfa-mínimo, Dulbecco's Modified Eagle Medium, Invitrogen-Life Technologies, NY, USA), suero fetal bovino al 10% (Gibco, NY, USA) y penicilina-estreptomomicina al 1% (10,000 U/mL, Gibco). Los cultivos se cosecharon con 1 mM ácido etilendiamino tetra acético (EDTA) (Gibco) y 0,25 % tripsina (Gibco) después de la subconfluencia. Luego, las células subcultivadas se sembraron en placas de cultivo de 24 pocillos a una densidad celular de 2×10^4 células en los discos y cultivadas en un medio osteogénico (OM), constituido por GM con 50 μ g/mL de ácido ascórbico y 7 mM de β -glicerofosfato (Sigma - Aldrich, MO, USA), por períodos de hasta 7 días. Los cultivos se mantuvieron en una atmósfera humedecida conteniendo 5 % CO_2 y 95% de aire a 37 °C.

Morfología celular

En el día 3 se examinó la morfología celular mediante fluorescencia directa para detectar núcleos celulares y el citoesqueleto de actina. Las células se fijaron a temperatura ambiente usando 4 % de paraformaldeído en un buffer de fosfato de sodio 0,1 M (pH 7,2), y permeabilizado con 0.5% Triton X-100 en PB por 10 minutos. Luego, las células fueron procesadas para marcado de fluorescencia usando Alexa Fluor 594 (fluorescencia roja) conjugada con faloidina (1:200, Molecular Probes, OR, USA), para identificar el citoesqueleto de actina; y 300 nM 4,6-diamidino-2-fenilindol, diclorhidrato (DAPI, Molecular Probes) para marcar los núcleos celulares. Las muestras se observaron bajo epifluorescencia usando un microscopio Zeiss AxioImager M2 (Carl Zeiss, Germany) equipado con una cámara digital Axio Cam MRm (Carl Zeiss). Para el procesamiento de imágenes digitales se utilizó el software Adobe Photoshop CS5.1 (Adobe Systems, CA, USA).

Ensayo de viabilidad celular

En el día 3 se evaluó la viabilidad celular mediante el análisis con 3-[4,5-dimetiltiazol-2-yl]-2,5-bromuro de difenil tetrazolio (MTT, Sigma -Aldrich). Los cultivos fueron incubados con 10 % MTT (5 mg/mL) en medio de cultivo a 37 °C durante 4 horas. Para realizar el análisis cualitativo, se añadió 1 mL de isopropanol ácido (0,04 N HCl en isopropanol) a cada pocillo, y se transfirió la solución a una placa de 96 pocillos (Corning Inc.). Se obtuvo la densidad óptica del lector de la placa (μ Quant, BioTek Instruments Inc., VT, USA) a 570-650 nm, y la información se expresó como absorbancia.

Mineralización de la matriz

En el día 7, los cultivos crecidos en los discos fueron fijados en 10 % formalina a temperatura ambiente por 2 horas, deshidratados y teñidos con 2% Alizarin Red S (Sigma) (pH 4,2) por 10 minutos. Las imágenes macroscópicas de los cultivos fueron obtenidas digitalmente con una cámara de alta resolución (Canon EOS Digital Rebel, 6,3 megapixels, con lentes macro EF100 f/2.8). Se utilizó un método colorimétrico para detectar el contenido de calcio; brevemente, se añadió 280 μ l de ácido acético 10 % a cada pocillo y la placa fue incubada a temperatura ambiente con agitación por 30 minutos. Esta solución fue agitada por un minuto, calentada a 85 °C por 10 minutos, transferida a hielo por 5 minutos. El fluido fue centrifugado a 13000 g por 15 minutos y 100 μ l del sobrenadante fue mezclado con 40 μ l de hidróxido de amonio 10 %. La densidad óptica fue leída a 405 nm y la información fue expresada como absorbancia.

Análisis estadístico

La normalidad y homocedasticidad de la información fueron evaluadas por el método de Shapiro-Wilk y el análisis de la media de Levene, respectivamente, usando el software Sigma Plot (Systat Software Inc., San Jose, CA). La información obtenida con el ensayo MTT y la extracción de Alizarin Red S, fueron luego analizados mediante ANOVA de un camino y reportados como media \pm desviación estándar. El nivel de significancia (p) se fijó en 0,05 para todas las comparaciones.

3.5. Métodos de medición de degradación hidrotérmica (añejamiento)

El proceso de envejecimiento de la zirconia producto de la degradación a bajas temperaturas (conocido como añejamiento) es un proceso clave en el análisis de los materiales que desarrollaremos para esta tesis, ya que la principal aplicación será en implantes dentales, y debe considerarse el ambiente húmedo al que el implante estará sometido una vez puesto dentro de la cavidad oral. Este envejecimiento produce cambios en la microestructura del material que pueden resultar en consecuencias muy graves para las propiedades mecánicas necesarias en un implante dental. Dentro de la cavidad oral, los implantes de zirconia pueden sufrir degradación a baja temperatura debido a varios factores, como temperaturas fluctuantes, cambios en el pH, actividad bacteriana y constante exposición a grandes cargas de masticación [11].

Para calcular la degradación hidrotérmica de nuestras muestras, las mismas fueron sometidas en autoclave (Stoord, EA-21, Argentina) con vapor de agua a 134 °C y 2,5 bar en ciclos de 1 hora, analizando un rango entre 0 y 20 horas. Kohorst et al. [12] publicaron que el tratamiento en autoclave a 134 °C por 1 hora tiene un impacto comparable con 3-4 años en contacto con los fluidos corporales a 37 °C. Sin embargo, al considerar los factores mencionados anteriormente que impactan al material dentro de la cavidad oral, el proceso de envejecimiento de la zirconia como implante dental puede suceder más rápido.

3.5.1. Transformación t→m

Evolución de fase monoclinica y cinética de añejamiento

Para calcular la evolución de la fase monoclinica producto de la transformación t→m sufrida por el proceso de añejamiento, las muestras fueron analizadas por DRX y cuantificadas por Rietveld en tiempos de 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15 y 20 horas en autoclave. Los porcentajes de fase monoclinica en función al tiempo de añejamiento, se graficaron en un eje de coordenadas, y se calculó el volumen máximo de fase monoclinica para cada muestra, el cual determina el nivel de saturación a partir del cual ya no habrá más transformación t→m. La relación entre el contenido de m-ZrO₂ y el tiempo de añejamiento se puede expresar con la ecuación de Mehl-Avrami-Johnson (MAJ) [13]:

$$\left(\frac{V_m - V_0}{V_{max} - V_0}\right) = 1 - \exp[-(bt)^n] \quad (3.18)$$

donde V_m es la fracción en volumen de m-ZrO₂ en el tiempo de añejamiento t , V_0 es la fracción de volumen de m-ZrO₂ antes del añejamiento, V_{max} es el nivel de saturación de m-ZrO₂, y b y n son parámetros cinéticos. Los parámetros n y b pueden obtenerse como la pendiente de la recta y la ordenada al origen, respectivamente, del gráfico $\ln \left[\ln \left(\frac{1}{(V_m - V_0) / (V_{max} - V_0)} \right) \right]$ vs $1/T$. El exponente n se relaciona con el mecanismo de añejamiento y varía entre 0,3 y 3,5 para Y-TZP. Está relacionado con la

relación entre las tasas de nucleación y crecimiento. Un valor n entre 1 y 2 plantea un proceso de nucleación y crecimiento unidimensional. Por otro lado, un valor $n < 1$ indica un mecanismo en el cual predomina la nucleación y el crecimiento avanza más lentamente [14].

Profundidad de la capa transformada

La profundidad de la capa transformada $t \rightarrow m$ se calculó de dos maneras diferentes. En primer lugar, se observó la superficie de fractura de las barras que se usaron para estudiar el efecto de añejamiento sobre las propiedades mecánicas (sección 3.5.2) mediante imágenes MEB, y se midió la profundidad de la capa transformada que se pudo observar con el programa ImageJ. La otra forma en que se midió la capa transformada es a partir de la ecuación desarrollada por Kosmač et al [15]:

$$a = \frac{\ln\left(\frac{X_{bulk} - X_{trans}}{X_{med} - X_{trans}}\right)}{2\mu} \operatorname{sen} \theta \quad (3.19)$$

donde a es la capa transformada, X_{bulk} representa la fracción de $m\text{-ZrO}_2$ en el cerámico inicial, X_{trans} es la máxima fracción de $t\text{-ZrO}_2$ que puede transformarse en $m\text{-ZrO}_2$ dentro de la zona de transformación, X_{med} es la fracción de $m\text{-ZrO}_2$ medida por DRX luego del añejamiento, θ es el ángulo de reflexión del haz incidente y μ es el coeficiente de absorción. En nuestro análisis, $\theta = 15^\circ$ para radiación $\text{Cu:K}\alpha$ y $\mu = 0,0642$ para Y-TZP.

3.5.2. Efectos del proceso de añejamiento sobre las propiedades mecánicas

Se prepararon barras de la misma manera que se prepararon para medir la resistencia a la flexión explicada anteriormente. Las mismas se sometieron a vapor de agua en autoclave a 134°C y 2,5 bar de presión en ciclos de 1 hora. Se realizó la medida de resistencia a la flexión en 3 puntos para las barras con 0, 10 y 20 horas de autoclave. Se analizó el efecto del proceso de degradación a bajas temperaturas en las propiedades mecánicas de las piezas, analizando 10 probetas de cada composición y temperatura con cada tiempo de añejamiento.

3.5.3. Efectos del proceso de añejamiento sobre las propiedades biológicas

Se prepararon muestras para ensayos biológicos de la forma descrita anteriormente. Las mismas se sometieron a vapor de agua en autoclave a 134°C y 2,5 bar de presión en ciclos de 1 hora. Se prepararon 12 muestras de cada composición y temperatura de sinterización, con tiempos de añejamiento de 0, 10 y 20 horas, y se enviaron a analizar a la Facultad de Odontología de Ribeirão Preto. Se analizó el efecto del añejamiento en la reproducción celular y en la matriz de mineralización de las piezas estudiadas.

Referencias:

- [1] L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu. *Handbook of sol-gel science and technology*. Book. Springer (2016)
- [2] R. Moreno. *Tendencias en el conformado de suspensiones cerámica*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio 39 [5] (2000) 601-608
- [3] J.A. Lewis. *Colloidal processing of ceramics*. J. Am. Ceram. Soc. 83 [10] (2004) 2341–2359
- [4] F. Barraqué. *Síntesis de materiales híbridos orgánicos/inorgánicos combinados con un nanomaterial magnético para la eliminación de contaminantes proteicos de efluentes acuosos*. Tesis Doctoral UTN-FRLP (2020).
- [5] F.M. Stábile. *Diseño y procesamiento de vitrocerámicos bioactivos. Evaluación del uso de minerales naturales en la formación*. Tesis doctoral. Facultad de Ingeniería UNLP (2017).
- [6] H.M. Rietveld. *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography. 2 (1969) 65-71.
- [7] N. Rendtorff. *Materiales cerámicos del sistema mullita zirconia zircón*. Tesis doctoral. Facultad de Cs. Exactas UNLP (2009).
- [8] Material curso de posgrado: *Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental*. Facultad de Ingeniería UNLP. Diciembre 2019.
- [9] Q.B. Zhang, J. Zhao. *Effect of loading rate on fracture toughness and failure micromechanisms in marble*. Engineering Fracture Mechanics. 102 (2013) 288-309.
- [10] F.M. Stábile, C.G. Soubelet, M.P. Albano, A.L. Rosa, L. Moreira Spinola de Castro-Raucci, P. Tambasco de Oliveira. *Effect of 64S bioglass addition on sintering kinetic, flexural strength and osteoblast cell response of Y-TZP ceramics*. Applied Ceramic Technology 16 (2) (2018) 517-530.
- [11] S. Ramesh, K.Y. Sara Lee, C.Y. Tan. *A review on the hydrothermal ageing behaviour of Y-TZP ceramics*. Ceramics International 44 [17] (2018) 20620-20634.
- [12] P. Kohorst, L. Borchers, J. Stempel, M. Stiesch, T. Hassel, F.W. Bach, C. Hübsch. *Low-temperature degradation of different zirconia ceramics for dental applications*. Acta Biomaterialia 8 (2012) 1213-1220
- [13] J. Chevalier, B. Cales, J.M. Drouin. *Low-temperature ageing of Y-TZP ceramics*. J Am Ceram Soc. 82 (1999) 2150-2154.
- [14] C.G. Soubelet, M.P. Albano. *Mechanical properties and aging behaviour of Y-TZP with 64S bioglass additions for dental restorations*. Advances in Applied Ceramics 118 (6) (2019) 329-339.
- [15] T. Kosmač, A. Kocjan. *Ageing of dental zirconia ceramics*. Journal of the European Ceramic Society 32 (2012) 2613-2622.

Capítulo 4

Caracterización de materiales y procesamiento coloidal

En este trabajo de tesis se utiliza como materiales de partida dos polvos comerciales de zirconia (nombrados anteriormente como Y-TZP y AY-TZP) y un polvo de biovidrio, denominado 64S, desarrollado a partir del método sol-gel. En este capítulo se realizará la caracterización de los materiales de partida utilizando las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), distribución de tamaño de partícula, microscopía electrónica de barrido (MEB) y potencial zeta. Se llevará a cabo una descripción de las etapas del procesamiento coloidal, analizando los métodos empleados en cada una de ellas. Se comenzará con el estudio de la reología de las suspensiones de Y-TZP y AY-TZP con y sin vidrio, a fin de establecer el efecto de la adición de 64S en el comportamiento reológico de las suspensiones. Se investigará la naturaleza del polvo de zirconia en el comportamiento reológico de las suspensiones estabilizadas con distintas composiciones. La caracterización de las suspensiones se complementará con un estudio de la viscosidad dependiente del tiempo (tixotropía). Por último, se analizará el efecto de las propiedades de dispersión de las suspensiones estabilizadas en la densidad en verde de las piezas conformadas por colada.

4.1. Caracterización de polvos

4.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)

El polvo del biovidrio 64S estabilizado a 700 °C se caracterizó por Difracción de Rayos X (DRX). Su difractograma (figura 4.1) exhibió una banda ancha y difusa en 17-25 °2θ atribuida al retículo de SiO₂ amorfa, confirmando la naturaleza amorfa del vidrio obtenido. También se detectó la presencia de una fase poco cristalina de wollastonita (CaSiO₃ JCPDS 42-0547) en 30,2 °2θ superpuesta al halo amorfo. La formación de wollastonita se produjo durante la calcinación del vidrio a 700°C, debido a la cristalización parcial del mismo [1].

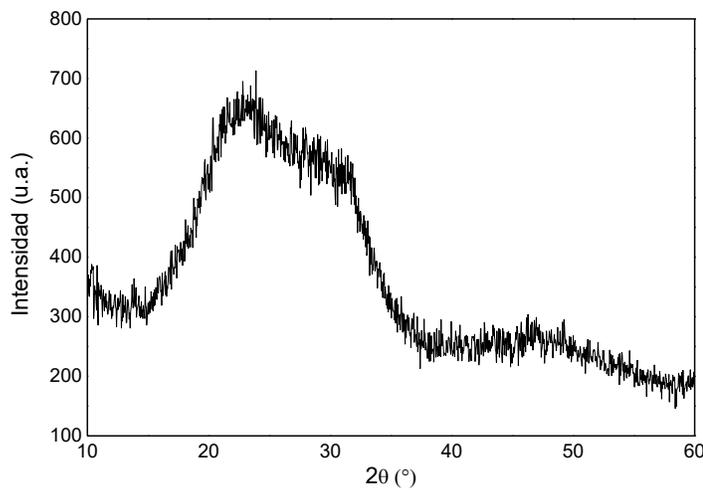


Figura 4.1. Difractograma del polvo de vidrio 64S estabilizado a 700 °C.

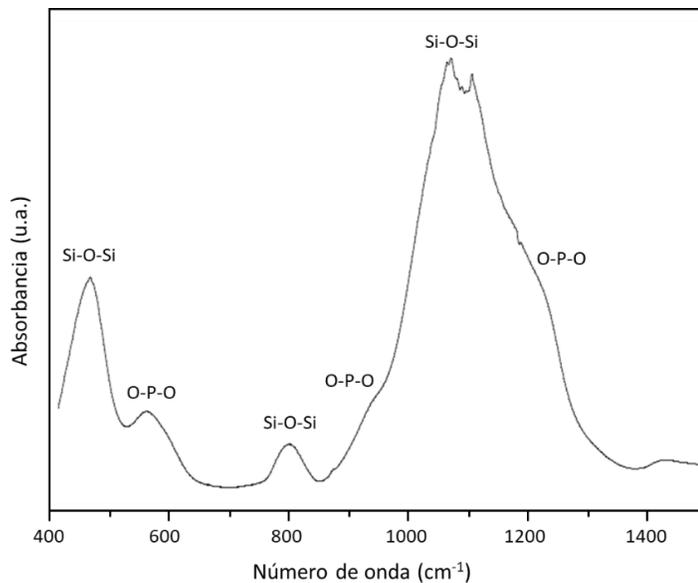


Figura 4.2. Espectro infrarrojo del vidrio 64S.

En la figura 4.2 se presenta el espectro infrarrojo (IR) del vidrio 64S. Se observó una banda vibracional fuerte de tetraedros de SiO₄ en $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ y dos bandas en $\sim 470,5 \text{ cm}^{-1}$ y 804 cm^{-1} adscritas a las vibraciones de flexión Si-O-Si. El resto de las bandas correspondió a vibraciones en los tetraedros de PO₄⁻³, las mismas comprendieron una banda en $\sim 567,7 \text{ cm}^{-1}$ atribuida a la vibración de flexión P-O y dos modos vibracionales de estiramiento de PO₄⁻³ centrados en ~ 930 y 1220 cm^{-1} . Sinkó y colaboradores [2] estudiaron el efecto de distintos precursores de fósforo en el enlace de vidrios de silicato fosfato de calcio (SiPCa). Ellos demostraron que el vidrio SiPCa producido a partir de trietilfosfato en medio ácido, tal como en la presente tesis, posee iones Ca⁺² preferentemente conectados a fósforo, en lugar de silicio, en un entorno tipo ortofosfato. Goel y colaboradores [3] explicaron que los cationes alcalinotérreos tuvieron mayor afinidad por los grupos fosfato, de esta manera los cationes modificadores de Ca⁺² se removieron del retículo de silicato induciendo la polimerización del mismo.

4.1.2. Distribución de tamaño de partícula

En la figura 4.3 se muestran las curvas de distribución de tamaño de partícula de los polvos de Y-TZP, AY-TZP y 64S. La curva del vidrio 64S fue estrecha con tamaños de partícula comprendidos entre 1 y 13 μm , y un tamaño de partícula más frecuente de 3,5 μm ($D_{10} = 1,9 \mu\text{m}$ y $D_{90} = 6,6 \mu\text{m}$). El polvo de Y-TZP presentó una distribución bimodal, con tamaños de partícula más frecuentes de 0,14 y 0,48 μm ($D_{10} = 0,1 \mu\text{m}$ y $D_{90} = 0,8 \mu\text{m}$). La distribución de AY-TZP, en cambio, exhibió una forma unimodal con el menor tamaño de partícula más frecuente de los tres polvos, 0,14 μm ($D_{10} = 0,07 \mu\text{m}$ y $D_{90} = 0,36 \mu\text{m}$). La amplitud de la distribución de cada polvo, medido como la mayor fracción en volumen de partículas de AY-TZP tuvieron tamaños cercanos a 0,14 μm (diámetro de partícula más frecuente), mientras que para Y-TZP la mayor fracción en volumen de partículas presentaron tamaños cercanos a 0,48 μm . Las imágenes MEB de los tres polvos (figura 4.4) confirmaron los tamaños de partícula medidos. En la imagen del vidrio 64S se observaron partículas de tamaño mayor al micrón, mientras que las imágenes de los dos polvos de ZrO₂ corroboraron los tamaños submicrónicos que poseen las partículas.

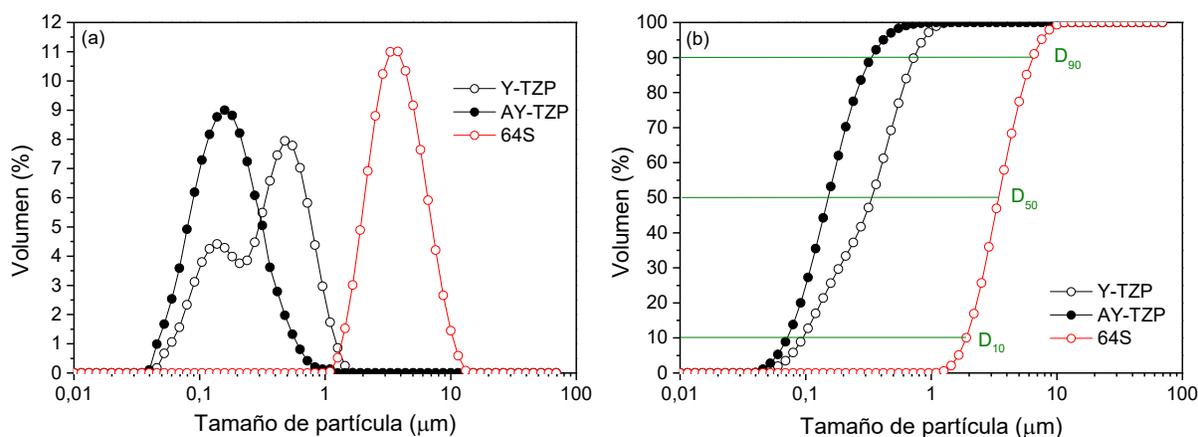


Figura 4.3. (a) Curvas de distribución de tamaño de partícula de Y-TZP, AY-TZP y 64S.

(b) Curvas acumuladas de distribución de tamaño de partícula donde se identifican los puntos D_{10} , D_{50} y D_{90} .

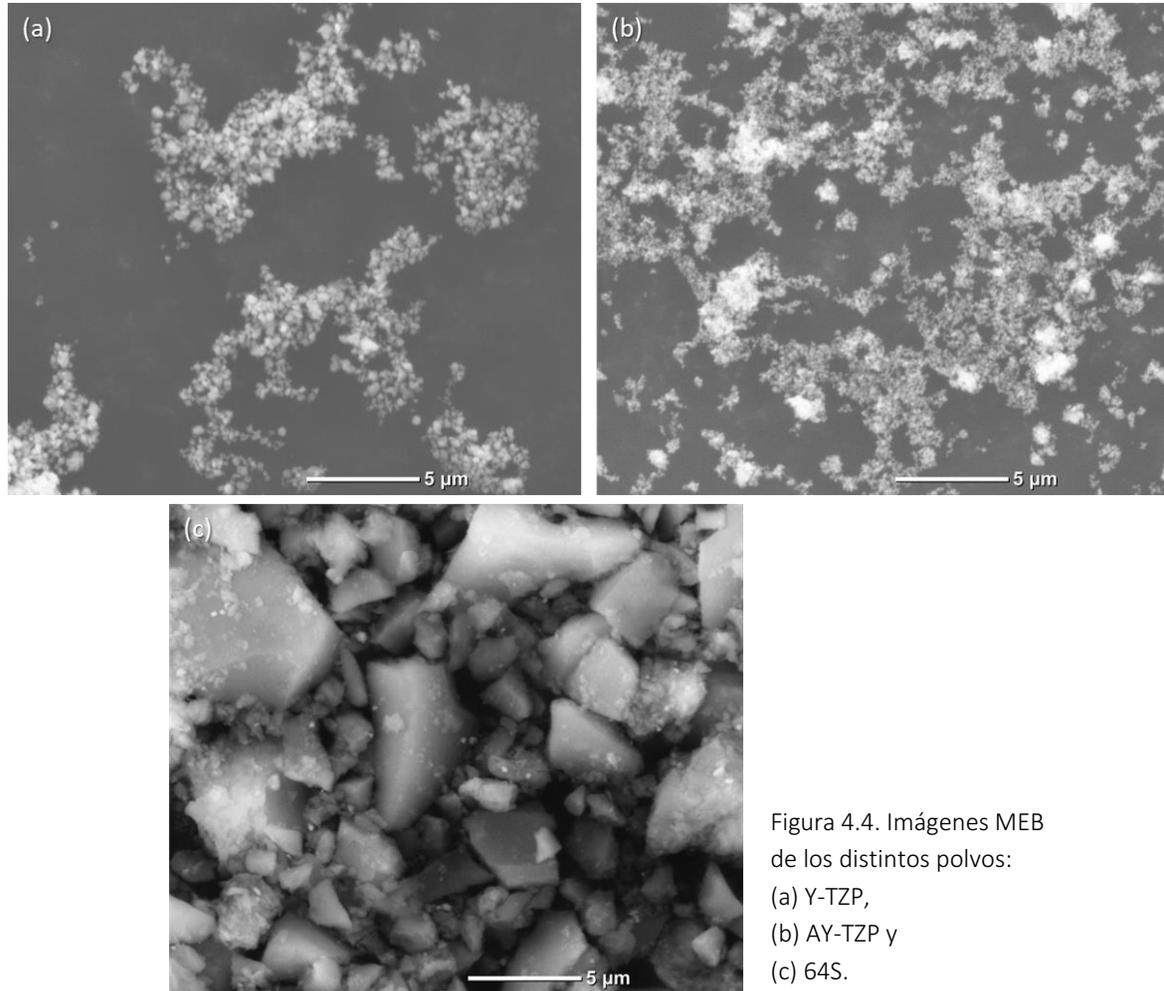
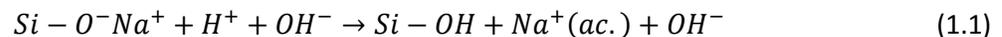


Figura 4.4. Imágenes MEB de los distintos polvos:
 (a) Y-TZP,
 (b) AY-TZP y
 (c) 64S.

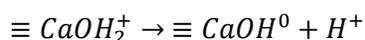
4.1.3. Potencial Zeta

En la figura 4.5 se muestran las curvas de potencial zeta vs pH de los tres polvos analizados. La carga superficial del polvo 64S fue negativa en todo el rango de pH estudiado y se observó un escaso incremento en la carga superficial negativa al aumentar el valor del pH. La inmersión del vidrio en agua produce un intercambio rápido de cationes Na^+ y/o Ca^{2+} con H^+ de la solución, creando enlaces silanol (Si-OH) sobre la superficie del vidrio y aumentando la concentración de OH^- , según la siguiente reacción:



En el caso de Ca^{2+} se produce una reacción de intercambio iónico similar. El pH de la solución se incrementa y una región rica en sílice (deficiente en cationes) se forma en la superficie del vidrio. Esta relación de intercambio es particularmente importante a $\text{pH} < 7$ y produce un incremento simultáneo de iones Ca^{2+} y PO_4^{-3} en la solución induciendo la formación de fosfato de calcio amorfo (relación Ca/P baja [4]) en la superficie del vidrio e impartiendo una carga superficial negativa baja a $\text{pH} \leq 7$. La superficie de

fosfato de calcio consiste en dos grupos superficiales de $\equiv\text{CaOH}_2^+$ y $\equiv\text{PO}^-$ [5]. A valores de pH alcalinos, los sitios $\equiv\text{CaOH}_2^+$ pierden un protón de acuerdo con la siguiente reacción



La concentración de $\equiv\text{CaOH}_2^+$ decrece con el incremento del pH y predominan los sitios $\equiv\text{CaOH}^0$ y $\equiv\text{PO}^-$, manteniéndose la carga superficial negativa en todo el rango de pH estudiado (pH 2 – 11).

El punto isoeléctrico (PIE) del polvo AY-TZP fue alrededor de pH 6,50, y aquel del polvo Y-TZP se encontró aproximadamente en pH 2,50. Los valores del PIE de los polvos de ZrO_2 indicaron que la carga superficial de AY-TZP fue negativa a $\text{pH} > 6,5$, mientras que Y-TZP exhibió carga superficial negativa en el rango entero de pH estudiado (pH 2,5-10,5). El polvo de Y-TZP presentó valores de potencial zeta negativos más altos que AY-TZP en la región de pH comprendida entre pH 7 y 10,5. Las magnitudes del potencial zeta negativo de AY-TZP y 64S a pH 9 fueron similares, -26 y -29 mV para 64S y AY-TZP, respectivamente. Sin embargo, el valor del potencial zeta negativo de Y-TZP, -42 mV a pH 9, fue muy superior al de AY-TZP y 64S.

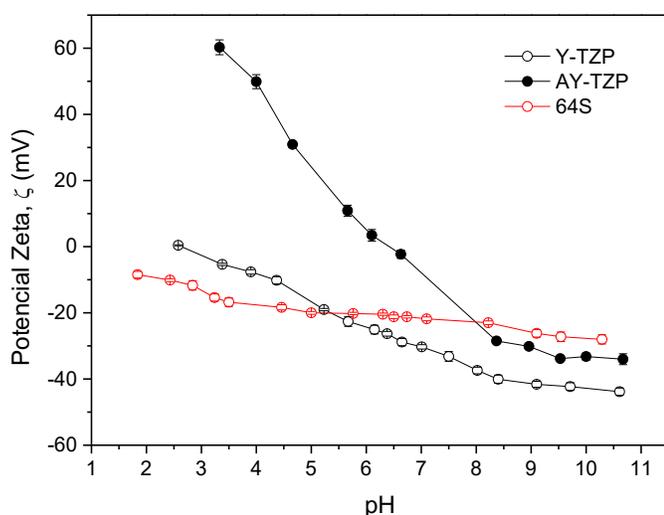


Figura 4.5. Curva de potencial zeta versus pH de los polvos de Y-TZP, AY-TZP y 64S.

4.2. Procesamiento coloidal

Se denomina procesamiento coloidal a las técnicas de conformado que utilizan suspensiones coloidales. En este trabajo de tesis se utilizará el método de conformado de colada en moldes de yeso para obtener piezas en verde densas y homogéneas. Dicho método consiste en formar piezas a partir de verter una suspensión acuosa concentrada de polvos cerámicos dentro de un molde poroso, generalmente de yeso. El molde contiene capilares finos que absorben el agua de la suspensión en contacto con el molde por succión capilar, formándose una capa consolidada y compacta de material cerámico en la intercara molde-suspensión. La suspensión se deja en el molde hasta que queda una pieza consolidada compacta de la forma deseada. Para procesar una pieza cerámica mediante el método

de colada, se requiere en primer lugar la preparación de una suspensión acuosa concentrada estable de los polvos cerámicos finos. Sin embargo, la combinación de un contenido de sólidos alto y un tamaño de partículas fino, conduce a un incremento considerable en la viscosidad de las suspensiones debido al aumento de las interacciones partícula-partícula.

Como se mencionó en el capítulo 2, los polvos cerámicos tienden a aglomerarse debido a las fuerzas interparticulares de Van der Waals. Esta tendencia puede eliminarse con la adición de dispersantes apropiados que alteren la superficie de los polvos, de modo que la fuerza de repulsión resultante sea mayor a la fuerza de atracción y las partículas se mantengan separadas en la suspensión. El uso de polímeros cargados, denominados polielectrolitos, como dispersantes es una práctica extendida en el procesamiento coloidal de óxidos cerámicos como ZrO_2 en medio acuoso. En esta tesis, se utilizará poliacrilato de amonio ($PANH_4$) para dispersar ZrO_2 en medio acuoso. En una primera etapa, se determinará para cada composición la cantidad óptima de $PANH_4$ necesaria para preparar una suspensión estable con un contenido de sólidos alto, que facilite su consolidación. Dicho estudio se realizará utilizando suspensiones 35 % v/v a pH ~ 9 conteniendo distintas concentraciones de $PANH_4$. Se obtendrán las curvas de flujo de esfuerzo de corte y viscosidad versus velocidad de deformación para las distintas composiciones y contenidos de $PANH_4$ analizados. Se analizará la ecuación que describe las curvas de flujo (la que se ajuste mejor a los datos experimentales), utilizando los distintos modelos empíricos de comportamiento de flujo descritos en el capítulo 2, y se calcularán los parámetros reológicos característicos del modelo.

4.2.1. Reología de las suspensiones

4.2.1.1. Influencia de la concentración de $PANH_4$ en las propiedades reológicas

La figura 4.6 muestra las curvas de flujo de viscosidad versus velocidad de deformación de suspensiones 35 % v/v Y-TZP, Y-TZP5, Y-TZP10 y Y-TZP20, para varias concentraciones de solución de $PANH_4$ a pH ~ 9 . Las curvas de flujo de las suspensiones 35 % v/v AY-TZP, AY-TZP5 y AY-TZP10 se presentan en la figura 4.7. La concentración de $PANH_4$ se calculó como % p/p sobre el peso de sólido seco. En todas las composiciones y concentraciones de $PANH_4$ estudiadas se observó que la viscosidad de las suspensiones decreció con el incremento de la velocidad de deformación, demostrando que las suspensiones exhibieron un comportamiento pseudoplástico.

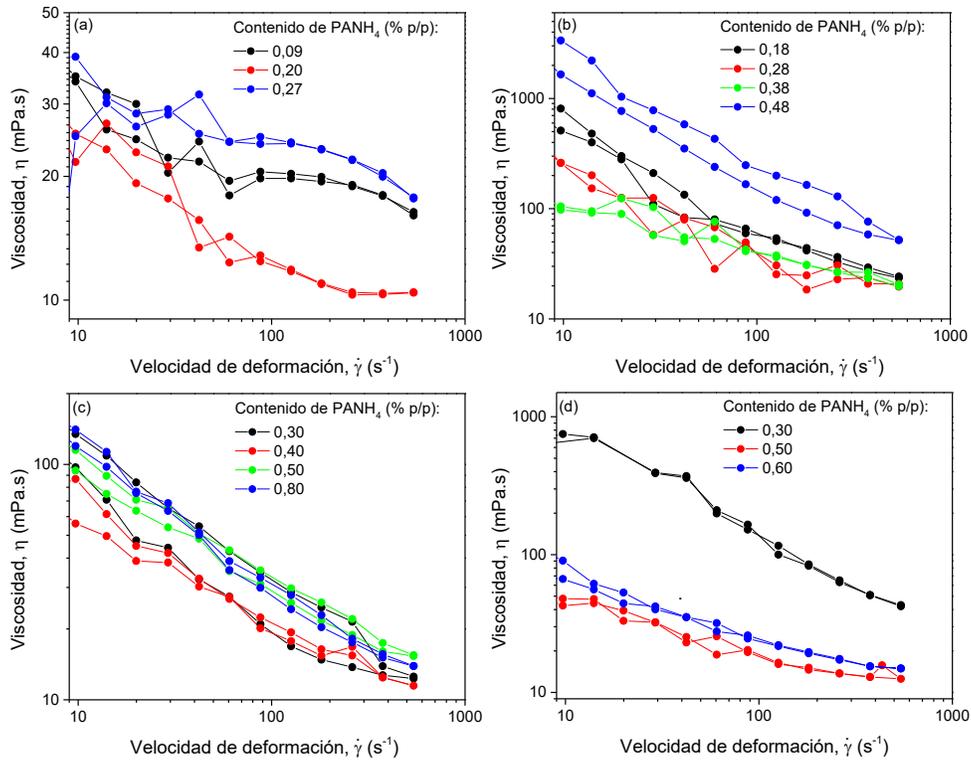


Figura 4.6. Curvas de viscosidad vs. velocidad de deformación de suspensiones 35 % v/v de: (a) Y-TZP, (b) Y-TZP5, (c) Y-TZP10 y (d) Y-TZP20 a pH ~ 9, para distintas concentraciones de solución de PANH₄.

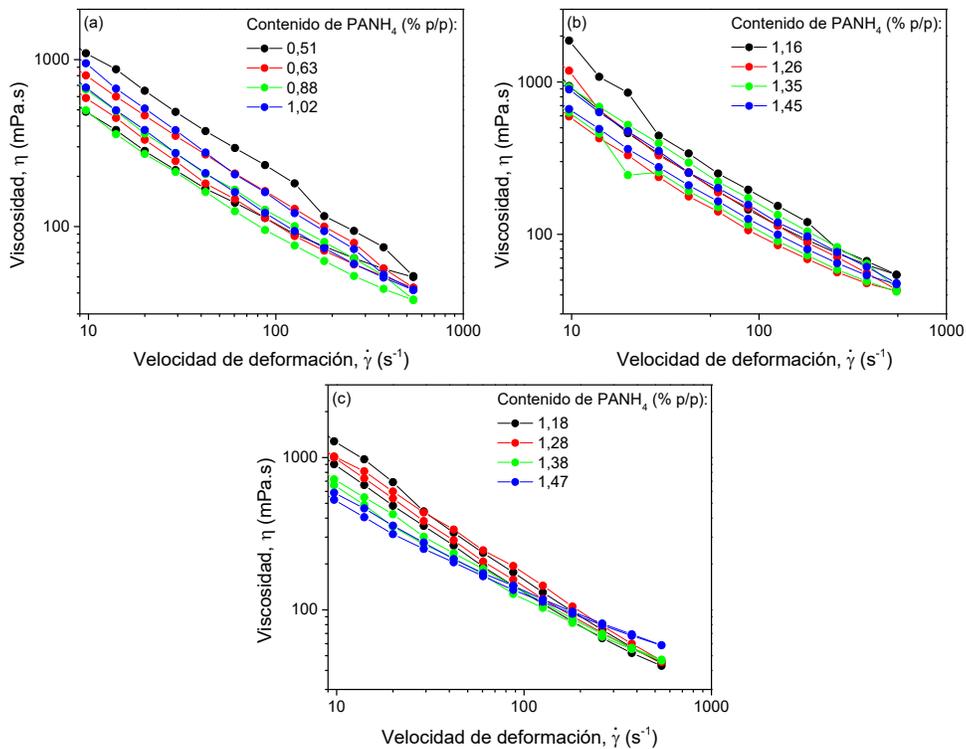


Figura 4.7. Curvas de viscosidad vs. velocidad de deformación de suspensiones 35 % v/v de: (a) AY-TZP, (b) AY-TZP5 y (c) AY-TZP10 a pH ~ 9, para distintas concentraciones de solución de PANH₄.

Las curvas de flujo de esfuerzo de corte en función de la velocidad de deformación medidas para Y-TZP y Y-TZP-64S (fig. 4.8) se ajustaron satisfactoriamente al modelo de Casson. La ecuación del modelo de Casson posee un esfuerzo de fluencia y se expresa como:

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\eta_p \dot{\gamma})^{1/2} \quad (4.1)$$

En esta ecuación τ es el esfuerzo de corte (Pa), τ_0 es el esfuerzo de fluencia (Pa), $\dot{\gamma}$ es la velocidad de deformación (s^{-1}) y η_p es la viscosidad plástica ($Pa \cdot s^{-1}$) que representa el valor límite de viscosidad para valores elevados de velocidad de deformación. La tabla 4.1 muestra el efecto de la concentración de solución de $PANH_4$ en los parámetros de ajuste del modelo de Casson, τ_0 y η_p , para las suspensiones 35 % v/v Y-TZP con distintos contenidos de 64S. Se incluyeron también en la tabla 4.1 los valores del coeficiente de correlación (R^2) que indican la bondad del ajuste. Los valores de R^2 de todas las suspensiones analizadas fueron $\geq 0,97$, indicando una buena correlación con el modelo utilizado.

Tabla 4.1. Parámetros reológicos del modelo de Casson de suspensiones 35 % v/v Y-TZP con distintos contenidos de 64S a pH ~ 9 .

Composición	Contenido de dispersante (%p/p)	Parámetros del modelo		
		τ_0 (Pa)	η_p ($Pa \cdot s^{-1}$)	R
Y-TZP	0,09	0,0278	0,0158	0,99
	0,20	0,0290	0,0088	0,99
	0,27	0,0766	0,0157	0,99
Y-TZP5	0,19	1,6880	0,0063	0,97
	0,28	0,6880	0,0083	0,92
	0,38	0,1730	0,0081	0,98
	0,48	0,8470	0,0071	0,91
Y-TZP10	0,30	0,4620	0,0075	0,94
	0,40	0,3070	0,0110	0,97
	0,50	0,1900	0,0089	0,98
	0,80	0,4950	0,0080	0,97
Y-TZP20	0,30	2,4510	0,0231	0,94
	0,50	0,0923	0,0105	0,99
	0,60	0,1548	0,0120	0,98

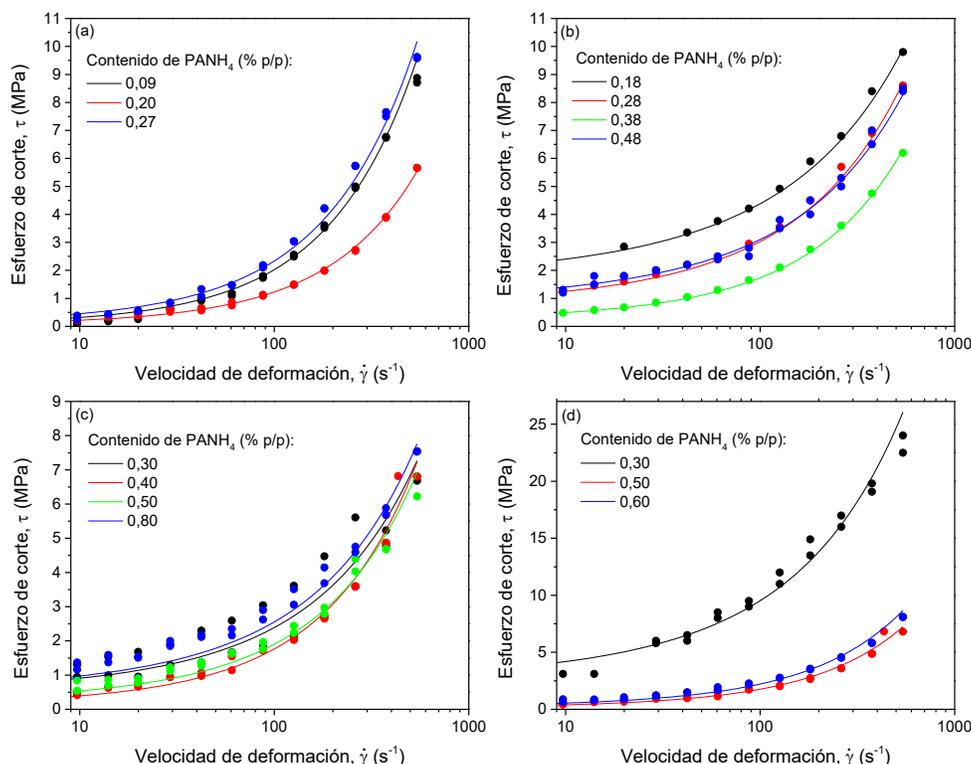


Figura 4.8. Curvas de esfuerzo de corte vs. velocidad de deformación de suspensiones 35 % v/v de: (a) Y-TZP, (b) Y-TZP5, (c) Y-TZP10 y (d) Y-TZP20 a pH ~ 9, para distintas concentraciones de solución de PANH₄. Los puntos representan los valores experimentales obtenidos y las curvas lineales representan las modelizaciones realizadas con la ecuación de Casson sobre los puntos de la curva ascendente.

Las curvas de flujo de esfuerzo de corte versus velocidad de deformación de las suspensiones 35 % v/v AY-TZP, AY-TZP5 y AY-TZP10 (fig. 4.9) se ajustaron adecuadamente al modelo de Ostwald-de Waele, conocido como el modelo de ley de potencia, cuya ecuación tiene la forma:

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (4.2)$$

El significado de τ y $\dot{\gamma}$ se mencionó anteriormente, k (Pa.s⁻¹) es el índice de consistencia y n (adimensional) es el índice de comportamiento de flujo. La constante k es proporcional a la viscosidad y la constante n , cuyo valor es < 1 para un comportamiento de flujo pseudoplástico, indica el grado de pseudoplasticidad de la suspensión. En la tabla 4.2 se presentan los valores de los parámetros k y n del modelo de ley de potencia, para las suspensiones de AY-TZP y AY-TZP-64S a pH ~ 9 con varias concentraciones de solución de PANH₄. Los valores de R² de todas las suspensiones analizadas se encontraron en el rango 0,98-1, demostrando la excelente correlación con el modelo de ley de potencia.

Tabla 4.2. Parámetros reológicos del modelo de Ostwald-de Waele de suspensiones 35 % v/v Y-TZP con distintos contenidos de 64S a pH ~ 9.

Composición	Contenido de dispersante (%p/p)	Parámetros del modelo		
		k (Pa.s ⁻¹)	n	R ²
AY-TZP	0,51	6,05144	0,25714	0,9967
	0,63	4,15260	0,27785	0,99513
	0,88	3,08539	0,29853	0,99296
	1,02	5,23850	0,22600	0,99229
AY-TZP5	1,16	4,97673	0,27903	0,99602
	1,26	3,18595	0,31558	0,99768
	1,35	4,24816	0,28962	0,99667
	1,45	3,55088	0,31205	0,9900
AY-TZP10	1,18	5,188	0,24	0,9927
	1,28	6,404	0,2129	0,9943
	1,38	3,482	0,3021	0,9891
	1,47	1,361	0,4975	0,9985

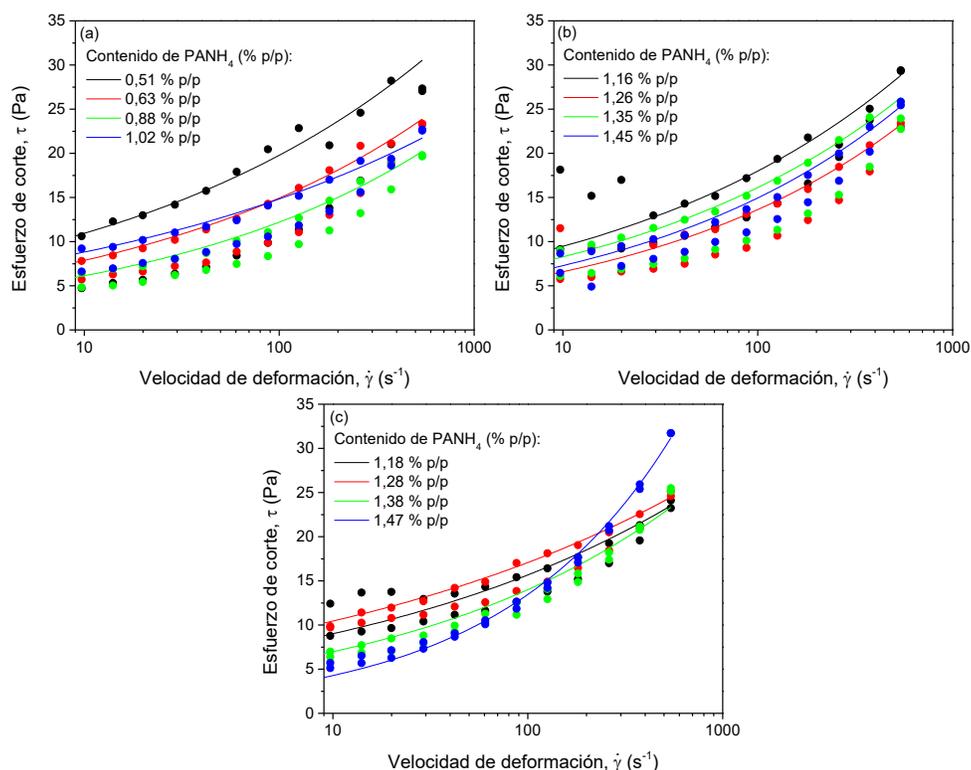


Figura 4.9. Curvas de flujo de esfuerzo de corte vs. velocidad de deformación de suspensiones 35 % v/v de: (a) AY-TZP, (b) AY-TZP5 y (c) AY-TZP10 a pH ~ 9, para distintas concentraciones de solución de PANH₄. Los puntos representan los valores experimentales obtenidos y las curvas lineales representan las modelizaciones realizadas con la ecuación de Ostwald-de Waele sobre los puntos de la curva ascendente.

Los valores de τ_0 y η_p de las suspensiones de Y-TZP se incrementaron para una concentración de PANH₄ superior a 0,2 (tabla 4.1), indicando que se obtuvieron suspensiones débilmente floculadas. En el estado débilmente floculado, las partículas se agregan formando grupos aislados (flóculos) en suspensión, en fracciones en volumen inferiores al punto de gelificación. Las suspensiones de Y-TZP se estabilizaron con la adición de 0,2 % p/p PANH₄, alcanzando un estado disperso en el cual las partículas dentro de la suspensión se repelen entre si cuando están próximas. El mismo comportamiento se observó en las suspensiones de AY-TZP con 0,51 % p/p PANH₄, las cuales exhibieron valores altos de viscosidad y en consecuencia del parámetro k del modelo de ley de potencia (tabla 4.2). Los valores mínimos de viscosidad y de k en las suspensiones de AY-TZP se obtuvieron con la adición de una concentración de PANH₄ de 0,88 % p/p. Se midió un valor máximo del parámetro n en las suspensiones de AY-TZP y AY-TZP-64S en sus estados de dispersión óptimos. El aumento de n se atribuyó a la reducción del grado de pseudoplasticidad de las suspensiones.

Como se describió en el capítulo 2, el polielectrolito PANH₄ se adsorbe en la interfase sólido-líquido e imparte fuerzas repulsivas entre las partículas por mecanismos electrostáticos y estéricos. La combinación de las fuerzas electrostáticas y estéricas, proporcionada por el polielectrolito adsorbido, se denomina estabilización electrostérica. El grado de disociación de PANH₄ se incrementa con el aumento del pH y alcanza un valor cercano a 1 a pH 9 [6,7]. Las especies aniónicas generadas (RCOO⁻) en solución se adsorben en la superficie de ZrO₂ incrementando la densidad de carga superficial neta (estabilización electrostática). Además, el polielectrolito adsorbido adquiere una conformación extendida en la interfase sólido-líquido, produciendo una interacción estérica [8].

En la tabla 4.3 se presentan los contenidos de solución de PANH₄ óptimo para estabilizar las suspensiones con las distintas composiciones estudiadas con 35 % v/v de sólidos, respectivamente.

Tabla 4.3. Contenido de solución de PANH₄ óptimo para suspensiones 35 % v/v con distintas composiciones.

Composición	Contenido de solución de PANH ₄ óptimo (% p/p)
Y-TZP	0,20
Y-TZP5	0,38
Y-TZP10	0,40
Y-TZP20	0,50
AY-TZP	0,88
AY-TZP5	1,26
AY-TZP10	1,47

Las curvas de flujo de las figuras 4.8 y 4.9 determinaron la concentración de PANH₄ óptima de las distintas suspensiones 35 % p/p a pH 9. Una vez establecida dicha concentración, se midieron las curvas de potencial zeta de todas las suspensiones 35 % v/v estabilizadas (con la concentración de PANH₄ óptimo) y se presentaron en la figura 4.10. Las curvas de potencial zeta de Y-TZP y AY-TZP con 0,2 % p/p PANH₄ y 0,8 % p/p PANH₄, respectivamente, (concentración óptima) indicaron que la adsorción del

polielectrolito desvió el pH de Y-TZP desde 2,5 a un valor < 2 y aquel de AY-TZP desde 6,5 a 3,1 (figs. 4.5 y 4.10). La adsorción del polielectrolito aniónico sobre las partículas de Y-TZP y AY-TZP incrementó sus cargas superficiales negativas para valores de pH superiores a 2 y 6,5, respectivamente. En este sentido, la adición de PANH_4 incrementó la magnitud del potencial zeta negativo del polvo de Y-TZP a pH 9 desde -41 mV para 0 % p/p PANH_4 a -62 mV para 0,2 % p/p. El mismo comportamiento se observó para AY-TZP, cuyos valores de potencial zeta negativo a pH 9 aumentaron desde -29 mV para 0 % p/p PANH_4 a -47 mV para 0,88 % p/p PANH_4 . En la figura 4.10 también se incluyen las curvas de potencial zeta versus pH de suspensiones Y-TZP-64S y AY-TZP-64S con la concentración óptima de solución de PANH_4 . Los valores del potencial zeta negativo de ambos polvos de zirconia a pH 9 decrecieron con el incremento del contenido de 64S.

La magnitud de las fuerzas interparticulares a pH 9 dependió de la cantidad de PANH_4 adsorbida sobre las partículas. En el caso de AY-TZP con 0,51 % p/p, se acepta generalmente [4,5] que la adsorción incompleta del polielectrolito decrece la repulsión electrostática entre las partículas favoreciendo su floculación. Los flóculos (partículas primarias que permanecen unidas por atracciones electrostáticas [4,5]) incrementaron la resistencia de las suspensiones al flujo e inmovilizaron algo de líquido disponible para el flujo, generando suspensiones con valores altos de viscosidad. La adición de 0,88 % p/p PANH_4 a AY-TZP produjo una suspensión estable (fig. 4.7) con fuerzas repulsivas electrostéricas dominantes debido a la máxima adsorción del polielectrolito. La viscosidad de la suspensión de AY-TZP se incrementó con el agregado de 1,02 % p/p PANH_4 debido a un exceso de polímero en solución. Como se describió en el capítulo 1 (sección 1.2.2.) el aumento de la fuerza iónica por exceso de polímero en solución decrece el potencial electrostático de las partículas, y, en consecuencia, las interacciones repulsivas entre ellas. Un comportamiento similar se observó para las suspensiones de Y-TZP luego de la adición de una concentración de $\text{PANH}_4 > 0,2$ % p/p (fig. 4.6). Los valores altos de viscosidad y de k de las suspensiones de AY-TZP5 con 1,16 % p/p PANH_4 indicaron que la suspensión se encontró en un estado altamente floculado. La adición de contenidos de PANH_4 mayores que 1,16 % p/p redujo los valores de viscosidad y de k , los cuales alcanzaron sus valores mínimos (dispersión óptima) para 1,26 % p/p PANH_4 (fig. 4.7 y tabla 4.2).

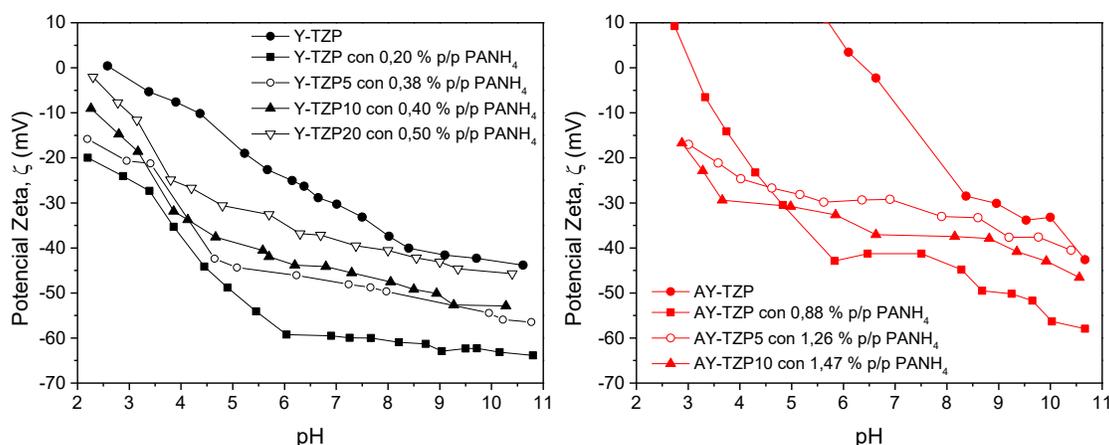


Figura 4.10. Potencia zeta versus pH de distintas suspensiones: (a) Y-TZP-64S, (b) AY-TZP-64S, con el contenido óptimo de solución de PANH_4 óptimo.

La concentración de PANH₄ necesaria para estabilizar la suspensión de AY-TZP10 (valores mínimos de viscosidad y k) fue de 1,47 % p/p; dicho valor fue mayor que el determinado para AY-TZP y AY-TZP5. Por otro lado, las suspensiones de Y-TZP5 estuvieron floculadas con valores altos de τ_0 y η_p para concentraciones de PANH₄ superiores a 0,38 % p/p (estado disperso). Igual que lo encontrado para las suspensiones de AY-TZP-64S, la cantidad de PANH₄ óptima para estabilizar las suspensiones de Y-TZP-64S se incrementó con el contenido de 64S.

La concentración de solución de PANH₄ óptima de las suspensiones 35 % v/v se modificó levemente al aumentar la concentración de sólidos hasta 43 % v/v y 40 % v/v en Y-TZP y AY-TZP, respectivamente.

Tabla 4.4. Contenido de solución de PANH₄ óptimo para suspensiones 43 % v/v Y-TZP y 40 % v/v AY-TZP con distintas composiciones.

Composición	Contenido óptimo de PANH ₄ (% p/p)
Y-TZP	0,20
Y-TZP5	0,38
Y-TZP10	0,43
Y-TZP20	0,45
AY-TZP	0,82
AY-TZP5	1,16
AY-TZP10	1,28

Las propiedades reológicas de las suspensiones acuosas concentradas suelen ser dependientes del tiempo. Se denomina tixotropía a la propiedad que exhiben suspensiones pseudoplásticas con cambios de la viscosidad dependientes del tiempo [9,10]. La viscosidad de las suspensiones decreció con el tiempo del esfuerzo aplicado debido a la ruptura progresiva de la estructura de la suspensión, para luego recuperar su viscosidad original cuando el flujo cesa (reposo). El proceso de restauración de la viscosidad en reposo se atribuye a la reconstrucción de la estructura por el movimiento Browniano de las partículas. Se denomina área de histéresis al área encerrada entre las curvas de flujo superior e inferior de esfuerzo de corte versus velocidad de deformación. El grado de tixotropía de una suspensión se relaciona con la magnitud del área de histéresis, cuando mayor es el área de histéresis más fuertes son las propiedades tixotrópicas de la suspensión. En la figura 4.11 se grafica el área de histéresis de las suspensiones 35 % v/v Y-TZP-64S y AY-TZP-64S en función de la concentración de solución de PANH₄. En las suspensiones AY-TZP-64S, el esfuerzo de corte medido y por lo tanto la viscosidad decreció con el tiempo a una velocidad de deformación constante (fig. 4.7). Las suspensiones con las distintas composiciones floculadas tuvieron un comportamiento tixotrópico marcado, mientras que las suspensiones dispersas con la concentración de solución de PANH₄ óptima tuvieron los valores mínimos del área de histéresis (fig. 4.11). Opuestamente a lo observado para AY-TZP-64S, las suspensiones 35 % v/v Y-TZP-64S con las distintas concentraciones de solución de PANH₄ no mostraron propiedades tixotrópicas (fig. 4.11).

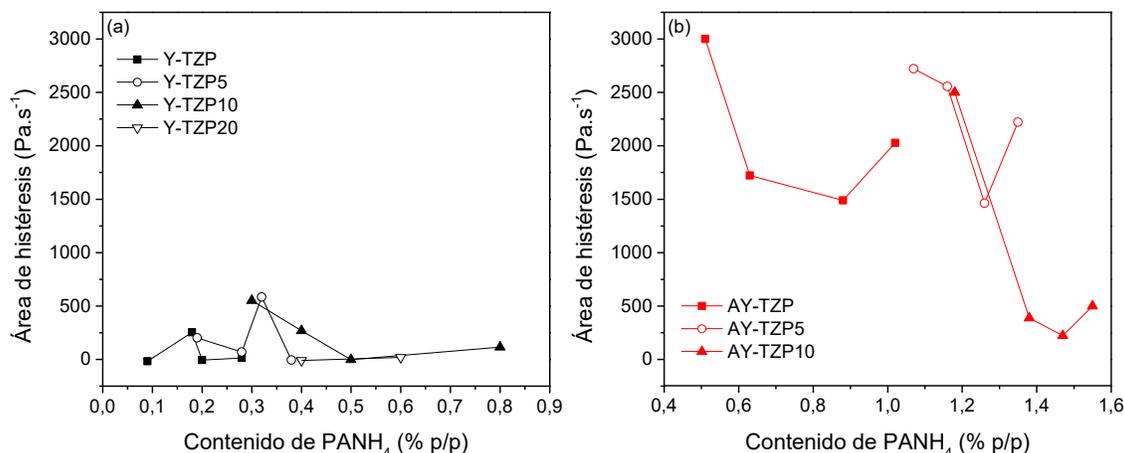


Figura 4.11. Área de histéresis versus contenido de solución de PANH₄ de suspensiones 35 % v/v: (a) Y-TZP-64S, (b) AY-TZP-64S.

4.2.1.2. Influencia de la concentración de sólidos en las propiedades reológicas

Las figuras 4.12a y 4.12b muestran la variación del pH con la concentración de sólidos durante el procesamiento coloidal de las suspensiones 35 % v/v Y-TZP-64S y AY-TZP-64S con el contenido de solución de PANH₄ óptimo, respectivamente. La adición de 1,19 g/ml de AY-TZP a la solución acuosa (fig. 4.12b) incrementó el pH desde 7,25 hasta 8,38. Se observó un incremento mayor en el pH a valores de 8,90 y 9,32 luego de la incorporación de 0,72 g/ml de AY-TZP5 y de 0,76 g/ml de AY-TZP10, respectivamente. Cuando se adicionaron mayores contenidos de sólidos que los mencionados para cada composición no se detectaron cambios significativos en los valores de pH, manteniéndose el mismo hasta completar la adición total de sólidos correspondiente a una concentración de 35 % v/v.

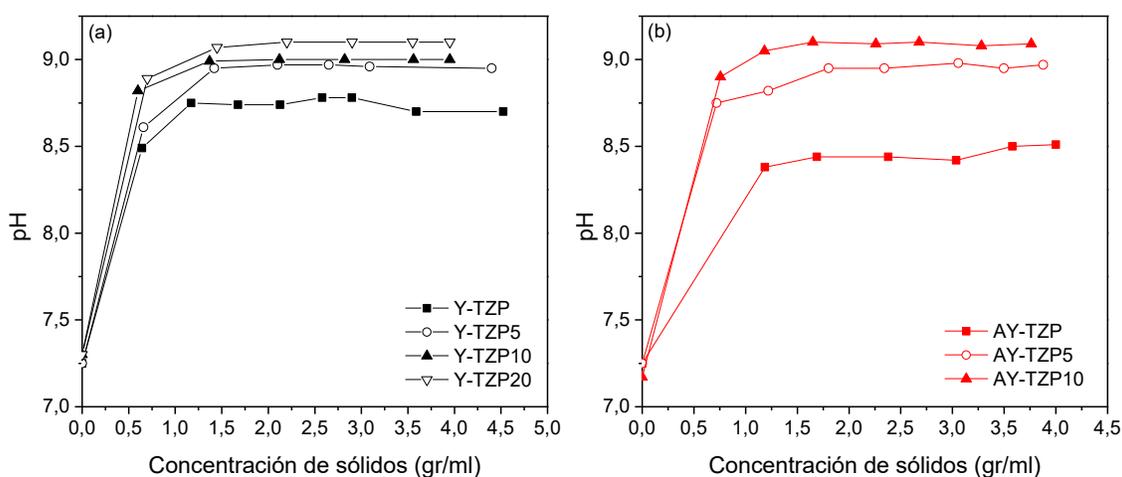


Figura 4.12. Variación de pH con la concentración de sólidos durante el procesamiento coloidal de las suspensiones 35 % v/v de (a) Y-TZP-64S y (b) AY-TZP-64S, con la concentración de solución de PANH₄ óptima.

En el caso de las suspensiones 35 % v/v Y-TZP-64S (fig. 12a), la adición de 0,5 g/ml de Y-TZP10 y Y-TZP20 incrementó el pH de la solución acuosa desde 7,3 hasta 8,8 y 8,9, respectivamente. Para una concentración de sólidos >0,5 g/ml no se observó un cambio apreciable en el pH, el cual alcanzó un valor de 9,0 y 9,1 para Y-TZP10 y Y-TZP20, respectivamente. En ambos polvos, Y-TZP-64S y AY-TZP-64S, se observó un incremento de pH más pronunciado al aumentar el contenido de vidrio 64S. Se midieron curvas de pH versus concentración de sólidos similares para las suspensiones 43 % v/v Y-TZP-64S y 40 % v/v AY-TZP-64S.

En la figura 4.13 se presentan las curvas de viscosidad en función de la velocidad de deformación para las suspensiones 35 y 43 % v/v Y-TZP-64S estabilizadas a pH 9. Las curvas correspondientes a las suspensiones 35 y 40 % v/v AY-TZP-64S se muestran en la figura 4.14. El efecto del contenido de 64S en el parámetro reológico τ_0 de las suspensiones Y-TZP-64S se grafica en la figura 4.15a, para las dos concentraciones de sólidos estudiadas. De la misma manera, se presenta en la figura 4.15b el efecto del contenido de 64S en el parámetro reológico k de las curvas de flujo superiores, para las suspensiones AY-TZP-64S con los distintos contenidos de sólidos. Se observó un incremento marcado de la viscosidad de las suspensiones con distinto contenido de 64S y de los parámetros reológicos τ_0 y k (fig. 4.15) al aumentar la concentración de sólidos (figs. 4.13 y 4.14).

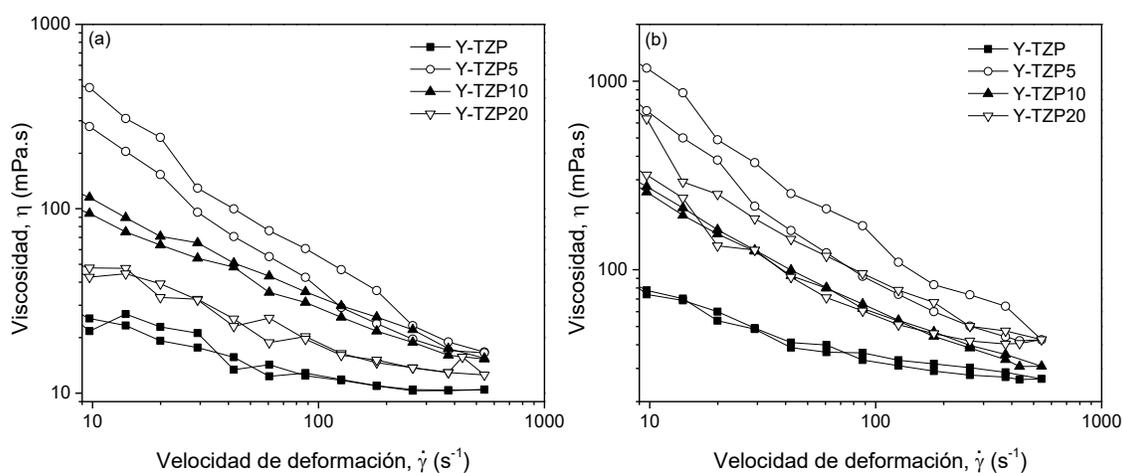


Figura 4.13. Viscosidad de las suspensiones (a) 35 % v/v y (b) 43 % v/v Y-TZP-64S estabilizadas a pH 9.

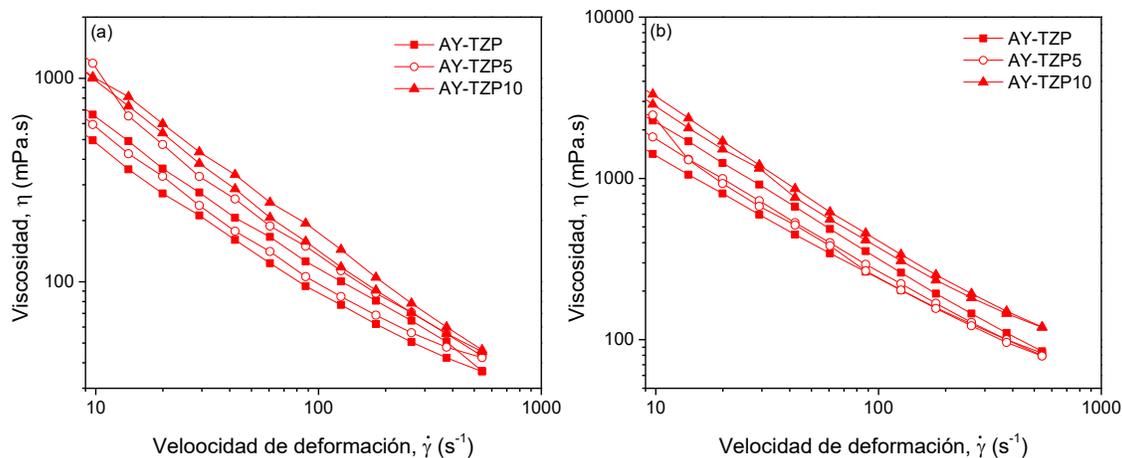


Figura 4.14. Viscosidad de las suspensiones (a) 35 % v/v y (b) 40 % v/v AY-TZP-64S estabilizadas a pH 9.

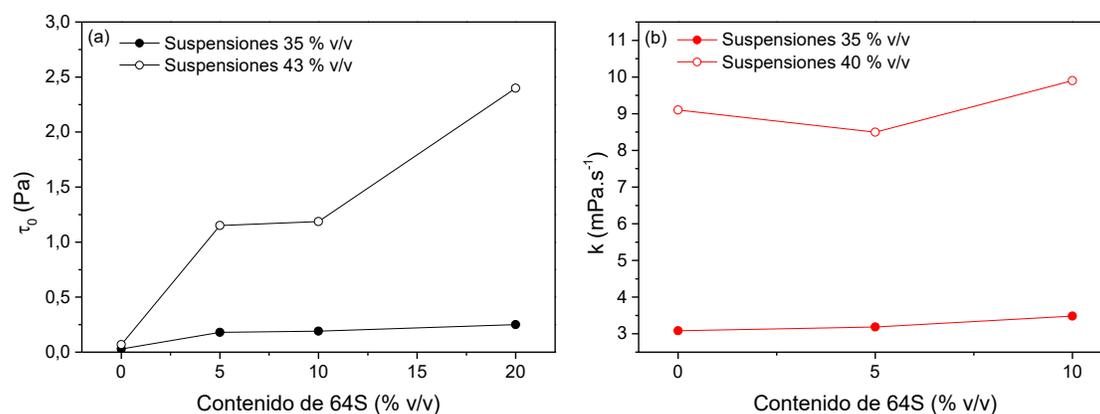


Figura 4.15. (a) Parámetro τ_0 de las suspensiones Y-TZP-64S, (b) parámetro k de las suspensiones AY-TZP-64S versus contenido de 64S.

Se obtuvieron suspensiones 35 % v/v AY-TZP-64S bien dispersas, las cuales tuvieron valores bajos de viscosidad y de k ; dichos valores fueron similares al variar el contenido de 64S de las suspensiones (figs. 4.14 y 4.15b). Es decir, la incorporación de 64S a AY-TZP no tuvo un efecto apreciable en el comportamiento reológico de las suspensiones 35 % v/v estabilizadas con PANH_4 . Se encontró un comportamiento diferente para las suspensiones 40 % v/v AY-TZP-64S; las curvas de viscosidad y de k (figs. 4.14 y 4.15b) presentaron valores mínimos para las suspensiones AY-TZP5.

Las suspensiones 35 % v/v Y-TZP-64S exhibieron un leve incremento de τ_0 al aumentar el contenido de 64S (fig. 4.15a). El incremento de la concentración de sólidos de la suspensión de 35 a 43 % v/v produjo un aumento significativo de τ_0 con el agregado de 64S (pendiente mayor de las rectas de τ_0 versus contenido de 64S). Las diferencias en los valores de τ_0 y entre las suspensiones Y-TZP-64S con contenidos crecientes de 64S fueron más pronunciadas al aumentar la concentración de sólidos (fig. 4.15a). En las suspensiones 35 % v/v el valor de τ_0 aumentó desde 0,02 para Y-TZP hasta 0,28 para Y-TZP20, mientras que en las suspensiones 43 % v/v τ_0 se incrementó desde 0,08 hasta 2,4 para las mismas composiciones.

La figura 4.16 muestra el área de histéresis en función del contenido de 64S para las suspensiones estabilizadas con distinta fracción en volumen de sólidos. El área de histéresis de las suspensiones 35 % v/v AY-TZP (4.16b) se mantuvo constante luego del agregado de 5 % v/v 64S, luego decreció con la incorporación de 10 % v/v 64S. Por el contrario, el área de histéresis de la suspensión 40 % v/v AY-TZP se redujo con la adición de 5 % v/v 64S. En general, el agregado de partículas de 64S a AY-TZP produjo suspensiones que exhiben un comportamiento tixotrópico menos pronunciado, es decir suspensiones menos propensas a efectos de viscosidad dependientes del tiempo. Las suspensiones 43 % v/v de Y-TZP-64S exhibieron un área de histéresis despreciable.

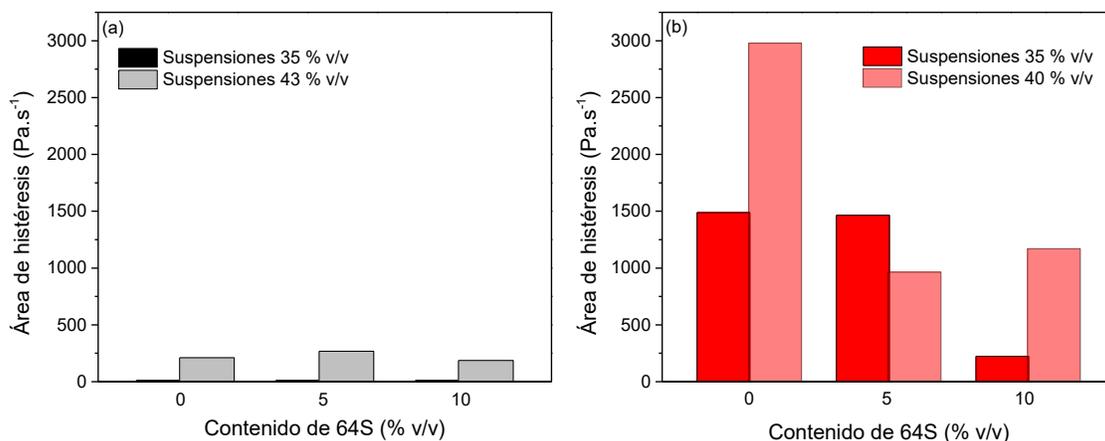


Figura 4.16. Área de histéresis en función del contenido de 64S para suspensiones (a) Y-TZP-64S y (b) AY-TZP-64S, con distinta fracción en volumen de sólidos.

4.2.2. Densidad en verde de las piezas conformadas

Como se describió en el capítulo 3, las suspensiones 43 % v/v Y-TZP-64S y 40 % v/v AY-TZP-64S estabilizadas con la concentración de solución de PANH_4 óptima se conformaron por colada en moldes de yeso. En la tabla 4.5 se presenta la densidad en verde de las piezas coladas para las muestras con distinta composición. La densidad en verde se expresó como porcentaje de la densidad teórica, la cual se calculó considerando el valor de densidad teórica de zirconia dado por el fabricante ($6,05 \text{ g/cm}^3$) y el valor de densidad medido experimentalmente del vidrio 64S ($2,70 \text{ g/cm}^3$).

Tabla 4.5. Densidad en verde de las piezas coladas para las muestras con distinta composición.

Composición	Densidad en verde (% densidad teórica)	Composición	Densidad en verde (% densidad teórica)
Y-TZP	59 ± 6	AY-TZP	58 ± 3
Y-TZP5	57 ± 5	AY-TZP5	57 ± 3
Y-TZP10	55 ± 7	AY-TZP10	53 ± 3
Y-TZP20	55 ± 5		

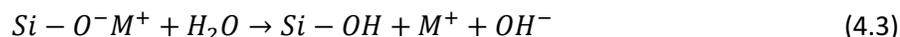
La densidad en verde de las piezas de Y-TZP y AY-TZP tuvo un valor similar de ~ 59 % y ~ 58 % de la densidad teórica, respectivamente. La incorporación de 64S a ambos polvos de zirconia decreció levemente los valores de densidad. Cabe destacar que las densidades en verde de las muestras AY-TZP-64S fueron levemente inferiores a aquellas de las muestras Y-TZP-64S con igual composición, debido a los valores más altos de viscosidad de las suspensiones AY-TZP-64S. Sin embargo, los empaquetamientos en verde de todas las muestras fueron suficientemente densos para su posterior densificación por sinterización.

4.3. Discusión

4.3.1. Influencia del contenido de 64S en la adsorción de PANH₄ y en el comportamiento reológico de las suspensiones de Y-TZP y AY-TZP

La concentración de PANH₄ óptima, aquella que produjo suspensiones 35 % v/v con los valores de viscosidad mínimos, se incrementó gradualmente con la incorporación de 64S a los polvos de ZrO₂. La concentración de PANH₄ óptima aumentó desde 0,2 % p/p para Y-TZP hasta 0,5 % p/p para Y-TZP20. En las suspensiones de AY-TZP-64S, la concentración de PANH₄ óptima para AY-TZP5 y AY-TZP10 fue 43 y 67 % mayor, respectivamente, respecto a AY-TZP.

Los resultados de pH versus concentración de sólido durante el procesamiento coloidal de las suspensiones 35 % v/v (fig. 4.12) indicaron que la adición de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S a la solución acuosa incrementó el pH de la suspensión respecto a los correspondientes polvos de zirconia. La inmersión de 64S en agua produce un intercambio rápido de cationes Ca⁺² con H⁺ de la solución, creando enlaces silanol (Si-OH) sobre la superficie del vidrio y aumentando la concentración de OH⁻, según la siguiente reacción:



donde el ión metálico (M⁺) es Ca²⁺ para el vidrio 64S. De acuerdo a la ecuación 4.3, el pH de la solución se incrementó debido a la toma de H⁺ por parte del vidrio 64S con la consecuente liberación de OH⁻ a la solución. Numerosos óxidos cerámicos que contienen cationes en su estructura cristalina poseen un comportamiento de disolución similar al vidrio 64S estudiado. Sakar y colaboradores [11] investigaron la disolución de los iones Mg⁺² y Pb⁺² presentes en el polvo de niobato de magnesio en función del pH; sus resultados demostraron que la cantidad de cationes liberados desde la superficie del polvo decreció cuando el pH de la solución se incrementó. Los resultados de esta tesis presentados en la figura 4.12 concuerdan con los publicados por Sakar, ya que la disolución del vidrio 64S presente en los polvos decreció con el incremento de la concentración de sólido debido al aumento del pH de la suspensión. Se detectó un incremento de pH más pronunciado al aumentar el contenido de 64S en los polvos. El

contenido creciente de 64S en los polvos incrementó el pH de la suspensión y produjo un aumento de la concentración de iones Ca^{2+} liberados y por lo tanto de la fuerza iónica de la suspensión.

Los resultados de las curvas de potencial zeta versus pH de los polvos de Y-TZP, AY-TZP y 64S (fig. 4.5) revelaron que los tres polvos tuvieron valores de potencial zeta entre -20 mV y -40 mV a pH 9. El comportamiento de adsorción del polielectrolito aniónico depende de la interacción electrostática entre el polielectrolito y la superficie del sólido. A pesar de la interacción no favorable entre las superficies de los polvos y el polielectrolito por tener cargas de igual signo, la adsorción ocurre por interacciones químicas y se pudo comprobar en las curvas de potencial zeta (fig. 4.10). La densidad de carga negativa similar sobre la superficie de los polvos con contenido variable de 64S a pH 9 se esperaría que no afecte el comportamiento de adsorción del polielectrolito aniónico. Sin embargo, la adsorción de polielectrolitos es muy sensible a la fuerza iónica de las suspensiones [12,13]. Gulberg-Petersen y colaboradores [8] estudiaron el efecto de la fuerza iónica en la cinética de adsorción de ácido poliacrílico (PAA) sobre zirconia. Sus resultados demostraron que el aumento de la fuerza iónica debido a la presencia de cationes en la suspensión favoreció la adsorción del polielectrolito aniónico. El efecto de cationes di y trivalentes en el comportamiento de adsorción de polielectrolitos aniónicos, y en las fuerzas interparticulares en suspensiones estabilizadas con polielectrolitos, se ha investigado extensivamente en la literatura [12-15]. Algunos autores [14,16] demostraron que los cationes divalentes pueden interactuar con los grupos funcionales carboxilato (RCOO^-) del polielectrolito (PANH_4) dando lugar a la formación de complejos químicos. Por ejemplo, en suspensiones de BaTiO_3 estabilizadas con PAA los iones Ba^{+2} liberados en la interfase sólido-líquido durante el procesamiento coloidal forman complejos químicos con PAA en la capa de poliacrilato adsorbida. La complejación incrementa la afinidad entre la superficie del polvo y el polímero y por lo tanto la adsorción del mismo [16]. Vermoehen y colaboradores [12] investigaron el comportamiento de adsorción de ácido poliacrílico sobre la superficie de un óxido en presencia de iones Ca^{+2} en la solución, demostrando que la adición de Ca^{+2} incrementó notoriamente el valor del plateau de la isoterma de adsorción. En otro trabajo realizado por Sakar y colaboradores [11], se estudió el efecto de la adición de MgCl_2 en el mecanismo de adsorción de PAA sobre los polvos de niobiato de magnesio. Sus resultados revelaron que la incorporación de Mg^{+2} a la solución incrementó 2,6 veces la adsorción de PAA, la adsorción favorecida se relacionó con la formación de complejos entre los iones Mg^{+2} y PAA. En la presente tesis, la adsorción mayor de PANH_4 sobre la superficie de los polvos de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S relativa a Y-TZP y AY-TZP, respectivamente, se atribuyó a la formación de complejos químicos entre Ca^{+2} y grupos RCOO^- del polielectrolito en la capa de polímero adsorbida.

De acuerdo con lo expuesto, el incremento de la concentración de 64S en los polvos y por lo tanto de los iones Ca^{+2} en la suspensión aumentó la adsorción de PANH_4 en las suspensiones con distinto contenido de sólidos. Los resultados presentados en las figuras 4.14 y 4.15b indicaron que el contenido variable de 64S en los polvos de AY-TZP-64S no afectó significativamente el comportamiento reológico de las suspensiones 35 % v/v estabilizadas con PANH_4 . Se observó un comportamiento distinto en las suspensiones 40 % v/v AY-TZP-64S, las cuales exhibieron valores mínimos de la viscosidad y de k para 5 % v/v 64S (figs. 4.14 y 4.15b). El incremento de la concentración de sólidos desde 35 hasta 40 % v/v aproximó a las partículas reduciendo la distancia de separación entre ellas. Las fuerzas interpartícula en

las suspensiones concentradas suelen ser muy sensibles a la fuerza iónica de la suspensión [17,18]. Para analizar el efecto de la fuerza iónica en las fuerzas que existen entre las partículas en las suspensiones estabilizadas con polielectrolitos, debemos recordar (capítulo 2) que el polielectrolito adsorbido en la interfase sólido-líquido imparte fuerzas repulsivas entre las partículas por mecanismos electrostáticos y estéricos. Bell y colaboradores [16] estudiaron el procesamiento coloidal de suspensiones de BaTiO_3 estabilizadas con PAA, demostrando la formación de complejos químicos entre Ba^{+2} y PAA en la capa de poliácido acrílico adsorbido. Las capas superficiales de PAA entrelazadas con Ba^{+2} aumentaron la resistencia a la compresión del polímero, impidiendo su colapso y manteniendo una capa estérica. Es decir, la presencia de cationes divalentes como es el caso de los iones Ca^{+2} , en esta tesis, disminuyó la compresibilidad de la capa de polielectrolito adsorbido dando lugar a cadenas de polímero extendidas en la solución. Por otro lado, la formación de complejos entre Ca^{+2} y PANH_4 o PAA en la capa adsorbida reduce la carga electrostática del polímero y afecta las fuerzas repulsivas entre las cadenas de polielectrolito. Se puede concluir que la formación de complejos entre el PANH_4 adsorbido y los cationes Ca^{+2} produce dos efectos: 1) reduce el componente electrostático de la interacción repulsiva; 2) aumenta el espesor de la capa adsorbida y en consecuencia la repulsión estérica. El estado de dispersión de una suspensión de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S estabilizada con PANH_4 dependerá de la magnitud relativa de cada contribución, electrostática y estérica.

Como se discutió previamente, se liberaron mayores cantidades de Ca^{+2} de la superficie del vidrio al aumentar el contenido de 64S en las suspensiones de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S, incrementando la adsorción de PANH_4 y en consecuencia el espesor de la capa adsorbida. Si analizamos las suspensiones AY-TZP-64S estabilizadas con PANH_4 , para AY-TZP la adsorción baja del polímero generó capas adsorbidas delgadas con una densidad de carga superficial neta alta, las cuales incrementaron la magnitud de las interacciones electrostáticas entre las partículas. Por otro lado, en las suspensiones AY-TZP10 estabilizadas la mayor liberación relativa de Ca^{+2} a la suspensión produjo capas adsorbidas gruesas que incrementaron la contribución estérica, pero disminuyeron el potencial zeta negativo del polvo con PANH_4 adsorbido. Las suspensiones 40 % v/v AY-TZP5 exhibieron una situación intermedia entre una interacción electrostática alta (para AY-TZP) y una interacción estérica alta (para AY-TZP10) y presentaron los valores mínimos de viscosidad y de k (figs. 4.14 y 4.15b).

La adsorción de PANH_4 en las suspensiones Y-TZP-64S fue significativamente inferior a la observada en las suspensiones correspondientes AY-TZP-64S, dicho comportamiento se discutirá en la próxima sección. Por lo tanto, en las suspensiones Y-TZP-64S la contribución estérica a la repulsión interparticular fue relativamente baja en comparación con la repulsión electrostática. En este contexto, la magnitud de la repulsión electrostática entre las partículas, determinada por la carga superficial negativa neta de las partículas con PANH_4 adsorbido controló las interacciones repulsivas entre ellas. Los resultados presentados en las figs. 4.13 y 4.15a mostraron que una adición mayor de 64S a Y-TZP decreció la interacción electrostática entre las partículas, dando lugar a suspensiones con valores mayores del parámetro τ_0 y de la viscosidad. Claramente en las suspensiones Y-TZP-64S, las interacciones electrostáticas repulsivas entre las partículas decrecieron con el aumento del contenido de 64S.

Los resultados del área de histéresis de suspensiones estabilizadas versus contenido de 64S (fig. 4.16) indicaron que el área de histéresis de las suspensiones 40 % v/v AY-TZP se redujo luego de la adición de vidrio. El gradiente de velocidad aplicado a las suspensiones estables (sin formación de agregados) a velocidades de deformación altas induce una orientación de la estructura de las partículas en la suspensión [19]. En esta orientación las partículas se mueven con mayor libertad que a velocidades de deformación bajas, por lo cual se logra una disminución de la viscosidad. Cuando se aplica a la suspensión velocidades de deformación suficientemente altas, se produce una estructura constituida por capas de partículas separadas por capas de líquido claras; en esta condición la viscosidad adquiere su valor mínimo. La estructura de capas inducida por el flujo desaparece gradualmente cuando la velocidad de deformación disminuye y la suspensión recupera paulatinamente su viscosidad original en reposo. El proceso de restauración de la viscosidad en reposo se atribuye a la reconstrucción de la estructura por el movimiento Browniano de las partículas. El mismo se caracteriza por un estado desordenado en el cual las partículas están en movimiento constante y las fuerzas Brownianas predominan sobre las fuerzas viscosas. Las fuerzas Brownianas adquieren importancia cuando las partículas tienen tamaños submicrónicos como es el caso de las partículas de AY-TZP.

Algunos autores [20,21] relacionaron el comportamiento tixotrópico de las suspensiones con la diferencia en las velocidades de desarreglo de las partículas bajo esfuerzo de deformación y de arreglo de las mismas cuando el esfuerzo se libera. El comportamiento tixotrópico marcado de las suspensiones 43 % v/v Y-TZP y 40 % v/v AY-TZP sugirió que la ruptura de la estructura de la suspensión a velocidades de deformación altas ocurrió a una velocidad mayor que la reconstrucción de la estructura. En las suspensiones de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S, el vidrio 64S con un tamaño de partícula superior respecto a la zirconia afectó el movimiento Browniano de las partículas de zirconia y favoreció la reconstrucción de la estructura de la suspensión cuando se libera el esfuerzo de deformación. Por lo tanto, la adición de 64S a Y-TZP y a AY-TZP produjo suspensiones menos propensas a cambios de la viscosidad dependientes del tiempo, exhibiendo una reducción del área de histéresis en las curvas de flujo. El área de histéresis de las suspensiones AY-TZP-64S disminuyó cuando la concentración de 64S fue de 10 y 5 % v/v para las suspensiones 35 y 40 % v/v, respectivamente. La reducción del área de histéresis en las suspensiones 43 % v/v Y-TZP-64S se produjo para contenidos de 64S superiores a 5 % v/v. La distancia promedio entre las partículas decreció con el aumento de la concentración de sólidos, y el movimiento Browniano de las partículas de zirconia se obstaculizó por contenidos menores de partículas de 64S.

Un incremento en la concentración de sólido obstaculiza el libre movimiento de las partículas incrementando la resistencia de la suspensión a fluir, por lo que se requieren valores de esfuerzo superiores para que la suspensión fluya bajo deformación. La ecuación de Krieger-Dougherty describe la dependencia entre la viscosidad y la fracción en volumen de sólidos:

$$\eta_{rel} = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_{max}}\right)^{-K_{\varphi_{max}}} \quad (4.4)$$

donde $\eta_{rel} = \eta / \eta_s$ es la viscosidad relativa de la suspensión, siendo η y η_s las viscosidades de la suspensión y de la fase líquida, respectivamente, y $k = 2,5$ para esferas monodispersas. A medida que se

añaden más partículas a la suspensión, llega un momento en que las suspensiones se “atascan” debido a un contacto tridimensional continuo entre las partículas a través de la suspensión, imposibilitando el flujo de la misma. Cuando se alcanza esta concentración de sólidos denominada fracción de empaquetamiento máxima (φ_{max}) la viscosidad de la suspensión tiende al infinito. φ_{max} toma valores entre 0,60 y 0,64 para sistemas de esferas monomodales (esferas de igual tamaño).

4.3.2. Influencia de la naturaleza del polvo de zirconia en la adsorción de PANH₄, y en el comportamiento reológico de las suspensiones estabilizadas con distintas composiciones.

El PANH₄ se disocia de acuerdo con la siguiente reacción:



El grado de disociación (α) del PANH₄ se incrementa con el aumento del pH; $\alpha \rightarrow 1$ a valores de pH $\geq 8,5$, generando especies aniónicas o grupos carboxilato en solución que adoptan una conformación de cola abierta o extendida debido a la repulsión entre segmentos del polielectrolito aniónico. Estas especies con carga negativa alta se adsorben sobre la superficie del sólido formando una capa extendida, desde el sólido hacia la solución, de densidad baja y espesor grande. La adsorción del polielectrolito cargado sobre la superficie de un sólido incrementa la densidad de carga superficial neta.

El comportamiento de adsorción de PANH₄ sobre la superficie de los polvos de zirconia depende de la interacción electrostática entre el polielectrolito aniónico y la superficie del sólido. Las curvas de potencial zeta versus pH (fig. 4.5) mostraron que a pH 9 ambos polvos de zirconia, Y-TZP y AY-TZP, tuvieron carga superficial negativa. Si bien el polielectrolito y la superficie del sólido tuvieron cargas similares, los resultados presentados en la figs. 4.5 y 4.10 mostraron que el PANH₄ se adsorbió efectivamente sobre la superficie de la zirconia.

Es posible correlacionar la cantidad de PANH₄ adsorbida sobre cada polvo de zirconia con la magnitud de la carga superficial negativa. En este sentido, la adsorción mayor de PANH₄ sobre AY-TZP a pH 9 se atribuyó a la menor carga superficial negativa de dicho polvo (fig. 4.5). Otro factor que influyó en la adsorción del polímero fue la superficie específica alta de AY-TZP (tabla 3.1) que aumentó su capacidad de adsorción. Por el contrario, la interacción electrostática menos favorable entre los grupos RCOO⁻ del defloculante y la superficie de Y-TZP junto con la menor superficie específica de dicho polvo, limitaron la adsorción del polielectrolito a valores bajos.

Como se explicó en la sección anterior, la adsorción del polielectrolito sobre ambos polvos de zirconia se incrementó con el aumento del contenido de 64S. Este comportamiento se atribuyó a la formación de complejos químicos en la capa de polímero adsorbida, entre los iones Ca⁺² liberados a la suspensión y los grupos RCOO⁻ del polielectrolito. El incremento de la concentración de 64S y por lo tanto de los iones Ca⁺² en la suspensión aumentó la adsorción de PANH₄ sobre ambos polvos de zirconia.

Las suspensiones 35 y 40 % v/v AY-TZP-64S estabilizadas con PANH₄ a pH 9 exhibieron valores de viscosidad notablemente superiores a los correspondientes a 35 y 43 % v/v Y-TZP-64S, en el rango completo de velocidades de deformación. La magnitud del potencial zeta negativo de los polvos de zirconia-64S con idéntica composición y PANH₄ adsorbido (fig. 4.10) fue similar y suficientemente alta como impartir estabilidad a las suspensiones. La mayor viscosidad de las suspensiones AY-TZP-64S se explicará a continuación, considerando el concepto de fracción en volumen de partículas efectiva (φ_{efec}) descrito en el capítulo 2. La fracción en volumen de sólidos calculada (φ) corresponde al contenido de sólidos de la misma, sin considerar capas hidratadas o adsorbidas alrededor de las partículas.

De acuerdo con lo expuesto previamente, en las suspensiones AY-TZP-64S estabilizadas con PANH₄ se adsorbieron capas gruesas de polímero sobre la superficie de las partículas, por lo que en dichas suspensiones se debe hacer una distinción entre el tamaño de las partículas y su tamaño efectivo. El tamaño efectivo de las partículas se refiere al tamaño de interacción entre las partículas; es decir el tamaño en el cual las partículas comienzan a sentir el efecto de las otras partículas. El tamaño efectivo o tamaño de interacción (a_{int}) está dado por la suma del tamaño propio de las partículas (tamaño duro, a_{duro}) y el tamaño de capas hidratadas y/o adsorbidas alrededor de las partículas [22], tal como se esquematiza en la fig. 4.18.

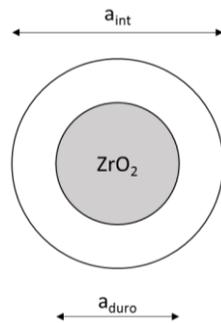


Figura 4.18. Representación esquemática del tamaño duro (a_{duro}) y del tamaño de interacción (a_{int}) de una partícula.

El tamaño efectivo de las partículas aumenta con el espesor de la capa adsorbida (δ), provocando un incremento en la fracción en volumen de sólido efectiva de la suspensión, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\varphi_{efec} = \varphi \left(1 + \rho \delta \frac{A}{a} \right)^3 \quad (4.6)$$

donde ρ es la densidad del polvo y A es el área superficial específica del polvo cerámico. Según la ecuación 4.6, φ_{efec} se incrementa al aumentar el espesor de la capa adsorbida y el área superficial específica del polvo. En general, para un contenido dado de sólidos, un aumento de φ_{efec} de la suspensión produce un empaquetamiento menos eficiente de las partículas bajo la acción de la gravedad [22], decreciendo la fracción de empaquetamiento máxima (φ_{max}). Para confirmar esta hipótesis, se midió φ_{max} para suspensiones 40 % v/v Y-TZP y AY-TZP estabilizadas con PANH₄ a pH 9, utilizando la siguiente ecuación:

$$\varphi_{max} = \frac{C}{a^{-H_1/H_T}} \quad (4.7)$$

donde C es la concentración en volumen de sólidos en la suspensión, H_1 es la altura del sedimento sólido y H_T es la altura total de la suspensión. Se encontró un volumen de sedimento sólido mayor en las suspensiones de AY-TZP respecto a las de Y-TZP. Los valores medidos de φ_{max} para las suspensiones 40 % v/v Y-TZP y AY-TZP con la cantidad óptima de PANH₄, fueron 55,8 y 48 % v/v, respectivamente. El valor de φ_{max} fue significativamente más bajo para las suspensiones de AY-TZP con el mismo contenido de sólidos, confirmando la hipótesis de un tamaño efectivo de las partículas de AY-TZP mayor al correspondiente a las partículas de Y-TZP. Dicho comportamiento se atribuyó a la presencia de capas adsorbidas de polielectrolito de espesor mayor sobre la superficie de las partículas de AY-TZP. La sustitución de Y-TZP por AY-TZP en los polvos zirconia-64S incrementó la φ_{efec} para un contenido de sólidos dado (ec. 4.6), provocando un decrecimiento de φ_{max} y un incremento abrupto en la viscosidad de la suspensión (ec. 4.4). El valor de la viscosidad es muy sensible a cambios en φ_{max} , tal como lo expresa la dependencia exponencial entre η y φ_{efec} según la ecuación 4.4.

Cabe destacar que la viscosidad mayor de las suspensiones AY-TZP-64S disminuyó levemente la densidad de las muestras coladas (tabla 4.5). Sin embargo, como se expresó en la sección 4.2.2., los empaquetamientos en verde de todas las muestras fueron suficientemente densos para su posterior densificación por sinterización.

4.4. Conclusiones Parciales

- La concentración óptima de dispersante (PANH₄), aquella que produjo suspensiones 35 % v/v con los valores de viscosidad mínimos, se incrementó gradualmente con la incorporación de 64S a los polvos de ZrO₂.
- La adición de 64S a Y-TZP y a AY-TZP incrementó la adsorción de PANH₄ en las suspensiones con distinto contenido de sólidos. Este comportamiento se atribuyó a la formación de complejos químicos en la capa de polímero adsorbida, entre los iones Ca⁺² liberados a la suspensión y los grupos RCOO⁻ del polielectrolito.
- La adsorción de PANH₄ sobre AY-TZP a pH 9 fue mayor que la correspondiente a Y-TZP. La interacción electrostática más favorable entre los grupos RCOO⁻ del dispersante y la superficie de AY-TZP junto su superficie específica incrementaron la adsorción del polielectrolito.
- La magnitud de la repulsión electrostática entre las partículas en las suspensiones Y-TZP-64S estuvo determinada por la carga superficial negativa neta de las partículas con PANH₄ adsorbido. Las interacciones electrostáticas repulsivas entre las partículas decrecieron con el

aumento del contenido de 64S, originando un aumento en la viscosidad de las suspensiones 35 y 43 % v/v.

- En las suspensiones AY-TZP-64S las interacciones electrostáticas y estéricas contribuyeron con la repulsión interparticular y por ende con la estabilización de las suspensiones.
- El contenido variable de 64S en los polvos de AY-TZP-64S no afectó la viscosidad y el comportamiento reológico de las suspensiones 35 % v/v estabilizadas con PANH₄. El comportamiento fue diferente en las suspensiones 40 % v/v AY-TZP-64S, las cuales exhibieron valores mínimos de la viscosidad y de k para 5 % v/v 64S.
- La adición de 64S a Y-TZP y a AY-TZP produjo suspensiones menos propensas a cambios de la viscosidad dependientes del tiempo (tixotropía), exhibiendo una reducción del área de histéresis de las curvas de flujo.
- Las suspensiones 35 y 40 % v/v AY-TZP-64S estabilizadas con PANH₄ a pH 9 exhibieron valores de viscosidad notablemente superiores a los correspondientes 35 y 43 % v/v Y-TZP-64S, en el rango completo de velocidades de deformación.
- Las capas gruesas de polímero adsorbidas sobre la superficie de las partículas AY-TZP-64S incrementaron el tamaño efectivo de las partículas y la fracción en volumen de sólido efectiva de la suspensión, produciendo un empaquetamiento menos eficiente de las partículas bajo la acción de la gravedad (φ_{max}).
- La sustitución de Y-TZP por AY-TZP en las suspensiones zirconia-64S redujo φ_{max} , provocando un incremento marcado en la viscosidad de las suspensiones.
- Las densidades en verde de las muestras AY-TZP-64S fueron levemente inferiores a aquellas de las muestras Y-TZP-64S con igual composición. Sin embargo, los empaquetamientos en verde de todas las muestras fueron suficientemente densos para su posterior densificación por sinterización.

Referencias:

- [1] Y.F. Goh, A.Z. Alshemary, M. Akram, M.R.A. Kadir, R. Hussain. *In vitro study of nano-sized zinc doped bioactive glass*. Mat. Chem. Phys. 137 [3] (2013) 1031-1038.
- [2] K. Sinkó, A. Meiszterics, J. Rohonczy, B. Kobzi, S. Kubuki. *Effect of phosphorous precursors on the structure of bioactive calcium phosphate silicate systems*. Mater Sci. Eng. 73 (2017) 767-777.
- [3] A. Goel, S. Kapoor, R. R. Rajagopal, M. J. Pascual, H. W. Kim, J.M. Ferreira. *Alkali-free bioactive glasses for bone tissue engineering: a preliminary investigation*. Acta Biomater. 8 (2012) 361-372.

- [4] T. Kokubo, H.M. Kim, M. Kawashita. *Novel bioactive materials with different mechanical properties*. Biomaterials 24 (2003) 2161-2175.
- [5] L.G. Rodenas, J.M. Palacios, M.C. Apella, P.J. Morando, M.A. Blesa. *Surface properties of various powdered hydroxyapatites*. J. Colloid Interface Sci. 290 (2005) 145-154.
- [6] J. Cesarano III, I.A. Aksay, A. Bleier. *Stability of aqueous α -alumina suspensions with poly (methacrylic acid) polyelectrolyte*. J. Am. Ceram. Soc. 71 [4] (1988) 250-255.
- [7] J.A. Lewis. *Colloidal processing of ceramics*. J. Am. Ceram. Soc. 83 [10] (2000) 2341-2359.
- [8] H. Guldborg-Pedersen, L. Bergström. *Stabilizing ceramic suspensions using anionic polyelectrolytes: adsorption kinetics and interparticle forces*. Acta mater. 48 [18] (2000) 4563-4570.
- [9] J. Mewis, N.J. Wagner. *Thixotropy*. Advances in Colloid and Interface Science 147-148 (2009) 214-227.
- [10] A. Benchabane, K. Bekkour. *Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions*. Colloid Polym. Sci. 286 (2008) 1173-1180.
- [11] A. Sakar-Deliormanli, E. Celik, M. Polat. *Solubility and aging of lead magnesium niobate in water*. Ceram Int., 35 (2009) 503-508.
- [12] K. Vermohlen, H. Lewandowski H, H.D. Narres, M.J. Schwuger. *Adsorption of polyelectrolytes onto oxides-the influence of ionic strength, molar mass and Ca^{2+} ions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 163 (2000) 45-53.
- [13] N. S. Bell, T. C. Monson, C. DiAntonio, Y. Wu. *Practical colloidal processing of multication ceramics*. J. Ceram. Sci. Tech. 7 (2016) 1-28.
- [14] U. Paik, S. Lee, V.A. Hackley. *Influence of barium dissolution on the electrokinetic properties of colloidal $BaTiO_3$ in an aqueous medium*. J. Am. Ceram. Soc., 86 (2003) 1662-1668.
- [15] A. Sakar-Deliormanli, E. Celik, M. Polat. *Adsorption of anionic polyelectrolyte and comb polymers onto lead magnesium niobate*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 316 (2008) 202-209.
- [16] N.S. Bell, J. Sindel, F. Aldinger, W.M. Sigmund. *Cation-induced collapse of low-molecular-weight polyacrylic acid in the dispersion of barium titanate*. J Colloid Interface Sci. 254 (2002) 296-305.
- [17] L. Bergström. *Shear thinning and shear thickening of concentrated ceramic suspensions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 133 (1998) 151-155.
- [18] E. Del Gado, J. Morris. *Preface: Physics of dense suspensions*. J. Rheology. 62 [2] (2020) 223-225.
- [19] H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters. *An introduction to rheology*. Elsevier. Third impression (1993).
- [20] J. Ma, Y. Lin, X. Chen, B. Zhao, J. Zhang. *Flow behaviour, thixotropy and dynamical viscoelasticity of sodium alginate aqueous solutions*. Food Hydrocolloids 38 (2014) 119-128.
- [21] C.H. Lee, V. Moturi, Y. Lee. *Thixotropic property in pharmaceutical formulations*. J. Cont. Release. 136 (2009) 88-98.
- [22] G. Tarì, J.M.F. Ferreira, O. Lyckfeldt. *Influence of the stabilising mechanism and solid loading on slip casting of alumina*. J. Europ. Ceram. Soc. 18 (1998) 479-486.

Capítulo 5

Sinterización

Una vez conformadas las piezas en verde, se deben calcinar a la temperatura de sinterización donde obtendrán las características microestructurales y mecánicas finales. El proceso de sinterización controla la densidad, el tamaño de grano y la composición química del material. Durante este proceso de calentamiento, los polvos se transforman en cerámicos densos que obtendrán su estructura y propiedades finales. Se llevará a cabo la sinterización de los compactos de Y-TZP y AY-TZP con distintos contenidos de vidrio 64S en el rango de temperaturas 1100-1500 °C.

En este capítulo, se estudiará en primer lugar la evolución de las fases amorfas y cristalinas durante el tratamiento térmico del vidrio 64S hasta 1500 °C. A continuación, se investigará el comportamiento de sinterización de los compactos de Y-TZP con distintos contenidos de 64S a dos velocidades de calentamiento, a fin de determinar el efecto de la velocidad de calentamiento en la retención de la fase tetragonal de ZrO_2 . Se seleccionará el cerámico con 10 % v/v de 64S para investigar el efecto de la adición de 64S en la cinética de sinterización de Y-TZP.

Se efectuará la caracterización microestructural de los cerámicos de Y-TZP y AY-TZP con distintos contenidos de 64S a 1300-1500 °C. En particular, se analizará la influencia de la naturaleza del polvo de ZrO_2 utilizado y del contenido variable de 64S en el particionamiento de fases de ZrO_2 , en c- ZrO_2 y t- ZrO_2 , y en la distribución de tamaños de grano de la matriz de ZrO_2 .

5.1. Tratamiento térmico del vidrio

Se realizó la curva de Análisis Térmico Diferencial (ATD) del vidrio 64S hasta 1450 °C para observar las temperaturas a las cuales el vidrio presentó procesos de cristalización. Dichos procesos se vieron reflejados en la curva como picos exotérmicos. El análisis cuantitativo de las fases desarrolladas durante la calcinación de 64S, en el rango de temperaturas estudiado, se efectuó por DRX utilizando el método de refinamiento de Rietveld. La calcinación del vidrio 64S se realizó con un tiempo de permanencia en cada temperatura de 2 horas. De esta manera se determinaron las temperaturas y las fases asociadas a los procesos de cristalización.

La curva de ATD del polvo de vidrio (figura 5.1a), exhibió 2 picos exotérmicos a 863 °C y 1298 °C, que se atribuyeron a la formación de fases cristalinas. Las fases amorfas y cristalinas formadas durante la calcinación del vidrio, entre 950 °C y 1500 °C, se muestran en la figura 5.1b. A temperaturas entre 950 °C y 1250 °C la fase principal fue SiO₂ amorfa. Además, a 950 °C se detectó la presencia de α y β -Ca₃(PO₄)₂ (PTC), por lo que el pico exotérmico a 863 °C se correspondió a la formación simultánea de α y β -PTC, indicando que el calcio se asoció preferencialmente con el fósforo en lugar de Si. El pico exotérmico de ATD a 1298 °C se atribuyó a la formación de cristobalita a partir de la sílice amorfa. Sin embargo, una parte de la sílice amorfa continuó como fase minoritaria remanente, junto con la cristobalita y PTC hasta 1500 °C. De esta manera, a temperaturas mayores a 1300 °C, el vidrio generó mayoritariamente cristobalita, α y β -PTC, y una concentración de SiO₂ amorfa que osciló entre 8 y 12 % p/p. La relación α/β decreció desde 2,12 a 950 °C hasta 1,45 a 1200 °C, luego se mantuvo casi constante al aumentar la temperatura de calcinación hasta 1500 °C. El contenido total de PTC ($\alpha + \beta$) en el rango 950-1500 °C tuvo un valor prácticamente constante de 34-35 % p/p. Es decir, la descomposición térmica del vidrio 64S a 950-1500 °C, produjo SiO₂ como fase mayoritaria acompañada de contenidos menores de PTC.

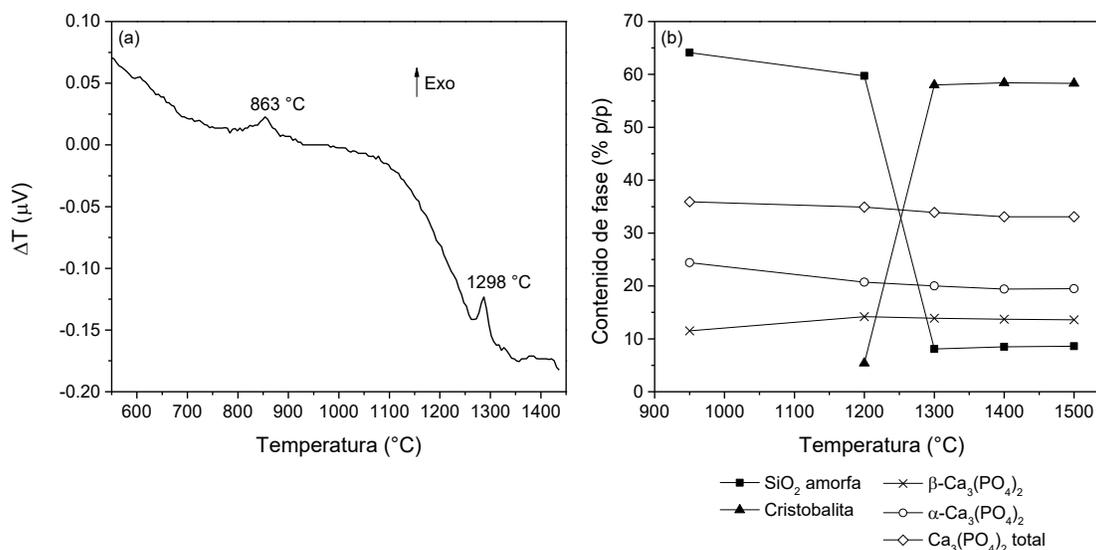


Figura 5.1. (a) Curva ATD del vidrio 64S, (b) Contenido de fases cristalinas y amorfas en función de la temperatura de calcinación del vidrio. El tiempo de residencia a cada temperatura fue de 2h.

5.2. Efecto de la velocidad de calentamiento en el contenido de m-ZrO₂ y en el tamaño de grano promedio de ZrO₂ a distintas temperaturas de sinterización.

Con el objeto de seleccionar la velocidad de calentamiento adecuada en el proceso de sinterización, se analizaron por DRX las muestras de Y-TZP-64S sinterizadas a temperaturas entre 1300 y 1500 °C, utilizando velocidades de calentamiento de 5 y 10 °C/min.

En la figura 5.2 se muestra el contenido de ZrO₂ monoclinica (m-ZrO₂) en función de la temperatura de sinterización para Y-TZP-64S a velocidades de calentamiento de 5 y 10 °C/min. A 5 °C/min, la adición de vidrio 64S a Y-TZP indujo la formación de m-ZrO₂ en los compactos sinterizados a 1300-1500 °C. Los resultados mostraron que la temperatura de sinterización y el contenido de vidrio en las piezas verdes incrementaron el contenido de m-ZrO₂ para las dos velocidades de calentamiento estudiadas. Sin embargo, en todas las muestras la formación de m-ZrO₂ a expensas de t-ZrO₂ decreció significativamente al incrementar la velocidad de calentamiento de 5 a 10 °C/min. La diferencia mayor se observó para Y-TZP20, cuyo contenido de m-ZrO₂ a 1300 °C, 1400 °C y 1500 °C disminuyó desde ~ 31 %p/p hasta ~ 10 %p/p, desde ~ 42 %p/p hasta ~ 19 %p/p y desde ~ 67 %p/p hasta ~ 36 %p/p, respectivamente, al aumentar la velocidad de calentamiento de 5 a 10 °C/min. Se comprobó que la utilización de una velocidad de calentamiento de 10 °C/min redujo la susceptibilidad de los granos de t-ZrO₂ a sufrir la transformación t-m, convirtiéndose en una estrategia para incrementar la retención de la fase tetragonal en todas las muestras.

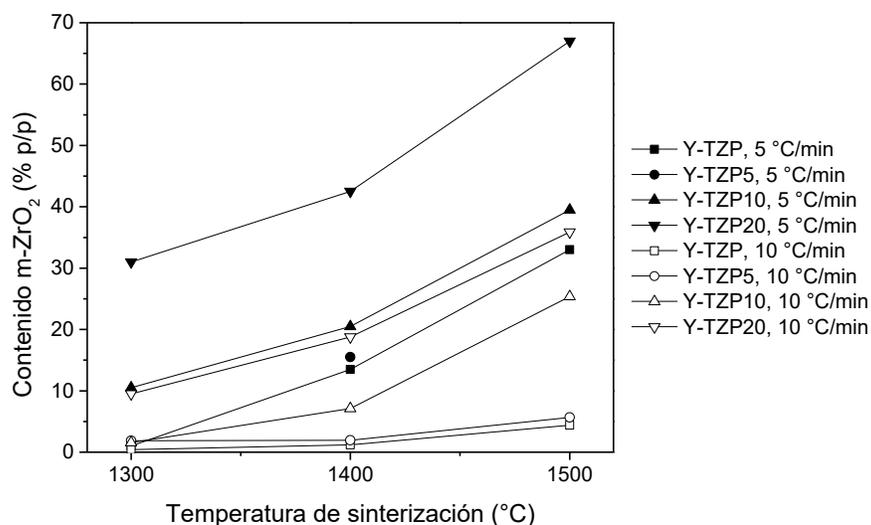


Figura 5.2. Contenido de fase m-ZrO₂ en función de la temperatura de sinterización a velocidades de calentamiento de 5 y 10 °C/min.

Resultados experimentales obtenidos por varios autores [1-3] mostraron que la fracción de t-ZrO₂ retenida a temperatura ambiente en cerámicos de Y-TZP, depende del contenido de Y₂O₃ y del tamaño de los granos de ZrO₂. En este sentido, un aumento en el tamaño de grano de ZrO₂ favorece la transformación espontánea t-m durante la sinterización. Un rasgo microestructural característico de la transformación martensítica es un cambio de relieve superficial debido a la presencia de variantes de m-ZrO₂ transformada dentro de los granos de ZrO₂. El esfuerzo de tensión inducido por la transformación t-

m favorece la extensión de la misma dentro del grano. Los granos de ZrO_2 grandes desarrollan mayores esfuerzos internos, formando más colonias martensíticas dentro de los mismos.

En la tabla 5.1 se muestra el efecto combinado de la temperatura de sinterización, la adición de vidrio en las piezas en verde y la velocidad de calentamiento en el tamaño de grano promedio de zirconia. Es de aceptación general [1,2,4], que un aumento de temperatura produce engrosamiento de los granos de ZrO_2 . Se midió un tamaño de grano promedio de ZrO_2 similar para cada composición y temperatura a las dos velocidades de calentamiento estudiadas, arribando a la conclusión que la velocidad de calentamiento empleada en el ciclo de sinterización no tuvo influencia en el crecimiento de grano de ZrO_2 . Teniendo en cuenta que las muestras con tamaños de grano de ZrO_2 similares tuvieron distintos contenidos de m- ZrO_2 (fig. 5.2 y tabla 5.1), se dedujo que el tamaño de grano no fue un factor crítico que afectó la transformación t-m durante la sinterización. La mayor estabilidad de la fase t- ZrO_2 lograda al incrementar la velocidad de calentamiento a 10 °C/min en el rango de temperatura examinado, se explicará en la discusión considerando la redistribución de Y_2O_3 entre los granos de ZrO_2 . La redistribución heterogénea de Y_2O_3 entre los granos de ZrO_2 es otro factor importante que afecta la estabilidad de la fase tetragonal y se explicará en detalle en la sección 5.4. También se aprecia en la tabla 5.1, el incremento del tamaño de grano promedio de ZrO_2 con mayores adiciones de 64S; dicho comportamiento se discutirá en la sección 5.7.3. La investigación del efecto de la velocidad de calentamiento en el desarrollo de la fase m- ZrO_2 luego de la sinterización, permitió seleccionar la velocidad de 10 °C/min en el ciclo de sinterización de las muestras.

Tabla 5.1. Tamaño de grano promedio de ZrO_2 en las muestras Y-TZP-64S sinterizadas a 1300-1500 °C durante 2 hs a distintas velocidades de calentamiento.

Velocidad de calentamiento (°C/min)	Muestra	Temperatura de sinterización (°C)		
		1300	1400	1500
5	Y-TZP	0,36 ± 0,05	0,44 ± 0,13	0,6 ± 0,2
	Y-TZP5	0,33 ± 0,05	0,47 ± 0,06	0,6 ± 0,2
	Y-TZP10	0,38 ± 0,07	0,51 ± 0,08	0,6 ± 0,2
	Y-TZP20	0,52 ± 0,09	0,68 ± 0,16	1,0 ± 0,3
10	Y-TZP	0,34 ± 0,06	0,42 ± 0,05	0,6 ± 0,1
	Y-TZP5	0,35 ± 0,05	0,49 ± 0,07	0,7 ± 0,2
	Y-TZP10	0,38 ± 0,07	0,50 ± 0,09	0,7 ± 0,2
	Y-TZP20	0,50 ± 0,06	0,7 ± 0,2	1,0 ± 0,3

5.3. Influencia de la naturaleza del polvo de ZrO_2 y de la adición de biovidrio 64S en el comportamiento de densificación.

En las figuras 5.3a y 5.3b se muestran respectivamente la contracción volumétrica y la densidad relativa de las piezas de Y-TZP-64S en el rango de temperaturas 1100-1500 °C. Los mismos gráficos se presentan en las figuras 5.4a y 5.4b para las muestras AY-TZP-64S. En la figura 5.5 se comparan los gráficos respectivos para las dos zirconias con adiciones de vidrio 64S. La densidad teórica de ZrO_2 es $6,05 \text{ g/cm}^3$, y la de las muestras ZrO_2 -64S sinterizadas se calculó considerando la fracción en volumen de las distintas fases desarrolladas en la sinterización y sus valores respectivos de densidad.

La presencia de 64S en las muestras de ZrO_2 produjo la aparición de fases secundarias de $ZrSiO_4$ y $Ca_2P_2O_7$ luego de la sinterización. La formación y el contenido de estas fases se presentará en la sección 5.5 de dicho capítulo. La tabla 5.2 muestra la densidad teórica de las muestras ZrO_2 -64S en función del contenido de 64S. La densidad teórica de las muestras decreció con el incremento del contenido de 64S, debido a la presencia de cantidades mayores de $ZrSiO_4$ (densidad = $4,6 \text{ g/cm}^3$) y $Ca_2P_2O_7$ (densidad = $2,9 \text{ g/cm}^3$) con densidades inferiores a ZrO_2 (densidad = $6,05 \text{ g/cm}^3$).

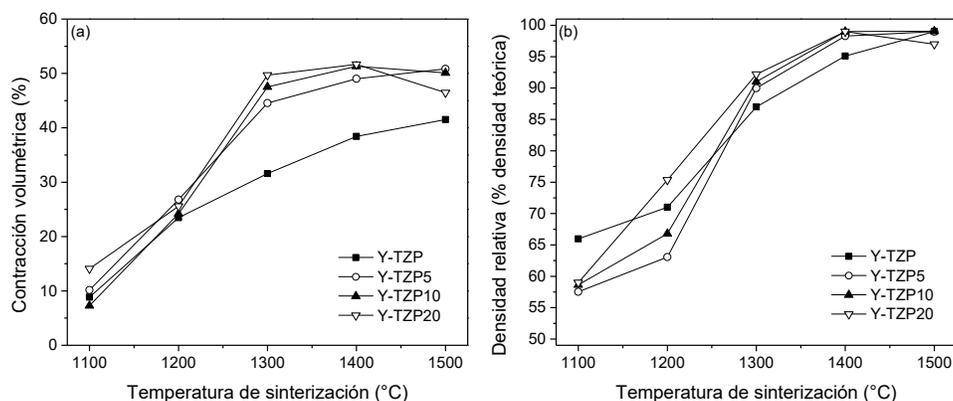


Figura 5.3. (a) Contracción volumétrica y (b) densidad relativa de las piezas de Y-TZP-64S en el rango de temperaturas 1100-1500 °C.

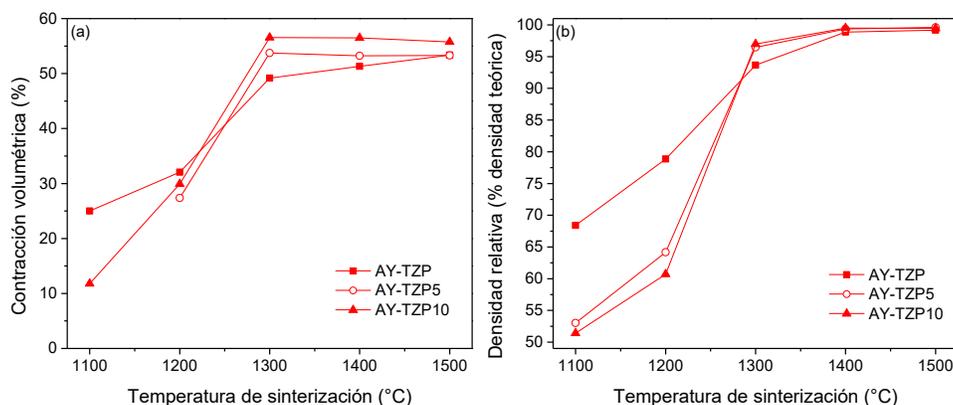


Figura 5.4. (a) Contracción volumétrica y (b) densidad relativa de las piezas de AY-TZP-64S en el rango de temperaturas 1100-1500 °C.

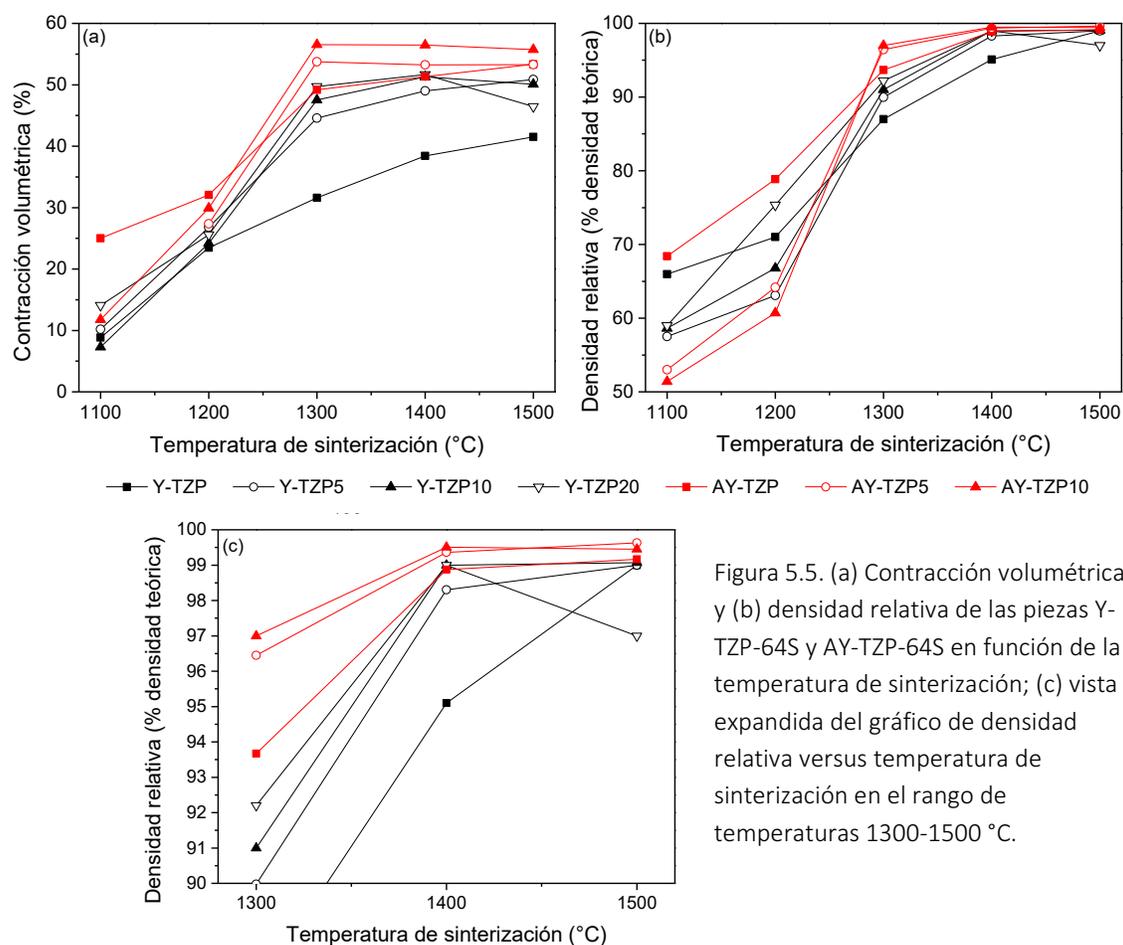


Figura 5.5. (a) Contracción volumétrica y (b) densidad relativa de las piezas Y-TZP-64S y AY-TZP-64S en función de la temperatura de sinterización; (c) vista expandida del gráfico de densidad relativa versus temperatura de sinterización en el rango de temperaturas 1300-1500 °C.

Tabla 5.2. Densidades teóricas de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S, calculadas por la regla de las mezclas.

Composición	Densidad teórica (g/cm ³)
Y-TZP	6,09
Y-TZP5	5,82
Y-TZP10	5,65
Y-TZP20	5,35
AY-TZP	6,09
AY-TZP5	5,82
AY-TZP10	5,65

La densidad relativa de Y-TZP se incrementó continuamente con la temperatura de sinterización y alcanzó la densificación completa (~ 99% de la densidad teórica) a 1500 °C (fig. 5.3). En AY-TZP la densidad relativa se elevó abruptamente hasta alcanzar ~ 95% de la densidad teórica a 1300 °C. Esta etapa de la sinterización, denominada etapa intermedia, se caracteriza por una contracción pronunciada de la muestra, produciendo una reducción significativa de la porosidad abierta y en consecuencia un aumento de la densidad. La densificación de AY-TZP una vez superados los 1400 °C fue prácticamente nula, temperatura a la cual se alcanzó la densificación completa; siendo la misma 100 °C inferior a la

determinada para Y-TZP. En general, la temperatura de sinterización de ZrO_2 depende de la naturaleza del polvo de partida, en particular de su área superficial específica y de la presencia de dopantes tales como Al_2O_3 . Un área superficial específica mayor del polvo inicial favorece los fenómenos de difusión entre las partículas y acelera la densificación.

Estudios previos [5,6] revelaron que ZrO_2 y Al_2O_3 exhiben una solubilidad mutua limitada a las temperaturas de sinterización, aproximadamente 0,1% a 1300 °C. En esta tesis, no se observaron granos de Al_2O_3 aislados por MEB en las muestras de AY-TZP debido al contenido bajo de Al_2O_3 , sugiriendo que los iones Al^{+3} estuvieron localizados en las vecindades de los límites de grano de ZrO_2 . De acuerdo con Matsui [6], durante la sinterización del polvo de Y-TZP dopado con Al_2O_3 los iones Al^{+3} segregan en los límites de grano en un ancho de ~ 6 nm a 1300 °C.

Como se explicó en el capítulo 2, la expresión de la velocidad de sinterización en la etapa inicial está dada por:

$$\frac{d}{dt} \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)^{1/n} \right] = \frac{K \gamma_s \Omega D}{k T a^p} \quad (5.1)$$

donde $\Delta L = L_0 - L$ es el cambio de longitud de la muestra, K una constante numérica, γ_s la energía superficial, Ω el volumen atómico, D el coeficiente de difusión, t el tiempo, T la temperatura absoluta, k la constante de Boltzmann, a el radio de la partícula, y los parámetros n y p que representan el orden dependen del mecanismo de difusión. La expresión integrada de la ecuación 5.1 es:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{K \gamma_s \Omega D_0 R}{k a^p c Q} \right)^n T^n e^{-nQ/RT} \quad (5.2)$$

Los parámetros n y p toman los valores $n = 1/3$ y $p = 4$ para difusión por límite de grano y $n = 1/2$ y $p = 3$ para difusión en volumen. Los resultados de la investigación de Matsui [6] indicaron que los iones Al^{+3} presentes en los límites de grano se disolvieron dentro de la red de Y-TZP, cambiando su mecanismo de difusión desde borde de grano a volumen. De esta manera, él atribuyó la aceleración de la densificación de Y-TZP por la presencia de Al_2O_3 al incremento de n y al decrecimiento de p en el término pre-exponencial de la ecuación de velocidad de sinterización (ecuación 5.2).

Los valores de densidad relativa de Y-TZP y AY-TZP con 64S a 1100 y 1200 °C fueron inferiores a los valores de densidad de las piezas preparadas a partir de los respectivos polvos de zirconia sin vidrio en las mismas temperaturas. Sin embargo, en las muestras con vidrio adicionado se observó un incremento abrupto de la pendiente de las curvas de densidad vs. temperatura desde 1200 hasta 1300 °C. AY-TZP5 y AY-TZP10 alcanzaron una densificación casi completa ($\sim 99,5$ % de densidad teórica) a una temperatura de 1400 °C comparada con $\sim 98,5$ % de densidad teórica para AY-TZP a 1400 °C. Se observó un comportamiento similar en las piezas de Y-TZP5, Y-TZP10 e Y-TZP20, cuya temperatura de máxima densificación fue 1400 °C, inferior a 1500 °C determinada para Y-TZP. Estos resultados indicaron que la incorporación de distintos contenidos de 64S aceleró la densificación de ambos polvos de ZrO_2 .

Y-TZP20 mostró una disminución en su densidad relativa con el incremento de temperatura desde 1400 hasta 1500 °C. La tabla 5.3 presenta el porcentaje de pérdida de peso, respecto a su peso en verde, de las muestras sinterizadas a 1300-1500 °C. A 1300-1400 °C, el porcentaje de pérdida de peso de las muestras tuvo valores bajos que se incrementaron gradualmente con el contenido de vidrio en las piezas en verde. El mismo comportamiento se observó a 1500 °C hasta la adición de 10 % v/v 64S; sin embargo, la incorporación de 20 % v/v 64S produjo un incremento drástico en el porcentaje de pérdida de peso. Motivo por el cual, la densidad a 1500 °C se redujo con el aumento del contenido de 64S desde 10 hasta 20 % v/v, y la densidad de Y-TZP20 decreció al aumentar la temperatura de sinterización desde 1400 hasta 1500 °C. La explicación de la mayor pérdida de peso de la muestra Y-TZP20 a 1500 °C respecto a las demás muestras ensayadas se dará en la sección 5.5.

Tabla 5.3. Pérdida de peso de las muestras Y-TZP-64S sinterizadas a 1300-1500 °C respecto a su peso en verde.

Muestra	Pérdida de peso (%)		
	1300	1400	1500
Y-TZP	0,89	1,35	1,33
Y-TZP5	0,90	1,51	1,82
Y-TZP10	1,71	2,22	1,44
Y-TZP20	2,82	2,41	12,88

5.4. Evaluación del efecto de la adición de biovidrio 64S en la cinética de sinterización inicial de Y-TZP.

Se seleccionó el compacto Y-TZP10 para investigar el efecto de la adición de vidrio en la cinética de sinterización inicial de Y-TZP. Se determinó el mecanismo de difusión y la energía de activación en la etapa de sinterización inicial de Y-TZP10, midiendo la contracción del compacto en función de la temperatura a velocidad de calentamiento constante (método CHR, capítulo 2). El mecanismo de difusión y el valor de la energía de activación obtenidos para Y-TZP10 se compararon con los valores publicados en la literatura para Y-TZP. Se utilizó la expresión de velocidad de sinterización en la etapa inicial dada por la ecuación 5.1.

La ecuación 5.1 se aplica para contracciones menores al 4 %, lo que satisface la condición de sinterización inicial sin crecimiento de grano. Medidas experimentales del tamaño de grano promedio de Y-TZP10 a temperaturas de sinterización en el rango 1250-1500 °C durante 2 horas, revelaron que el tamaño de grano promedio de Y-TZP10 se mantuvo constante en un valor aproximado de 0,35 μm en el rango de temperatura 1250-1300 °C. A temperaturas > 1300 °C se observó un crecimiento apreciable de los granos de ZrO_2 . Por lo tanto, el análisis de los datos cinéticos se efectuó a temperaturas inferiores a 1300 °C, en las que la adición de 10 % v/v 64S no tuvo efecto sobre el crecimiento de grano de ZrO_2 .

Se midió la contracción de la pieza en función de la temperatura de sinterización utilizando un microscopio de calentamiento (Linseis), desde temperatura ambiente hasta 1450 °C a velocidades de

calentamiento de 5, 10 y 15 °C/min. Las contracciones medidas se corrigieron considerando la expansión térmica inicial de las muestras, usando el coeficiente de expansión térmica de Y-TZP [7]. Considerando que la contracción del compacto sucede de manera isotrópica (porcentaje de contracción del diámetro y longitud similares), la densidad (ρ) a una temperatura (T) está determinada por la siguiente ecuación [7]:

$$\rho(T) = \left(\frac{L_f}{L(T)}\right)^3 \rho_f \quad (5.3)$$

donde L_f y $L(T)$ son la longitud final y la longitud a una temperatura T , respectivamente, y ρ_f es la densidad final alcanzada medida por el método de Arquímedes. Para calcular la densidad relativa de Y-TZP10 se utilizó un valor de densidad teórica de 5,65 g/cm³ (tabla 5.2).

La figura 5.6 muestra la contracción de Y-TZP10 en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La contracción del compacto comenzó a ~ 1100 °C, y fue < 4 % a temperaturas inferiores a 1280 °C. La figura 5.7a presenta las curvas de densidad relativa, calculada con la ecuación 5.3 vs temperatura para Y-TZP10 a las tres velocidades de calentamiento analizadas. La curva sigmoïdal obtenida se desplaza a una temperatura más alta al aumentar la velocidad de calentamiento. Para una velocidad de calentamiento dada, la velocidad de densificación ($d\rho/dT$) se calculó a partir de la pendiente de las curvas de la figura 5.7a para cada velocidad de calentamiento. En la figura 5.7b se presenta como ejemplo, la curva de velocidad de densificación vs. temperatura de Y-TZP10 a 5 °C/min, la cual muestra una velocidad de densificación máxima a 1365 °C.

Wang y Raj [8] derivaron la siguiente ecuación de velocidad de sinterización:

$$\ln \left[T \left(\frac{dT}{dt} \right) \left(\frac{d\rho}{dT} \right) \right] = \frac{-Q}{RT} + \alpha \quad (5.4)$$

α se puede expresar como:

$$\alpha = \ln[f(\rho)] + \ln \left(\frac{K\gamma_s \Omega D_0}{k} \right) - p \ln(\alpha) \quad (5.5)$$

$f(\rho)$ es una función de la densidad, D_0 es el término pre-exponencial del coeficiente de difusión definido por:

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad (5.6)$$

donde Q es la energía de activación o energía mínima necesaria para iniciar el proceso de sinterización, y R la constante de los gases. El valor de Q se obtiene de la pendiente (S) de las rectas del gráfico tipo Arrhenius de $\ln \left[T \left(\frac{dT}{dt} \right) \left(\frac{d\rho}{dT} \right) \right]$ versus $1/T$ (ecuación 5.4) para cada valor de densidad constante. Luego:

$$Q = -RT \quad (5.7)$$

Se debe seleccionar un rango estrecho de densidades donde se cumpla que la contracción sea inferior a 4 %. Esto da como resultado distintos valores de Q para los diferentes valores de densidad, de donde se obtiene un valor promedio para la energía de activación. En este estudio, el análisis se realizó en el rango de ρ relativa 0,51-0,54, el cual corresponde a T inferiores a 1300 °C (fig. 5.7a). Se aplicó la ecuación 5.4 a los datos experimentales para hallar el valor de Q . Para ello, se determinó T y dp/dT para un valor fijo de ρ a cada velocidad de calentamiento $\left(\frac{dT}{dt}\right)$. Con los valores obtenidos se graficó $\ln \left[T \left(\frac{dT}{dt}\right) \left(\frac{d\rho}{dT}\right) \right]$ en función de $1/T$ en la figura 5.8. El valor de Q a cada ρ relativa se calculó a partir de la pendiente S (ec. 5.7) de la recta (coeficiente de correlación = 0,99), en el gráfico tipo Arrhenius de la figura 5.8. Los valores de Q calculados para los diferentes valores de ρ se promediaron y se obtuvo un valor promedio de 466 ± 10 KJ/mol para la energía de activación de Y-TZP10.

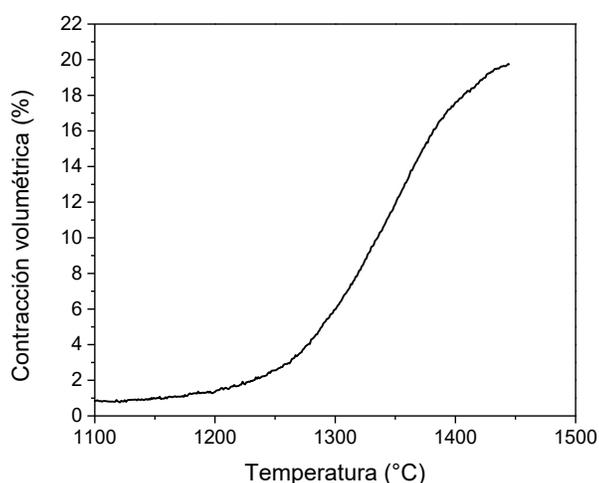


Figura 5.6. Contracción volumétrica de Y-TZP10 en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

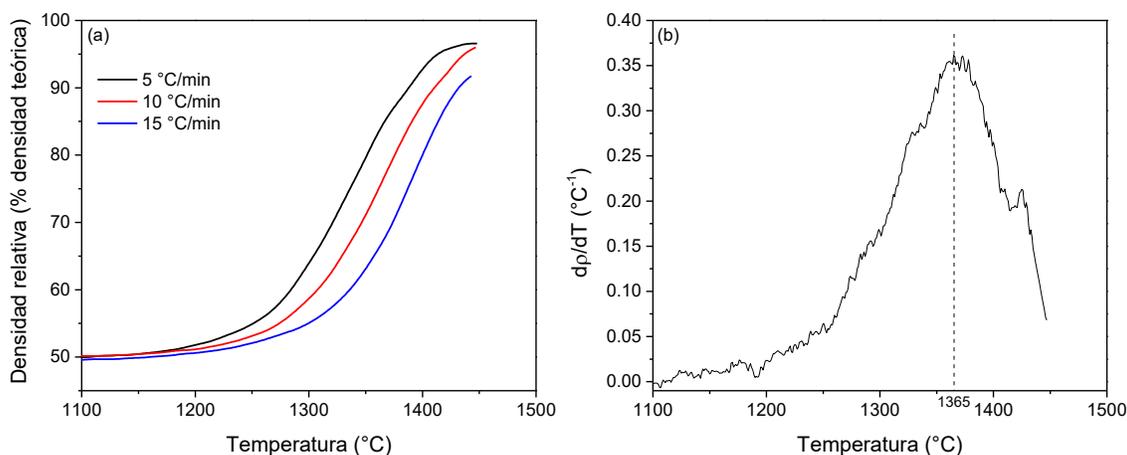


Figura 5.7. (a) Densidad relativa de Y-TZP10 en función de la temperatura a las 3 velocidades de calentamiento analizadas, (b) $\frac{d\rho}{dT}$ versus T a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

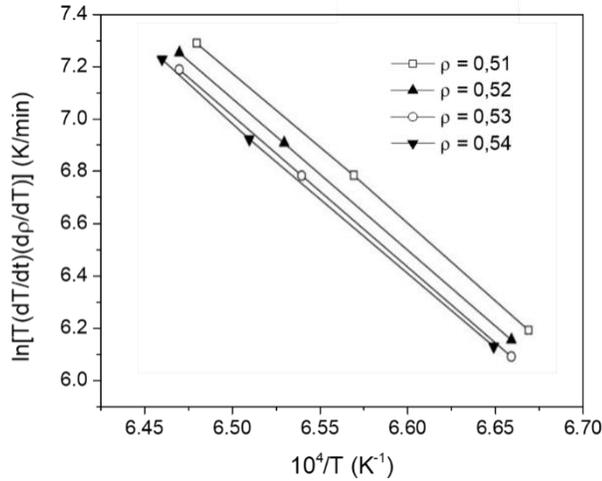


Figura 5.8. Gráfico de $\ln[T(dT/dt)(dp/dT)]$ en función a $1/T$ en el rango de densidad relativa de 0,51-0,54.

Wang and Raj [8] midieron una energía de activación de 615 KJ/mol para la sinterización de Y-TZP con 2,8 mol% Y_2O_3 utilizando el método HRC. Matsui [7] midió un valor de Q (método HRC) de 647 KJ/mol para la sinterización de ZrO_2 con 3 mol% Y_2O_3 con una superficie específica (S_g) de 6,7 m²/g (similar al valor de S_g del polvo Y-TZP utilizado en este estudio). La comparación del valor calculado en esta investigación para Y-TZP10 (466 KJ/mol) con el valor publicado previamente para Y-TZP, indicó claramente que la adición de 10 % v/v 64S a Y-TZP decreció la energía de activación en la etapa inicial de la sinterización.

La disminución de la energía de activación por la presencia de 64S sugirió un cambio en el mecanismo de difusión que se corroborará seguidamente. Matsui [7] ha derivado la siguiente ecuación de sinterización a partir de la ecuación 5.1:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)}{dT} = \left(\frac{K\gamma S\Omega D_0 R}{ka^p cQ}\right)^n \cdot \left(\frac{nQ}{RT^{2-n}}\right) \cdot e^{-nQ/RT} \quad (5.8)$$

donde $c = dT/dt$ es la velocidad de calentamiento. La energía de activación aparente (nQ) se puede calcular de la pendiente (S_1) del gráfico tipo Arrhenius de $\ln\left[T^{2-n}d\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)/dT\right]$ en función de $1/T$. De este modo, nQ está dado por:

$$nQ = -RS_1 \quad (5.9)$$

El orden n se encuentra en el rango 0,31-0,50 dependiendo del mecanismo de difusión, y se puede determinar combinando las ecuaciones 5.6 y 5.8:

$$n = nQ/Q = S_1/S \quad (5.10)$$

En este estudio, se utilizó la curva de contracción fraccional vs. T para cada velocidad de calentamiento, para obtener los valores de $\frac{d}{dt}\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)$ a distintas T seleccionadas, las cuales satisfacen la

condición de contracción fraccional < 4 %. Con los valores obtenidos se hicieron gráficas de $\ln \left[T^{2-n} \frac{d(\Delta L/L_0)}{dt} \right]$ en función de $1/T$ para difusión en borde de grano (DBG) ($n = 1/3$) y difusión en volumen (DV) ($n = 1/2$). En ambos gráficos, DBG y DV, se obtuvieron relaciones lineales a todas las velocidades de calentamiento analizadas, como ejemplo se muestran los gráficos a 5 °C/min en la figura 5.9. A partir de las pendientes de las rectas DBG y DV de la fig. 5.9 se calculó un valor promedio de nQ de 224. Luego, usando los valores promedios de $nQ = 224$ y de $Q = 466 \text{ KJ/mol}$ para Y-TZP10, se calculó n mediante la ecuación 5.10 dando un valor de 0,48. Un valor de n de 0,32-0,33 se publicó previamente [7] para Y-TZP (con un valor de S_g similar al polvo de Y-TZP utilizado en este estudio). El orden n varía en el rango 0,31-0,33 para DBG y 0,4-0,5 para DV [9]. Los resultados expuestos indicaron que el mecanismo de difusión de Y-TZP10 fue DV, mientras que DBG es el mencionado en la literatura para Y-TZP. Se concluye, que la adición de 64S a Y-TZP cambió su mecanismo de difusión desde DBG a DV y decreció la energía de activación de difusión.

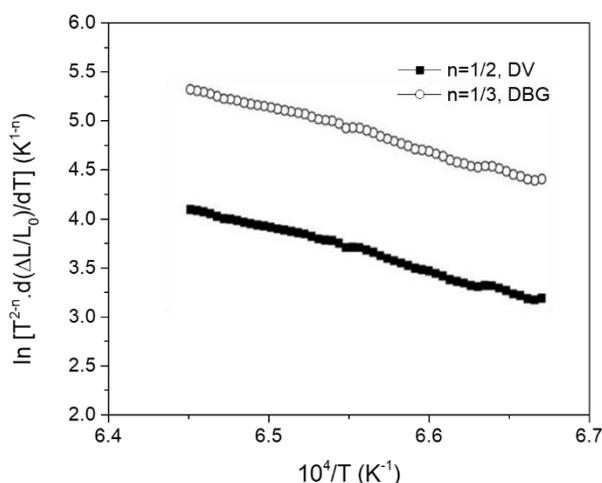


Figura 5.9. Gráfico de $\ln \left[T^{2-n} \frac{d(\Delta L/L_0)}{dT} \right]$ en función de $1/T$ para difusión en borde de grano (DBG) y difusión en volumen (DV) a 5°C/min.

En la tabla 5.4 se resumen los valores experimentales de Q y n para Y-TZP10 y los respectivos datos bibliográficos para Y-TZP.

Tabla 5.4. Energía de activación y mecanismo de difusión de Y-TZP10 e Y-TZP.

	Energía de activación Q (KJ/mol)	Coficiente n	Mecanismo de difusión
Y-TZP10	466	0,48	Volumen (DV)
Y-TZP	647	0,32-0,33	Borde de grano (DBG)

5.5. Influencia de la naturaleza del polvo de ZrO_2 y de la adición de biovidrio 64S en la microestructura de las piezas sinterizadas.

5.5.1. Influencia en el particionamiento de fases de ZrO_2 .

La figura 5.10 presenta los contenidos de las tres fases de ZrO_2 en las muestras de Y-TZP y AY-TZP en función de la cantidad de 64S adicionada a 1300-1500 °C. Los datos respectivos de Y-TZP20 a 1300-1500 °C se muestran en la tabla 5.5. La microestructura de todas las muestras sinterizadas consistió principalmente de t- ZrO_2 con menores contenidos de c- ZrO_2 y m- ZrO_2 .

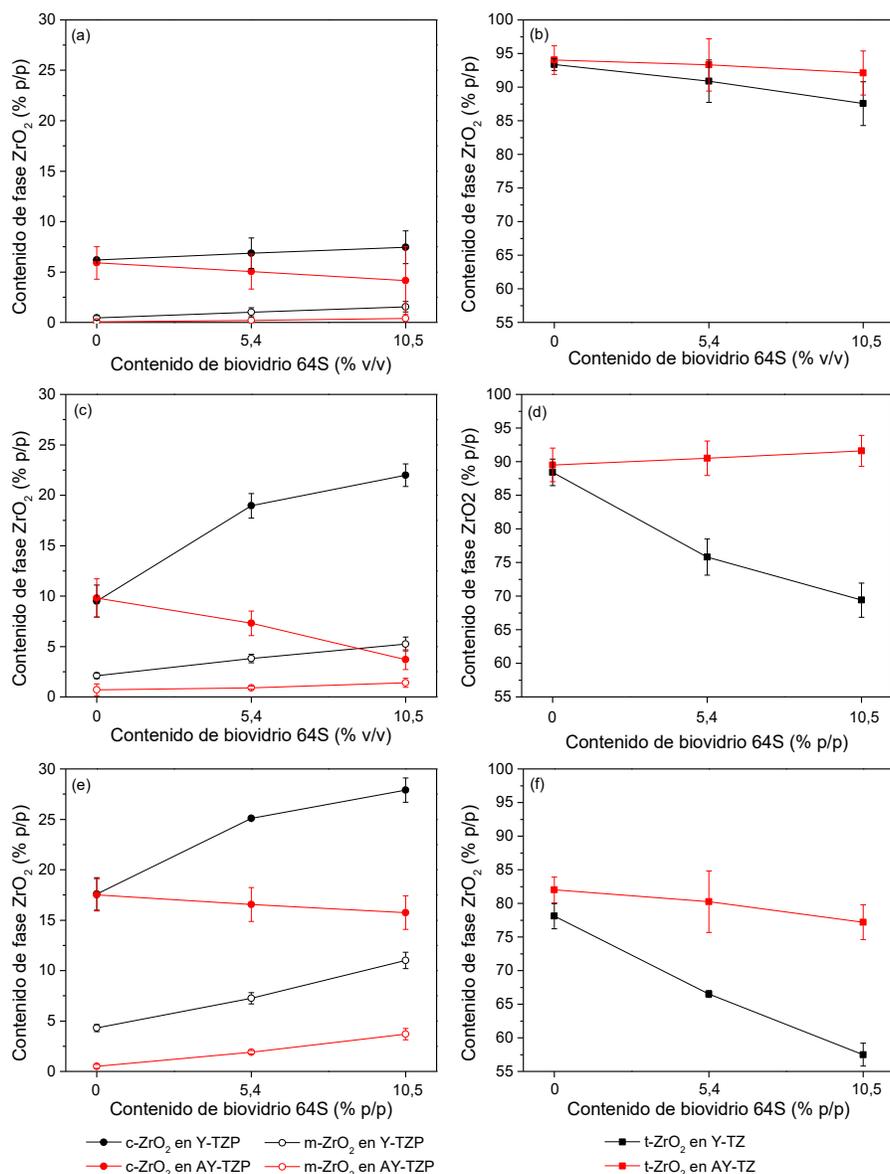


Figura 5.10. (a,c,e) Contenidos de c- ZrO_2 y m- ZrO_2 en función del contenido de 64S para las muestras de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S sinterizadas a (a) 1300 °C, (c) 1400 °C y (e) 1500 °C. (b,d,f) Contenido de t- ZrO_2 en función del contenido de 64S para las muestras de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S sinterizadas a (b) 1300, (d) 1400 y (f) 1500 °C.

Tabla 5.5. Contenido de ZrO_2 en la muestra Y-TZP20 sinterizada a 1300-1500 °C.

Temperatura de sinterización (°C)	Contenido de ZrO_2 (% v/v)		
	t- ZrO_2	c- ZrO_2	m- ZrO_2
1300	69 ± 2	3,6 ± 0,5	9,5 ± 0,2
1400	57,9 ± 1,5	6,6 ± 0,7	18,8 ± 1,3
1500	28 ± 2	9,9 ± 1,9	36 ± 1

Con el objeto de demostrar la presencia de c- ZrO_2 en Y-TZP a 1500 °C, se muestran en la figura 5.11 su difractograma en el rango 20-80 °2 θ (a) y la vista expandida de los rangos 29,5-30,5 °2 θ , 34,0-35,5 °2 θ y 58,5-60,5 °2 θ (b-d). La curva acumulativa se calculó sumando las intensidades de los picos de t- ZrO_2 y c- ZrO_2 correspondientes a sus fracciones en volumen, respectivas en las muestras. La curva experimental obtenida que se presenta con puntos se ajustó muy bien en todos los casos a la curva acumulativa teórica ($R^2 \sim 0,99$). La curva experimental en el rango 34,0-35,5 °2 θ se interpretó satisfactoriamente considerando que la misma se componía de las reflexiones (002) y (110) de la fase tetragonal y la reflexión (220) de la fase cúbica (fig. 5.11c). La curva experimental en el rango 58,5-60,5 °2 θ (fig. 5.11d) correspondió a la combinación de las reflexiones (103) y (211) de la fase tetragonal y (311) de la fase cúbica. En la fig. 5.11b, el incremento en la intensidad del pico principal de t- ZrO_2 , reflexión (101), se atribuyó al solapamiento del mismo con la reflexión (111) de la fase cúbica. El acuerdo notable entre las curvas experimentales y las acumulativas teóricas en las figuras 5.11b-d, demostraron fehacientemente la presencia de c- ZrO_2 junto con t- ZrO_2 .

Un comportamiento similar se observó para AY-TZP sinterizado a 1500 °C; en las figuras 5.12a y 5.12b se presentan su difractograma en el rango 20-80 °2 θ y la vista expandida de la zona 34,0-35,5 °2 θ , respectivamente. La t- ZrO_2 posee su pico de máxima intensidad en 30,17 °2 θ (fig. 5.12a). En la vista expandida de la región 34,0-35,5 °2 θ (fig. 5.12b), la curva experimental se atribuyó a una combinación de las reflexiones (002) y (110) de la fase tetragonal y la reflexión (220) de la fase cúbica.

La figura 5.13 muestra el diagrama de fases ZrO_2 - Y_2O_3 [10]; las superficies en el diagrama indican las composiciones y temperaturas en las que son estables una o más fases de ZrO_2 . Para ZrO_2 con contenidos de Y_2O_3 entre 2 y 8 mol% a las temperaturas de sinterización normales (1300-1500 °C), existe una región donde coexisten las fases tetragonal y cúbica. Para ZrO_2 con 3 mol% Y_2O_3 , utilizada en este estudio, a 1300-1500 °C el diagrama de fases predice una microestructura dual que consiste en c- ZrO_2 con 6-7 mol% Y_2O_3 , coexistiendo con t- ZrO_2 con menos de 2,5 mol% Y_2O_3 . Varios autores [4,11,12] explicaron la presencia de la fase cúbica considerando la distribución heterogénea o redistribución de Y_2O_3 entre los granos de ZrO_2 durante la sinterización a 1400-1500 °C. La redistribución de Y_2O_3 entre los granos de ZrO_2 da lugar a la presencia simultánea de c- ZrO_2 y t- ZrO_2 en las muestras sinterizadas, comportamiento que se denomina comúnmente particionamiento de fases de ZrO_2 . Los granos de c- ZrO_2 se enriquecen en Y_2O_3 a expensas de un agotamiento en el contenido de Y_2O_3 en los granos de t- ZrO_2 vecinos. Dichos granos de t- ZrO_2 , menos estables por su menor contenido de Y_2O_3 , son susceptibles a transformarse en la fase monoclinica. El mecanismo de formación de c- ZrO_2 se explicará detalladamente en la discusión (sección 5.6).

No se observaron diferencias sustanciales en el particionamiento de fases de ZrO_2 entre las muestras de Y-TZP y AY-TZP a 1300-1400 °C (figs. 5.10a-d). Sin embargo, a 1500 °C, AY-TZP exhibió un contenido mayor de t- ZrO_2 y menor de m- ZrO_2 en comparación con Y-TZP (figs. 5.10e-f).

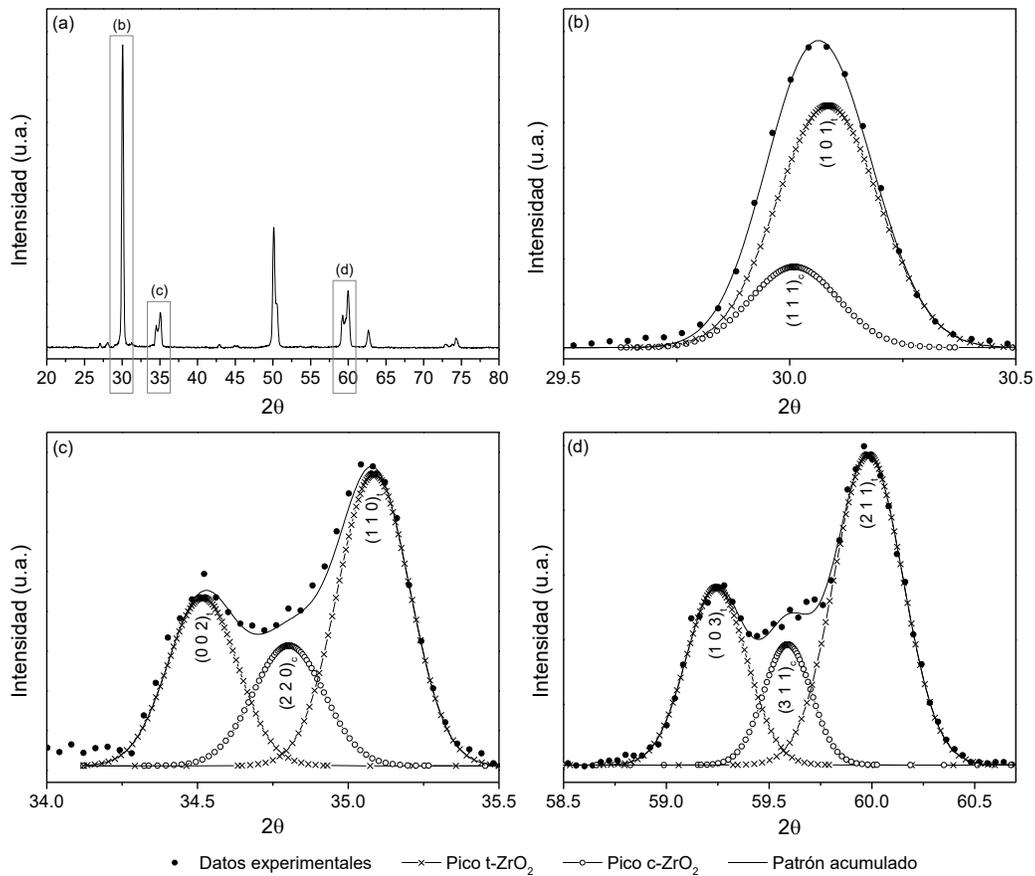


Figura 5.11. Difractogramas de Y-TZP a 1500 °C en el rango (a) 20-80 °2 θ y vistas expandidas (b) 29,5-30,5 °2 θ , (c) 34-35,5 °2 θ y (d) 58,5-60,5 °2 θ . La curva acumulada se calcula sumando las intensidades de los picos de t- ZrO_2 y c- ZrO_2 .

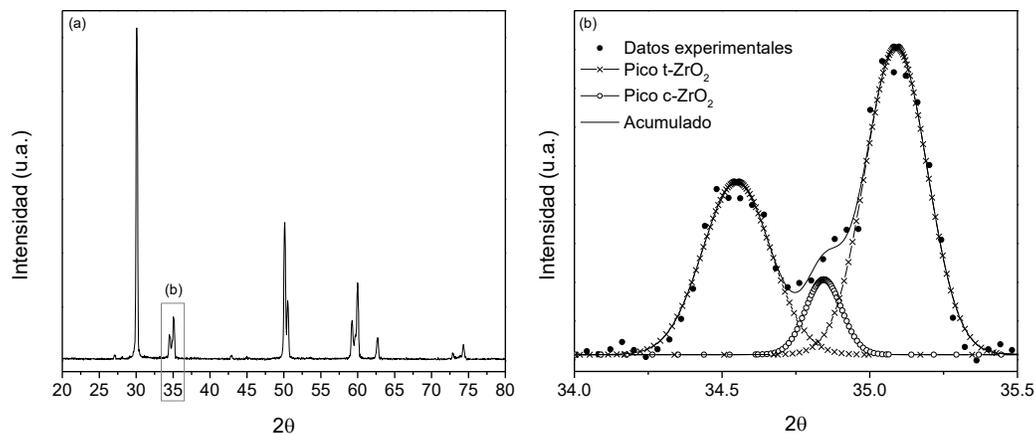


Figura 5.12. Difractogramas de AY-TZP a 1500 °C: (a) en el rango 20-80 °2 θ , (b) vista expandida de 34-35,5 °2 θ .

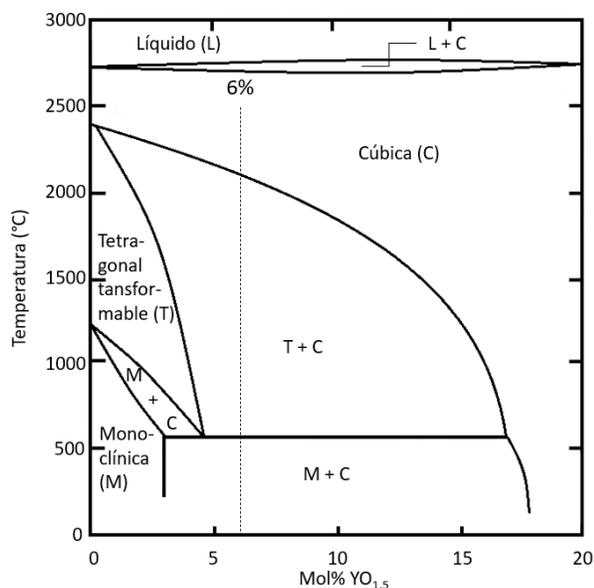


Figura 5.13. Diagrama de fases de Scott del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 [5].

La adición de vidrio a las piezas en verde de Y-TZP y AY-TZP produjo la aparición de fases secundarias de $ZrSiO_4$ (fase mayoritaria) y $Ca_2P_2O_7$ (en menor cantidad) junto con los polimorfos de ZrO_2 a 1300-1500 °C. La figura 5.14 muestra los difractogramas de Y-TZP10 y Y-TZP20 sinterizados a 1400 °C. En ellos se detectan los picos más intensos de $ZrSiO_4$ posicionados en los ángulos $26,9^\circ 2\theta$, $35,5^\circ 2\theta$ y $53,4^\circ 2\theta$, y los más intensos de $Ca_2P_2O_7$ en $30,7^\circ 2\theta$, $22,9^\circ 2\theta$ y $34,2^\circ 2\theta$.

En la figura 5.15 se muestran la imagen MEB de Y-TZP10 a 1400 °C (a), el mapeo de Si correspondiente (b) y el espectro EDS de las partículas ricas en Si (c). Se detectó la presencia de partículas poligonales y alargadas con una concentración de Si alta y además Si distribuido homogéneamente en la matriz de ZrO_2 (figs. 5.15a y b). El análisis EDS de la región A en la partícula elongada (fig. 5.15c) reveló una relación molar Si/Zr ≈ 1 , confirmando la formación de $ZrSiO_4$.

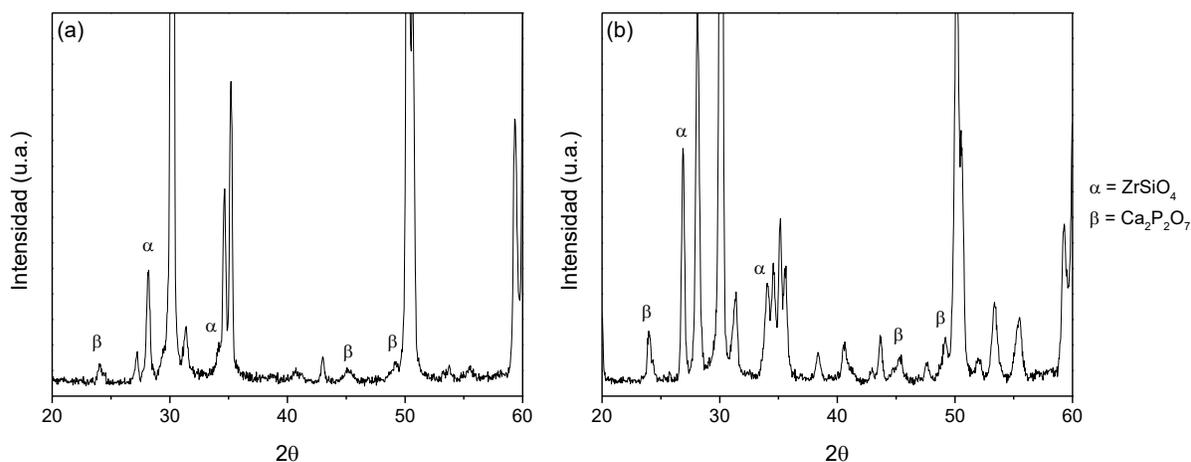


Figura 5.14. Difractogramas a 1400°C de: (a) Y-TZP10 y (b) Y-TZP20, indicando los picos de $ZrSiO_4$ y $Ca_2P_2O_7$.

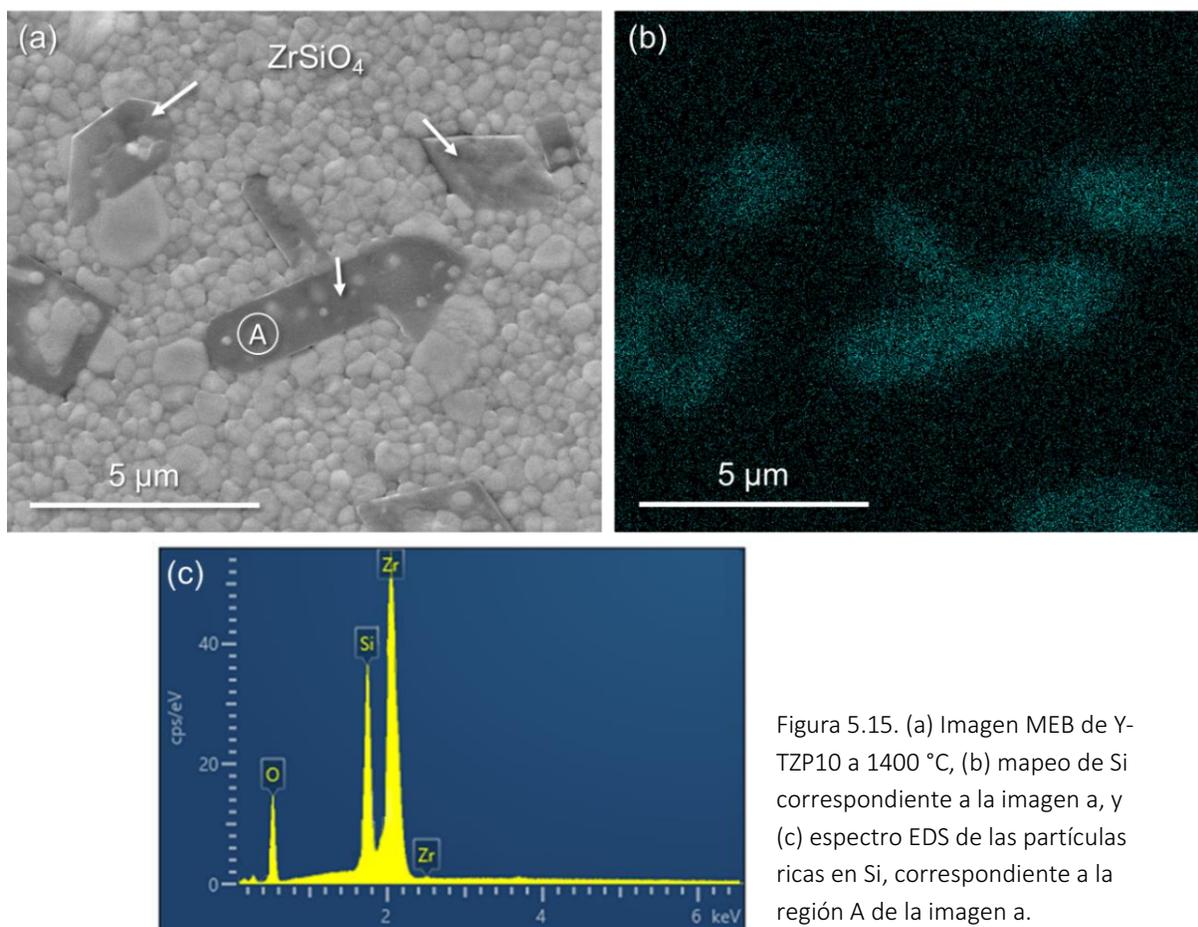


Figura 5.15. (a) Imagen MEB de Y-TZP10 a 1400 °C, (b) mapeo de Si correspondiente a la imagen a, y (c) espectro EDS de las partículas ricas en Si, correspondiente a la región A de la imagen a.

Las imágenes MEB de Y-TZP20 a 1400 y 1500 °C se muestran respectivamente en las figuras 5.16a y 5.16b. El espectro EDS de la partícula A en la fig. 5.16b indicó la presencia de Si junto con Zr y O (figura 5.17a). La relación molar Si/Zr estimado por el análisis EDS fue aproximadamente 1, correspondiente a la relación estequiométrica de $ZrSiO_4$. El espectro EDS de la partícula alargada B en la fig. 5.16b encontró señales de O, P y Ca, y en menor medida de Zr. Las señales de P y Zr se solapan en 2,01 keV produciendo un pico de intensidad alta, sin embargo, la contribución de Zr a la intensidad de dicho pico es baja y proviene de la matriz de ZrO_2 . La relación molar Ca/P estimada por EDS arrojó un valor cercano a 1, corroborando la formación de $Ca_2P_2O_7$. En la matriz de ZrO_2 se distinguen granos finos de t- ZrO_2 y granos redondeados de mayor tamaño que, como se verá posteriormente, corresponden a c- ZrO_2 .

De acuerdo con los resultados del tratamiento térmico del vidrio (sección 5.1) SiO_2 fue la fase principal producida por descomposición del vidrio, la mayor parte de la SiO_2 generada reaccionó con ZrO_2 formando $ZrSiO_4$ y una menor proporción permaneció como SiO_2 amorfa distribuida homogéneamente dentro de la matriz de ZrO_2 (fig. 5.15b). Por otro lado, el Ca y el P provenientes del vidrio formaron $Ca_2P_2O_7$ durante la sinterización de acuerdo con la reacción:



Según la composición del vidrio 64S de partida, una pequeña cantidad de CaO quedó en exceso con respecto a la relación estequiométrica de la reacción 5.11. La tabla 5.6 muestra el efecto combinado del contenido de vidrio, la temperatura de sinterización y la naturaleza del polvo de ZrO_2 en la formación de las fases secundarias de $ZrSiO_4$ y $Ca_2P_2O_7$. Se aprecia que las cantidades de $ZrSiO_4$ y $Ca_2P_2O_7$ en las muestras con igual contenido de vidrio en las piezas en verde fueron similares, con pequeñas variaciones con la temperatura de sinterización. Los contenidos de las fases secundarias se incrementaron, principalmente, con adiciones mayores de vidrio en las suspensiones iniciales, demostrando que el contenido de 64S fue la variable principal que afectó el desarrollo de dichas fases. En este sentido, Y-TZP con 20 % v/v 64S tuvo las concentraciones máximas de $ZrSiO_4$ (~ 12 % v/v) y $Ca_2P_2O_7$ (~ 6 % v/v), comportamiento que se correlacionó con las concentraciones máximas de SiO_2 y fosfatos de Ca generadas por descomposición térmica del vidrio.

Tabla 5.6. Contenido de $ZrSiO_4$ y $Ca_2P_2O_7$ en Y-TZP y AY-TZP con diferentes contenidos de 64S a 1300-1500 °C.

	Temperatura de sinterización (°C)	Contenido de fase (% v/v)	
		$ZrSiO_4$	$Ca_2P_2O_7$
Y-TZP5	1300	$1,1 \pm 0,4$	< 1
	1400	$1,0 \pm 0,3$	< 1
	1500	$1,7 \pm 0,3$	< 1
Y-TZP10	1300	$1,9 \pm 0,1$	< 1
	1400	$3,1 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
	1500	$2,6 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
Y-TZP20	1300	$12,4 \pm 0,8$	$4,9 \pm 0,2$
	1400	$11,4 \pm 0,2$	$5,9 \pm 0,1$
	1500	$12,7 \pm 0,3$	$7,5 \pm 0,1$
AY-TZP5	1300	$1,3 \pm 0,2$	< 1
	1400	$1,3 \pm 0,1$	< 1
	1500	$1,7 \pm 0,2$	< 1
AY-TZP10	1300	$1,8 \pm 0,3$	< 1
	1400	$2,4 \pm 0,4$	< 1
	1500	$2,8 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,1$

Se ha mencionado anteriormente que la pérdida de peso de la muestra Y-TZP20 a 1500 °C fue considerablemente mayor que la determinada en el resto de las muestras analizadas (tabla 5.3). En la figura 5.16b se muestra un poro de gran tamaño en regiones donde coexisten varias partículas de $Ca_2P_2O_7$ en contacto. En esta área se esperó una concentración alta de CaO en exceso respecto a la relación estequiométrica de la reacción 5.11, que se volatilizó a la temperatura de sinterización más alta (1500 °C) generando porosidad y decreciendo la densidad relativa de Y-TZP20.

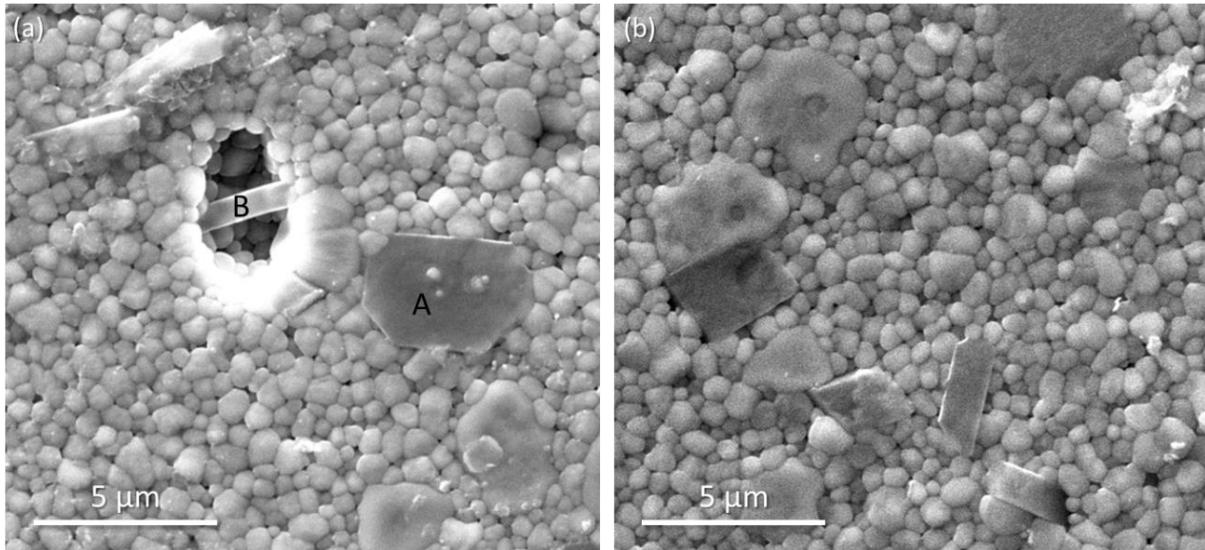


Figura 5.16. Imágenes MEB de Y-TZP20 a (a) 1400 °C y (b) 1500 °C.

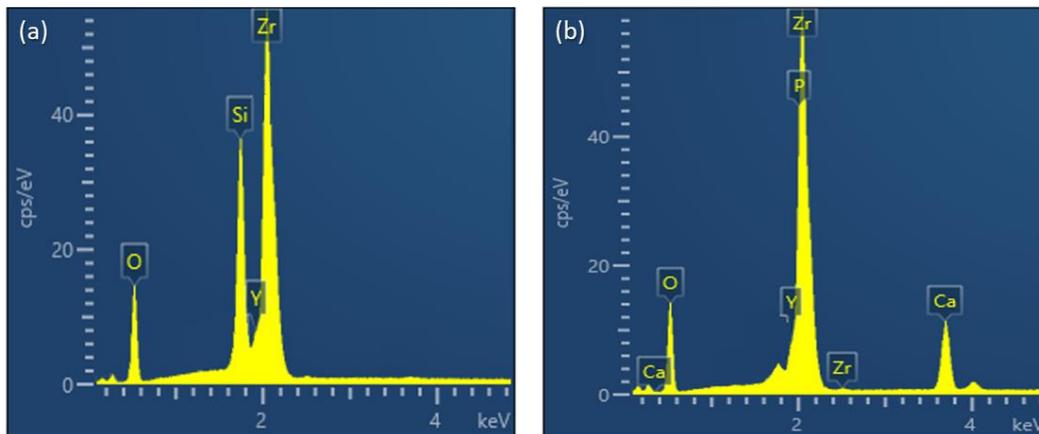


Figura 5.17. Espectros EDS de distintas partículas en la imagen 5.16b: (a) partículas A, (b) partícula B.

La figura 5.18 muestra las imágenes MEB de Y-TZP y Y-TZP10 a 1500 °C. Se realizaron medidas por EDS del contenido de Y_2O_3 en algunas regiones seleccionadas indicadas como A, B, C y D en la figura 5.18; los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.7. El centro de los granos A y B de mayor tamaño tuvieron un contenido de Y_2O_3 de 6,5 y 6,8 mol%, respectivamente. Los granos de Y-TZP ubicados en la región C, alrededor de los granos A y B, exhibieron un contenido de Y_2O_3 de 2,5 mol% (valor inferior a 3 mol% presente inicialmente en el polvo de ZrO_2 de partida). El análisis EDS del contenido de Y_2O_3 en la región D localizada lejos de los granos grandes (A y B) arrojó un valor de 3,2 mol% (tabla 5.7). Los granos grandes A y B con contenidos de Y_2O_3 altos fueron de c- ZrO_2 ; los mismos se enriquecieron en Y_2O_3 a expensas de una disminución del contenido de Y_2O_3 en los granos tetragonales vecinos (C en la fig. 5.18). Los granos finos de t- ZrO_2 de la región D, situada lejos de los granos de c- ZrO_2 , presentaron valores del contenido de Y_2O_3 similares a los que existen en el polvo de ZrO_2 de partida.

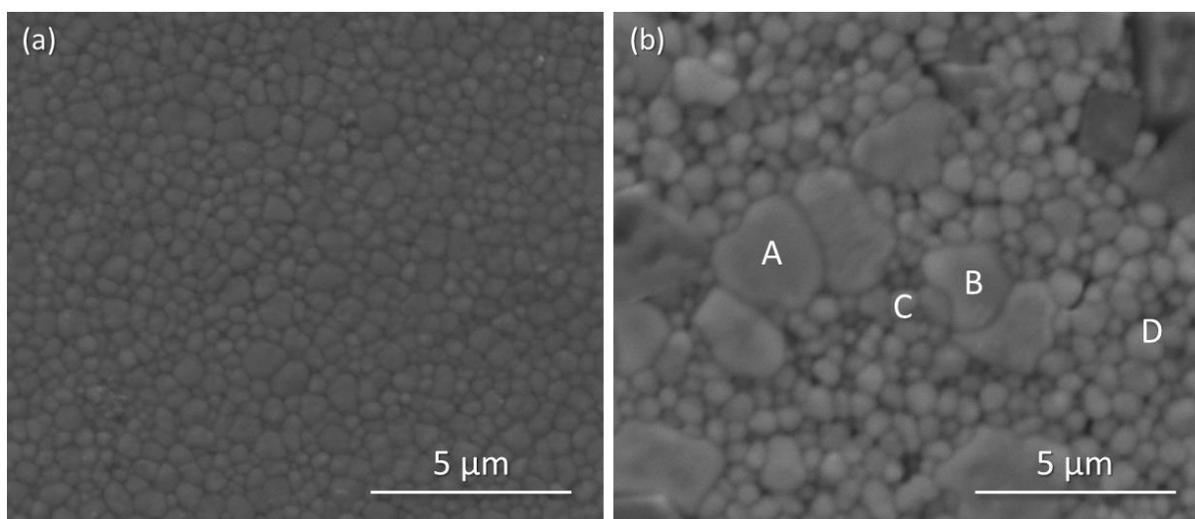


Figura 5.18. Imágenes MEB de (a) Y-TZP y (b) Y-TZP10 a 1500 °C.

Tabla 5.7. Contenido de Y_2O_3 en los granos A, B, C y D de la imagen 5.18b.

Región	A	B	C	D
Descripción	Centro de un grano cúbico	Centro de un grano cúbico	Región tetragonal cercana a granos cúbicos	Región tetragonal lejana a granos cúbicos
Contenido de Y_2O_3 (%mol)	6,5	6,8	2,5	3,2

Los granos de ZrO_2 en la muestra de Y-TZP10 a 1500 °C (fig. 5.18b) tuvieron una morfología redondeada que contrasta con la morfología poligonal con bordes agudos observada en Y-TZP (fig. 5.18a). Es posible apreciar alrededor de la superficie de los granos grandes de c- ZrO_2 espacios vacíos que se asemejan a poros, que podrían atribuirse a regiones ricas en SiO_2 . El análisis EDS de estas áreas (no incluido) indicó la presencia de SiO_2 y pequeñas cantidades de Y_2O_3 . Esta observación coincidió con la investigación de Morita y colaboradores [13] acerca de la densificación de Y-TZP con agregados intencionales de SiO_2 en el rango 0-2,5 %p/p. Ellos demostraron la presencia de una fase amorfa rica en SiO_2 junto con Y_2O_3 segregado, en los límites de grano de ZrO_2 y en las uniones triples. De acuerdo con lo expuesto se sugirió en la presente tesis que en las muestras de Y-TZP con adiciones de 64S ocurrió la difusión de Y^{+3} desde el interior de los granos de t- ZrO_2 hacia los límites de grano ricos en SiO_2 .

En las muestras de Y-TZP con 64S, la fase amorfa de SiO_2 homogéneamente distribuida entre los granos de ZrO_2 , favoreció el particionamiento de fases (redistribución de Y_2O_3 entre los granos de ZrO_2), aumentando la fracción en volumen de c- ZrO_2 a expensas del decrecimiento de t- ZrO_2 (fig. 5.10). Los granos remanentes de t- ZrO_2 menos estables, por su menor contenido de Y_2O_3 , fueron más susceptibles para transformarse a m- ZrO_2 . Es decir, la adición de vidrio 64S a las piezas en verde de Y-TZP intensificó el particionamiento de fases de ZrO_2 . En este sentido, la presencia de 64S en la microestructura de Y-TZP sinterizado tuvo un impacto negativo en la retención de la fase t- ZrO_2 . En Y-TZP20 a 1300-1500 °C se produjo una desestabilización significativa de t- ZrO_2 que redundó en contenidos altos de m- ZrO_2 (tabla

5.5). A una temperatura dada, el particionamiento de fases se hizo más pronunciado cuando se incorporaron contenidos mayores de 64S.

Opuestamente a lo observado para Y-TZP, la adición de 64S a AY-TZP a 1300-1500 °C decreció significativamente el particionamiento de fases de ZrO_2 (fig. 5.10). De esta manera, se redujo la formación de c- ZrO_2 y se incrementó la estabilidad de t- ZrO_2 . A todas las temperaturas de sinterización, se detectaron cantidades menores de m- ZrO_2 en AY-TZP con 64S con respecto a las muestras respectivas de Y-TZP. La presencia simultánea de SiO_2 y Al_2O_3 en los límites de grano de ZrO_2 , demostró su efectividad para reducir la redistribución de Y_2O_3 entre los granos de ZrO_2 .

Se analizó por EDS el contenido de Y^{+3} en los granos de c- ZrO_2 y t- ZrO_2 en Y-TZP10 y AY-TZP10 a la misma temperatura de sinterización. Los resultados de este análisis revelaron una cantidad de Y^{+3} menor en los granos de c- ZrO_2 y una mayor en los granos de t- ZrO_2 en AY-TZP10. Es decir, en las muestras de AY-TZP con 64S se incrementó no sólo la relación de concentraciones t- ZrO_2 /c- ZrO_2 sino también la concentración de Y^{+3} en t- ZrO_2 .

Por otro lado, se aprecia en la fig. 5.10 que la diferencia en la concentración de c- ZrO_2 entre las muestras de Y-TZP y AY-TZP con el mismo contenido de 64S, se hizo menos pronunciada al aumentar la temperatura de sinterización desde 1400 hasta 1500 °C. En otras palabras, a 1500 °C se favoreció la formación de c- ZrO_2 en AY-TZP con 64S.

5.5.2. Influencia en el crecimiento de grano de ZrO_2 .

Las distribuciones de tamaño de grano de t- ZrO_2 en las piezas sinterizadas a 1300, 1400 y 1500 °C, se muestran respectivamente en las figuras 5.19a, 5.19b y 5.19c. La resistencia mecánica de Y-TZP depende significativamente de su tamaño de grano, el cual se controla a través del ciclo de sinterización. A 1300 °C, AY-TZP presentó una distribución de tamaño de t- ZrO_2 más fina en comparación con Y-TZP. Sin embargo, ambas zirconias exhibieron distribuciones de tamaño de grano similares a 1400 y 1500 °C; los tamaños de granos más frecuentes fueron 0,38 μm a 1400 °C y 0,58 μm a 1500 °C. Las microestructuras de Y-TZP y AY-TZP a 1400-1500 °C y sus respectivas distribuciones de tamaño de grano de t- ZrO_2 , se compararon en la figura 5.20. Las imágenes MEB confirmaron que el dopante Al_2O_3 no tuvo efecto en el crecimiento de grano de t- ZrO_2 a 1400-1500 °C. Este resultado coincidió con el publicado por Matsui [7], quienes no observaron diferencia en el crecimiento de grano entre Y-TZP y Y-TZP dopado con Al_2O_3 a 1400- 1500 °C. Algunos autores [4,6], han demostrado que el arrastre del soluto Y^{+3} durante el proceso de sinterización controla el crecimiento de grano de Y-TZP. La segregación de iones Y^{+3} a las temperaturas de sinterización produce movilidad de los bordes de grano de ZrO_2 y en consecuencia crecimiento de grano.

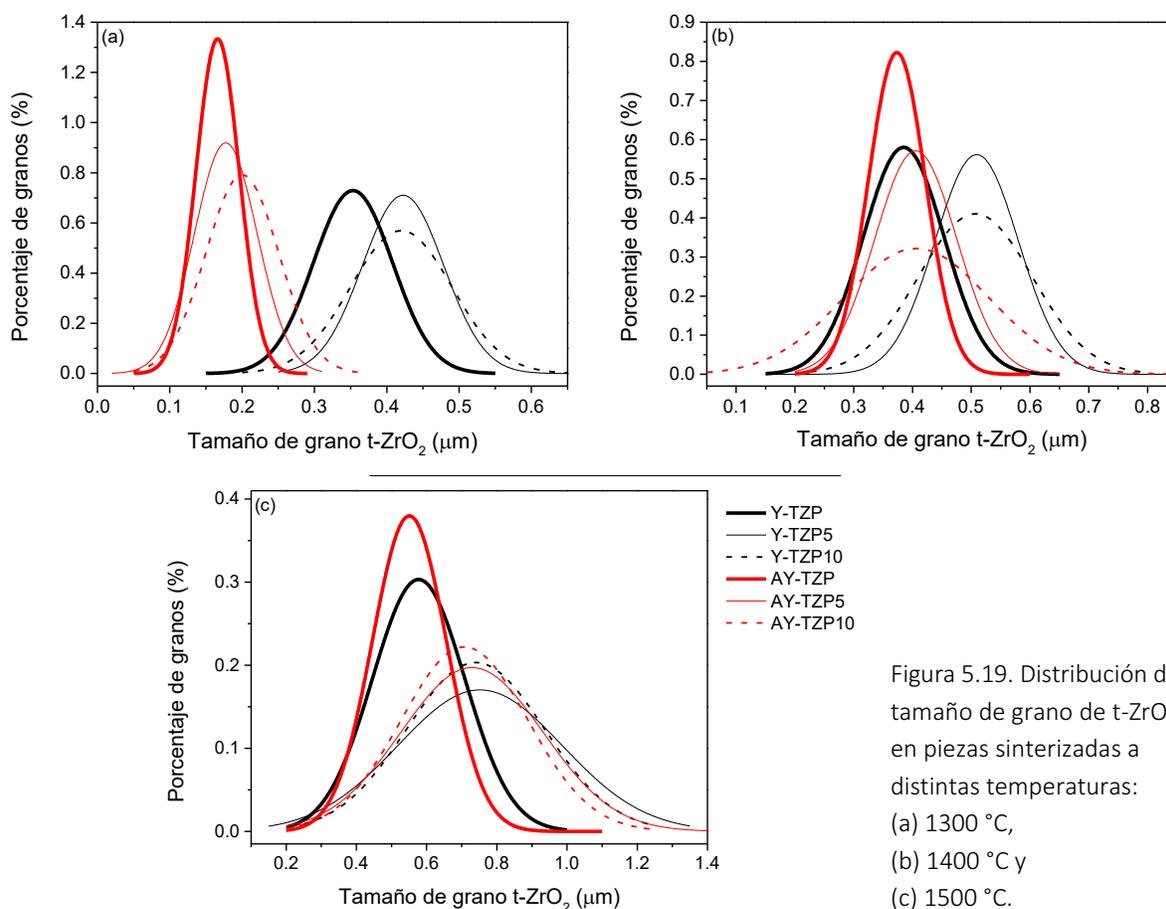


Figura 5.19. Distribución de tamaño de grano de t-ZrO₂ en piezas sinterizadas a distintas temperaturas: (a) 1300 °C, (b) 1400 °C y (c) 1500 °C.

La incorporación de 5 % v/v 64S a Y-TZP desplazó su curva de distribución de tamaño de grano hacia tamaños mayores a todas las temperaturas de sinterización e incrementó el tamaño de grano más frecuente (fig. 5.19). El mismo tuvo valores de 0,42, 0,52 y 0,75 μm a 1300, 1400 y 1500 °C, respectivamente. Una distribución de tamaño de grano más amplia sin modificar el tamaño de grano más frecuente se obtuvo luego de la adición de 10 % v/v 64S. Las imágenes MEB de Y-TZP, Y-TZP10 y Y-TZP20 a 1500 °C (fig. 5.21) corroboraron el crecimiento de grano de la matriz de ZrO₂ con el incremento del contenido de 64S. Las imágenes muestran también la presencia de las partículas de ZrSiO₄ y Ca₂P₂O₇ distribuidas en la matriz de ZrO₂.

En contraposición a lo observado para Y-TZP, la adición de diferentes contenidos de 64S a AY-TZP a 1300-1400 °C no alteró significativamente su curva de distribución de tamaño de grano y mantuvo su tamaño de grano más frecuente en un valor similar (fig. 5.19). Claramente, la incorporación de 64S a AY-TZP no tuvo un efecto marcado en el crecimiento de grano de ZrO₂, resultado que difiere del mencionado previamente para Y-TZP. Sin embargo, la adición de vidrio a ambos polvos de ZrO₂ y la posterior sinterización a 1500 °C tuvo un impacto similar en el crecimiento de grano de t-ZrO₂. AY-TZP5 y AY-TZP10 presentaron un tamaño de grano más frecuente de ~ 0,73 μm a 1500 °C, este valor es similar al obtenido para Y-TZP5 y Y-TZP10 de ~ 0,75 μm a 1500 °C.

Las imágenes MEB de Y-TZP10 y AY-TZP10 a 1500 °C (figuras 5.22c y d) mostraron una matriz de granos de t-ZrO₂ con tamaño de grano similar en ambas muestras de ZrO₂. También se apreció un aumento en el tamaño de grano de t-ZrO₂ en AY-TZP10 y en Y-TZP10, cuando la temperatura se incrementó desde 1400 hasta 1500 °C. Otra diferencia notable en las microestructuras es la cantidad mayor de granos correspondientes a c-ZrO₂ de gran tamaño en Y-TZP10 con respecto a AY-TZP10, a las dos temperaturas de sinterización. Los tamaños de grano promedio de c-ZrO₂ en las muestras mencionadas anteriormente se presentan en la tabla 5.8. A cada temperatura de sinterización, el tamaño de grano promedio de c-ZrO₂ en Y-TZP10 y AY-TZP10 fue comparable. Sin embargo, se observó que el tamaño de grano de c-ZrO₂ en ambas muestras creció al aumentar la temperatura de sinterización de 1400 a 1500 °C.

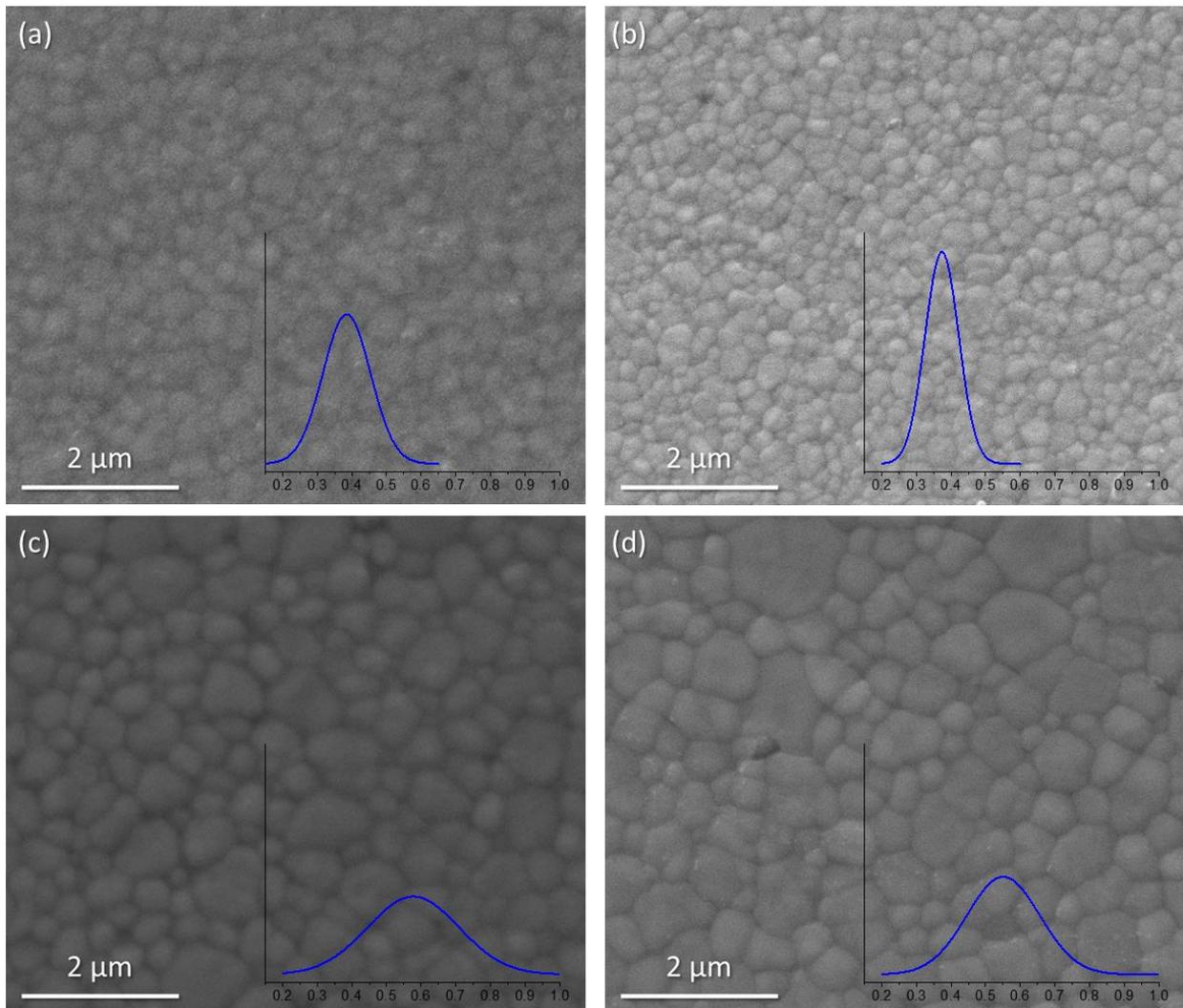


Figura 5.20. Imágenes MEB donde se observa la matriz de granos de ZrO₂ y la distribución de tamaño de grano de ZrO₂ en distintas muestras: (a) Y-TZP a 1400 °C, (b) AY-TZP a 1400 °C, (c) Y-TZP a 1500 °C y (d) AY-TZP a 1500 °C.

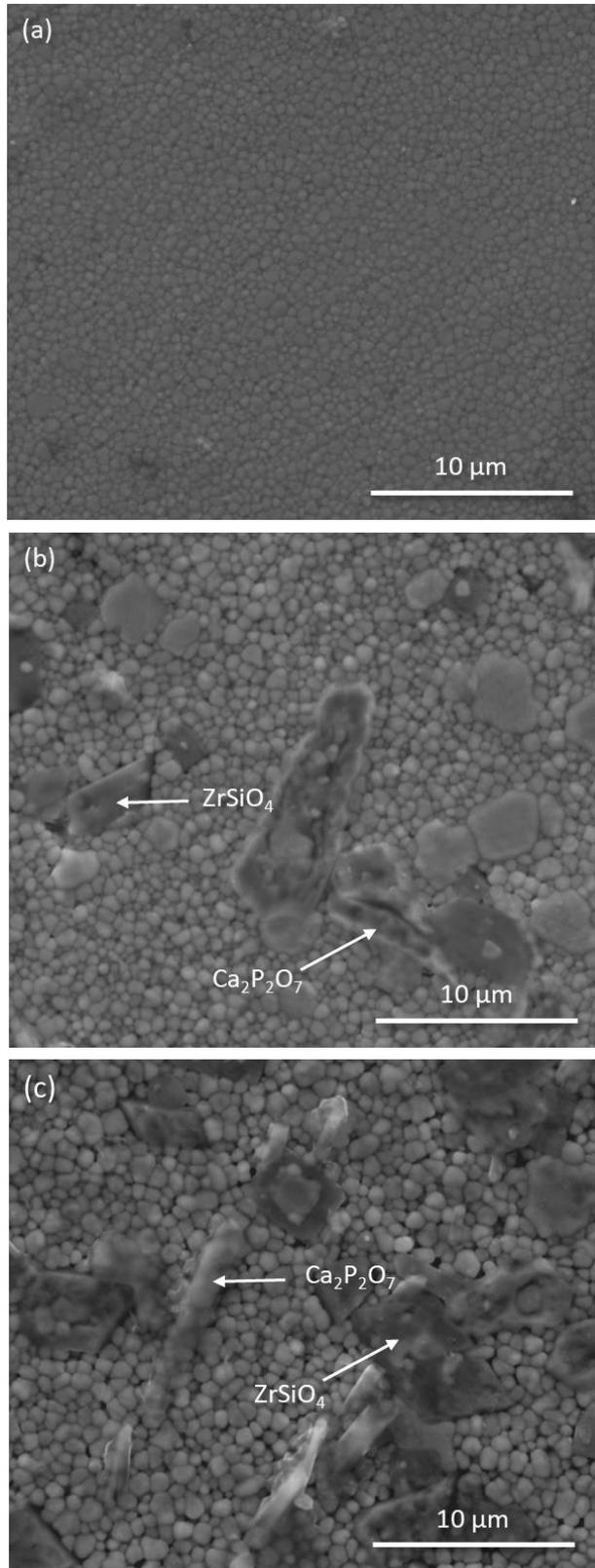


Figura 5.21. Imágenes MEB donde se observa el aumento en el tamaño de grano con el contenido de 64S en:
(a) Y-TZP,
(b) Y-TZP10 y
(c) Y-TZP20,
a 1500 °C. En las muestras con aditivos de 64S se señalan los granos de las fases secundarias $ZrSiO_4$ y $Ca_2P_2O_7$.

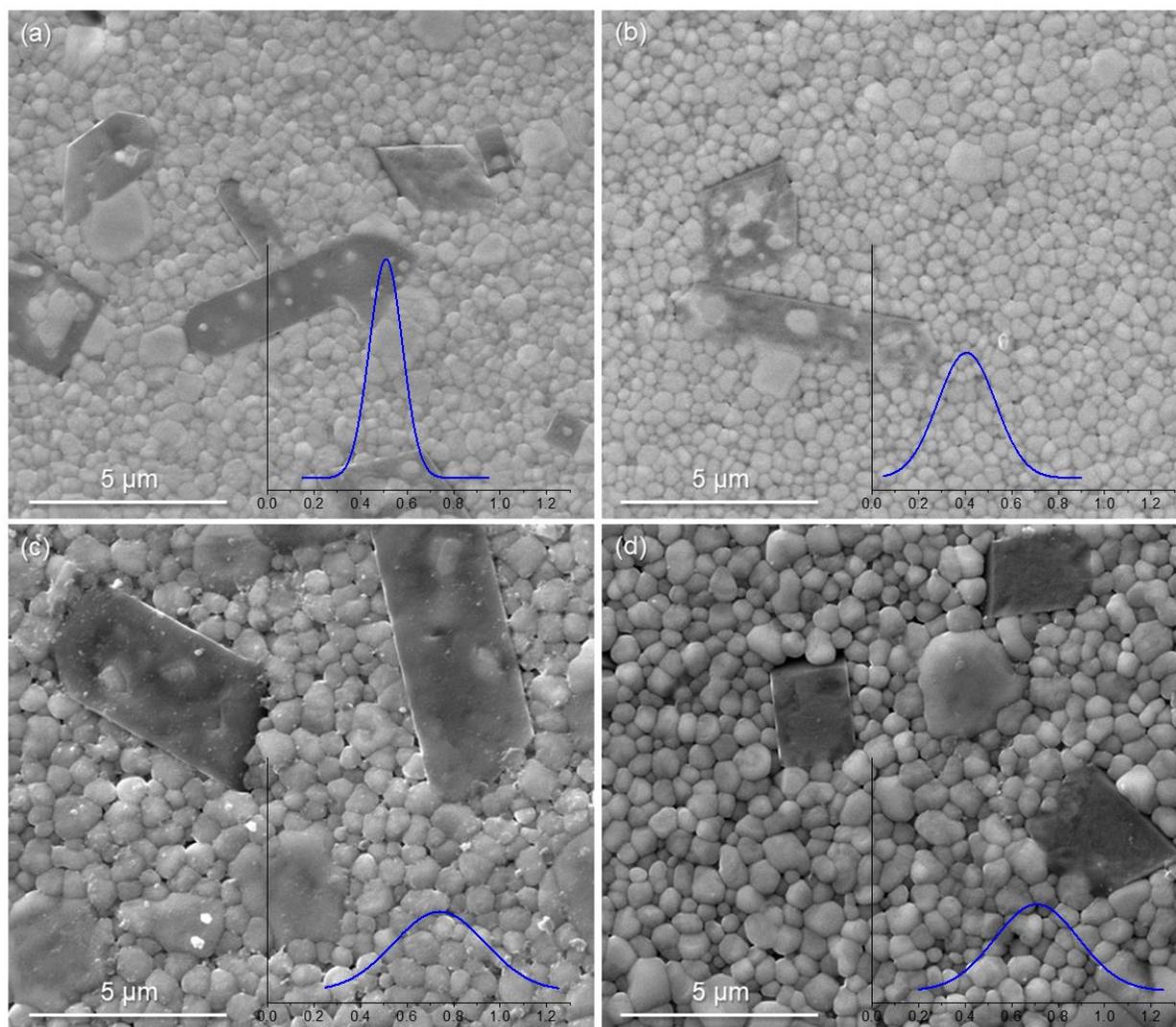


Figura 5.22. Imágenes MEB donde se observa la matriz de granos de ZrO_2 y la distribución de tamaño de grano de ZrO_2 en distintas muestras: (a) Y-TZP10 a 1400 °C, (b) AY-TZP10 a 1400 °C, (c) Y-TZP10 a 1500 °C, (d) AY-TZP10 a 1500 °C.

Tabla 5.8. Tamaño de grano promedio de c- ZrO_2 en Y-TZP10 y AY-TZP10 sinterizadas a 1400-1500 °C.

Muestra	Temperatura de sinterización (°C)	
	1400	1500
Y-TZP10	1,01 μm	1,85 μm
AY-TZP10	0,99 μm	1,88 μm

5.6. Discusión.

5.6.1. Influencia de la naturaleza del polvo de ZrO_2 y de la adición de biovidrio 64S en el comportamiento de densificación.

Las figuras de densidad relativa en función de la temperatura de sinterización para las distintas muestras (figs. 5.3-5.5) demostraron que la densidad relativa de AY-TZP fue superior a la de Y-TZP a temperaturas inferiores a 1500 °C, indicando una velocidad de sinterización mayor de AY-TZP respecto a Y-TZP. En general, la temperatura de sinterización de un polvo depende de su área superficial específica. En este sentido, el valor mayor de área superficial específica que posee el polvo AY-TZP relativo a Y-TZP (tabla 3.1), favoreció los fenómenos de difusión entre las partículas acelerando la sinterización. Por otro lado, algunos autores [6,7] demostraron que el incremento en la velocidad de sinterización de Y-TZP dopado con Al_2O_3 en las etapas inicial e intermedia de la sinterización, se relaciona con la presencia de iones Al^{+3} segregados en los límites de grano de ZrO_2 . En esta tesis, no se observaron granos aislados de Al_2O_3 en la microestructura de Y-TZP debido al pequeño contenido de Al_2O_3 en AY-TZP, por lo que se asumió que los iones Al^{+3} se localizaron en las vecindades de los bordes de grano de ZrO_2 .

Matsui y colaboradores [12] estudiaron el efecto de la adición de 0-1 % p/p Al_2O_3 en la sinterización del polvo de Y-TZP. Los resultados de la investigación de Matsui indicaron que los iones Al^{+3} segregados en los límites de grano se disolvieron dentro de la red de Y-TZP, cambiando su mecanismo de difusión desde borde de grano a volumen. De esta manera, atribuyeron la aceleración de la densificación de Y-TZP por la presencia del dopante Al_2O_3 al incremento de n y al decrecimiento de p en el término pre-exponencial de la ecuación de velocidad de sinterización (5.2). En esta tesis, la velocidad de sinterización mayor de AY-TZP respecto a Y-TZP se atribuyó a una combinación de dos factores: 1) el área superficial específica mayor de AY-TZP; 2) el efecto acelerador de la densificación del dopante Al_2O_3 .

Estudios previos [3,13] han publicado que la adición de pequeñas cantidades de óxidos al polvo de ZrO_2 produce un cambio en el mecanismo de transferencia de materia dominante y en consecuencia en su densificación. En la presente tesis, se ha estudiado el efecto acelerador del vidrio 64S en la velocidad de densificación de Y-TZP; los resultados obtenidos se han presentado en la sección 5.4 (tabla 5.4). Se puede explicar el efecto acelerador del vidrio 64S en la velocidad de sinterización, considerando la ecuación 5.2. El valor de nQ de 224 hallado experimentalmente para Y-TZP10 fue similar al valor de 220 citado para Y-TZP [7]. Para un valor aproximadamente constante de nQ y a una T dada, el aumento de n y la reducción de Q y p en el término pre-exponencial $\left(\frac{K\gamma_s\Omega D_0 R}{k\alpha^p cQ}\right)^n T^n$ de la ecuación 5.2, para Y-TZP10 respecto a Y-TZP, incrementó $\Delta L/L_0$ y en consecuencia la velocidad de sinterización. Es decir, la adición de vidrio 64S a Y-TZP aceleró la densificación por reducción de la energía de activación e incremento del orden de difusión en volumen.

En la sección 5.1 se estudió la descomposición térmica del vidrio 64S en el rango de temperaturas 950-1500 °C. Los resultados indicaron que la fase mayoritaria fue SiO₂ junto con contenidos menores de Ca₃(PO₄)₂. Matsui [9] demostró que la adición del dopante SiO₂ a Y-TZP incrementó su velocidad de sinterización en la etapa inicial. El atribuyó dicho incremento a la disolución de una cantidad pequeña de SiO₂ en el interior de los granos de ZrO₂, provocando un cambio en el mecanismo de difusión desde DBG para Y-TZP no dopado a DV para Y-TZP dopado con SiO₂. Ikuhara y colaboradores [14] investigaron el comportamiento de sinterización de Y-TZP con la adición de partículas de SiO₂ por microscopía de transmisión electrónica. Su trabajo corroboró los resultados encontrados por Matsui [9]; según Ikuhara en una primera etapa las partículas de SiO₂ se adsorbieron dentro de los granos de ZrO₂, y posteriormente los iones Si⁺⁴ (junto con los iones Y⁺³) difundieron hacia los límites de grano de ZrO₂.

En esta tesis, la SiO₂ producida por la descomposición térmica del vidrio a las temperaturas de sinterización jugó un rol fundamental en la aceleración de la densificación de Y-TZP. El mecanismo de difusión en volumen en la etapa inicial de la sinterización de Y-TZP10 concordó con las investigaciones de Matsui [9] e Ikuhara [14]. Por lo tanto, los resultados de esta tesis se pueden interpretar considerando que en principio una cantidad pequeña de SiO₂, producida por descomposición térmica de 64S, se disolvió en los granos de ZrO₂; luego los iones Si⁺⁴ difundieron desde el interior de la red de ZrO₂ hacia los límites de grano. Este hecho determinó que el mecanismo de transporte de materia predominante de Y-TZP10 fue difusión en volumen, con la consecuente reducción en la energía de activación e incremento del orden de difusión.

5.6.2. Influencia de la naturaleza del polvo de ZrO₂ y de la adición de biovidrio 64S en el particionamiento de fases de ZrO₂.

De acuerdo con el diagrama de fases ZrO₂-Y₂O₃ (fig. 5.13), para ZrO₂ con 3 mol% Y₂O₃ las fases cúbica y tetragonal de ZrO₂ son termodinámicamente estables a las temperaturas de sinterización normales (1300-1500 °C). Por lo que la microestructura típica de Y-TZP consiste en granos finos de ZrO₂ tetragonal con menores contenidos de granos grandes de ZrO₂ cúbica. Matsui y colaboradores [4,15] desarrollaron un modelo denominado transformación de fase inducida por segregación en límite de grano (TPISBG), para explicar la formación de c-ZrO₂ a partir de t-ZrO₂. Según dicho modelo, en la etapa inicial de la sinterización de Y-TZP a 1100 °C cada partícula del compacto consiste en ZrO₂ tetragonal con una distribución de iones Y⁺³ homogénea en el interior de las partículas. En la etapa inicial, se produce la formación de cuellos o puentes entre las partículas por un mecanismo de transporte de materia de difusión superficial. Mediante este mecanismo sólo crece el área del cuello entre las partículas sin afectar a la contracción y a la porosidad. Las partículas se unen a través de la formación de cuellos y no existen fases amorfas entre ellas. Cuando la temperatura de sinterización aumenta a 1200-1300 °C, etapa intermedia de la sinterización, las partículas originales del polvo desaparecen, se completa el crecimiento de los cuellos dando lugar a la formación de granos. En esta etapa, los iones Y⁺³ comienzan a difundir o segregar desde el interior de los granos de ZrO₂ hacia los bordes de grano; la segregación de

Y^{+3} se incrementa con la temperatura de sinterización y la concentración de Y_2O_3 en los límites de grano alcanza un valor de aproximadamente 6 mol% a 1500 °C. Dichas regiones con una concentración alta de Y_2O_3 tienden a transformarse a c-ZrO₂. De esta manera, la transformación de fase t → c comienza en los bordes de grano y/o uniones triples donde la concentración de Y^{+3} es alta y progresa hacia el interior del grano.

Al aumentar aún más la temperatura de sinterización, las regiones de fase cúbica se extienden dentro de los granos hasta formar granos monofásicos cúbicos. El desarrollo de la microestructura propuesto por Matsui se puede resumir en cuatro etapas: 1) red de partículas tetragonales monofásicas; 2) segregación de Y^{+3} hacia los bordes de grano; 3) estructura de granos bifásicos t-c; 4) granos cúbicos monofásicos.

Otros estudios de la microestructura de Y-TZP sinterizado [11,12], que concuerdan con la microestructura de los cerámicos obtenidos en esta tesis, identificaron granos grandes de c-ZrO₂ rodeados por granos más pequeños de t-ZrO₂. Los granos de c-ZrO₂ se enriquecen en Y_2O_3 a expensas de un decrecimiento en el contenido de Y_2O_3 en los granos de t-ZrO₂ vecinos. Dichos granos de t-ZrO₂ menos estables por su menor contenido de Y_2O_3 , son más vulnerables para transformarse a la fase monoclinica (transformación t-ZrO₂ → m-ZrO₂). Los resultados de esta tesis confirmaron que los cerámicos de Y-TZP y AY-TZP con y sin vidrio 64S en las piezas en verde, sinterizados a 1300-1500 °C, exhibieron una microestructura dual formada por granos de c-ZrO₂ grandes rodeados por granos de t-ZrO₂ más pequeños. Los resultados de DRX, MEB y EDS en esta investigación indicaron que la adición de vidrio 64S en las suspensiones iniciales de Y-TZP a 1300-1500 °C causó los siguientes efectos: 1) produjo SiO₂ (con contenidos bajos de Y_2O_3) en los límites de grano; 2) incrementó la fracción en volumen de c-ZrO₂ a expensas del decrecimiento en la fracción en volumen de t-ZrO₂; 3) intensificó el particionamiento de fases c-t con el aumento del contenido de vidrio 64S. La redistribución de Y_2O_3 entre los granos de ZrO₂ conteniendo SiO₂ en sus bordes, dependerá de la difusividad o coeficiente de difusión de Y^{+3} en SiO₂. Además de los efectos mencionados del vidrio, el análisis EDS realizado en Y-TZP y Y-TZP10 a 1400 °C mostró una diferencia en el contenido de Y^{+3} mayor entre c-ZrO₂ y t-ZrO₂ en Y-TZP10 respecto a Y-TZP. Este resultado sugirió que la redistribución de Y_2O_3 entre los granos de ZrO₂ fue más heterogénea al aumentar el contenido de 64S, debido probablemente a una difusión de iones Y^{+3} más rápida a lo largo de los límites de grano cada vez más ricos en SiO₂. Por lo tanto, la incorporación de cantidades crecientes de 64S a Y-TZP incrementó no sólo la fracción en volumen de c-ZrO₂, sino también la diferencia en el contenido de Y^{+3} entre los granos cúbicos y tetragonales. La combinación de ambos factores decreció la estabilidad de t-ZrO₂, siendo la misma más vulnerable para sufrir la transformación t-m para mayores agregados de 64S.

Los resultados de DRX, MEB y EDS de las muestras de AY-TZP con 64S a 1300-1500 °C, revelaron una reducción significativa en el particionamiento de fases t-c debido a la incorporación de vidrio en las piezas en verde, aumentando notoriamente la estabilidad de la fase tetragonal. Claramente, la adición de 64S a AY-TZP tuvo un efecto opuesto en el particionamiento de fases al determinado para Y-TZP. La mayor estabilidad de la fase t-ZrO₂ en AY-TZP con 64S, redundó en contenidos menores de m-ZrO₂ a todas las temperaturas de sinterización. También se detectó (por análisis EDS) una concentración de

Y_2O_3 menor en c-ZrO₂ y mayor en t-ZrO₂ en AY-TZP10 respecto a Y-TZP10. En síntesis, la incorporación de 64S a AY-TZP incrementó la relación de concentraciones t-ZrO₂/c-ZrO₂ y la concentración de Y_2O_3 en t-ZrO₂. Samadurova y colaboradores [16] investigaron la microestructura de Y-TZP dopado con Al₂O₃ y de Y-TZP co-dopado con SiO₂ y Al₂O₃. Los resultados publicados para Y-TZP co-dopado con SiO₂ y Al₂O₃, revelaron que la presencia de Al₂O₃ restringió la difusión de Y^{+3} en la fase SiO₂, decreciendo la velocidad de redistribución de Y_2O_3 entre los granos de ZrO₂. Sin embargo, los autores mencionados no explicaron la causa de la reducción en el particionamiento de fases t-c debido a la presencia simultánea de SiO₂ y Al₂O₃. De acuerdo con los resultados de esta tesis, que concuerdan con los publicados por Samadurova y colaboradores [16], se ha propuesto la formación de una fase nueva en los límites de grano de ZrO₂, por combinación de SiO₂ y Al₂O₃ provenientes del vidrio y del polvo de ZrO₂, respectivamente. Esta fase nueva ha tenido la capacidad de capturar iones Y^{+3} disminuyendo su redistribución entre los granos de ZrO₂. La cantidad de esta fase nueva formada en las muestras AY-TZP-64S dependerá de las cantidades de SiO₂ y Al₂O₃ que se acomoden en los bordes de grano de ZrO₂. Teniendo en cuenta que la temperatura de sinterización determina la cantidad de Al⁺³ segregado en los límites de grano, a una temperatura de sinterización dada la cantidad de fase nueva formada en los bordes de grano quedará sólo determinada por el contenido de SiO₂. Por lo tanto, en las muestras de AY-TZP a una temperatura de sinterización constante, la cantidad de fase nueva que retendrá los iones Y^{+3} segregados aumentará con el incremento del contenido de vidrio 64S en las suspensiones iniciales, provocando una reducción en el particionamiento de fases t-ZrO₂ y c-ZrO₂.

Por otro lado, los resultados mostraron que la formación de c-ZrO₂ en AY-TZP con 64S fue más pronunciada a 1500 °C. En el trabajo de Samadurova [17] se explicó que la cantidad de Al₂O₃ acomodada en los límites de grano de Y-TZP dopado con 0,25 % p/p Al₂O₃ a 1450 °C, fue muy cercana a la saturación. Además, Matsui [7] determinó, por medio de EDS con nanosonda, los perfiles de distribución de Y y Al a lo largo de los bordes de grano de Y-TZP dopado con Al₂O₃ a diferentes temperaturas de sinterización. En su análisis se detectó una reducción en la intensidad del pico de segregación de iones Al⁺³ a 1500 °C en comparación con temperaturas menores. Teniendo en cuenta los trabajos previos mencionados, se dedujo en esta tesis que la mayor solubilidad de Al₂O₃ en ZrO₂ a 1500 °C en las muestras AY-TZP con un contenido de 64S constante, contribuyó a limitar la formación de la fase nueva propuesta y en consecuencia la retención de Y^{+3} . Otra contribución a la formación de c-ZrO₂ se relacionó con la difusión más rápida de iones Y^{+3} al aumentar la temperatura a 1500 °C. El incremento en la formación de c-ZrO₂ en AY-TZP-64S a 1500 °C respecto a 1300-1400 °C, se espera que provenga de una combinación de los efectos mencionados: mayor solubilidad de Al₂O₃ en ZrO₂ y difusión más rápida de Y^{+3} a lo largo de bordes de grano.

El efecto de la velocidad de calentamiento en el ciclo de sinterización en la estabilidad de la fase t-ZrO₂ respecto a su transformación a m-ZrO₂, se puede explicar también en esta sección, teniendo en cuenta la redistribución de Y_2O_3 entre los granos de ZrO₂. Según los resultados de la sección 5.2, se logró una estabilidad mayor de la fase t-ZrO₂ al incrementar la velocidad de calentamiento de 5 a 10 °C/min en el rango de temperatura examinado. Un ciclo de calentamiento más rápido limitó el tiempo para que ocurra la redistribución de Y_2O_3 entre los granos de ZrO₂, incrementando la estabilidad de t-ZrO₂ (por su contenido mayor de Y_2O_3) respecto a la transformación t-m.

5.6.3. Influencia de la naturaleza del polvo de ZrO_2 y de la adición de biovidrio 64S en el crecimiento de grano de ZrO_2 .

Como se demostró en la sección 5.5.2 de este capítulo, las muestras de AY-TZP sinterizadas a 1300-1400 °C tuvieron una distribución de tamaño de grano estrecha con tamaños de grano más frecuentes muy inferiores a las muestras respectivas de Y-TZP. El comportamiento fue diferente a 1500 °C, a esta temperatura se obtuvieron distribuciones de tamaño similares para AY-TZP y Y-TZP (figs. 5.19 y 5.20). Algunos autores [6,18,19] estudiaron el efecto de cantidades pequeñas de dopantes en el desarrollo microestructural de Y-TZP. En particular, en Y-TZP dopado con Al_2O_3 a temperaturas ≤ 1500 °C los iones Al^{+3} disueltos en ZrO_2 segregaron a los límites de grano junto con los iones Y^{+3} . Los iones Al^{+3} segregados contribuyeron a la movilidad de los límites de grano, aunque en menor extensión en comparación con los iones Y^{+3} . Es decir, al efecto principal de arrastre de los iones Y^{+3} segregados, que determina el crecimiento de grano de Y-TZP, se le suma una contribución menor debida a la difusión a los límites de grano del dopante Al^{+3} soluble en ZrO_2 a altas temperaturas.

Los resultados presentados en las figuras 5.10 y 5.19 de este capítulo mostraron que la adición de 64S a Y-TZP favoreció el particionamiento de fases e indujo el crecimiento de grano de ZrO_2 . De acuerdo con el mecanismo TPISBG expuesto en la sección anterior de este capítulo, la transformación de fase t-c se inicia con la segregación de iones Y^{+3} en los bordes de grano y uniones triples, seguida por crecimiento de la fase cúbica hacia el interior del grano. A su vez, la segregación Y^{+3} a las temperaturas de sinterización produce movilidad de los límites de grano de ZrO_2 y los granos crecen. La teoría de arrastre del soluto [20] se utilizó para explicar el mecanismo de crecimiento de grano en Y-TZP sinterizado. La ecuación de velocidad de crecimiento de grano derivada de dicha teoría se puede escribir como:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k}{D^2} \quad (5.12)$$

donde D es el tamaño de grano promedio, t es el tiempo y k es la constante de crecimiento dada por:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5.13)$$

donde k_0 es un término pre-exponencial, Q es la energía de activación para el crecimiento de grano, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. Según la teoría de arrastre del soluto, la movilidad del límite de grano depende de la difusión de átomos de soluto desde la red hacia los bordes de grano. Por lo tanto, se asigna a Q un valor igual a la energía de difusión de Y^{+3} desde el interior del grano hasta su borde. Es decir, el crecimiento de grano de ZrO_2 en Y-TZP está controlado por la difusión de Y^{+3} a lo largo de los bordes de grano. De acuerdo con lo expuesto, los procesos de particionamiento de fases t-c y el crecimiento de grano de ZrO_2 están controlados por difusión de Y^{+3} .

A temperatura constante, un incremento en la difusión de Y^{+3} produce migración de los límites de grano y crecimiento de los mismos; y al mismo tiempo el Y_2O_3 que difunde hacia un grano vecino lo

enriquece en Y_2O_3 produciendo su transformación a la fase cúbica. En este sentido, el particionamiento de fases t-c y el crecimiento de grano de ZrO_2 van en paralelo.

Los resultados de Y-TZP-64S a 1300-1500 °C demostraron que la presencia de SiO_2 proveniente del vidrio 64S, en los límites de grano de ZrO_2 incrementó la difusión de Y^{+3} , favoreciendo ambos procesos, el crecimiento de grano y el particionamiento de fases.

Contrariamente a lo expuesto para Y-TZP, los resultados de DRX y MEB (figs. 5.10 y 5.19) demostraron que la presencia de vidrio 64S en las piezas en verde de AY-TZP y luego sinterizadas a 1300-1400 °C redujo el particionamiento de fases t-c y limitó el crecimiento de grano de ZrO_2 . Sin embargo, la sinterización de AY-TZP-64S a 1500 °C produjo un incremento simultáneo del grado de particionamiento y de los tamaños de grano. Las distribuciones de tamaño de grano de ZrO_2 en AY-TZP-64S a 1500 °C fueron comparables con sus muestras respectivas de Y-TZP. En la sección anterior se sugirió la formación de una fase nueva compuesta por SiO_2 y Al_2O_3 en AY-TZP-64S. Se piensa que dicha fase posee la habilidad de retener iones Y^{+3} disminuyendo su segregación hacia los bordes de grano; proceso responsable del particionamiento de fases y del crecimiento de grano. Al aumentar la temperatura de sinterización de AY-TZP-64S desde 1300-1400 °C hasta 1500 °C, la solubilidad de Al_2O_3 en ZrO_2 se incrementó limitando la formación de la fase nueva y en consecuencia la retención de Y^{+3} . Al mismo tiempo, que decreció la captura de iones Y^{+3} aumento su difusión con el incremento de temperatura; la combinación de ambos efectos contribuyó al crecimiento de grano mayor observado para AY-TZP-64S a 1500 °C respecto a 1300-1400 °C.

5.7. Conclusiones parciales.

- Se logró una estabilidad mayor de la fase t- ZrO_2 al incrementar la velocidad de calentamiento de 5 a 10 °C/min en el ciclo de sinterización.
- La velocidad de sinterización de AY-TZP fue superior a la de Y-TZP, AY-TZP alcanzó la densificación completa a 1400 °C en comparación con 1500 °C para Y-TZP.
- La incorporación de distintos contenidos de 64S aceleró la densificación de ambos polvos de ZrO_2 . El incremento de la velocidad de sinterización se produjo por reducción de la energía de activación e incremento del orden de difusión en volumen.
- La adición de contenidos crecientes de 64S a Y-TZP generó SiO_2 (proveniente del vidrio) en los límites de grano de ZrO_2 a 1300- 1500 °C, incrementando la fracción en volumen de c- ZrO_2 a expensas del decrecimiento en la fracción en volumen de t- ZrO_2 .
- La presencia simultánea de SiO_2 y Al_2O_3 en los límites de grano de AY-TZP-64S demostró su efectividad para reducir la redistribución de Y_2O_3 entre los granos de ZrO_2 , aumentando

notoriamente la estabilidad de la fase tetragonal de ZrO_2 . La formación de c- ZrO_2 en AY-TZP con 64S fue más pronunciada a 1500 °C.

- La adición de 64S a Y-TZP indujo el crecimiento de grano de ZrO_2 a todas las temperaturas de sinterización. En contraposición a lo observado para Y-TZP, la presencia de 64S en AY-TZP limitó el crecimiento de grano de ZrO_2 a 1300-1400 °C. A 1500 °C, la incorporación de 64S en ambos polvos de ZrO_2 tuvo un impacto similar en el crecimiento de grano de t- ZrO_2 .
- La presencia de 64S en Y-TZP y AY-TZP produjo la aparición de fases secundarias de $ZrSiO_4$ (fase mayoritaria) y $Ca_2P_2O_7$ (en menor cantidad) junto con los polimorfos de ZrO_2 a 1300-1500 °C. Los contenidos de las fases secundarias se incrementaron, principalmente, con adiciones mayores de vidrio, y presentaron una pequeña variación con la temperatura de sinterización, siendo independientes de la naturaleza del polvo de ZrO_2 .

Referencias:

- [1] C. Piconi, G. Maccauro. *Zirconia as a biomaterial*, Biomaterials 20 (1999) 1-25.
- [2] L. Ruiz, M.J. Readey. *Effect of heat-treatment on grain size, phase assemblage, and mechanical properties of 3 mol% Y-TZP*. J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 2331-2340.
- [3] B. Basu. *Toughening of yttria-stabilized tetragonal zirconia ceramics*. International Materials Reviews 50 (2005) 239-256.
- [4] K. Matsui, H. Horikoshi, N. Ohmichi, M. Ohgai, H. Yoshida, Y. Ikuhara. *Cubic-formation and grain-growth mechanisms in tetragonal zirconia polycrystal*. J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 1401-1408.
- [5] S.M. Lakiza, I.M. Lopato. *Stable and metastable phase relations in the system alumina-zirconia-yttria*. J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 893-902.
- [6] K. Matsui, N. Ohmichi, M. Ohgai, H. Yoshida, Y. Ikuhara. *Effect of alumina-doping on grain boundary segregation-induced phase transformation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal*. J. Mater. Res. 21 [9] (2006) 2278-2289.
- [7] K. Matsui, N. Ohmichi, M. Ohgai, N. Enomoto, J. Hojo. *Sintering kinetics at constant rates of heating: effect of Al_2O_3 on the initial sintering stage of fine zirconia powder*. J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 3346-3352.
- [8] J. Wang, R. Raj. *Activation energy for the sintering of two -phase alumina/zirconia ceramics*. J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 1959-1963.
- [9] K. Matsui. *Sintering kinetics at constant rates of heating: mechanism of silica-enhanced sintering of fine zirconia powder*. J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 2534-2539.
- [10] H.G. Scott. *Phase relationships in the zirconia-yttria system*. J. Mater. Sci. 10 (1975) 1527-1535.
- [11] J. Chevalier, S. Deville, E. Münch, R. Jullian, F. Lair. *Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis*. Biomaterials 25 (2004) 5539-5545.
- [12] D. Bučevac, T. Kosmač, A. Kocjan. *The influence of yttrium-segregation-dependent phase partitioning and residual stresses on the aging and fracture behavior of 3Y-TZP ceramics*. Acta Biomaterialia 62 (2017) 306-316.
- [13] K. Morita, K. Hiraga, B.N. Kim. *Effect of minor SiO_2 addition on the creep behavior of superplastic tetragonal ZrO_2* . Acta Mater. 52 (2004) 3355-3364.
- [14] Y. Ikuhara, Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Sakuma. *High-temperature behavior of SiO_2 at grain boundaries in TZP*. Interface Sci. 7 (1999) 77-84.

- [15] K. Matsui, H. Yoshida, Y. Ikuhara. *Review: microstructure-development mechanism during sintering in polycrystalline zirconia*. International Materials Reviews. 63 [6] (2018) 375-406.
- [16] A. Samodurova, D. Vengust, A. Kocjan, T. Kosmač. *The sintering-temperature-related microstructure and phase assemblage of alumina-doped and alumina-silica-co-doped 3- mol%-yttria-stabilized tetragonal zirconia*. Scripta Materialia 105 (2015) 50-53.
- [17] A. Samodurova, A. Kocjan, M. V. Swain, T. Kosmač. *The combined effect of alumina and silica co-doping on the ageing resistance of 3Y-TZP bioceramics*. Acta Biomaterialia 11 (2015) 477-487.
- [18] M. Lakusta, I. Danilenko, G. Volkova, L. Loladze, V. Burkhovetskiy, O. Doroshkevich, I. Brykhanova, I. Popova, T. Konstantinova. *Sintering kinetics of ZrO₂ nanopowders modified by group IV elements*. Int J Appl Ceram Technol. 16 (2019) 1481-1492.
- [19] S.N.B. Hodgson, J. Cawley, M. Clubley. *The role of Al₂O₃ impurities on the microstructure and properties of Y-TZP*. J. Mater. Processing Tech. 92-93 (1999) 85-90.
- [20] K. Matsui, H. Yoshida, Y. Ikuhara. *Isothermal sintering effects on phase transformation and grain growth in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal*. J. am. Ceram. Soc. 92 (2009) 467-475.

Capítulo 6

Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las piezas derivadas de esta tesis son de gran importancia porque determinarán sus prestaciones en servicio en la aplicación requerida. En el caso particular de aplicaciones odontológicas, los materiales se someterán a cargas externas constantes relacionadas con la masticación y la mordedura. Por este motivo, se debe prestar especial atención a la dureza, tenacidad a la fractura y resistencia a la flexión de los cerámicos, ya que estas propiedades mecánicas definen la resistencia de los materiales a fracturarse, agrietarse o deformarse cuando se someten a esfuerzos externos.

Las propiedades mecánicas se determinan realizando experiencias de laboratorio que intentan simular de forma aproximada las condiciones de servicio que tendrán durante su aplicación. El diseño de los materiales para que cumplan con ciertas condiciones de utilización debe considerar la relación existente entre la microestructura de los materiales y sus propiedades mecánicas.

En este capítulo se presentan los resultados de los ensayos realizados de dureza Vickers HV, módulo de Young E, resistencia a la flexión σ y tenacidad a la fractura KIC de los materiales estudiados. Se investigará la influencia de la adición de biovidrio 64S y de la naturaleza del polvo de zirconia (sin dopar y dopado con Al_2O_3) en las propiedades mecánicas mencionadas, estableciendo correlaciones con la microestructura de los materiales estudiada en el capítulo anterior. Por último, se discutirán los resultados obtenidos y se mencionarán las conclusiones más relevantes.

6.1. Dureza

La dureza Vickers se midió utilizando un microdurómetro Buehler con indentador de diamante, con una carga $F = 10 \text{ kgf}$ y un tiempo de carga de 15 segundos. El equipo utilizado toma el promedio de los valores medidos de las diagonales de la indentación (d_1 y d_2 en la figura 6.1) y arroja el valor de la dureza a partir de la siguiente ecuación:

$$H_V = 0,102 \frac{2F \operatorname{sen} \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = 0,1891 \frac{F}{d^2} \quad (6.1)$$

donde $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$ es el promedio de las diagonales de la impronta o entalla generada por el indentador. Los valores de dureza calculados se presentan en las figuras 6.2 y 6.3.

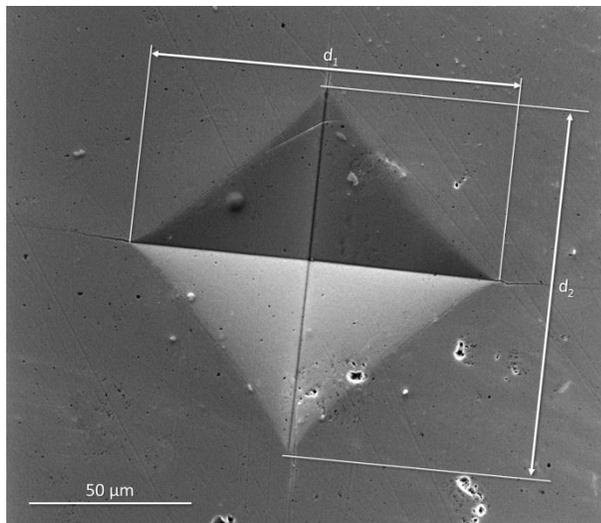


Figura 6.1. Imagen MEB de la entalla generada por el indentador del microdurómetro Vickers en una muestra analizada. Con los valores d_1 y d_2 , medidos en micrones, se calcula la dureza de las muestras a partir de la ecuación 6.1.

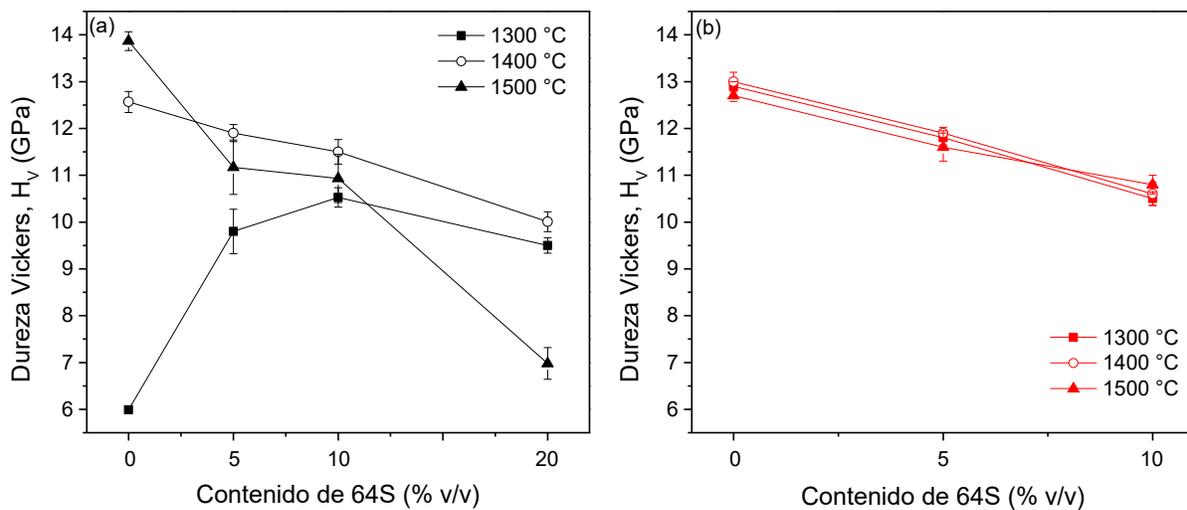


Figura 6.2. Dureza Vickers en función del contenido de 64S para muestras sinterizadas a 1300-1500 °C: (a) Y-TZP y (b) AY-TZP.

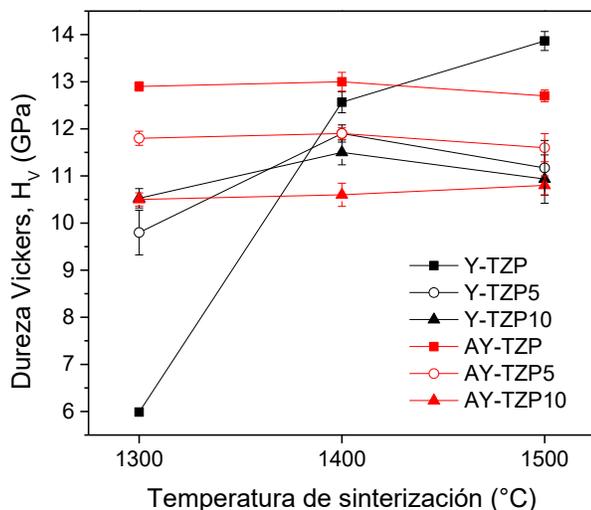


Figura 6.3. Dureza Vickers en función de la temperatura de sinterización para Y-TZP-64S y AY-TZP-64S.

En las figuras 6.2a y 6.2b se muestra la variación de la dureza con el contenido de 64S de Y-TZP y AY-TZP, respectivamente, en el rango de temperaturas de sinterización 1300-1500 °C. En las muestras de Y-TZP a 1300 °C, se observó un incremento gradual de la dureza con el contenido de 64S. Los resultados de densidad relativa de dichas muestras, presentados en el capítulo 5, indicaron que la incorporación de distintos contenidos de 64S aceleró la densificación de Y-TZP. Por lo tanto, el incremento de la dureza de Y-TZP con la adición de 64S se atribuyó al aumento de la densidad sinterizada relativa de las piezas. Los valores de H_v de las muestras Y-TZP5, Y-TZP10 y Y-TZP20 a 1300 °C fueron $\sim 9,8$ GPa, $\sim 10,5$ GPa y $\sim 9,5$ GPa, respectivamente, en contraposición con el valor de H_v de ~ 6 GPa para Y-TZP. A 1400 °C, la adición de 64S a Y-TZP disminuyó levemente los valores de H_v ; los mismos decrecieron desde 12,5 GPa para Y-TZP hasta ~ 12 y $\sim 11,5$ GPa para Y-TZP5 y Y-TZP10, respectivamente. El mismo comportamiento se encontró para Y-TZP-64S a 1500 °C hasta la incorporación de 10 % v/v 64S. Y-TZP a 1400-1500 °C, Y-TZP5, Y-TZP10 e Y-TZP20 a 1400 °C alcanzaron una densificación casi completa (≥ 95 % de la densidad teórica).

Las muestras AY-TZP-64S (con contenidos de 64S en el rango 0-10 % v/v) densificadas a 1300-1500 °C, mostraron una dependencia de H_v vs. contenido de 64S similar a la observada en las muestras Y-TZP-64S a 1400-1500 °C. El contenido creciente de 64S decreció levemente los valores de H_v en las piezas de AY-TZP; se midieron valores de H_v de $\sim 12,9$, 13 y 12,7 GPa para AY-TZP a 1300 °C, 1400 y 1500 °C, respectivamente; mientras que AY-TZP10 presentó valores de H_v de $\sim 10,5$, 10,6 y 10,8 GPa a 1300, 1400 y 1500 °C, respectivamente. En las muestras Y-TZP-64S a 1400-1500 °C y AY-TZP-64S a 1300-1400 °C (con densificación casi completa), la presencia de fases secundarias de $ZrSiO_4$ (fase secundaria principal) y $Ca_2P_2O_7$, de menor dureza respecto a Y-TZP (H_v $ZrSiO_4 \sim 10-11$ GPa, H_v $Ca_2P_2O_7 \sim 4-5$ GPa y H_v $ZrO_2 \sim 14$ GPa), fue la principal causa de la disminución leve en los valores de dureza. Otra contribución a los valores más bajos de dureza se relacionó con la presencia de SiO_2 amorfa en los límites de grano de ZrO_2 .

Las piezas de Y-TZP20 a 1500 °C, tuvieron menor dureza que el resto de las muestras ensayadas. Se ha explicado en el capítulo 5 (sección 5.3) que la pérdida de peso de la muestra Y-TZP20 a 1500 °C fue

considerablemente mayor que la determinada en el resto de las muestras analizadas, generando porosidad y decreciendo la densidad relativa de Y-TZP20. Motivo por el cual, la dureza de Y-TZP20 a 1500 °C tuvo el valor mínimo. Los valores de dureza de Y-TZP5 y Y-TZP10 a 1400-1500 °C fueron similares, como también los valores de H_V de AY-TZP, indicando que el incremento en la temperatura de sinterización en las muestras con el mismo contenido de 64S totalmente densificadas no tuvo un efecto apreciable en la dureza. La temperatura de sinterización en el rango 1300-1500 °C tampoco modificó considerablemente los valores de H_V de AY-TZP-64S.

AY-TZP exhibió valores de H_V superiores a los determinados para Y-TZP a 1300 °C y 1400 °C, como consecuencia de la mayor velocidad de densificación de AY-TZP (capítulo 5). A 1500 °C, Y-TZP presentó un valor de dureza levemente superior a AY-TZP (fig. 6.3). La sustitución de Y-TZP por AY-TZP en las muestras con 64S no alteró significativamente los valores de dureza (fig. 6.3).

6.2. Módulo de Young

Como se describió en el capítulo 1 (sección 1.1.1.2), el módulo de Young o módulo de elasticidad (E) indica la elasticidad del material, es decir, la capacidad de ser deformado elásticamente sin sufrir ninguna modificación. El módulo de Young de las piezas Y-TZP-64S y AY-TZP-64S sinterizadas entre 1300-1500 °C se calculó utilizando el método de excitación por impulso, según lineamientos de la norma ASTM C1198. Este ensayo no destructivo se basa en la relación que existe entre la frecuencia de vibración de cada material y sus propiedades elásticas además de su geometría y densidad. En la tabla 6.1 se presentan los valores medidos de E para cada composición y temperatura de sinterización.

Tabla 6.1. Módulo de Young de las piezas Y-TZP-64S y AY-TZP-64S sinterizadas a 1300-1500 °C.

	Módulo de Young (GPa)		
	1300 °C	1400 °C	1500 °C
Y-TZP	168 ± 7	218 ± 18	240 ± 8
Y-TZP5	193 ± 7	228 ± 8	234 ± 13
Y-TZP10	225 ± 10	234 ± 17	237 ± 20
Y-TZP20	230 ± 11	238 ± 12	110 ± 6
AY-TZP	210 ± 20	234 ± 18	236 ± 24
AY-TZP5	231 ± 15	236 ± 25	238 ± 24
AY-TZP10	233 ± 10	237 ± 22	239 ± 19

Se ha demostrado [1] que la porosidad del material (P), y por consiguiente su densidad relativa, posee una influencia marcada en el módulo de Young. En este sentido, se han desarrollado modelos teóricos basados en observaciones experimentales, para predecir la dependencia de E con P. En el caso que nos ocupa de materiales con valores bajos de porosidad P, se ha propuesto una ecuación simple de la forma:

$$E = E_0(1 - 2P)(1 + 4P^2) \quad (6.2)$$

donde E_0 es el módulo de elasticidad del material cuando $P = 0$.

Las muestras desarrolladas en este estudio alcanzaron una densificación casi completa a 1300-1500 °C, con valores mínimos de porosidad. La incorporación de distintos contenidos de 64S aceleró la densificación de ambos polvos de ZrO₂. Los resultados obtenidos en la sección 5.4 del capítulo 5, indicaron que la adición de 64S a Y-TZP cambió su mecanismo de difusión desde DBG a DV y decreció la energía de activación de difusión.

En las piezas de Y-TZP a 1300-1400 °C, el incremento de E con el agregado de 64S se atribuyó al aumento en la densidad relativa de las muestras (fig. 5.5 y tabla 6.1). A 1500 °C, E mostró valores similares con la incorporación de 64S hasta 10 % v/v, para luego decrecer considerablemente en la muestra Y-TZP20. Se ha explicado anteriormente (capítulo 5, sección 5.3) que a 1500 °C la pérdida de peso de la muestra Y-TZP20 fue significativa en comparación con el resto de las muestras. Se observó que la volatilización de una concentración alta de CaO a 1500 °C, concentrada en regiones donde coexisten varias partículas de Ca₂P₂O₇ en contacto, generó algunos poros que decrecieron el valor de E .

En las muestras de AY-TZP a 1300 °C, la incorporación de 64S aceleró la densificación provocando un incremento gradual de E . La adición de 64S a las muestras de AY-TZP completamente densificadas a 1400-1500 °C, no alteró significativamente los valores de E .

Es posible notar que el valor de E de las muestras de AY-TZP a 1300-1400 °C fue superior al de las muestras correspondientes de Y-TZP. Las figuras de densidad relativa en función de la temperatura de sinterización para las distintas muestras (figs. 5.3-5.5) demostraron que la densidad relativa de AY-TZP fue superior a la de Y-TZP a temperaturas inferiores a 1500 °C, indicando una velocidad de sinterización mayor de AY-TZP respecto a Y-TZP. AY-TZP alcanzó una densidad relativa del ~ 99 % a 1400 °C, mientras que la densificación casi completa de Y-TZP se logró a 1500 °C. De acuerdo con lo expuesto en el capítulo 5 (sección 5.3), la velocidad de sinterización mayor de AY-TZP relativa a Y-TZP se explicó considerando una combinación de dos factores: el área superficial específica mayor de AY-TZP y el efecto acelerador de la densificación del dopante Al₂O₃.

6.3. Tenacidad a la fractura

En un material frágil sometido a una fuerza aplicada, la tenacidad a la fractura (K_{IC}) es la cantidad de energía necesaria para resistir a la propagación de la grieta. Para materiales cerámicos, el valor de K_{IC} es un parámetro clave ya que determina su confiabilidad en aplicaciones clínicas. El tiempo de vida será más prolongado en cerámicos con mayor tolerancia a la propagación de la grieta (mayor K_{IC}). El uso de indentaciones Vickers es uno de los métodos más utilizados para medir la tenacidad a la fractura en materiales cerámicos, debido a que es un método simple y no destructivo. Como se describió en el

capítulo 3 (sección 3.3.4.), el método consiste en medir la longitud de las grietas que emanan de la impresión o huella (indentación) producidas por el durómetro en la superficie pulida del material. Numerosos estudios en el campo de mecánica de fractura han planteado varias ecuaciones tanto teóricas como empíricas para determinar la tenacidad a la fractura de los materiales, en la presente tesis se utiliza la ecuación de Evans:

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{F}{C^{3/2}} \right) \quad (6.3)$$

donde C es la longitud de la grieta medida desde el centro de la indentación hasta el final de la misma. E se refiere al módulo de Young, H a la dureza Vickers y F es la carga aplicada a través del indentador. El valor de K_{IC} no varía con la carga aplicada, y en el ensayo realizado para este trabajo se utilizó un valor de $F = 10 \text{ kgf}$. En la figura 6.4 se muestra una imagen MEB de la grieta que emana desde el vértice de la huella o indentación, sobre la superficie pulida de una muestra analizada.

De acuerdo con la ecuación 6.3, K_{IC} es directamente proporcional al módulo de Young del material y a la carga aplicada en el ensayo, y es inversamente proporcional al valor de dureza y a la longitud de la grieta. En la tabla 6.3 se detallan los valores del módulo de Young, la dureza Vickers y la tenacidad a la fractura en las muestras de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S sinterizadas a 1400-1500 °C. También se indica en la tabla 6.3 si se propagó una grieta desde el vértice de la indentación o huella en cada muestra ensayada. En algunas muestras: Y-TZP5, Y-TZP10, AY-TZP5 y AY-TZP10 a 1500 °C, no fue posible determinar K_{IC} por el método de indentación, ya que las mismas no presentaron grieta luego de realizar la indentación. Estos casos particulares se analizarán al final de esta sección. Las figuras 6.5 y 6.6 muestran imágenes MEB de las grietas propagadas desde el vértice de la indentación en algunas muestras y la ausencia de grieta en otras.

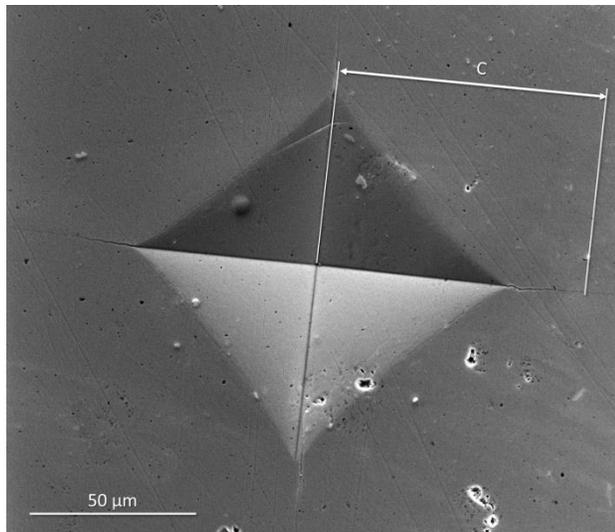


Figura 6.4. Imagen MEB de la grieta que se propaga desde el vértice de la huella sobre la superficie pulida de una muestra analizada.

Tabla 6.3. Tenacidad a la fractura (K_{IC}) de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S sinterizadas a 1400-1500 °C.

	Módulo de Young (GPa)	Dureza Vickers (GPa)	¿Presenta grieta?	Tenacidad a la fractura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
Y-TZP 1400 °C	218 ± 18	12,5 ± 0,2	Si	3,8
Y-TZP 1500 °C	240 ± 8	13,8 ± 0,2	Si	4,0
Y-TZP5 1400 °C	228 ± 8	11,8 ± 0,2	Si	4,0
Y-TZP5 1500 °C	234 ± 13	11,2 ± 0,5	No	--
Y-TZP10 1400 °C	234 ± 17	11,5 ± 0,3	Si	4,1
Y-TZP10 1500 °C	237 ± 20	10,9 ± 0,5	No	--
Y-TZP20 1400 °C	238 ± 12	10,0 ± 0,2	Si	5,0
Y-TZP20 1500 °C	110 ± 6	6,9 ± 0,3	Si	6,8
AY-TZP 1400 °C	234 ± 18	13,0 ± 0,1	Si	4,6
AY-TZP 1500 °C	236 ± 24	12,7 ± 0,1	Si	4,8
AY-TZP5 1400 °C	236 ± 25	11,8 ± 0,1	Si	3,7
AY-TZP5 1500 °C	238 ± 24	11,5 ± 0,3	No	--
AY-TZP10 1400 °C	237 ± 22	10,6 ± 0,2	Si	3,5
AY-TZP10 1500 °C	239 ± 19	10,8 ± 0,2	No	--

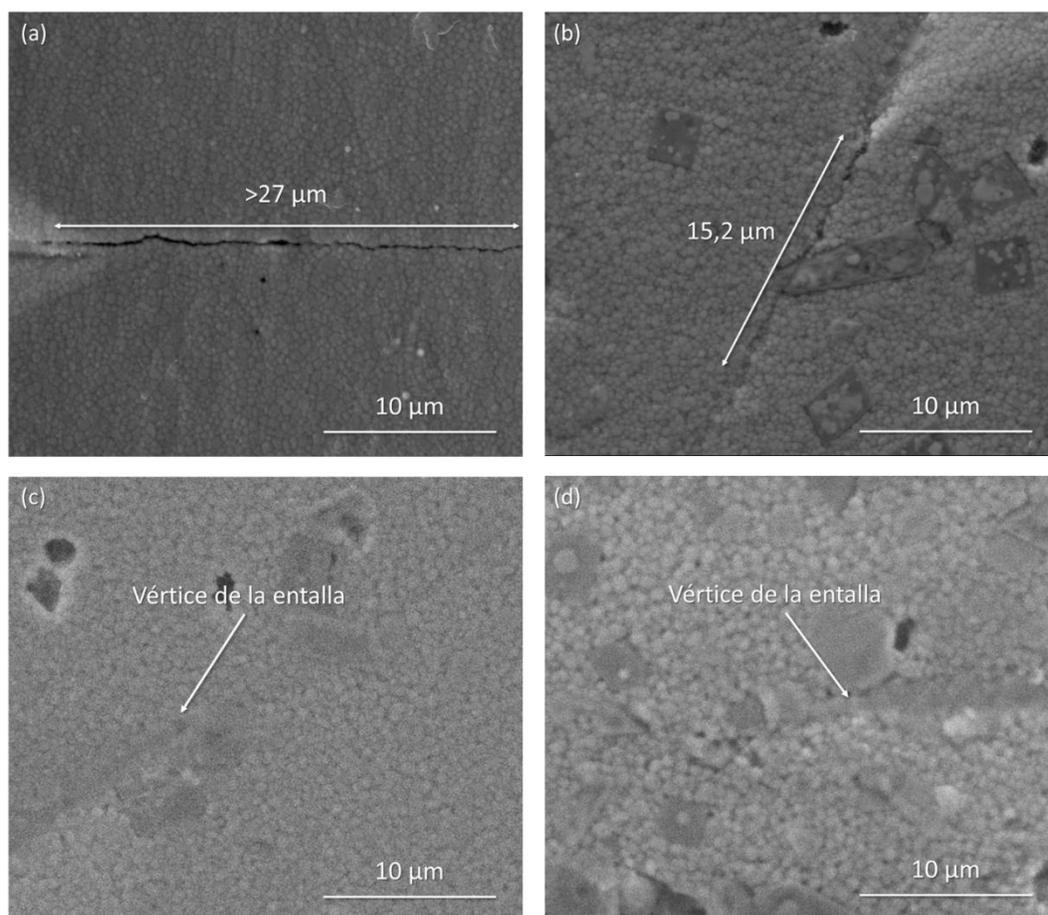


Figura 6.5. Grieta provocada por la indentación en: (a) Y-TZP a 1400 °C, (b) Y-TZP10 a 1400 °C. Las imágenes (c) y (d) muestran piezas sinterizadas a 1500 °C de Y-TZP5 (c) y Y-TZP10 (d), donde se puede observar la ausencia de grieta desde el vértice de la entalla.

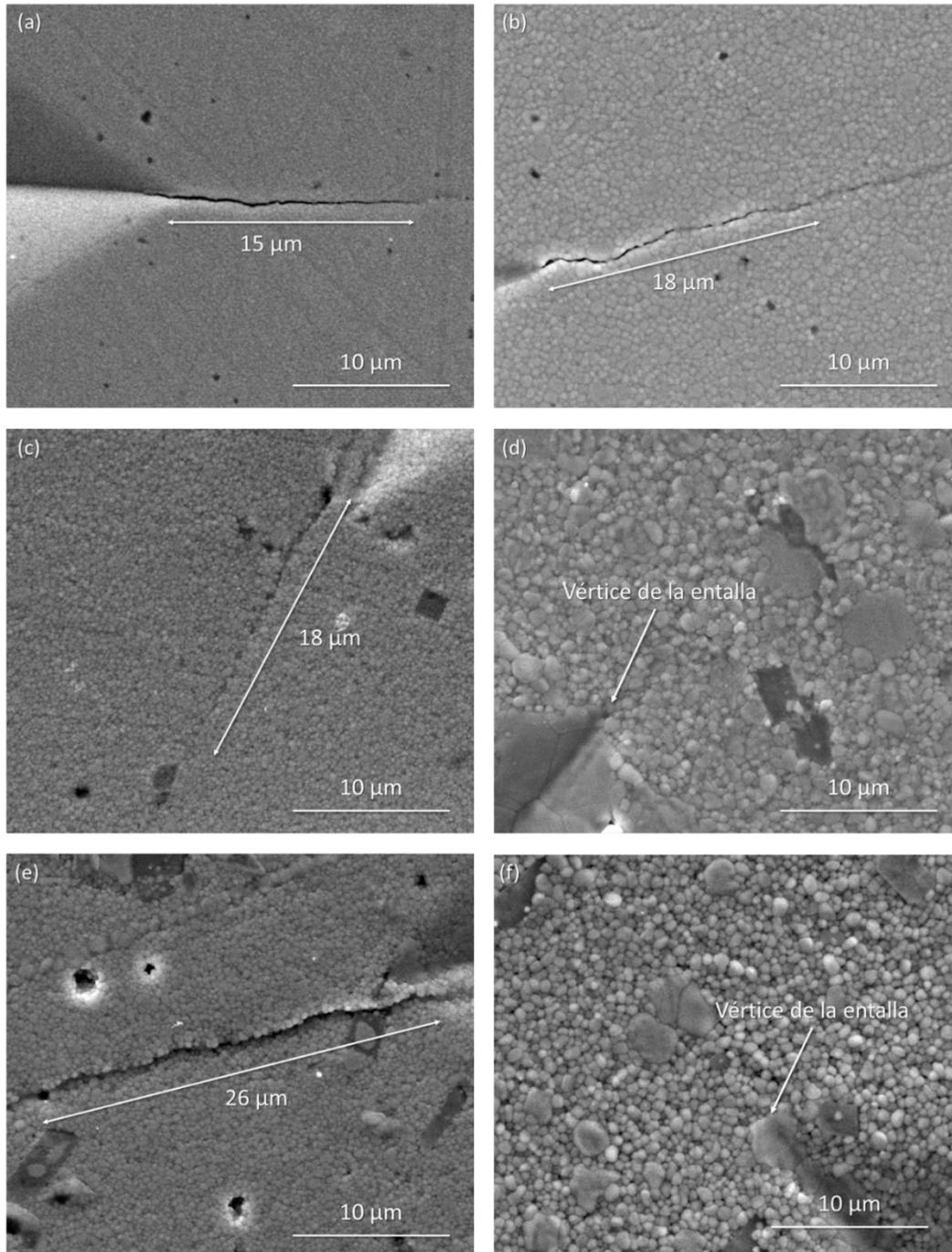


Figura 6.6. Grieta provocada por la indentación en: (a) AY-TZP a 1400 °C, (b) AY-TZP a 1500 °C, (c) AY-TZP5 a 1400 °C, (d) AY-TZP5 a 1500 °C, (e) AY-TZP10 a 1400 °C, (f) AY-TZP10 a 1500 °C. En las imágenes (d) y (f) se puede observar la ausencia de grieta desde el vértice de la entalla.

Samadurova y colaboradores [2] demostraron que la tenacidad a la fractura de AY-TZP fue superior a la de Y-TZP a la misma temperatura de sinterización. Estos resultados se confirmaron en este estudio midiendo la longitud de las grietas producidas por la indentación Vickers en Y-TZP y AY-TZP a 1500 °C (figs. 6.5a y 6.6b). Una grieta de mayor longitud ($> 27 \mu\text{m}$) se propagó desde el vértice de la

indentación en Y-TZP, en comparación con una grieta de 15 μm para AY-TZP. Teniendo en cuenta que Y-TZP y AY-TZP a 1500 $^{\circ}\text{C}$ poseen una dureza similar (fig. 6.3), se puede concluir que AY-TZP fue más resistente a la propagación de la grieta que Y-TZP (figs. 6.5a, 6.6b y tabla 6.3).

Se observaron las superficies de fractura de Y-TZP y AY-TZP a 1400 y 1500 $^{\circ}\text{C}$ (fig. 6.7), a fin de determinar el modo de fractura en dichas muestras. Las imágenes MEB de Y-TZP a 1400 y 1500 $^{\circ}\text{C}$, figs. 6.7a y 6.7c respectivamente, muestran la presencia de granos de ZrO_2 con bordes definidos, los cuales exhibieron una fractura predominantemente intergranular; mientras que AY-TZP a 1400 y 1500 $^{\circ}\text{C}$ (figs. 6.7b y 6.7d) presentaron superficies con menor relieve conteniendo granos de ZrO_2 sin bordes definidos. En el caso de AY-TZP a 1400-1500 $^{\circ}\text{C}$ la fractura fue predominantemente transgranular, es decir atravesando los granos de ZrO_2 , este modo de fractura indica que existe una cohesión mayor en los límites de grano de ZrO_2 en AY-TZP respecto a Y-TZP.

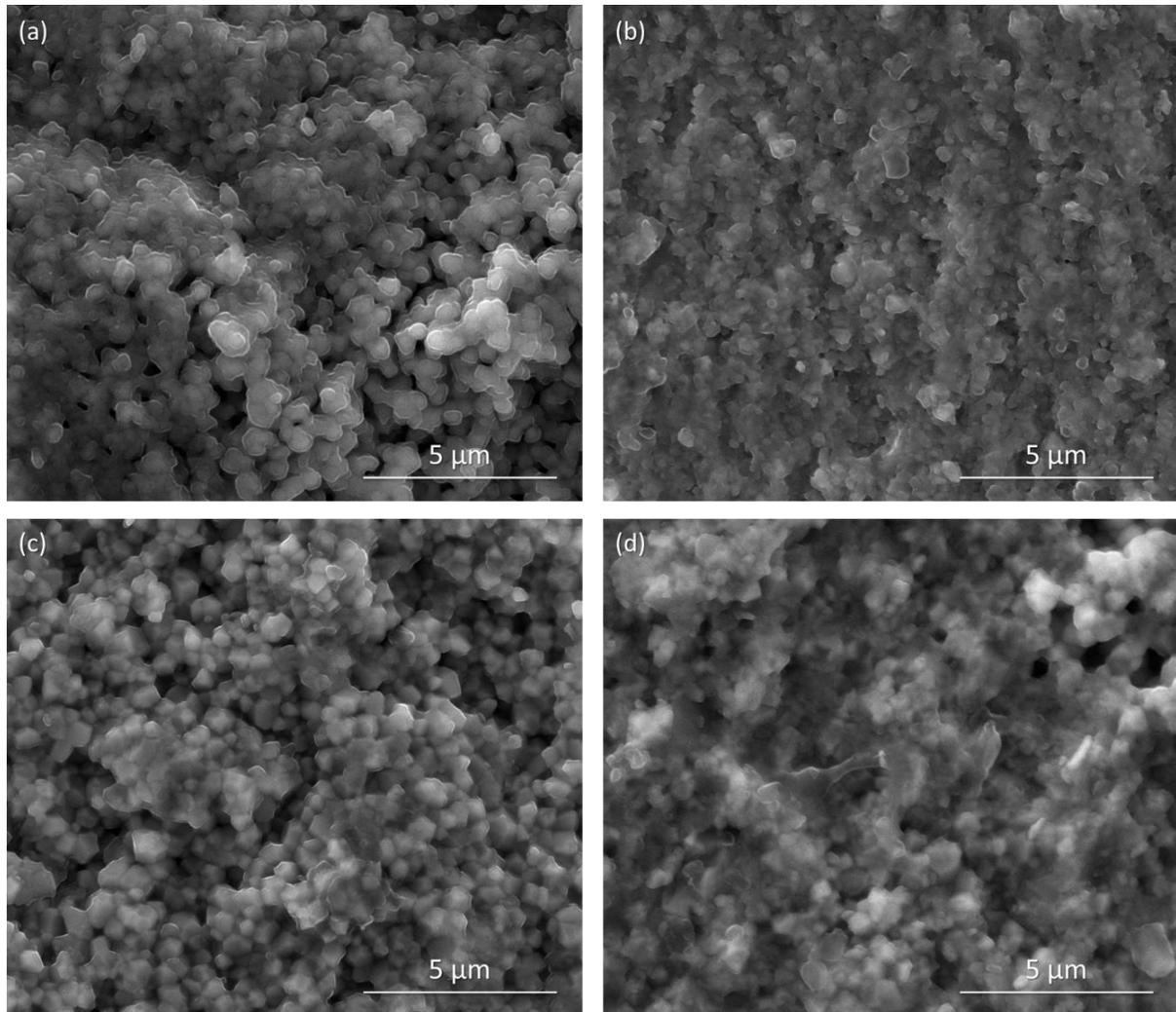


Figura 6.7. Superficie de fractura de (a y c) Y-TZP a 1400 y 1500 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, y de (b y d) AY-TZP a 1400 y 1500 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, donde puede distinguirse el tipo de fractura de cada composición.

Samadurova y colaboradores [2] observaron diferencias entre el modo de fractura de Y-TZP y Y-TZP dopado con 0,25 % p/p de Al_2O_3 (AY-TZP). En Y-TZP la fractura fue predominantemente intergranular, mientras que la presencia de 0,25 % p/p de Al_2O_3 en Y-TZP incrementó la cohesión entre los granos, favoreciendo la fractura transgranular. La fractura transgranular implica una absorción mayor de energía, respecto a la intergranular, para romper los enlaces dentro de los granos y en consecuencia un valor más elevado de K_{IC} .

Teniendo en cuenta que en AY-TZP la grieta atravesó los granos de ZrO_2 , se puede esperar una contribución a la tenacidad de la transformación t-m inducida por esfuerzo. La transformación t-m inducida por esfuerzo fuente de tenacidad de varios cerámicos basados en ZrO_2 , fue estudiada por varios investigadores [3,4]. Hannik y colaboradores describieron en su review [4] a la tenacidad a la fractura K_{IC} como:

$$K_{IC} = K_0 + \Delta K_C \quad (6.4)$$

donde K_0 es la tenacidad de la matriz y ΔK_C considera la contribución de varios mecanismos de oposición a la propagación de la grieta. Uno de estos mecanismos es la transformación t-m activada por esfuerzo; se ha mencionado en el capítulo 1 (sección 1.2.2.) que la transformación tenaz ocurre cuando la fase tetragonal metaestable se transforma a la fase monoclinica, dentro del campo de esfuerzos de tensión generado alrededor de una grieta en propagación. La expansión en volumen (4-5%) característica de la transformación, introduce un esfuerzo de compresión en la zona de proceso alrededor del extremo de la grieta. Este reduce la intensidad del esfuerzo en el extremo de la grieta, ya que actúa en oposición al mismo, y por lo tanto decrece la fuerza impulsora para que la grieta se propague.

Además del mecanismo de tenacidad descrito asociado a la transformación t-m alrededor de la grieta que se propaga, se han identificado otros mecanismos que pueden contribuir a la tenacidad de la zirconia. Entre ellos, los dos más importantes son desviación o deflexión de la grieta a lo largo de los límites de grano o por partículas de una segunda fase, y microagrietamiento asociado con la acomodación de la deformación en la zona de transformación. Kelly y colaboradores [5] demostraron que el incremento de K_{IC} por transformación tenaz es superior al producido por deflexión. A 1400 °C, la adición de contenidos de 64S \leq 10 % v/v a Y-TZP incrementó levemente el valor de K_{IC} , sin embargo, un incremento importante de K_{IC} se obtuvo luego de la incorporación de 20 % v/v 64S (tabla 6.3).

Se estimó la transformación t-m inducida por un esfuerzo aplicado en Y-TZP-64S y AY-TZP-64S a 1400-1500 °C, analizando la diferencia entre la intensidad del pico de m- ZrO_2 centrado en $28,2^\circ 2\theta$ sobre las superficies fracturadas y las superficies lisas lijadas (superficies transversales respecto a la superficie de fractura). Los resultados de dicho análisis se muestran en la figura 6.8; en las muestras Y-TZP-64S se obtuvieron resultados similares (no mostrados). No se detectaron diferencias sustanciales entre la intensidad del pico de m- ZrO_2 entre las superficies fracturada y lisa en Y-TZP-64S a 1400 °C, sugiriendo que la absorción de la energía de fractura se relacionó con el mecanismo de deflexión de grieta.

Algunos estudios [6-8] demostraron que durante la transformación t-m en el proceso de sinterización se producen esfuerzos de tensión en los límites de grano de t-ZrO₂. Bučevac y colaboradores [9] propusieron que estos esfuerzos de tensión pueden interactuar con la punta de la grieta durante la fractura intergranular, aumentando la resistencia a la extensión de la grieta (K_{IC}). Se ha explicado en el capítulo 5 (sección 5.5.1.) que la adición de 64S a Y-TZP en el rango 0-10 % v/v intensificó el particionamiento de fases, dejando a los granos remanentes de t-ZrO₂ menos estables y en consecuencia más susceptibles para transformarse a m-ZrO₂. Esto sugiere que la incorporación de 64S hasta 10 % v/v puede generar más cantidad de esfuerzos de tensión en los límites de grano de t-ZrO₂, contribuyendo a la desviación de la grieta y en consecuencia a valores ligeramente crecientes de K_{IC} .

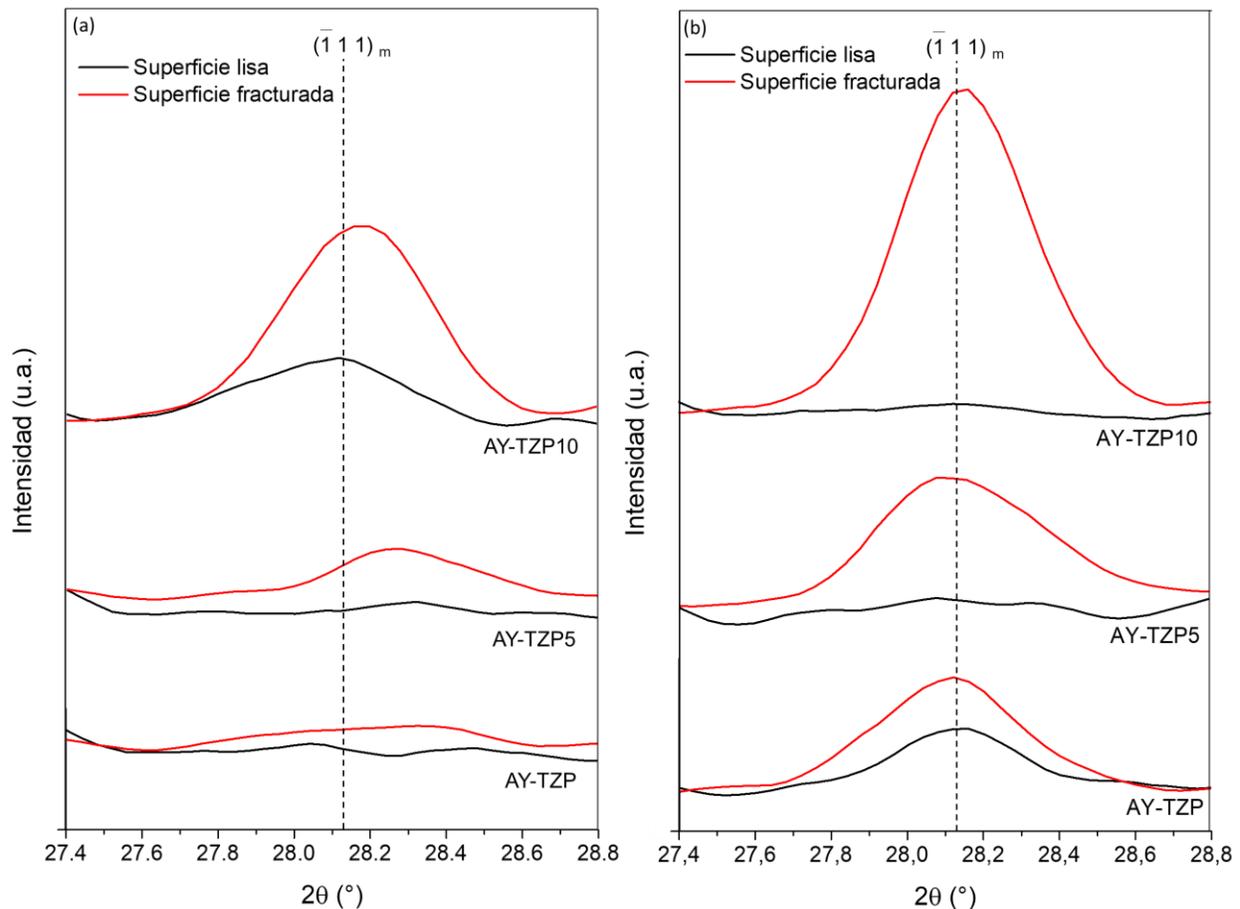


Figura 6.8. DRX de las superficies lisas (líneas negras) y las superficies fracturadas (líneas rojas) de las piezas AY-TZP, AY-TZP5 y AY-TZP10 a 1400 °C (a) y 1500 °C (b). En las muestras a 1500 °C se observa el aumento en el pico principal de la fase m-ZrO₂ (correspondiente al plano $(\bar{1}11)_m$) en las superficies fracturadas con respecto a las lisas, indicando la transformación t-m producto de un esfuerzo externo. En las muestras a 1400 °C esta transformación es escasa o casi nula.

Se investigó, además, el comportamiento mecánico de Y-TZP con y sin 64S a 1400 °C, observando el camino de propagación de la grieta inducida por la indentación Vickers (fig. 6.9).

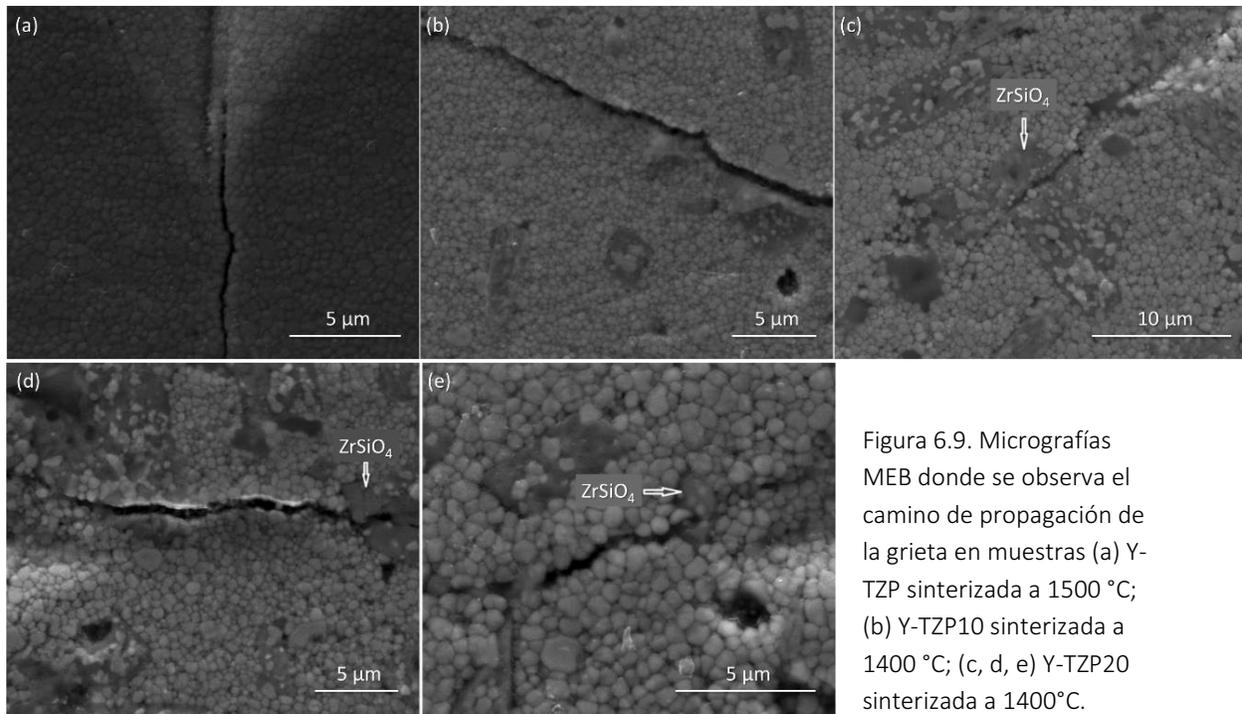


Figura 6.9. Micrografías MEB donde se observa el camino de propagación de la grieta en muestras (a) Y-TZP sinterizada a 1500 °C; (b) Y-TZP10 sinterizada a 1400 °C; (c, d, e) Y-TZP20 sinterizada a 1400°C.

En Y-TZP la grieta se propagó alrededor de los granos de ZrO_2 (fig. 6.9a); en Y-TZP10 la grieta se propagó alrededor de los granos de ZrO_2 en la matriz y también alrededor de las partículas de $ZrSiO_4$; es decir, la grieta se desvió en los límites de grano ZrO_2/ZrO_2 y $ZrO_2/ZrSiO_4$. Las micrografías indicaron que la absorción de la energía de fractura en Y-TZP y Y-TZP-64S se relacionó con el mecanismo de deflexión de la grieta. Como se mencionó previamente Y-TZP20 presentó un valor de K_{IC} superior a Y-TZP con 0-10 % v/v 64S (tabla 6.3). Cuando la concentración de 64S se incrementó a 20 % v/v, se observó que las partículas de $ZrSiO_4$ no sólo desviaron la grieta, sino que algunas de ellas la detuvieron (figs. 6.9d y 6.9e). En el caso de Y-TZP20, deflexión de la grieta alrededor de ZrO_2 y $ZrSiO_4$ y detención de la grieta por partículas de $ZrSiO_4$ contribuyeron a incrementar la resistencia a la extensión de la grieta (K_{IC}).

Nemati y colaboradores [10] explicaron que la cantidad y morfología de partículas cristalinas puede favorecer las propiedades mecánicas de vitro-cerámicos. Becher [11] demostró que la contribución a la tenacidad por deflexión de la grieta se incrementó al aumentar el contenido en volumen de granos planos alargados. En esta tesis, la cantidad mayor de partículas planas y alargadas de $ZrSiO_4$ distribuidas homogéneamente en la matriz de granos de ZrO_2 en Y-TZP20, respecto a Y-TZP10, incrementó la tenacidad a la fractura (tabla 6.3). Palmero [12] analizó la incorporación de granos o plaquetas de forma alargada de $SrAl_{12}O_{19}$ en una matriz de Ce-TZP/ Al_2O_3 , observando que los compuestos trifásicos Ce-TZP/ Al_2O_3 / $SrAl_{12}O_{19}$ presentaron valores de tenacidad superiores. La mejora en la tenacidad se atribuyó a los mecanismos de formación de puentes y desviación de grietas por la fase $SrAl_{12}O_{19}$ con morfología alargada.

En contraposición a lo que sucede con Y-TZP, la adición de 64S a AY-TZP a 1400 °C disminuyó la tenacidad a la fractura (tabla 6.3 y fig. 6.8). En la figura 6.8 se muestra el análisis por DRX de las

superficies fracturadas y lisas en AY-TZP y AY-TZP-64S a 1400 °C. El pico de m-ZrO₂, ausente en la superficie lisa de AY-TZP apareció en la superficie de fractura; mientras que el contenido de m-ZrO₂ en la superficie de fractura decreció gradualmente con el incremento de 64S. La disminución de la transformabilidad de t-ZrO₂ bajo esfuerzo aplicado sugirió que la incorporación de 64S a AY-TZP redujo la cohesión en los límites de grano y favoreció la fractura intergranular, decreciendo de esta manera la contribución t-m a la tenacidad. Las imágenes MEB de AY-TZP y AY-TZP-64S a 1400 °C (fig. 6.10) mostraron la presencia de granos de ZrO₂ con bordes menos definidos en las superficies de fractura de AY-TZP, confirmando el modo de fractura transgranular e intergranular predominantes en AY-TZP y AY-TZP-64S, respectivamente.

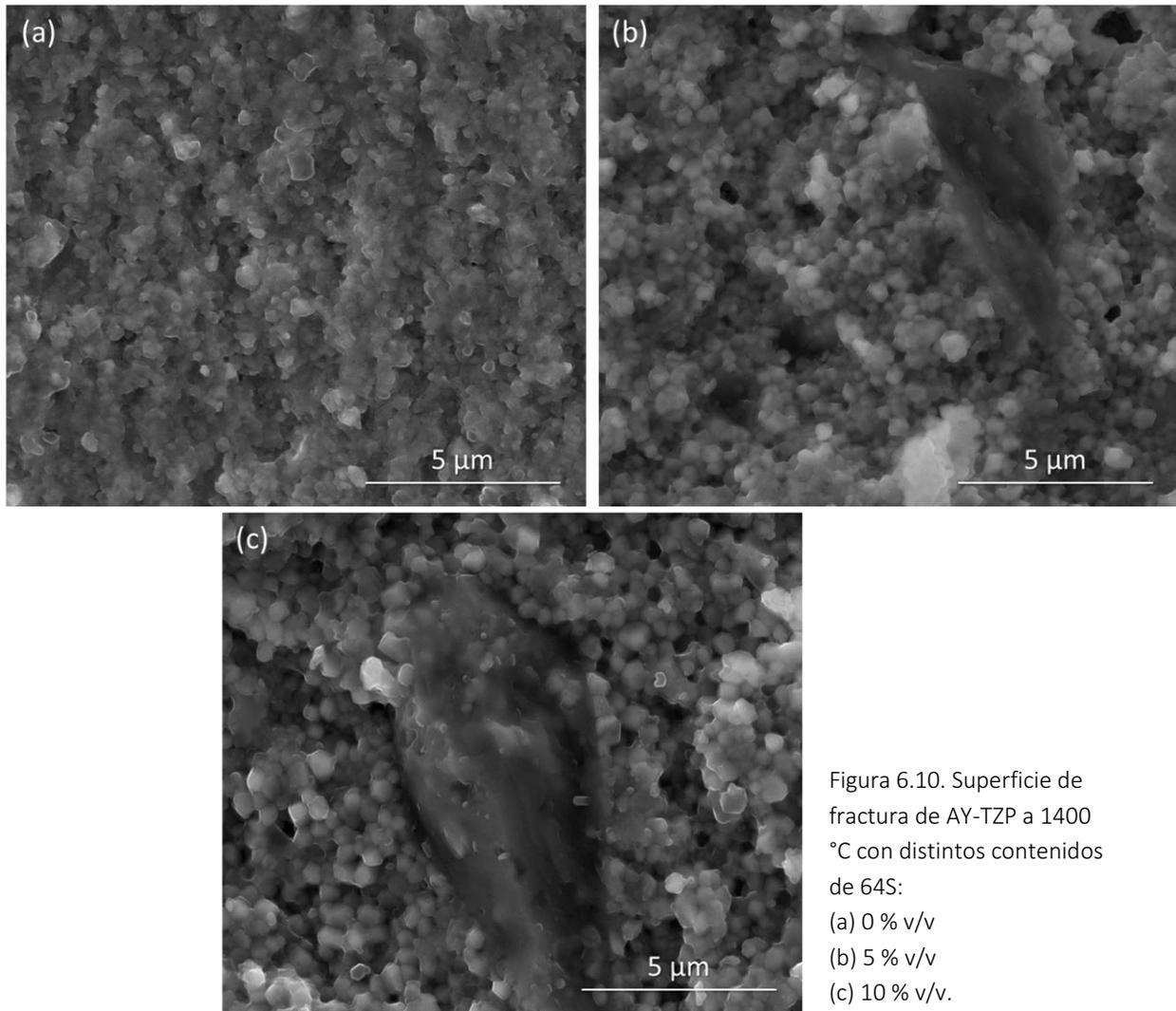


Figura 6.10. Superficie de fractura de AY-TZP a 1400 °C con distintos contenidos de 64S:
(a) 0 % v/v
(b) 5 % v/v
(c) 10 % v/v.

A 1400 °C se midieron valores de K_{IC} inferiores en las muestras de AY-TZP-64S en comparación con Y-TZP-64S conteniendo la misma cantidad de 64S (tabla 6.3). Los resultados de DRX, MEB y EDAX del capítulo 5 (sección 5.5.1.) revelaron que la sustitución de AY-TZP por Y-TZP en las muestras con igual contenido de 64S, redujo notoriamente la estabilidad de la t-ZrO₂ respecto a la transformación t-m. El

desarrollo de más cantidad de esfuerzo de tensión en los bordes de grano de t-ZrO₂ que contribuyan a la desviación de la grieta durante la fractura intergranular en Y-TZP-64S tuvo un efecto positivo en la tenacidad.

Como se mencionó anteriormente, en las muestras de Y-TZP y AY-TZP con 64S a 1500 °C no fue posible determinar K_{IC} por el método de indentación, debido a la ausencia de grietas propagadas desde el vértice de la indentación (tabla 6.3 y figs. 6.5c, 6.5d, 6.6d, 6.6f). La figura 6.11 muestra las curvas de tensión-deformación de las piezas Y-TZP-64S y AY-TZP-64S sinterizadas a 1400 y 1500 °C. Las muestras de Y-TZP y AY-TZP exhibieron un comportamiento cerámico clásico o comportamiento frágil independiente de la temperatura de sinterización, con escasa deformación seguido por una curva esfuerzo-deformación lineal, es decir sufrieron escasa deformación antes de la fractura de la pieza. El mismo comportamiento se observó en las muestras de Y-TZP y AY-TZP conteniendo 64S a 1400 °C, sin embargo, dichas muestras presentaron un comportamiento esfuerzo-deformación distinto a 1500 °C. Las composiciones con vidrio agregado en las piezas en verde, sinterizadas a 1500 °C exhibieron un comportamiento símil dúctil que implica una mayor deformación plástica antes de la fractura. Un material frágil presenta deformación plástica limitada antes de la falla y menor resistencia o tolerancia a la propagación de la grieta respecto a un material con mayor plasticidad o capacidad de sufrir deformación plástica.

El análisis DRX de las superficies fracturadas y lisas en AY-TZP y AY-TZP con 64S a 1500 °C, mostró una transformación t-m escasa de AY-TZP y un aumento gradual e importante de la transformación t-m bajo esfuerzo aplicado con el incremento de 64S. El mismo comportamiento se observó en Y-TZP y Y-TZP-64S a 1500 °C. En las muestras con mayor plasticidad (Y-TZP-64S y AY-TZP-64S a 1500 °C) la transformación t-m ocurre antes de la propagación de la grieta. Por el contrario, en las muestras con comportamiento frágil (Y-TZP-64S y AY-TZP-64S a 1400 °C) la transformación t-m es limitada y ocurre cuando una grieta se propaga. La deformación considerable de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S a 1500 °C antes de la falla y su alta transformabilidad indican que estas muestras con mayor tolerancia a la extensión de la grieta tendrán valores relativamente altos de K_{IC} , superiores al resto de las muestras con menor tolerancia a la propagación de la grieta y una transformación limitada luego de la falla. La transformación t-m en AY-TZP-64S a 1500 °C se incrementa con el contenido de 64S, por lo que se podría estimar que la tenacidad a la fractura se incrementará en el mismo sentido. Sin embargo, es necesario aplicar otros métodos de análisis para calcular el valor real de tenacidad de estos materiales con comportamiento dúctil. Los métodos alternativos se describen en el capítulo 3 sección 3.3.4.

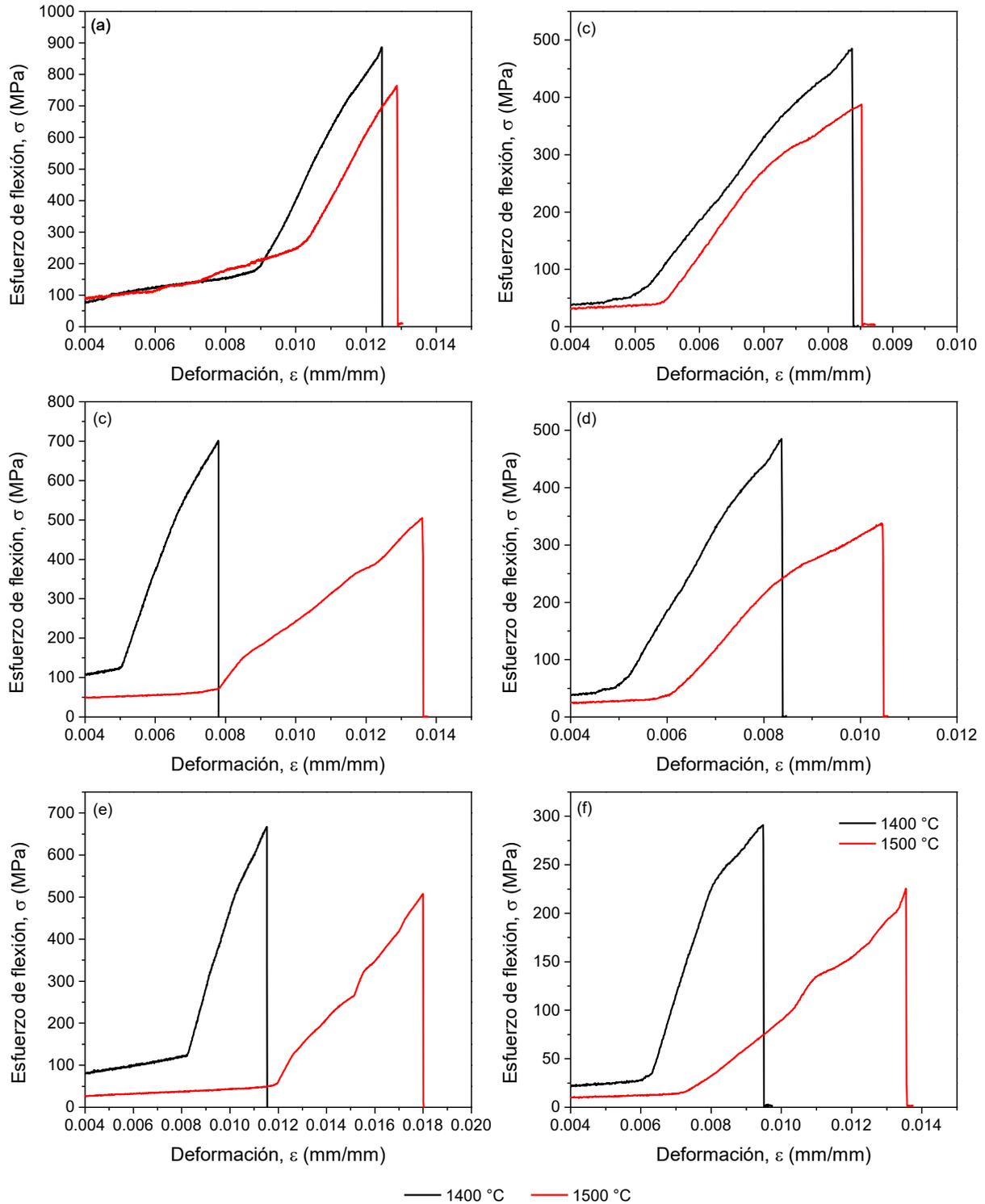


Figura 6.11. Curvas tensión-deformación (σ - ϵ) de piezas Y-TZP (a, c y e) y AY-TZP (b, d y f) con 0 % (a y b), 5 % (c y d) y 10 % (e y f) (% v/v) de 64S, sinterizadas a 1400 y 1500 °C. Puede observarse el aumento de ductilidad de las piezas Y-TZP y AY-TZP conteniendo 64S a 1500 °C en comparación a las mismas composiciones a 1400 °C. Las piezas Y-TZP y AY-TZP sin 64S muestran un comportamiento frágil similar independientemente de su temperatura de sinterización.

6.4. Resistencia a la flexión

La resistencia de un material a la fractura se define como la magnitud del esfuerzo máximo que un material puede resistir sin fracturarse o fallar. La resistencia a la flexión de los materiales se midió utilizando probetas rectangulares de sección transversal promedio $1,5 \times 2 \text{ mm}^2$ y un largo mínimo de 25 mm. Los ensayos se realizaron según los lineamientos de la norma ASTM C1161 para materiales cerámicos utilizando un equipo de testeo universal (INSTRON) con una carga a velocidad constante de 0,2 mm/min, tal como fue explicado en el capítulo 3. Se ensayaron 10 muestras de cada composición y temperatura de sinterización, y el resultado se expresó como el valor promedio de la resistencia \pm desviación estándar.

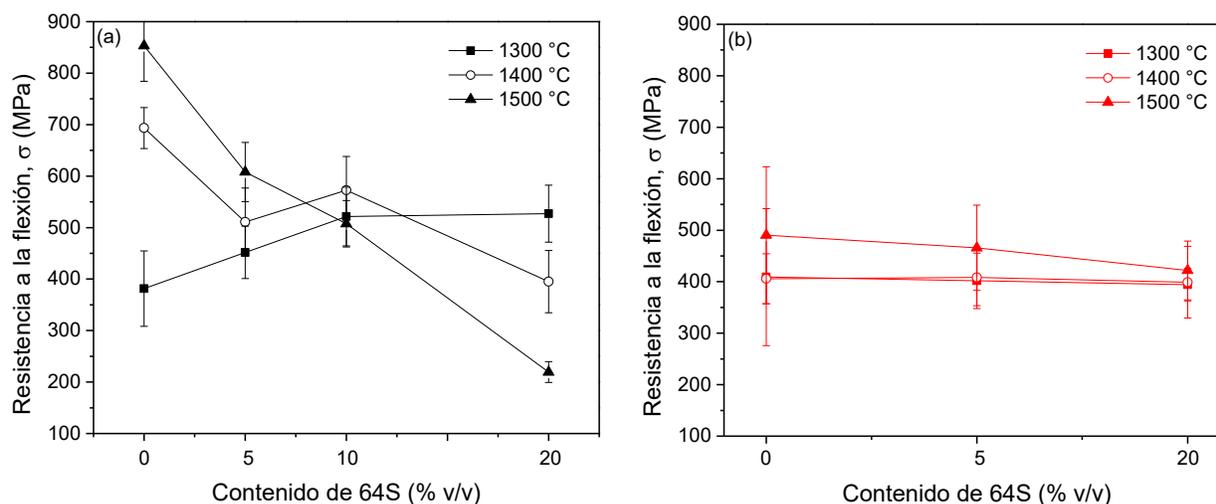


Figura 6.12. Resistencia a la flexión σ , medida en MPa, de piezas (a) Y-TZP-64S y (b) AY-TZP-64S sinterizadas a 1300-1500 °C, en función al contenido de 64S.

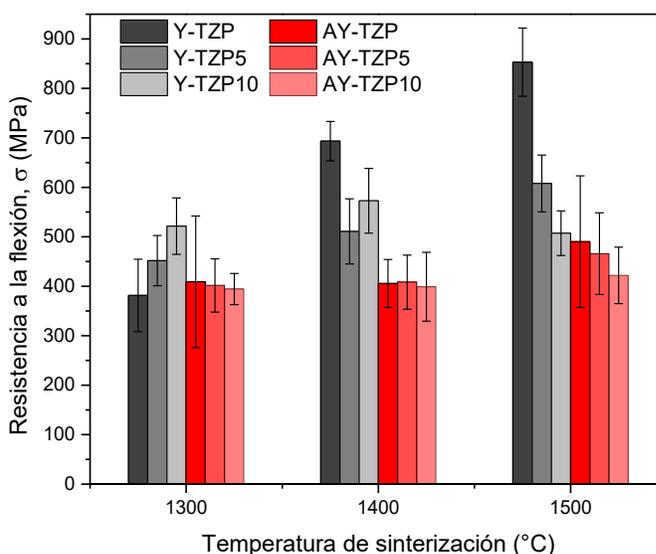


Figura 6.13. Resistencia a la flexión σ , medida en MPa, de piezas Y-TZP-64S y AY-TZP-64S en función de la temperatura de sinterización.

Las figuras 6.12a y 6.12b presentan los valores de resistencia a la flexión de las muestras de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S, respectivamente, en función del contenido de 64S a 1300, 1400 y 1500 °C. En la figura 6.13 se muestra el efecto combinado de la temperatura de sinterización, el contenido de 64S y la naturaleza del polvo de ZrO_2 en la resistencia a la flexión. La resistencia mecánica de Y-TZP sinterizado depende fundamentalmente de su tamaño de grano, el cual varía en este estudio con la naturaleza del polvo de ZrO_2 , la adición de 64S y la temperatura de sinterización. Es de aceptación general [13,14], que una matriz de ZrO_2 de grano fino posee una resistencia superior que una de grano grueso. La microestructura de la matriz de ZrO_2 en todas las muestras sinterizadas consistió principalmente de granos finos de t- ZrO_2 con menores contenidos de granos gruesos de c- ZrO_2 . El incremento en la fracción en volumen de los granos gruesos de c- ZrO_2 a expensas del decrecimiento en la fracción en volumen de los granos finos de t- ZrO_2 aumenta el tamaño de grano promedio de la matriz.

En las muestras Y-TZP-64S a 1300 °C (fig. 6.12a), la adición de 64S incrementó gradualmente la resistencia a la flexión; mientras que a 1400-1500 °C la resistencia a la flexión decreció al aumentar el contenido de 64S. Los resultados de la sección 5.3 del capítulo 5 indicaron que Y-TZP no alcanzó la densificación completa a 1300 °C. La incorporación de contenidos crecientes de 64S aceleró la sinterización, incrementando la densidad relativa y en consecuencia la resistencia a la flexión. En las piezas densas de Y-TZP-64S a 1400 °C, la adición de 64S intensificó el particionamiento de fases, decreciendo la retención de la fase t- ZrO_2 (sección 5.5, capítulo 5). El aumento en la relación de contenidos de c- ZrO_2 /t- ZrO_2 incrementó el tamaño de grano promedio de la matriz de ZrO_2 e indujo a un decrecimiento en la resistencia a la flexión. En el caso particular de Y-TZP con 20 % v/v 64S a 1500 °C se observó un descenso brusco en la resistencia a la flexión; dicho comportamiento se atribuyó a la reducción apreciable en la densidad relativa de Y-TZP20 explicada en la sección 5.3 del capítulo 5.

Opuestamente a lo observado para Y-TZP, la adición de 64S a AY-TZP a 1300-1400 °C no alteró significativamente la resistencia a la flexión de las piezas. Sin embargo, la resistencia a la flexión de AY-TZP-64S (para contenidos de 64S en el rango 0-10 % v/v) fue inferior respecto a la determinada para las mismas composiciones de Y-TZP-64S a 1400-1500 °C. Si bien se observó en el capítulo 5 sección (5.5.2.) que la matriz de granos de ZrO_2 presente en las piezas de AY-TZP-64S estuvo compuesta por granos más finos que los correspondientes a las piezas de Y-TZP-64S, se detectaron algunos poros de tamaño mayor en AY-TZP-64S. En la fig. 6.14 se comparan las imágenes MEB de Y-TZP/AY-TZP a 1500 °C, y de Y-TZP10/AY-TZP a 1400 °C. Como se explicará en la discusión, la resistencia de los materiales frágiles está relacionada inversamente con el tamaño del defecto crítico; la presencia de defectos de tamaño mayor disminuirá el esfuerzo máximo para el cual el material fallará. En las muestras AY-TZP-64S a 1400-1500 °C, la fractura comenzó en poros pre-existentes en el cerámico. De acuerdo con el comportamiento reológico de las suspensiones estudiado en el capítulo 4 sección 4.2.1., la viscosidad mayor de las suspensiones de AY-TZP-64S utilizadas en el procesamiento coloidal, dejaron algunos defectos grandes en las piezas en verde que no se eliminaron en la etapa de sinterización posterior.

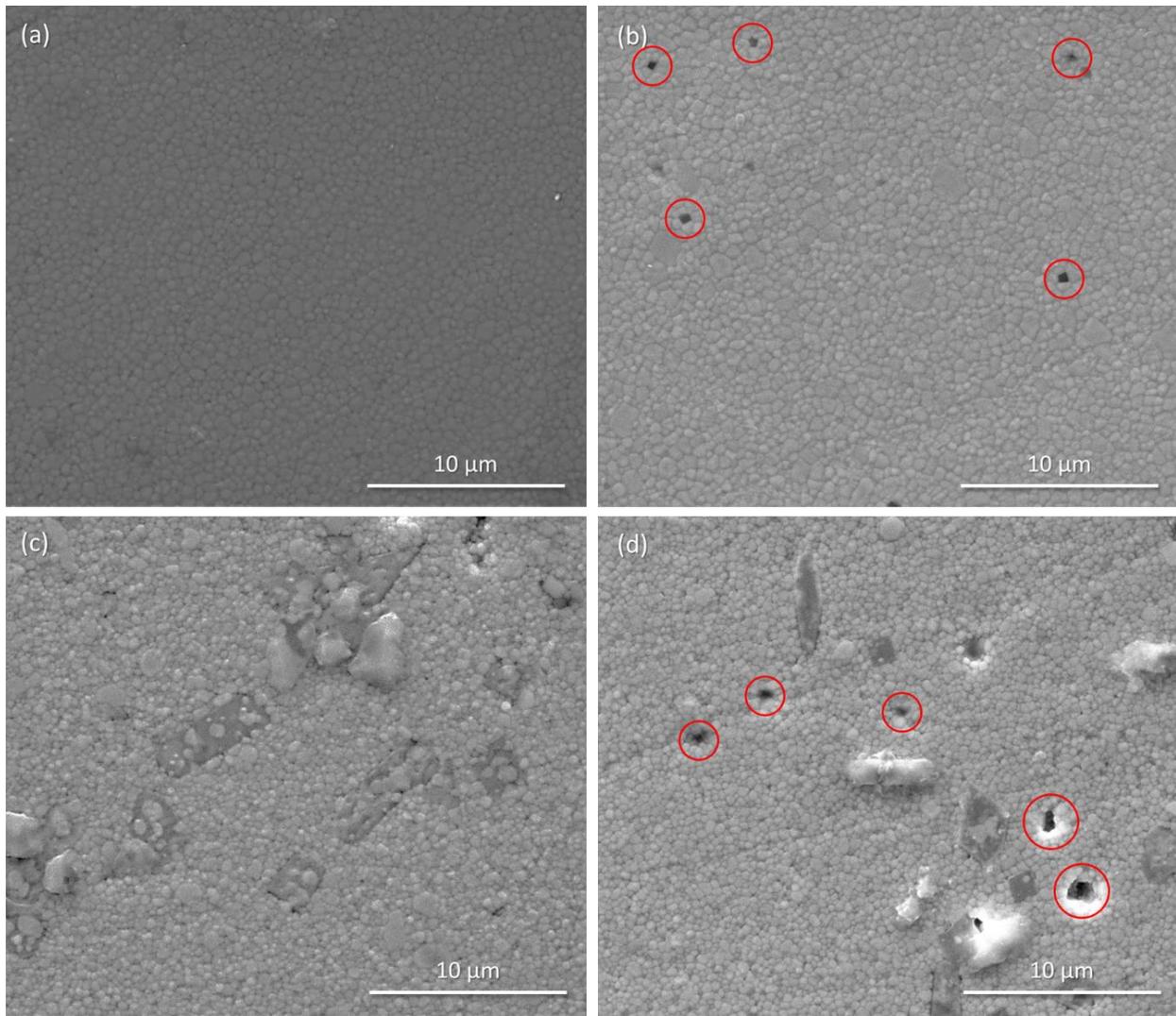


Figura 6.14. Imágenes MEB de distintas muestras: (a) Y-TZP y (b) AY-TZP sinterizadas a 1500 °C; (c) Y-TZP10 y (d) AY-TZP10 sinterizadas a 1400 °C. Se puede observar la presencia de algunos poros grandes en AY-TZP y AY-TZP10.

La disminución de la resistencia a la flexión de Y-TZP y AY-TZP con la adición de 64S a 1500 °C se explicará en la discusión (sección 6.6).

6.5. Distribución Weibull de la fractura

Si se considera una distribución normal de defectos (frecuencia vs. tamaño de defectos) dentro del material cerámico, tal como se esquematiza en la figura 6.15, los defectos que generan la falla del material son los de mayor tamaño, los cuales se representan en el sector sombreado de la imagen, en el lado derecho de la curva [15]. Los defectos más pequeños (lado izquierdo de la curva), al no precipitar fallas, no importa cuán pequeños sean ni como sea la distribución de sus tamaños. El lado derecho de la distribución del defecto principal o más frecuente, la cola de los defectos grandes, domina la resistencia

del material; por ello los datos de resistencia de los cerámicos en general no se distribuyen normalmente alrededor de la media aritmética. Los modelos estadísticos de valor extremo se utilizan para focalizarse solo en una de las colas de la distribución, y se han definido para adaptarse a las colas de distribución subyacentes que se desvían considerablemente de la forma gaussiana. Las distribuciones más generales, como la distribución de dos parámetros de Weibull, pueden adaptarse tanto a datos asimétricos como a datos distribuidos normalmente.

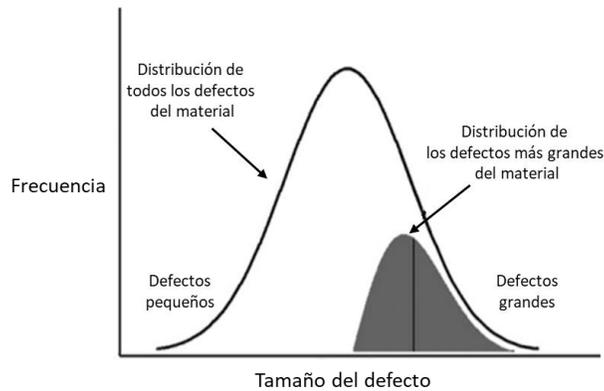


Figura 6.15. Distribución total de defectos en un material (línea curva). Distribución de los “defectos más grandes” (área sombreada) resultado de obtener el defecto más grande de diferentes muestras de una población [15].

Para predecir la falla de los cerámicos dentales se utiliza el modelo estadístico de Weibull, según los lineamientos de la norma ISO 6872 [16]. La función de distribución de 2 parámetros de Weibull relaciona la probabilidad acumulada de falla P_f , de un área (o volumen) bajo tensión de tracción, a dos parámetros estimados: 1) el módulo de Weibull m ; 2) la resistencia característica de Weibull σ_0 , según la siguiente ecuación:

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (6.5)$$

La probabilidad de falla está asociada con la probabilidad de que el material presente defectos del tamaño crítico que precipiten la fractura del material. El módulo de Weibull m es el parámetro que describe la forma (incluido el ancho) de la distribución de la resistencia (σ) en función de la probabilidad de falla. Es similar, pero inversamente relacionado con la desviación estándar en una distribución normal, es decir, considerando el mismo σ_0 , cuanto menor es el módulo de Weibull, mayor es la dispersión de los datos de resistencia. La resistencia característica de Weibull σ_0 es la resistencia para una probabilidad de falla del 63,2 % en una muestra de prueba y una configuración de carga en particular [16]. Los parámetros m y σ_0 se estiman a partir de los datos experimentales de resistencia a la flexión, de la siguiente manera: en primer lugar, se clasifican las resistencias de una muestra en orden ascendente y se asigna a cada muestra una probabilidad de falla en función de su ordenamiento:

$$P_f = \frac{i - 0,5}{N} \quad (6.6)$$

donde $i = 1, 2, 3, \dots$, *i*ésima muestra, y N es el número de muestras. Si reordenamos la ecuación 6.6 y aplicamos el doble logaritmo natural a ambos lados se obtiene la ecuación 6.7:

$$\ln(1 - P_f) = -\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m$$

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-P_f}\right)\right] = m\ln(\sigma) - m\ln(\sigma_0) \quad (6.7)$$

Según la ecuación 6.7, para hallar el valor de m , se grafican en la ordenada al doble logaritmo natural de $\left(\frac{1}{1-P_f}\right)$ y en la abscisa al logaritmo natural de σ , y se realiza una regresión lineal de los puntos graficados, $y = mx + b$, de donde se calcula la pendiente m , como se esquematiza en la figura 6.16. Cuando $\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-P_f}\right)\right] = 0$, x corresponde al logaritmo natural de la resistencia característica de Weibull (para $\sigma = \sigma_0$, $P_f = 63,2\%$). En la figura 6.17 se grafica la regresión lineal de las muestras Y-TZP-64S y AY-TZP-64S a 1400-1500 °C, de donde se obtienen los parámetros estimados, m y σ .

En la tabla 6.4 se presenta una comparación entre los valores medios de resistencia a la flexión de las muestras estudiadas y los valores de resistencia característica de Weibull calculados; también se incluyen los valores de m para las distintas muestras.

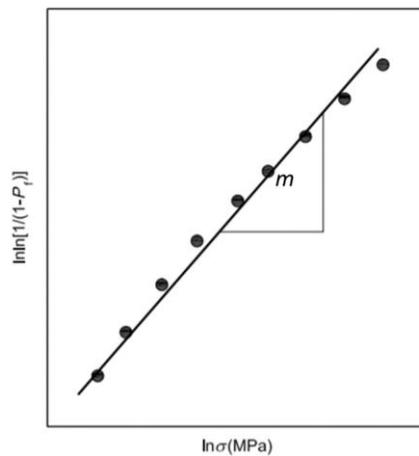


Figura 6.16. Determinación del módulo de Weibull.

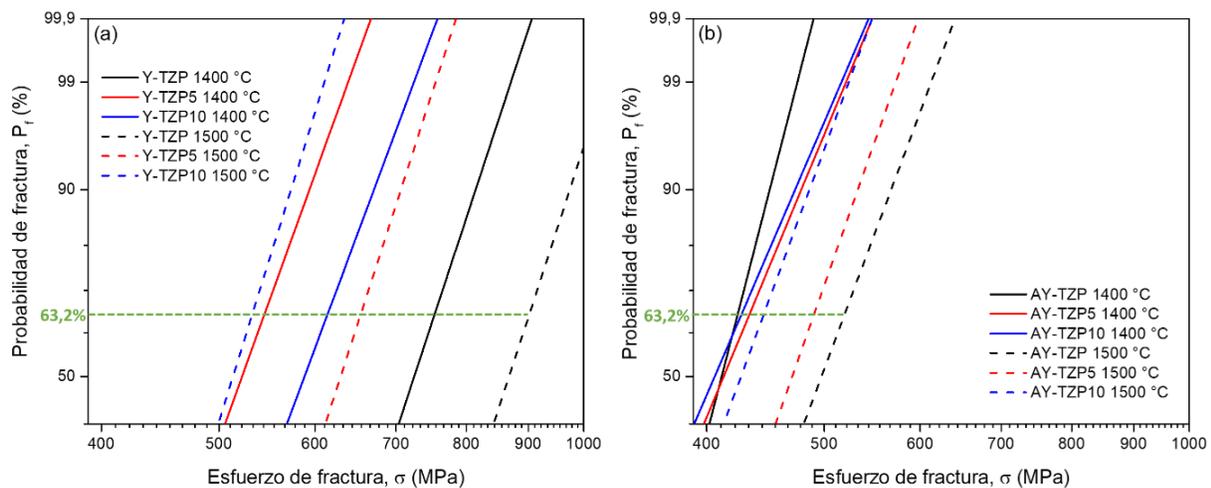


Figura 6.17. Gráficos de Weibull de Y-TZP-64S (a) y AY-TZP-64S (b). La pendiente de las rectas corresponde al módulo de Weibull de cada composición y temperatura de sinterización.

Tabla 6.4. Comparación entre la resistencia media a la flexión, calculada como media aritmética, y la resistencia característica de Weibull, y módulo de Weibull calculado para cada composición y temperatura de sinterización.

Muestra		Resistencia media, σ_m (MPa)	Resistencia de Weibull, σ_0 (MPa)	Módulo de Weibull, m
Y-TZP	1400 °C	693	750	10,3
	1500 °C	853	898	10,4
Y-TZP5	1400 °C	511	543	9,4
	1500 °C	607	652	10,5
Y-TZP10	1400 °C	572	612	9,1
	1500 °C	507	531	10,9
AY-TZP	1400 °C	405	424	9,7
	1500 °C	490	518	9,1
AY-TZP5	1400 °C	408	432	8,1
	1500 °C	465	489	9,6
AY-TZP10	1400 °C	398	425	7,9
	1500 °C	421	444	9,2

La resistencia característica σ_0 , es un parámetro de ubicación: un valor alto de σ_0 desplaza los datos de resistencia a valores altos, por el contrario, un valor bajo de σ_0 los desplaza hacia valores menores. La resistencia característica es el valor de la resistencia para $P_f = 63,2 \%$, por lo que los valores de Weibull son ligeramente mayores a los valores medios de resistencia, cuando $P_f = 50 \%$, como puede observarse en la tabla 6.4. Sin embargo, la resistencia de Weibull sigue la misma tendencia que la resistencia media para las distintas composiciones y temperaturas de sinterización.

La dispersión de los datos de resistencia obtenidos de las piezas analizadas es un indicador de la dispersión de los defectos grandes que pueden ocasionar la falla de las piezas. Los valores de m calculados estuvieron en un rango entre 8 y 11, y las mayores diferencias se observaron entre los materiales con comportamiento frágil y aquellos con comportamiento dúctil. Como se ha explicado anteriormente, Y-TZP5, Y-TZP10, AY-TZP5 y AY-TZP10 presentaron un comportamiento frágil a 1400 °C, sin embargo, a 1500 °C su comportamiento fue más dúctil (figs. 6.11c, 6.11d, 6.11e y 6.11f). Este comportamiento se vio reflejado en el valor de m : a 1400 °C, los valores fueron de 9,4 y 9,1 para Y-TZP5 e Y-TZP10, respectivamente, y aumentaron a 10,5 y 10,9, respectivamente, para una temperatura de sinterización de 1500 °C. Para AY-TZP5 y AY-TZP10 sinterizadas a 1400 °C, los valores de m fueron 8,1 y 7,9, respectivamente, y aumentaron a 9,6 y 9,2, respectivamente, al ser sinterizadas a 1500 °C. Estos resultados sugieren que en las piezas más frágiles existe una dispersión mayor en la distribución de defectos grandes que provocan la falla, en comparación a los materiales con vidrio a 1500 °C con comportamiento dúctil.

6.6. Discusión

Se presentaron las siguientes propiedades mecánicas de las piezas Y-TZP-64S y AY-TZP-64S sinterizadas a 1300-1500 °C: Dureza Vickers (H_V), Módulo de Young (E), Tenacidad a la fractura (K_{IC}) y Resistencia a la flexión (σ). Como se mencionó en los resultados, las muestras desarrolladas en esta tesis alcanzaron una densificación casi completa a 1400-1500 °C, con valores mínimos de porosidad. La microestructura de las piezas, en particular el tamaño de grano de ZrO_2 y la presencia de fases secundarias tuvieron un rol fundamental en los resultados de resistencia a la flexión y dureza, respectivamente. La naturaleza del polvo de ZrO_2 determinó la extensión del particionamiento de fases y en consecuencia el tamaño de grano promedio de la matriz de ZrO_2 . La presencia de Al_2O_3 en el polvo de ZrO_2 afectó también el modo de fractura de las piezas y de ahí el mecanismo predominante de oposición a la propagación de la grieta. La adición de 64S a Y-TZP mostró dos efectos opuestos en algunas de las propiedades mecánicas analizadas, que dependieron de la temperatura de sinterización. A temperaturas inferiores a 1400 °C la presencia de 64S incrementó la dureza y la resistencia a la flexión de Y-TZP, mientras que a temperaturas ≥ 1400 °C la incorporación de 64S decreció levemente las propiedades mencionadas. Por el contrario, la incorporación de 64S a AY-TZP decreció escasamente la dureza y la resistencia a la flexión, independientemente de la temperatura de sinterización.

Si bien las cuatro propiedades estudiadas se analizaron en forma independiente, está claro que hay una fuerte relación entre ellas. La dureza del material indica la resistencia del mismo a ser penetrado y marcado en forma permanente. El módulo de Young del material representa su capacidad de ser deformado elásticamente, sin sufrir deformación permanente, y es un indicador de la fragilidad del material ya que los materiales frágiles se fracturan en el límite elástico. La resistencia del material define el esfuerzo máximo que puede soportar el material antes de la rotura, y la tenacidad del material indica la resistencia del mismo a la propagación de una fisura. Un material con alta dureza es, en general, un material frágil, debido a que posee poca deformación plástica. La fragilidad del material le confiere una menor resistencia a la propagación de la grieta, y el material puede fallar al ser sometido a esfuerzos relativamente bajos sin deformación plástica.

La resistencia de un material a la rotura y la resistencia a la propagación de la grieta, o tenacidad, se relacionan de manera diferente para materiales frágiles y para materiales dúctiles [17]. Para cerámicos frágiles, la resistencia a la fractura y la tenacidad están vinculados por la ecuación clásica de Griffith [18]:

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{Y\sqrt{\pi a}} \quad (6.8)$$

donde σ_f es la resistencia a la fractura frágil, K_{IC} la tenacidad, Y es un factor geométrico y a el tamaño del defecto crítico. Esta ecuación establece que, cuanto mayor sea el tamaño del defecto crítico, más bajo será el esfuerzo máximo para producir fractura. McMeeking y Evans [19] describieron la mecánica de la transformación de fase en cerámicos de zirconia y la relación entre la cantidad de transformación de fase desarrollada en la punta de la grieta, que tiende a limitar las tensiones y la tenacidad. El factor de

intensidad de tensión real en la punta de la grieta K_{Itip} es menor al aplicado por las fuerzas externas K_I , debido a que la transformación de fase inducida por esfuerzo tiende a apantallar al factor de intensidad de esfuerzo aplicado en una cantidad K_{Ish} de la siguiente manera:

$$K_{Itip} = K_I - K_{Ish} \quad (6.9)$$

El aumento del factor de intensidad de esfuerzo aplicado conduce a una zona de transformación más grande y, por lo tanto, a un efecto de apantallamiento mayor, el cual es proporcional al K_I aplicado:

$$K_{Ish} = C_{sh} \frac{K_I}{\sigma_{t-m}^c} \quad (6.10)$$

donde σ_{t-m}^c es el esfuerzo crítico que genera la transformación de fase t-m, y C_{sh} la constante de proporcionalidad que depende del módulo de Young (E), de la fracción en volumen de las partículas transformables (V_f), de la expansión de volumen asociada a la transformación t-m (e^T), y de la relación de Poisson (ν), según la siguiente ecuación:

$$C_{sh} = \frac{0,214EV_f e^T(1+\nu)\sqrt{3}}{(1-\nu)12\pi} \quad (6.11)$$

Reemplazando la ecuación 6.10 en la ecuación 6.9, el apantallamiento asociado a la transformación t-m puede relacionarse con el esfuerzo de transformación crítico σ_{t-m}^c :

$$K_{Itip} = K_I \left(1 - \frac{C_{sh}}{\sigma_{t-m}^c}\right) \quad (6.12)$$

Si $K_{IC(0)}$ es la tenacidad inicial del material sin transformación de fase, la tenacidad K_{IC} puede expresarse como:

$$K_{IC} = K_{IC(0)} \left(1 + \frac{C_{sh}}{\sigma_{t-m}^c}\right) \quad (6.13)$$

Al reemplazar la ecuación 6.13 en la ecuación de Griffith (ec. 6.8) se obtiene la evolución de la resistencia en función del esfuerzo de transformación crítico:

$$\sigma_f = \frac{K_{IC(0)} \left(1 + \frac{C_{sh}}{\sigma_{t-m}^c}\right)}{Y\sqrt{\pi a}} \quad (6.14)$$

La ecuación 6.14 indica que la resistencia aumenta cuando disminuye el esfuerzo de transformación crítico σ_{t-m}^c . Esta ecuación se aplica para materiales con comportamiento frágil, para materiales con comportamiento dúctil el esfuerzo máximo que puede soportar el material no está representado por la ec. 6.14, sino que está directamente relacionado con la aparición de bandas de transformación en el lado de tracción de la muestra. En este caso, la resistencia está limitada por la transformación y puede considerarse como un esfuerzo de fluencia para materiales como los metales.

Por lo tanto, la ecuación que relaciona la resistencia con el esfuerzo de transformación crítico toma la forma:

$$\sigma_f = \alpha \sigma_{t-m}^c \quad (6.15)$$

donde α es un coeficiente menor a 1. Para las composiciones con comportamiento dúctil que poseen mayor grado de transformabilidad (Y-TZP5, Y-TZP10, AY-TZP5 y AY-TZP10 sinterizadas a 1500 °C), la resistencia ya no depende del tamaño del defecto, sino que aumenta con σ_{t-m}^c . El esfuerzo máximo de fractura se obtiene para un esfuerzo de transformación específico, cuando la ecuación 6.14 iguala a la ecuación 6.13, es decir, cuando σ_{t-m}^c satisface la siguiente igualdad:

$$\alpha \sigma_{t-m}^c = \frac{K_{IC(0)} \left(1 + \frac{c_{sh}}{\sigma_{t-m}^c} \right)}{Y \sqrt{\pi a}} \quad (6.16)$$

En resumen, la resistencia de los materiales frágiles está relacionada inversamente con el tamaño del defecto a través de la ec. 6.12, y cuanto mayor sea el tamaño del defecto menor será el esfuerzo máximo para el cual el material fallará. Por lo tanto, un pre-requisito para obtener una resistencia óptima es disminuir el tamaño de defecto crítico. En cerámicos libres de defectos grandes, esto se puede lograr disminuyendo el tamaño de grano de ZrO₂; una matriz de Y-TZP con granos finos posee una resistencia superior a una de grano grueso.

A 1400 °C, los cerámicos de Y-TZP y AY-TZP con y sin 64S, presentaron un comportamiento frágil. Los valores de resistencia de Y-TZP-64S a 1400-1500 °C se vincularon con el tamaño de grano de ZrO₂, el cual está directamente relacionado con el tamaño de defecto crítico. En el caso de las piezas de AY-TZP-64S a 1400-1500 °C, la existencia de algunos poros grandes limitaron los valores de resistencia.

Como se describió en la sección 6.5, la confiabilidad en la resistencia del cerámicos frágiles es baja y se caracteriza por una distribución de resistencia de Weibull, mientras que en los metales el esfuerzo o probabilidad de falla posee poca dispersión y se modela por una distribución normal. La dispersión mayor en la resistencia de cerámicos frágiles (bajo módulo de Weibull, m) está ligada a su gran sensibilidad a los defectos pre-existentes, ya que la falla comienza en defectos grandes que existen en el material. Por lo tanto, la dispersión en el tamaño de los defectos grandes genera la dispersión medida en la resistencia.

En los cerámicos dúctiles, Y-TZP-64S y AY-TZP-64S a 1500 °C, que se asemejan a metales, la transformación t-m precede a la falla y la resistencia está determinada por un esfuerzo de fluencia atribuido a la transformación de fase t-m. Esta implicación es sumamente importante ya que indica que en las composiciones a 1500 °C la transformación t-m genera materiales más tolerantes o cuasi-insensibles a los defectos pre-existentes en el material. Dichos materiales se pueden diseñar de una manera más confiable que los cerámicos frágiles. Se ha mencionado que la transformación t-m viene acompañada con un aumento del volumen el cual crea un campo de deformación por compresión

alrededor de la punta de la grieta, en oposición a la propagación de la grieta. Garvie y Hannink [20] mencionaron que el aumento de la tenacidad producto de la transformación t-m es consecuencia tanto de la oposición a la propagación de la grieta como a la absorción de la energía durante la transformación martensítica de partículas tetragonales a monoclinicas. Las composiciones que contienen vidrio en las piezas en verde, y luego sinterizadas a 1500 °C, exhibieron mayor particionamiento de fases (mayor redistribución de Y_2O_3) y granos de t-ZrO₂ más gruesos, ambos factores contribuyeron a disminuir la estabilidad de la t-ZrO₂. La mayor susceptibilidad de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S a 1500 °C respecto a la transformación t-m sugiere una disminución del esfuerzo crítico de transformación (σ_{t-m}^c) y en consecuencia de la resistencia a la flexión (sección 6.4). La mayor transformabilidad de la t-ZrO₂ en Y-TZP-64S y AY-TZP-64S a 1500 °C produce comportamientos opuestos entre la tenacidad y la resistencia: incrementa la tenacidad pero disminuye la resistencia (menor esfuerzo de transformación t-m crítico).

El efecto de la adición de 64S hasta 10 % v/v a Y-TZP y AY-TZP en las propiedades mecánicas dependió de la temperatura de sinterización y de la naturaleza del polvo de ZrO₂. A 1300 °C, la incorporación de 64S a Y-TZP incrementó la dureza y la resistencia a la flexión; mientras que la presencia de 64S en AY-TZP decreció levemente la dureza y no alteró significativamente la resistencia a la flexión. A 1400 °C, se observó un pequeño descenso en la dureza de Y-TZP y AY-TZP por la incorporación de 64S, sin embargo, los valores de dureza de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S se mantuvieron suficientemente altos. La presencia de 64S en Y-TZP decreció la resistencia a la flexión y produjo un pequeño incremento en la tenacidad. En el caso de AY-TZP, la adición de 64S generó un cambio en el modo de fractura decreciendo levemente la tenacidad, sin embargo, la resistencia a la flexión se mantuvo prácticamente. A 1500 °C, la incorporación de 64S a Y-TZP y AY-TZP tuvo un efecto similar en la dureza al observado a 1300-1400 °C, reduciendo escasamente la dureza. La presencia de 64S generó cerámicos con mayor capacidad de sufrir deformación plástica sin agrietarse, sugiriendo un incremento de la resistencia a la extensión de la grieta. Al mismo tiempo la mayor transformabilidad t-m de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S decreció el esfuerzo crítico de transformación, impulsando una disminución en la resistencia. Por otro lado, la incorporación de 20 % v/v 64S a Y-TZP tuvo un efecto negativo en la dureza y en la resistencia a la flexión a 1300-1500 °C, pero un efecto positivo en la tenacidad a la fractura. La fracción en volumen mayor de partículas planas y alargadas de ZrSiO₄ contribuyó a incrementar la tenacidad respecto a las muestras con contenidos de 64S inferiores a 20 % v/v.

La adición de biovidrio 64S a la matriz de zirconia, el uso de zirconia dopada con Al₂O₃ o sin dopar, y el rango de temperaturas de sinterización utilizado en los materiales analizados en esta tesis, tuvo como resultado un rango de valores de dureza, módulo de Young, resistencia a la flexión y tenacidad a la fractura. Para materiales densificados se obtuvieron valores altos de dureza, superiores a 10,5 GPa, para todas las composiciones en sus respectivas temperaturas de densificación. Para Y-TZP y AY-TZP con diferentes contenidos de 64S, los valores de resistencia a la flexión variaron desde ~ 500 hasta ~ 650 MPa y desde ~ 400 hasta ~ 500 MPa, respectivamente. La tenacidad a la fractura exhibió también valores elevados de 4 MPa.m^{1/2} para Y-TZP-64S y un poco inferiores de 3,6 MPa.m^{1/2} para AY-TZP-64S. Para Y-TZP-64S y AY-TZP-64S a 1500 °C, se estimaron valores de K_{IC} superiores a 6 MPa.m^{1/2} (valor máximo calculado para Y-TZP20 a 1500 °C con el método de indentación). La norma ISO 6872 [16]

clasifica a los materiales cerámicos dentales en 6 clases, de acuerdo con su aplicación clínica, poseyendo cada clase diferentes requerimientos mecánicos (tabla 6.5).

En la figura 6.17 se esquematiza la ubicación de las clases 3-6 de cerámicos odontológicos en función de su tenacidad a la fractura y resistencia a la flexión; se incluye en este gráfico a los cerámicos desarrollados en la presente tesis. Se puede apreciar que las composiciones estudiadas a 1400- 1500 °C cumplen con los requerimientos mecánicos de los cerámicos dentales de las clases 1 a 5 y 1 a 4 para Y-TZP-64S y AY-TZP-64S, respectivamente.

Tabla 6.5. Clasificación de los materiales cerámicos dentales y requerimientos mecánicos. Norma ISO 6872.

Clase	Indicaciones clínicas recomendadas	Resistencia a la flexión mínima (MPa)	Tenacidad a la fractura mínima (MPa.m ^{1/2})
1	Cerámica estética para el recubrimiento de una subestructura metálica o cerámica Cerámica estética: prótesis, carillas, inlays u onlays anteriores unitarios	50	0,7
2	Cerámica estética: prótesis cementada adhesivamente, de una sola unidad, anterior o posterior. Cerámica de subestructura cementada con adhesivo para prótesis unitarias anteriores o posteriores	100	1
3	Cerámica estética: prótesis anterior o posterior, monobloque, cementadas no adhesivamente.	300	2
4	Cerámica de subestructura para prótesis unitarias, anteriores o posteriores cementadas no adhesivamente. Cerámica de subestructura para prótesis de tres piezas sin restauración de molares.	300	3
5	Cerámica de subestructura para prótesis de tres piezas con restauración de molares.	500	3,5
6	Cerámica de subestructura para prótesis de cuatro o más unidades.	800	5

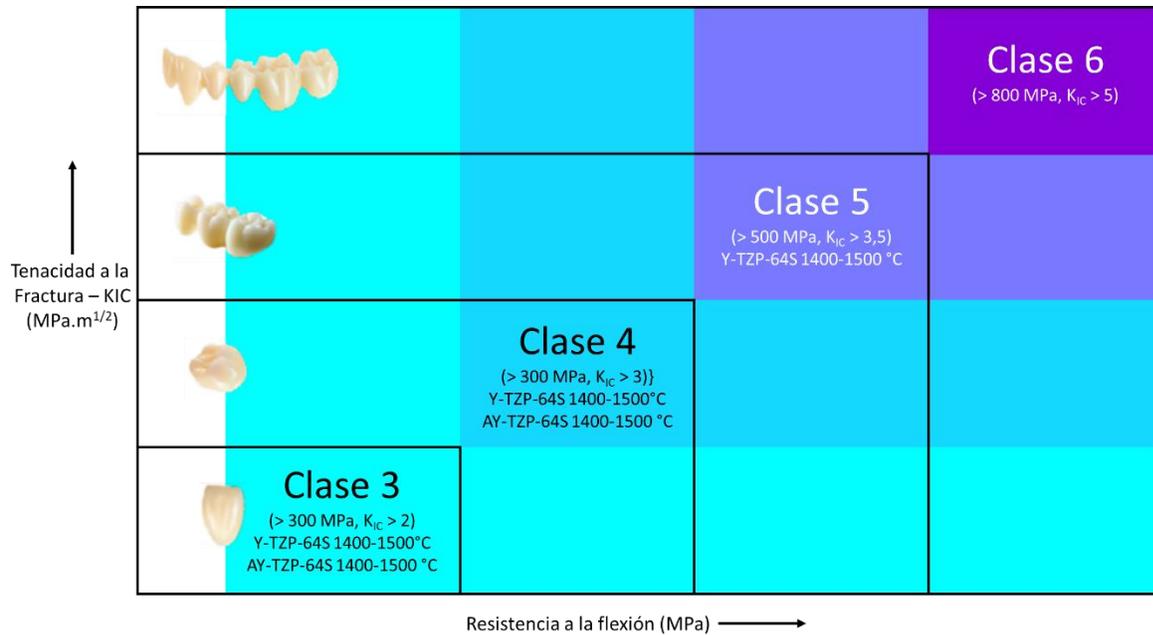


Figura 6.17. Esquema mostrando la ubicación de las clases 3-6 de implantes cerámicos odontológicos en función a su tenacidad a la fractura y resistencia a la flexión [21]. Se incluyen los cerámicos desarrollados en esta tesis.

6.7. Conclusiones parciales:

- AY-TZP exhibió valores de dureza superiores a los determinados para Y-TZP a temperaturas inferiores a 1500 °C. A 1500 °C, ambas zirconias completamente densificadas presentaron valores de dureza similares.
- La tenacidad a la fractura de AY-TZP a 1400-1500 °C fue superior a la de Y-TZP a la misma temperatura de sinterización.
- El efecto de la adición de contenidos de 64S ≤ 10 % v/v a Y-TZP y AY-TZP en las propiedades mecánicas analizadas: dureza, resistencia a la flexión y tenacidad a la fractura, dependió de la temperatura de sinterización y de la naturaleza del polvo de ZrO₂.
- A 1300 °C, la presencia de 64S en AY-TZP decreció levemente la dureza y no alteró significativamente la resistencia a la flexión; mientras que la incorporación de 64S a Y-TZP incrementó gradualmente la dureza y la resistencia a la flexión.
- A 1400 °C, la dureza de Y-TZP y AY-TZP decreció levemente por la incorporación de 64S. La presencia de 64S en AY-TZP no alteró significativamente los valores de resistencia a la flexión y produjo un cambio en el modo de fractura decreciendo levemente la tenacidad. Por el contrario,

la incorporación de 64S a Y-TZP decreció la resistencia a la flexión y produjo un pequeño incremento en la tenacidad.

- A 1500 °C, la incorporación de 64S a Y-TZP y AY-TZP redujo escasamente la dureza. La presencia de 64S en Y-TZP y AY-TZP generó cerámicos con mayor capacidad de sufrir deformación plástica sin agrietarse, sugiriendo un incremento en la tenacidad a la fractura. Al mismo tiempo la mayor susceptibilidad de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S respecto a la transformación t-m decreció el esfuerzo crítico de transformación, impulsando una disminución en la resistencia a la flexión.
- La incorporación de 20 % v/v 64S a Y-TZP a 1300-1500 °C tuvo un efecto negativo en la dureza y en la resistencia a la flexión. Sin embargo, la fracción en volumen mayor de partículas de $ZrSiO_4$ contribuyó a incrementar la tenacidad a la fractura respecto a las muestras con contenidos de 64S inferiores.
- De acuerdo con la Norma ISO 6872, Y-TZP-64S y AY-TZP-64S a 1400-1500 °C cumplen con los requerimientos mecánicos de resistencia a la flexión y tenacidad a la fractura mínimos de los cerámicos dentales de las clases 1 a 5 y 1 a 4, respectivamente.

Referencias

- [1] G. Lu, G.Q. (Max) Lu, Z.M. Xiao. *Mechanical Properties of Porous Materials*. Journal of Porous Materials 6 (1999) 359-368.
- [2] A. Samodurova, A. Kocjan, M.V. Swain, T. Kosmač. *The combined effect of alumina and silica co-doping on the ageing resistance of 3Y-TZP bioceramics*. Acta Biomaterialia 11 (2015) 477-487.
- [3] B. Basu. *Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics*. International Materials Reviews. 50 (2005) IV, 239-256.
- [4] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C Muddle. *Transformation toughening in zirconia-containing ceramics*. J. Am. Ceram. Soc. 83 [3] (2000) 461-487.
- [5] P.M. Kelly, R. Francis Rose. *The martensitic transformation in ceramics-its role in transformation toughening*. Prog. Mater. Sci. 47 (2002) 463-557.
- [6] E. Kontonasaki, P. Giasimakopoulos, A.E. Rigos. *Strength and aging resistance of monolithic zirconia: an update to current knowledge*. Jpn Dent Sci Rev. 56 (2020) 1-23.
- [7] V. Luighi, V. Sergo. *Low temperature degradation-aging-of zirconia: a critical review of the relevant aspects in dentistry*. Dent Mater. 26 (2010) 807-820.
- [8] J. F. Ma, S. Q. Wang, R. X. Du, X. D. Li. *Pressureless sintering of gelcast ZTA-MgO-TiO₂ systems as potential dental ceramics*. Adv Appl Ceram. 110 (2011) 275-279.
- [9] D. Bučevac, T. Kosmač, A. Kocjan. *The influence of yttrium-segregation-dependent phase partitioning and residual stresses on the aging and fracture behavior of 3Y-TZP ceramics*. Acta Biomaterialia 62 (2017) 306-316.
- [10] A. Nemat, P. Goharian, M. Shabanian. *Effects of nucleation agent particle size on properties, crystallisation and microstructure of glass-ceramics in TiO₂-ZrO₂-Li₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ system*. Adv Appl Ceram. 109 [6] (2010) 318-323.
- [11] P. F. Becher. *Microstructural design of toughened ceramics*. J Am Ceram Soc. 74[2] (1991) 255-269.
- [12] P. Palmero. *Zirconia-Based Composites for Biomedical Application*. Bioceramics and Biocomposites: From Research to Clinical Practice. (2019) 57-85.

- [13] L. Ruiz, M. J. Readey. *Effect of heat-treatment on grain size, phase assemblage, and mechanical properties of 3 mol% Y-TZP*. J Am Ceram Soc. 79 (1996) 2331-2340.
- [14] J. Cotič, P. Jevnikar, A. Kocjan, T. Kosmač. *Complexity of the relationships between the sintering-temperature-dependent grain size, airborne-particle abrasion, ageing and strength of 3Y-TZP ceramics*. Dent Mater. 32 (2016) 510-518.
- [15] J.B. Quinn, G.D. Quinn. *A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials. Review*. Dent. Mater. 26 (2010) 135-147
- [16] Norma ISO 6872:2008. Dentistry – Ceramic materials.
- [17] H. Reveron, M. Fornabaio, P. Palmero, T. Fürderer, E. Adolfsson, V. Lughì, A. Bonifacio, V. Sergio, L. Montanaro, J. Chevalier. *Towards long lasting zirconia-based composites for dental implants: Transformation induced plasticity and its consequence on ceramic reliability*. Acta Biomaterialia 48 (2017) 423-432.
- [18] A. A. Griffith. *The phenomena of rupture and flow in solids*. Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A 221 (1921) 163-198.
- [19] R.M. McMeeking, A.G. Evans. *Mechanics of transformation-toughening in brittle materials*. J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) 242-246.
- [20] R.C. Garvie, R.H. Hannink, R.T. Pascoe. *Ceramic Steel?* Nature. 258 (1975) 703-704
- [21] G. Morris. *Esthetic Ceramic Restorations Using ADA-approved ISO Standards*. Journal of Dental Technology (2018) 22-24.

Capítulo 7

Propiedades biológicas

Uno de los requerimientos más importantes para el éxito clínico de un implante es su osteointegración permanente, la que puede definirse como la combinación directa y funcional entre el hueso y la superficie del implante sin la formación de tejido conectivo en la interfase entre el hueso y el implante. El primer paso para una osteointegración exitosa es la adhesión celular, la cual está estrechamente relacionada con el proceso posterior de proliferación y diferenciación celular [1]. Los sitios de adhesión entre las células cultivadas de tejido y las superficies del sustrato se denominan contactos focales o placas de adhesión. Los contactos focales son uniones cerradas donde la distancia entre la superficie del sustrato y la membrana celular está entre 10-15 nm. Tanto la cara interna como externa de los contactos focales presentan proteínas receptoras específicas. La adsorción de proteínas del citoesqueleto se considera el primer paso de la unión de las células a la superficie de un material. La arquitectura del citoesqueleto de actina es esencial para el mantenimiento de la forma celular y la adhesión celular [2]. Lograr una adhesión celular exitosa al biomaterial es un factor clave para las etapas posteriores de proliferación y diferenciación de las células [2].

La proliferación celular es el proceso mediante el cual las células se dividen y producen dos células hijas. La mayoría de las células en proliferación crecen y duplican su contenido antes de dividirse [3]. La proliferación celular conduce a un aumento exponencial del número de células y, por lo tanto, es un mecanismo rápido de crecimiento tisular. La proliferación celular no es sinónimo de crecimiento celular o de división celular, sino que es el procedimiento simultáneo de ambos procesos (fig. 7.1). La división celular puede ocurrir sin crecimiento celular, produciendo muchas células progresivamente más pequeñas, mientras que el crecimiento celular puede ocurrir sin división celular para producir una sola célula más grande. El ensayo de proliferación celular in vitro se utiliza para determinar si las células se activan o no para dividirse después de la exposición a un estímulo específico, o para evaluar las diferencias entre poblaciones celulares en su capacidad para dividirse en respuesta al mismo estímulo.

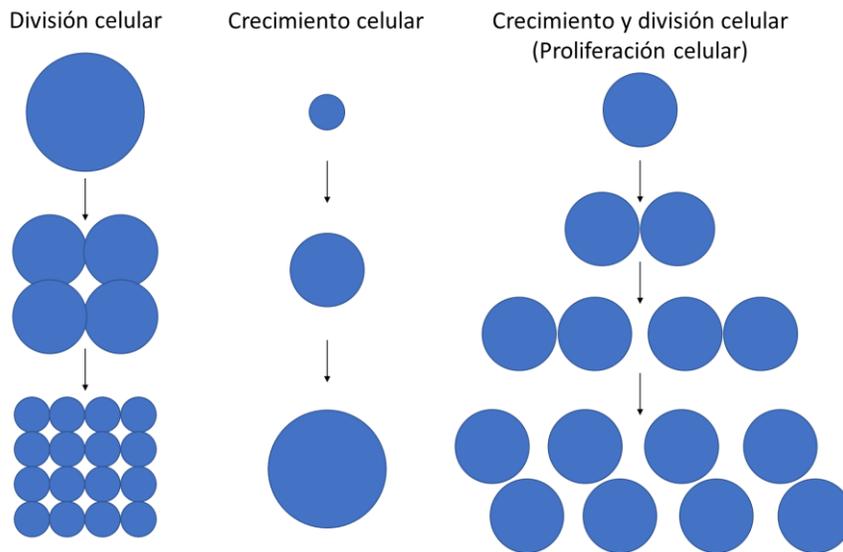


Figura 7.1. Representación esquemática del proceso de proliferación celular.

La diferenciación celular es el proceso mediante el cual una célula cambia su estructura de manera que pueda realizar una función específica. Las células bien diferenciadas son células maduras, completamente relacionadas, que están listas para cumplir su función particular. Para este proceso la célula atraviesa un proceso de morfogénesis, donde hay modificaciones en su expresión génica, para adquirir la morfología, funciones de un tipo celular específico y diferente al resto de tipos celulares del organismo. Las células madre son aquellas que presentan un nivel de potencia o capacidad de diferenciación. La diferenciación celular se produce dentro de la matriz extracelular (MEC), la cual consiste en una red de macromoléculas tridimensionales no celulares, compuesta de colágeno proteoglicanos/glicosaminoglicanos, elastina, fibronectina, lamininas y varias otras glicoproteínas. Los componentes de la matriz se unen entre sí y también como células a los receptores de adhesión, formando una red compleja en la que residen las células en todos los tejidos y órganos. Los receptores de la superficie celular transducen señales a las células desde la MEC, que regulan diversas funciones celulares, como la supervivencia, el crecimiento, la migración y la diferenciación, y son vitales para mantener la homeostasis normal. La MEC es una red estructural altamente dinámica que experimenta remodelación continua mediada por varias enzimas que degradan la matriz durante condiciones normales y patológicas [4].

Durante el desarrollo de los organismos multicelulares, las células proliferan por un período de tiempo determinado antes de comenzar con la diferenciación funcional. Estudios realizados en varios tipos de células han demostrado que la proliferación y la diferenciación celular son procesos inversamente correlacionados. El proceso de diferenciación de células primitivas a células más especializadas trae como consecuencia una restricción creciente en la capacidad de proliferación, concluyendo en el final del ciclo celular [5]. A medida que avanza la diferenciación se van desarrollando los distintos tipos de tejidos del cuerpo. Con la especialización y la maduración muchas células pierden la capacidad de reproducción. En cambio, las células madre conservan la capacidad de división.

Las características de la superficie del material influyen en su interacción con la célula y pueden regular diversas conexiones de señales intracelulares asociadas con la unión, proliferación y diferenciación celular. Las características superficiales del implante que tienen mayor influencia en el proceso de unión con el hueso son la rugosidad superficial, la energía libre superficial y la composición química de la superficie. Por ello, el efecto de estas tres características superficiales en la unión y proliferación celular se han investigado ampliamente en aplicaciones odontológicas [6-8]. Una cierta rugosidad es deseable para aumentar la estabilidad de los implantes a largo plazo, ya que ayuda a un mejor anclaje del implante al tejido óseo; sin embargo, una rugosidad muy elevada puede disminuir las interacciones entre el implante y las superficies de los tejidos, las células y los fluidos biológicos en la primera etapa de la osteointegración [9]. La energía libre superficial (ELS) se considera un factor crucial en la adsorción de proteínas en zirconia, seguido por la unión y propagación celular. Una forma de estimar la energía libre es al medir el ángulo de contacto θ , el cual es el procedimiento más común para investigar la mojabilidad de sólidos por líquidos (fig. 7.2). Este fenómeno determina ciertas características de un sólido como la hidrofobicidad y la hidrofiliidad al igual que otros fenómenos de importancia como la tensión superficial. Generalmente, si el ángulo de contacto con el agua es menor a 90° , la superficie sólida se considera hidrofílica con alta ELS (y baja tensión superficial). Por el contrario, si el ángulo de contacto con el agua es superior a 90° , la superficie sólida se transforma en hidrofóbica con baja ELS (y alta tensión superficial). Se ha demostrado que aquellos materiales que poseen una superficie hidrofílica, y por lo tanto alta energía libre superficial, poseen mejores propiedades de adhesión celular y mayor tasa de proliferación celular [10-12]. En lo que respecta a la composición química, la adición de vidrios bioactivos (biovidrio) o de hidroxiapatita a zirconia ha demostrado tener efectos positivos en proceso de osteointegración [9].

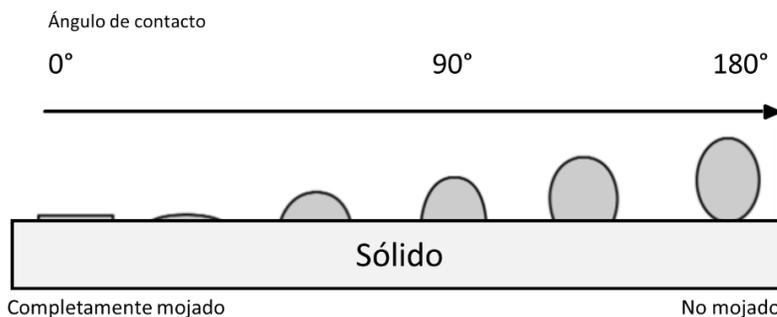


Figura 7.2. Ángulo de contacto y mojabilidad de las superficies.

El grupo de investigación del Departamento de Morfología, Estomatología y Fisiología de la Facultad de Odontología de Ribeirão Preto, Universidad de São Paulo (FORP-USP), Brasil, liderado por el Dr. Paulo Tambasco de Oliveira colaboró con el presente trabajo de tesis, realizando el análisis de propiedades biológicas (adhesión, morfología, proliferación y diferenciación de células osteoblásticas) de las piezas Y-TZP-64S y AY-TZP-64S sinterizadas. La metodología utilizada por este grupo se explicó detalladamente en el capítulo 3. Se determinó la rugosidad superficial de las muestras sinterizadas, por Microscopía de Fuerza Atómica (MFA). Los resultados de proliferación celular y mineralización, otorgados por el grupo de investigación de Brasil, se relacionaron con la rugosidad superficial y con el contenido de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ de las muestras.

7.1. Influencia de la transformación t-m y de las fases secundarias en la rugosidad superficial

En general se ha establecido [13,14] que las células osteoblásticas son sensibles a modificaciones en la topografía superficial de las muestras. En este sentido, un incremento en la rugosidad superficial en la escala nano y micrométrica ha tenido efectos positivos en la adhesión y proliferación celular [15,16]. Se estudió la rugosidad en la escala nanométrica y el relieve superficial de las muestras pulidas con pasta de diamante hasta $1\ \mu\text{m}$, utilizando la técnica de MFA. Se investigó la influencia de la transformación t-m y de las fases secundarias en la rugosidad superficial en la escala nano métrica.

Las imágenes de altura, de error de amplitud y de fases, obtenidas por la técnica MFA proporcionan información sobre el relieve superficial de las muestras. En la imagen de altura se observan diferentes grados de brillo según la altura del relieve superficial; cuanto más iluminada se encuentra una zona mayor será la altura del relieve superficial. En la imagen de error de amplitud, se aprecian diferentes características microestructurales, tales como variantes de auto acomodación producidas por la transformación t-m y variaciones de altura debido a la presencia de distintas fases. Por último, la imagen de fases brinda información sobre la presencia y distribución de diferentes fases. Las figuras 7.3a-c muestran las imágenes MFA de altura, error de amplitud y fases, respectivamente, de Y-TZP10 a $1400\ ^\circ\text{C}$. En las imágenes de altura y de error de amplitud se observa la presencia de algunas partículas con formas poligonales y alargadas en la matriz de Y-TZP. La imagen MEB insertada en la figura 7.2b evidencia una partícula poligonal cuyo análisis EDAX arrojó la composición de ZrSiO_4 (capítulo 5, sección 5.5.1.). Como se explicó en el capítulo 5, las partículas de ZrSiO_4 también exhibieron una forma elongada, dichas partículas aparecieron en color marrón en la imagen de fases. La fase secundaria ZrSiO_4 produjo un relieve más alto y en consecuencia un aumento en el brillo en la imagen de altura (fig. 7.3a).

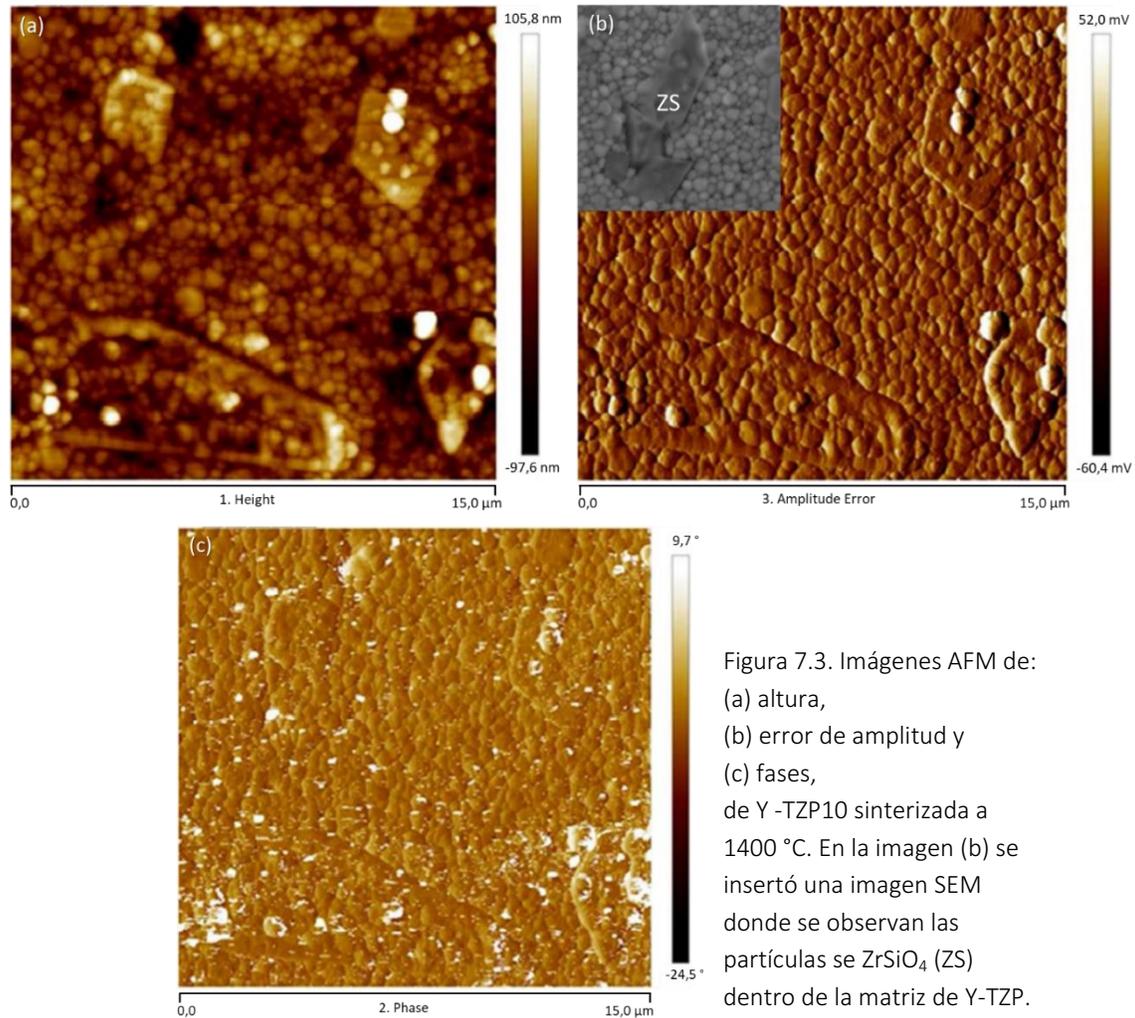


Figura 7.3. Imágenes AFM de:
 (a) altura,
 (b) error de amplitud y
 (c) fases,
 de Y-TZP10 sinterizada a
 1400 °C. En la imagen (b) se
 insertó una imagen SEM
 donde se observan las
 partículas de $ZrSiO_4$ (ZS)
 dentro de la matriz de Y-TZP.

En la figura 7.4 se presentan imágenes MFA de Y-TZP sinterizada a 1500 °C (a,d,g), de Y-TZP10 sinterizada a 1400 °C (b,e,h) y de Y-TZP20 sinterizada a 1400 °C (c,f,i). Como se explicó en el capítulo 1, la transformación t-m es de naturaleza martensítica, es decir no difusional y atérmica, e involucra una expansión isotrópica. Un rasgo microestructural característico de la transformación martensítica es un cambio de relieve superficial debido a la presencia de variantes de m-ZrO₂, producto de la transformación t-m dentro de los granos de ZrO₂. Dichas variantes se observan claramente (señaladas por flechas) en la imagen de error de amplitud de Y-TZP a 1500 °C (fig. 7.4g). Las variantes de monoclinica se acomodan en forma paralela dentro de los granos de ZrO₂ grandes en las diferentes muestras. En el caso de granos de ZrO₂ grandes se desarrollan mayores esfuerzos internos que inducen a la transformación. El número de variantes martensíticas se incrementó con el aumento del contenido de 64S en las muestras en verde. Como se demostró en el capítulo 5, la adición de 64S a Y-TZP no sólo incrementó el tamaño de grano de ZrO₂ más frecuente, sino que también intensificó el particionamiento de fases de ZrO₂, el efecto combinado de ambos factores contribuyó a incrementar el número de variantes de m-ZrO₂ en las muestras con contenidos crecientes de 64S.

Las imágenes de altura (figs. 7.4a-c) se vuelven más brillantes (mayor contraste) en aquellas muestras con contenidos crecientes de 64S en su composición en verde. El cambio de relieve (incremento de altura) de los granos de ZrO_2 que sufrieron la transformación t-m junto con el inducido por las fases secundarias incrementaron el brillo en las imágenes de altura, generando rugosidad superficial en las muestras Y-TZP-64S sinterizadas. La fig. 7.5 muestra la rugosidad superficial promedio (R_a), determinada por MFA, de las muestras pulidas de Y-TZP a 1500 °C, Y-TZP10 e Y-TZP20 a 1400 °C. La rugosidad superficial se incrementó al aumentar el contenido de 64S en las muestras en verde; en particular la rugosidad superficial se duplicó desde ~ 15 nm en Y-TZP10 hasta ~ 30 nm en Y-TZP20. Dicho comportamiento se atribuyó al incremento significativo de m- ZrO_2 y de fases secundarias en Y-TZP20 respecto a Y-TZP10 a 1400 °C.

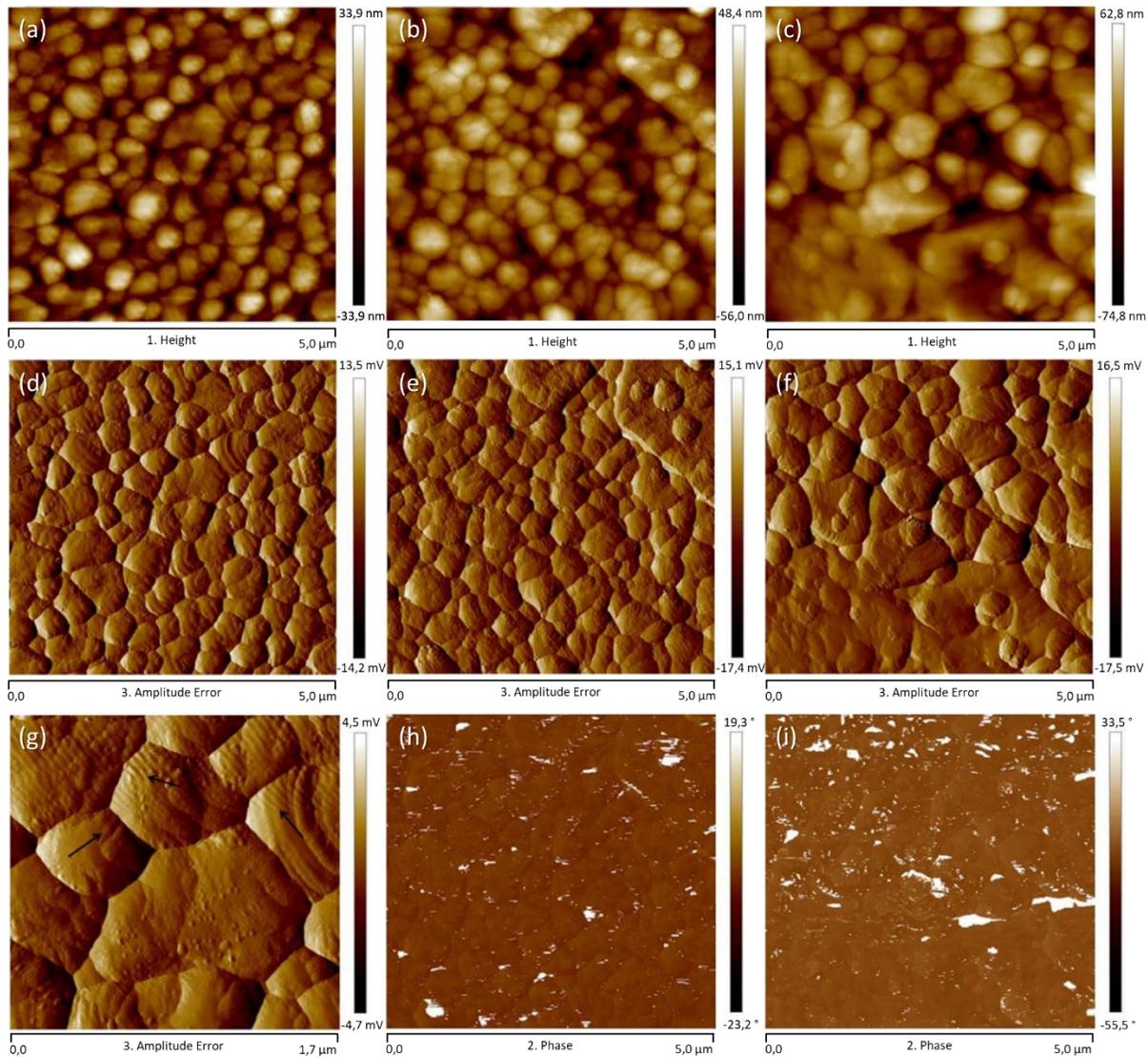


Figura 7.4. Imágenes AFM de diferentes muestras: (a) altura, (d) y (g) error de amplitud, de Y-TZP sinterizada a 1500 °C; (b) altura, (e) error de amplitud y (h) fases, de Y-TZP10 sinterizada a 1400 °C; (c) altura, (f) error de amplitud y (i) fases, de Y-TZP20 sinterizada a 1400 °C. Las flechas en la imagen (g) indican variantes martensíticas.

Se realizaron medidas del ángulo de contacto entre la superficie de las muestras y el agua (interfase sustrato-agua). Los valores de ángulo de contacto para Y-TZP a 1500 °C, Y-TZP10 y Y-TZP20 a 1400 °C fueron $84,9 \pm 0,2^\circ$, $84,6 \pm 0,2^\circ$ para y $84,5 \pm 0,3^\circ$, respectivamente. Los ángulos de contacto de las tres muestras fueron inferiores a 90° , indicando que las muestras fueron hidrofílicas. Además, la similitud en las magnitudes de los ángulos de contacto sugirió que el incremento de la nano rugosidad de las muestras sinterizadas pulidas no produjo modificaciones sustanciales en la mojabilidad superficial.

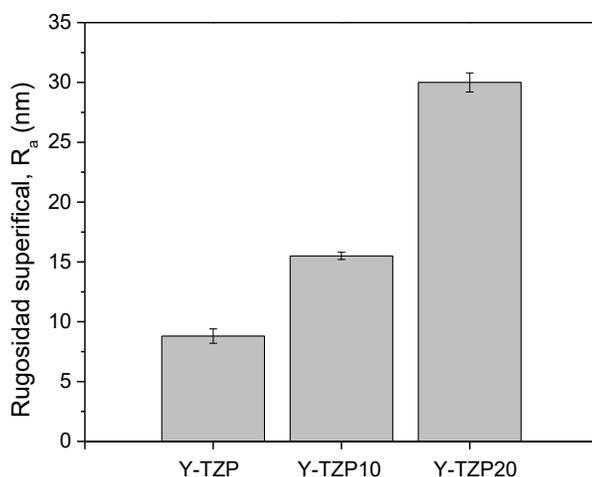


Figura 7.5. Rugosidad promedio de muestras pulidas de Y-TZP sinterizada a 1500 °C y de Y-TZP10 e Y-TZP20 sinterizadas a 1400 °C, determinadas mediante MFA.

7.2. Influencia de la rugosidad superficial en la respuesta celular osteoblástica

Se prepararon dos grupos de muestras Y-TZP-64S con la misma composición y temperatura de sinterización (Y-TZP a 1500 °C, Y-TZP10 y Y-TZP20 a 1400 °C), pero diferente acabado superficial. El primero grupo, denominado G1, corresponde a piezas sinterizadas sin acabado superficial; el segundo grupo, llamado G2, corresponde a piezas presinterizadas a 1000 °C, luego lijadas con una lija de SiC al agua número 500, y por último sinterizadas a su temperatura de densificación. Se calculó la rugosidad superficial (R_a) de las muestras G2 utilizando un rugosímetro superficial (Leeb 432 A, USA), realizando un promedio de un total de 10 mediciones por muestra y expresando R_a como el valor promedio \pm desviación estándar; los resultados se presentan en la figura 7.5. La rugosidad de las muestras G1 no pudo medirse con el instrumento utilizado porque superaba su límite máximo admitido de $16 \mu\text{m}$. Por lo tanto, la rugosidad de las piezas sin lijar previo a la sinterización fue muy superior a la rugosidad de las piezas presinterizadas, lijadas y sinterizadas, las cuales exhibieron rugosidad en la escala micrométrica en el rango de $0,3\text{-}0,5 \mu\text{m}$.

Se realizó un ensayo previo a través de imágenes de epifluorescencia de cultivos de células osteoblásticas UMR-106 crecidas sobre las muestras G1 y G2 en 3 días de cultivo, con el objeto de seleccionar las condiciones superficiales óptimas de las muestras para maximizar el desarrollo celular. En la figura 7.6 se comparan las imágenes de epifluorescencia de las piezas G1 y G2, pudiendo observar la diferencia de proliferación celular notable entre ambos grupos. El grupo G2 fue el que presentó la

viabilidad celular mayor, por lo que los estudios biológicos de adhesión, proliferación y mineralización de células osteoblásticas se llevarán a cabo sobre piezas Y-TZP-64S y AY-TZP-64S presinterizadas a 1000 °C, lijadas con una lija de SiC al agua número 500, y luego densificadas a sus temperaturas de sinterización respectivas.

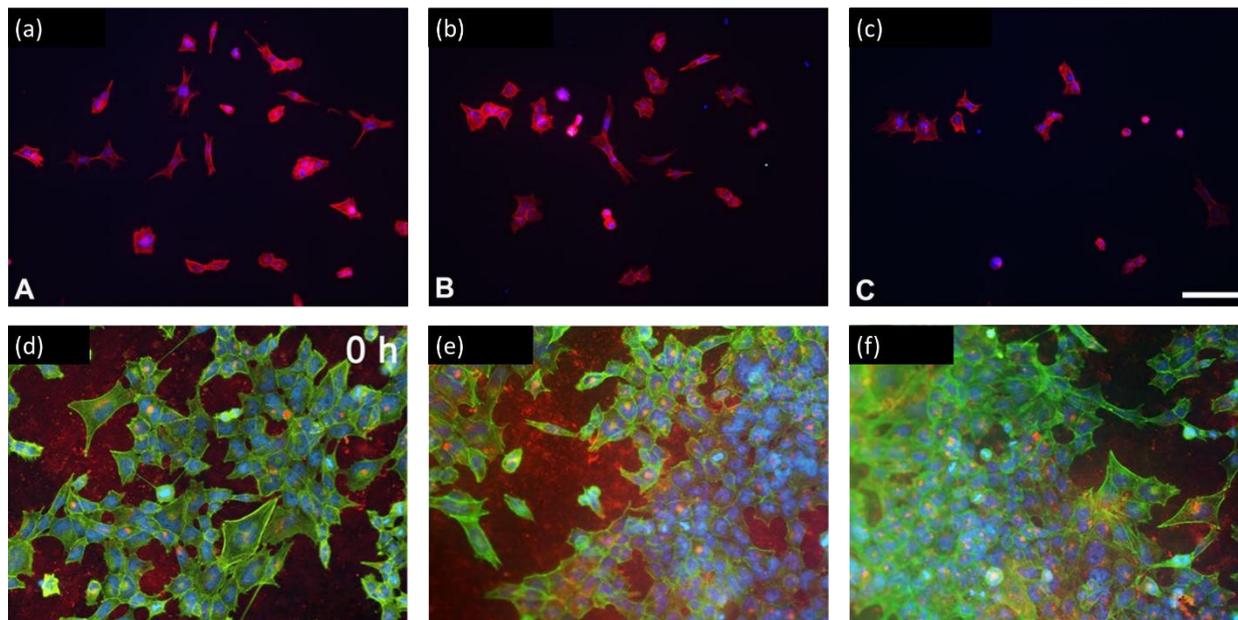


Figura 7.6. Epifluorescencia de células osteoblásticas UMR-106 cultivadas durante 3 días en muestras (a y d) Y-TZP sinterizada a 1500 °C, (b y e) Y-TZP10 y (c y f) Y-TZP20 sinterizadas a 1400 °C. Las imágenes a, b y c corresponden al grupo G1 y las imágenes d, e y f al grupo G2. La fluorescencia verde indica el citoesqueleto de actina, y la fluorescencia roja indica la inmunolocalización de sialoproteínas óseas. Los núcleos celulares se revelan mediante la tinción de ADN DAPI (fluorescencia azul). La barra de escala representa 100 μm para todas las imágenes.

La figura 7.7 muestra la rugosidad superficial promedio de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S a sus temperaturas de sinterización. Las piezas de Y-TZP-64S exhibieron un incremento de R_a para contenidos crecientes de 64S; comportamiento similar al determinado en las mismas muestras pulidas (R_a en la escala nanométrica). Como se explicó en la sección anterior, el incremento de m-ZrO₂ y de fases secundarias con el contenido de 64S generó rugosidad superficial en las muestras. En contraposición a lo observado para Y-TZP, la rugosidad superficial de AY-TZP-64S fue inferior a 0,31 μm y no varió significativamente al aumentar el contenido de 64S en las muestras en verde. De acuerdo con lo expuesto en el capítulo 5, la adición de 64S a AY-TZP decreció significativamente el particionamiento de fases, incrementando la estabilidad de t-ZrO₂ a todas las temperaturas de sinterización. La escasa variación del contenido de m-ZrO₂ con 64S no contribuyó a la rugosidad y la rugosidad inducida por las fases secundarias (hasta 10 % v/v) no fue suficiente para incrementar R_a de manera estadísticamente significativa. Este comportamiento redundó en una rugosidad superficial similar y menor respecto a Y-TZP, en todas las muestras AY-TZP-64S analizadas.

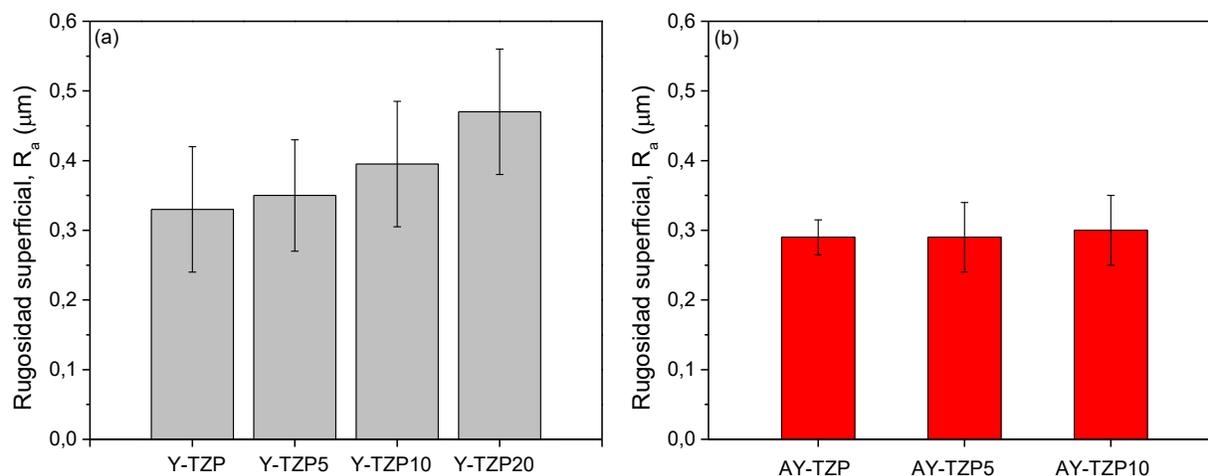


Figura 7.7. Rugosidad superficial promedio de distintas muestras: (a) Y-TZP sinterizada a 1500 °C, Y-TZP5, Y-TZP10 e Y-TZP20 sinterizadas a 1400 °C, y (b) AY-TZP-64S sinterizadas a 1400 °C.

En la figura 7.8 se representan las imágenes de epifluorescencia de células osteoblásticas UMR-106 durante 3 días en Y-TZP a 1500 °C, Y-TZP10 y Y-TZP20 a 1400 °C. Imágenes similares (no mostradas) se detectaron en AY-TZP, AY-TZP5 y AY-TZP10. Las células con forma poligonal se adhirieron bien a las superficies, no se detectaron diferencias en la morfología de las células entre las muestras. Sin embargo, se puede apreciar la mayor densidad de células existentes en las superficies de Y-TZP10 y Y-TZP20 en comparación con las superficies de Y-TZP y Y-TZP5. La misma tendencia se apreció en las muestras AY-TZP-64S, donde la densidad de las células crecidas en AY-TZP10 fue superior respecto a AY-TZP y AY-TZP5. Los resultados de viabilidad celular presentados en la figura 7.9 corroboraron las imágenes de epifluorescencia obtenidas en las distintas muestras. La proliferación celular más baja se obtuvo sobre la superficie de Y-TZP, la adición de 64S en las muestras en verde hasta 10 % v/v incrementó la viabilidad celular. Las muestras de Y-TZP, Y-TZP5 e Y-TZP10 exhibieron buena biocompatibilidad, mientras que la adición de 20 % v/v 64S a Y-TZP limitó el crecimiento y división de los cultivos de células UMR-106 (fig. 7.9a). Considerando que los ángulos de contacto medidos en las distintas muestras fueron similares, la proliferación celular limitada en la muestra Y-TZP20 se atribuyó a un incremento considerable en su micro rugosidad ($> 0,48 \mu\text{m}$). Los resultados de MTT de Y-TZP-64S sugirieron que para valores de micro rugosidad $< 0,48 \mu\text{m}$, la topografía superficial no afectó la viabilidad celular, la cual se relacionó con la composición de las muestras sinterizadas. El incremento del contenido de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en las muestras sinterizadas con mayores agregados de 64S a Y-TZP, promovió la viabilidad celular. Sin embargo, la rugosidad más elevada ($> 0,48 \mu\text{m}$) de Y-TZP20 fue el factor principal que tendió a reducir la proliferación celular (figs. 7.7a y 7.9a).

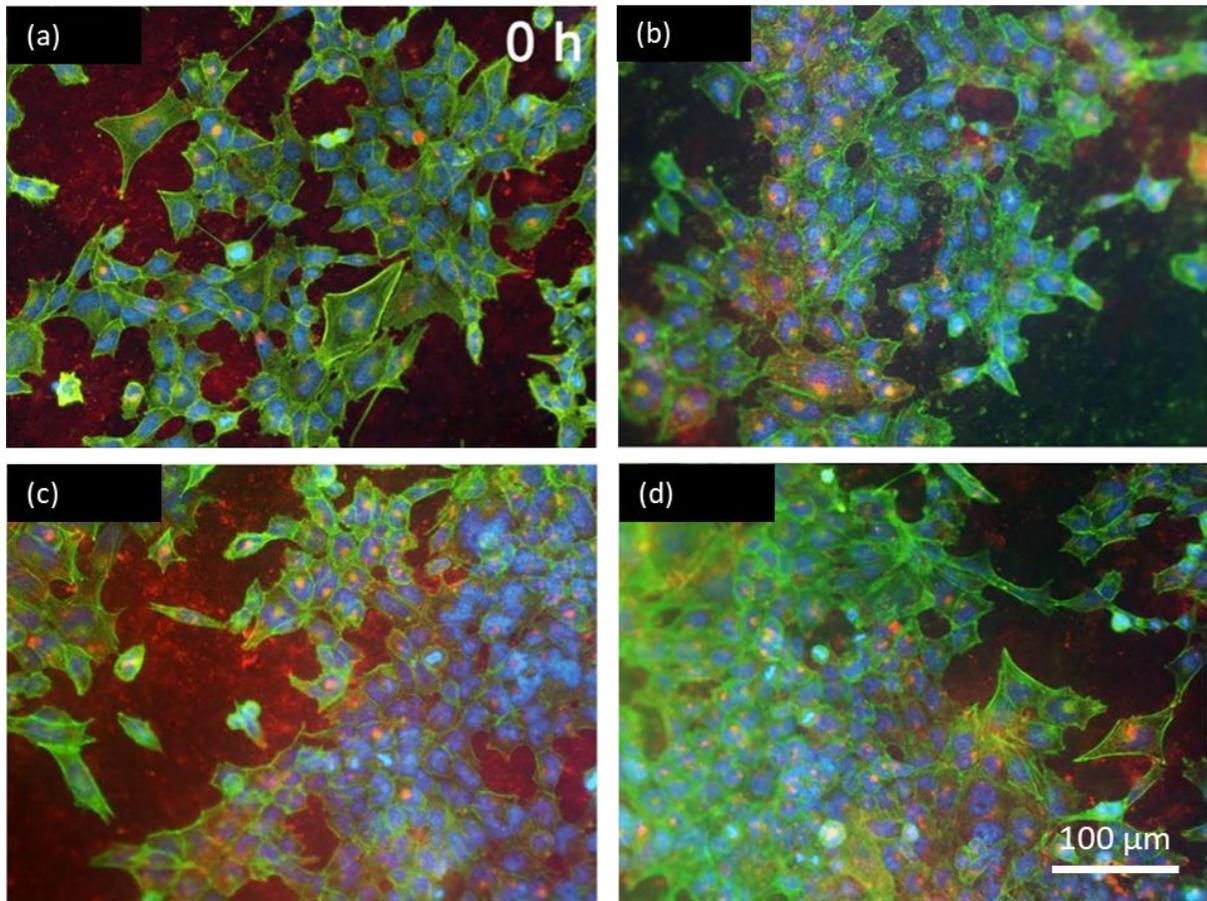


Figura 7.8. Epifluorescencia de células osteoblásticas UMR-106 cultivadas durante 3 días en muestras (a) Y-TZP sinterizada a 1500 °C y (b) Y-TZP5, (c) Y-TZP10 y (d) Y-TZP20 sinterizadas a 1400 °C. La fluorescencia verde indica el citoesqueleto de actina, y la fluorescencia roja indica la inmunolocalización de sialoproteínas óseas. Los núcleos celulares se revelan mediante la tinción de ADN DAPI (fluorescencia azul). La barra de escala representa 100 μm para todas las imágenes.

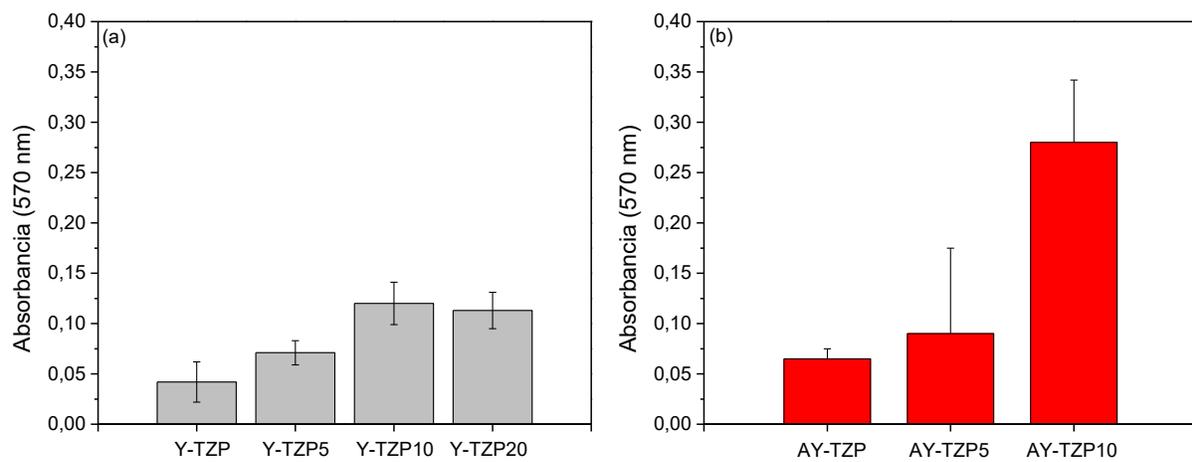


Figura 7.9. Viabilidad celular (MTT, densidad óptica, media y desviación estándar) de cultivos celulares osteogénicos UMR-106 crecidos (a) durante 3 días en Y-TZP sinterizada a 1500 °C y en Y-TZP5, Y-TZP10 e Y-TZP20 sinterizadas a 1400 °C, y (b) durante 5 días en AY-TZP-64S sinterizadas a 1400 °C.

Los valores de MTT de las muestras AY-TZP-64S sinterizadas mostraron la misma tendencia que las muestras Y-TZP-64S con respecto al incremento de la viabilidad celular para contenidos crecientes de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (mayores adiciones de 64S a Y-TZP). Sin embargo, se puede apreciar un aumento de la proliferación celular al sustituir Y-TZP por AY-TZP, en especial en la muestra AY-TZP10. Según la bibliografía existente [17,18], el dopaje de Y-TZP con Al_2O_3 no afecta su biocompatibilidad, por ello se propone en esta tesis que el contenido menor de variantes de m-ZrO₂ en las muestras Y-TZP-64S sinterizadas, debido a la mayor estabilidad de t-ZrO₂ respecto a la transformación t-m, jugó un rol importante en el proceso de crecimiento y división celular. Los resultados de mineralización de la matriz extracelular de las superficies Y-TZP-64S sinterizadas se muestran en la figura 7.10.

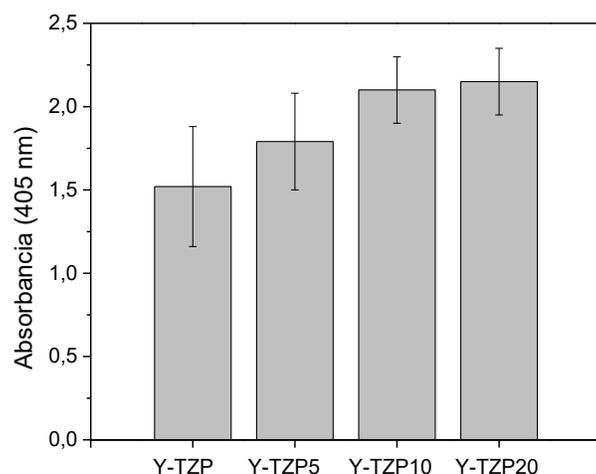


Figura 7.10. Mineralización de la matriz extracelular. Ensayo de tinción con rojo de alizarina (densidad óptica, media y desviación estándar) de cultivos de células osteogénicas UMR-106 crecidas durante 7 días en Y-TZP sinterizada a 1500 °C y en Y-TZP5, Y-TZP10 e Y-TZP20 sinterizadas a 1400 °C.

En este caso, se observó una concordancia entre los procesos de proliferación y diferenciación celular, siendo la mineralización de la matriz más pronunciada en las superficies Y-TZP10 en comparación con Y-TZP. En cultivos que utilizan células totalmente comprometidas con el linaje de osteoblastos, se espera en tiempos cortos una relación directa entre la viabilidad celular y la diferenciación osteogénica [14]. La presencia de cantidades crecientes de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en las muestras sinterizadas, con mayores contenidos de 64S (en verde) favoreció la capacidad de las células UMR-106 para depositarse y mineralizar una matriz extracelular similar al hueso. Algunos trabajos científicos [19,20] mostraron que el cubrimiento de zirconia con vidrio bioactivo favoreció la interacción de la superficie con las células osteoblásticas. Los autores de las publicaciones demostraron que la presencia de pirofosfato de calcio en la capa de cubrimiento tuvo efectos estimuladores en la diferenciación y función de los osteoblastos. En concordancia con los resultados de viabilidad celular, la rugosidad superficial hasta 0,48 μm no afecta adversamente al proceso de mineralización de la matriz, mientras que un incremento mayor en la micro rugosidad tendió a reducir el potencial osteogénico de los cultivos (figs. 7.7a y 7.10).

7.3. Influencia de la porosidad en la respuesta celular osteoblástica

Se ha estudiado la proliferación y mineralización celular en muestras AY-TZP10 sinterizadas a 1300-1500 °C (figs. 7.11-7.14). Las imágenes de epifluorescencia (fig. 7.11) muestran que a los 3 días de cultivo las superficies de AY-TZP10 en el rango de temperaturas analizado presentaron poca proliferación celular, pero luego de 5 días de cultivo se observó un aumento considerable en el crecimiento celular. Se ha mencionado anteriormente (capítulo 6, sección 6.4) las piezas dopadas con alúmina tuvieron presencia de mayor porosidad que las piezas sin dopar. Esto coincide con lo reportado por Zhu et al., quienes encontraron que la presencia de poros en el material retrasa la adhesión celular, pero luego acelera la proliferación celular una vez que se ha completado la adhesión exitosamente [21]. En su trabajo, demostraron que antes de los 7 días de cultivo, las piezas menos porosas presentaron mayor proliferación que las piezas más porosas, pero que luego de los 7 días de cultivo las piezas más porosas aumentaron la tasa de crecimiento celular y presentaron mayor proliferación que las piezas menos porosas.

Los ensayos de proliferación celular en las piezas AY-TZP10 sinterizadas a 1300-1500 °C no presentaron diferencias estadísticas marcadas (fig. 7.12). Como se mostró en el capítulo 5, sección 5.3, AY-TZP10 disminuyó la porosidad con el aumento de la temperatura de sinterización. La diferencia en la porosidad de AY-TZP10 sinterizadas a 1300-1500 °C no tuvo un fuerte impacto en la proliferación celular, pero si en la mineralización, como se observa en las figuras 7.13 y 7.14. La disminución en la porosidad producto de la mayor temperatura de sinterización tuvo como resultado una disminución en la diferenciación celular.

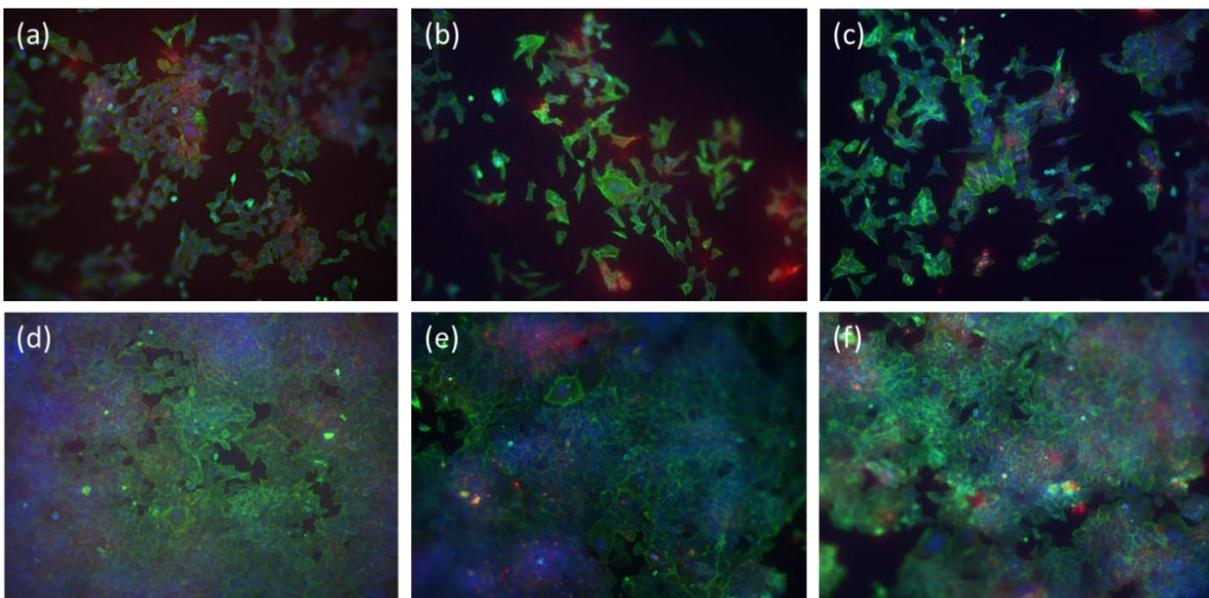


Figura 7.11. Epifluorescencia de células osteoblásticas UMR-106 cultivadas durante 3 días (a, b y c) y 5 días (d, e y f) en muestras AY-TZP10 sinterizadas a (a y d) 1300 °C, (b y e) 1400 °C y (c y f) 1500 °C. La fluorescencia verde indica el citoesqueleto de actina, y la fluorescencia roja indica la inmunolocalización de sialoproteínas óseas. Los núcleos celulares se revelan mediante la tinción de ADN DAPI (fluorescencia azul). Todas las imágenes están obtenidas con una magnificación de 10x.

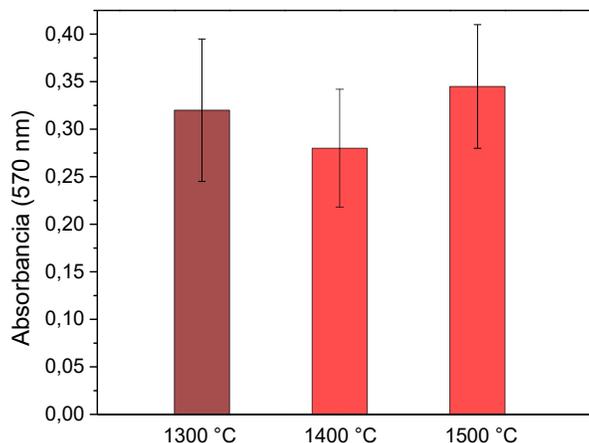


Figura 7.12. Viabilidad celular (MTT, densidad óptica, media y desviación estándar) de cultivos celulares osteogénicos UMR-106 crecidos durante 5 días en AY-TZP10 sinterizadas a 1300-1500 °C.

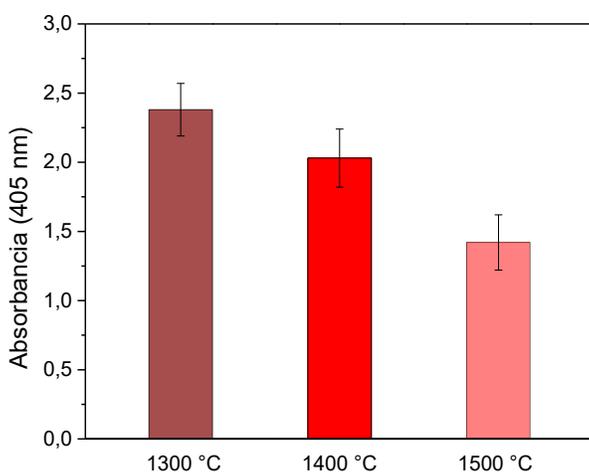


Figura 7.13. Mineralización de la matriz extracelular. Ensayo de tinción con rojo de alizarina (densidad óptica, media y desviación estándar) de cultivos de células osteogénicas UMR-106 crecidas durante 10 días en AY-TZP10 sinterizada a 1300-1500 °C.

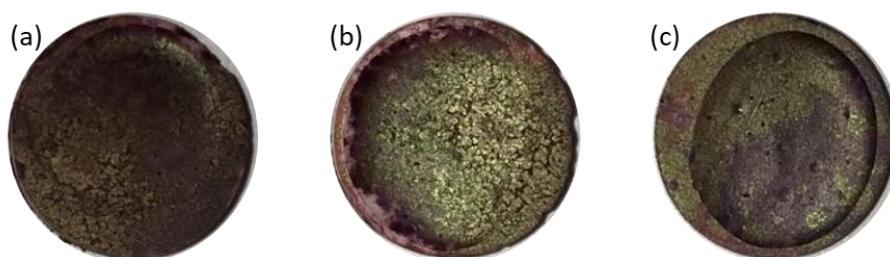


Figura 7.14. Imagen de los discos de AY-TZP10 sinterizados a (a) 1300 °C, (b) 1400 °C y (c) 1500 °C. Las zonas con apariencia brillante más oscura corresponden a áreas de mayor mineralización. A medida que aumenta la temperatura de sinterización se observa mayor presencia de zonas más violáceas o incluso blancas (sin brillo) que corresponden a áreas con menor mineralización.

7.4. Discusión

La proliferación celular aumentó en Y-TZP con el aumento del contenido de 64S para piezas sinterizadas a 1400 °C, hasta un valor de 10 % v/v de 64S, y luego se detuvo para un mayor contenido de 64S (fig. 7.9a), lo que indicó que el aumento de la rugosidad y la presencia de fases secundarias fueron

favorables para el crecimiento celular. Como se mencionó anteriormente, se midieron los ángulos de contacto del agua en las muestras Y-TZP-64S cuyos valores fueron casi constantes, sugiriendo que la inhibición de la proliferación celular en Y-TZP20 se relacionó directamente con el aumento de la rugosidad superficial por encima del valor límite de $0,48 \mu\text{m}$ (fig. 7.7a), a partir del cual se detiene el crecimiento celular. A pesar de ello, la mineralización de la matriz no se vio afectada negativamente por la rugosidad superficial (fig. 7.10), por el contrario, se observó una tendencia a una mayor mineralización en la superficie de Y-TZP20 en comparación con Y-TZP con menor contenido de 64S. Se ha mencionado anteriormente que existe una relación inversa entre la proliferación y la diferenciación de células osteoblásticas: la expresión completa del fenotipo osteoblástico conduce a la finalización del ciclo celular [22,23], lo que hace que estas células sean capaces de iniciar la producción y mineralización de matriz ósea. Por lo tanto, uno podría esperar valores de viabilidad más bajos en cultivos de células osteoblásticas que muestran un mayor potencial osteogénico. El aumento en el contenido de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ de Y-TZP20 respecto a Y-TZP10 jugó un papel importante en el proceso de mineralización de la matriz. En efecto, la presencia de fases de pirofosfato de calcio en las superficies de las muestras pareció promover la diferenciación osteogénica y por lo tanto la producción de la matriz mineralizada por células osteoblásticas. Este mismo efecto se encontró en piezas de metales con recubrimientos superficiales de fosfato de calcio [24].

En las muestras AY-TZP-64S sinterizadas a 1400°C se observó un fuerte aumento en la proliferación celular con el aumento en el contenido de 64S (fig. 7.9b). La rugosidad de las piezas sinterizadas a 1400°C se mantuvo en valores casi constantes (fig. 7.7b), por lo que el principal factor que influyó en el aumento de la proliferación celular fue el aumento de la fase $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Se estudio en detalle la proliferación y mineralización celular de AY-TZP10 sinterizada a $1300\text{-}1500^\circ\text{C}$, dando como resultado una proliferación casi constante para las tres temperaturas de sinterización, pero un marcado descenso en la mineralización con el aumento de la temperatura de sinterización. Los biomateriales imitan la matriz extracelular del hueso natural, creando un microambiente artificial que promueve la adhesión, proliferación y diferenciación celular. Un implante exitoso debe imitar lo mejor posible la morfología natural del hueso, y particularmente la estructura de la matriz extracelular, lo cual es fundamental para la buena adhesión celular [25]. Esta adhesión celular es el primer paso para lograr posteriores proliferación y diferenciación celular exitosas en la superficie del implante [26]. Se ha demostrado que la presencia de nanoporos en la zirconia mejoró la diferenciación celular en comparación con muestras pulidas y sin poros [27], tal como sucedió con las muestras de AY-TZP10 sinterizadas a 1300°C , las cuales presentaron mayor cantidad de poros que la misma composición sinterizada a 1400 y 1500°C .

7.5. Conclusiones parciales

- La rugosidad superficial de las muestras de Y-TZP-64S sinterizadas se incrementó al aumentar el contenido de 64S, debido al incremento de m-ZrO_2 y de fases secundarias (ZrSiO_4 y $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

- La rugosidad superficial de las muestras AY-TZP-64S sinterizadas no varió significativamente con la cantidad adicionada de 64S. Para cada contenido de 64S, la rugosidad superficial fue inferior en las muestras AY-TZP-64S respecto a Y-TZP-64S.
- Para valores de microrugosidad $< 0,48 \mu\text{m}$, la topografía superficial no afectó a la viabilidad celular ni al potencial osteogénico de las superficies, las cuales crecieron en forma directa con el contenido de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en las muestras sinterizadas.
- Las superficies de Y-TZP y AY-TZP exhibieron la proliferación celular y la mineralización más baja, las mismas se incrementaron con la incorporación de 64S hasta 10 % v/v.
- La rugosidad superficial elevada ($> 0,48 \mu\text{m}$) de Y-TZP20 limitó la proliferación y la diferenciación de los cultivos de células UMR-106.
- El incremento de la microporosidad superficial en AY-TZP10 no influyó en la viabilidad celular, pero un tuvo un efecto acelerador de la diferenciación osteoblástica.
- Las superficies de Y-TZP10 y AY-TZP10 exhibieron la mejor biocompatibilidad en términos de viabilidad celular y mineralización de la matriz extracelular, las cuales son etapas fundamentales en el proceso posterior de integración del tejido óseo con los biocerámicos.
- Es necesario lograr una relación de compromiso entre el contenido de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ y la rugosidad superficial, para obtener biocerámicos de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S sinterizados con viabilidad celular y mineralización aceptables en aplicaciones dentales.

Referencias

- [1] A. Han, J.K.H. Tsoi, C.Y.K. Lung, J.P. Mainlinna. *An introduction of biological performance of zirconia with different surface characteristics: A review*. Dent. Mater. J. 39 [4] (2020) 523-530.
- [2] K. Anselme. *Osteoblast adhesion on biomaterials*. Biomaterials 21 (2000) 667-681.
- [3] I. Conlon, M. Raff. *Size Control in Animal Development*. Review. Cell 96 (1999) 235-244.
- [4] A.D. Theocharis, S.S. Skandalis, C. Gialeli, N.K. Karamano. *Extracellular Matrix Structure*. Review. Advanced Drug Delivery Review 97 (2016) 4-27.
- [5] L. Zhu, A.I. Skoultchi. *Coordinating cell proliferation and differentiation*. Current Opinion in Genetics & Development 11 (2001) 91-97.
- [6] K. Anselme, M. Bigerelle, B. Noel, et al. *Qualitative and quantitative study of human osteoblast adhesion on materials with various surface roughnesses*. J Biomed Mater Res 49 (2000) 155-166.
- [7] Y.S. Kim, S.Y. Shin, S.K. Moon, S.M. Yang. *Surface properties correlated with the human gingival fibroblasts attachment on various materials for implant abutments: a multiple regression analysis*. Acta Odontol Scand 73 (2015) 38-47.
- [8] J.Y. Lim, X. Liu, E.A. Vogler, H.J. Donahue. *Systematic variation in osteoblast adhesion and phenotype with substratum surface characteristics*. J Biomed Mater Res A 2004; 68: 504- 512.

- [9] D. Fabris, M. C. Fredel, J.C.M. Souza, F.S. Silva, B. Henriques. *Biomechanical behavior of functionally graded S53P4 bioglass-zirconia dental implants: Experimental and finite element analyses*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 120 (2021) 104565.
- [10] H. Ueno, M. Inoue, A. Okonogi, H. Kotera, T. Suzuki. *Correlation between Cells-on-Chips materials and cell adhesion/proliferation focused on material's surface free energy*. Colloids and Surfaces A 565 (2019) 188-194.
- [11] J. Yang, J. Bei, S. Wang. *Enhanced cell affinity of poly (D,L-lactide) by combining plasma treatment with collagen anchorage*. Biomaterials 23 (2002) 2607–2614
- [12] V. Pešáková, D. Kubies, H. Hulejová, L. Himmlová. *The influence of implant surface properties on cell adhesion and proliferation*. J Mater Sci: Mater Med 18 (2007) 465-473
- [13] R.G. Flemming, C.J. Murphy, G.A. Abrams, S.L. Goodman, P.F. Nealey. *Effects of synthetic micro- and nanostructured surfaces on cell behaviour*. Biomaterials 20 (1999) 573-588.
- [14] N.R. Washburn, K.M. Yamada, C.G. Simon, S.B. Kennedy, E.J. Amis. *High-throughput investigation of osteoblast response to polymer crystallinity: influence of nanometer-scale roughness on proliferation*. Biomaterials 25 (2004) 1215-1224.
- [15] F. Variola, J.B. Brunski, G. Orsini, P. Tambasco de Oliveira, R. Wazen, A. Nanci. *Nanoscale surface modifications of medically relevant metals: state-of-the art and perspectives*. Nanoscale 3 (2011) 335-353.
- [16] G.B. Collaert, L. Wijnen, H. De Bruyn. *A 2-year prospective study on immediate loading with fluoride-modified implants in the edentulous mandible*. Clin. Oral Implants Res. 22 (2011) 1111-1116.
- [17] I. Denry, J.R. Kelly. *State of the art of zirconia for dental applications*. Dental Materials 24(2008) 299-307.
- [18] Y.L. Bruni, L.B. Garrido, M.P. Albano, L.N. Teixeira, P. Tambasco de Oliveira, A.L. Rosa. *Effects of surface treatments on Y-TZP phase stability, microstructure and osteoblast cell response*. Ceram. Int. 41(2015) 14212-14222.
- [19] B.M. Whited, D. Skrtic, B.J. Love, A.S. Goldstein. *Osteoblast response to zirconia- hybridized pyrophosphate-stabilized amorphous calcium phosphate*. J. Biomed Mater Res A. 76 (2006) 596-604.
- [20] M. Pujari-Palmer, S. Pujari-Palmer, X. Lu. *Pyrophosphate stimulates differentiation, matrix gene expression and alkaline phosphate activity in osteoblast*. PL os One 11 (2016) 63530.
- [21] Y. Zhu, R. Zhu, J. Ma. *In vitro cell proliferation evaluation of porous nano-zirconia scaffolds with different porosity for bone tissue engineering*. Biomed. Mater. 10 (2015) 055009
- [22] G.S. Stein, J.B. Lian, J.L. Stein, A.J. Van Wijnen, M. Montecino. *Transcriptional control of osteoblast growth and differentiation*. Physiol Rev. 79 (1996) 593-629.
- [23] D.M. Thomas, S.A. Johnson, N.A. Sims, M.K. Trivett, J.L. Slavin, B.P. Rubin, et al. *Terminal osteoblast differentiation, mediated by runx2 and p27KIP1, is disrupted in osteosarcoma*. J Cell Biol. 167 (2004) 925-934.
- [24] K.K. Pereira, O.C. Alves, A.B. Jr Novaes, F.S. de Oliveira, J.H. Yi, O. Zaniquelli, et al. *Progression of osteogenic cell cultures grown on microtopographic titanium coated with calcium phosphate and functionalized with a type I collagen-derived peptide*. J Periodontol. 84 (2013) 1199-1210.
- [25] C. Gardin, L. Ferroni, L. Favero. *Nanostructured biomaterials for tissue engineered bone tissue reconstruction*. Int. J. Mol. Sci. 13 (2012) 737-757.
- [26] C.M. Murphy, M.G. Haugh, F.J. O'Brien. *The effect of mean pore size on cell attachment, proliferation and migration in collagen–glycosaminoglycan scaffolds for bone tissue engineering*. Biomaterials 31 (2010) 461-466.
- [27] M.N. Aboushelib, E. Osman, V. Everts, A.J. Feilzer. *Influence of a nanoporous zirconia implant surface of on cell viability of human osteoblasts*. Journal of Prosthodontics 22 (2013) 190-195.

Capítulo 8

Degradación hidrotérmica de la zirconia

En el capítulo anterior se ha explicado que la transformación t-m inducida por esfuerzos es la fuente de tenacidad que mejora sustancialmente las propiedades mecánicas de los cerámicos de zirconia. Sin embargo, la transformación t-m se puede inducir de manera no intencional cuando el cerámico se implanta en el ambiente húmedo de la cavidad oral. Este proceso se conoce comúnmente como degradación a baja temperatura (DBT), degradación hidrotérmica o añejamiento. El mismo se inicia en la superficie del cerámico sometido a condiciones hidrotérmicas (temperaturas entre 200 y 300 °C y presión de vapor de agua correspondiente a cada temperatura).

El mecanismo denominado propagación autocatalítica, es el aceptado actualmente para explicar la propagación de la fase monoclinica en el interior de Y-TZP. Las variantes de m-ZrO₂ formadas dentro de los granos de ZrO₂, generan microgrietas paralelas a la superficie en los límites de grano, induciendo esfuerzos de tensión en los granos vecinos y favoreciendo su transformación. De esta manera, los esfuerzos de tensión activados hidrotérmicamente producen la propagación del frente de la transformación en la profundidad de la muestra. La consecuencia de dicho proceso es la degradación superficial del cerámico y la disminución de su resistencia mecánica a corto o mediano plazo. El control del estado superficial de Y-TZP para aplicaciones biomédicas es fundamental para obtener cerámicos confiables, es decir con un buen rendimiento mecánico sostenible en el tiempo. Por lo tanto, el añejamiento de Y-TZP en condiciones hidrotérmicas es una propiedad importante que se estudiará en este capítulo.

Las investigaciones realizadas [1-5] determinaron que las características principales del añejamiento son las siguientes:

- El vapor de agua y temperaturas entre 200 y 300 °C aceleran la transformación.
- La transformación comienza en la superficie del material y se propaga hacia el interior del mismo.
- Un contenido mayor de óxido estabilizante o un tamaño de grano de zirconia más pequeño incrementan la resistencia a la transformación.
- La transformación genera microgrietas, rugosidad, poros y elevación del relieve superficial.
- Las consecuencias de la transformación t-m son la reducción en la densidad, en la resistencia y tenacidad a la fractura.

El añejamiento de las muestras Y-TZP-64S y AY-TZP-64S sinterizadas se realizará en un autoclave con vapor de agua a 134 °C y presión de 2,5 bar, durante un tiempo de residencia entre 0 y 20 horas (en ciclos de 1 hora). Se ha publicado que el tratamiento en autoclave a 134 °C por 1 hora tiene un impacto comparable a 3-4 años de contacto del cerámico con los fluidos corporales a 37 °C [4]. Según Deville y Chevalier [1,5] la relación que existe entre la cantidad de fase monoclinica transformada y el tiempo de añejamiento a varias temperaturas se puede utilizar como guía para estimar el tiempo de añejamiento equivalente en vivo. Los autores mencionados basándose en resultados publicados sobre la falla de cabezas femorales de Y-TZP en prótesis de cadera, han calculado que 8 horas de añejamiento acelerado de zirconia en autoclave con agua destilada a 134 °C resultaría en una fracción de fase monoclinica de 35 % y correspondería a 32 años en vivo.

En este capítulo se estudiará la transformación t-m a través de la cuantificación de la fase monoclinica generada en la superficie de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S sinterizada 1300-1500 °C, luego de haber estado sometidos a condiciones hidrotérmicas durante distintos tiempos de residencia. Se investigarán los cambios microestructurales en la superficie de los cerámicos y se evaluará el impacto del proceso de añejamiento en la resistencia a la flexión y en la respuesta celular osteoblástica.

8.1. Cinética de añejamiento.

Con el fin de estudiar la cinética de transformación t-m producto del tratamiento hidrotérmico, las piezas fueron analizadas por DRX luego de 2, 4, 6, 8, 10, 15 y 20 horas de añejamiento, y se cuantificaron las fases mediante el método de Rietveld. De esta manera se pudo observar la evolución de la fase monoclinica con el tiempo de añejamiento. En la figura 8.1 se presenta la evolución de los picos principales de t-ZrO₂ y m-ZrO₂ en los DRX de las piezas Y-TZP y AY-TZP sinterizadas a 1500 °C y de Y-TZP10 y AY-TZP10 sinterizadas a 1400 °C, para cada tiempo de añejamiento. El pico (101)_t presentó la mayor disminución luego de 20 horas en Y-TZP, seguido por AY-TZP, el cual estuvo acompañado por un aumento en los picos ($\bar{1}11$)_m y (111)_m. El agregado de 64S en ambas composiciones tuvo como resultado una menor disminución del pico de t-ZrO₂ y menor aumento de los picos de m-ZrO₂. La menor transformabilidad t-m se observó en AY-TZP10, la cual tuvo el menor aumento de los picos de m-ZrO₂ luego de 20 horas de añejamiento, y por lo tanto también tuvo el menor descenso del pico de t-ZrO₂.

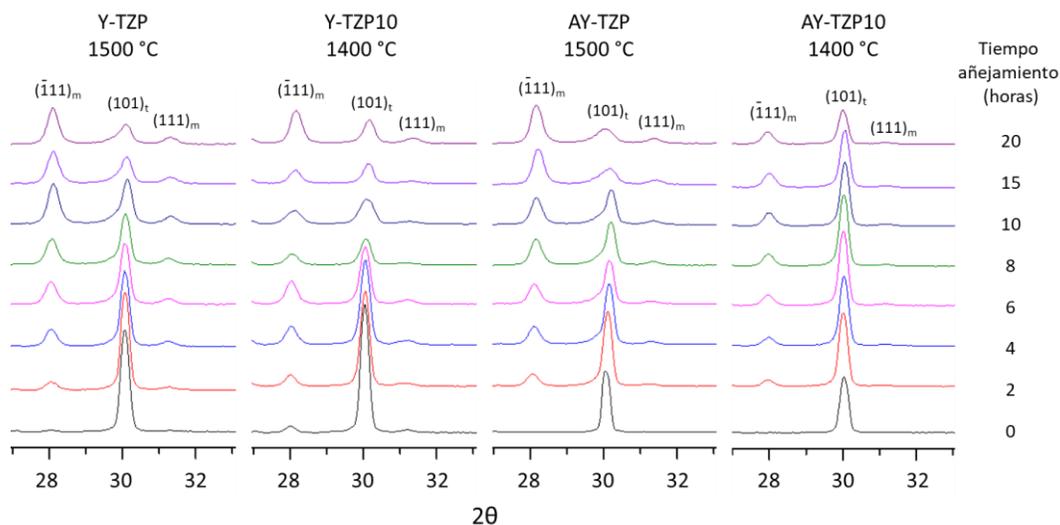
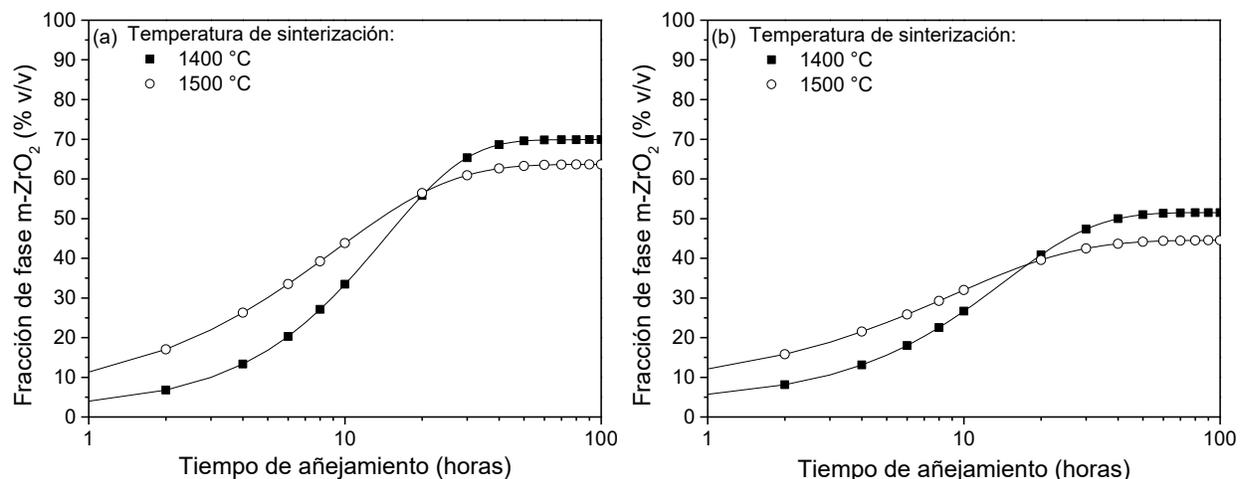


Figura 8.1. DRX entre 27-33 °2θ, donde se observa la disminución del pico principal de la fase t-ZrO₂ (plano (101)), y el aumento de los picos principal y secundario de la fase m-ZrO₂ (planos ($\bar{1}11$) y (111)), con el tiempo de añejamiento.



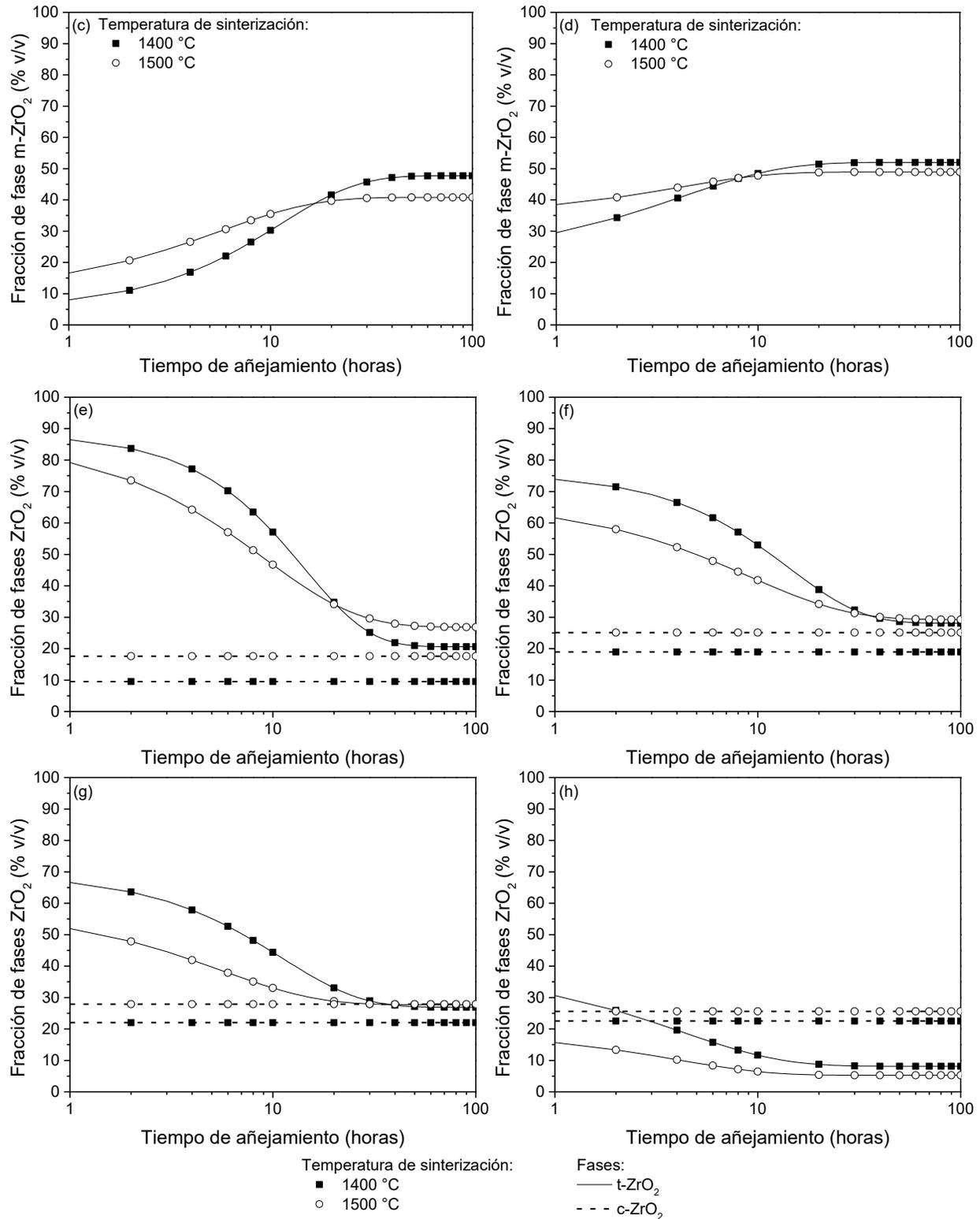
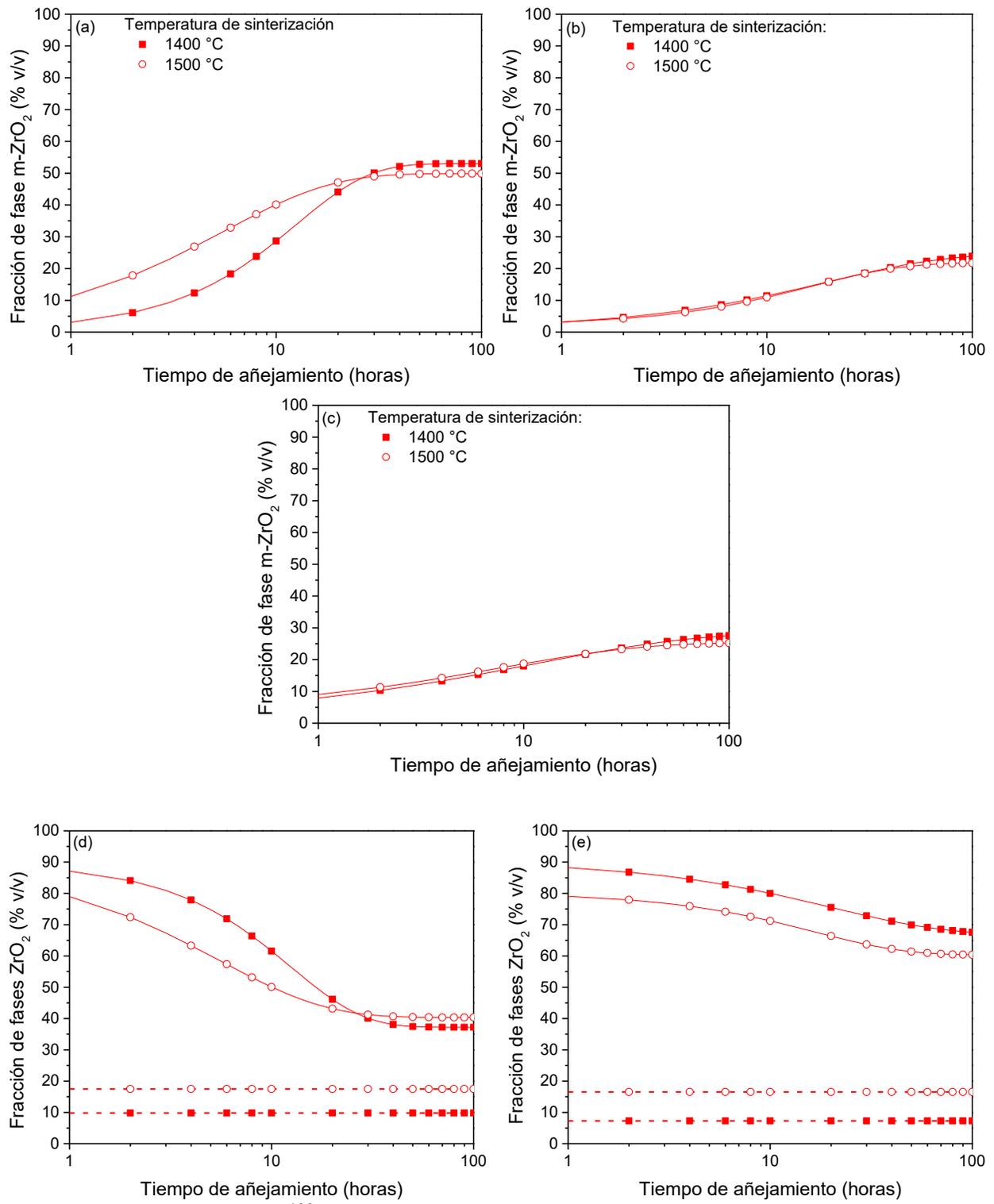


Figura 8.2. (a-d) Evolución de la fase m-ZrO₂ en función del tiempo de añejamiento para distintas muestras: (a) Y-TZP a 1500 °C, (b) Y-TZP5 a 1400 °C, (c) Y-TZP10 a 1400 °C y (d) Y-TZP20 a 1400 °C. (e-h) Evolución de las fases t-ZrO₂ y c-ZrO₂ en función del tiempo de añejamiento para distintas muestras: (e) Y-TZP a 1500 °C, (f) Y-TZP5 a 1400 °C, (g) Y-TZP10 a 1400 °C y (h) Y-TZP20 a 1400 °C.



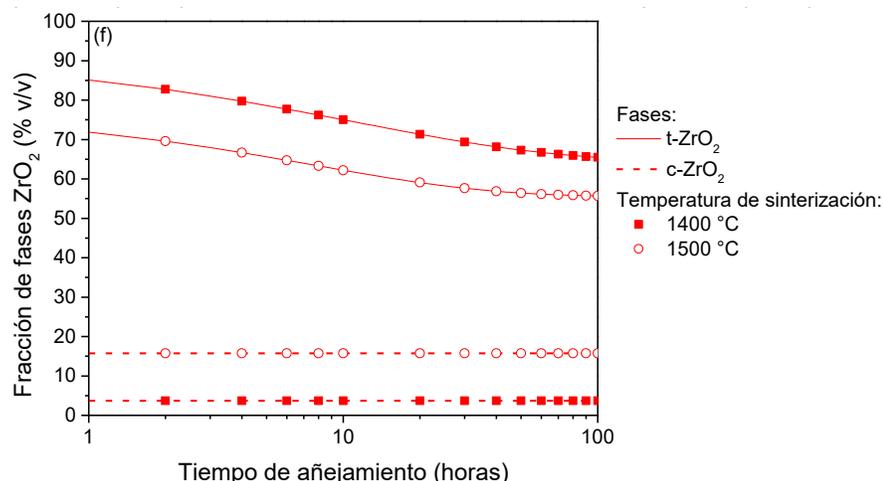


Figura 8.3. (a-c) Evolución de la fase m-ZrO₂ en función del tiempo de añejamiento para distintas muestras: (a) AY-TZP a 1500 °C, (b) AY-TZP5 a 1400 °C, (c) Y-TZP10 a 1400 °C. (d-f) Evolución de las fases t-ZrO₂ y c-ZrO₂ en función del tiempo de añejamiento para distintas muestras: (d) AY-TZP a 1500 °C, (e) AY-TZP5 a 1400 °C, (f) AY-TZP10 a 1400 °C.

La cinética de la transformación t-m se siguió por DRX, cuantificando la fase m-ZrO₂ (método de Rietveld) producida luego de distintos tiempos de añejamiento. La figura 8.2 muestra los contenidos de m-ZrO₂ (a-d), los contenidos de t-ZrO₂ y c-ZrO₂ (e-h) en función del tiempo de añejamiento para las muestras Y-TZP-64S sinterizadas. Los gráficos correspondientes para las muestras AY-TZP-64S sinterizadas se presentan en la figura 8.3. La fracción en volumen de t-ZrO₂ se consumió por la formación de m-ZrO₂, mientras que el contenido de c-ZrO₂ permaneció prácticamente constante durante el tratamiento hidrotermico. Debido a que la profundidad de penetración de la radiación Cu:K α es de aproximadamente 5 μ m, el contenido de m-ZrO₂ detectado por DRX corresponde a la capa superficial. Por lo tanto, la fracción en volumen de m-ZrO₂ inicial (V_0) se incrementa con el tiempo y tiende a un valor límite constante o fracción en volumen de saturación (V_s) para tiempos de añejamiento prolongados. Numerosos investigadores han estudiado la cinética de la transformación t-m [6-9] de ZrO₂, coincidiendo en que la misma ocurre por un mecanismo de nucleación y crecimiento. El perfil de velocidad de la nucleación posee una forma de S, donde la velocidad de la transformación es baja en el comienzo de la misma y al finalizar, pero rápida en los estados intermedios.

La cinética de la transformación t-m de ZrO₂ puede describirse por la ecuación de Mehl-Avrami-Johnson (MAJ) [7-9]:

$$\left(\frac{V_m - V_0}{V_s - V_0}\right) = 1 - \exp[-(bt)^n] \quad (8.1)$$

donde V_0 es la fracción en volumen de m-ZrO₂ inicial, V_m es la fracción en volumen de m-ZrO₂ en un tiempo de añejamiento t , V_s es la fracción en volumen de saturación, b y n son parámetros cinéticos. La figura 8.4 muestra la cinética de añejamiento descrita por la ecuación 8.1 de Y-TZP-64S a 1400 y 1500 °C. Los gráficos respectivos para AY-TZP-64S se presentan en la figura 8.5. Los valores de los parámetros n y b se calcularon a partir de la pendiente y la línea de intercepción (ordenada al origen),

respectivamente, de la recta obtenida al graficar $\ln \left[\ln \left(\frac{1}{(V_m - V_0)/(V_s - V_0)} \right) \right]$ versus $\ln(t)$. En la figura 8.6 se muestra a modo de ejemplo la linealización realizada para Y-TZP a 1500 °C, para obtener el parámetro n de la ecuación de MAJ.

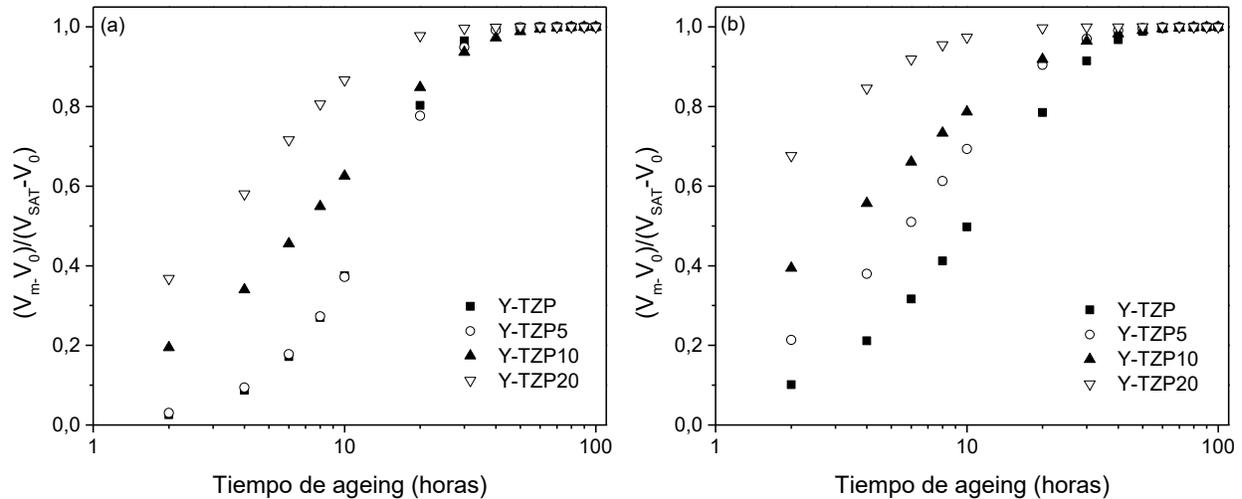


Figura 8.4. $\left(\frac{V_m - V_0}{V_s - V_0} \right)$ en función del tiempo de añejamiento para Y-TZP-64S sinterizado a (a) 1400 °C y (b) 1500 °C.

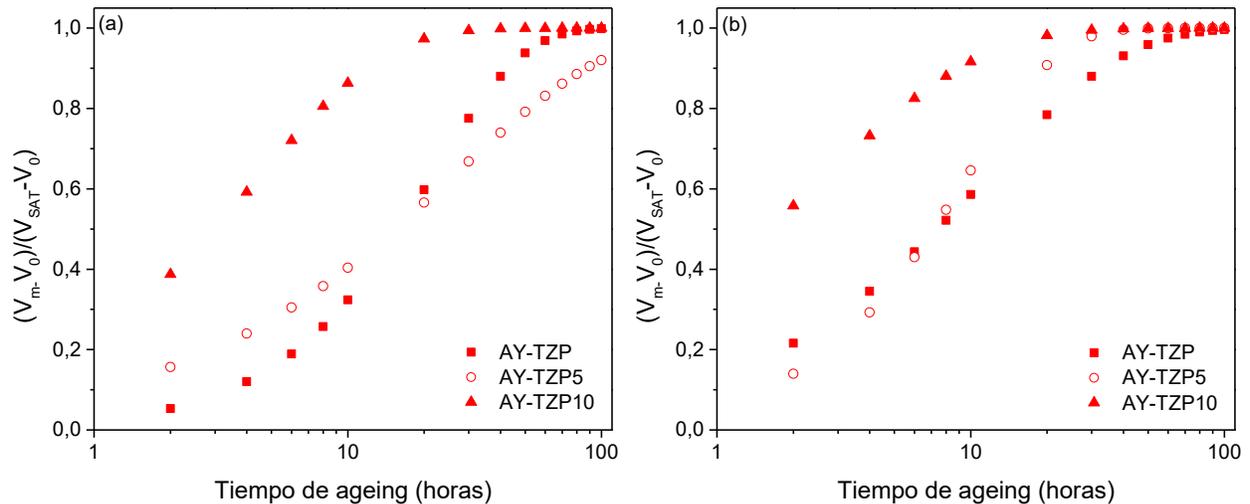
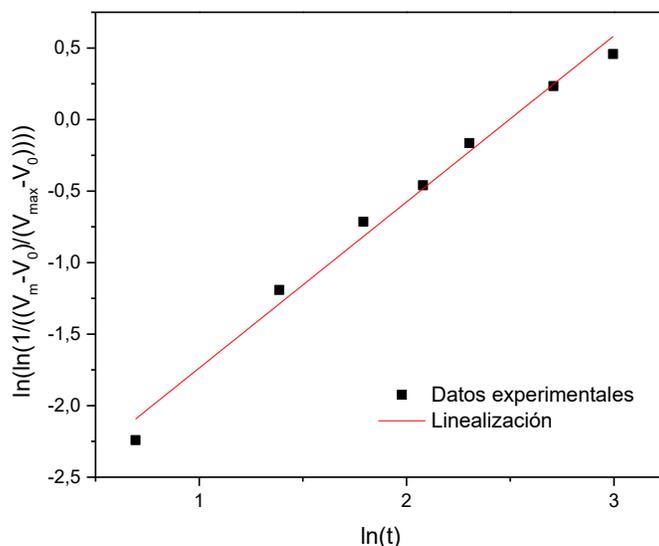


Figura 8.5. $\left(\frac{V_m - V_0}{V_s - V_0} \right)$ en función del tiempo de añejamiento para AY-TZP-64S sinterizado a (a) 1400 °C y (b) 1500 °C.



Equation
 Figura 8.6. Regresión lineal de $\ln \left[\ln \left(\frac{1}{(V_m - V_0) / (V_s - V_0)} \right) \right]$ versus $\ln(t)$ para Y-TZP a 1500 °C. El valor de la pendiente de la recta corresponde al parámetro n de la ecuación MAJ.

El coeficiente b se obtuvo reemplazando los datos experimentales para un tiempo t conocido. Los valores de V_0 , V_s y $V_s - V_0$ de todas las muestras analizadas se presentan en la tabla 8.1. En la tabla 8.2 se muestran los valores de los parámetros n y b de la ecuación MAJ para Y-TZP-64 y AY-TZP-64S sinterizadas a 1400 y 1500 °C.

Tabla 8.1. Valores de V_0 y V_s para las distintas muestras sinterizadas a 1400-1500 °C, expresados en % v/v.

	1400 °C			1500 °C		
	V_0	V_s	$V_s - V_0$	V_0	V_s	$V_s - V_0$
Y-TZP	2,1	69,9	69,2	4,3	63,6	60,1
Y-TZP5	3,8	51,5	49,8	7,2	44,5	37,3
Y-TZP10	5,2	47,7	36,5	11,0	40,8	24,0
Y-TZP20	21,9	52,0	30,1	35,4	48,9	13,5
AY-TZP	0,7	53,0	52,3	0,5	49,9	49,4
AY-TZP5	0,9	24,6	23,7	1,9	21,8	19,9
AY-TZP10	1,4	28,5	27,1	3,7	25,4	21,7

Tabla 8.2. Parámetros n y b de la ecuación de MAJ para las distintas muestras sinterizadas a 1400-1500 °C.

	1400 °C		1500 °C	
	n	b (h ⁻¹)	n	b (h ⁻¹)
Y-TZP	1,34	0,07	0,94	0,11
Y-TZP5	1,20	0,07	0,89	0,11
Y-TZP10	1,12	0,09	0,92	0,18
Y-TZP20	0,87	0,24	0,97	0,25
AY-TZP	1,21	0,05	0,82	0,06
AY-TZP5	0,77	0,07	0,98	0,10
AY-TZP10	0,54	0,12	0,62	0,18

El valor del parámetro n indica la relación entre las velocidades de nucleación y crecimiento con que sucede la transformación t-m. Un valor de n entre 1 y 2 indica un proceso de nucleación y crecimiento unidimensional [9,10]. Por otro lado, Gremillard [6] informó que un valor de $n < 1$ corresponde a un mecanismo en el cual predomina la nucleación y el crecimiento ocurre a una velocidad menor. En este caso el aumento en el contenido de m-ZrO₂ durante el proceso de añejamiento se atribuye principalmente a la nucleación, ya que la interacción rápida entre estos núcleos impide su crecimiento. En el presente trabajo de tesis, los valores de n obtenidos se encuentran entre 0,54 y 1,34. A 1500 °C, todas las muestras sinterizadas exhibieron valores de $n < 1$, sugiriendo que la velocidad de nucleación fue superior a la de crecimiento. A 1400 °C, Y-TZP, Y-TZP% y AY-TZP presentaron valores de n en el rango 1,20-1,34 de acuerdo con un proceso de nucleación y crecimiento unidimensional. El resto de las muestras a 1400 °C mostraron un comportamiento similar al observado a 1500 °C, con valores de $n < 1$.

Los valores de b estuvieron en el rango 0,05-0,25 h⁻¹, y cambiaron muy poco al aumentar el contenido de 64S hasta 5 % v/v. Para contenidos de 64S > 5 % v/v se observó un incremento significativo en b , tomando valores máximos de 0,18 y 0,25 h⁻¹ para AY-TZP10 y Y-TZP20 a 1500 °C, respectivamente. Las muestras de Y-TZP10- Y-TZP20 a 1400-1500 °C y AY-TZP10 a 1400-1500 °C, que exhibieron valores de b altos, alcanzaron la saturación superficial de m-ZrO₂ ($\frac{V_m - V_0}{V_s - V_0} = 1$) más rápidamente que el resto de las muestras con valores de b inferiores. Es decir, b refleja la velocidad a la cual la superficie de las muestras se saturó con m-ZrO₂. Las muestras citadas tuvieron en común que sus matrices estuvieron constituidas por granos con tamaños mayores de t-ZrO₂, en especial aquellas muestras sinterizadas a 1500 °C (capítulo 5). Es posible establecer una relación directa entre b y el tamaño de grano de ZrO₂, comportamiento que coincidió con los resultados publicados por Wei y colaboradores [11] en su estudio del proceso de añejamiento de Y-TZP, reportando un incremento de b con el aumento del tamaño de grano de ZrO₂. Como se explicó en el capítulo 1, la velocidad de nucleación de m-ZrO₂ se incrementa con el tamaño de grano de t-ZrO₂.

Se debe recalcar que entre los cerámicos de Y-TZP-64S sinterizados Y-TZP20 a 1400-1500 °C alcanzó la saturación superficial rápidamente pero con la cantidad más baja de m-ZrO₂ transformada (valor más bajo de $V_s - V_0$); por el contrario, Y-TZP exhibió la transformación t-m más pronunciada (valor más alto de $V_s - V_0$) a la velocidad de saturación más baja. Y-TZP20 fue el cerámico Y-TZP-64S menos susceptible a transformarse bajo condiciones hidrotérmicas, Y-TZP5 y Y-TZP10 presentaron un comportamiento intermedio entre Y-TZP y Y-TZP20. La adición de 64S a Y-TZP y AY-TZP produjo un leve aumento de la fracción en volumen de m-ZrO₂ inicial (V_0) y un fuerte descenso de la fracción en volumen de saturación (V_s), originando cerámicos más resistentes a la degradación hidrotérmica.

8.2. Influencia del proceso de añejamiento en la microestructura de las muestras

Se estudió la evolución de la rugosidad superficial en función del tiempo de añejamiento de las piezas completamente densificadas, midiendo la rugosidad superficial promedio (R_a) luego de 5, 10, 15 y 20 horas de tratamiento hidrotérmico (figura 8.7).

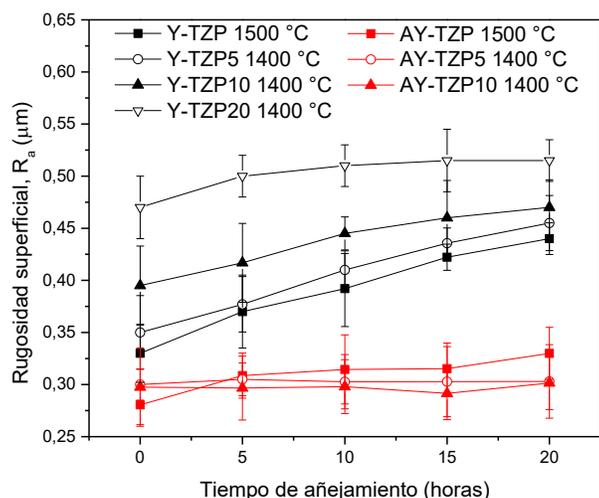


Figura 8.7. Rugosidad superficial de distintas muestras en función del tiempo de añejamiento.

Las piezas Y-TZP-64S sinterizadas antes del añejamiento ($t = 0$ hs), exhibieron un incremento de R_a para contenidos crecientes de 64S. Como se explicó en el capítulo 7, el incremento de m-ZrO₂ y de fases secundarias con el contenido de 64S generó rugosidad superficial en las muestras. Durante el tratamiento hidrotérmico ($t > 0$ hs) de cada muestra, la transformación t-m produce una expansión en volumen de la red que desprende algunos granos de ZrO₂ superficiales transformados, generando rugosidad superficial. El aumento de la rugosidad superficial de las muestras sinterizadas con el tiempo de añejamiento se atribuyó al incremento de la fracción en volumen de m-ZrO₂ transformada (figs. 8.2 y 8.3). Se puede apreciar en la fig. 8.7 que la rugosidad superficial ganada en 20 hs de añejamiento ($R_{a\ t=20\text{hs}} - R_{a\ t=0\text{hs}}$) decreció cuando el contenido de 64S aumentó desde 0 hasta 20 % v/v. Este comportamiento se corresponde con la transformación t-m menos pronunciada de Y-TZP20 en comparación con Y-TZP, luego de 20 hs de añejamiento (figs. 8.2 y 8.3).

La rugosidad superficial de AY-TZP antes del tratamiento hidrotérmico fue inferior a Y-TZP y no varió significativamente al aumentar el contenido de 64S. De acuerdo con lo expuesto en el capítulo 5, la adición de 64S a AY-TZP decreció el particionamiento de fases incrementando la estabilidad de t-ZrO₂. La escasa variación del contenido de m-ZrO₂ con 64S no contribuyó significativamente a la rugosidad superficial, sólo las fases secundarias hasta 10 % v/v indujeron rugosidad en las muestras sinterizadas. Este comportamiento redundó en una rugosidad superficial similar en AY-TZP5 y AY-TZP10 y ligeramente mayor respecto a AY-TZP.

En la figura 8.8 se comparan las imágenes MEB de las superficies de Y-TZP y AY-TZP a 1500 °C y de Y-TZP10 y AY-TZP10 a 1400 °C, luego de 20 hs de tratamiento hidrotérmico. Se detectó un deterioro

superficial considerablemente mayor en las muestras de Y-TZP y Y-TZP10 respecto a AY-TZP y AY-TZP10, respectivamente. La transformación t-m más pronunciada en las superficies de Y-TZP y Y-TZP10 añejadas 20 hs produjo elevación de la superficie, rugosidad, desprendimiento de algunos granos o poros pequeños y microgrietas. Este relieve superficial no se observó en AY-TZP y AY-TZP10 debido a la transformación t-m limitada.

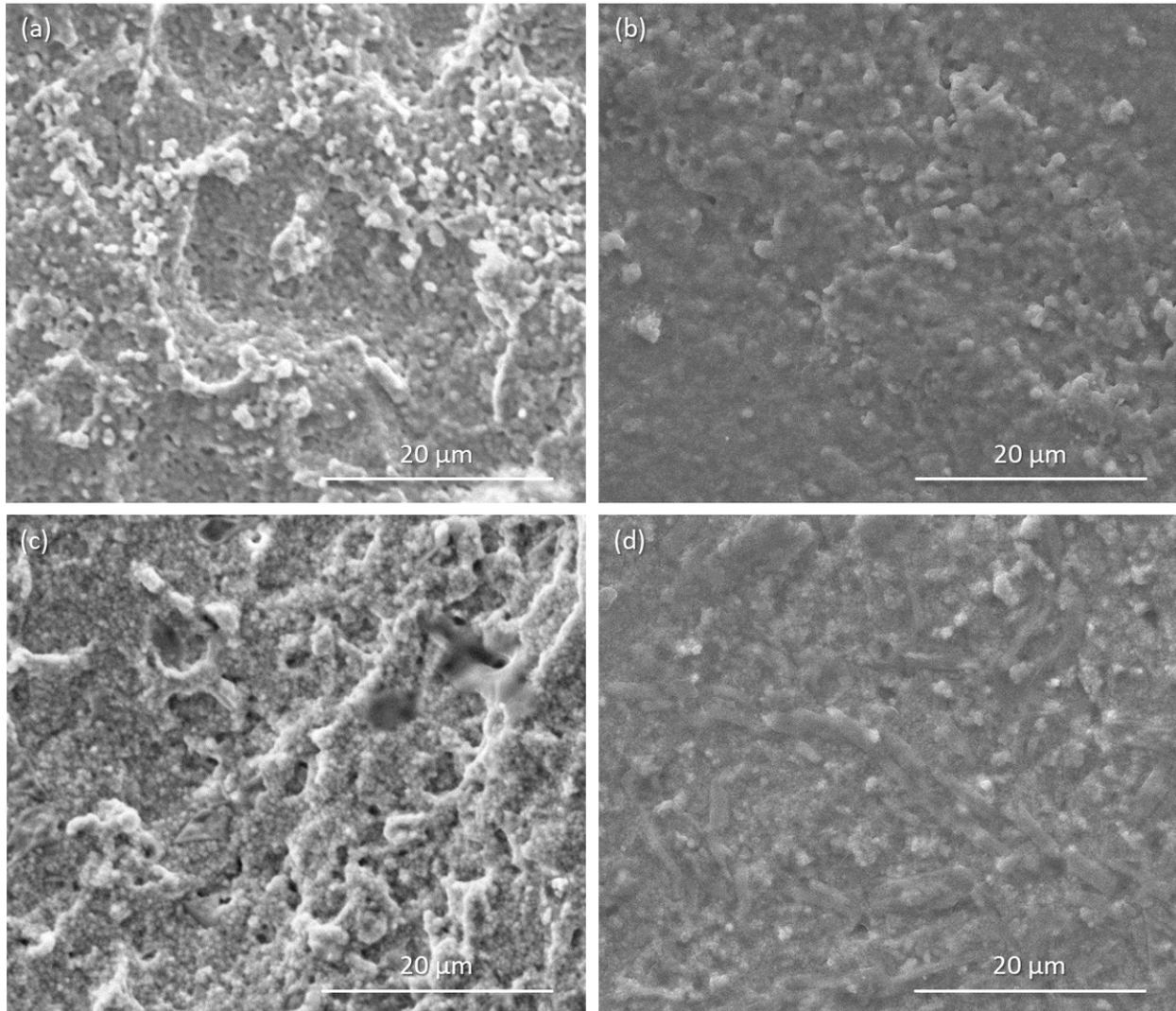


Figura 8.8. Imágenes MEB de las superficies de (a) Y-TZP y (b) AY-TZP a 1500 °C, (c) Y-TZP10 y (d) AY-TZP10 a 1400 °C, luego de 20 hs de tratamiento hidrotérmico.

El espesor de la capa superficial degradada en las distintas muestras luego de 20 hs de añejamiento se estimó por DRX, utilizando la ecuación desarrollada por Kosmač y colaboradores [12]:

$$a = \frac{\ln((X_{bulk} - X_{trans}) / (X_{meas} - X_{trans}))}{2\mu} \text{sen}\theta \quad (8.2)$$

donde a es el espesor de la capa degradada, X_{bulk} representa la fracción en volumen inicial de m-ZrO₂ en el material de partida (equivale a V_0 en la ecuación 8.1), X_{trans} es la fracción en volumen de t-ZrO₂ máxima transformable a m-ZrO₂ dentro de la zona de transformación, X_{meas} es la fracción en volumen de m-ZrO₂ medida por DRX luego del proceso de añejamiento, θ es el ángulo de reflexión del haz incidente y μ es el coeficiente de absorción, $\theta = 15^\circ$ para una radiación Cu:K α y $\mu = 0,0642$ para Y-TZP. En el cálculo del espesor de la capa degradada de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S sinterizadas, se asumió que el coeficiente de absorción de zirconia no cambió con la adición de 64S. Una limitación del método de DRX para calcular el espesor de la capa degradada se relaciona con la caída exponencial de la intensidad reflejada con la distancia desde la superficie de la muestra analizada. El método DRX es insensible a los cambios que ocurran en la composición de la muestra para profundidades superiores a 5 μm , que corresponde a la profundidad de penetración de la radiación X incidente. Por lo tanto, la información obtenida con la técnica de DRX se restringe a la capa superficial en la cual se forman las microgrietas. Para detectar el espesor de la capa transformada a profundidades $> 5 \mu\text{m}$ se debe utilizar otra técnica como espectroscopía Raman. Sin embargo, en general se acepta que la profundidad de la capa superficial degradada se incrementa cuando aumenta la zona transformada. En la figura 8.9 se representan los valores de la capa superficial degradada, calculados usando la ecuación 8.2, para las piezas de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S a 1400-1500 °C sometidas a 20 hs de añejamiento.

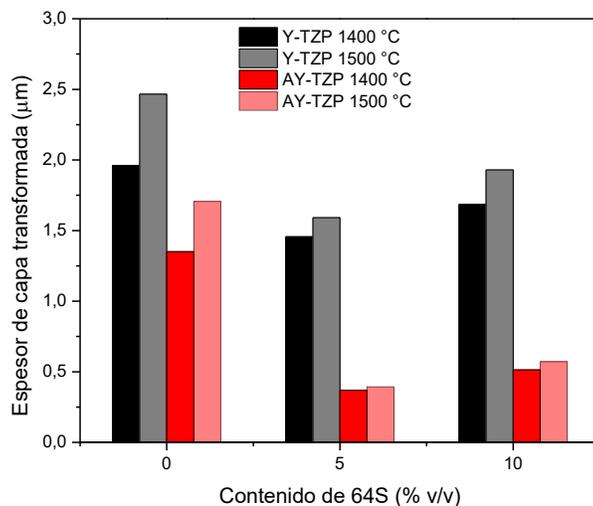


Figura 8.9. Espesor de la capa superficial transformada calculada a partir de la ecuación 8.2.

Se ha mencionado previamente que la incorporación de 64S a Y-TZP y AY-TZP mejoró significativamente la resistencia al añejamiento de dichos cerámicos, decreciendo la fracción en volumen de m-ZrO₂ transformada. Kosmač y colaboradores [12] evaluaron el espesor de la capa superficial transformada, a partir de datos de DRX para Y-TZP a 1500 °C sometido a tratamiento hidrotérmico durante distintos tiempos. El valor del espesor obtenido en esta tesis de 2,3 μm para Y-TZP a 1500 °C añejado 20 hs coincidió con el valor publicado por Kosmač. Para Y-TZP-64S y AY-TZP-64S a 1400 y 1500 °C, el espesor de la capa superficial degradada y la fracción en volumen de m-ZrO₂ transformada decrecieron con el incremento del contenido de 64S. La capa degradada menos profunda de Y-TZP10 y AY-TZP10 añejados 20 hs se atribuyó a la reducción en la fracción en volumen de m-ZrO₂ transformada, y al contenido mayor de fases secundarias que al interponerse entre los granos de ZrO₂ limitaron la propagación de la transformación. Por otro lado, la transformación t-m en 20 hs de

tratamiento hidrotérmico fue menos pronunciada y el espesor de la capa superficial degradada fue inferior en AY-TZP5 y AY-TZP10 a 1500 °C, en comparación con las muestras respectivas de Y-TZP.

En la figura 8.10 se comparan las superficies de fractura de Y-TZP y AY-TZP a 1500 °C y de Y-TZP10 y AY-TZP10 a 1400 °C luego de 20 hs de añejamiento. La zona superficial rugosa se diferencia claramente de la zona no degradada lisa en todas las muestras. El deterioro superficial mayor en las muestras de Y-TZP y Y-TZP10 confirmaron la transformación t-m más pronunciada en dichas muestras respecto a AY-TZP y AY-TZP10.

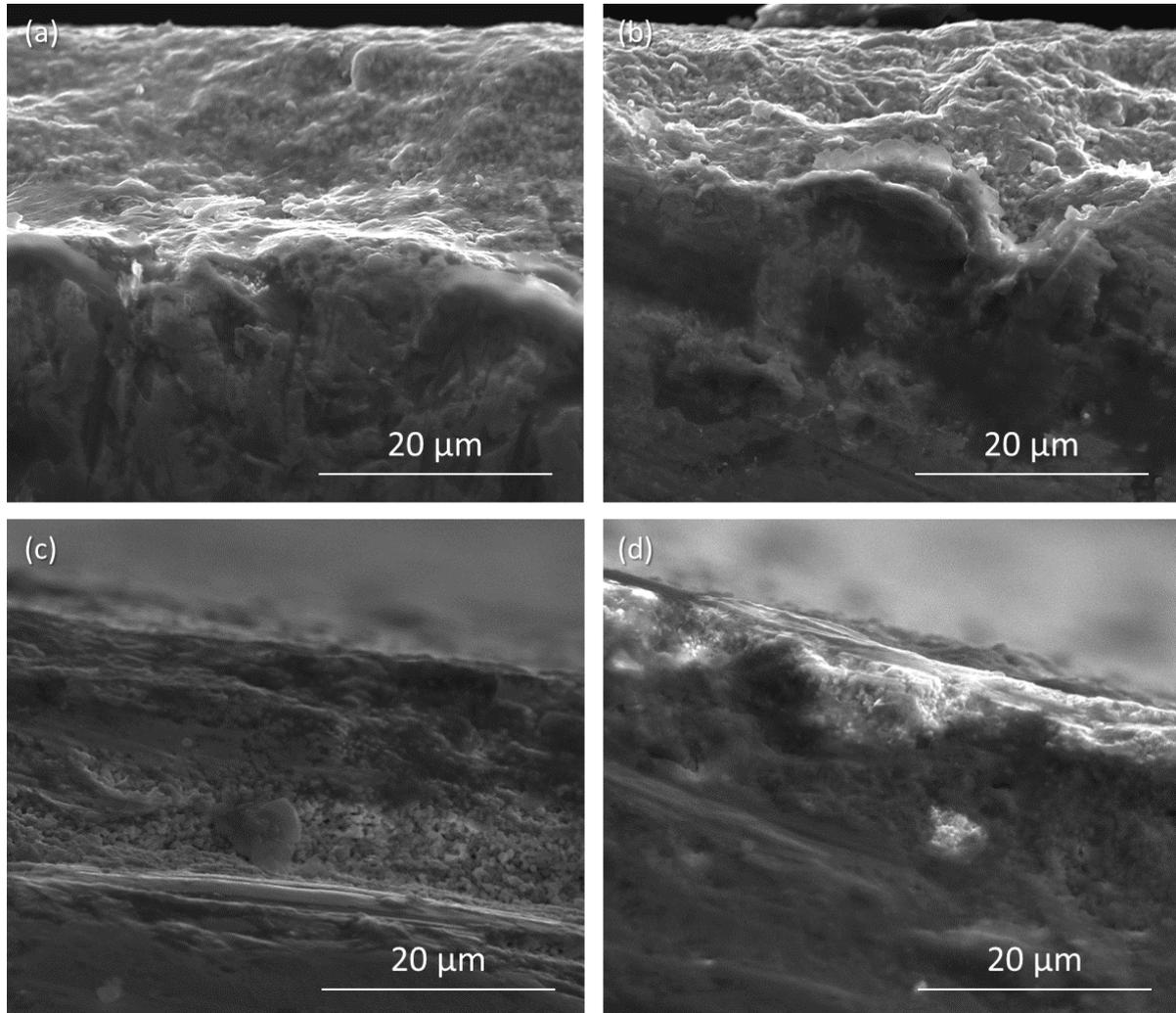


Figura 8.10. Superficie de fractura de distintas muestras: (a) Y-TZP a 1500 °C, (b) Y-TZP10 a 1400 °C, (c) AY-TZP a 1500 °C y (d) AY-TZP10 a 1400 °C, luego de 20 horas de añejamiento.

Los resultados presentados demostraron que la presencia simultánea de SiO_2 y Al_2O_3 en los límites de grano de ZrO_2 fue efectiva para minimizar el proceso de añejamiento.

8.3. Influencia del proceso de añejamiento en la resistencia a la flexión de las muestras

Se determinó el efecto de la degradación hidrotérmica en la resistencia a la flexión de las piezas de Y-TZP y AY-TZP a 1500 °C y de Y-TZP5, Y-TZP10, AY-TZP5 y AY-TZP10 a 1400 °C. Los ensayos de resistencia a la flexión de las muestras añejadas 10 y 20 hs se realizaron según los lineamientos de la norma ASTM C1161 para materiales cerámicos, utilizando un equipo de testeo universal (INSTRON). Se ensayaron 10 muestras de cada composición y tiempo de añejamiento, y el resultado se expresó como promedio \pm desviación estándar. La figura 8.11 muestra la resistencia a la flexión de las distintas muestras en función del tiempo de añejamiento.

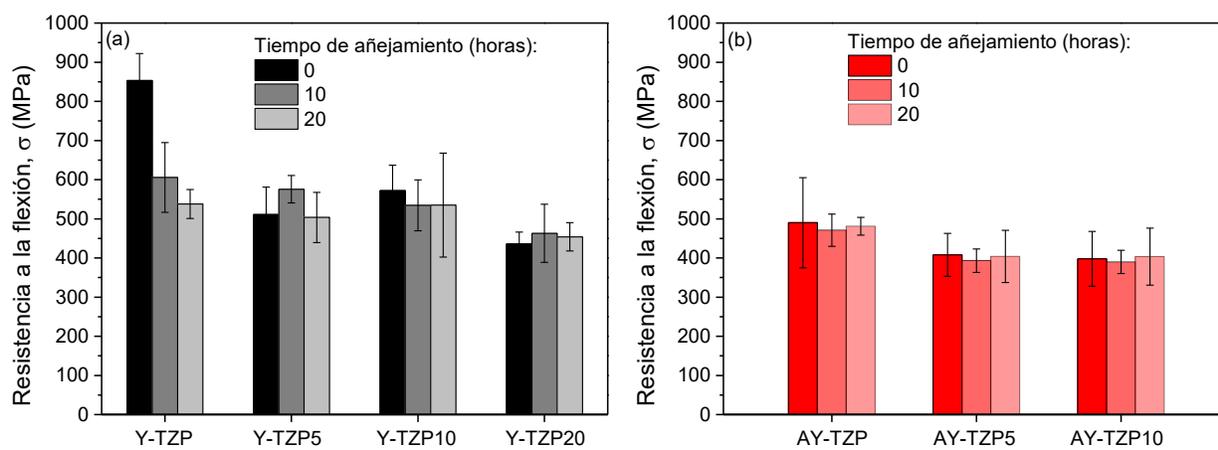


Figura 8.11. Resistencia a la flexión luego de 0, 10 y 20 horas de tratamiento hidrotérmico de Y-TZP y AY-TZP a 1500 °C, y de Y-TZP5, Y-TZP10, AY-TZP5 y AY-TZP10 a 1400 °C.

Y-TZP a 1500 °C exhibió el valor más alto de resistencia a la flexión (~ 850 MPa), sin embargo, su resistencia descendió bruscamente a ~ 600 MPa y ~ 540 MPa luego de 10 y 20 horas de añejamiento, respectivamente. En contraste, Y-TZP5 y Y-TZP10 mantuvieron sus valores iniciales de resistencia a la flexión casi inalterados en un valor promedio de 500-600 MPa luego de 20 hs de tratamiento hidrotérmico, de la misma manera que Y-TZP20 mantuvo sus valores en ~ 450 MPa. De acuerdo con los resultados de resistencia a la flexión presentados en el capítulo 6, los valores iniciales de resistencia a la flexión de AY-TZP-64S (para contenidos de 64S en el rango 0-10 % v/v) fueron inferiores a 400-500 MPa respecto a los valores iniciales para las mismas composiciones de Y-TZP-64S, dichos valores no sufrieron cambios significativos luego de 10 y 20 hs de tratamiento hidrotérmico.

En general se asume que las microgrietas generadas en la capa superficial degradada durante el añejamiento provocan una disminución de la resistencia a la flexión de los cerámicos [13-15]. Las diferencias en los valores de resistencia a la flexión de los cerámicos después del tratamiento hidrotérmico se relacionaron con la fracción en volumen de m-ZrO₂ transformada y en consecuencia con el espesor de la capa degradada. La presencia de pequeñas cantidades de Al₂O₃ en Y-TZP fue efectiva para retrasar el proceso de degradación hidrotérmica de la zirconia, dando lugar a capas degradadas en 20 hs de añejamiento inferiores respecto a Y-TZP, las cuales no alteraron el valor inicial de resistencia a la flexión.

Se ha mencionado previamente que la incorporación de 64S a Y-TZP y AY-TZP mejoró significativamente la resistencia al añejamiento de dichos cerámicos, decreciendo la fracción en volumen de m-ZrO₂ transformada y el espesor de la capa degradada. La transformación t-m menos pronunciada en Y-TZP-64S y AY-TZP-64S luego de 20 hs de añejamiento en comparación con Y-TZP, no modificó sus valores de resistencia a la flexión iniciales. A pesar de que la resistencia a la flexión de Y-TZP20 se mantuvo prácticamente constante, este cerámico no es atractivo desde el punto de vista mecánico por su valor de resistencia a la flexión bajo. Sin embargo, los otros cerámicos desarrollados mantienen sus valores de resistencia luego del añejamiento en valores aceptables para la aplicación odontológica estudiada (tabla 6.5 y fig. 6.17).

8.4. Influencia del proceso de añejamiento en las propiedades biológicas de las muestras

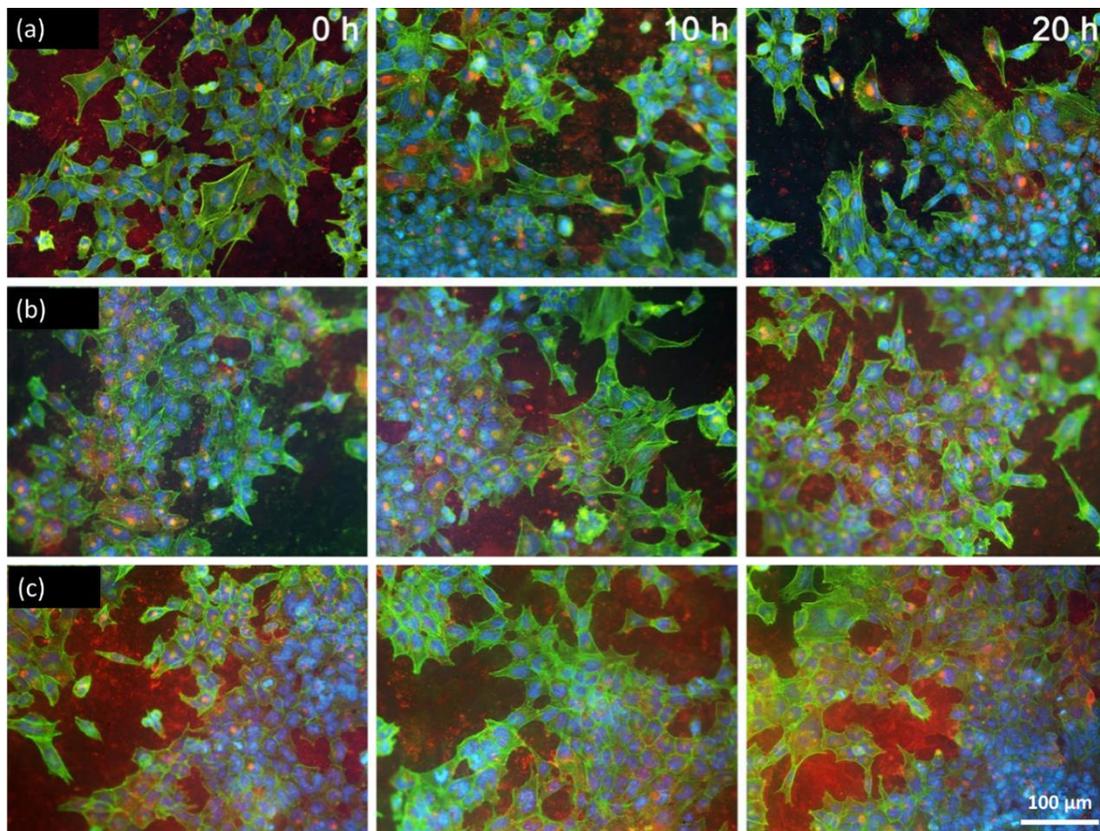


Figura 8.12. Epifluorescencia de células osteoblásticas UMR-106 cultivadas durante 3 días en distintas muestras: (a) Y-TZP a 1500 °C, (b) Y-TZP5 a 1400 °C y (c) Y-TZP10 a 1400 °C. En la primera, segunda y tercera columna se presentan las muestras sin añejamiento (t=0 hs), añejadas 10 y 20 hs, respectivamente. La fluorescencia verde revela el citoesqueleto de actina y la fluorescencia roja revela la inmunolocalización de la sialoproteína ósea. Los núcleos celulares se revelan mediante la tinción de ADN DAPI (fluorescencia azul). La barra de la escala representa 100 μm para todas las imágenes.

Se realizó el análisis de las propiedades biológicas en las piezas completamente densificadas de Y-TZP a 1500 °C, Y-TZP5, Y-TZP10 y Y-TZP20 a 1400 °C, y en las muestras correspondientes de AY-TZP-

64S. En la figura 8.12 se presentan las imágenes de epifluorescencia de las células osteoblásticas UMR-106 cultivadas durante 3 días en Y-TZP a 1500 °C, Y-TZP5 e Y-TZP10 a 1400 °C, luego de 0, 10 y 20 hs de tratamiento hidrotérmico.

Imágenes similares (no mostradas) se detectaron en AY-TZP, AY-TZP5 y AY-TZP10. Las células se adhirieron y se esparcieron en las diferentes superficies, exhibiendo formas poligonales y contacto entre las células. Las similitudes que se observan en la morfología celular entre las superficies con distintas microrugosidades (fig. 8.12) se pueden explicar considerando sus características hidrofílicas similares. Los valores del ángulo de contacto de las muestras con distintas composiciones no añejadas y añejadas fueron similares e inferiores a 90°, indicando que el aumento en la microrugosidad de las superficies durante el tratamiento hidrotérmico no afectó a la mojabilidad superficial.

Los resultados de viabilidad celular (ensayo MTT) de cultivos las células osteoblásticas UMR-106 cultivadas durante 3 días en Y-TZP-64S y durante 5 días en AY-TZP-64S, se muestran en la figura 8.13.

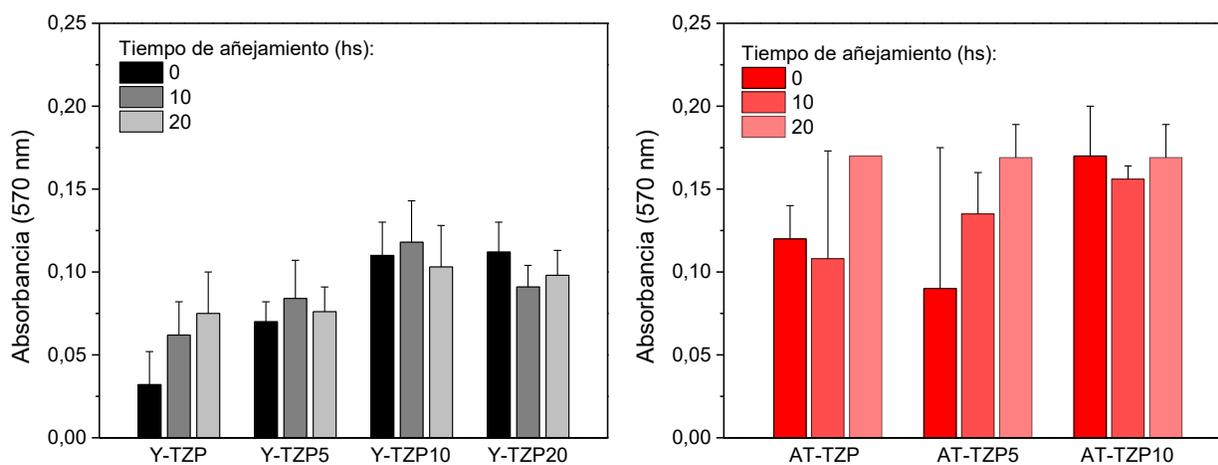


Figura 8.13. Viabilidad de las células osteoblásticas UMR-106 cultivadas durante 3 días en Y-TZP y durante 5 días AY-TZP a 1500 °C, Y-TZP5- AY-TZP5- Y-TZP10- AY-TZP10 a 1400 °C, luego de 0, 10 y 20 horas de añejamiento.

Las imágenes de epifluorescencia y los resultados de viabilidad celular de Y-TZP-64S demostraron que la proliferación celular más baja se obtuvo sobre la superficie de Y-TZP. En las muestras sin añejar, la adición de 64S hasta 10 % v/v aumentó la viabilidad celular, un incremento mayor en el contenido de 64S hasta 20 % v/v no cambió los valores de MTT. La misma tendencia de mayor viabilidad celular con el aumento del contenido de 64s hasta 10 % v/v se observó en las muestras Y-TZP-64S añejadas durante 10 y 20 hs. Y-TZP10 presentó el valor máximo de MTT tanto en las muestras añejadas como sin añejar, mientras que la adición de 20 % v/v 64S a Y-TZP limitó el crecimiento y la división de los cultivos de las células osteoblásticas UMR-106. La microrugosidad causada por el tratamiento hidrotérmico en las muestras de Y-TZP con contenidos de 64S \leq 10 % v/v fue inferior a 0,48 μ m (fig. 8.7) y no afectó el crecimiento de los cultivos de las células osteoblásticas UMR-106. La viabilidad celular limitada en la muestra Y-TZP20 se atribuyó a un incremento considerable en su microrugosidad (> 0,48 μ m) luego del añejamiento. Los resultados de MTT sugirieron que para valores

de microrugosidad $< 0,48 \mu\text{m}$, la topografía superficial no afectó la proliferación celular, la cual se relacionó con el contenido de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en las muestras sinterizadas. El aumento del contenido de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en las muestras con agregados mayores de 64S a Y-TZP, estimuló la viabilidad celular tanto en las muestras añejadas como sin añejar. Sin embargo, la rugosidad más elevada ($> 0,48 \mu\text{m}$) de las muestras Y-TZP20 añejadas 10 y 20 hs, tendió a reducir la proliferación celular.

Los valores de MTT de las muestras AY-TZP-64S no añejadas y añejadas siguieron la misma tendencia que las muestras Y-TZP-64S, con respecto al incremento de la viabilidad celular para contenidos crecientes de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Sin embargo, se puede apreciar un aumento en la proliferación celular en las muestras correspondientes de AY-TZP-64S debido a que las medidas de absorbancia se tomaron en un tiempo de cultivo mayor (5 días).

Los resultados de mineralización de la matriz extracelular de las superficies de Y-TZP-64S sinterizadas luego de distintos tiempos de añejamiento se presentan en la figura 8.14.

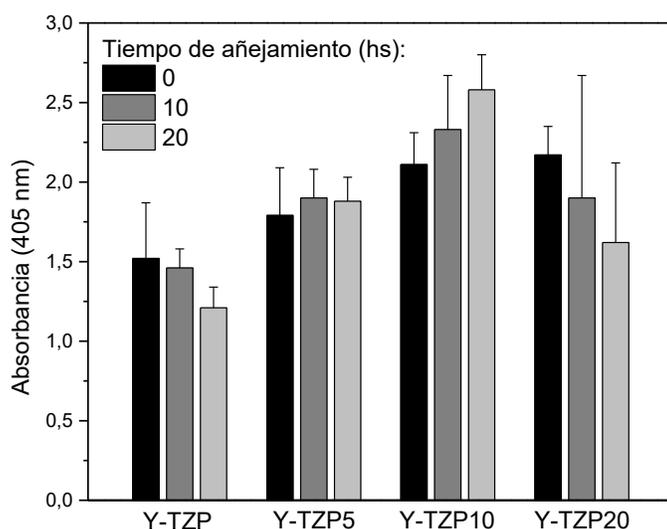


Figura 8.14. Mineralización de la matriz extracelular, determinada por la técnica de extracción de rojo de alizarina S, de las células osteoblásticas UMR-106 cultivadas durante 7 días en Y-TZP a 1500°C , Y-TZP5, Y-TZP10 e Y-TZP20 a 1400°C , luego de 0, 10 y 20 horas de añejamiento.

Se observó una concordancia entre los resultados de proliferación y diferenciación celular, siendo la mineralización de la matriz más pronunciada en las superficies de Y-TZP10 en comparación con Y-TZP. Otros autores [16-20] también encontraron que un cubrimiento de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sobre sustratos de zirconia estimuló la diferenciación osteoblástica. De acuerdo con los resultados de proliferación celular, la rugosidad superficial generada por tratamiento hidrotérmico ($< 0,48 \mu\text{m}$) en las muestras de Y-TZP, Y-TZP5 e Y-TZP10, no afectó negativamente al proceso de mineralización de la matriz. Sin embargo, el incremento en la microrugosidad ($> 0,48 \mu\text{m}$) de Y-TZP20 luego del tratamiento hidrotérmico tendió a reducir la capacidad de las células para depositarse y mineralizar una matriz extracelular similar al hueso (fig. 8.14).

8.5. Discusión

8.5.1. Influencia de la adición de vidrio 64S y de la naturaleza del polvo de ZrO_2 en el proceso de añejamiento.

Se ha estudiado el proceso de añejamiento de Y-TZP-64S y AY-TZP-64S en función del contenido de 64S y de la temperatura de sinterización, a fin de estimar la degradación superficial que sufrirán los cerámicos dentro de la cavidad oral. Se han desarrollado varios modelos para explicar cómo la presencia de vapor de agua induce la transformación espontánea de t- ZrO_2 a m- ZrO_2 a temperaturas que oscilan entre 120 y 300 °C. La sustitución de sitios de Zr^{+4} por Y^{+3} genera vacancias de oxígeno y defectos sustitucionales cargados negativamente en los límites de grano de t- ZrO_2 . En general se acepta que durante el tratamiento hidrotérmico de cerámicos de Y-TZP se produce la difusión de especies derivadas de agua o radicales del agua en la red de t- ZrO_2 , a través de las vacancias de oxígeno localizadas en los límites de grano. La penetración de especies derivadas de agua induce la transformación t-m de un grano o parte de un grano (nucleación), produciendo una expansión en volumen considerable. Dicha expansión tensiona a los granos vecinos y genera microgrietas que facilitan la penetración del agua y aceleran la propagación de la transformación. Es decir, el proceso de añejamiento ocurre por un mecanismo de nucleación y crecimiento, donde la nucleación corresponde a la transformación de un grano o parte del mismo, y el crecimiento a la extensión de la transformación a los granos vecinos. Muñoz-Tabares y colaboradores [21] propusieron un mecanismo alternativo para la propagación de la fase monoclinica en el interior de Y-TZP, denominado propagación autocatalítica. Ellos demostraron que las microgrietas se alinean paralelas a la superficie en los límites de grano y son inaccesibles al agua. Estas microgrietas inducen esfuerzos de tensión en los granos vecinos favoreciendo su transformación. De esta manera, los esfuerzos de tensión activados hidrotérmicamente producen la propagación del frente de la transformación en la profundidad del cerámico.

Las crecientes exigencias de la cirugía odontológica han llevado a la búsqueda de distintas estrategias para incrementar la resistencia al añejamiento de Y-TZP. Los métodos que demostraron tener mayor efectividad para favorecer la estabilidad hidrotérmica de Y-TZP, consistieron en el agregado de pequeñas cantidades (< 0,5 % p/p) de dopantes de óxidos de cationes trivalentes tales como Al_2O_3 , La_2O_3 y Vd_2O_3 [22-24]. El mecanismo de desaceleración de la transformación t-m por el agregado de los dopantes mencionados se basa en la disminución de la concentración de vacancias de oxígeno en los límites de grano, que se explicará posteriormente en esta sección. Otra estrategia utilizada para minimizar la degradación hidrotérmica de Y-TZP, consiste en producir materiales compuestos de Al_2O_3 - ZrO_2 para reducir el contacto entre los granos de ZrO_2 . En este trabajo de tesis se propuso reducir el proceso de añejamiento de ZrO_2 mediante la adición de diferentes cantidades de vidrio 64S las suspensiones iniciales de Y-TZP y AY-TZP.

Los resultados presentados revelaron que la presencia de Al_2O_3 tuvo un efecto positivo en la nucleación de la transformación y su propagación. Algunos estudios [25,26] demostraron que la

segregación de Al_2O_3 en los límites de grano de ZrO_2 incrementó la estabilidad de la t- ZrO_2 respecto a la transformación t-m inducida hidrotérmicamente. Zhang y colaboradores [23,24] investigaron el mecanismo de añejamiento de t- ZrO_2 dopada con distintos cationes trivalentes, demostrando que los límites de grano son sitios activos para la degradación hidrotérmica. Como se mencionó previamente, la reacción de sustitución de sitios de Zr^{+4} por Y^{+3} genera vacancias de oxígeno y defectos sustitucionales cargados negativamente en los bordes de grano de t- ZrO_2 . Durante el tratamiento hidrotérmico, se produce la difusión de especies derivadas del H_2O (OH^- o iones O^{2-} y H^+) en la red de t- ZrO_2 , llenando las vacancias de oxígeno e induciendo la transformación t-m. La presencia de cationes dopantes trivalentes adicionales, como el Al^{+3} , en los límites de grano facilita que algunas vacancias de oxígeno se enlacen y eliminen, formando núcleos de defectos o defectos complejos asociados. De esta manera, la concentración de vacancias de oxígeno libres a través de las cuales puede difundir el H_2O disminuye. En otras palabras, la Al_2O_3 segregada en los límites de grano de ZrO_2 decrece la concentración de vacancias de oxígeno libres, e incrementa la estabilidad de la t- ZrO_2 respecto a la transformación activada por la humedad. Es decir, la difusión de especies derivadas del H_2O a través de las vacancias de oxígeno en los límites de grano decrece considerablemente por la presencia de cationes dopantes trivalentes además de Y^{+3} . Los cationes dopantes trivalentes adicionados a Y-TZP producen límites de grano más fuertes y resistentes al ataque por especies derivadas del agua. Como se explicó en el capítulo 6, AY-TZP exhibió fractura predominantemente transgranular en lugar de intergranular, indicando claramente la fuerza o cohesión de los límites de grano. Este mecanismo explica también la mayor resistencia al añejamiento de Y-TZP al aumentar la cantidad de Y^{+3} distribuido en los límites de grano de ZrO_2 . En general se acepta, que la resistencia al añejamiento de Y-TZP mejora al incrementar el contenido de Y^{+3} del polvo de partida o decrecer su tamaño de grano [23-26]. La mayor cantidad de vacancias de oxígeno en los granos de t- ZrO_2 más pequeños facilita el enlace y eliminación de algunas de ellas formando defectos estructurales; y la menor concentración de vacancias de oxígeno libres restringe la difusión de H_2O a través de la red de t- ZrO_2 .

Los resultados del capítulo 5 mostraron que la adición de 64S a Y-TZP y AY-TZP afectó el particionamiento de fases entre t/c- ZrO_2 de distinta manera y extensión. La incorporación de 64S a Y-TZP a 1400-1500 °C produjo SiO_2 en los límites de grano de ZrO_2 , incrementando la fracción en volumen de c- ZrO_2 no transformable hidrotérmicamente a expensas de un decrecimiento en la fracción en volumen de t- ZrO_2 transformable hidrotérmicamente. El incremento de 64S causó una reducción notable de los granos de t- ZrO_2 superficiales transformables a m- ZrO_2 en condiciones hidrotérmicas, dando lugar a valores de V_{SAT} menores en las curvas de añejamiento (fracción en volumen de m- ZrO_2 vs t , fig. 8.2). Además, la fracción en volumen de m- ZrO_2 inicial (V_0) se incrementó con el contenido de 64S. La combinación de valores de V_0 mayores y de V_{SAT} menores para mayores agregados de 64S redundó en contenidos más bajos de m- ZrO_2 transformada ($V_{\text{SAT}} - V_0$).

Chevalier y colaboradores [27,28] estudiaron el efecto de la fase cúbica en el proceso de añejamiento de Y-TZP. Dichos autores identificaron en la microestructura de Y-TZP granos grandes de c- ZrO_2 rodeados por granos más pequeños de t- ZrO_2 . Los granos de c- ZrO_2 se enriquecieron en Y_2O_3 a expensas de un decrecimiento en el contenido de Y_2O_3 en los granos de t- ZrO_2 vecinos, los cuales actuaron como sitios de nucleación para la transformación t-m. La transformación comenzó en los

granos de t-ZrO₂ menos estables y se propagó a los granos de t-ZrO₂ vecinos a través de las tensiones y microgrietas generadas durante la transformación. En este trabajo de tesis, la disminución en el contenido de granos de t-ZrO₂ vulnerables a transformarse con el aumento del contenido de 64S produjo cerámicos Y-TZP-64S más resistentes a la degradación hidrotérmica.

Otro factor menor que se debe considerar es la presencia de contenidos crecientes de fases secundarias (ZrSiO₄ y Ca₂P₂O₇) distribuidas homogéneamente en la matriz de ZrO₂ para agregados mayores de 64S. En la figura 8.15 se ilustra como las partículas grandes de ZrSiO₄ actúan como una barrera física que evita el contacto entre los granos de ZrO₂ y retarda la propagación de la transformación.

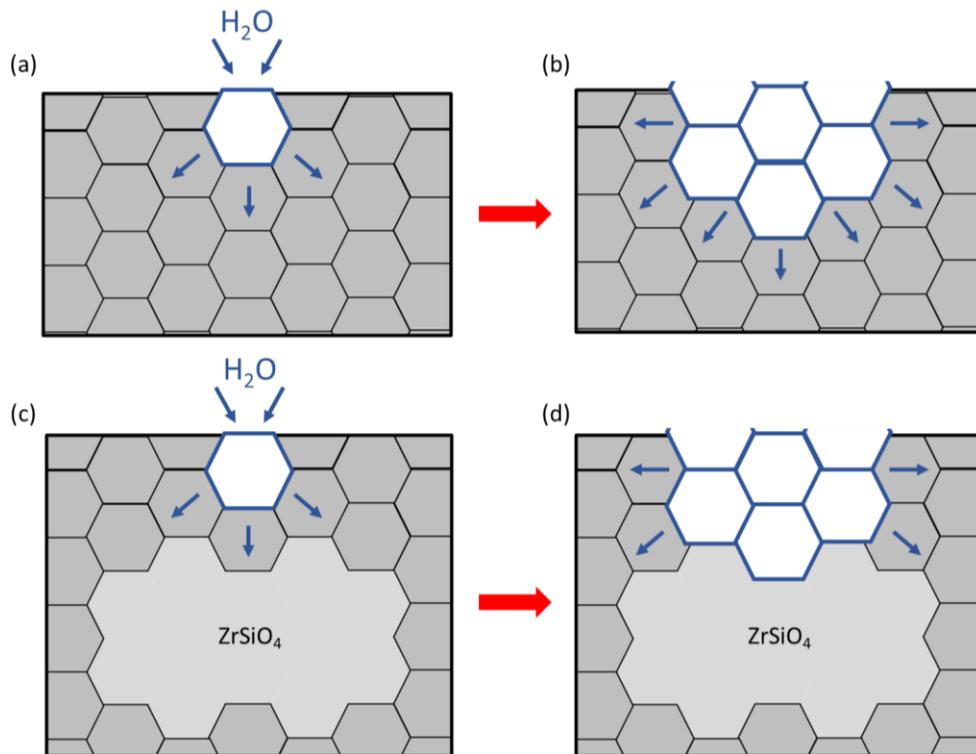


Figura 8.15. Esquema del proceso de añejamiento. (a) y (c) el H₂O entra en contacto con los granos superficiales de ZrO₂, produciendo la transformación t-m y la expansión en volumen de los granos; (b) los granos de t-ZrO₂ transformados tensionan a los granos vecinos, generando microgrietas que propagan la transformación hacia el interior de la muestra; (d) las partículas de ZrSiO₄ actúan como una barrera física que evita que se propague la transformación hacia el interior de la muestra.

Para un contenido de 64S dado, el incremento de la temperatura de sinterización desde 1400 hasta 1500 °C no varió la cantidad de fases secundarias y favoreció el particionamiento de fases a la vez que incrementó la fracción en volumen de m-ZrO₂ inicial. La combinación de estos factores originó cerámicos Y-TZP-64S sinterizados con contenidos menores de m-ZrO₂ transformada ($V_{SAT} - V_0$).

Gremillard y colaboradores [27] estudiaron el efecto del dopante SiO₂ en la cinética de añejamiento de Y-TZP. Sus resultados demostraron que una fase amorfa de SiO₂ localizada

preferentemente en los puntos triples redujo la sensibilidad de los cerámicos de Y-TZP a la transformación t-m inducida por la humedad. La transformación t-m comienza en los vértices de grano o uniones de grano múltiples donde se localizan esfuerzos internos mayores. Gremillard explicó que la presencia de SiO₂ amorfa en los puntos triples produce dos efectos: 1) le otorga a los granos una forma redondeada; 2) relaja las tensiones sobre los granos. Ambos efectos contribuyeron a reducir la concentración de esfuerzos en las uniones de grano múltiples y en consecuencia la nucleación de la transformación. El dopaje con SiO₂ no sólo disminuye la nucleación de m-ZrO₂ sino también la propagación de la transformación al decrecer la formación de microgrietas en la capa superficial transformada. La observación microestructural de los cerámicos Y-TZP-64S sinterizados presentada en el capítulo 5, indicó que la fase amorfa de SiO₂, producida por descomposición térmica del vidrio 64S, no sólo se localizó en las uniones de grano múltiples sino preferentemente a lo largo de los límites de grano, por lo que la interpretación de Gremillard no se aplicará a los cerámicos desarrollados en esta tesis.

La presencia simultánea de Al₂O₃ y SiO₂ en los límites de grano de AY-TZP-64S demostró su efectividad para reducir la transformación t-m inducida por tratamiento hidrotérmico (fig. 8.3). Opuestamente a lo observado para Y-TZP, los resultados de las muestras de AY-TZP-64S a 1300-1500 °C (capítulo 5) revelaron una reducción significativa en el particionamiento de fases t-c debido a la incorporación de 64S, aumentando notoriamente la fracción en volumen de la fase tetragonal transformable. La fracción en volumen de m-ZrO₂ transformada ($V_{SAT} - V_0$) (tabla 8.1) en AY-TZP5 y AY-TZP10 a 1400-1500 °C fue aproximadamente la mitad que la de las muestras correspondientes preparadas con Y-TZP. Se propuso en esta tesis (capítulo 5) la formación de una fase nueva en los límites de grano de ZrO₂ por combinación de SiO₂ y Al₂O₃ provenientes del vidrio y del polvo de ZrO₂, respectivamente. Se sugirió que esta fase nueva tuvo la capacidad de capturar iones Y⁺³ disminuyendo su redistribución entre los granos de ZrO₂. Es decir, los granos de t-ZrO₂ transformables en condiciones hidrotérmicas exhibieron una concentración de Y₂O₃ mayor en las muestras de AY-TZP conteniendo 64S respecto a las muestras de Y-TZP. En síntesis, la incorporación de 64S a AY-TZP incrementó la relación de concentraciones t-ZrO₂/c-ZrO₂ y la concentración de Y₂O₃ en t-ZrO₂. La cantidad de granos de t-ZrO₂ capaces de transformarse a m-ZrO₂ en AY-TZP-64S a 1400-1500 °C fue alta, en comparación con las muestras respectivas de Y-TZP-64S, pero los granos de t-ZrO₂ fueron más estables y en consecuencia menos vulnerables a la transformación inducida por tratamiento hidrotérmico. Los resultados publicados por Samadurova y colaboradores [29] para Y-TZP co-dopado con SiO₂ y Al₂O₃ revelaron también una resistencia al añejamiento superior respecto a Y-TZP dopado con Al₂O₃ y a Y-TZP dopado con SiO₂, confirmando nuestra hipótesis.

Por otro lado, los resultados del capítulo 5 mostraron también una redistribución de Y₂O₃ entre los granos de ZrO₂ más pronunciada (mayor fracción de c-ZrO₂) en AY-TZP-64S a 1500 °C respecto a 1400 °C, debido a una combinación de dos factores: la mayor solubilidad de Al₂O₃ en ZrO₂ y la difusión más rápida de Y⁺³ a lo largo de los bordes de grano. Por lo que los granos de t-ZrO₂ a 1500 °C fueron menos estables respecto a la transformación t-m que aquellos a 1400 °C, comportamiento que redundó en una fracción en volumen de m-ZrO₂ transformada ligeramente superior a 1500 °C.

8.5.2. Influencia de la adición de vidrio 64S y de la naturaleza del polvo de ZrO_2 en las propiedades de las muestras luego del proceso de añejamiento.

El proceso de añejamiento de la zirconia produce un deterioro sobre la superficie del material, cuyas principales características son: desprendimiento de granos, rugosidad, elevación de la superficie y microagrietamientos [4,26]. La expansión en volumen de los granos transformados causa el desprendimiento de alguno de ellos, aumentando la rugosidad superficial luego del añejamiento [12,26]. El comportamiento diferente de la resistencia a la flexión de los cerámicos desarrollados sometidos a degradación hidrotérmica, se asoció con el contenido de m- ZrO_2 transformada y en consecuencia con el espesor de la capa degradada en la que se generan las microgrietas.

De acuerdo con los resultados presentados en este capítulo, Y-TZP exhibió la transformación t-m más pronunciada en condiciones hidrotérmicas y en consecuencia el mayor deterioro superficial, motivo por el cual su resistencia a la flexión disminuyó bruscamente luego de 20 hs de añejamiento. Este resultado concuerda con los datos publicados en el trabajo de Kohorst y colaboradores [4], quienes observaron una caída brusca en la resistencia a la flexión de Y-TZP en la etapa temprana del añejamiento. Ellos explicaron que el espesor de la capa superficial transformada fue de $\sim 2 \mu m$, valor que coincide con el espesor de la capa degradada obtenida en este estudio.

Los resultados obtenidos para AY-TZP mostraron que su resistencia al añejamiento fue superior respecto a Y-TZP. Cotic y colaboradores [30] estudiaron el efecto del tiempo de añejamiento en la cantidad de m- ZrO_2 transformada y en la resistencia a la flexión de Y-TZP dopado con 0,25 % p/p Al_2O_3 sometido a 1500 °C después de 10 hs de añejamiento. Los autores mencionados determinaron que AY-TZP sufrió una transformación t-m apreciable acompañada de un ligero incremento en la resistencia a la flexión. De acuerdo con Cotic [30], esfuerzos compresivos desarrollados en la capa transformada durante el añejamiento produjeron un efecto de reforzamiento superficial y un leve aumento en la resistencia a la flexión. En la presente tesis, el proceso de añejamiento no alteró de manera significativa a la resistencia a la flexión de AY-TZP, indicando que no existió un efecto de reforzamiento superficial en la capa transformada.

La adición de 64S a Y-TZP y AY-TZP decreció notablemente la transformación t-m, este efecto fue más marcado en los cerámicos de AY-TZP-64S sinterizados, debido a la mayor estabilidad de la t- ZrO_2 respecto a la transformación activada hidrotérmicamente. Y-TZP-64S y AY-TZP-64S sinterizados no exhibieron un cambio notable en la resistencia a la flexión luego de 20 hs de tratamiento hidrotérmico, indicando que no ocurrió ni reforzamiento superficial en la capa transformada ni degradación por microagrietamiento. Muñoz-Tabarez y colaboradores [21] demostraron que es necesario una cantidad mínima de fase m- ZrO_2 transformada para producir una cantidad suficiente de microgrietas y un deterioro de las propiedades mecánicas de Y-TZP.

Por otro lado, Tan y colaboradores [31] no encontraron ningún efecto citotóxico en sus materiales de Y-TZP luego de 10 horas de añejamiento, lo que indicó una biocompatibilidad estable en los mismos, aun cuando se observaron cambios en la rugosidad superficial luego del añejamiento. En

otro trabajo [32] se encontró que el proceso de añejamiento en autoclave pudo inducir algunos cambios en las propiedades fisicoquímicas en los materiales de Y-TZP, sin embargo, no interfirió en el comportamiento celular.

Los resultados de las propiedades biológicas demostraron que la microrugosidad causada por el tratamiento hidrotérmico en las muestras Y-TZP-64S y AY-TZP-64S sinterizadas (con contenidos de 64S hasta 10 % v/v) no afectó la adhesión y proliferación de las células osteoblásticas. El aumento del contenido de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en las muestras con agregados mayores de 64S, estimuló la viabilidad y la diferenciación osteogénica de las células UMR-106, tanto en las muestras añejadas como sin añejar. Estos resultados concuerdan con los publicados por otros autores [16-20], quienes demostraron que la presencia de Ca como $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ o hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) en la superficie de cerámicos de Y-TZP favoreció la adhesión, proliferación y diferenciación de osteoblastos.

La norma ISO 13356:2008 [33] determina los requerimientos de materiales en base a Y-TZP para utilizarlos como implantes en cirugía. La misma establece que luego de 5 horas de tratamiento en autoclave con vapor de agua a 134 °C y 2 bar de presión, la cantidad de fase monoclinica total presente en la muestra no debe superar el 25 % v/v, la resistencia a la flexión debe ser superior a 500 MPa y el descenso de la resistencia producto del añejamiento no debe ser mayor al 20%. En la tabla 8.3 se presentan los valores medidos luego de 5 horas de tratamiento hidrotérmico para los cerámicos estudiados; en ella se observa que los cerámicos que cumplen con todos los requerimientos de la norma ISO 13356 son los elaborados con Y-TZP conteniendo 64S en su composición (Y-TZP5 y Y-TZP10) sinterizados a 1400 °C.

Tabla 8.3. Contenido de fase m-ZrO₂, resistencia a la flexión y descenso de la resistencia en las muestras añejadas durante 5 horas. Los valores aceptados por la norma ISO 13356:2008 se indican en color verde; en color rojo se muestran los valores que no se ajustan a la norma.

Material	% v/v m-ZrO ₂	σ (MPa)	$\Delta\sigma$
Y-TZP 1500 °C	30,0	~ 600	-29%
Y-TZP5 1400 °C	15,5	~ 570	-12%
Y-TZP10 1400 °C	19,5	~ 535	-6%
AY-TZP 1500 °C	30,1	~ 470	-4%
AY-TZP5 1400 °C	7,1	~ 400	-4%
AY-TZP10 1400 °C	14,3	~ 400	-3%

8.6. Conclusiones parciales

- Y-TZP exhibió la transformación t-m más pronunciada luego del tratamiento hidrotérmico.
- AY-TZP mostró una resistencia al añejamiento superior a Y-TZP; la Al_2O_3 segregada en los límites de grano de ZrO₂ incrementó la estabilidad de la t-ZrO₂ respecto a la transformación t-m inducida hidrotérmicamente.

- La incorporación de 64S a Y-TZP redujo la fracción en volumen de t-ZrO₂ transformable hidrotérmicamente en las muestras sinterizadas a 1400-1500 °C, dando lugar a cerámicos más resistentes a la degradación hidrotérmica.
- La presencia simultánea de Al₂O₃ y SiO₂ en los límites de grano de AY-TZP-64S a 1400-1500 °C demostró su efectividad para minimizar la transformación t-m inducida por tratamiento hidrotérmico.
- Entre los cerámicos desarrollados, AY-TZP5 y AY-TZP10 fueron los más resistentes al añejamiento.
- La resistencia a la flexión de Y-TZP a 1500 °C descendió bruscamente al aumentar el tiempo de añejamiento, por el contrario, Y-TZP-64S a 1400 °C mantuvieron sus valores iniciales de resistencia a la flexión luego del tratamiento hidrotérmico.
- El tratamiento hidrotérmico no alteró los valores de resistencia a la flexión iniciales (sin añejamiento) de AY-TZP a 1400-1500 °C y AY-TZP-64S a 1400 °C.
- El aumento del contenido de Ca₂P₂O₇ en las muestras de Y-TZP y AY-TZP conteniendo 64S hasta 10 % v/v sinterizadas a 1400 °C no añejadas y añejadas, estimuló la viabilidad celular y la diferenciación osteogénica de las células UMR-106.
- La rugosidad superficial elevada de las superficies de Y-TZP20 añejadas limitó el crecimiento de cultivos y su potencial osteogénico.
- Los cerámicos que cumplen con todos los requerimientos de la norma ISO 13356 para implantes dentales, son los elaborados con Y-TZP conteniendo 64S en su composición (Y-TZP5 y Y-TZP10) sinterizados a 1400 °C.

Referencias

- [1] J. Chevalier, L. Gremillard, S. Deville. *Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants*. Annu. Rev. Mater. Res. 37 (2007) 1-32.
- [2] C. Pecharromán, J.F. Bartolomé, J. Requena, et al. *Percolative mechanism of aging in zirconia-containing ceramics for medical applications*. Adv. Mater. 15 (2003) 507-511.
- [3] J. Chevalier, B. Cales, J.M. Drouin. *Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc. 82 [8] (1999) 2150-2154.
- [4] P. Kohorst, L. Borchers, J. Stempel, M. Stiesch, T. Hassel, F.W. Bach, C. Hübsch. *Low-temperature degradation of different zirconia ceramics for dental applications*. Acta Biomaterialia 8 (2012) 1213-1220.
- [5] J. Chevalier, L. Gremillard. *Ceramics for medical applications: a picture for the next 20 years*. J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009) 1245-1255.

- [6] L. Gremillard, J. Chevalier, T. Epicier, S. Deville, G. Fantozzi. *Modeling the aging kinetics of zirconia ceramics*. J. Europ. Ceram. Soc. 24 (2004) 3483-3489.
- [7] M. Avrami. *Kinetics of Phase Change. I. General Theory*. J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103-1112.
- [8] M. Avrami. *Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei*. J. Chem. Phys. 8 (1940) 212-224.
- [9] M. Avrami. *Kinetics of Phase Change. III. Granulation, Phase Change, and Microstructure*. J. Chem. Phys. 9 (1941) 177-184.
- [10] T. Takigawa, T. Shibano, Y. Kanzawa, et al. *Effect of small amount of insoluble dopant on tetragonal to monoclinic phase transformation in tetragonal zirconia polycrystals*. Mater. Trans. 50 (2009) 1091-1095.
- [11] C. Wei, L. Gremillard. *Towards the prediction of hydrothermal ageing of 3Y-TZP bioceramics from processing parameters*. Acta Mater. 144 (2018) 245-256.
- [12] T. Kosmač, A. Kocjan. *Ageing of dental zirconia ceramics*. J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 2613-2622.
- [13] Q. Jing, J. Bao, F. Ruan, et al. *High-fracture toughness and aging-resistance of 3Y-TZP ceramics with a low Al₂O₃ content for dental applications*. Ceram. Int. 45 (2019) 6066-6073.
- [14] J. Chevalier. *What future for zirconia as biomaterial?* Biomaterials 27 (2006) 535-543.
- [15] P.F. Becher. *Slow crack growth behaviour in transformation-toughened Al₂O₃-ZrO₂ (Y₂O₃) ceramics*. J Am Ceram Soc. 66 (1983) 485-488.
- [16] M. Bosetti, E. Vernè, M. Ferraris, A. Ravaglioli, M Cannas. *In vitro characterisation of zirconia coated by bioactive glass*. Biomaterials 22 (2001) 987-994.
- [17] P. Torricelli, E. Verné, C.V. Brovarone, et al. *Biological glass coating on ceramic materials: in vitro evaluation using primary osteoblast cultures from healthy and osteopenic rat bone*. Biomaterials 22 (2001) 2535-2543.
- [18] M. Yamada, A. Valanezhad, T. Egoshi, Y. Tashima, I. Watanabe, H. Murata. *Bioactive glass coating on zirconia by vacuum sol-dipping method*. Dent. Mater. J. 38 (2019) 663-670.
- [19] B.M. Whited, D. Skrtic, B.J. Love, A.S. Goldstein. *Osteoblast response to zirconia-hybridized pyrophosphate-stabilized amorphous calcium phosphate*. J. Biomed. Mater. Res. A. 76 (2006) 596-604.
- [20] M. Pujari-Palmer, S. Pujari-Palmer, X. Lu, et al. *Pyrophosphate stimulates differentiation, matrix gene expression and alkaline phosphatase activity in osteoblasts*. PLoS One 11 (2016) e0163530.
- [21] J.A. Muñoz-Tabares, E. Jiménez-Piqué, M. Anglada. *Subsurface evaluation of hydrothermal degradation of zirconia*. Acta Materialia 59 (2011) 473-448.
- [22] H. Schubert, F. Frey. *Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment: neutron experiments and stability considerations*. J. Europ. Ceram. Soc. 25 (2005) 1597-1602.
- [23] F. Zhang, J. Chevalier, C. Olagnon, et al. *Effect of cation dopant radius on the hydrothermal stability of tetragonal zirconia: Grain boundary segregation and oxygen vacancy annihilation*. J. Dent. Res. (2017) 1-6.
- [24] F. Zhang, M. Batuk, J. Hadermann, et al. *Effect of cation dopant radius on the hydrothermal stability of tetragonal zirconia: Grain boundary segregation and oxygen vacancy annihilation*. Acta Mater. 106 (2016) 48-58.
- [25] Z. Wu, N. Li, C. Jian, W. Zhao, J. Yan. *Low temperature degradation of Al₂O₃-doped 3Y-TZP sintered at various temperatures*. Ceram. Int. 39 (2013) 7199-7204.
- [26] S. Ramesh, K.Y. Sara Lee, C.Y. Tan. *A review on the hydrothermal ageing behaviour of Y-TZP ceramics*. Ceram. Int. 44 [17] (2018) 20620-20634.
- [27] L. Gremillard, J. Chevalier, T. Epicier, G. Fantozzi. *Improving the durability of a biomedical-grade ZrO₂ ceramic by the addition of SiO₂*. J. Am. Ceram. Soc. 85 [2] (2002) 401-407.
- [28] J. Chevalier, S. Deville, E. Munch, R. Jullian, F. Lair. *Critical effect of cubic phase on ageing in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis*. Biomaterials 25 (2004) 5539-5545.
- [29] A. Samodurova, A. Kocjan, M.V. Swain, T. Kosmač. *The combined effect of alumina and silica co-doping on the ageing resistance of 3Y-TZP bioceramics*. Acta Biomaterialia 11 [1] (2015) 477-487.

- [30] J. Cotič, P. Jevnikar, A. Kocjan, T. Kosmač. *Complexity of the relationships between the sintering-temperature-dependent grain size, airborne-particle abrasion, ageing and strength of 3Y-TZP ceramics*. Dent. Mater. 32 [4] (2016) 510-518.
- [31] X. Tan, Y. Zhao, Y. Lu, P. Yu, Z. Mei, H. Yu. *Physical and biological implications of accelerated aging on stereolithographic additive-manufactured zirconia for dental implant abutment*. J. Prosthodont. Res. (2021).
- [32] J.F.S.S. da Rocha, E.D. de Avila, M.S.M. Rigolin, P.A. Barbugli, D.O.M. Marin, F.A. Mollo Junior, J.H. Jorge. *Biological and physicochemical implications of the aging process on titanium and zirconia implant material surfaces*. (2020).
- [33] Norma ISO 13356. *Implants for surgery - Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP)* (2008).

Conclusiones finales

El objetivo del presente trabajo de tesis fue el desarrollo de biocerámicos de zirconia estabilizada con 3 mol% Y_2O_3 (Y-TZP) con fases secundarias conteniendo Ca, P y Si, a partir de Y-TZP/AY-TZP (Y-TZP dopado con Al_2O_3) con aditivos de un biovidrio refractario en el sistema SiO_2 -CaO- P_2O_5 (64S), para utilizarlos en aplicaciones odontológicas. Para tal fin, se ha puesto especial énfasis en esta tesis en lograr ciertos resultados que se enumeran a continuación:

1. Densificación a temperaturas más bajas.
2. Aumentar la resistencia a la degradación hidrotérmica.
3. Mejorar la biocompatibilidad.
4. No alterar significativamente las propiedades mecánicas.

Se desarrollaron cerámicos densos por procesamiento coloidal de suspensiones concentradas conteniendo 5 %, 10 % y 20 % (% v/v) de 64S, con posterior sinterización a 1300-1500°C. Se estudiaron las propiedades de dispersión y el comportamiento reológico de las suspensiones para obtener piezas coladas de alta calidad con mínimos defectos. Se investigó el comportamiento de sinterización de los compactos de Y-TZP y AY-TZP con los distintos contenidos de 64S, estableciendo las temperaturas de sinterización de cada composición. Se efectuó la caracterización microestructural de los cerámicos sinterizados analizando cuantitativamente las fases presentes y la distribución de tamaño de grano de la matriz de ZrO_2 .

Se evaluaron las propiedades mecánicas (dureza Vickers, módulo de Young, resistencia a la flexión y tenacidad a la fractura) y biológicas (viabilidad celular y mineralización de la matriz extracelular) de las piezas sinterizadas. Por último, se estudió la transformación t-m de ZrO_2 inducida por tratamiento hidrotérmico en los cerámicos producidos, y su impacto en la resistencia a la flexión y en la respuesta celular osteoblástica in vitro.

En base a los estudios realizados, se resumen a continuación las principales características de cada cerámico:

Y-TZP

- Las suspensiones acuosas concentradas de Y-TZP estabilizadas con $PANH_4$ fueron fluidas con valores de viscosidad bajos, facilitando su consolidación por colada en piezas densas sin defectos.
- Alcanzó la densificación completa a la temperatura de sinterización de 1500 °C.
- Y-TZP sinterizado a 1500 °C exhibió los valores más altos de dureza y resistencia a la flexión.

- Las superficies de Y-TZP presentaron buena biocompatibilidad, características que lo convierten en un cerámico no citotóxico apto para aplicaciones in vivo. Sin embargo, entre los cerámicos desarrollados dichas superficies exhibieron menor viabilidad celular y mineralización de la matriz extracelular.
- Luego del tratamiento hidrotérmico, Y-TZP mostró la transformación t-m más pronunciada y en consecuencia el mayor descenso en su resistencia a la flexión.
- El proceso de añejamiento no tuvo efectos negativos en sus propiedades biológicas.

Y-TZP5, Y-TZP10 e Y-TZP20

- La incorporación de 64S a Y-TZP incrementó levemente la viscosidad de las suspensiones concentradas estabilizadas con PANH_4 . Las suspensiones de Y-TZP5 e Y-TZP10 fueron suficientemente fluidas para obtener empaquetamientos en verde densos con mínimos defectos.
- La adición de 64S aceleró la densificación de Y-TZP, disminuyendo su temperatura de sinterización a 1400 °C.
- La adición de cantidades crecientes de 64S a Y-TZP intensificó el particionamiento de fases t-c ZrO_2 y favoreció el crecimiento de grano de ZrO_2 en los cerámicos sinterizados.
- La presencia de 64S en Y-TZP generó las fases secundarias de ZrSiO_4 y $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en la matriz de ZrO_2 . La fracción en volumen de fases secundarias se incrementó al aumentar el contenido de 64S en las piezas sinterizadas.
- La dureza y la resistencia a la flexión de Y-TZP5 e Y-TZP10 a 1400 °C decrecieron en relación a Y-TZP, mientras que la tenacidad a la fractura mostró un leve incremento. Y-TZP5 e Y-TZP10 a 1400 °C cumplen con los requerimientos mecánicos de resistencia a la flexión y tenacidad a la fractura mínimos de los cerámicos dentales de las clases 1 a 5 establecidos en la norma ISO 6872 (Dentistry - Ceramic materials).
- La dureza y la resistencia a la flexión de Y-TZP20 a 1400 °C fueron inferiores respecto a Y-TZP5 e Y-TZP10.
- La rugosidad superficial no afectó a la viabilidad celular ni al potencial osteogénico de las superficies, las cuales crecieron en forma directa con el contenido de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en las muestras sinterizadas y alcanzaron los valores máximos para Y-TZP10.

- La rugosidad superficial elevada de Y-TZP20 limitó la proliferación y la diferenciación de las células UMR-106.
- La incorporación de 64S a Y-TZP produjo cerámicos sinterizados más resistentes a la degradación hidrotérmica en comparación con Y-TZP a 1500 °C.
- El proceso de añejamiento de Y-TZP5 e Y-TZP10 a 1400 °C no alteró los valores de resistencia a la flexión iniciales (sin añejamiento), ni modificó significativamente la viabilidad y la diferenciación osteogénica de las células UMR-106. Los cerámicos Y-TZP5 e Y-TZP10 a 1400 °C cumplen con todos los requerimientos de la norma ISO 13356 (Implants for surgery - Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP)).
- La rugosidad superficial elevada de las superficies de Y-TZP20 añejadas limitó el crecimiento de los cultivos y su diferenciación osteogénica.

AY-TZP

- Las suspensiones concentradas de AY-TZP estabilizadas con PANH₄ exhibieron valores de viscosidad superiores a los correspondientes a Y-TZP. Su consolidación por colada dejó algunos poros grandes en las piezas en verde que no se eliminaron en la etapa de sinterización.
- AY-TZP alcanzó la densificación completa a 1400 °C.
- AY-TZP a 1400 °C presentó valores de dureza comparables a Y-TZP a 1500 °C. La tenacidad a la fractura de AY-TZP fue superior a la de Y-TZP; sin embargo, su resistencia a la flexión fue más baja.
- La biocompatibilidad de las superficies se favoreció al sustituir Y-TZP por AY-TZP.
- Los valores de resistencia a la flexión, viabilidad celular y mineralización de la matriz de AY-TZP a 1400 °C no se modificaron sustancialmente luego del tratamiento hidrotérmico.

AY-TZP5 y AY-TZP10

- Las suspensiones concentradas de AY-TZP-64S exhibieron un valor mínimo de viscosidad para 5 % v/v; y adquirieron un valor muy alto para AY-TZP20. Por tal motivo, las suspensiones de AY-TZP20 no se pudieron procesar por colada.
- La densidad relativa de AY-TZP-64S a 1400 °C fue mayor que la correspondiente a AY-TZP.

- La presencia simultánea de SiO_2 y Al_2O_3 en los límites de grano de AY-TZP-64S a 1400 °C, demostró su efectividad para reducir la redistribución de Y_2O_3 entre los granos de ZrO_2 , aumentando la estabilidad de t- ZrO_2 y limitando el crecimiento de grano de ZrO_2 . No se detectaron cambios en la naturaleza y en el contenido de fases secundarias al sustituir Y-TZP por AY-TZP en las muestras sinterizadas.
- La dureza de AY-TZP5 e AY-TZP10 a 1400 °C fue comparable a las respectivas composiciones de Y-TZP, sin embargo, los valores de resistencia a la flexión y tenacidad a la fractura de AY-TZP5 e AY-TZP10 fueron levemente inferiores.
- La viabilidad celular de las superficies de AY-TZP se incrementó con la adición de 64S hasta 10 % v/v. AY-TZP10 exhibió una biocompatibilidad superior respecto a Y-TZP10. La disminución de la microporosidad de AY-TZP10 al aumentar la temperatura de sinterización tuvo un efecto negativo en la diferenciación de las células UMR-106.
- Entre los cerámicos desarrollados, AY-TZP5 y AY-TZP10 fueron los más resistentes a la degradación hidrotérmica. El tratamiento hidrotérmico de AY-TZP5 y AY-TZP10 no alteró los valores de resistencia a la flexión iniciales como tampoco sus propiedades biológicas.

Cumplimiento de los objetivos planteados

En el comienzo de este trabajo de tesis se plantearon 4 objetivos generales que se buscaron obtener al desarrollar los materiales propuestos. A continuación, y en base a las características analizadas anteriormente de cada material, se expone si tales objetivos fueron alcanzados:

1. Densificación a temperaturas más bajas.

Tabla 1. Cumplimiento del objetivo “Densificación a temperaturas más bajas”

Muestra	Temperatura de sinterización	¿Se cumplió el objetivo?
Y-TZP	1500 °C	
Y-TZP5	1400 °C	✓
Y-TZP10	1400 °C	✓
Y-TZP20	1400 °C	✓
AY-TZP	1400 °C	✓
AY-TZP5	1400 °C	✓
AY-TZP10	1400 °C	✓

2. Aumentar la resistencia a la degradación hidrotérmica.

Tabla 2. Cumplimiento del objetivo “Aumentar la resistencia a la degradación hidrotérmica”

Muestra	Resistencia a añejamiento	¿Se cumplió el objetivo?
Y-TZP	Baja	
Y-TZP5	Alta	✓
Y-TZP10	Alta	✓
Y-TZP20	Alta	✓
AY-TZP	Media	✓
AY-TZP5	Muy alta	✓
AY-TZP10	Muy alta	✓

3. Mejorar la biocompatibilidad.

Tabla 3. Cumplimiento del objetivo “Mejorar la biocompatibilidad”

Muestra	Biocompatibilidad	¿Se cumplió el objetivo?
Y-TZP	Media	
Y-TZP5	Alta	✓
Y-TZP10	Muy alta	✓
Y-TZP20	Muy alta	✓
AY-TZP	Media	✗
AY-TZP5	Alta	✓
AY-TZP10	Muy alta	✓

4. No alterar significativamente las propiedades mecánicas.

Tabla 4. Cumplimiento del objetivo “No alterar significativamente las propiedades mecánicas”

Muestra	Biocompatibilidad	¿Se cumplió el objetivo?
Y-TZP	Muy alta	
Y-TZP5	Alta	✓
Y-TZP10	Alta	✓
Y-TZP20	Baja	✗
AY-TZP	Media	✗
AY-TZP5	Media	✗
AY-TZP10	Media	✗

En la tabla 5 se presenta un cuadro comparativo resumiendo las diferentes propiedades estudiadas para todas las composiciones. En base a los objetivos buscados en este trabajo de tesis, se concluye que la adición de vidrio 64S a Y-TZP y AY-TZP produjo piezas sinterizadas que cumplen con las expectativas de acelerar la sinterización de zirconia, incrementar su biocompatibilidad y reducir su degradación hidrotérmica. Y-TZP20 presentó una excelente resistencia al añejamiento, sin embargo, este cerámico no es atractivo desde el punto de vista mecánico, excepto en aquellas aplicaciones donde se requiera una tolerancia a los defectos alta. Las composiciones Y-TZP10 y AY-TZP10 lograron un balance satisfactorio entre las propiedades mecánicas, biológicas y la estabilidad hidrotérmica. Las composiciones Y-TZP5 y AY-TZP5 exhiben propiedades mecánicas similares a Y-TZP10 y AY-TZP10, respectivamente, siendo las principales diferencias su menor biocompatibilidad y resistencia al añejamiento. En lo que respecta a la naturaleza del polvo de ZrO_2 utilizado, los cerámicos elaborados a partir de AY-TZP-64S fueron los más resistentes a la degradación hidrotérmica; siendo la desventaja de los mismos sus valores de resistencia a la flexión, las cuales no alcanzaron los valores mínimos requeridos por los cerámicos dentales de las clases 5 y 6 de la norma ISO 6872 y de la norma ISO 13356 de implantes dentales.

Tabla 5. Comparación de las propiedades estudiadas para todas las composiciones.

Muestra	Temperatura sinterización	Dureza	Resistencia flexión	K_{Ic}	Biocompatibilidad	Resistencia añejamiento
Y-TZP	1500 °C	Alta	Alta	Alta	Media	Baja
Y-TZP5	1400 °C	Alta	Media	Alta	Alta	Alta
Y-TZP10	1400 °C	Alta	Media	Alta	Muy Alta	Alta
Y-TZP20	1400 °C	Media	Baja	Alta	Muy Alta	Alta
AY-TZP	1400 °C	Alta	Media	Alta	Media	Media
AY-TZP5	1400 °C	Alta	Media	Media	Alta	Muy Alta
AY-TZP10	1400 °C	Alta	Media	Media	Muy Alta	Muy Alta

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, se considera que Y-TZP10 en primer lugar, y luego Y-TZP5, sinterizadas a 1400 °C, son cerámicos muy atractivos con gran potencial para utilizarlos en implantes y restauraciones odontológicas. Estos cerámicos cumplen con los objetivos de acelerar la sinterización de la zirconia, incrementar su biocompatibilidad y reducir su degradación hidrotérmica; además, presentaron valores de propiedades mecánicas atractivas para ser utilizadas como implantes odontológicos que cumplen con los requerimientos de las normas ISO 6872: *Dentistry – Ceramic materials* e ISO 13356: *Implants for surgery - Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP)*.

Cabe destacar que Y-TZP-64S y AY-TZP-64S sinterizados a 1500 °C tuvieron la capacidad de sufrir deformación plástica sin agrietarse, sugiriendo un incremento de la resistencia a la extensión de la grieta. Esta implicación es sumamente importante ya que indica que en las composiciones a 1500 °C la transformación t-m genera materiales más tolerantes o cuasi-insensibles a los defectos pre-existentes en el material. Dichos materiales se pueden diseñar de una manera más confiable que los cerámicos frágiles y abre las puertas para investigaciones futuras.

ANEXO – Archivos de información cristalográfica

A continuación se enuncian las bases de datos de los archivos de información cristalográfica (cif) que se utilizaron para desarrollar el refinamiento Rietveld:

Fase: ZrO₂ tetragonal (O_{1.9516}Y_{0.0952}Zr_{0.9044})

Fase: ZrO₂ cúbica (O_{1.89316}Y_{0.21432}Zr_{0.78584})

Artículo: D.G. Lamas, N.E. Walsoe de Reca. X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders. Journal of Material Science 35 (2000) 5563-5567.

Doi: <https://doi.org/10.1023/A:1004896727413>

Fase: ZrO₂ monoclinica (ZrO₂)

Artículo: D. Wang, Y. Guo, K. Liang, K. Tao. Crystal structure of zirconia by Rietveld refinement. Science in China Series A: Mathematics volume 42 (1999) 80-86.

Doi: <https://doi.org/10.1007/BF02872053>

Fase: ZrSiO₄

Artículo: K. Robinson, G.V. Gibbs, P.H. Ribbe. The Structure of Zircon: A Comparison With Garnet. Ke American Mineralogist 56 (1971) 782-790.

Doi: <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article/56/5-6/782/540892/The-Structure-of-Zircon-A-Comparison-With-Garnet#114814332>

Fase: Ca₂P₂O₇

Artículo: S. Boudin, A. Grandin, M.M. Borel, A. Leclaire, B. Raveau. Redetermination of the β-Ca₂P₂O₇ structure. Acta Cryst. 49 (1993) 2062-2064.

Doi: <https://doi.org/10.1107/S0108270193005608>