

ANÁLISIS TRIBOLÓGICO DE NANOCOMPUESTOS DE $Al_2O_3/TiO_2/ZrO_2$ COMO UNA ALTERNATIVA PARA CABEZAS DE FÉMUR EN IMPLANTES DE CADERA

S. Visbal¹, S.W. Lee^{1a}, C. Morillo^{2b}, D.G. Carrillo^{1c}, J. De Abreu^{2d} y J. Lira-Olivares^{2e}

1: Department of Materials Engineering, Sun Moon University, Asan, Korea.

2: Surface Engineering Center, Simón Bolívar University, Caracas, Venezuela.

e-mail: ^aswlee@sunmoon.ac.kr, ^bcgmorillo@hotmail.com, ^cdaniel_carrillo_salazar@yahoo.com,

^djessicadeabreu@hotmail.com, ^ejlira_olivares@hotmail.com

RESUMEN

Se estudió la microestructura y el comportamiento tribológico de nanocompuestos de $Al_2O_3/TiO_2/ZrO_2$ para ser usados como parejas tribológicas en la cabeza de fémur, en reemplazo de articulaciones de cadera. Se añadieron partículas de tamaño nanométrico de TiO_2 y ZrO_2 para incrementar la resistencia a la fractura de la alúmina y mejorar las propiedades tribológicas. Los especímenes contenían 10% mol de TiO_2 , diferentes porcentajes de ZrO_2 (0; 2,5; 5; 7,5; 15 and 20 mol %) y el resto de alúmina. Los discos fueron prensados en caliente a 1500 °C y 25 MPa, en una atmósfera de Argón por 1 h. Dado que la muestra que contenía 7.5 %mol de ZrO_2 mostró el menor volumen de desgaste, fue prensada en caliente de nuevo a 1400, 1300 y 1200 °C para evaluar la condición de mejor temperatura para la sinterización. Para una composición de 7,5% mol de ZrO_2 se alcanzó el menor coeficiente de fricción (0.1-0.3) y menor volumen de desgaste (0.0046 mm³). No se encontró una relación directa entre propiedades mecánicas y tribológicas. Sin embargo, esos nanocompuestos pueden ser considerados como candidatos para el remplazo de una nueva generación de articulaciones de cadera.

Palabras Claves: *desgaste, fricción, titanio, alúmina, circonia y articulación de cadera.*

ABSTRACT

This work studied the microstructure and tribological behavior of $Al_2O_3/TiO_2/ZrO_2$ nanocomposites to be used in hip joint replacements. To increase the fracture toughness of alumina and enhance the tribological properties, nanometer sized particles of TiO_2 and ZrO_2 were added. The specimens contained 10 mol% of TiO_2 , different percentages of ZrO_2 (0, 2.5, 5, 7.5, 15 and 20 mol %), and alumina as a remainder. Disks were hot pressed at 1500 °C and 25 MPa, in an Argon atmosphere for 1 hour. Given the fact that the sample containing 7.5 mol% of ZrO_2 showed the lowest wear volume, it was hot pressed again at 1500, 1400, 1300 and 1200 °C to assess the best temperature condition for sintering. For a composition of 7.5 mol% of ZrO_2 the lowest coefficient of friction (0.1-0.3) and the lowest wear volume (0.0046 m³) were achieved. A direct relation between mechanical and tribological properties was not found. However, these nanocomposites may be considered as a candidate for a new generation of hip joint replacement material.

Keywords: *wear, friction, titania, alumina, zirconia, hip replacement.*

1. INTRODUCCIÓN

El principal problema de la alúmina es su relativamente baja resistencia a la fractura, lo que la hace propensa a una falla catastrófica [1]. La resistencia a la fractura y a la flexión de una matriz cerámica pueden ser mejoradas por la dispersión de una segunda fase cerámica de tamaño nanométrico, de mayor resistencia mecánica [2]. En trabajos anteriores, los bajos niveles de desgaste se han encontrado cuando se añaden partículas de tamaño nanométrico de 10% mol de TiO_2 [3] y 10% mol de $TiO_2/(0-5)$ % mol de SiC [4] a una matriz de alúmina. Desde 1997 el grupo Niihara ha estudiado las propiedades mecánicas de nanocompuestos de Al_2O_3 con la adición de 12% mol Ce-TZP [5], Ce-TZP [6] y TiO_2 (0-2) %mol, y se ha encontrado una alta resistencia mecánica. Por esto, el propósito de este trabajo es fabricar nanocompuestos de $Al_2O_3/TiO_2/ZrO_2$ con altos valores de resistencia al desgaste, dureza, resistencia a la fractura y bajo coeficiente de fricción.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se usaron productos en polvo de alta pureza como $\alpha-Al_2O_3$ (AKP-50, 100-300 nm, Sumitomo Chemical Co., LTD, Japón), TiO_2 (Aeroxide, P25, 21nm, Japón) y ZrO_2 (TZ-8YS, 100 nm Tosoh, Japón). La molienda húmeda de estos polvos se hizo en un recipiente de polietileno con bolas de alúmina y 300 ml de etanol durante 24 h. Los polvos de $Al_2O_3/TiO_2/ZrO_2$ contenían cantidades variables de ZrO_2 , 10% mol de TiO_2 y remanente de

Al₂O₃ como se ve en la Tabla 1.

La mezcla de polvo se molió nuevamente pero en seco durante 12 h, en un frasco de polietileno, usando bolas de alúmina. La mezcla de polvos se compactó en un manguito de grafito revestido con BN. El prensado en caliente se llevó a cabo a 1500°C y 25 MPa, en una atmósfera de gas Ar durante 1 h. Las densidades se calcularon por el método de Arquímedes en un medio de tolueno. Las fases cristalinas de los compuestos fueron estudiadas por análisis de DRX con CuK α . La microestructura se observó mediante SEM después del grabado térmico. Las muestras fueron cortadas y pulidas. La dureza Vickers se midió con una carga de 98 N por 15 segundos y se calculó la resistencia a la fractura.

Se llevaron a cabo pruebas tribológicas en un tribómetro pin-sobre-disco en aire usando bolas de nitruro de silicio (NBD200). Se empleó un perfilómetro (Rank Taylor Hobson Compañía, Londres, Reino Unido) para leer y llevar un seguimiento de la profundidad de desgaste y un planímetro para medir el área desgastada. Con estos datos se calculó el volumen desgastado. Se observó mediante SEM (JSM -6400, JEOL, Japón) la superficie de desgaste. La muestra que mostró el menor volumen de desgaste se sinterizó de nuevo a 1200, 1300 y 1400 °C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La Tabla 1 muestra las propiedades mecánicas, la densidad relativa y el tamaño de grano de las muestras con variación en el contenido de circonia, la temperatura de sinterización y el tiempo de sinterización. La Al₂O₃ y el Ti₂O₃ fueron las principales cerámicas presentes en la muestra sin contenido de ZrO₂. En la muestra con 7,5% mol de ZrO₂ las fases presentes fueron α -Al₂O₃, Ti₂O₃ y Zr₅Ti₇O₂₄.

Como puede verse en la Tabla 1, la muestra ATZ75 alcanzó la granulometría fina deseable y en todas las muestras se lograron densificación completa. Esto es importante para manejar los polvos verdes de forma tal que no se muestren aglomerados, como se observó aquí. El aglomerado libre de polvos produjo microestructuras densificadas [7]. Estas características también están relacionadas con el proceso de sinterización y la composición, el prensado en caliente promueve una estructura completamente densa [8] mientras que la adición de TiO₂ y ZrO₂ parece promover la microestructura de grano fino.

La dureza Vickers obtenida fue alta debido a la densidad relativamente alta, al grano fino y a la microestructura libre de poros. No hubo un aumento significativo de la resistencia a la fractura; Nawa *et al.* [5] encontraron que cuando se añadía 1% mol de TiO₂ a un nanocompuesto de 12Ce-TZP/30 vol% Al₂O₃, la resistencia mecánica y la tenacidad a la fractura disminuía. Esto ocurre porque el TiO₂ retiene la transformación tetragonal-monoclínica; aquí el ión Ti se disolvió probablemente en la red de ZrO₂ que sostiene la transformación, por lo tanto la fase tetragonal no se mantuvo y las mejoras en la resistencia a la fractura no se lograron [5].

Tabla 1. Nomenclatura y propiedades mecánicas de las diferentes muestras en función del contenido ZrO₂ y las condiciones de sinterización. En todas las muestras el contenido remanente de Al₂O₃ y TiO₂ fue constante a 10%.

Muestra	ZrO ₂ (mol %)	Temperatura de Sinterización (s)	Tiempo de Sinterización (s)	Dureza Vickers (GPa)	Resistencia a la Fractura (MPa.m ^{1/2})	Densidad Relativa	Tamaño de Grano (μ m)
AT	0	1500	3600	16.46	3.66	97.98	1.80
ATZ25	2.5	1500	3600	17.06	2.86	98.48	0.86
ATZ50	7.5	1500	3600	18.30	3.03	98.59	1.06
ATZ75	5.0	1500	3600	18.04	3.01	99.87	0.78
ATZ150	15.0	1500	3600	18.67	3.31	99.89	2.49
ATZ200	20.0	1500	3600	20.08	3.20	99.96	1.48
ATZ7514	7.5	1400	3600	21.62	2.55	96.54	3.18
ATZ7513	7.5	1300	3600	21.90	3.40	96.77	3.26
ATZ7512	7.5	1200	3600	7.84	2.04	97.53	1.45

Es bien conocido que la adición de partículas cerámicas de tamaño nanométrico a una matriz cerámica mejora sus propiedades mecánicas [2]. Kim *et al.* [9, 10] encontraron que estos materiales tienen mejores propiedades tribológicas, es decir, alta resistencia al desgaste y baja fricción cuando las propiedades mecánicas se mejoran con la adición de dopantes. En este trabajo, la variación de volumen de desgaste con el contenido de circonia se

muestra en la figura 1, el valor más bajo de volumen de desgaste ($0,0046 \text{ mm}^3$) correspondió a la muestra ATZ75, y no se observó una relación evidente con la alta dureza Vickers ($18,04 \text{ GPa}$) y la baja resistencia a la fractura ($3,01 \text{ MPa.m}^{1/2}$). En conclusión las menores tasas de desgaste se encontraron en las muestras con bajas propiedades mecánicas. Como en el trabajo de Rodríguez *et al.* [11], donde no se encontró la relación entre las propiedades mecánicas y tribológicas de los nanocompuestos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$.

En la figura 2 se reporta la variación de los coeficientes de fricción para los nanocompuestos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ con el tiempo de deslizamiento para las diferentes composiciones de circonia, para la mayoría de las muestras los valores oscilaron entre 0,3 y 0,5. En el caso de la muestra ATZ75 sin embargo, el coeficiente de fricción disminuye hasta 0,1. Es bien sabido que el coeficiente de fricción y la dureza de los materiales están relacionados en proporción inversa de acuerdo con la ley de Archard [12]. A pesar de este hecho, en nuestro estudio la muestra más tenaz y dura fue la ATZ7530 (ver tabla 1); además, la muestra ATZ75 fue la de menor tenacidad, lo cual condujo a la conclusión de que las buenas propiedades tribológicas encontradas aquí están probablemente relacionadas con la microestructura de grano fino ($0,78 \mu\text{m}$ de ATZ75) en vez de con las propiedades mecánicas [13].

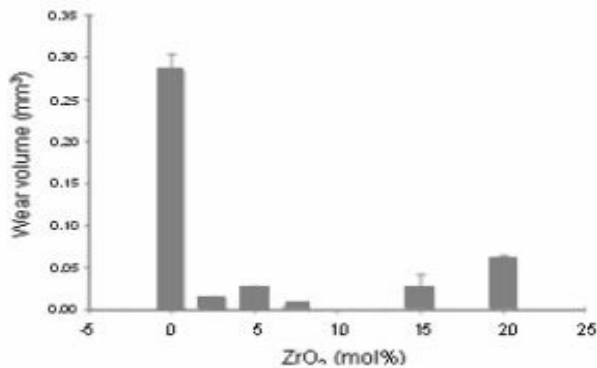


Figura 1. Volumen de desgaste del nanocompuesto de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ para diferentes contenidos de circonia.

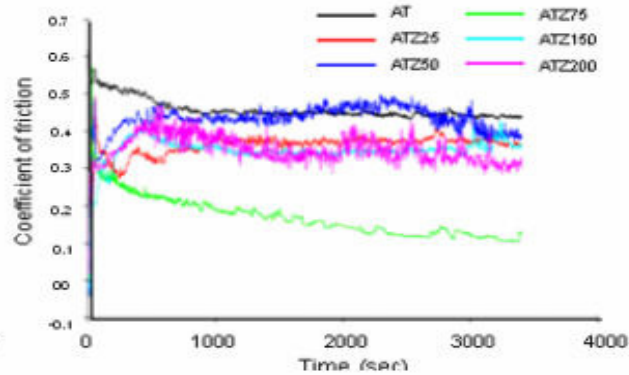


Figura 2. Variación del coeficiente de fricción con respecto al tiempo de deslizamiento para el nanocompuesto de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ para diferentes contenidos de circonia.

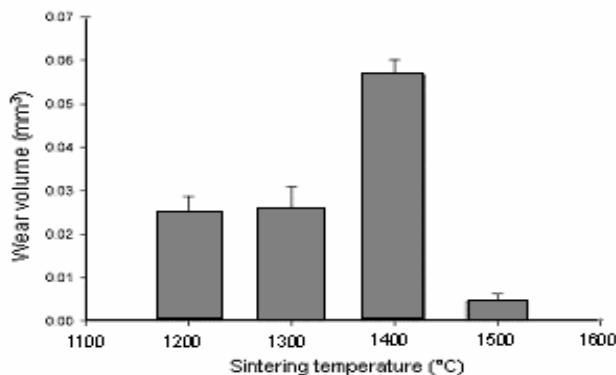


Figura 3. Volumen de desgaste del nanocompuesto ATZ75 a diferentes temperaturas de sinterización.

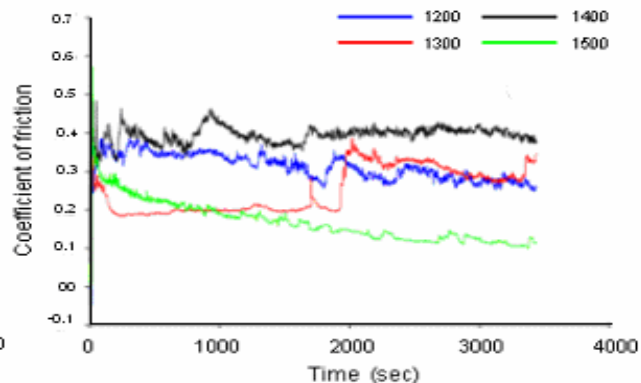


Figura 4. Variación del coeficiente de fricción con el tiempo de deslizamiento para la muestra ATZ75 a diferentes temperaturas de sinterización.

Con la inspección posterior de los datos mostrados en la figura 2, pudo observarse que todas las muestras a excepción de la ATZ75, se someten a un paso inicial durante los primeros 20 minutos llamado “primer estado del desgaste”. Después de 20 minutos, los coeficientes de fricción de las muestras AT, ATZ25, ATZ50, ATZ150 y ATZ200 tienden a valores constantes entre 0,3 y 0,5. Esto es debido al desgaste de las partículas en

contacto [14]. El coeficiente de fricción para ATZ75 disminuye durante la prueba de desgaste, lo que puede ser atribuido al fenómeno de transferencia y retrotransferencia de partículas desgastadas, donde algunas partículas se adhieren y desprenden de la superficie [15].

El menor volumen de desgaste se encontró a 1500°C (ver figura 3). Como se menciona antes, no hay relación evidente entre las propiedades mecánicas y las propiedades tribológicas de los nanocompuestos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ y los bajos niveles de desgaste se encuentran incluso a bajos valores de resistencia a la fractura.

El coeficiente de fricción más bajo se alcanzó a 1500°C para la muestra ATZ75 sinterizada a diferentes temperaturas (ver figura 4).

4. CONCLUSIONES

La muestra con 7,5% mol de ZrO_2 sinterizada a 1500 °C durante 1 hora mostró el mejor comportamiento tribológico. Las otras muestras mostraron un mejor comportamiento mecánico en lugar de tribológico. Las variables que influyen en el aumento de la resistencia al desgaste de los nanocompuestos son el contenido de circonia y el tiempo de sinterización. Debido a los bajos valores encontrados para los coeficientes de fricción, estos nanocompuestos pueden ser utilizados como material para fabricar prótesis de cadera.

5. REFERENCIAS

- [1]. Begin-Colin S, Mocelin A, Vin Stebut J, Bordi K, Mainard D, Mater J. Science. 1998; Vol. 33, p. 2837.
- [2]. Niihara K, Ceram. Soc. 1991; Vol. 99, p. 974.
- [3]. Lee S, Morillo C, Lira J. Wear. 2003; Vol. 255, p. 1040.
- [4]. Lee S, Visbal S, Lira J. Microstructural and Tribological Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiC}$ Nanocomposites for the Femoral Head of Hip Joint Replacements. The 4th International Biotribology Forum and the 24th Biotribology Symposium (Japón). 2003.
- [5]. Nawa M, Bamba N, Sekino T, Niihara K. Eur. Ceram. Soc. 1998; Vol. 18, p. 209.
- [6]. Nawa M, Nakamoto S, Sekino T, Niihara K. Ceram. Int. 1997; Vol. 24, p. 497.
- [7]. Shindo Y, Moffatt W, Bowen H. Mat. Lett. 1990; Vol. 10, p. 79.
- [8]. ASM Handbook, Glass and Ceramics. 1992; Vol. 4, p. 186.
- [9]. Kim S, Lee S, Aum H, Chung Y, Kor J. Ass. Cry. Grow. 1999; Vol. 9, p. 217.
- [10]. Kim S, Lee S, Kim Y, Riu D, Sekino T, Niihara K, Kor J. Ceram. Soc. 2001; Vol. 38, p. 1080.
- [11]. Rodriguez J, Martin A, Pastor J, Llorca J, Bartolome J, Moya J. Am. Ceram. Soc. 1999; Vol. 82, p. 2252.
- [12]. Stolarski T. Tribology in Machine Design. Inglaterra: Industrial Press Inc., 1990.
- [13]. Davidge R, Riley F. Wear. 1995; Vol. 186-187, p. 45.
- [14]. Kim S, Lee S, Park, Kor J. Ceram. 2000; Vol. 6, p. 193.
- [15]. Rabinowicz E. Friction and Wear of Materials. 1965.