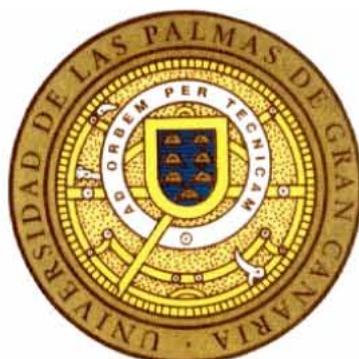


UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



TESIS DOCTORAL

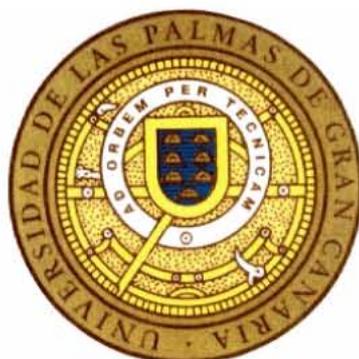
ESTUDIO DE FRONTERAS DE GRANO EN HIDROXIAPATITA
DE ORIGEN NATURAL MEDIANTE DIFRACCIÓN
DE ELECTRONES

RAFAEL ARTEAGA ORTIZ

Las Palmas de Gran Canaria

2004

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



Estudio de Fronteras de Grano en Hidroxiapatita de Origen Natural mediante Difracción de Electrones

Memoria
que para optar al grado de Doctor por la
Universidad de Las Palmas de Gran Canaria
presenta

RAFAEL ARTEAGA ORTIZ

Las Palmas de Gran Canaria

Marzo 2004

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

Departamento: FÍSICA

Programa de Doctorado: FÍSICA FUNDAMENTAL Y APLICADA

Título de la Tesis

**ESTUDIO DE FRONTERAS DE GRANO EN HIDROXIAPATITA DE ORIGEN
NATURAL MEDIANTE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES**

Tesis Doctoral presentada por D/D^a RAFAEL ARTEAGA ORTIZ

Dirigida por el Dr/a. D/D^a. JOSÉ VICTORIA DÍAZ

El/la Director/a,

El/la Doctorando/a,

Las Palmas de Gran Canaria, a 30 de marzo de 2004

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN.	1
1.1.	INTRODUCCIÓN GENERAL.	2
1.2.	EFFECTOS DE LA ESTRUCTURA MICROSCÓPICA DEL HUESO: FIBRAS DE COLÁGENO Y CRISTALES.	5
1.3.	FRONTERAS DE GRANO.	9
1.3.1.	Modelo de dislocaciones.	12
1.3.1.1	Fronteras de grano de ángulo pequeño. Modelo de Read y Shockley.	16
1.3.1.2	Interacción de dislocaciones y aglomerados de defectos puntuales.	19
1.3.2.	Modelo de coincidencias de Bollmann.	22
1.3.3.	Fronteras de grano en cristales iónicos.	30
1.4.	OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO.	35
2.	TÉCNICAS EXPERIMENTALES.	41
2.1.	MATERIALES UTILIZADOS.	42
2.2.	TRATAMIENTOS MECÁNICOS.	55
2.2.1.	Medidas del límite elástico.	55
2.3.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.	58
2.3.1.	Preparación de muestras.	60
2.3.2.	Técnicas de observación.	62
2.3.3.	Difracción de electrones.	66
2.3.4.	Análisis de las micrografías.	72
3.	FRONTERAS DE GRANO EN HIDROXIAPATITA NATURAL.	75
3.1.	ANÁLISIS DE LAS RELACIONES DE READ-SHOCKLEY Y DEL MODELO DE BOLLMANN.	76
3.2.	ANÁLISIS DE LA RED RECÍPROCA.	82
3.3.	DISTRIBUCIÓN GENERAL DE LAS FRONTERAS DE GRANO.	89
3.3.1.	Fronteras de ángulo pequeño.	96
3.3.2.	Fronteras de ángulo grande.	101

4.	<i>EFECTO DE LA TENSIÓN EN LAS FRONTERAS DE GRANO.</i>	104
4.1.	<i>ENSAYOS MECÁNICOS DE TRACCIÓN.</i>	105
4.2.	<i>REPRESENTACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN GENERAL DE LAS FRONTERAS DE GRANO.</i>	109
4.3.	<i>CORRELACIÓN ENTRE LOS HISTOGRAMAS DE HIDROXIAPATITA NATURAL TENSIONADA Y NO TENSIONADA.</i>	113
4.3.1.	<i>Fronteras de ángulo pequeño.</i>	113
4.3.2.	<i>Fronteras de ángulo grande.</i>	117
4.4.	<i>INTERPRETACIÓN CUALITATIVA DEL EFECTO DE LA TENSIÓN.</i>	121
5.	<i>EFECTO DE LAS IMPUREZAS EN LAS FRONTERAS DE GRANO.</i>	124
5.1.	<i>ASPECTOS GENERALES DE LA DIFUSIÓN EN FRONTERAS DE GRANO.</i>	125
5.2.	<i>DISTRIBUCIÓN GENERAL DE FRONTERAS DE GRANO EN HIDROXIAPATITA COMERCIAL.</i>	128
5.3.	<i>CORRELACIÓN ENTRE EL HISTOGRAMA DE LA HIDROXIAPATITA COMERCIAL Y LA NATURAL NO TENSIONADA.</i>	133
5.3.1.	<i>Fronteras de ángulo pequeño.</i>	133
5.3.2.	<i>Fronteras de ángulo grande.</i>	138
6.	<i>RESUMEN COMPARATIVO DE TODAS LAS DISTRIBUCIONES.</i>	141
6.1.	<i>RESUMEN DE LOS AJUSTES SEGÚN EL MODELO DE READ-SHOCKLEY.</i>	142
6.2.	<i>RESUMEN DE LA DISTRIBUCIÓN DE FRECUENCIAS EN INTERVALOS.</i>	145
6.3.	<i>ANÁLISIS COMPARATIVO DEL EFECTO DE LAS IMPUREZAS RESPECTO AL DE LA TENSIÓN.</i>	149
7.	<i>CONCLUSIONES.</i>	152
	<i>REFERENCIAS.</i>	160

A mis padres, mi mujer y mis hijos

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero reconocimiento a todas aquellas personas que nos han ayudado en el transcurso de este trabajo. De manera sobresaliente a:

- Mi Director de tesis Dr. D. José Victoria Díaz por orientarme, aconsejarme y enseñarme no sólo en la realización de esta memoria, sino en todo el periodo que he estado a su lado.
- A Satelec España, por el suministro del material de hidroxiapatita comercial utilizado para la realización de esta memoria, y en especial a D. Josep Salas por su esmero y rapidez en cuanto a la información técnica proporcionada de dicho material.
- D. Francisco Freire Fernández (Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de las Palmas de Gran Canaria) y D. Juan Luis González Álvarez (Servicio de Microscopía Electrónica del Instituto Universitario de Bioorgánica “Antonio González” de la Universidad de La Laguna) por facilitarme el trabajo de microscopía electrónica.
- D. Jesús Chao Hermida (Unidad de Apoyo de Ensayos Mecánicos del CENIM) por la ejecución de los ensayos mecánicos a las probetas de hueso cortical de ternera utilizadas.

- Prof. Alfonso Rodríguez Muñoz (Centro de Microscopía Electrónica “Luis Brú” de la Universidad Complutense de Madrid) por su colaboración en los análisis de Rayos X, necesarios para la culminación de este trabajo.
- Prof. Ángelo Santana del Pino (Departamento de Matemáticas de la ULPGC), por su ayuda en los ajustes numéricos.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN GENERAL.

Muchas propiedades de los sólidos son conocidas por el hombre desde la prehistoria, pero las causas de estas propiedades no han podido ser descubiertas hasta tiempo muy reciente. Es improbable, en una red cristalina, que todos los átomos se hallen en la posición teórica que se les supone en el cristal. Siempre habrá átomos que no estén exactamente en el sitio adecuado, de manera que la red contendrá imperfecciones. La presencia de éstas puede parecer un mero inconveniente, o simplemente podemos pensar que afectará poco a las propiedades del material. Sin embargo, resulta claro que muchas propiedades importantes de los sólidos, como la resistividad y la resistencia mecánica, dependen de la presencia de ciertos tipos de defectos en la red. Por ello resulta extremadamente importante estudiar las consecuencias físicas de estos defectos.

Con el avance de las técnicas de observación en microscopía electrónica, después de la Segunda Guerra Mundial, se ha comprobado en numerosos experimentos la existencia de tales imperfecciones, así como su naturaleza. Los

defectos cristalinos se han clasificado en puntuales (intersticiales, vacantes, pares de Frenkel, centros de color, etc.), lineales (principalmente dislocaciones), superficiales (fronteras de grano, faltas o defectos de apilamiento, etc.), y tridimensionales.

La facilidad con que los metales se deforman fue la observación experimental más importante que condujo al descubrimiento de las dislocaciones. Hoy es sabido que las dislocaciones y, en general, cualquier tipo de defectos influye de forma muy notable sobre las propiedades de los sólidos cristalinos. La existencia de las dislocaciones en arista en los cristales fue postulada independientemente por J. Taylor, E. Orowan y M. Polanyi (1934), como consecuencia de la discrepancia observada entre el valor experimental y el valor teórico de la tensión necesaria para producir una deformación plástica en ellos. Los cálculos teóricos dan valores 10^3 ó 10^4 veces mayores que el valor observado, aunque un factor de 10^2 es más frecuente.

Por otro lado, las fronteras de grano son defectos que aparecen en la superficie de separación de dos cristales uniendo granos de distinta orientación. Si la diferencia de orientación es pequeña ($\theta \leq 10^\circ$), se tiene una frontera de ángulo pequeño o subgrano, descrita en la teoría clásica de las dislocaciones como una red plana de dislocaciones. Si la diferencia es lo suficientemente grande ($\theta > 10^\circ$), nos encontramos ante una frontera de grano de ángulo grande. Veremos la importancia de las fronteras de grano a lo largo de nuestro estudio en los resultados experimentales. Por ello, en el apartado 1.3 les dedicaremos una atención más detallada.

En el presente trabajo nos proponemos hacer un estudio sistemático de la distribución de fronteras de grano en hidroxapatita (HA) de origen óseo, en concreto, a partir de cristales obtenidos de hueso de ternera (en lo sucesivo la llamaremos HA natural) y de hueso de bovino (en lo sucesivo la llamaremos HA comercial). Los apellidos de “natural” y “comercial” hacen referencia a que en la primera (HA natural) el contenido de impurezas es significativamente mayor que en la segunda (HA comercial). Este aspecto lo explicaremos con detalle en el capítulo 2.

Las repercusiones que puede tener el profundizar en un estudio de esta naturaleza son impredecibles. No obstante, pueden vislumbrarse algunas tales como que el conocimiento de la estructura de defectos de la HA nos pueda informar de cómo cabe esperar que ésta se comporte “in vivo”. También, esperamos que nuestro trabajo sea útil para profundizar en el conocimiento detallado de la conducta mecánica del hueso.

1.2. EFECTOS DE LA ESTRUCTURA MICROSCÓPICA DEL HUESO: FIBRAS DE COLÁGENO Y CRISTALES.

Como sabemos, dos de los principales constituyentes del hueso son las fibras de colágeno y los cristales de HA. Como consecuencia de esto, muchos investigadores consideran al hueso como un material bifásico, compuesto de dos sustancias diferentes, con propiedades mecánicas dispares que cuando se combinan dan como resultado un material mucho más fuerte que cada uno de sus componentes. En Ciencia de Materiales a este tipo de material se le llama material compuesto (“composite”). Knese (1958) consideró al hueso como un material compuesto de elementos tenso-resistentes (fibras de colágeno) y elementos compreso-resistentes (cristales de apatita). Currey (1964) también consideró al hueso como una estructura compuesta de dos fases formada por una matriz con un bajo módulo de elasticidad, en la cual están incrustados los cristales de HA, pero no estaba de acuerdo con el argumento de Knese, quien afirmaba que las fibras de colágeno son rectas o suavemente curvadas en el hueso, mientras son “onduladas” en otros tejidos. También Mack (1964) tomó muestras de hueso cortical de tibia de novillo que fueron tratadas selectivamente para quitar el componente mineral, las proteínas, y los mucopolisacáridos en distintos grupos de estudio. De sus estudios concluyó, al igual que los investigadores anteriores, que el hueso consta básicamente de dos componen-

tes principales, la HA, con un contenido mineral que presenta una resistencia y módulo de elasticidad relativamente altos, y las proteínas (principalmente colágeno) con resistencia y módulo de elasticidad relativamente bajos. De acuerdo con los estudios de Mack, el mineral constituye el 70% del peso del hueso y está presente como una estructura finamente dividida en unidades distribuidas en y alrededor de las fibras de colágeno. Las proteínas, por otro lado, constituyen el 20% del peso y se presentan en forma de fibras delgadas. Además, Mack comprobó que la resistencia de ruptura del hueso intacto era mayor que la de sus componentes, esto es, mineral y proteína, cuando eran tratados separadamente. También encontró que el componente mineral del hueso era responsable en un 30% de la resistencia a la compresión y en un 5% a la tracción, mientras las proteínas, principalmente colágeno, eran responsables en menos de un 0.1% de la compresión y en un 7% de la tracción. Como algunos autores establecen, “es sorprendente que dos constituyentes, que son tan débiles por sí mismos, se combinen para ser tan resistentes como los metales”.

La disposición de las moléculas de colágeno en fibrillas (helicoidal en sentido antihorario) es un aspecto de gran relevancia en la estructura ósea, ya que, a su vez, forman las fibras colágenas. Entre dichas fibrillas, de una longitud de 300 nm, se establecen cadenas moleculares transversales (“cross-links”), así como una disposición regular de cristales de HA con su eje mayor orientado en la dirección de las fibrillas. Los cristales de HA se sitúan correspondiendo con el periodo de la estructura fina de las fibrillas, que presenta al microscopio electrónico un aspecto de diagrama de bandas con periodicidad de 65 nm,

según Glimcher (1959), Grant y Prockop (1972), Bailey y col. (1974), Fietzek y Kuhn (1976), y Pinnell (1978).

La relación de la dirección predominante de las fibras de colágeno respecto a la carga de ruptura de doce pequeños paralelepípedos de hueso cortical cortados paralela, radial y tangencial o circunferencialmente respecto al eje longitudinal de tibias de buey fue investigado por Maj y Toajari (1937), como se muestra en la [figura 1.1](#). Los resultados de las pruebas mostraban que la carga de fractura para las muestras cortadas paralelamente al eje longitudinal del hueso era tres veces mayor que para muestras cortadas tangencialmente, y seis veces superior a las cortadas radialmente.

1. Muestra tangencial o circunferencial.
2. Muestra longitudinal.
3. Muestra radial

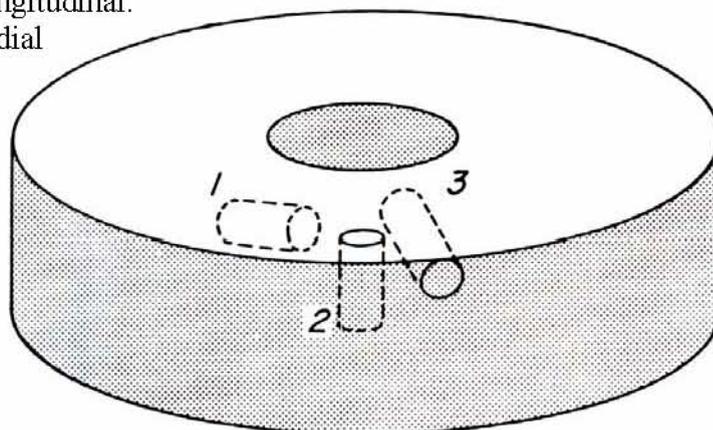


Figura 1.1. Orientación de las muestras de hueso cortical. De Bird, Becker, Healer y Messer (1968): Aersp. Med.

De su estudio, Maj y Toajari concluyeron lo siguiente: 1º) la resistencia del hueso compacto a la flexión es directamente proporcional al número de fibras de colágeno en el plano de la sección del hueso; 2º) la cohesión de la sustancia calcificada interfibrilar es, al menos, seis veces menor que la de las fibras de

colágeno; 3º) el anisotropismo mecánico del hueso es resultado de la distribución y de la dirección de las fibras de colágeno; 4º) la sustancia interfibrilar muy probablemente confiere homogeneidad y propiedades isotrópicas al hueso compacto.

Todos estos estudios ponen de manifiesto la importancia de la fase mineral ósea, es decir, de la HA como material responsable, en su mayor parte, de las propiedades mecánicas del hueso. Además, un conocimiento completo de la interacción entre la fase orgánica e inorgánica del hueso, a nivel molecular, proporcionaría una valiosa información a la Ciencia de Materiales y a la Bioingeniería para la creación de implantes de materiales y sustitutos óseos, por ejemplo, E. S. Thian y col. (2001,2002). Aunque el comportamiento óseo encontrado no es de cristales minerales individuales, sería muy interesante determinar las características de resistencia de cristales de HA individuales, pero eso es una tarea ardua, dificultosa y complicada de resolver.

1.3. FRONTERAS DE GRANO.

Atendiendo a la orientación del eje de rotación, respecto al plano de la frontera, las fronteras de grano se clasifican en: fronteras de rotación (el eje de rotación está en el plano normal a la frontera), fronteras de inclinación (el eje de rotación está en el plano de la frontera) y fronteras mixtas. Gran parte de las investigaciones realizadas en el campo de los defectos cristalinos se han dirigido al estudio de los defectos llamados intrínsecos, es decir, defectos que aparecen sin que el sólido haya sido sometido a ningún tratamiento previo. Entre los defectos intrínsecos cabe destacar las fronteras de grano de coincidencia. Éstas se originan mediante el fenómeno que Wilman H (1951) y Brú y Gharpurey (1951) llamaron deslizamiento rotacional, deslizamiento que se produce cuando dos películas monocristalinas delgadas se ponen en contacto mediante un proceso al azar. Sucede, de ordinario, que sus ejes cristalográficos sobre el plano de la frontera de grano no quedan paralelos, orientándose de forma que dichos ejes queden girados, dando así lugar a una frontera de grano de rotación, constituida generalmente por una red de dislocaciones helicoidales. Además, el ángulo de giro de una película sobre otra no es arbitrario, sino que existen algunos valores más probables.

El deslizamiento rotacional es el resultado de un acoplamiento entre los átomos de los planos cristalinos que se ponen en contacto. Las configuraciones preferentes, observadas experimentalmente cuando se superponen cristales de

la misma naturaleza, se pueden considerar como reordenaciones de los átomos de una y otra lámina, de modo que la energía cristalina disminuye. En otras palabras, una frontera cristalina, entre dos cristales cualesquiera, adopta una configuración tal que el acoplamiento de los átomos sea el mejor posible relajando su energía; las configuraciones resultantes son de energía mínima, como ha sido señalado por Gillet (1962) y Serna C. y Brú (1968) en el estudio de fronteras de ángulo grande. Esta hipótesis ha sido corroborada por Serna J. y Vasquez (1972), mediante un modelo geométrico rígido, en fronteras de ángulo pequeño observadas en haluros alcalinos.

No son pocos los investigadores que han dedicado su atención al estudio de la orientación relativa de dos películas monocristalinas de la misma naturaleza. Utilizando la microscopía electrónica y la difracción de electrones Gillet (1962) ha estudiado la molibdenita, Serna C. y Brú (1968) el grafito, De Diego y col. (1974 a, b) la moscovita, el trióxido de molibdeno y la caolinita, y R. Pareja y col. (1975) la flogopita y la zinwaldita, encontrando que los cristales adquieren unas configuraciones determinadas. Así, los ángulos de rotación observados alrededor de la dirección perpendicular al plano común de los dos cristales, al girar una película respecto a otra, son unos bien determinados. Fenómenos similares han sido observados por Chaudhari y Matthews (1970, 1971) en MgO y CdO encontrando fronteras de rotación en planos (001), y por Serna J. y Brú (1968) en NaCl y KBr, los cuales han interpretado sus observaciones como fronteras de rotación en planos (110), y han comprobado que los ángulos de rotación tienen unos valores preferentes.

La teoría de dislocaciones no alcanza a explicar estos resultados; Read y Shockley (1950) y Van der Merwe (1950) han calculado la energía de una frontera de grano mediante la teoría de las dislocaciones y han puesto de manifiesto que ésta aumenta cuando crece el ángulo de rotación θ . Según esta teoría, una frontera de grano de rotación está formada por una red de dislocaciones helicoidales, siendo la energía de la frontera la del conjunto de las mismas. Cuando aumenta el ángulo de la frontera disminuye el espaciado entre las dislocaciones; en consecuencia aumentará su número y, por tanto, la energía de la frontera crecerá de forma continua. Experimentalmente no sucede así. La teoría clásica de dislocaciones no puede explicar estos fenómenos de desorden cristalino, ya que ésta se desarrolla en medios continuos, y las fronteras de grano son desórdenes de carácter atómico.

Por otro lado, no se puede describir la estructura de frontera de ángulo grande como una red bidimensional de dislocaciones, ya que en un cristal de espaciado d la distancia entre las dislocaciones para una frontera de 30° sería alrededor de $3d$, lo cual no puede admitirse pues el radio del núcleo de una dislocación se considera $5d$, Weertman, J. y Weertman, J.R. (1992).

Vemos, pues, que es necesario alejarnos de la teoría clásica de las dislocaciones y recurrir a otros modelos teóricos capaces de explicar satisfactoriamente estas fronteras de grano.

1.3.1. **Modelo de dislocaciones.**

Llama la atención la facilidad con que los monocristales puros de muchos sólidos se deforman plásticamente. Esta aparente debilidad de los cristales se presenta de varias maneras. El cloruro de plata funde a 455 °C, pero a temperatura ambiente tiene una consistencia parecida a la del queso y se puede laminar. Los cristales de aluminio puro son elásticos (siguen la ley de Hooke) sólo hasta una deformación relativa próxima a 10^{-5} después de la cual se deforman plásticamente. Los cálculos teóricos del límite elástico de los cristales perfectos dan valores 10^3 ó 10^4 veces mayores, aunque un factor de 10^2 es más habitual, como ya hemos comentado. Hay pocas excepciones en las que los cristales puros son plásticos y no son duros. Por ejemplo, los cristales de germanio y de silicio de gran pureza no son plásticos a temperatura ambiente y abandonan la zona elástica con la fractura. Otros materiales no cristalinos, como por ejemplo el vidrio a temperatura ambiente, alcanzan la fractura sin abandonar la zona elástica, produciéndose la rotura por la concentración de tensiones en fisuras pequeñas, como ya propuso Griffith A. (1921).

Frenkel J. (1926) ideó un método sencillo para estimar la resistencia teórica a la cizalla de un cristal perfecto. Consideremos la fuerza necesaria para hacer un desplazamiento en cizalla de dos planos atómicos que deslizan uno sobre el otro. Para deformaciones elásticas pequeñas la tensión (σ) se relaciona con el desplazamiento (x) mediante:

$$\sigma = \frac{Gx}{d} \quad (1.1)$$

donde d es el espaciado interplanar y G representa el módulo de cizalla correspondiente. Por ejemplo $G=C_{44}$ para el desplazamiento en una dirección $\langle 100 \rangle$ de un plano $\{100\}$ en un cristal cúbico.

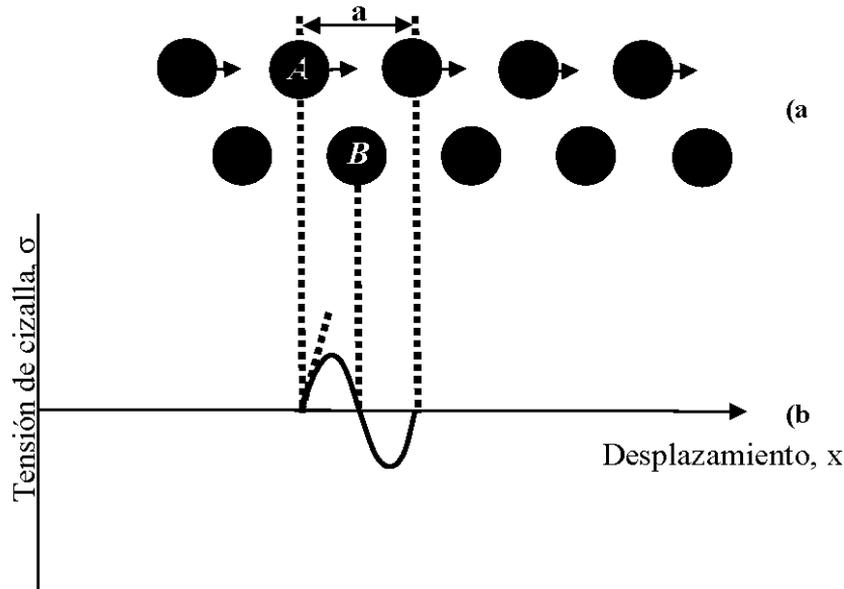


Figura 1.2. a) Desplazamiento relativo de dos planos de átomos, sección transversal, en un cristal deformado uniformemente. b) Tensión de cizalla en función del desplazamiento relativo de los planos a partir de su posición de equilibrio.

Cuando el desplazamiento es grande y llega al punto de que el átomo A está directamente sobre el átomo B del otro plano, figura 1.2 se produce una configuración de equilibrio inestable, pudiendo representar en primera aproximación la relación tensión-desplazamiento por una función sinusoidal del desplazamiento:

$$\sigma = \left(\frac{Ga}{2\pi d} \right) \text{sen} \left(\frac{2\pi x}{a} \right)$$

donde a es el espaciado interatómico en la dirección del desplazamiento. Para valores pequeños de $\frac{x}{a}$ esta relación se reduce a (1.1). La tensión crítica σ_c a

la que la red se hace inestable viene dada por el valor máximo de σ :

$$\sigma_c = \frac{Ga}{2\pi d}$$

Si $a \approx d$, entonces $\sigma_c \approx \frac{G}{2\pi} \approx \frac{G}{6}$. Sin embargo, los valores experimentales del

límite elástico y del módulo de cizalla son mucho menores que los sugeridos por la ecuación anterior. Se pueden mejorar los cálculos teóricos teniendo en cuenta tanto la forma real de las fuerzas intermoleculares como las otras configuraciones de estabilidad mecánica de la red, cuando se le somete a tensión de cizalla. Mackenzie (1949) ha demostrado que estos dos efectos pueden reducir la resistencia ideal teórica hasta $\frac{G}{30}$, que corresponde a un ángulo de deformación crítica de unos dos grados.

Los valores tan bajos de la resistencia de cizalla no pueden explicarse sin la presencia de imperfecciones que actúen como focos de debilidad mecánica en los cristales reales. Se sabe que unas imperfecciones cristalinas particulares, llamadas dislocaciones, existen en casi todos los cristales y su movimiento es responsable del deslizamiento cuando se aplican tensiones muy bajas. La idea de que el deslizamiento se propaga por el movimiento de dislocaciones fue publicada en 1934 independientemente por Taylor, Orowan y Polanyi.

En muchos cristales la deformación plástica tiene lugar por un deslizamiento en el cual una parte del cristal se desplaza como un todo con respecto a otra

parte adyacente. La superficie donde tiene lugar el deslizamiento suele ser un plano, llamado plano de deslizamiento, y la dirección del movimiento se conoce como dirección de deslizamiento. Tiene carácter anisótropo, indicando así la gran importancia de las propiedades de la red en la deformación plástica. El desplazamiento tiene lugar para índices de Miller bajos, como los planos $\{111\}$ en metales fcc, y los planos $\{110\}$, $\{112\}$ y $\{123\}$ en metales bcc. Y en la mayoría de los casos la dirección del deslizamiento está en la línea atómica más compacta, $\langle 110 \rangle$ en metales fcc y $\langle 111 \rangle$ en metales bcc.

Si queremos que se mantenga la estructura cristalina después del deslizamiento, el vector de deslizamiento o desplazamiento tiene que ser igual a un vector de traslación de la red. No obstante, en cristales fcc se observan desplazamientos parciales que modifican la secuencia $ABCABC\dots$, de los planos compactos y producen una falta de apilamiento como $ABCABABC\dots$. Como resultado obtenemos una mezcla de apilamiento de fcc y del hcp.

La deformación de un cristal por deslizamiento no es homogénea. Los desplazamientos grandes de cizalla tienen lugar en unos pocos planos de deslizamiento muy separados, mientras las partes del cristal entre esos planos quedan prácticamente sin deformar. Una propiedad del deslizamiento es la ley de Schmid sobre la tensión crítica de cizalla: la deformación tiene lugar en un plano de deslizamiento y a lo largo de una dirección dados cuando la componente correspondiente de la tensión de cizalla alcanza el valor crítico.

1.3.1.1. Fronteras de grano de ángulo pequeño. Modelo de Read y Shockley.

Burgers (1939, 1940) sugirió que las fronteras de ángulo pequeño entre pequeños cristales adyacentes, consisten en conjuntos de dislocaciones como representamos en la [figura 1.3](#):

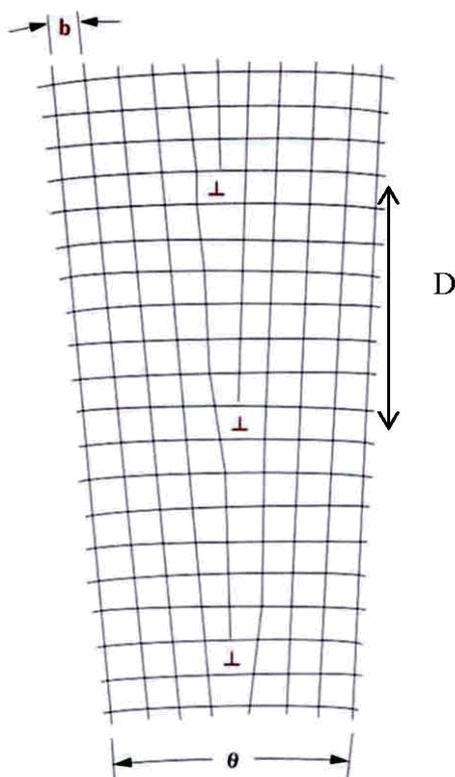


Figura 1.3. Frontera de inclinación de ángulo pequeño según Burgers, con desorientación θ y espaciado D .

La figura representa un ejemplo sencillo del modelo de Burgers para una frontera de grano en una red cúbica simple donde la frontera ocupa un plano (010) que divide al cristal en dos partes que tienen un eje común [001]. Pode-

mos describir la desorientación por una pequeña rotación θ de una parte del cristal respecto a otra, alrededor del eje común de la “frontera de inclinación pura”, representada por un conjunto de dislocaciones en arista con espaciado $D = \frac{b}{\theta}$, donde b es el vector de Burgers de las dislocaciones.

Por otro lado, Read y Shockley (1950) desarrollaron una teoría de la energía de la frontera en función del ángulo de inclinación que está muy en concordancia con gran número de medidas experimentales. En ella señalan que la distorsión elástica cerca de una frontera de grano se reduce a una lámina de espesor igual al espaciado D entre dislocaciones, estando rodeada cada dislocación por su propio campo de deformación y por los campos de deformación de las dislocaciones situadas por encima y debajo de ellas. Aunque, al ser éstas iguales en magnitud y tener signos opuestos, prácticamente se anulan de manera que la energía de deformación se debe principalmente a su propio campo. Teniendo en cuenta esto último, la energía de deformación elástica por unidad de longitud de dislocación en la frontera será, véase Kittel C. (1981):

$$E_e = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{\alpha D}{b}\right)$$

donde G es el módulo de cizalla, ν el coeficiente de Poisson y α es un número próximo a la unidad. Además, en la unidad de longitud de la frontera hay

$\frac{l}{D} = \frac{\theta}{b}$ dislocaciones, de manera que la energía de la frontera de grano, expresada por unidad de área, es

$$\gamma = \left(\frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}\right)\theta(\ln\alpha - \ln\theta) \quad (1.2)$$

Esta energía es nula cuando θ es cero y aumenta con θ , al principio de forma muy abrupta. Al crecer θ , la energía γ llega a un valor máximo γ_m y comienza a disminuir. Si llamamos θ_m al valor de θ para el cual $\gamma = \gamma_m$, podemos escribir la ecuación anterior la como

$$\frac{\gamma}{\gamma_m} = \left(\frac{\theta}{\theta_m} \right) \left(1 - \ln \frac{\theta}{\theta_m} \right) \quad (1.3)$$

Como hemos dicho anteriormente, esta ecuación concuerda, en muchos casos, con las medidas experimentales de la energía relativa de la frontera de grano en función de θ hasta $\theta < 30^\circ$, o sea, más allá del punto hasta donde se supone válido el modelo de dislocaciones, véase la [figura 1.4](#).

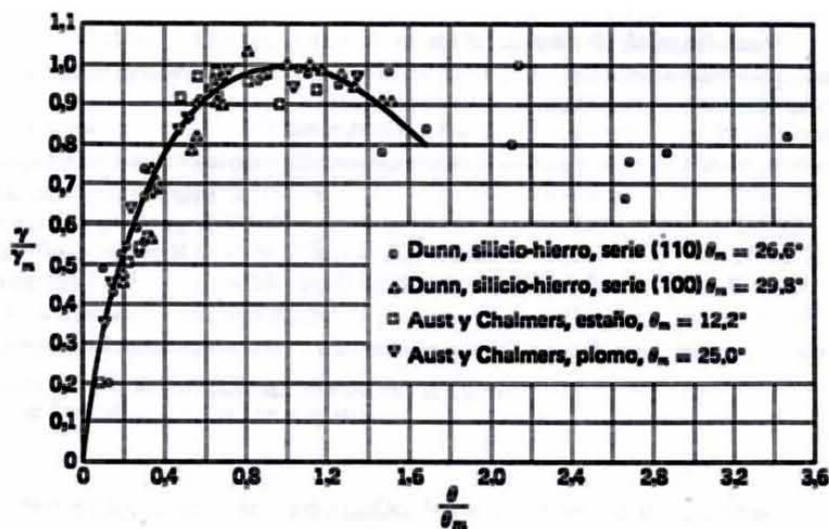


Figura 1.4. Comparación de la curva teórica con las medidas de energía relativa de la frontera de grano en función del ángulo entre granos.

La curva teórica de la [figura 1.4](#) viene dada por la ecuación (1.3). Los estudios ópticos y de rayos X realizados por Vogel y col. (1953) y Vogel Jr (1955) sobre fronteras de grano de ángulo pequeño en cristales de germanio verifican

directamente el modelo de Burgers. A lo largo de la intersección de una frontera de grano de ángulo pequeño con una superficie atacada con germanio contaron los pozos de ataque. Supusieron que cada pozo marcaba el extremo de una dislocación y calcularon el ángulo de inclinación a partir de $\theta = \frac{b}{D}$ el cual concuerda bien con el ángulo medido directamente por rayos X.

El hecho de que las fronteras de inclinación puras se muevan normales a sí mismas al aplicar una tensión conveniente confirma la interpretación de que las fronteras de ángulo pequeño son filas de dislocaciones.

1.3.1.2. Interacción de dislocaciones y aglomerados de defectos puntuales.

La distribución y la densidad de los defectos cristalinos presentes en un cristal deformado dependen fundamentalmente del grado y la clase de deformación aplicados. Si se trata de una deformación cíclica, al cabo de un número suficientemente grande de ciclos, se forma en general una estructura de defectos que consiste básicamente en celdas de dislocaciones y en una distribución de aglomerados de defectos puntuales que se presentan preferentemente en las paredes de las celdas, pero también en el interior, en las zonas casi libres de dislocaciones.

Durante la deformación, las dislocaciones se mueven en el interior de las celdas, sobrepasando las tensiones internas de largo alcance e interaccionando

con la dispersión de aglomerados de defectos que actúan como obstáculos al movimiento [Piqueras J., Grosskreutz J.C. y Frank W. (1972)].

Los aglomerados tridimensionales se originan como consecuencia de la difusión y acumulación de los defectos puntuales individuales, aunque desde el punto de vista de la fatiga es posible la formación directa de aglomerados mediante ciertos mecanismos de dislocaciones. En general, los modelos para explicar la producción de aglomerados de defectos puntuales se basan, bien en el movimiento no conservativo de *jogs*- regiones de transición en las que una dislocación cambia su plano de deslizamiento-, en dislocaciones con una fuerte componente helicoidal, bien en la aniquilación mutua de dislocaciones no helicoidales, Seitz F.(1952).

La formación de defectos puntuales a partir de dislocaciones con *jogs* ha sido estudiada por Kuhlmann-Wilsdorf (1960) y Wilsdorf (1962), que establecen la formación de *jogs* teniendo en cuenta las vibraciones de la red. Sus cálculos prueban que las líneas de dislocación en los cristales no están perfectamente definidas, sino que obedecen a un “principio de incertidumbre”, lo que origina que el plano de deslizamiento esté sometido a una cierta indeterminación. Por tanto, una dislocación en movimiento transfiere segmentos a los planos de deslizamiento vecinos, creándose de ésta manera *jogs* en las regiones de transición. A temperaturas elevadas, la incertidumbre es grande, y, como consecuencia, la formación de *jogs* es abundante.

A partir del movimiento de estos últimos nacen los aglomerados de defectos puntuales. Cuando actúa una fuerza determinada sobre uno de ellos, su com-

portamiento puede presentar tres posibilidades: I) movimiento conservativo a lo largo del vector de Burgers, \vec{b} , sin generar defectos; II) la dislocación lo arrastra hacia adelante emitiendo defectos sólo ocasionalmente; III) permanece estacionario dando lugar a un gran dipolo o a una hilera de defectos. El que suceda un caso u otro depende de la geometría del *jog* y de las fluctuaciones térmicas.

A bajas temperaturas, la indeterminación de las líneas de la dislocación y de los *jogs*, así como la posición y movimiento de estos últimos, se reduce; en consecuencia, se crea un número menor de defectos puntuales.

También existe un mecanismo característico de la fatiga para la creación de defectos puntuales. Se considera en este mecanismo el proceso de atrapamiento de dislocaciones en arista previamente analizado por Tetelman (1962) y que fue sugerido por Baggerly y Dawson (1971) como el modelo más conveniente para la creación de aglomerados en el caso de la deformación cíclica con pequeñas amplitudes.

El modelo de Tetelman supone que dos dislocaciones en arista que se mueven en planos paralelos pueden interactuar al cruzarse si la distancia entre dichos planos no es superior al alcance del campo de tensiones de dichas dislocaciones. Es decir, cuando las dislocaciones se cruzan pueden disminuir su energía reorientando parte de sus longitudes que pueden pasar a tener orientación helicoidal. Entonces, una de ellas puede variar su plano de deslizamiento e ir a reunirse con la otra, formando así un *jog* en el punto en el que se produce el deslizamiento cruzado.

1.3.2. **Modelo de coincidencias de Bollmann.**

La teoría de las dislocaciones no puede explicar las fronteras de rotación de ángulo grande que se observan experimentalmente; sin embargo, la frecuencia con que aparecen en algunos sólidos dichas fronteras, para unos ángulos bien determinados y unos ejes de rotación específicos, hace pensar que cuando dos láminas cristalinas se ponen en contacto se produce una reordenación entre los átomos de ambas láminas de forma que la energía cristalina tiende a disminuir. Es decir, podemos considerar que las fronteras de rotación son estados cristalinos de energía mínima. Una superficie límite entre dos cristales llevará a una posición tal que los cristales muestran un emparejamiento óptimo. Ahora bien, la tarea de formular la noción de emparejamiento de dos estructuras periódicas, de una manera matemáticamente correcta, es lo que trataremos en este apartado, idealizando ambos cristales como dos redes interpenetrantes, sin prestar atención al relleno de átomos.

Este modelo predice con éxito las medidas en fronteras de ángulo grande, tales como las estudiadas por Levy (1969), Ishida y cols. (1969), Chaudhari y Mader (1972), Schober y Balluffi (1970), y Mc Lean (1973). Este último, además ha medido la energía de estas fronteras de ángulo grande y sus resultados indican que las fronteras con una densidad elevada de puntos de coincidencia tienen energía bastante más baja que el resto.

RED DE PUNTOS DE COINCIDENCIA.

Para describir brevemente la teoría de Bollmann consideremos dos redes interpenetrantes (red 1 y red 2). En esta exposición supondremos que la red 1 está fija y todos los cambios posibles tales como: traslación, rotación, etc. son realizados con la red 2. En nuestro caso, realizaremos una rotación en torno al eje Z. Sea una rotación θ , de la red 2 respecto de la red 1 fija, de tal manera que uno de sus puntos coincide con un punto de la red 1. Ese punto lo denominaremos “punto de coincidencia de red”. Un átomo localizado en esta posición está en una posición no deformada, en ambas redes, y por ello, nos referiremos a este punto como “punto de mejor ajuste”. Como se trata de coincidencias de posiciones atómicas, o, lo que es igual, posiciones de equilibrio, podemos afirmar como consecuencia inmediata que una frontera con una densidad elevada de puntos de coincidencia será más estable, y por tanto su ocurrencia más frecuente, que otra cuya densidad sea menor. Sin embargo, debido a la periodicidad de ambas redes, puede existir un número infinito de puntos como los anteriormente citados. Esta infinidad de puntos forma, en sí misma, lo que llamaremos una “red de puntos de coincidencias” o súper-red.

Tomando como ejemplo dos redes iguales, redes hexagonales bidimensionales, examinemos las orientaciones (de la red 2 si la red 1 es fijada) para la cual existen redes de puntos de coincidencia e investiguemos la estructura de estas redes de coincidencias. Para ello, fijemos el sistema de coordenadas de modo que las coordenadas de los puntos de red (véase [figura 1.5](#)) sean enteras.

Inicialmente ambas redes están situadas en la misma orientación y llevadas a total coincidencia. Tomemos como origen el centro de un hexágono, y rote-mos la red 2 un ángulo θ en sentido positivo alrededor del origen de coorde-nadas en el plano (001). De esta manera, el patrón formado de puntos de red, de ambas redes, varía con θ . Debido a la simetría hexagonal es evidente que después de una rotación de 60° ambas redes coinciden. Sin embargo, sólo con rotaciones de 30° , ya obtenemos todos los posibles patrones si consideramos que son idénticos aquellos que se superponen por rotación, es decir, los patro-nes para θ y $(60^\circ-\theta)$ son iguales.

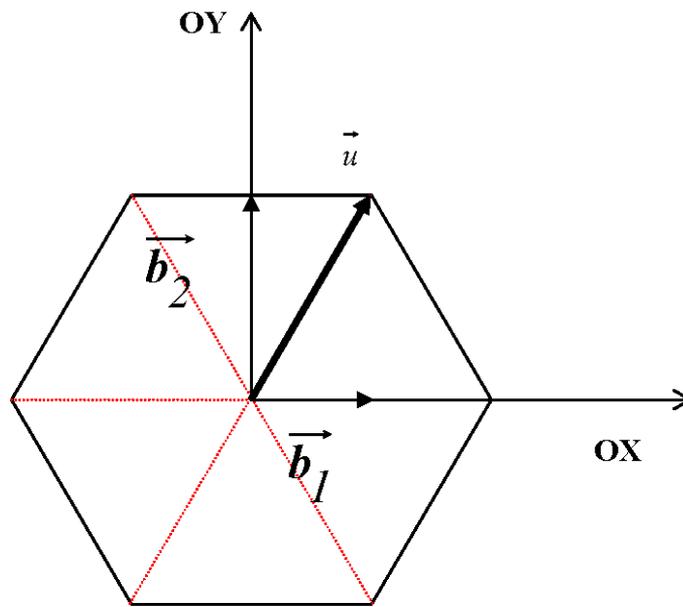


Figura 1.5. Coordenadas de vectores de red

Con el único objeto de simplificar el estudio de estas coincidencias, elegi-mos en el diagrama de difracción de una lámina unos ejes coordenados rectan-gulares XY (véase figura 1.5) y definimos los vectores \vec{b}_1 y \vec{b}_2 de tal modo que:

$$|\vec{b}_1| = \frac{a}{2} \quad \text{y} \quad |\vec{b}_2| = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$

en donde a es el módulo de los vectores recíprocos que define el diagrama del cristal único. Tengamos en cuenta que cualquier máximo del diagrama puede definirse como una combinación lineal de \vec{b}_1 y \vec{b}_2 , que podemos considerar en este caso como dos traslaciones elementales. Además, los vectores $2\vec{b}_1$ y $2\vec{b}_2$ definen entonces una red rectangular centrada.

ESTUDIO DE LA COINCIDENCIA DE DOS MÁXIMOS DE UNA Y OTRA LÁMINA CRISTALINA.

Para definir cualquier máximo de cada uno de los dos diagramas superpuestos, tomaremos dos sistemas de ejes rectangulares XOY y $X'O'Y'$. Un máximo perteneciente a XOY está definido por las traslaciones elementales \vec{b}_1 y \vec{b}_2 tales que

$$|\vec{b}_1| = \frac{a}{2} \quad \text{y} \quad |\vec{b}_2| = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$

Análogamente, un máximo que pertenezca a $X'O'Y'$ queda definido por las traslaciones elementales \vec{b}'_1 y \vec{b}'_2 tales que

$$|\vec{b}'_1| = \frac{a}{2} \quad \text{y} \quad |\vec{b}'_2| = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$

Consideremos, entonces, el diagrama de difracción de dos láminas monocristalinas que han sufrido un agrupamiento rotacional. Determinados máximos de uno de los diagramas coinciden ahora con determinados máximos del

otro. Por ejemplo, en la [figura 1.6](#) vemos que M viene a coincidir con M' como consecuencia del giro θ definido por:

$$M\hat{O}M' = \theta = X\hat{O}X' = Y\hat{O}Y'$$

$$M\hat{O}Y = \frac{\theta}{2} = Y\hat{O}M'$$

luego M' se encuentra sobre la bisectriz del ángulo $Y\hat{O}Y'$. De la misma manera N gira hasta N' y N' se encuentra sobre la bisectriz de $X\hat{O}X'$.

Con respecto a XOY , la coincidencia M' tiene las coordenadas $-u_1$ y v_1 , pero con respecto a $X'OY'$ éstas son u_1 y v_1 . Diremos, por tanto, que hay una coincidencia en (u_1, v_1) . De una manera general, convenimos en designar la coincidencia por (u, v) cuando coincida el máximo (u, v) del primer diagrama con el $(-u, v)$ del segundo.

Si llamamos \vec{H}_1 y \vec{H}_2 a los vectores recíprocos que definen las coincidencias M' y N' , tendremos:

$$|\vec{H}_1| = |u_1 \vec{b}_1 + v_1 \vec{b}_2| = \frac{a}{2} (u_1^2 + 3v_1^2)^{1/2}$$

$$|\vec{H}_2| = |u_2 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2| = \frac{a}{2} (u_2^2 + 3v_2^2)^{1/2}$$

Ahora bien,

$$\operatorname{tg}\left(\frac{\theta}{2}\right)_{XOY} = \operatorname{tg}\left(\frac{\theta}{2}\right)_{X'OY'}$$

de donde:

$$-u_1 u_2 = 3v_1 v_2$$

y tomando $v_2 = -u_1$, resulta:

$$\frac{|\vec{H}_1|}{|\vec{H}_2|} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

que nos dice que los vectores \vec{H}_1 y \vec{H}_2 son ortogonales y tales que $|\vec{H}_1|\sqrt{3} = |\vec{H}_2|$. Definen una red rectangular centrada (o hexagonal) geométricamente semejante a la de la figura 1.5. Esta “súper-red” hexagonal está definida por dos vectores recíprocos de módulo

$$ma = \left[\frac{(u_1^2 + 3v_1^2)}{4} \right]^{1/2} a$$

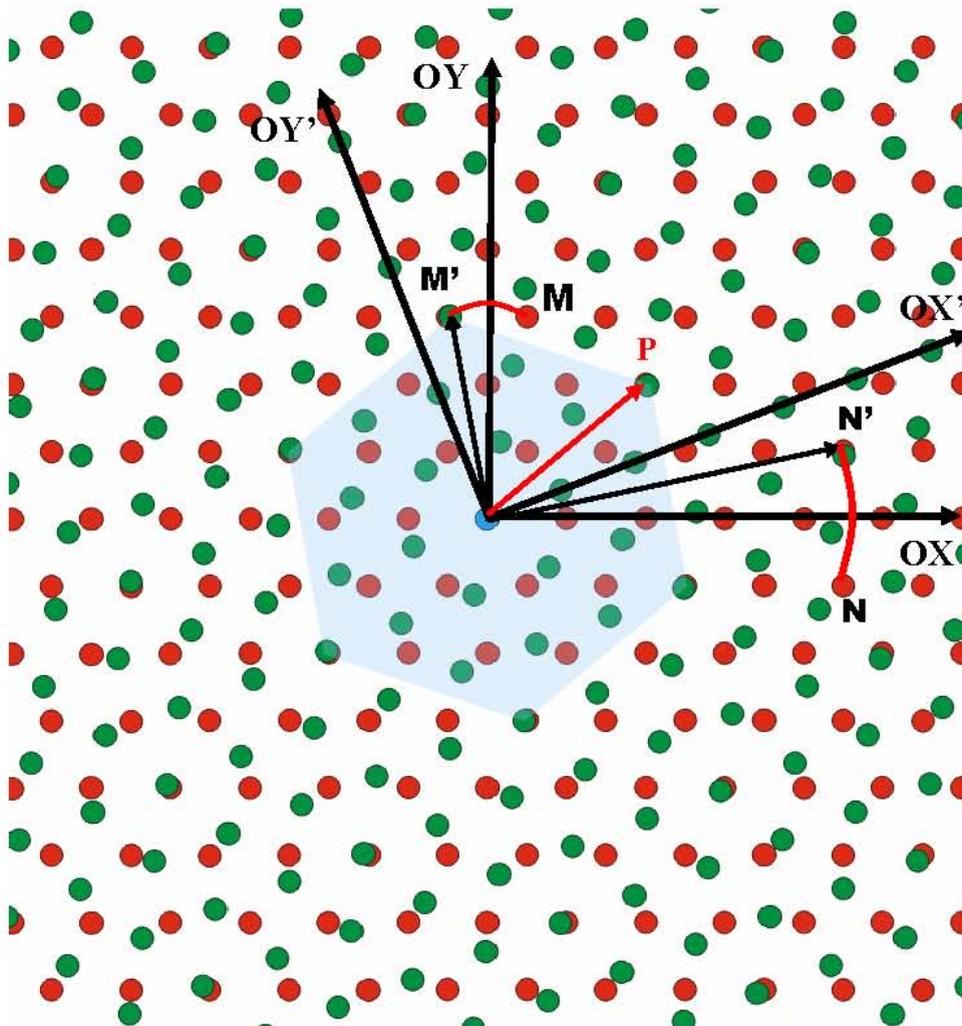


Figura 1.6. Coincidencias de máximos de difracción en un agrupamiento rotacional de dos láminas monocristalinas para $\theta = 21^\circ$. Modelo de Bollmann donde se aprecia la súper-red.

La red formada por coincidencias (o súper-red) es, como ya hemos dicho, geoméricamente semejante a la del diagrama de cristal único, siendo la razón de semejanza m . En la [figura 1.6](#), y de forma gráfica, vemos la formación de una súper-red para una rotación de $\theta = 21^\circ$ donde se ve claramente la simetría hexagonal de la súper-red.

Con todo lo anterior, se deduce inmediatamente que las fórmulas de coincidencia vienen dadas por las relaciones:

$$\begin{aligned} x &= (\cos \theta)x' - \sqrt{3}(\sin \theta)y' \\ y &= [(\sin \theta)x' + (\sqrt{3} \cos \theta)y'] / \sqrt{3} \end{aligned} \quad (1.4)$$

donde, además, se debe cumplir que:

$$\vec{r} \equiv \vec{r}' \rightarrow x^2 + y^2 = x'^2 + y'^2 \quad (1.5)$$

Las ecuaciones (1.4) y (1.5) forman un sistema de ecuaciones cuyas soluciones nos van a dar los ángulos θ para los que existe un mayor número de puntos de coincidencias y cuyos resultados representan el histograma teórico de frecuencias frente al ángulo de rotación θ , obtenido mediante el modelo de coincidencias de Bollmann, cuyos resultados mostramos en la [figura 1.7](#).

Dicho histograma teórico será utilizado para comparar con los resultados experimentales de la HA natural y de la comercial.

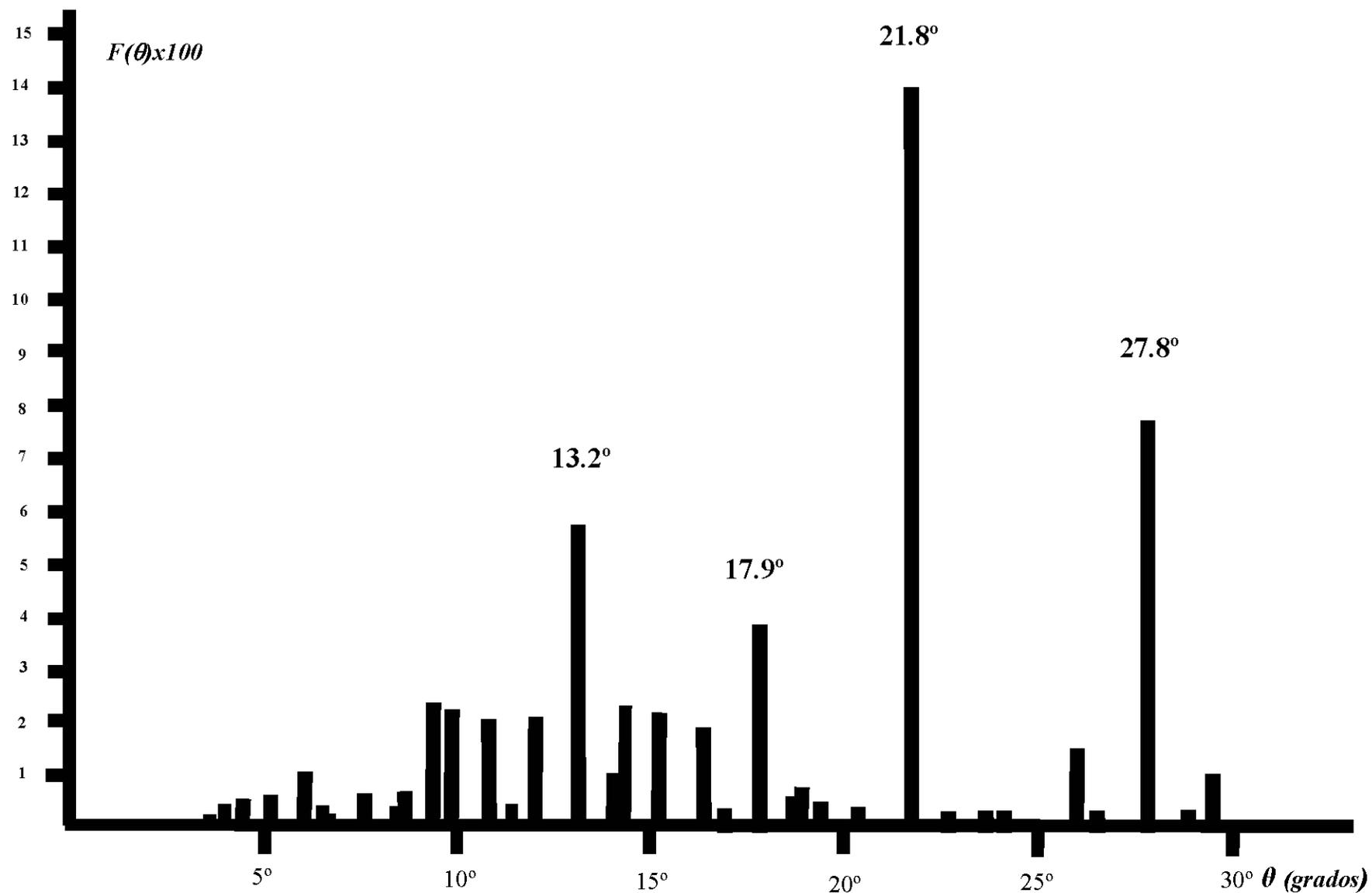


Figura 1.7. Histograma teórico del modelo de coincidencias para una red hexagonal, mostrando la frecuencia relativa de fronteras de rotación (001), en función del ángulo de rotación. Como fácilmente se comprueba, los ángulos de frontera más probables son los de 13.2° , 17.9° , 21.8° y 27.8° , presentándose una frecuencia muy inferior para ángulos pequeños ($\theta \leq 10^\circ$), N. De Diego (1973).

1.3.3. **Fronteras de grano en cristales iónicos.**

Dos consideraciones de suma importancia en estas fronteras son: 1) en general, las fronteras de grano en materiales iónicos están fuertemente afectadas por la presencia de impurezas, ya que éstas son extremadamente difíciles de desplazar; 2) la mayor parte de los conceptos desarrollados para las fronteras de grano en metales son aplicables también a los cristales iónicos.

Respecto a la segunda consideración, no obstante, conviene tener en cuenta tres diferencias fundamentales: a) las interacciones electrostáticas repulsivas entre iones del mismo signo son muy fuertes, y la frontera experimentará reconstrucciones y relajaciones para evitar que iones del mismo signo permanezcan muy próximos; b) la presencia de dos o más especies iónicas introduce la posibilidad de la variedad más numerosa de posibles estructuras para una frontera concreta; c) el núcleo de la frontera puede adquirir una carga neta, la cual ha de ser compensada mediante separación adicional en las capas de los cristales en contacto. La carga neta puede surgir de los desequilibrios en las energías de formación de defectos intrínsecos, Duffy y Tasker (1984).

En la [figura 1.8](#) mostramos una simulación por ordenador de fronteras de inclinación [001] en NiO en la que se encontró que tenían estructuras muy abiertas. Esta simulación se obtuvo minimizando la energía interna del bicristal a 0 K. La interacción electrostática favorece que los iones del grano superior se mantengan encima de los iones de carga opuesta en el grano

inferior. La estructura resultante tiene grandes canales abiertos a lo largo del eje de inclinación.

La [figura 1.9](#) muestra una micrografía electrónica de alta resolución (HREM) de la misma frontera en NiO, donde los iones aparecen en negro. Juzgando por la ausencia de contraste por deformación en el escalón, se puede afirmar que no existe ninguna dislocación asociada con la frontera.

Los iones bordeando las fronteras de los canales abiertos están localizados en pozos de potencial dobles de la forma mostrada en la [figura 1.11](#), donde ΔE es la diferencia de energía entre los mínimos de potencial. Los mínimos de potencial están localizados en las columnas atómicas y en los canales. A bajas temperaturas los iones están atrapados en el pozo de potencial de las columnas, y tenemos la estructura mostrada en la [figura 1.8](#). Según la temperatura vaya aumentando, la probabilidad de que el ión salte la barrera hacia el pozo de potencial del canal aumenta. Durante un largo recocido a alta temperatura los lugares ocupados en los canales y las columnas atómicas colindantes se equilibrarán, y habrá una cantidad considerable de desorden a lo largo de las columnas. Cuando la muestra es templada a temperatura ambiente esta estructura desordenada se congela.

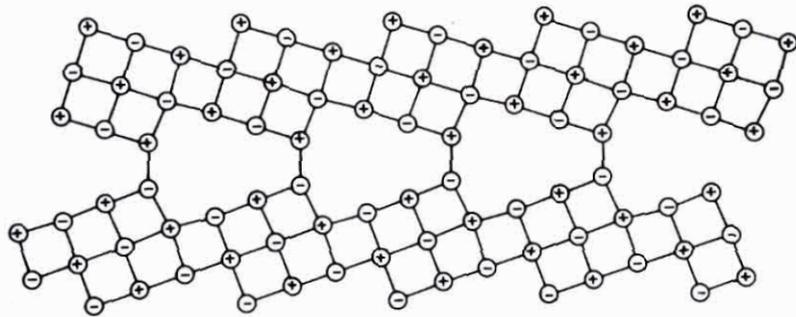


Figura 1.8. Estructura relajada a 0 K de la frontera de inclinación simétrica (310) en NiO a lo largo del eje de rotación [001], Duffy y Tasker (1983). Obsérvese los grandes canales abiertos a lo largo del eje de rotación.

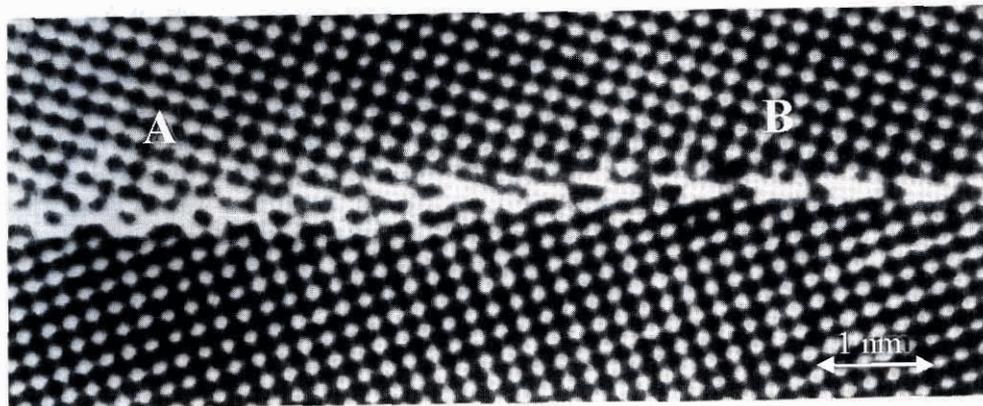


Figura 1.9. Imagen HREM de la frontera de inclinación simétrica en NiO visto en la proyección a lo largo del eje de rotación [001], Merkle y Smith (1987). Se observan en la micrografía dos estructuras diferentes, A y B, cuyo esquema se muestra en la figura 1.10, separadas por un salto en mitad de la micrografía. Las columnas atómicas están oscuras.

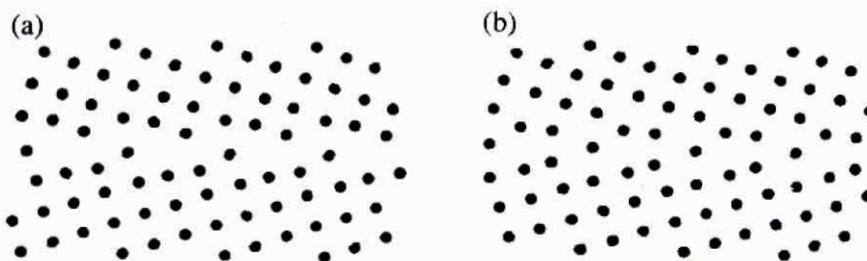
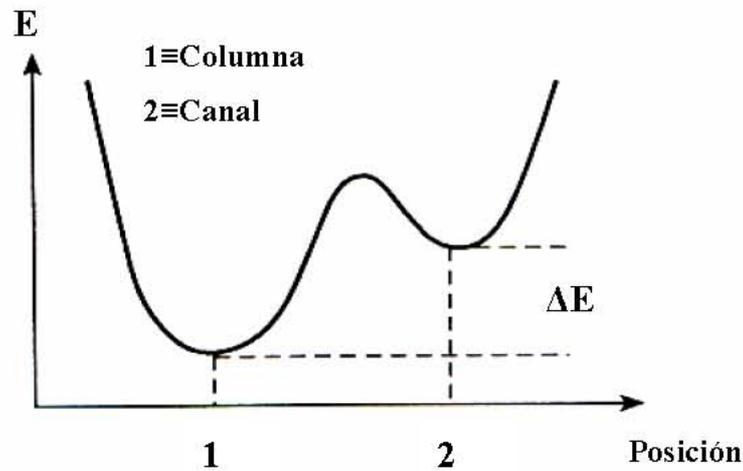


Figura 1.10. Modelo estructural de la frontera de inclinación simétrica (310) en NiO deducida de la imagen HREM de la figura 1.9, Merkle y Smith (1987). (a) corresponde a la estructura A y (b) a la estructura B. Las columnas atómicas se representan por círculos sólidos ya que no se conoce qué columnas son cationes y cuáles aniones, o si las columnas son mezclas de ambos.

La mecánica estadística de un sistema de dos niveles tal como se muestra en la **figura 1.11** se deduce fácilmente, Sutton y Balluffi (1996). Estimamos la contribución a la energía libre de la frontera de cada sistema de dos niveles como sigue. La función de partición para el sistema es

$$Z = \exp(-E_1/kT) + \exp(-E_2/kT)$$

donde E_1 y E_2 son las energías de mínimo potencial, y $\Delta E = E_2 - E_1$.



*Figura 1.11. Diagrama esquemático de la energía potencial, E , de un ión como función de su posición en la frontera de inclinación simétrica (310) en NiO. Cuando ocupa una de las columnas atómicas en la **figura 1.8** su energía potencial se minimiza. Sin embargo, si el ión migra hacia uno de los grandes canales abiertos de dicha figura, puede ocupar otro mínimo de energía potencial, pero ΔE aumenta la energía. A altas temperaturas los iones pueden saltar entre ambos mínimos de potencial.*

La energía libre del sistema de dos niveles, relativa a E_1 , es entonces

$$F = -kT \ln[1 + \exp(-\Delta E/kT)]$$

Por otro lado, tomando la función de partición relativa a E_1 ,

$$Z' = 1 + \exp(-\Delta E/kT)$$

nos queda que la energía interna media respecto al nivel 1 es:

$$U = kT^2 \frac{d}{dT} (\ln Z') = \frac{\Delta E}{1 + \exp(\Delta E/kT)}$$

de lo cual vemos que la probabilidad de que el pozo de potencial superior sea ocupado es el factor de Fermi-Dirac $\frac{1}{1 + \exp(\Delta E/kT)}$. Utilizando resultados experimentales para NiO, Sutton y Balluffi (1996), y el hecho experimental de que las columnas colindantes con los canales contienen alrededor del 25% de vacantes, se obtiene una contribución significativa ($F = -0.044\text{eV}$, $\Delta E \approx 0.17\text{eV}$), ya que habrá más de un sistema de dos niveles en cada unidad estructural de la frontera de grano.

De las observaciones con HREM y simulaciones por ordenador en fronteras de inclinación y fronteras de rotación, se deduce que para el caso del NiO parece haber una alta densidad de vacantes (aniones y cationes), a todas las temperaturas, dentro del núcleo de la frontera. A bajas temperaturas las vacantes forman redes ordenadas. Pero a altas temperaturas las vacantes migran hacia pozos definidos en el núcleo para evitar la situación desfavorable energéticamente de tener vecinos próximos de igual carga. Estas vacantes no son defectos sino una parte intrínseca del estado fundamental de la estructura de la frontera. Puesto que las vacantes existen para asegurar que los vecinos más cercanos no son de igual carga, las interacciones de Coulomb a través de la frontera son enteramente atractivas. Por lo tanto, la energía de exfoliación ideal se determina entonces por el equilibrio entre interacciones repulsivas núcleo-núcleo y las interacciones coulombianas atractivas.

En conclusión, todo lo anterior nos sugiere que, a pesar de la complicación aparente de las interacciones coulombianas, las energías de las fronteras de grano en los cristales iónicos siguen la misma tendencia que las de las fronteras de grano en metales.

1.4. OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO.

Gran parte de las investigaciones realizadas en las tres últimas décadas en el campo de los defectos cristalinos se han dirigido al estudio de los defectos llamados “intrínsecos”, esto es, defectos que aparecen sin que el sólido haya sido sometido a ningún tratamiento previo. Entre los defectos intrínsecos estudiados cabe destacar las fronteras de grano. Como hemos visto, las fronteras de grano de ángulo pequeño se han interpretado como conjuntos de dislocaciones, y también sabemos que las dislocaciones son determinantes en el control del crecimiento cristalino y en los mecanismos de deformación.

En el caso que nos ocupa, la HA natural de origen óseo, es de esperar que las fronteras de grano sean fundamentales en los procesos de crecimiento y remodelación del hueso cortical. La HA natural tiene una compleja estructura pseudo hexagonal monoclinica, Young R. A. (1975) y Elliot J. C. et al (1973), lo que indica las dificultades que se han de presentar en la interpretación de los diagramas de difracción de electrones.

Para el presente estudio, hemos obtenido probetas de hueso cortical utilizando fémur de ternera de dos años. Las probetas se han sometido a un pro-

longado proceso de secado. A partir de las probetas se preparan suspensiones en agua destilada de pequeñas porciones de hueso cortical, que han sido previamente pulverizadas mediante una sierra de diamante, las cuales son sometidas a exfoliación mediante ultrasonidos. Muchos de los pequeños cristales quedan entonces en contacto mediante sedimentación al azar. A través de gotas obtenidas de estas suspensiones, se procede a la preparación de las muestras. Esto nos permite disponer de pequeños cristales de HA susceptibles de ser examinados mediante microscopía electrónica.

Con el objetivo de determinar el efecto de una tensión unidireccional aplicada al hueso hasta la fractura, o lo que sería equivalente, el efecto de la deformación plástica introducida por dicha tensión, hemos sometido probetas de hueso cortical de ternera a ensayos de tracción hasta la fractura. A partir de una de estas probetas se preparan muestras para ser observadas en el microscopio electrónico utilizando la misma técnica de exfoliación mediante ultrasonidos.

Se han realizado numerosas determinaciones de ángulos de frontera utilizando la difracción de electrones. Los resultados se disponen en forma de histograma en los capítulos 3 y 4, representando en abscisas los ángulos de rotación y en ordenadas las frecuencias relativas $Fi(\theta) = Ni/N$, siendo N_i el número de observaciones para un ángulo de rotación θ determinado y N el número total de ángulos medidos. Así, en el capítulo 3 estudiaremos la HA natural no tensionada, que en lo sucesivo llamaremos HA natural (nt), en tanto que el

capítulo 4 se dedica al efecto de la deformación, es decir, estudiaremos la HA natural tensionada, que en lo sucesivo llamaremos HA natural (t).

Queremos comprobar si la distribución de probabilidad de fronteras de grano en HA natural se ajusta al modelo clásico de dislocaciones y, aunque muestre la existencia de orientaciones preferentes, si éstas verifican las previsiones del modelo de coincidencias de Bollmann, como sucede a N. De Diego y col. (1974 a, b) y R. Pareja y col. (1975). Pensamos, en un primer momento, que si hubiera discrepancias podría ser debido al elevado contenido de impurezas que acompañan a la HA natural, ya que las muestras se han obtenido a partir de hueso cortical de fémur de ternera. Por ello, las muestras fueron sometidas a un análisis de rayos X con el fin de obtener la cantidad y la naturaleza de estas impurezas. En el caso de la HA comercial se ha realizado el mismo análisis de rayos X.

Con el objetivo de determinar el efecto de las impurezas, hemos procedido a un estudio sistemático de muestras de HA comercial. Las muestras se han obtenido a partir del compuesto ETIK BONE, facilitado por los laboratorios del Grupo Satelec Pierre Rolland. Las técnicas de preparación y observación de las muestras han sido las mismas utilizadas para la HA natural, es decir, exfoliación mediante ultrasonidos para obtener pequeños cristales y medidas de ángulos de rotación de los ejes cristalográficos mediante la difracción de electrones. Para ello realizamos, aproximadamente, el mismo número de determinaciones de ángulos de frontera que se disponen en el histograma correspondiente del capítulo 5. En ambos histogramas, se representa en abscisas los

ángulos de rotación y en ordenadas las frecuencias relativas de cada configuración. De esta manera nos planteamos varias cuestiones:

1. Obtener los histogramas completos de la distribución de frecuencias de 0° a 30° para la HA natural (nt), para la HA natural (t) y para la HA comercial.
2. Analizar el efecto de la deformación en la probabilidad de las fronteras de ángulo pequeño ($\theta \leq 10^\circ$), comparando el histograma de la HA natural (t) y el de la HA natural (nt). La posible interacción entre dislocaciones y defectos puntuales puede tener gran influencia en este intervalo.
3. Analizar el efecto de las impurezas en la probabilidad de las configuraciones, en los intervalos de 0° a 5° y de 5° a 10° , por comparación de los histogramas de HA comercial y de HA natural (nt). Como es bien sabido, las fronteras de grano de ángulo pequeño presentan una resistencia relativamente baja para la difusión de impurezas. En el modelo de dislocaciones, puesto que $D=b/\theta$, dicha resistencia irá disminuyendo según crece θ .
4. Comprobar si los máximos de los histogramas entre 10° y 20° coinciden con las previsiones teóricas, indicando la existencia de configuraciones preferentes que puedan ser identificadas como fronteras de coincidencias. El modelo de Bollmann, para una red hexagonal, predice la aparición de siete máximos de probabilidad en éste intervalo, como fácilmente se aprecia en la [figura 1.7](#).
5. Analizar el efecto de las impurezas en la probabilidad de las fronteras de grano en el intervalo entre 10° y 20° , por comparación del histograma de la

HA natural (nt) frente al de HA comercial. Así mismo, analizar el efecto de la deformación en este intervalo, comparando los resultados de la HA natural (t) frente a los de HA natural (nt).

6. Obtener la distribución de ángulos por encima de 20° para conocer si muestra fronteras preferentes; y si éstas aparecen, cuál es la frecuencia. Una vez obtenido el histograma en esta zona, comprobar el efecto de las impurezas, y el efecto de la deformación si lo hubiese.
7. También queremos investigar la naturaleza de las deformaciones estructurales que se introducen en cristales de HA natural, cuando se someten probetas de hueso cortical a procesos de fatiga mecánica, contribuyendo a esclarecer los mecanismos de ruptura y desplazamiento de las cadenas moleculares laterales, de los enlaces entre cristales de HA y fibras colágenas, causantes de la acumulación de deformación plástica.

En resumen, desde el punto de vista experimental nos proponemos:

- I. Determinar mediante la técnica de difracción de electrones la distribución completa de fronteras de grano en HA, ya que éstas son fundamentales en los procesos de crecimiento y remodelación del hueso. Se estudia también el efecto de la deformación y de las impurezas en la distribución de fronteras de grano.
- II. Determinar mediante observación directa en el microscopio electrónico las densidades y tamaños de defectos puntuales, ya que estos datos son necesarios para el estudio de los mecanismos microscópicos de deformación. No

obstante, aunque no pudiésemos observar estos defectos, por dificultades técnicas que se comentarán en el capítulo 2, esperamos que nuestros resultados anteriores sugieran la necesidad de determinarlas mediante HREM.

Las desviaciones que, en mayor o menor medida, puedan presentar los histogramas experimentales respecto a los modelos teóricos clásicos, nos indicarán la necesidad de construir modelos que tengan en cuenta los detalles atómicos de la frontera.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1. MATERIALES UTILIZADOS.

El material objeto de nuestro estudio lo constituye la HA en dos formatos, a saber: en primer lugar, la HA natural extraída de hueso cortical de ternera de 2 años; en segundo lugar, HA comercial a partir del compuesto ETIK BONE, facilitado por los laboratorios del Grupo Satelec Pierre Rolland, en gránulos, que se utiliza como material sintetizado de sustitución ósea. A continuación, expondremos una breve descripción de algunas propiedades tanto de la HA natural como de la comercial. También, consideramos adecuado un resumen de los aspectos cristalográficos de la HA que serán necesarios más adelante.

CRISTALES DE HIDROXIAPATITA.

La parte mineral del hueso se presenta en dos fases: una amorfa, otra cristalina. La cantidad de fase amorfa es la que predomina en el hueso joven, y su significado fisiológico no es bien conocido. Los cristales de la segunda fase, cuando se examinan in vitro, son compuestos de HA de composición química

$[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, si bien otros elementos pueden ser absorbidos en la superficie o fijarse en la red cristalina (cloro, flúor, sodio, magnesio, aluminio, silicio, cobre, zinc, plomo y radio principalmente) como se pone de manifiesto en análisis de rayos X.

La mayor parte del conocimiento respecto a la estructura del mineral óseo se ha obtenido mediante la difracción de rayos X. En la [figura 2.1](#) se resumen las principales características de la red cristalina y de la celda unidad de dichos cristales.

El tamaño tan pequeño de los cristales individuales de la HA natural ha dificultado, en el pasado, su observación directa mediante la microscopía electrónica. Entre los numerosos trabajos realizados en esta línea, merecen citarse los de Robinson (1960), Kay y col. (1964), Young y col. (1969), Sudarsanan y Young (1969), Elliot (1971) Elliot y col. (1973), y Young (1975).

En la [figura 2.2](#) podemos ver la estructura de la HA a nivel atómico, donde se aprecia la complejidad de dicho compuesto. Para la HA del hueso los parámetros de la celda elemental son $a = b = 9.422 \text{ \AA}$ y $c = 6.883 \text{ \AA}$. Es de destacar que los iones hidroxil se presentan en columnas, rodeadas por dos formaciones triangulares de átomos de calcio2 separados una distancia $\frac{c}{2}$ y rotadas 180° una respecto a la otra. A continuación, a una distancia ligeramente mayor dos formaciones triangulares de grupos PO_4 y, finalmente, en una ordenación casi hexagonal de átomos de calcio1, a una distancia todavía más alejada, y también en columnas paralelas al eje c de la celda unidad.

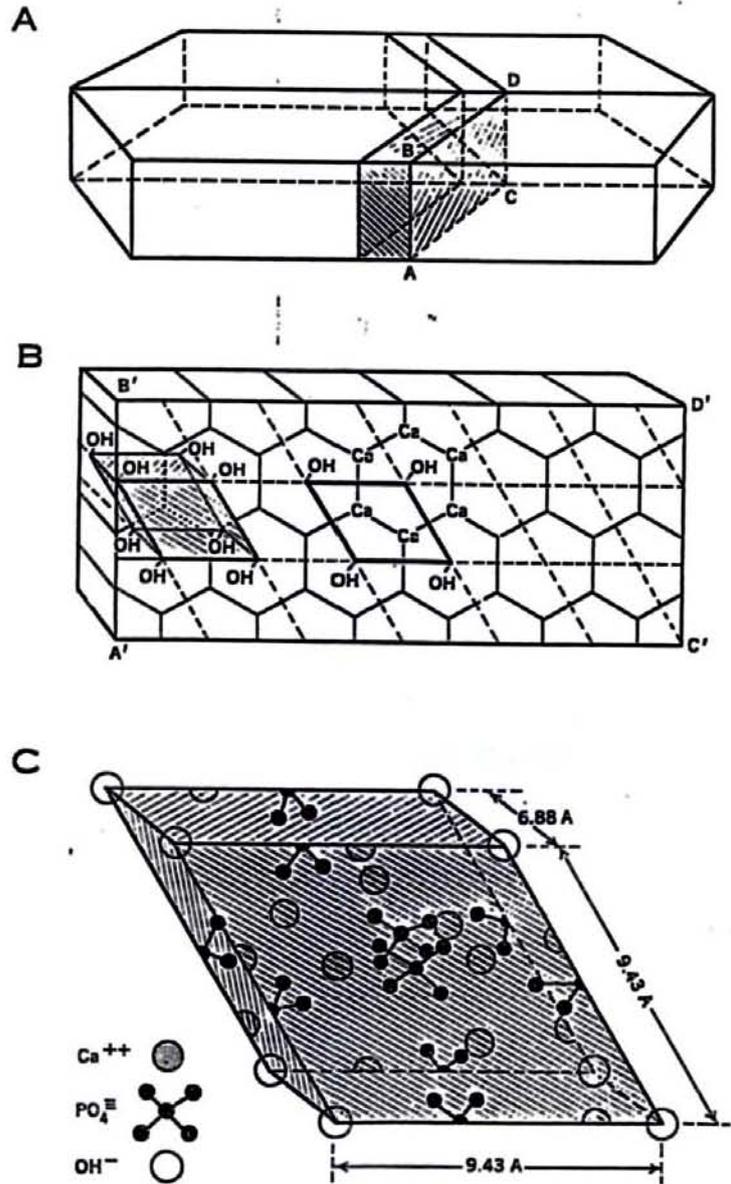


Figura 2.1. a) Representación esquemática de un cristal hexagonal de hidroxapatita de hueso de aproximadamente 50 nm de longitud, 25 nm de anchura y 10 nm de espesor. b) Representación esquemática de una sección del cristal señalado en A (A'B'C'D'). El cristal se puede considerar como una serie de prismas hexagonales adyacentes, con lados comunes, y un ión calcio en la intersección de cada hexágono. c) Representación esquemática de una celda unidad. Su peso molecular corresponde a la fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Se estima que un cristal del tamaño ilustrado en a) contiene alrededor de 23.400 celdas unidad.

Una característica importante de la estructura de la apatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, es la presencia de los iones X en columnas o cadenas lineales, coincidentes con los grupos OH, **figura 2.2**, donde se aprecian los canales moleculares en torno a estos iones.. Aquí los iones X, pueden ser F, Cl, OH, o alguna combinación de ellos. Por ejemplo, los cristales de “Holly springs hidroxiapatita” utilizados en estudios de rayos X, Kay y col. (1964) y Sudarshan y Young (1969), contienen hasta un 3% de flúor, de forma que $\text{X} \approx \text{F}_{0.08}(\text{OH})_{0.92}$ en este caso.

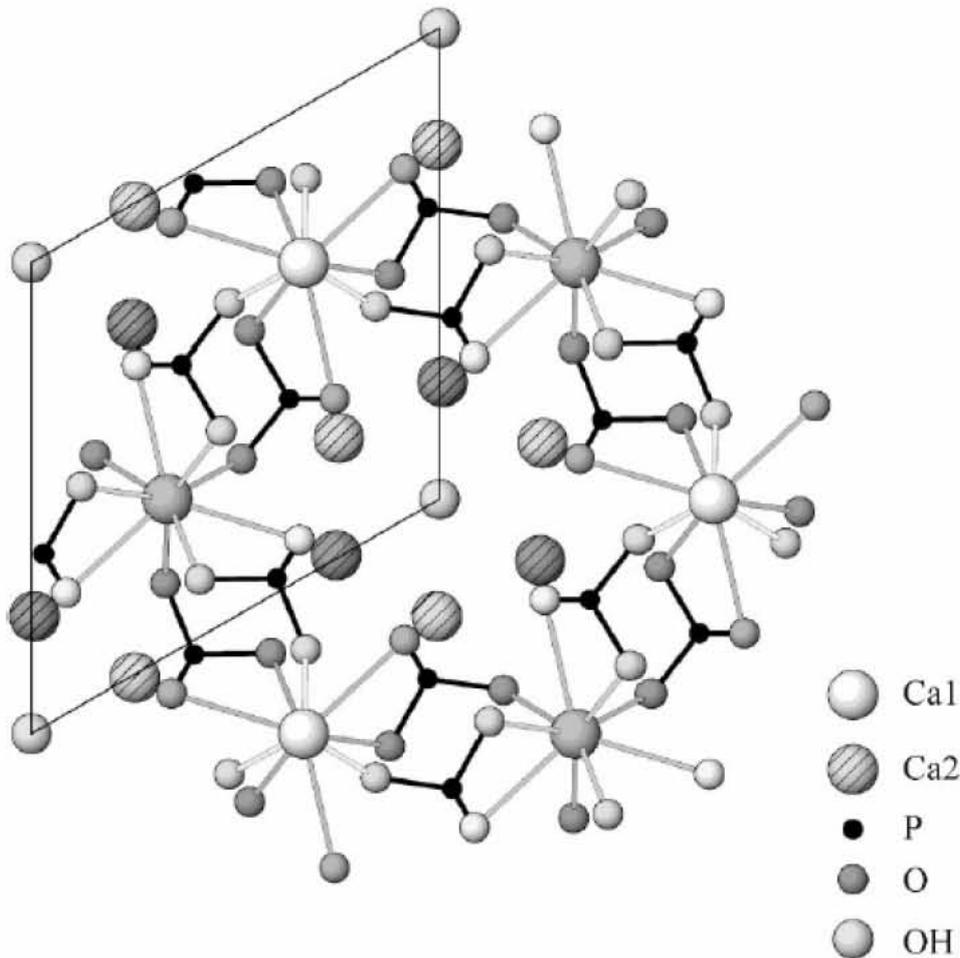


Figura 2.2. Estructura cristalina de la apatita, Ivanova y col. (2001). Proyección sobre el eje (001).

En promedio, las impurezas de flúor ocupan la misma posición cristalográfica como lo hace en la fluorapatita, situándose en el centro de los triángulos de calcio, $(0,0,1/4)$, Young y col. (1969). De esta manera, uno de cada doce iones hidroxil es sustituido por un ión flúor en su lugar o muy próximo, de tal forma que la HA tendría “columnas desordenadas”. Esto se atribuye a que surgen, al menos, dos tipos de enlace de hidrógeno del flúor a los grupos hidroxil, que están más fuertemente ligados, en la columna, que a otro grupo hidroxil. La velocidad de difusión total será considerablemente reducida por el bloqueo causado por la formación y relativa inmovilidad de los grupos OH-F y OH-F-OH presentes en relativamente pocos lugares en una columna.

HIDROXIAPATITA NATURAL

La HA natural ha sido obtenida de probetas de hueso cortical utilizando fémur de ternera de dos años. Dichas muestras se han sometido, en el Centro de Microscopia Electrónica "Luis Brú" de la Universidad Complutense de Madrid, a un análisis de rayos X, en un detector de dispersión de energía marca OXFORD modelo LINK PENTAFET, con una porción pulverizada de la muestra. Los resultados se muestran en la [figura 2.3](#) y la [tabla 2.1](#).

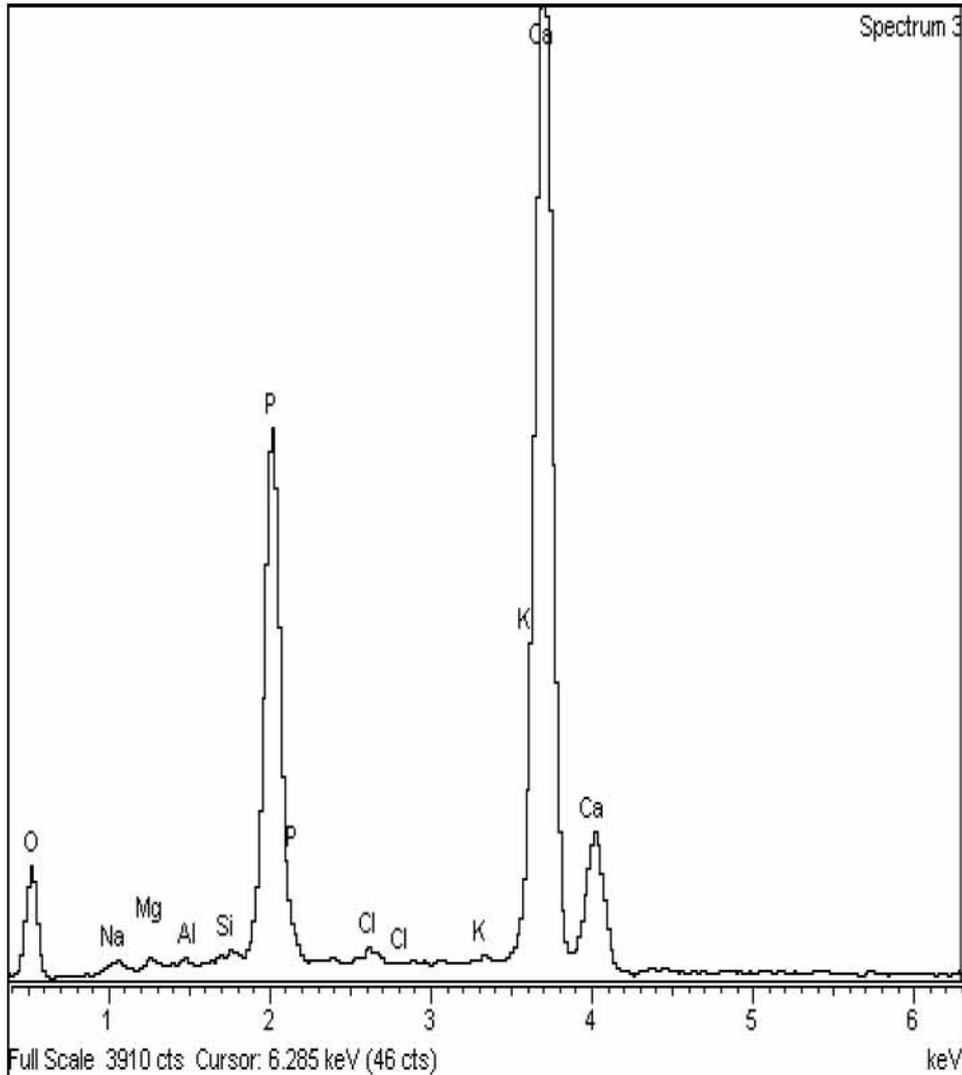


Figura 2.3. Análisis de rayos X de la hidroxiapatita natural por dispersión de energía.

En el procesamiento del espectro de rayos X han sido analizados todos los elementos, pero hemos de tener en cuenta que en este procesamiento no se detectan elementos que contengan un porcentaje en peso inferior a un 0.05%, y los elementos obtenidos los mostramos en la [tabla 2.1](#). La primera columna representa los elementos detectados seguidos de una K, que indica que cada elemento ha sido detectado mediante emisión de rayos X desde la capa K medido mediante un patrón. Los patrones utilizados para determinar los elemen-

tos son los siguientes: para el oxígeno (O K) ha sido el SiO₂, para el sodio (Na K) Albite, para el magnesio (Mg K) MgO, para el aluminio (Al K) Al₂ O₃, para el silicio (Si K) SiO₂, para el fósforo (P K) GaP, para el cloro (Cl K) KCl, para el potasio (K K) MAD-10 Feldspar y para el calcio (Ca K) Wollastonite.

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	17.18	0.3076	43.79	0.81	64.19
Na K	0.58	0.6321	0.72	0.14	0.73
Mg K	0.21	0.6220	0.26	0.10	0.25
Al K	0.09	0.7509	0.09	0.08	0.08
Si K	0.05	0.8684	0.05	0.09	0.04
P K	23.52	1.3055	14.13	0.29	10.70
Cl K	0.47	0.7871	0.46	0.10	0.31
K K	0.36	1.1206	0.25	0.10	0.15
Ca K	51.69	1.0074	40.24	0.62	23.55
Totals			100.00		

Tabla 2.1. Resultados correspondientes al análisis de rayos X de la hidroxiapatita natural de la *figura 2.3*.

La segunda columna (App Conc) indica la concentración aparente que detecta el aparato por sí mismo sin comparar. La tercera columna nos indica la intensidad de corriente, mientras la cuarta, quinta y sexta nos muestran el porcentaje en peso de cada uno de los componentes, con su desviación estándar, y el porcentaje en peso atómico, respectivamente.

En los análisis efectuados podemos observar que obtenemos los elementos que componen la HA natural y algunas impurezas como Na, Mg, Al, Si, Cl y

K en un porcentaje relativamente pequeño (tabla 2.1), pero aún así, como veremos en el capítulo 5, suficiente para influir en los resultados.

Las probetas de hueso cortical de fémur de ternera de dos años, figura 2.4, fueron obtenidas a partir de cilindros de $\phi = 5\text{mm}$. De estos cilindros se prepararon las probetas, cilíndricas, con un $\phi = 3.5\text{mm}$ en su cuerpo central y $\phi = 5\text{mm}$ en los extremos, y rectangulares, con 16 mm de longitud en su cuerpo central y 4 mm por 3 mm de ancho en los extremos. La longitud efectiva de las cilíndricas es de 12 mm con lo que las dimensiones también son aptas para ensayos de fatiga, ya que en este caso las muestras deben ser uniformes, con una longitud efectiva que no debe sobrepasar seis veces el valor del diámetro. Las probetas rectangulares también cumplen las mismas condiciones. Ambas probetas se han extraído paralelamente al eje longitudinal del hueso y en zonas próximas.

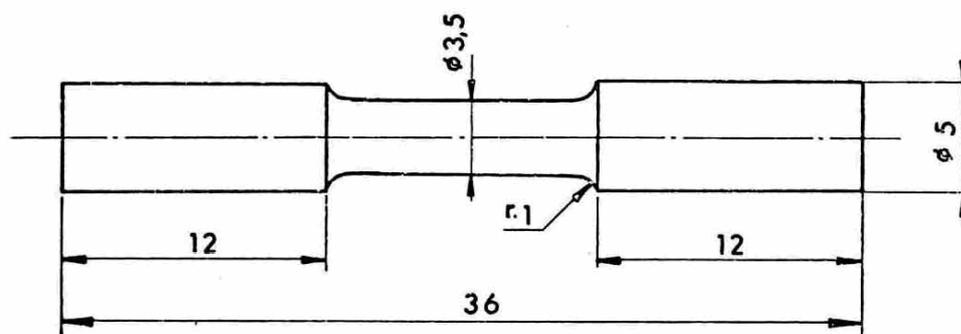


Figura 2.4. Sección longitudinal de una de las probetas utilizadas con sus correspondientes dimensiones.

HIDROXIAPATITA COMERCIAL

Con la finalidad de determinar el efecto de las impurezas, hemos procedido a un estudio sistemático de muestras de HA comercial. Las muestras se han obtenido a partir del compuesto ETIK BONE, facilitado por los laboratorios del Grupo Satelec Pierre Rolland, que es un material procesado de sustitución ósea. Este material es de tejido óseo de origen bovino parcialmente desproteínizado. El procesamiento de este material sigue los siguientes pasos: Extracción lipídica mediante fluido supercrítico, limpieza, enjuague, secado, acondicionamiento en el embalaje y la esterilización por rayos γ . El procedimiento de extracción lipídica mediante fluido supercrítico, Fages y col. (1994), constituye un avance significativo, puesto que por primera vez se puede tratar de forma eficaz el tejido óseo sin tener que recurrir al calor, con la consiguiente desnaturalización de las proteínas y pérdidas de propiedades mecánicas, ni a solventes orgánicos, con la consiguiente presencia de residuos tóxicos. El fluido utilizado por los laboratorios BIOLAND es CO_2 cuyo estado supercrítico se obtiene situándolo a ciertas condiciones de presión y temperatura. Este fluido presenta las siguientes propiedades: el CO_2 es un producto natural, desprovisto de toda toxicidad; es capaz de difundirse en la microporosidad, mucho mejor que los líquidos. Sin ningún problema de humedad; posee un excelente poder solvente para la gran cantidad de lípidos presente en los tejidos medulares que impregnan el hueso y que son responsables de la destrucción de las membranas celulares; su temperatura de

31°C permite trabajar a temperaturas bajas para las cuales no puede existir ninguna alteración en el tejido óseo, y por último no produce ninguna alteración sobre el colágeno estructural del tejido óseo, el cual es esencial tanto para las propiedades biomecánicas como para la osteointegración del injerto.

La composición es análoga a la del hueso humano, de tal forma que posee una fase mineral constituida por apatita carbonatada y una fase orgánica formada aproximadamente de un 20% de proteínas (colágeno estructural), y menos de un 1% de lípidos. Se presenta en *polvo* o en *forma*; es ésta última la que nosotros hemos utilizado. La presentación consta de cajas de 3x1 frasco que contiene un bloque troncocónico (figura 2.5): altura igual a 24 mm y un diámetro de base de 10 mm, con un doble embalaje estéril inviolable (cilindro de plástico conteniendo el frasco), esterilizado con rayos γ hasta 2.5Mrad (25kGy), que corresponde a los criterios actuales de manipulaciones asépticas operatorias.



Figura 2.5. Bloque troncocónico de hidroxiapatita comercial.

El compuesto de HA comercial posee las características estructurales del hueso esponjoso humano (composición, porosidad interconectada) y una buena resistencia mecánica presentando una resistencia media a la compresión de (10 ± 2.5) MPa siendo la del hueso esponjoso humano de 8 MPa; su composición homogénea nos asegura una fase mineral ósea constituida esencialmente de HA carbonatada, en torno al 80%, y una fase orgánica conteniendo alrededor de un 20% de proteínas (colágeno estructural) y menos de un 1% de lípidos.

Como hemos dicho anteriormente, dicho material se presenta en estuches que contienen tres frascos de 350 mg. El histograma de distribución de la talla de los poros del ETIK BONE coincide perfectamente con la porosidad natural del hueso esponjoso, según el fabricante, destacando que menos del 1% de los poros tiene un tamaño menor de $100\ \mu\text{m}$, un 9% de los poros tiene un tamaño mayor de $1100\ \mu\text{m}$, un 85% de los poros tiene un tamaño entre 100 y $900\ \mu\text{m}$ y el diámetro medio corresponde a $(538\pm 45)\ \mu\text{m}$.

Por otro lado, al igual que hicimos con la HA natural, también sometimos a una muestra de HA comercial pulverizada, en el Centro de Microscopia Electrónica "Luis Brú" de la Universidad Complutense de Madrid, a un análisis de rayos X. Los resultados se muestran en la [figura 2.6](#) y la [tabla 2.2](#), con el objeto de poder comparar el contenido de impurezas de ambas muestras.

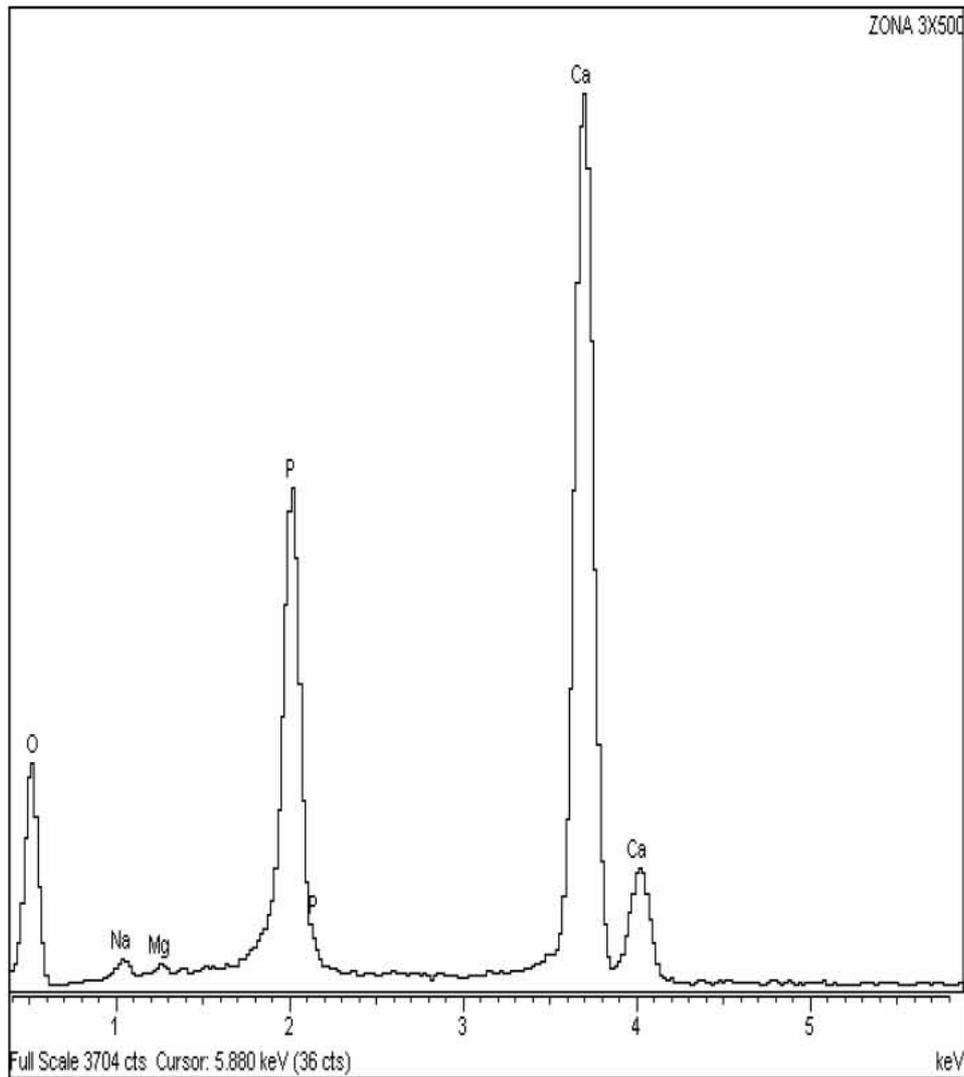


Figura 2.6. Análisis de rayos X de la hidroxiapatita comercial por dispersión de energía.

El análisis de rayos X ha sido realizado por el mismo método de dispersión de energía utilizado para la HA natural, y se han utilizado los mismos patrones, es decir: para el oxígeno (O K) ha sido el SiO_2 , para el sodio (Na K) Albite, para el magnesio (Mg K) MgO , para el fósforo (P K) GaP y para el calcio (Ca K) Wollastonite.

En cuanto a la [tabla 2.2](#) de resultados, hemos de tener en cuenta las mismas consideraciones que hemos comentado para la [tabla 2.1](#), observando que han sido detectadas menor número de impurezas; solamente Na y Mg. Obviamente el contenido global de impurezas es considerablemente mayor en la HA natural que en la comercial.

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	6.60	0.3839	51.16	0.83	70.54
Na K	0.20	0.6190	0.96	0.19	0.92
Mg K	0.06	0.6086	0.29	0.12	0.26
P K	5.57	1.2885	12.86	0.32	9.16
Ca K	11.74	1.0055	34.74	0.63	19.12
Totals			100.00		

Tabla 2.2. Resultados correspondientes al análisis de rayos X de la hidroxiapatita comercial de la [figura 2.6](#).

Por otro lado, comparando las [tablas 2.1](#) y [2.2](#) vemos que en la HA natural se presentan impurezas que no aparecen en la comercial, de las cuales Al y Si se presentan en un porcentaje pequeño y con errores grandes. Tampoco aparece el K en la comercial, pero sobre todo es el contenido de Cl en la HA natural el que puede tener especial relevancia, ya que, aunque aparece en un porcentaje pequeño en peso, la presencia de un pequeño porcentaje en peso de F o de Cl, como hemos visto anteriormente, puede tener una gran influencia en la difusión de impurezas.

2.2. TRATAMIENTOS MECÁNICOS.

En nuestro estudio con la HA natural utilizamos dos tipos de probetas a las que les hicimos un ensayo de tracción, hasta la fractura. Los ensayos se llevaron a cabo en la Unidad de Apoyo de ensayos mecánicos del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), mediante una máquina marca SERVOSIS, modelo ME 405/10 del año 1994 con 10 Tm de capacidad máxima, que sólo permite experiencias de tensión unidireccional. El tensiómetro sólo trabajaba en tracción con un sistema de garras diseñadas para evitar un deslizamiento de la muestra. El procedimiento es como sigue: inicialmente se introduce la probeta, sujetándola con el sistema de garras mencionado anteriormente. En este momento no se ejerce ninguna fuerza sobre la probeta. Al poner en marcha el motor se ejerce fuerza sobre la probeta quedando la muestra sometida a un proceso de tracción. Dicho proceso se realiza a deformación controlada con una velocidad de desplazamiento, $V = 0.001$ mm/s, y con una célula de carga de 1000 Kgf.

2.2.1. Medidas del límite elástico.

Existen varios criterios para la medida del límite elástico dependiendo de que el material problema tenga o no un límite elástico bien definido. Para ma-

teriales en los cuales dicho límite no está claramente delimitado por un punto o zona muy pequeña de la curva tensión-deformación, se puede considerar como límite elástico, por ejemplo, el punto en que hay un 0.1-0.2% de deformación plástica.

Para realizar esta medida hemos procedido de la siguiente manera: se traza una línea, en la región lineal CD, **figura 2.7** sobre la gráfica tensión-deformación de un ensayo de tracción. A continuación, se observa exactamente el punto en que dicha línea abandona la zona recta (zona elástica), punto D de la gráfica, y se mide la longitud que sobre el eje de la tensión σ corresponde a dicho punto; la longitud medida nos dará la tensión del límite elástico, en el eje de ordenadas, y la deformación relativa a la cual se produce, en el eje de abscisas.

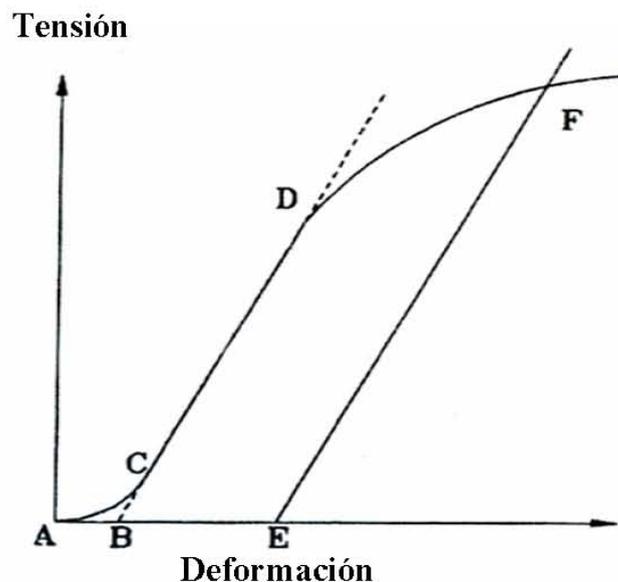


Figura 2.7. Curva tensión-deformación típica de un ensayo de tracción con región lineal.

Por otra parte, el método anterior ha sido empleado porque nos permite apartarnos de la zona elástica, de forma que la deformación plástica, intervalo \overline{BE} , introducida por este ensayo es suficiente para nuestros propósitos y, además se tiene la posibilidad de observar estas muestras posteriormente en el microscopio electrónico.

De esta manera, hemos podido realizar 150 determinaciones de ángulos de frontera utilizando la difracción de electrones en un microscopio electrónico ZEISS EM 910, correspondientes a muestras de hueso cortical de ternera sometido a una deformación con velocidad constante de $V = 0.001$ mm/s como hemos citado anteriormente. Los resultados, al igual que en la HA natural (nt), se disponen en forma de histograma, representando en abscisas los ángulos de rotación y en ordenadas las frecuencias relativas $Fi(\theta) = Ni/N$, siendo N_i el número de observaciones para un ángulo de rotación θ determinado y N el número total de ángulos medidos.

En el capítulo 3, discutiremos los resultados de los ángulos de fronteras obtenidos de la HA natural (nt), en el capítulo 4 los resultados de la HA natural (t); y en el capítulo 5 los resultados de los ángulos de frontera de la HA comercial.

2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

A continuación describiremos las técnicas experimentales empleadas para preparar muestras adecuadas con el fin de que sean observadas en el microscopio electrónico; así mismo, describiremos algunas características del microscopio electrónico.

Para la determinación de las fronteras de grano, citadas anteriormente, dispusimos en el Servicio de Microscopía Electrónica de la U.L.P.G.C., en el centro de Ciencias de la Salud, de un microscopio de transmisión, T.E.M., de 120 kV, marca ZEISS modelo EM 910; por otro lado, el Servicio de Microscopía Electrónica del Instituto de Bioorgánica “Antonio González” perteneciente a la Universidad de la Laguna, nos permitió utilizar un microscopio electrónico de transmisión, marca JEOL, modelo JEM 1010. Entre ambos hemos realizado 500 determinaciones de ángulos de frontera.

La selección del voltaje en el microscopio electrónico de transmisión, como el que mostramos en la [figura 2.8](#), depende de varios factores:

- Del grosor de la muestra: mayor grosor requiere mayor voltaje.
- Del contraste.
- De la resolución requerida.

El contraste aumenta con la disminución del voltaje, y la resolución aumenta con el incremento del voltaje seleccionado. Así pues, debemos establecer un compromiso para cada aplicación. En ambos microscopios utilizados la selec-

ción de 100 kV fue satisfactoria para lograr nuestros propósitos, no obstante en algunos cristales muy delgados hemos utilizado 80 kV.

A continuación, trataremos en detalle los pormenores de la preparación de las muestras, para posteriormente extendernos más en las técnicas de observación, haciendo especial hincapié en la difracción de electrones, para finalizar exponiendo el análisis realizado con las micrografías. También, dentro de las técnicas de observación, y como perspectiva futura, describiremos la difícil técnica del haz débil que sería la adecuada para determinar la densidad de aglomerados de defectos puntuales.



Figura 2.8. Microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM 1010.

Debido a la dificultad de la técnica del haz débil, y del hecho de que dicha técnica requiere un portamuestras de doble inclinación, requisito que no reunía ninguno de los microscopios utilizados, ni el ZEISS EM 910 ni el JEOL JEM 1010, no hemos obtenido resultados satisfactorios en la observación de los aglomerados de defectos puntuales.

2.3.1. Preparación de muestras.

Todas las muestras han sido examinadas mediante microscopía electrónica utilizando la técnica de transmisión. Para realizar observaciones de este tipo, se necesita una zona delgada de un espesor aproximadamente de 2000 \AA , aunque, como ya hemos comentado, esto depende del potencial acelerador de los electrones, que en nuestro caso, ha sido de 100 kV en la mayor parte de los casos. El método de preparación de las muestras varía de unos materiales a otros, por lo que describimos a continuación la técnica de preparación que hemos utilizado, así como las precauciones tomadas para obtenerlas.

Las probetas han sido sometidas a un prolongado proceso de secado. A partir de tales probetas se preparan suspensiones en agua destilada de pequeñas porciones de hueso cortical mediante polvo de hueso obtenido de las probetas utilizando una sierra de diamante, marca MINICRAFT MB 140, de 40 vatios de potencia la cual trabaja a 12 voltios con unas revoluciones máximas de 20000 rpm. La broca de diamante tiene un diámetro ϕ de 20 mm.

Las porciones de hueso cortical son sometidas a exfoliación mediante ultrasonidos a través de una máquina ULTRAMET III de 60 vatios de potencia, introduciendo en el baño ultrasónico, inicialmente lleno de agua, un tubo de ensayo conteniendo polvo de hueso y agua destilada. Hemos observado que el efecto de las ondas ultrasónicas sobre el polvo de hueso conduce a la exfolia-

ción de los cristales en delgadas láminas, que pueden llegar a romperse si la acción de los ultrasonidos se prolonga en exceso. Muchos de los pequeños cristales quedan, entonces, en contacto mediante sedimentación al azar. Con la ayuda de una pipeta de punta plástica descartable, extraemos de la parte central del tubo de ensayo, donde se encuentra la HA suspendida, unas gotas de estas suspensiones, depositándolas en una rejilla de cobre de la casa ANAME. Esto nos permite disponer de pequeños cristales de HA susceptibles de ser examinados mediante microscopía electrónica a 100 kV.

Las rejillas son introducidas en una estufa de laboratorio marca SELECTA de temperatura máxima 37°C, utilizada a 32°C, lo que nos permite asegurar que en este proceso no se alcanza el punto de transición vítrea, el cual se encuentra aproximadamente a 42°C, J.M. Gosline y C.J. French (1979). Después de media hora las rejillas están preparadas para ser analizadas mediante el microscopio electrónico.

Las técnicas de preparación y observación de las muestras para la HA comercial han sido las mismas que las utilizadas para la HA natural, es decir, a partir de un bloque troncocónico de ETIK BONE se preparan suspensiones en agua destilada de pequeñas porciones mediante polvo obtenido a través de la sierra de diamante, mencionada anteriormente.

Dichas porciones son sometidas a exfoliación mediante ultrasonidos para disponer de pequeños cristales de HA susceptibles de ser examinados mediante microscopía electrónica a 100 KV; mediante gotas de estas suspensiones se procede a la preparación de las muestras, como se ha indicado anteriormente.

2.3.2. Técnicas de observación.

La parte del trabajo experimental correspondiente a microscopía electrónica, cuyos resultados se analizan en los capítulos 3, 4 y 5, ha sido realizada, fundamentalmente, empleando dos técnicas de observación por transmisión conocidas como campo claro y campo oscuro. No obstante, y como línea futura, describiremos brevemente la técnica de haz débil, la cual requiere que el microscopio disponga de algunos requisitos técnicos específicos, como el mecanismo de doble inclinación y el giro del portamuestras.

IMÁGENES EN CAMPO CLARO Y EN CAMPO OSCURO.

La teoría del contraste, desarrollada por Hirsch y col. (1965), permite la interpretación de las micrografías y diagramas de difracción obtenidos en el microscopio electrónico. Un defecto en la estructura cristalina modifica las condiciones de difracción y, por tanto, las intensidades relativas de los haces transmitido y difractado. Según se seleccione para la formación de la imagen el primero o uno de los segundos, obtendremos sobre la pantalla del microscopio una imagen llamada imagen de campo claro o de campo oscuro, respectivamente ([figura 2.9](#)).

En un microscopio de transmisión la imagen de campo claro se forma con electrones que han atravesado la muestra sin cambio significativo en la direc-

ción. Las áreas más oscuras muestran que los electrones han sido desviados del haz transmitido e interceptado por la apertura objetivo, por “scattering” si la muestra es amorfa o por reflexiones Bragg si es un cristal.

A menudo, nos proporciona más información formar la imagen con los electrones desviados, y no con los transmitidos, ya que entonces se está utilizando electrones que realmente han interactuado con el cristal. Este tipo de imagen, que es la denominada de campo oscuro, es posible obtenerla si desplazamos la “apertura del objetivo”, o bien si iluminamos con un “haz inclinado”, llevando dicho haz difractado al eje del microscopio.

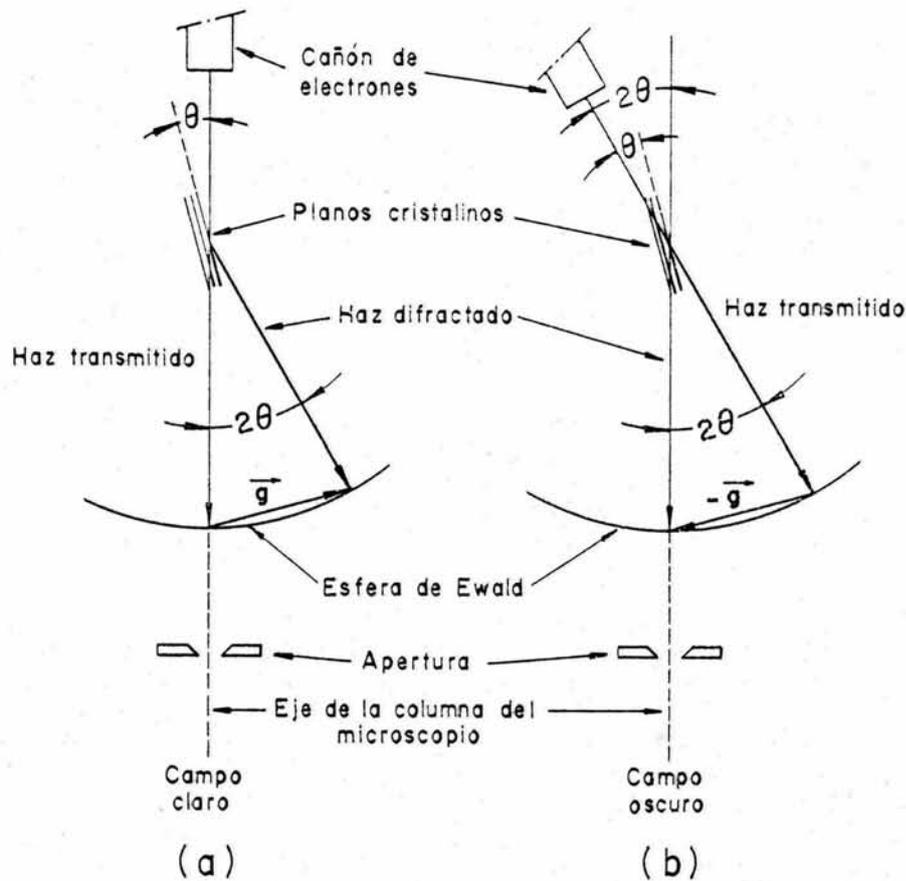


Figura 2.9. Condiciones de formación de la imagen en el campo claro y oscuro: a) Condiciones normales de campo claro. b) Condiciones de campo oscuro después de girar el cañón de electrones.

El efecto general de elegir iluminación de campo oscuro utilizando un punto de difracción seleccionado es similar si el método utilizado es desplazar la apertura o inclinar la iluminación, pero la estructura fina está mejor representada por el último método. Una variante de este tipo de imagen, obtenida por inclinación del haz, muy precisa, sofisticada y difícil de conseguir es la técnica del haz débil que a continuación presentamos.

OBSERVACIÓN MEDIANTE HAZ DÉBIL.

La técnica del haz débil consiste en lo siguiente: se inclina la muestra hasta obtener una condición de dos haces en diagrama de difracción. Esto es, obtener un haz difractado, además del transmitido, muy intenso. La imagen del haz débil se obtiene con un haz difractado de menor intensidad situado a lo largo de la dirección que une los puntos del haz transmitido y del haz más intenso sobre el diagrama de difracción. La situación típica sería: si la reflexión excitada, más fuerte, es $3\vec{g}$, hacer la imagen con la \vec{g} si está débilmente excitada. También puede valer excitar fuertemente una reflexión $-\vec{g}$, y formar la imagen con el haz \vec{g} si éste es débil, según Howie y Basinski (1968); Cockayne y col. (1969); Howie y Sworn (1970). En esencia, es formar la imagen con un haz difractado cuando está lejos de la esfera de Ewald.

Esta técnica presenta, frente a la ventaja de permitir gran resolución, dos grandes inconvenientes; el primero, nos obliga a trabajar con intensidades de fondo muy bajas. En consecuencia, se requerirán tiempos de exposición bas-

tante elevados, que suelen superar los 100 s, con la consiguiente posible contaminación de las muestras; el segundo se relaciona con la dificultad técnica de disponer de un microscopio con un portamuestras de doble inclinación, al menos, y de más de 30° si es posible. Esta característica técnica encarece mucho el valor de los microscopios.

Una comparación entre las imágenes en campo claro y en haz débil pone de manifiesto que la intensidad del haz débil en regiones deformadas es alta en comparación con la intensidad de fondo. Como consecuencia, las micrografías muestran mayor contraste de los defectos debido a su campo de deformación elástico. La técnica del haz débil ha permitido, dado su gran poder de resolución, estudiar en algunos materiales los pequeños aglomerados de defectos puntuales, Piqueras y col. (1972), Jenkins y col. (1973), González y col. (1975), Victoria y col. (1977 b, 1978). Por todo ello, esperamos que sea una técnica fructífera para la observación de los defectos puntuales en los cristales de HA de los que conocemos su existencia, pero sus tamaños y densidades no las hemos podido medir de forma sistemática.

2.3.3. Difracción de electrones.

Una vez depositadas las gotas de suspensión de HA sobre las rejillas de cobre estamos en disposición de introducirlas en el microscopio electrónico para someterlas a observación. Si la lente objetivo es enfocada sobre la muestra obtenemos una imagen del cristal. Para hacer visible un patrón de difracción, la lente intermedia es reenfocada sobre el plano focal de la lente objetivo, y el patrón de difracción atraviesa el sistema proyector hasta la pantalla. A menudo es útil, como en nuestro caso, examinar los patrones de difracción de un área seleccionada de la muestra. Esto se consigue insertando una apertura de diámetro D en el plano imagen de la lente objetivo y si la lente objetivo se comporta como una lente perfecta, sólo aquellos electrones que atraviesan un área D/M sobre la muestra, donde M representa el aumento lateral de la lente objetivo, alcanzarán la pantalla final. Solamente el patrón de difracción de dicha área será el observado. Esta técnica fue desarrollada por primera vez por Le Poole (1947), y es conocida como difracción de área seleccionada.

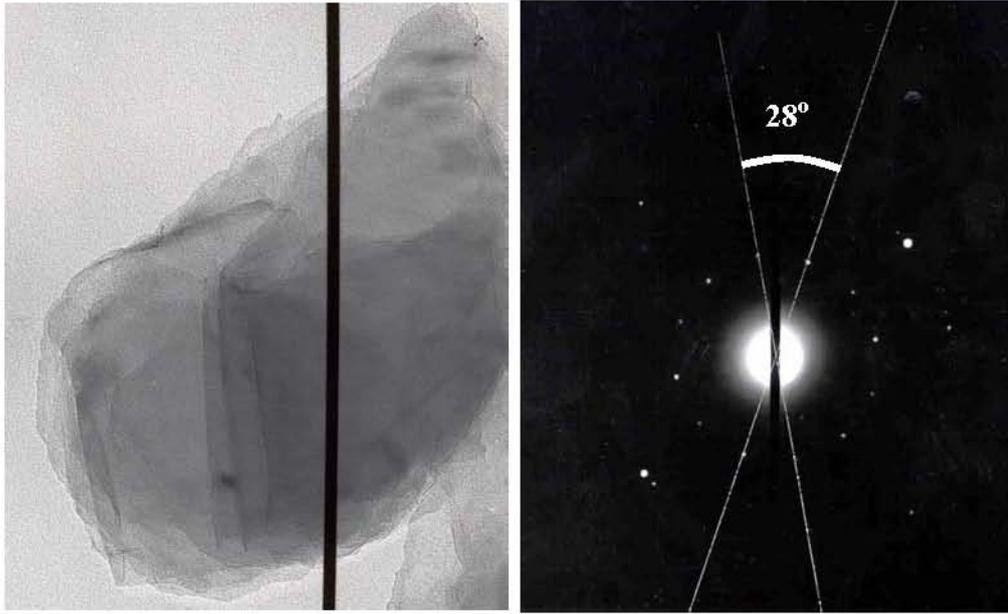


Figura 2.10. Micrografía de varios cristales de hidroxiapatita natural ($\times 100000$) y su correspondiente diagrama de doble difracción de área seleccionada.

Debido a la carencia de hábito de los cristales de hidroxiapatita, como podemos observar en una micrografía de nuestros cristales representada en la [figura 2.10](#), utilizamos la difracción de área seleccionada para conocer la desorientación entre monocristales superpuestos.

ESTUDIO DE LA DOBLE DIFRACCIÓN.

Sean A_1 y A_2 dos láminas de HA que han girado una con respecto a otra un ángulo α , [figura 2.11](#). El haz incidente de electrones K_0 será difractado por las dos láminas según K_1 y K_2 de forma que $(\vec{OA}, \vec{OB}) = \alpha$.

El rayo K_1 puede difractarse por segunda vez en la lámina A_2 dando origen a un tercer rayo K_3 doblemente difractado y tal que $AD = OB$.

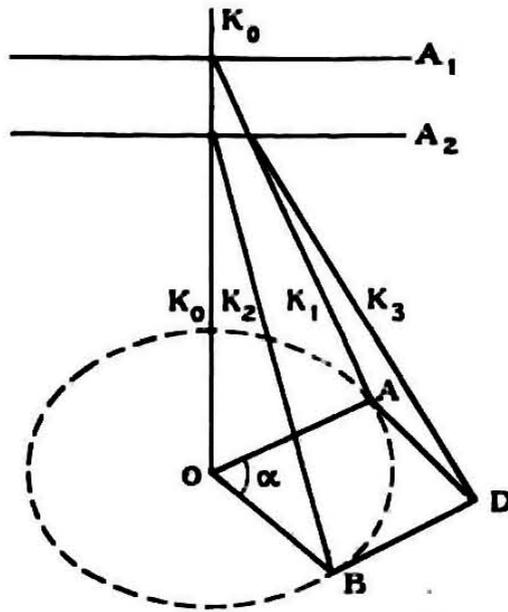


Figura 2.11. Construcción del rayo doblemente difractado.

El máximo D , debido a la doble difracción, podemos entonces considerarlo como perteneciente a una red cuyo vector recíproco es $\vec{OD} = \vec{OA} + \vec{OB}$, que nos dice que cualquier máximo de doble difracción puede ser obtenido como una combinación lineal de vectores recíprocos que pertenezcan a los diagramas de una y otra lámina.

Consideremos entonces un sistema de ejes ortogonales definidos por los vectores elementales (figura 1.5, capítulo 1)

$$2\vec{B}_1 = \frac{\vec{H}_1}{m^2} \quad \text{y} \quad 2\vec{B}_2 = \frac{\vec{H}_2}{m^2}$$

con respecto al sistema XOY , se tiene

$$I \left\{ \begin{array}{l} \vec{B}_1 = \frac{-u_1 \vec{b}_1 + v_1 \vec{b}_2}{2m^2} \\ \vec{B}_2 = \frac{u_2 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2}{2m^2} \end{array} \right.$$

Análogamente, con respecto al sistema $X'OY'$

$$II \left\{ \begin{array}{l} \vec{B}_1 = \frac{u'_1 \vec{b}'_1 + v'_1 \vec{b}'_2}{2m^2} \\ \vec{B}_2 = \frac{u'_2 \vec{b}'_1 - v'_2 \vec{b}'_2}{2m^2} \end{array} \right.$$

en donde:

$$m^2 = \frac{u_1^2 + 3v_1^2}{4}$$

Los vectores ortogonales $2\vec{B}_1$ y $2\vec{B}_2$ definen una red geoméricamente semejante a la súper-red formada por coincidencias en una relación igual a m^{-2} . Es, pues, una red geoméricamente semejante a la del diagrama del cristal único en la relación m^{-1} .

Si \vec{h} y \vec{h}' son dos vectores recíprocos tales que:

$$\begin{aligned} \vec{h} &= h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 \\ \vec{h}' &= h'_1 \vec{b}'_1 + h'_2 \vec{b}'_2 \end{aligned}$$

cualquier combinación lineal de la forma $n\vec{h} + p\vec{h}'$ se podrá escribir:

$$\vec{D} = D_1 \vec{B}_1 + D_2 \vec{B}_2$$

puesto que (\vec{b}_1, \vec{b}_2) y (\vec{b}'_1, \vec{b}'_2) podemos expresarlo en función de \vec{B}_1 y \vec{B}_2 .

Resulta, por tanto, que el conjunto de máximos obtenidos como combinación lineal de dos vectores recíprocos que pertenecen, respectivamente, a los diagramas de la primera y segunda láminas de HA, están enteramente determinados por la red definida por $2\vec{B}_1$ y $2\vec{B}_2$.

Con lo anterior, hemos demostrado que los máximos de doble difracción forman una red geoméricamente semejante a la de los máximos del diagrama del cristal único, y la relación de esta “sub-red” a la red monocristalina es la misma que existe entre la del cristal único y la súper-red de coincidencias.

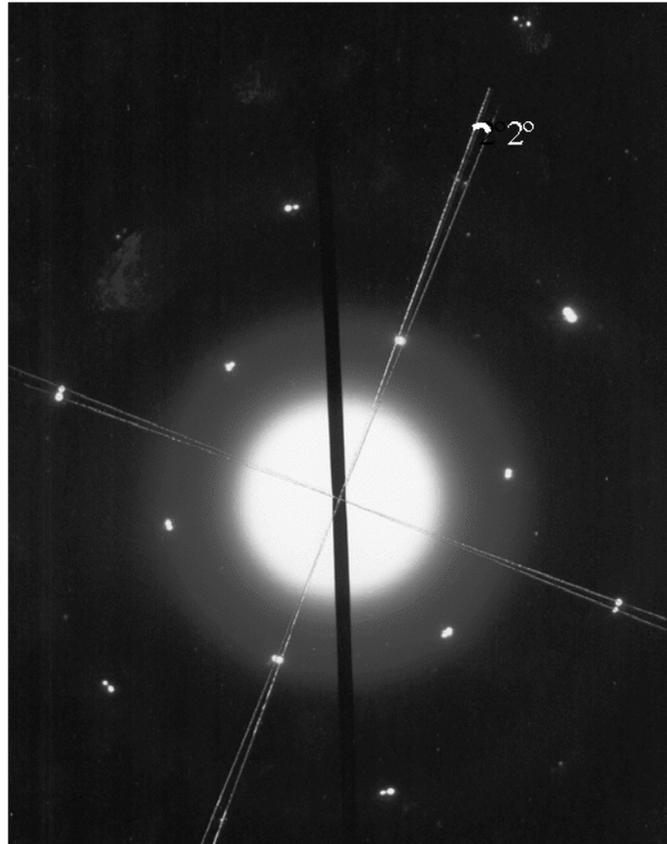


Figura 2.12. Diagrama de doble difracción de hidroxiapatita natural correspondiente a un agrupamiento rotacional de 2°. La súper-red de coincidencias queda fuera de los límites de la placa.

Resumiendo, diremos entonces que, los módulos de las tres parejas de vectores que definen estas tres redes hexagonales son:

$2|\vec{B}_1|$ la sub-red de máximos de doble difracción.

$|\vec{H}_1|$ la súper-red de coincidencias.

$|\vec{a}|$ la red de los máximos del diagrama de cristal único.

y entre los tres vectores correspondientes a una misma dirección existen las siguientes relaciones:

$$\vec{2B}_1 = \frac{\vec{H}_1}{m^2}; \vec{H}_1 = m\vec{a}, \quad \text{con} \quad m^2 = \frac{u_1^2 + 3v_1^2}{4}$$

A veces, es difícil observar agrupamientos rotacionales que correspondan a un ángulo inferior a 3° , debido a que los máximos de doble difracción están muy próximos y pueden quedar enmascarados por los máximos principales debidos a las dos láminas de HA. Sin embargo, nosotros hemos obtenido una cantidad considerable de ellos, sirva como ejemplo la [figura 2.12](#), en la que además podemos observar que la súper-red queda fuera de los límites de la placa.

2.3.4. **Análisis de las micrografías.**

Las micrografías de los cristales de HA en campo claro nos muestran la carencia de hábito tanto de la HA natural, como de la HA comercial. En ocasiones, en algunas micrografías de campo claro de los cristales aparece el fenómeno de formación de franjas de Moiré, [figura 2.13](#), que detallaremos a continuación. En este caso, podemos obtener el ángulo de rotación de dos láminas cristalinas que están giradas una respecto a la otra un ángulo θ , midiendo la distancia entre las franjas.

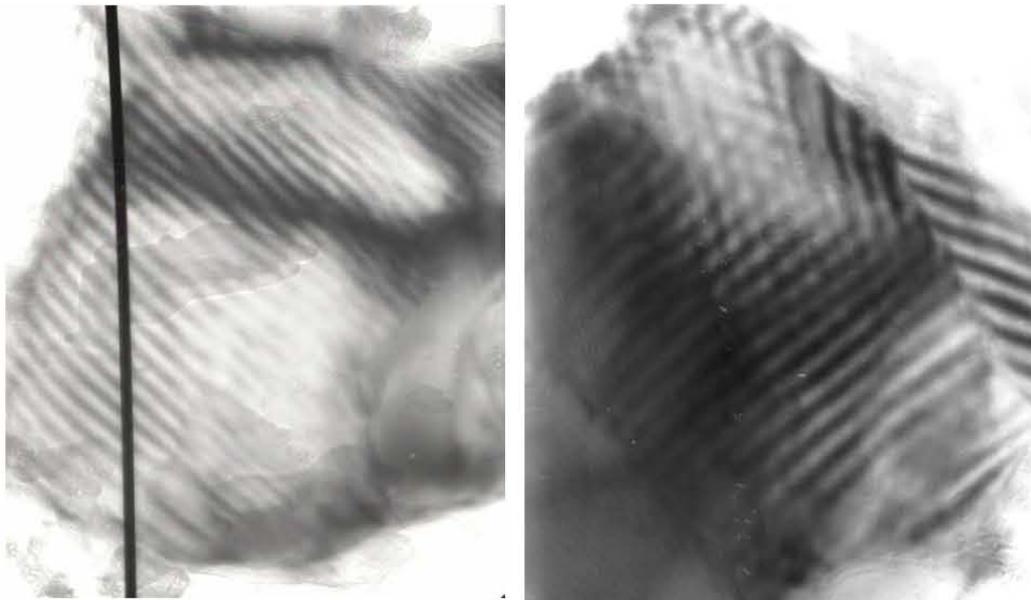


Figura 2.13. Micrografías de cristales de hidroxapatita natural (nt) (x63000) y comercial (x80000), donde se aprecian franjas de Moiré.

La formación de franjas de Moiré puede considerarse de una manera puramente geométrica. La **figura 2.14** muestra el solapamiento de dos rejillas que tienen idéntico espaciado d , pero que están giradas entre sí un ángulo θ . Las franjas de Moiré son, entonces, aproximadamente perpendiculares a las líneas de las dos rejillas y tiene un espaciado D dado por:

$$D = \frac{d}{2 \operatorname{sen} \frac{\theta}{2}}$$

que en caso de ángulos pequeños queda $D = \frac{d}{\theta}$.

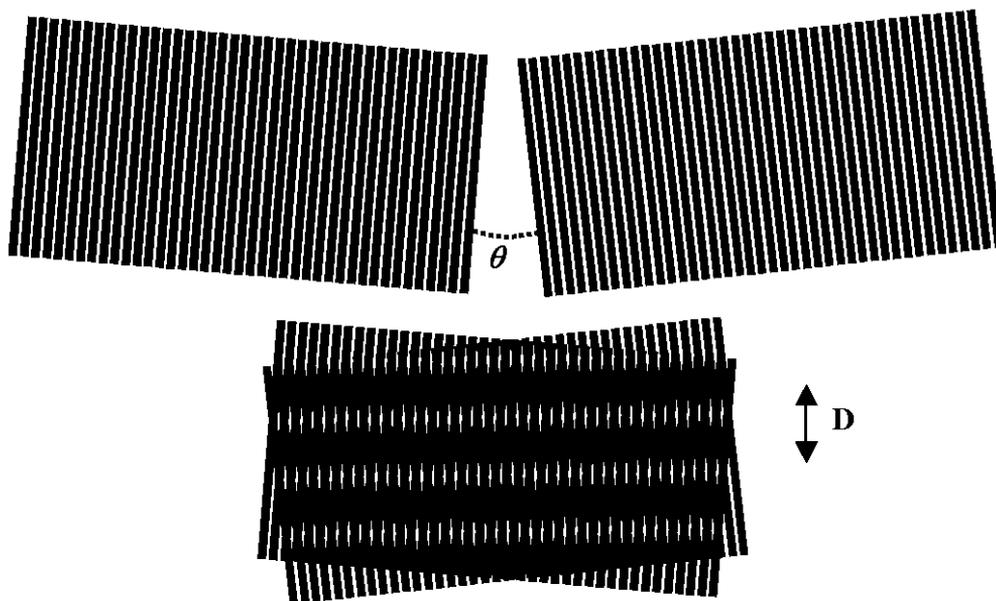


Figura 2.14. Analogía óptica de la demostración de la formación de franjas de Moiré por sobresolapamiento de dos redes cristalinas giradas entre sí un ángulo θ . Es fácil comprobar, mediante estas analogías ópticas que la distancia D entre las franjas aumenta ligeramente según disminuye el ángulo de rotación θ entre ambas rejillas.

Sin embargo, no es aconsejable este procedimiento para medir los ángulos de los agrupamientos rotacionales entre dos láminas cristalinas cuando el propósito sea obtener un histograma completo de las frecuencias de los ángulos de rotación, ya que las mencionadas franjas de Moiré no suelen presentarse de forma regular en las micrografías de los cristales; por otro lado, es un método menos preciso que la doble difracción. Es por ello, que para nuestros propósitos mediremos los ángulos de rotación mediante difracción electrónica, como hemos comentado en el apartado anterior. En realidad, el interés de las franjas de Moiré es el análisis de la estructura periódica de un cristal, incluso cuando la periodicidad de la red está por debajo del límite de resolución del microscopio. Es decir, se utilizan como técnica de alta resolución indirecta.

3. FRONTERAS DE GRANO EN HIDROXIAPATITA NATURAL

3.1. ANÁLISIS DE LAS RELACIONES DE READ-SHOCKLEY Y DEL MODELO DE BOLLMANN.

Los modelos de dislocaciones de fronteras de grano cristalinas fueron propuestos por Burgers (1939,1940) y Bragg (1940). Se ha demostrado que estos modelos aportan ciertas predicciones cuantitativas comprobables mediante pruebas experimentales, de tal forma que investigaciones teóricas y experimentales de fronteras de grano proporcionan evidencias de ordenaciones particulares de las dislocaciones en los sólidos, Shockley y Read (1949). De especial interés son las fronteras de grano entre microcristales con una pequeña diferencia en la orientación, para los cuales puede determinarse la energía de la frontera de grano en función del ángulo.

La energía de la frontera entre granos cristalinos será función de la orientación relativa de los dos granos, y de la orientación de la superficie de la frontera misma con respecto a los dos granos. En particular, para el caso en que la rotación relativa de los granos tenga lugar alrededor del eje Z, y la frontera de grano contenga dicho eje, el problema pasa a ser bidimensional. Según la teo-

ría de la elasticidad que hemos utilizado, para un sólido isotrópico, los resultados cuantitativos son sólo aproximados, excepto para pequeños ángulos de desorientación, es decir, grandes espaciados entre dislocaciones. Por ello, las relaciones de Read y Shockley no son adecuadas para fronteras de ángulo grande.

Como vimos en el apartado 1.3.1.1., cuando hablábamos de las fronteras de ángulo pequeño, véase ecuación (1.2), la energía por unidad de área de la frontera de grano viene dada por

$$\gamma = \left(\frac{Gb}{4\pi(1-\nu)} \right) \theta (\ln \alpha - \ln \theta) = \gamma_0 \theta (A - \ln \theta) \quad (3.1)$$

Esta energía es cero cuando $\theta = 0$ y aumenta, con una pendiente que al principio es prácticamente vertical, cuando θ crece. Dunn (1949) midió energías de fronteras de grano en una escala relativa (E) en función de la orientación (θ), como se muestra en la figura 3.1. Estos datos muestran tres características que merecen ser destacadas: un rápido aumento de la energía al aumentar θ en el rango de 0° a 15° , un máximo y una energía relativamente constante en el rango de 20° a 30° , y una posible inflexión alrededor de 70° . La primera característica es predicha por la curva teórica de (3.1) que tiene una pendiente infinita en $\theta = 0$. La posición del máximo de la curva teórica depende de A , siendo el mejor ajuste para los datos de Dunn $A = 0.231$. Los resultados experimentales se ajustan bien al modelo de Read-Shockley para fronteras de ángulo pequeño.

Si la frontera contiene varias redes de dislocaciones, la energía cumple la forma de la ecuación (3.1) para cada red de dislocaciones, y por lo tanto, la energía de la frontera resultante mantiene la forma de dicha ecuación, lo cual se representa en la figura 3.2 mediante la línea de trazos. Sin embargo, la ecuación mencionada anteriormente supone que las dislocaciones están igualmente espaciadas. Por lo tanto, esto ocurre a desorientaciones particulares de ángulos pequeños de fronteras de grano.

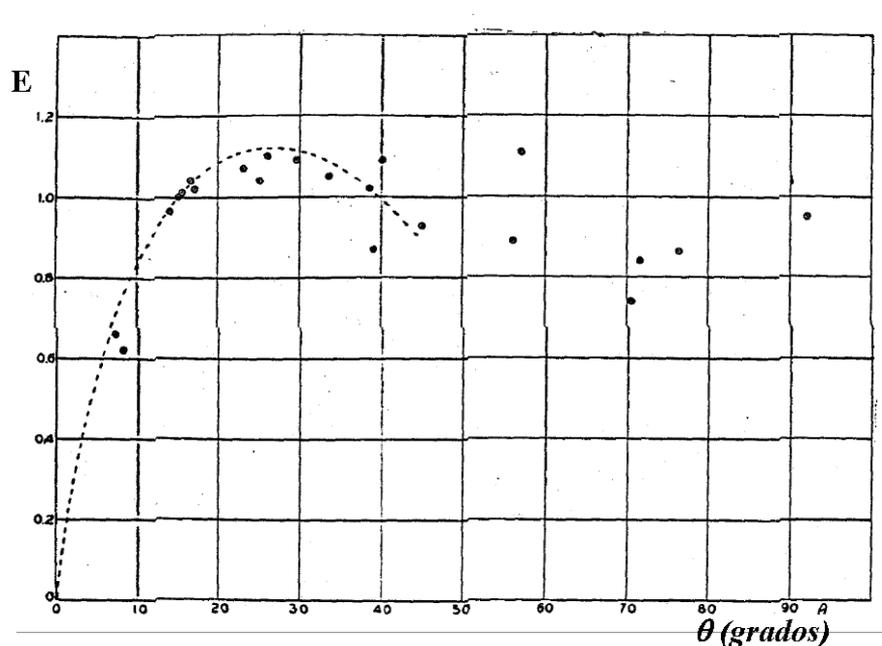


Figura 3.1. Energía en función del ángulo para fronteras de grano. Los puntos muestran los datos de C.G. Dunn para ferrosilicio; la curva teórica tiene $A=0.231$. READ W.T. y SHOCKLEY W. (1950): *Dislocation Models of Crystal Grain Boundaries*. *Phys. Rev.*, **78**, 275-289.

Por otro lado, para ángulos intermedios las irregularidades en el espaciado de las dislocaciones introducen términos adicionales en la energía de la frontera. De ésta manera, la curva de la energía frente al ángulo sería cualitativamente como la que mostramos en la figura 3.2 en línea continua.

En ella, las redes de dislocaciones secundarias forman pequeñas cúspides secundarias, las cuales a su vez pueden formar cúspides terciarias si existieran irregularidades en el espaciado entre las dislocaciones secundarias, y así sucesivamente.

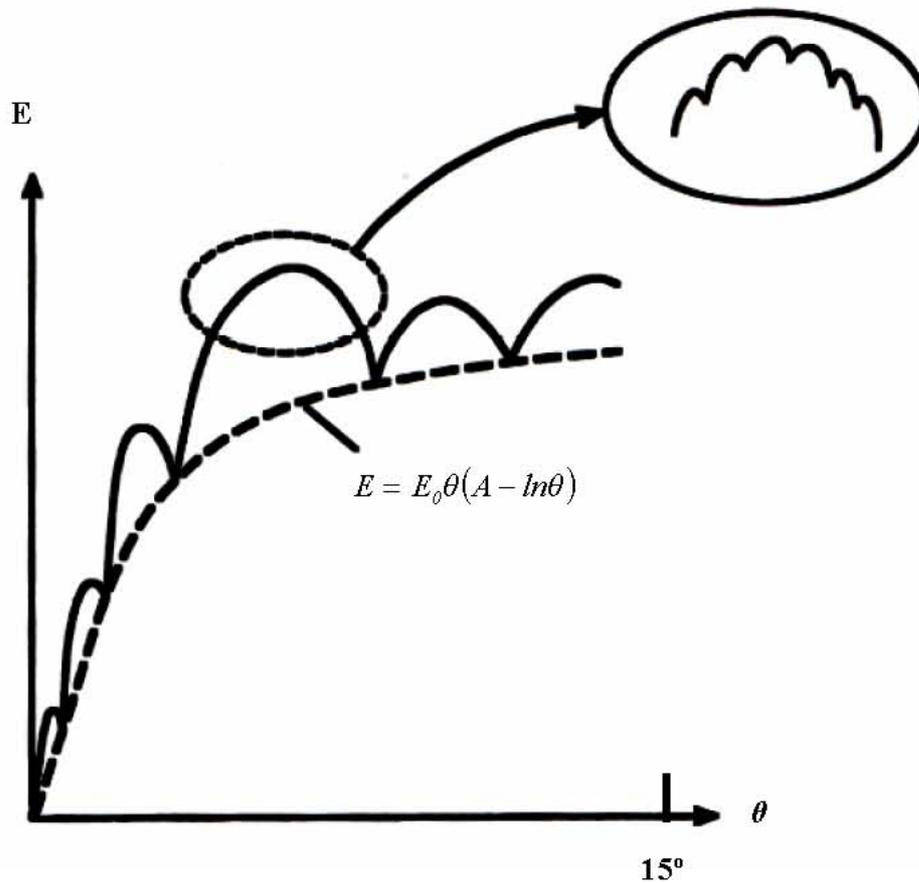


Figura 3.2. Representación de la energía, E , de una frontera de ángulo pequeño en función de la desorientación, θ , de acuerdo al análisis de Read-Shockley. La cúspide primaria se presenta en aquellas orientaciones donde las dislocaciones están uniformemente espaciadas, donde la energía viene dada por la fórmula de Read-Shockley, ecuación (3.1), mostrada por la línea a trazos. Además existen cúspides secundarias sobre la primaria, y así sucesivamente.

Para ángulos de frontera grandes el modelo no se ajusta de manera satisfactoria a los resultados experimentales, ya que la ecuación (3.1) se deduce a partir de la suposición de que el espaciado de las dislocaciones era uniforme para todos los valores de θ , Read y Shockley (1950).

En muchos materiales, los resultados se interpretan, con más o menos dificultad, mediante modelos geométricos. Por ejemplo, los resultados de Chaudhari y Mathews han sido interpretados como fronteras de rotación; sin embargo, la frontera de 28.07° , predicha por el modelo de red de puntos de coincidencia falla en el MgO. Este hecho se atribuye a la naturaleza iónica de estos cristales; los estudios teóricos realizados por Chaudhari y Charbnau (1972) confirman esta hipótesis. De Diego y col. (1974) encontraron máximos en la frecuencia de fronteras de rotación en la moscovita de 13° , 17° , 21° y 27° ; en la caolinita dichos máximos se encontraron en 13° , 21° y 27° . R. Pareja y col. (1975), trabajando en flogopita y zinwaldita, encuentran numerosas orientaciones preferentes en ambos materiales, que en el caso de la flogopita se ajustan muy satisfactoriamente al modelo de coincidencias de Bollmann.

Como se verá más adelante, nuestros histogramas experimentales para la HA, no pueden ser justificados con el modelo de Read y Shockley (1950), y no sólo para las fronteras de ángulo grande sino que también es insuficiente para las fronteras de ángulo pequeño.

Es por ello, que intentaremos explicar nuestros resultados mediante otros modelos geométricos, en particular, mediante el modelo de Bollmann (1970) que como ya se ha repasado en el capítulo 1, apartado 1.3.2, predice la exis-

tencia de máximos de puntos de coincidencia para una estructura hexagonal, tal como la que nos ocupa, en 13.2° , 17.9° , 21.8° y 27.8° . Sin embargo, anticipamos que dicho modelo geométrico resultará también insuficiente para justificar nuestros resultados, y por ello debemos recurrir a fenómenos que se presentan en las fronteras de grano en cristales iónicos, y que han sido repasados en el capítulo 1, apartado 1.3.3.

Ante el fallo de los modelos clásicos y de los geométricos, el presente trabajo, entre otros, conduce a la necesidad de elaborar modelos que tengan en cuenta los detalles atómicos de las fronteras.

3.2. ANÁLISIS DE LA RED RECÍPROCA.

La existencia de una fase monoclinica de HA $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{10}]$ fue confirmada por Elliot (1971) y Elliot y col. (1973). Los parámetros de la celda elemental son:

$$a = 9.4214 \text{ \AA}, b = 2a \text{ y } c = 6.8814 \text{ \AA}$$

Aunque la HA natural se presenta bajo dos formas, una hexagonal compacta y otra fase de HA pseudo-hexagonal monoclinica en un 37%, aproximadamente, Elliot y col (1973), solamente utilizamos la primera en este apartado, y es a ella a la que nos referiremos en todo lo que sigue. Los parámetros de la celda elemental de la fase hexagonal compacta, Young (1975), son en este caso:

$$a = b = 9.422 \text{ \AA} \text{ y } c = 6.883 \text{ \AA}$$

La HA natural cristaliza en forma de una serie de láminas paralelas, cada una de las cuales está constituida por planos atómicos distantes entre sí $\frac{c}{2}$.

En la [figura 3.3](#) hemos representado la disposición de la red en uno de estos planos, concretamente el XY donde los círculos rojos, como vimos en el capítulo 2 al referimos a los cristales de HA, corresponden a los iones calcio.

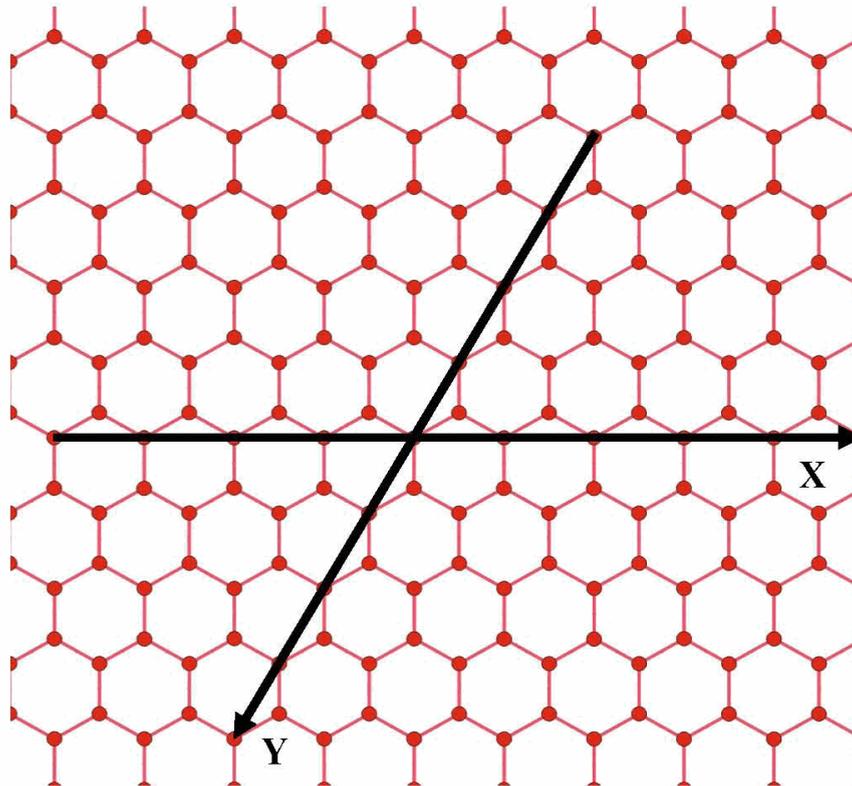


Figura 3.3. Plano XY del cristal de hidroxiapatita.

Si sobre la figura anterior proyectamos cualquiera de los dos planos contiguos al XY, obtenemos la [figura 3.4](#) en la que no son visibles todos los vértices del hexágono de este nuevo plano (círculos rojos), puesto que alguno de ellos se proyecta sobre el plano XY. En general, diremos que la proyección sobre XY de un plano que diste un número entero al parámetro c de la celda, del plano XY, coincide con este último. Análogamente, la proyección sobre XY de un plano que diste un número impar de veces $\frac{c}{2}$ del XY, coincide con la del contiguo a XY.

Observamos, entonces, que la red hexagonal de un plano está desplazada con respecto al anterior $\frac{a}{\sqrt{3}} = 5.44 \text{ \AA}$ en dirección perpendicular al eje X. A la HA le corresponde, por tanto una secuencia de apilamiento...*ABABAB*. El deslizamiento se produce en planos (001), que son planos de gran densidad atómica, y en consecuencia, será por donde más fácilmente se produzca la exfoliación.

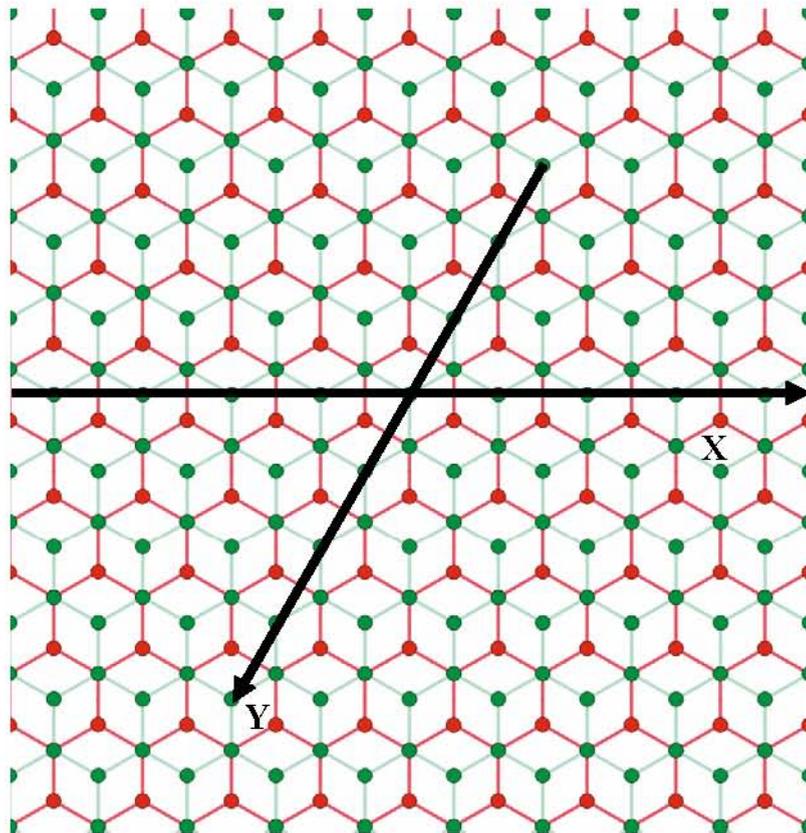


Figura 3.4. Proyección del plano $z = \frac{c}{2}$ sobre el $z = 0$.

El haz de electrones incide perpendicular en la lámina de HA, y por tanto en los planos (001). De este modo, sabemos que el diagrama de difracción de una de estas láminas es geoméricamente semejante a la figura obtenida por la intersección de la red recíproca con la esfera de reflexión, y que la zona cero de Laue podemos suponerla coincidente con el plano de la red recíproca perpendicular al rayo incidente, y que pasa por el origen de la misma. Así, se construye el modelo geométrico de la [figura 3.5](#) para una lámina monocristalina, que sería el diagrama de difracción de electrones de dicho monocristal donde los parámetros de la red recíproca serán:

$$a^* = \frac{|\vec{b} \times \vec{c}|}{a \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} = 0.2122 \left(\overset{0}{\text{Å}} \right)^{-1}$$

$$b^* = \frac{|\vec{c} \times \vec{a}|}{a \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} = 0.2122 \left(\overset{0}{\text{Å}} \right)^{-1}$$

$$c^* = \frac{|\vec{a} \times \vec{b}|}{a \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} = 0.1453 \left(\overset{0}{\text{Å}} \right)^{-1}$$

Si tomamos como vectores primitivos de traslación de la red espacial hexagonal:

$$\vec{a} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a \right) \hat{x} + \left(\frac{a}{2} \right) \hat{y}$$

$$\vec{b} = - \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a \right) \hat{x} + \left(\frac{a}{2} \right) \hat{y}$$

$$\vec{c} = c \hat{z}$$

Entonces los vectores de traslación primitivos de la red recíproca son:

$$\vec{a}^* = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right) \hat{x} + \left(\frac{2\pi}{a} \right) \hat{y}$$

$$\vec{b}^* = -\left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right) \hat{x} + \left(\frac{2\pi}{a} \right) \hat{y}$$

$$\vec{c}^* = \left(\frac{2\pi}{c} \right) \hat{z}$$

es decir, que la red recíproca es su propia red, pero con los ejes girados.

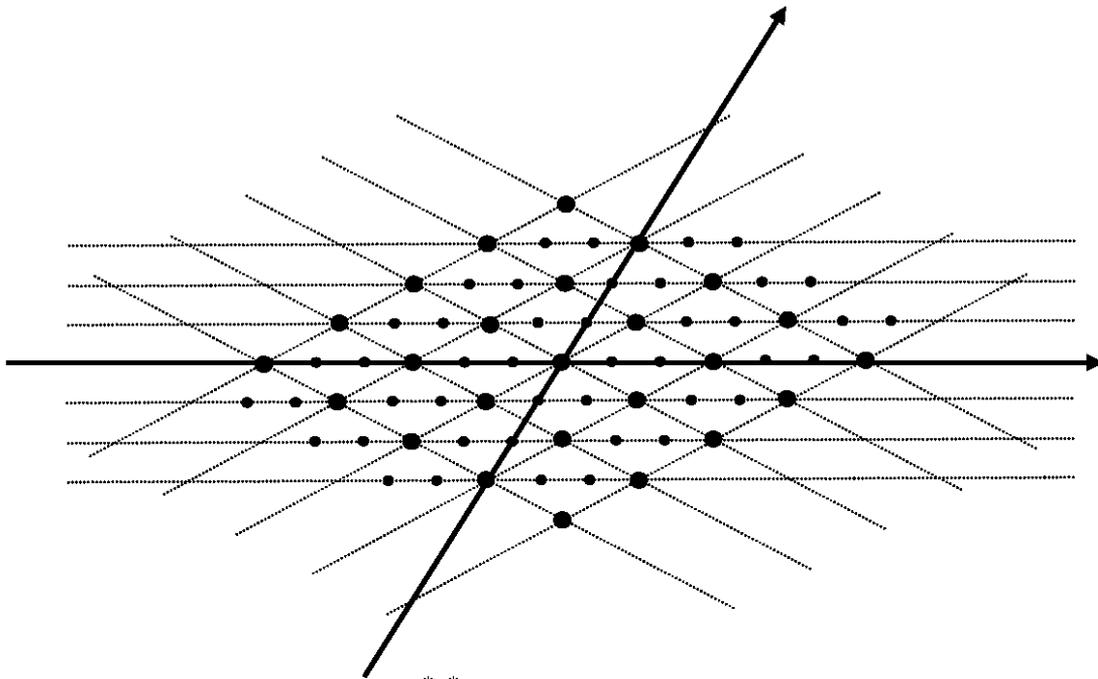


Figura 3.5. Plano $x^* y^*$ de la red recíproca del monocristal.

Se observan en la [figura 3.5](#) dos clases de máximos de difracción: la primera queda constituida por aquellos para los que la intensidad de luz del haz difractado corresponde a los puntos grandes, que en el caso del grafito, Serna C. y Brú (1968) es proporcional a $16f_c^2$; la segunda la componen todos los restan-

tes, para los que dicha intensidad corresponde a los puntos pequeños, y es proporcional a f_c^2 para la misma estructura. Recordamos que f_c^2 es el coeficiente de difusión atómica para los electrones de carbono, en el caso del grafito, el cual presenta una estructura hexagonal similar a la que nos ocupa. Para el caso de la HA, es de esperar que los haces difractados presenten una estructura algo más complicada debido a la disposición atómica dentro de la celda primitiva.

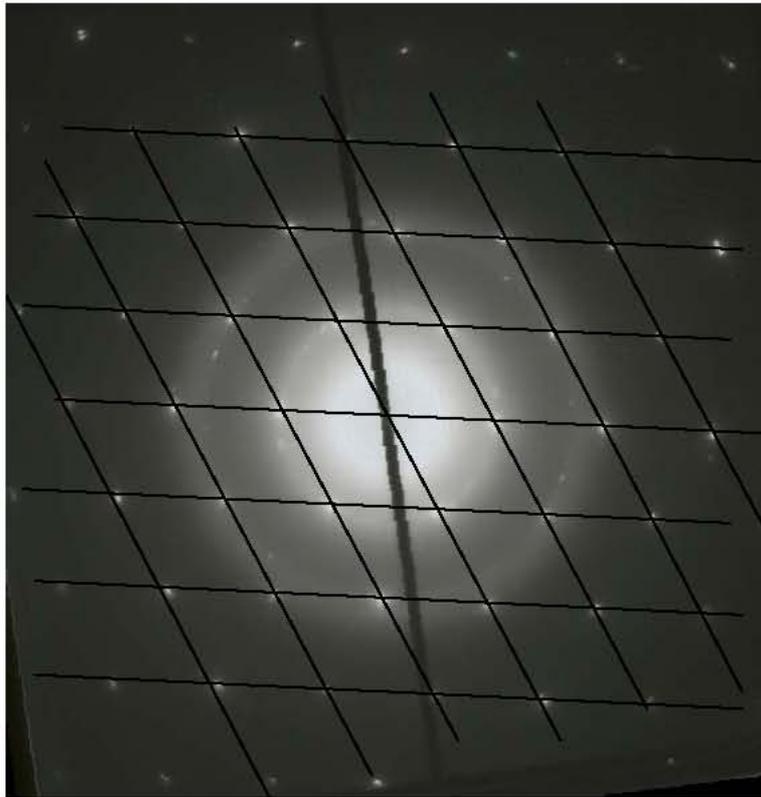


Figura 3.6. Diagrama de difracción de electrones de un monocristal de hidroxiapatita natural (nt). El haz de electrones es perpendicular al plano (001).

El diagrama de difracción que reproducimos en la [fig 3.6](#), corresponde a un monocristal de HA natural (nt). Ésto es una buena muestra de que las cosas suceden tal y como hemos explicado. En efecto, se ve perfectamente que la distribución de intensidades alrededor del máximo central tiene simetría cilíndrica en torno al haz de electrones, debido no solamente al hecho de tratarse de un monocristal, y por tanto carente de fronteras de grano, sino también al ser el haz de electrones perpendicular al plano (001). Cualquier desviación de estas condiciones hubiese dado como resultado una manifiesta anomalía en las intensidades de los máximos.

3.3. DISTRIBUCIÓN GENERAL DE LAS FRONTERAS DE GRANO.

En el desarrollo del conocimiento de la materia mineral, por difracción y microscopía electrónica, el estudio de los defectos cristalinos ocupa un lugar primordial. Ello se debe, como hemos visto en el capítulo 1, a la gran influencia que dichos defectos tienen en las propiedades físicas y mecánicas de los materiales. En la mayor parte de los estudios realizados, se utilizan láminas cuyo espesor no es superior a los 2000 \AA . Estas láminas, aunque en la mayor parte de los casos es necesario fabricarlas artificialmente, pueden obtenerse a partir de cristales naturales fácilmente exfoliables, como el caso que nos ocupa de HA.

Cuando dos láminas monocristalinas de HA se superponen al azar, según la preparación de las muestras explicada en el apartado 2.3.1., pueden llegar a agruparse, de tal modo, que el haz electrónico sea entonces perpendicular a los planos de exfoliación (001).

Si dos de ellas tuviesen la misma orientación, esto es, si todos los nudos de una de ellas se corresponden con los nudos de la otra, el diagrama de difracción que se obtiene es como el de la [figura 3.6](#), es decir, todo sucede como si solamente tuviésemos una lámina monocristalina. Si, por el contrario, una de las dos láminas ha experimentado una rotación θ , el nuevo diagrama de difrac-

ción es la superposición de dos diagramas que han sufrido dicha rotación, como se muestra en la [figura 3.7](#).

En el curso de una sedimentación al azar, dos monocristales pueden deslizar uno sobre otro y ocupar determinadas posiciones privilegiadas, definidas por la rotación de una lámina sobre otra, correspondiendo dichas posiciones al caso de energía intercrystalina mínima.



Figura 3.7. Diagrama de difracción de dos láminas monocristalinas de hidroxiapatita natural (nt), que corresponde a una frontera de ángulo pequeño, giradas una respecto a la otra un ángulo $\theta=5^\circ$.

Diversos trabajos sobre las configuraciones que tienen lugar en algunas láminas cristalinas durante procesos de sedimentación al azar, muestran que existen algunas orientaciones preferentes alrededor de ejes específicos, normalmente perpendiculares a los planos en contacto. Estas orientaciones preferentes se han encontrado, como hemos referido anteriormente, en la molibde-

nita por Gillet (1962), en grafito por Serna y Brú (1968), en MgO y CdO por Chaudhari y Mathews (1970,1971), en la moscovita, caolinita y trióxido de molibdeno por De Diego y col. (1974) y en la flogopita y zinwaldita por R. Pareja y col. (1975).

Según Kronberg y Wilson (1949) y Bollmann (1970) existen ciertas fronteras, en las cuales la fracción de posiciones de red compartida por las superficies en contacto es muy alta, y parecen mostrar baja energía. Estas fronteras de grano son llamadas "fronteras de coincidencia", las cuales han sido tema de algunas investigaciones teóricas como las realizadas por Chalmers y Gleiter (1971), Fortes (1972), Warrington y Bufalini (1971); y la mayoría de los resultados experimentales de Chaudhari y Mathews (1971), Brandon y col. (1964), Aust (1961), y Levy (1969), han sido explicados en términos del modelo de coincidencias de Bollmann. Las orientaciones preferentes observadas por Serna y Brú (1968) en el grafito cuya estructura cristalina es hexagonal compacta, como la HA, fueron de $3^{\circ}8'$, $16^{\circ}24'$ y $21^{\circ}48'$, aunque advierten que es muy difícil observar agrupamientos rotacionales que correspondan a ángulos inferiores a 3° , pues los máximos de doble difracción están muy próximos y pueden quedar enmascarados por los máximos principales debidos a los dos monocristales. También es de esperar que algunos de los diagramas no presenten la totalidad de los máximos de difracción previsibles, sino solamente los que se encuentran situados en torno a las coincidencias, debido al hecho de que determinados rayos doblemente difractados corresponden a un ángulo de

Bragg grande, y tienen una intensidad muy débil para impresionar la placa fotográfica.

Hemos realizado numerosas mediciones de estos ángulos de fronteras de rotación en la HA natural (nt), con la finalidad de tener un histograma de frecuencias completo. Se han medido 200 ángulos de frontera entre 0° y 30° , que es nuestro rango de medida, ya que debido a la simetría hexagonal de los cristales la rotación θ es equivalente a la $\theta' = 30^\circ + \theta$. Los resultados experimentales quedan resumidos en el histograma representado en la [figura 3.8](#) y en la [tabla I](#), donde la frecuencia relativa ha sido representada frente al ángulo de rotación alrededor del eje (001), a intervalos de 1° .

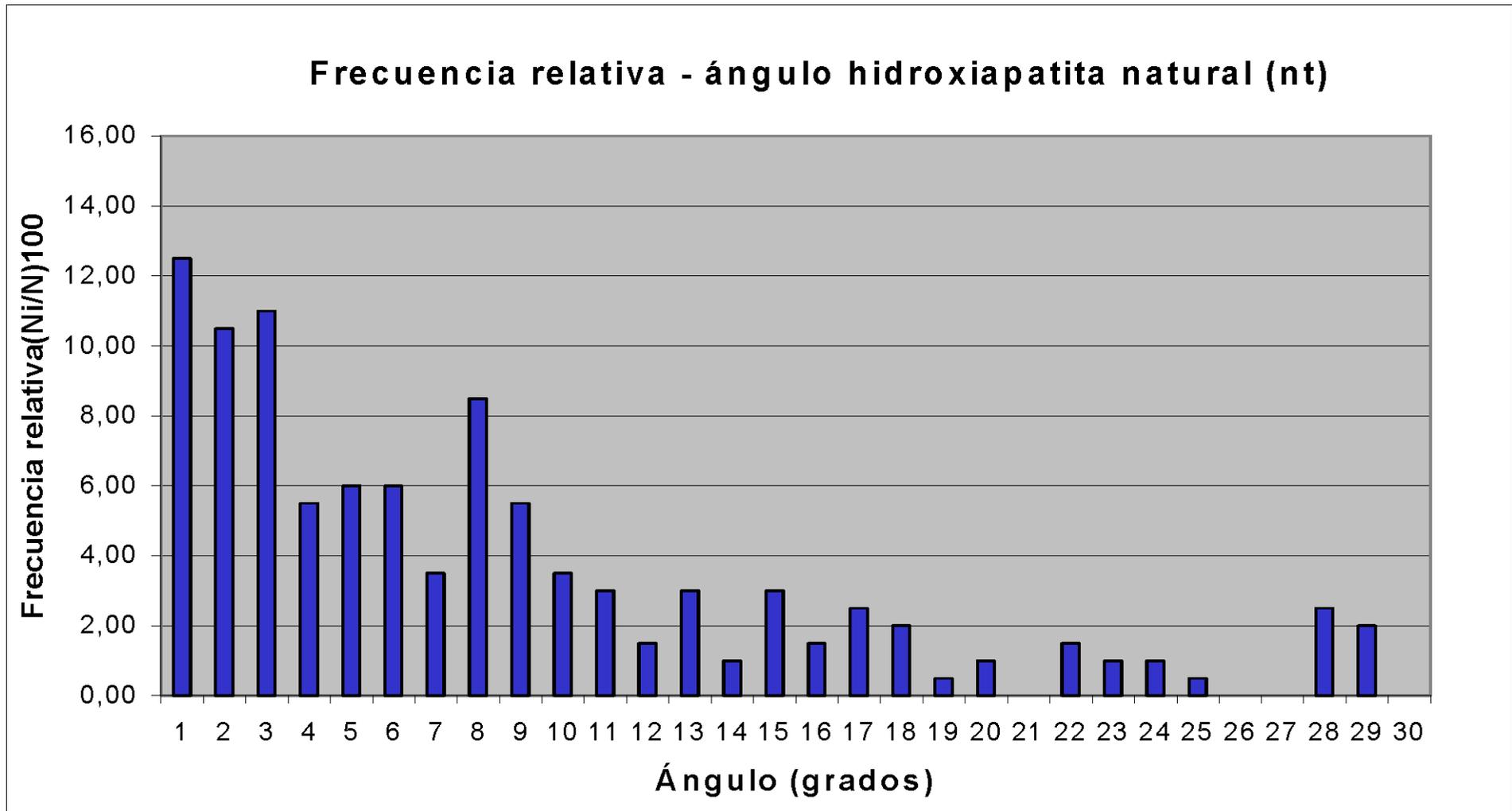


Figura 3.8. Histograma mostrando la frecuencia relativa de fronteras de rotación (001), $10^2 F(Ni/N)$, como función del ángulo de rotación en la hidroxiapatita natural (nt).

Ni	θ (grados)	$(Ni/N)*100$	$\Sigma F_i \times 100$	$(\Sigma F_i - \Sigma F_{i-s}) \times 100$	$1 - F_i$
25	1	12,50			0,88
21	2	10,50			0,90
22	3	11,00			0,89
11	4	5,50			0,95
12	5	6,00	45,50	45,50	0,94
12	6	6,00			0,94
7	7	3,50			0,97
17	8	8,50			0,92
11	9	5,50			0,95
7	10	3,50	72,50	27,00	0,97
6	11	3,00			0,97
3	12	1,50			0,99
6	13	3,00			
2	14	1,00			
6	15	3,00	84,00	11,50	
3	16	1,50			
5	17	2,50			
4	18	2,00			
1	19	0,50			
2	20	1,00	91,50	7,50	
0	21	0,00			
3	22	1,50			
2	23	1,00			
2	24	1,00			
1	25	0,50	95,50	4,00	
0	26	0,00			
0	27	0,00			
5	28	2,50			
4	29	2,00			
0	30	0,00	100,00	4,50	
200		100,00			

Tabla I. Datos y cálculos correspondientes al histograma de hidroxiapatita natural (*nt*) de la figura 3.8. La frecuencia relativa, (Ni/N) , se representa también por F_i .

En las dos primeras columnas de la [tabla I](#), representamos la frecuencia absoluta que corresponde para cada ángulo, y en la tercera columna la frecuencia relativa, $F_i = N_i/N$; en la cuarta columna representamos cada 5° la frecuencia acumulada total, ΣF_i , mientras en la quinta columna representamos la frecuencia acumulada en intervalos de 5° , es decir, calculamos la diferencia para intervalos de 5° entre la frecuencia acumulada total de un intervalo y la del anterior, $\Sigma F_i - \Sigma F_{i-5}$. En la última columna representamos $1 - F_i$, cuyos datos utilizaremos en el análisis del modelo de Read-Shockley.

El histograma teórico ([figura 1.7](#), capítulo 1) que muestra la distribución de ángulos para las fronteras de rotación, de acuerdo con la teoría de Bollmann, cuando los cristales tienen simetría hexagonal en el plano de exfoliación muestra cuatro máximos en 13.2° , 17.9° , 21.8° y 27.8° , presentándose una frecuencia muy inferior para ángulos pequeños ($\theta \leq 10^\circ$). Sin embargo, al comparar los resultados que proporciona el modelo teórico con los obtenidos en nuestro histograma experimental, se observa una fuerte discrepancia en la frecuencia teórica para ángulos pequeños, ya que resulta mucho más elevada en los valores experimentales. Respecto a los ángulos grandes, se presentan pequeños máximos relativos en 13° , 15° , 17° y 28° en los valores experimentales, mientras en el histograma teórico de la [figura 1.7](#) del capítulo 1 tenemos cuatro máximos claros para 13.2° , 17.9° , 21.8° y 27.8° con mucha mayor frecuencia que los valores experimentales.

A continuación, a los efectos de la discusión, vamos a distinguir entre fronteras de ángulo pequeño y fronteras de ángulo grande.

3.3.1. *Fronteras de ángulo pequeño.*

Como apuntamos en el apartado 2.3.3 referente a la difracción de electrones, debido a la carencia de hábito de los cristales de HA, utilizamos la difracción electrónica de área seleccionada para conocer la desorientación entre los dos monocristales superpuestos. Este procedimiento es especialmente relevante cuando se trata de medir ángulos pequeños ($\theta \leq 10^\circ$). Estos diagramas de difracción muestran una estructura similar a la que obtenían Takeuchi y col. (1972) en la biotita, así como en los trabajos ya mencionados de Gillet (1962) en molibdenita, Serna y Brú (1968) en el grafito, y De Diego y col. (1974) en trióxido de molibdeno, moscovita y caolinita, y R. Pareja y col. (1975) en flo-gopita y zinwaldita.

Analizando el histograma de la [figura 3.10](#) podemos deducir que aparecen sistemáticamente fronteras de grano de ángulo pequeño entre 1° y 12° , mostrando una gran dispersión. Obsérvese que en este intervalo están el 77% de las fronteras.

Podríamos preguntarnos si esta distribución de rotaciones debería satisfacer el ajuste mediante el modelo teórico para las fronteras de inclinación de Read y Shockley. La curva que predice el modelo, comentada anteriormente, advierte de una menor probabilidad de fronteras de grano a mayor ángulo θ .

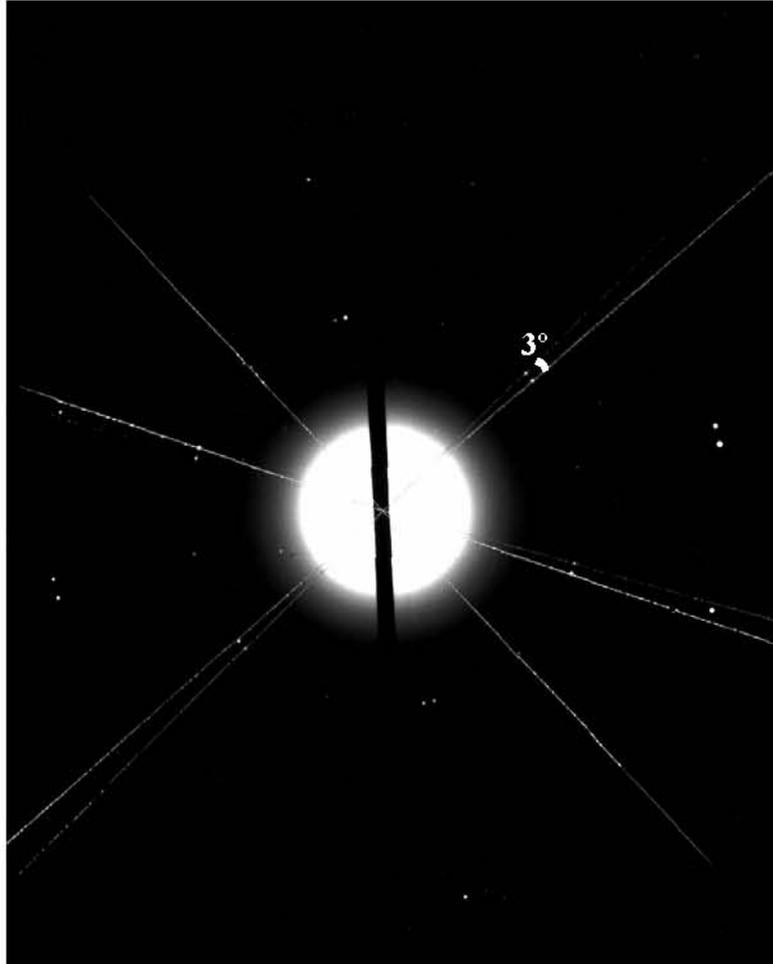


Figura 3.9. Diagrama de difracción de dos láminas monocristalinas de hidroxiapatita natural (nt) giradas una respecto a la otra un ángulo $\theta = 3^\circ$.

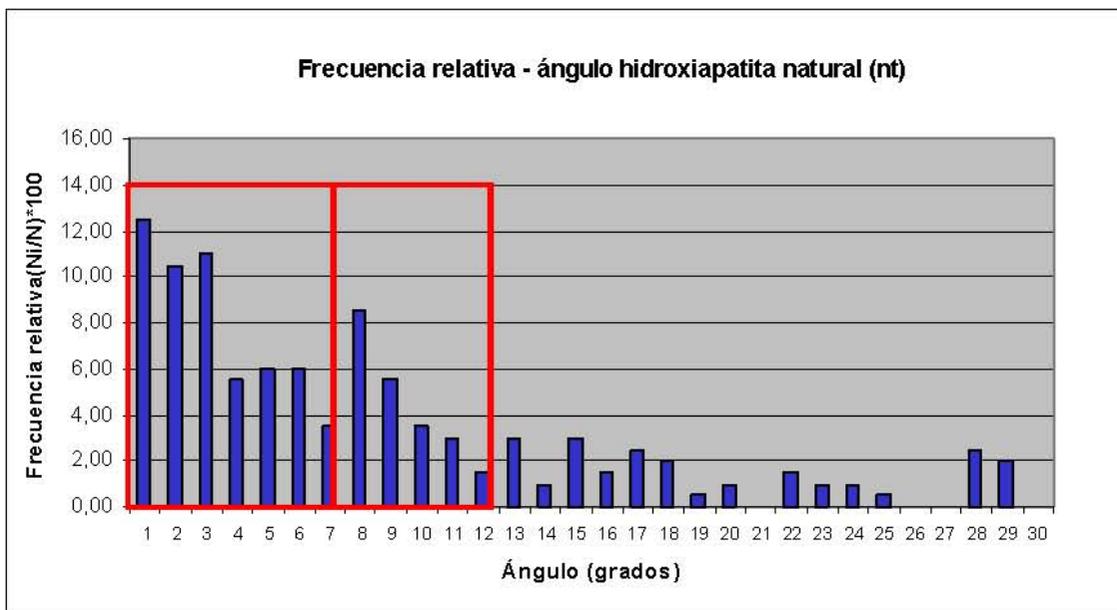


Figura 3.10. Histograma mostrando la frecuencia relativa de fronteras de rotación, $10^2 F(Ni/N)$, como función del ángulo de rotación en la hidroxiapatita natural (nt), destacando las fronteras de grano de ángulo pequeño.

Nuestros resultados, al menos cualitativamente, muestran dicha disminución de fronteras al crecer θ , que se observa en dos intervalos: uno para $\theta \leq 7^\circ$, y el otro para θ entre 8° y 12° , ya que en el ángulo de 8° parece haber el inicio de una cúspide como las mencionadas en el apartado 3.1. Por el contrario, la fuerte dispersión en dichos intervalos, con muchos ángulos que presentan una probabilidad semejante, hace pensar que el ajuste según el modelo de Read-Shockley será, en principio, poco satisfactorio. Sin embargo, dichos ajustes son suficientes para poder afirmar que la geometría tiene un papel fundamental en la determinación de la energía de las fronteras de grano de la HA.

En efecto, si admitimos, como parece razonable, que la energía de la frontera, $\gamma(\theta)$, sea proporcional a $1-F(\theta)$, es decir,

$$1-F(\theta) \propto \gamma_0 \theta (A-\ln\theta)$$

entonces podemos proceder a ajustar la función

$$1-F(\theta) = B\theta (A-\ln\theta) + C \quad (3.3)$$

Así, realizamos un ajuste de nuestros datos mediante la ecuación (3.3) para los intervalos angulares de 1° a 7° , y de 8° a 12° , obteniendo mejores resultados que si el ajuste se hace para el intervalo completo (1° a 12°). Los resultados se presentan en los recuadros de la [figura 3.11](#) (aparecen resumidos en la [tabla IV](#), apartado 6.1), y ponen de manifiesto lo comentado anteriormente. Mas adelante comentaremos la razón por la que el intervalo de ángulos pequeños aparece dividido en dos intervalos que se ajustan mejor por separado.

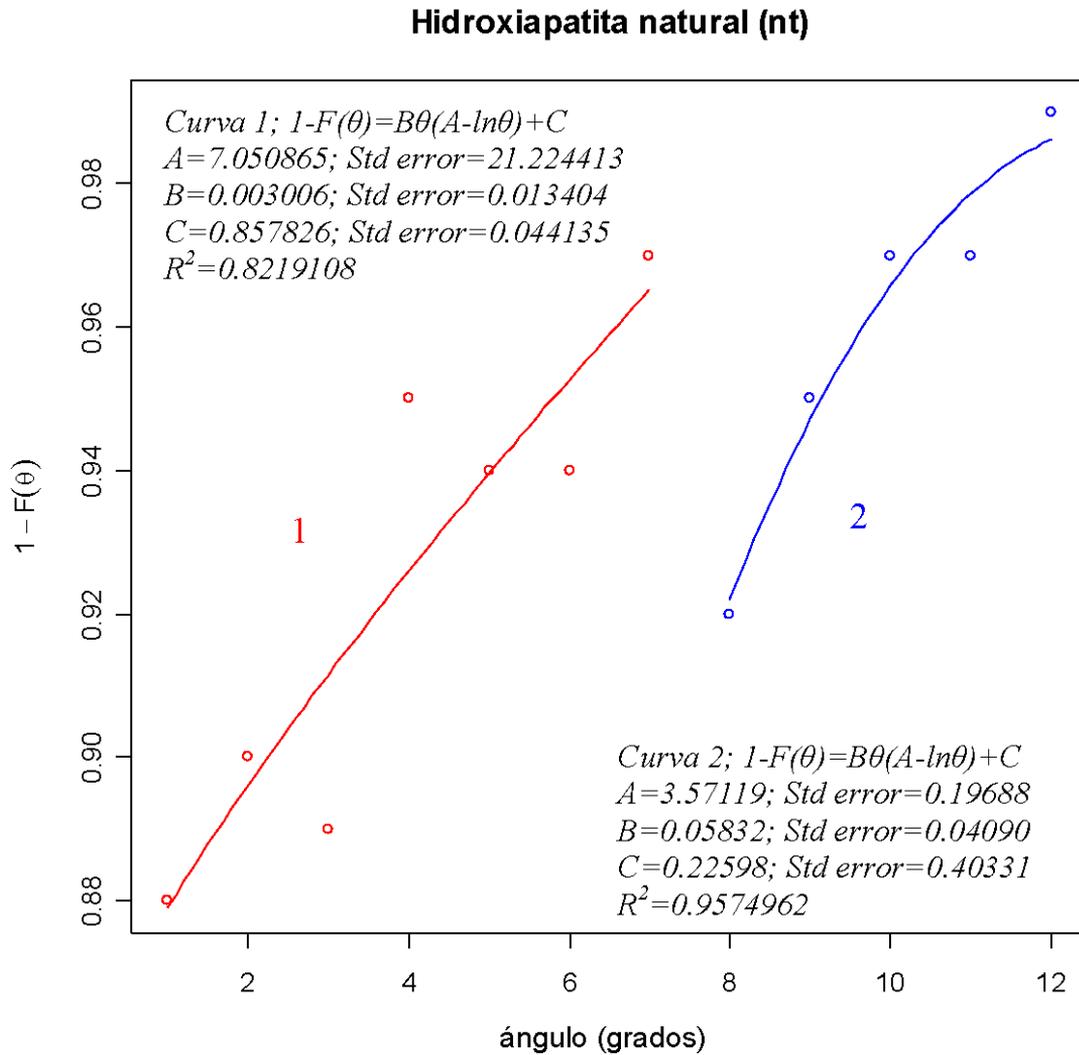


Figura 3.11. Ajuste de la función (3.3) para la muestra de hidroxiapatita natural (nt).

El significado de la ordenada en el origen de la curva 1, $C=0.86\pm 0.04$, ordenada que también presenta, aunque con valor diferente la curva 2, se interpreta como lo equivalente a tomar un origen para la energía potencial; es decir, si escribimos la hipótesis $1 - F(\theta) \propto \gamma$ en la forma

$$k_0 + \gamma = k[1 - F(\theta)]$$

resulta para la ordenada en el origen $C = \frac{k_0}{k}$. Se puede comprobar, en este sentido, que si se ajusta la curva 2 tomando el origen del eje de abscisas en $\theta = 7^\circ$, se obtiene como valor de la ordenada en el origen $C = 0.87 \pm 0.03$, es decir, prácticamente el mismo valor que para la curva 1.

En consecuencia, aunque las configuraciones de ángulo pequeño encontradas entre dos cristales de HA natural (nt) constituyen un fenómeno de desorden cristalino que se debe ubicar fuera de la teoría clásica de las dislocaciones, se puede concluir que la energía de dichas fronteras, en primera aproximación, está gobernada por factores geométricos.

La explicación física más razonable hay que buscarla en el comportamiento iónico de las fronteras de grano en HA. Si dichas fronteras deben presentar canales iónicos, como ya comentamos en el apartado 1.3.3, entonces estos canales pueden desempeñar una función similar a la de las dislocaciones en lo concerniente a la difusión de impurezas y defectos puntuales. Sin embargo, no se dispone de un modelo que relacione la energía de la frontera (γ) con el ángulo (θ) para las fronteras de grano en cristales iónicos.

No obstante, para una estructura de canales, como ocurre en una frontera iónica, entendemos que a mayor tamaño de los canales corresponde un estado de mayor desorden, es decir, de menor energía libre. En consecuencia, aquellas fronteras cuya estructura sea más abierta serán, por tanto, las más probables. Es decir, según crece θ debe disminuir el tamaño de los canales.

Por otro lado, el hecho de que el intervalo de ángulos pequeños (1° a 12°) aparezca dividido en dos intervalos, 1° a 7° , y de 8° a 12° , que se ajustan mejor

que el intervalo completo, tiene su analogía en las cúspides que predice el modelo de Read-Shockley, y parece indicar que la estructura de las fronteras de grano en la HA natural tiene al menos dos redes de canales atómicos. Este aspecto se encontrará también en el capítulo 4.

3.3.2. *Fronteras de ángulo grande.*

Como se observa en el histograma de la [figura 3.13](#) aparecen algunas fronteras de ángulo grande ($12^\circ < \theta \leq 30^\circ$) con poca dispersión, presentado máximos relativos en 13° , 15° , 17° y 28° , entre otros más pequeños. Estas fronteras son posibles en teoría durante un proceso de sedimentación al azar. Sin embargo, nuestros resultados no muestran con claridad la existencia de orientaciones preferentes que puedan ser asociadas con fronteras de coincidencia, de acuerdo con el modelo geométrico de Bollmann (1970).

En efecto, algunos ángulos previstos teóricamente, véase el histograma teórico ([figura 1.7](#) del capítulo 1), así como sus frecuencias, no coinciden con los observados experimentalmente. Por ejemplo, la frontera correspondiente a $\theta=21.8^\circ$, siendo la que presenta mayor grado de coincidencia, no se ha observado experimentalmente.

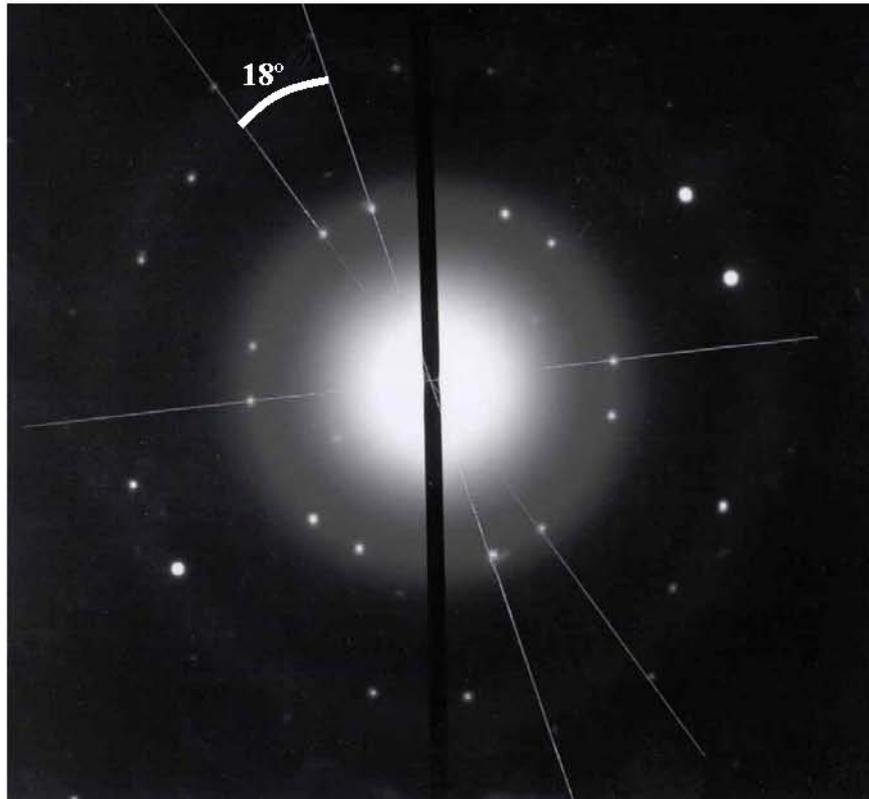


Figura 3.12. Diagrama de difracción de dos láminas monocristalinas de hidroxiapatita natural (nt) giradas una respecto a la otra un ángulo $\theta=18^\circ$.

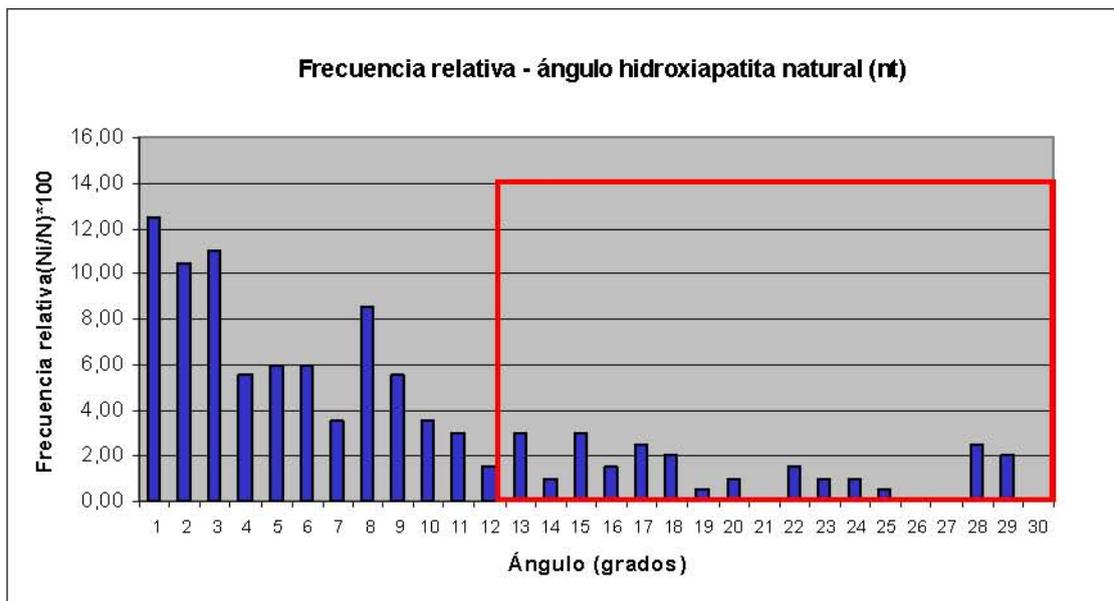


Figura 3.13. Histograma mostrando la frecuencia relativa de fronteras de rotación, $10^2F(Ni/N)$, como función del ángulo de rotación en la hidroxiapatita natural (nt), destacando las fronteras de grano de ángulo grande.

En una estructura hexagonal, como la que nos ocupa, el estudio teórico de los máximos de coincidencia nos muestra cuatro valores de ángulo con una elevada densidad de puntos de coincidencia que corresponden a 13.2° , 17.9° , 21.8° y 27.8° , donde las fronteras de rotación de 21.8° y 27.8° muestran una mayor densidad de puntos de coincidencia que las de 13.2° y 17.9° . Por el contrario, los resultados experimentales muestran pequeños máximos de, aproximadamente, la misma frecuencia en 13° , 15° , 17° y 28° .

En el intervalo de 20° a 30° es donde la discrepancia es más manifiesta, ya que los resultados teóricos prevén dos fuertes máximos en 21.8° y 27.8° , mientras los resultados experimentales muestran lo contrario.

Estas discrepancias se pueden atribuir, en parte, al importante problema de los puntos de pseudocoincidencia. En estas posiciones los centros iónicos no coinciden perfectamente; no obstante, pueden considerarse como posiciones de coincidencia debido a que las dimensiones de los iones son grandes comparadas con los “puntos geométricos” que han sido utilizados en el modelo geométrico. Sin embargo, debemos considerar la gran cantidad de impurezas que lleva consigo la HA natural, unido al carácter iónico de las fronteras de grano, como causa fundamental de las desviaciones respecto al modelo teórico.

4. EFECTO DE LA TENSIÓN EN LAS FRONTERAS DE GRANO

4.1. ENSAYOS MECÁNICOS DE TRACCIÓN.

Hemos tomado probetas de hueso cortical de ternera de dimensiones esquematizadas en la [fig 2.4](#) del capítulo 2 y las hemos sometido a una tensión unidireccional hasta la fractura con la finalidad de introducir deformación plástica en los cristales de HA. Se trata de comprobar si la deformación plástica en los cristales influye en las fronteras de grano. Las pruebas se han llevado a cabo en la unidad de apoyo de ensayos mecánicos del CENIM, con una máquina marca SERVOSIS modelo ME 405/10, especialmente diseñada para tensión unidireccional. El tensiómetro sólo permite ensayos de tracción con un sistema de garras diseñadas para evitar un deslizamiento de la muestra, como indicamos en el capítulo 2. Este proceso se realiza a deformación controlada con una velocidad de desplazamiento constante de $V = 0.001$ mm/s.

Para realizar estas medidas hemos procedido como indicamos en el apartado 2.2.1. referente a la medida del límite elástico. Se traza una línea, en la región lineal, sobre la gráfica tensión-deformación de un ensayo de tracción.



Figura 4.1. Probetas de hueso cortical que han sido sometidas a ensayos de tracción.

A continuación, se observa exactamente el punto en que dicha línea abandona la zona recta (zona elástica) de la gráfica y se mide la longitud que sobre el eje de la tensión (σ) corresponde a dicho punto; la longitud medida se transforma en una tensión que nos da para la tensión del límite elástico un valor $\sigma_L=7.25 \text{ Kgf/mm}^2$ (71.12 MPa) que corresponde a una deformación relativa de $\varepsilon_L=0.0135$. Siguiendo el mismo procedimiento, se determina la tensión de fractura que resulta valer $\sigma_F=10.75 \text{ Kgf/mm}^2$ (105.46 MPa) correspondiendo a una deformación relativa de $\varepsilon_F=0.0325$. Además del procedimiento anterior, la tensión de fractura se puede evaluar a través de la información numérica que paso a paso proporciona la máquina de ensayos para la fuerza y la deformación dándonos y $\sigma_F=10.77 \text{ Kgf/mm}^2$ (105.65 MPa).

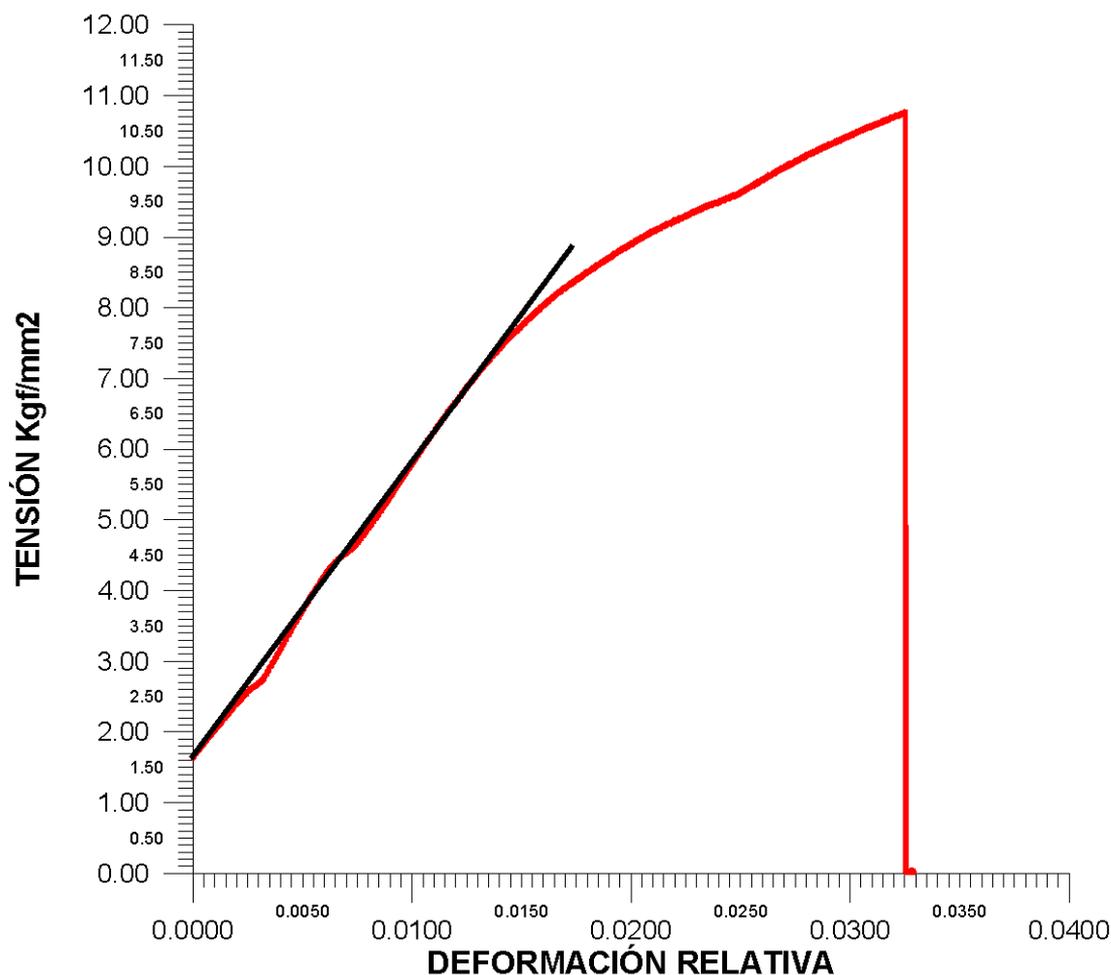


Figura 4.2. Gráfica tensión-deformación de una probeta cilíndrica de hueso cortical de ternera sometida a tracción hasta la fractura.

Además de los datos obtenidos de la gráfica de la [figura 4.2](#), referidas a la probeta cilíndrica, también hemos sometido a tracción hasta la fractura una probeta rectangular, [figura 4.3](#).

De dicha figura, y siguiendo el mismo procedimiento gráfico ya indicado, se obtiene para el límite elástico $\sigma_L = 4.60 \text{ Kgf/mm}^2$ (45.17 MPa) que corresponde también a una deformación relativa de $\varepsilon_L = 0.0135$. Para la tensión de fractura el valor obtenido es $\sigma_F = 6.95 \text{ Kgf/mm}^2$ (68.18 MPa) con una deformación relativa correspondiente de $\varepsilon_F = 0.0235$. Igualmente se dispone de la información numérica para evaluar la tensión de fractura obteniéndose

$\sigma_F=6.94\text{Kg}/\text{mm}^2$ (68.08 MPa). Las diferencias entre el límite elástico y la tensión de fractura, entre la probeta rectangular y la cilíndrica, se debe a que, aunque ambas se han extraído paralelamente al eje longitudinal del hueso y en zonas próximas, no son de la misma zona. Indudablemente, la geometría de la muestra también contribuye a estas diferencias.

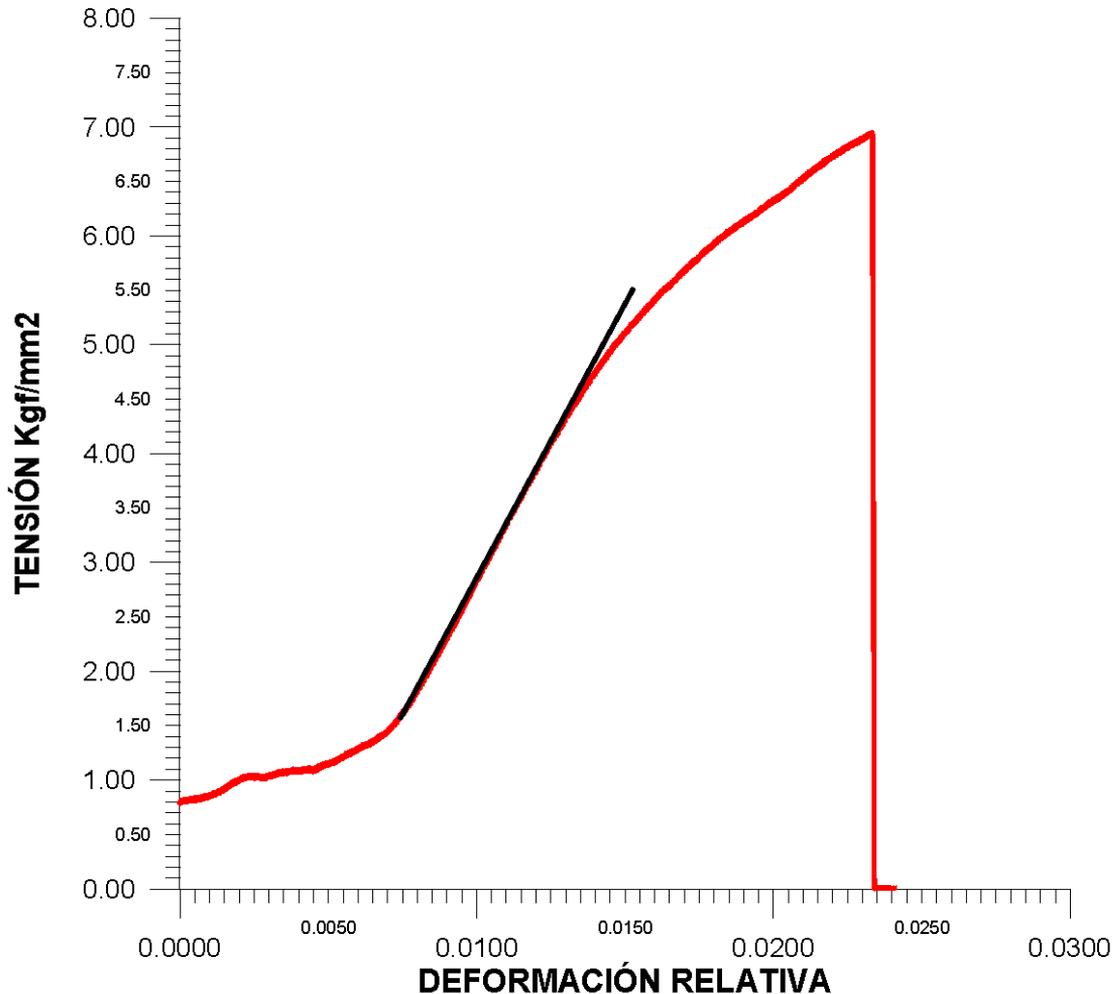


Figura 4.3. Gráfica tensión-deformación de una probeta rectangular de hueso cortical de ternera sometida a tracción hasta la fractura.

Como hemos comentado en el capítulo 2, este método nos permite alejarnos de la zona elástica e introducimos en la zona plástica lo suficiente para nuestros propósitos. Dado que nuestro objetivo es la introducción de deformación plástica, hemos tomado la muestra cilíndrica, para las observaciones en el mi-

croscopio electrónico porque en ella la cantidad de deformación plástica es superior a la introducida en la muestra rectangular.

4.2. REPRESENTACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN GENERAL DE LAS FRONTERAS DE GRANO.

Como ya hemos señalado en el capítulo 2, hemos elegido los ensayos de tracción porque nos permite apartarnos de la zona elástica, de forma que la deformación plástica introducida por este ensayo sea suficiente para nuestros propósitos, y se tiene la posibilidad de observar la influencia de la deformación en las agrupaciones rotacionales de dos láminas de la muestra de HA natural (t).

Con estas consideraciones, hemos procedido a realizar 150 determinaciones de ángulos de frontera entre 0° y 30° , tal y como ya hicimos con la muestra no deformada. Los resultados experimentales se presentan en la [figura 4.4](#) y en la [tabla II](#). Al igual que para la HA natural (nt), se disponen en forma de histograma, representando en abscisas los ángulos de rotación y en ordenadas las frecuencias relativas $Fi(\theta)=Ni/N$, siendo Ni el número de observaciones para un ángulo de rotación θ determinado alrededor del eje [001], a intervalos de 1° y N el número total de ángulos medidos. Al igual que en el capítulo anterior, en la [tabla II](#) se muestran los resultados de las frecuencias relativas ángulo a ángulo en la tercera columna, representando cada 5° la frecuencia acumulada total en la cuarta columna, mientras en la quinta columna calculamos la

frecuencia acumulada en intervalos de 5° , y en la sexta columna representamos los valores $I-Fi$, al igual que hicimos para la HA natural (nt).

El histograma de la muestra de HA natural (t) presenta una distribución semejante al de la HA natural (nt), con algunas diferencias que discutiremos a continuación.

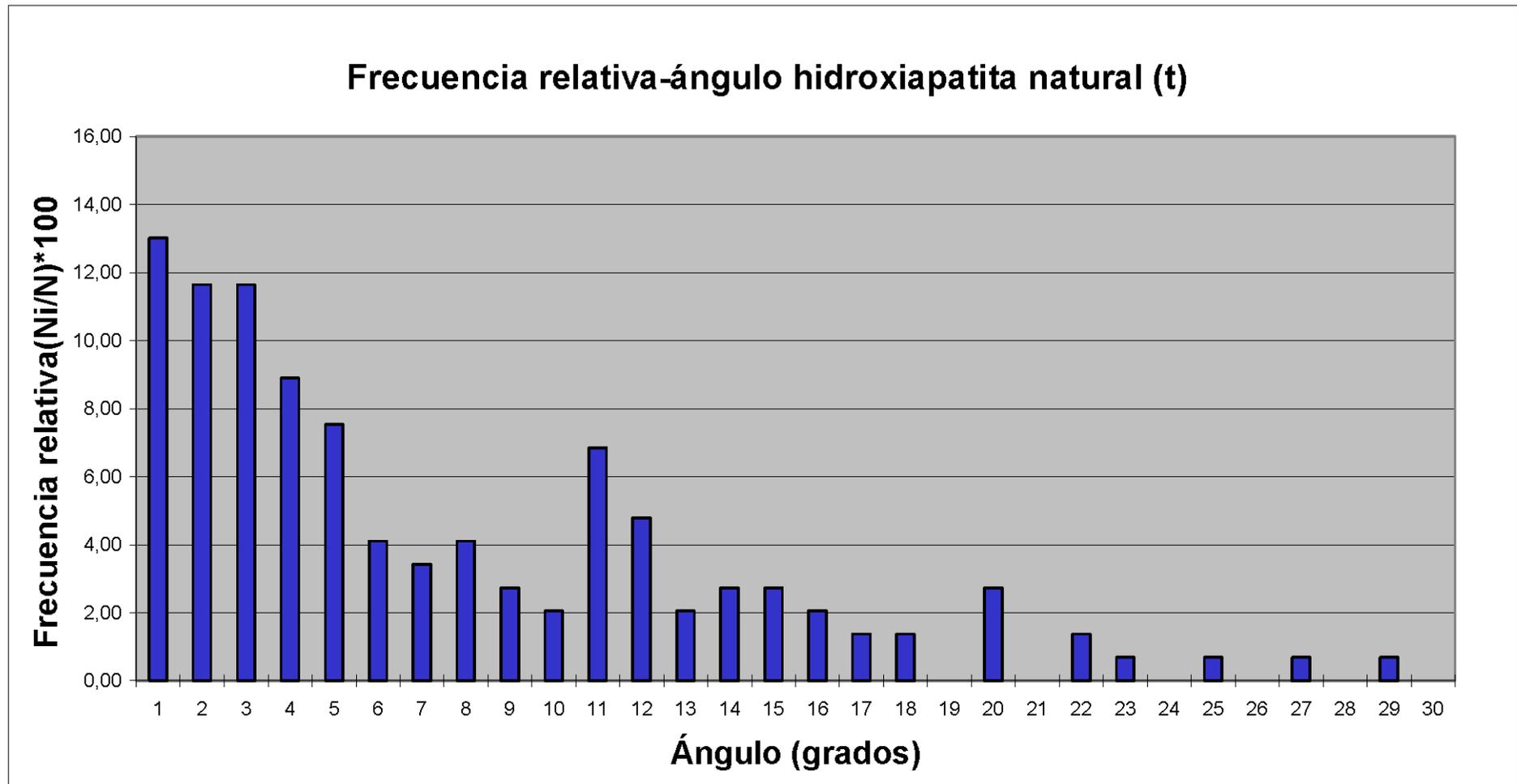


Figura 4.4. Histograma mostrando la frecuencia relativa de fronteras de rotación (001), $10^2F(Ni/N)$, como función del ángulo de rotación en cristales de hidroxiapatita natural (t) sometidos a tracción.

Ni	θ (grados)	Ni/N	$\Sigma F_i \times 100$	$(\Sigma F_i - \Sigma F_{i-5}) \times 100$	1-Fi
19	1	13,01			0,87
17	2	11,64			0,88
17	3	11,64			0,88
13	4	8,90			0,91
11	5	7,53	52,74	52,74	0,92
6	6	4,11			0,96
5	7	3,42			0,97
6	8	4,11			0,96
4	9	2,74			0,97
3	10	2,05	69,18	16,44	0,98
10	11	6,85			0,93
7	12	4,79			0,95
3	13	2,05			0,98
4	14	2,74			0,97
4	15	2,74	88,36	19,18	0,97
3	16	2,05			0,98
2	17	1,37			0,99
2	18	1,37			0,99
0	19	0,00			1,00
4	20	2,74	95,89	7,53	
0	21	0,00			
2	22	1,37			
1	23	0,68			
0	24	0,00			
1	25	0,68	98,63	2,74	
0	26	0,00			
1	27	0,68			
0	28	0,00			
1	29	0,68			
0	30	0,00	100,00	1,37	
146		100,00			

Tabla II. Datos y cálculos correspondientes al histograma de hidroxiapatita natural (t) de la figura 4.4. La frecuencia relativa, (Ni/N), se representa también por Fi.

4.3. CORRELACIÓN ENTRE LOS HISTOGRAMAS DE HIDROXIAPATITA NATURAL TENSIONADA Y NO TENSIONADA.

Una vez presentados los resultados de las fronteras de grano de la HA natural (t) vamos a relacionarlos con los obtenidos en el capítulo anterior referentes a la HA natural (nt). Por ello, al igual que hicimos anteriormente, y a efectos de la discusión, vamos a distinguir entre fronteras de ángulo pequeño y fronteras de ángulo grande.

4.3.1. *Fronteras de ángulo pequeño.*

Aparecen sistemáticamente fronteras de grano de ángulo pequeño entre 1° y 10° que muestran una gran dispersión, presentando una frecuencia similar, 72.5% la HA natural (nt) y 69.2% la HA natural (t), [tabla II](#). Sin embargo, para ángulos entre 1° y 5° , el histograma de la HA natural (t) presenta una frecuencia de un 7.2% superior. Se ha producido, en la muestra deformada, un desplazamiento hacia los ángulos más pequeños, que obviamente es debido al efecto de la deformación plástica. Además, las frecuencias van decreciendo paulatinamente hasta los 10° , cosa que no sucedía en la HA natural (nt).

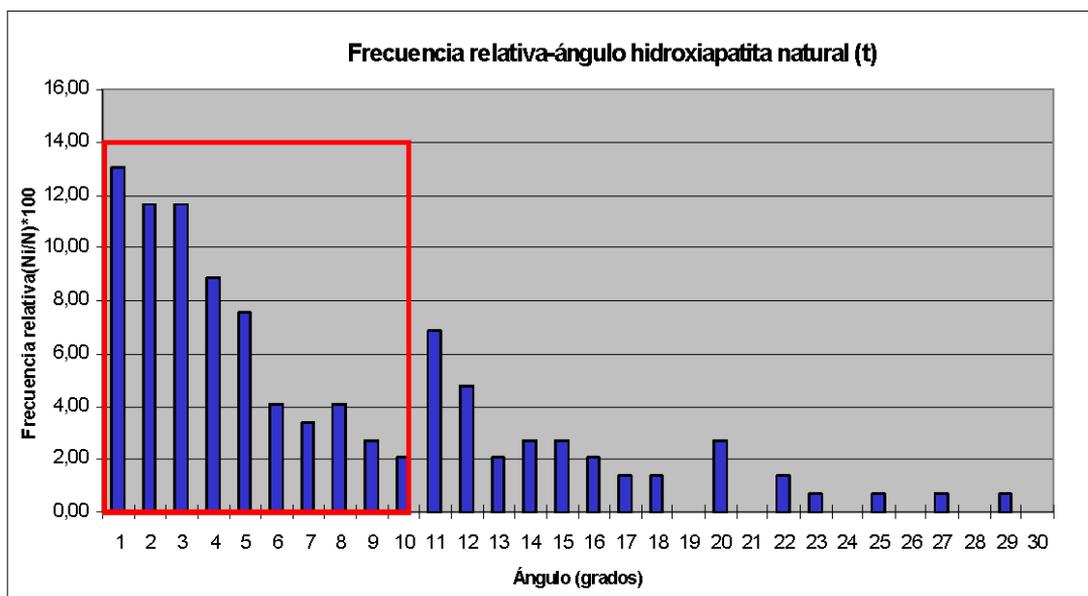


Figura 4.5. Histograma mostrando la frecuencia relativa de fronteras de rotación, $10^2 F(Ni/N)$, como función del ángulo de rotación en la hidroxiapatita natural (t), destacando las fronteras de grano de ángulo pequeño.

Al igual que hicimos con el histograma obtenido a partir de HA natural (nt), nos preguntamos si esta distribución debería satisfacer el ajuste mediante el modelo teórico clásico para las fronteras de inclinación de Read y Shockley, comentado anteriormente. El modelo de Read y Shockley predice una mayor energía, es decir menor probabilidad, de las fronteras de grano a mayor ángulo θ . En nuestro histograma de la [figura 4.5](#) podemos ver que dicha disminución de probabilidad se cumple al crecer θ . Es decir, se puede afirmar que la tendencia de la energía en las fronteras de grano de HA natural (t), también sigue cualitativamente el modelo de Read-Shockley.

Al igual que nos sucedía con la HA natural (nt), la fuerte dispersión en el intervalo de 1° a 10° , con muchos ángulos que muestran una probabilidad semejante, hace pensar que el ajuste será poco satisfactorio. Sin embargo, proce-

diendo de forma análoga a como hicimos en el apartado 3.3.1, comprobamos que el ajuste de la función

$$1-F(\theta) = B\theta (A-\ln\theta) + C \quad (4.1)$$

es suficiente para poder concluir que la geometría de los canales desempeña un papel fundamental en el control de la energía de las fronteras. Los resultados se muestran en la [figura 4.6.](#), y aparecen resumidos en la [tabla IV](#) apartado 6.1.

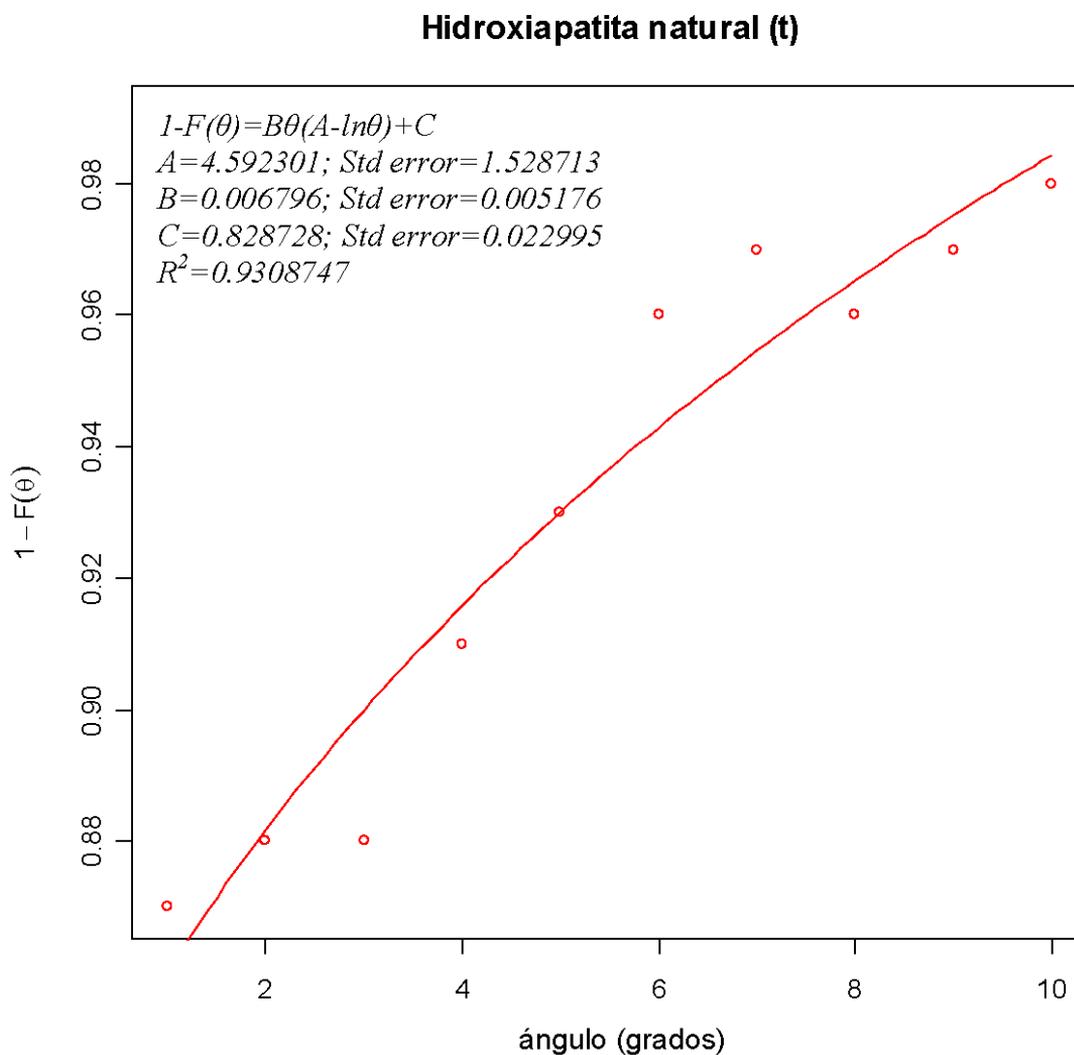


Figura 4.6. Ajuste de la función (4.1) para la muestra de hidroxiapatita natural (t).

Se observa en la [figura 4.6](#) que la ordenada en el origen, $C=0.829\pm0.023$, tiene prácticamente el mismo valor que el obtenido para la HA natural (nt), $C=0.86\pm0.04$, lo que parece razonable si tenemos en cuenta que este parámetro se puede identificar como lo equivalente a tomar un origen o nivel de referencia para la energía; es decir, según la hipótesis expuesta en el apartado 3.3.1, podemos escribir la energía en la forma

$$\gamma = k[1-F(\theta)]-k_0$$

En un modelo de dislocaciones, como es el caso de los metales, el efecto de la deformación se puede explicar mediante la interacción entre dislocaciones, e interacciones de éstas con aglomerados de defectos puntuales, durante el proceso de deformación. Sin embargo, en el caso que nos ocupa, la explicación hay que buscarla fundamentalmente en la naturaleza iónica de los cristales de HA.

En todo caso, sabemos que cuando se aplica una tensión mecánica a un material compuesto como el hueso, introduciendo deformaciones en las cadenas moleculares, la entropía del sistema disminuye al adoptar conformaciones menos probables, mientras que la energía libre aumenta.

Se puede razonar, así mismo, que la deformación ha producido una reorganización de las impurezas y otros defectos de la red en los cristales de HA, que se acompañaría de un incremento de la energía libre. Entonces, teniendo en cuenta el carácter iónico de las fronteras de grano en HA, entendemos que muchos de los iones tienen más fácil acomodarse a nuevas posiciones en los

canales atómicos, contribuyendo así a incrementar la probabilidad de las fronteras de grano para ángulos más pequeños.

4.3.2. *Fronteras de ángulo grande.*

En relación con las fronteras de ángulo grande debemos puntualizar que aparecen algunas fronteras de ángulo grande con poca dispersión, presentando varios máximos relativos entre 11° y 19° , figura 4.7. Al igual que con las fronteras de ángulo pequeño, todo sucede como si hubiese un desplazamiento hacia fronteras de grano de ángulo más pequeño. De hecho, entre 10° y 15° la frecuencia en la HA natural (t) aumenta un 7.7% con respecto a la HA natural (nt), y entre 15° y 20° es muy similar en ambas muestras. Por el contrario, para ángulos muy grandes, entre 20° y 30° , la frecuencia disminuye para la HA natural (t) respecto a la HA natural (nt) en un 4.4%, correspondiendo este decremento en mayor medida (3.1%) a los ángulos mayores, entre 25° y 30° .

Al igual que sucede en la HA natural (nt), la frecuencia relativa para ángulos grandes, y especialmente entre 20° y 30° , disminuye considerablemente. Aunque estas fronteras son posibles, en teoría, durante un proceso de sedimentación al azar, nuestros resultados no muestran la existencia de orientaciones preferentes que puedan ser asociadas con fronteras de coincidencia.

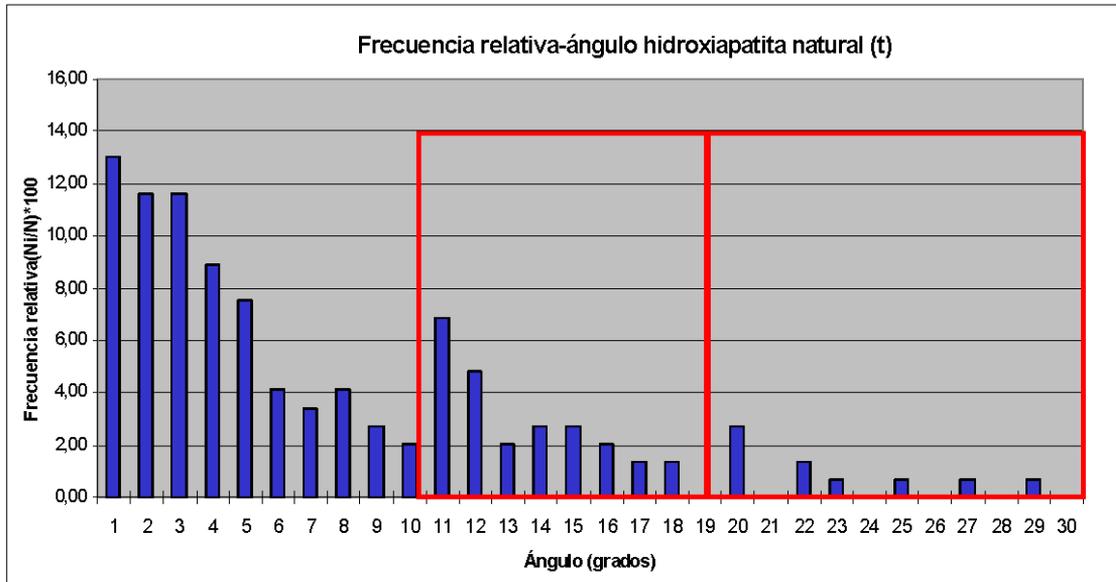


Figura 4.7. Histograma mostrando la frecuencia relativa de fronteras de rotación, $10^2 F(Ni/N)$, como función del ángulo de rotación en la hidroxapatita natural (t), destacando las fronteras de grano de ángulo grande.

Tal vez el intervalo de 11° a 19° pudiera ser una extensión de las fronteras de grano de ángulo pequeño, como la encontrada de 8° a 12° en la HA natural (nt). En este caso, lo razonado en el apartado 3.3.1 debe modificarse como sigue: la hipótesis de que la energía de la frontera por unidad de área, (γ), sea proporcional a $1-F(\theta)$, se debe traducir en este caso en

$$1-F(\theta) = B \operatorname{sen}\theta [A-\ln(\operatorname{sen}\theta)] + C \quad (4.2)$$

debido a que la energía, (γ), en función del ángulo de rotación, (θ), se ajusta bien a la función

$$\gamma = \gamma_0 \operatorname{sen}\theta [A-\ln(\operatorname{sen}\theta)] \quad (4.3)$$

para todos los ángulos θ , Wolf (1989). Este último realizó esta interesante observación empírica referente a la fórmula de Read-Shockley para fronteras de grano de ángulo grande. No parece haber justificación teórica para la ecuación

(4.3), y su utilidad radica en que sugiere que la energía de las fronteras de ángulo grande, puede ser determinada de la energía de las fronteras de ángulo pequeño, por extrapolación empírica. Así, si procedemos a ajustar en el intervalo indicado la función (4.2), se puede comprobar que dicho intervalo parece ser una extensión de las fronteras de ángulo pequeño.

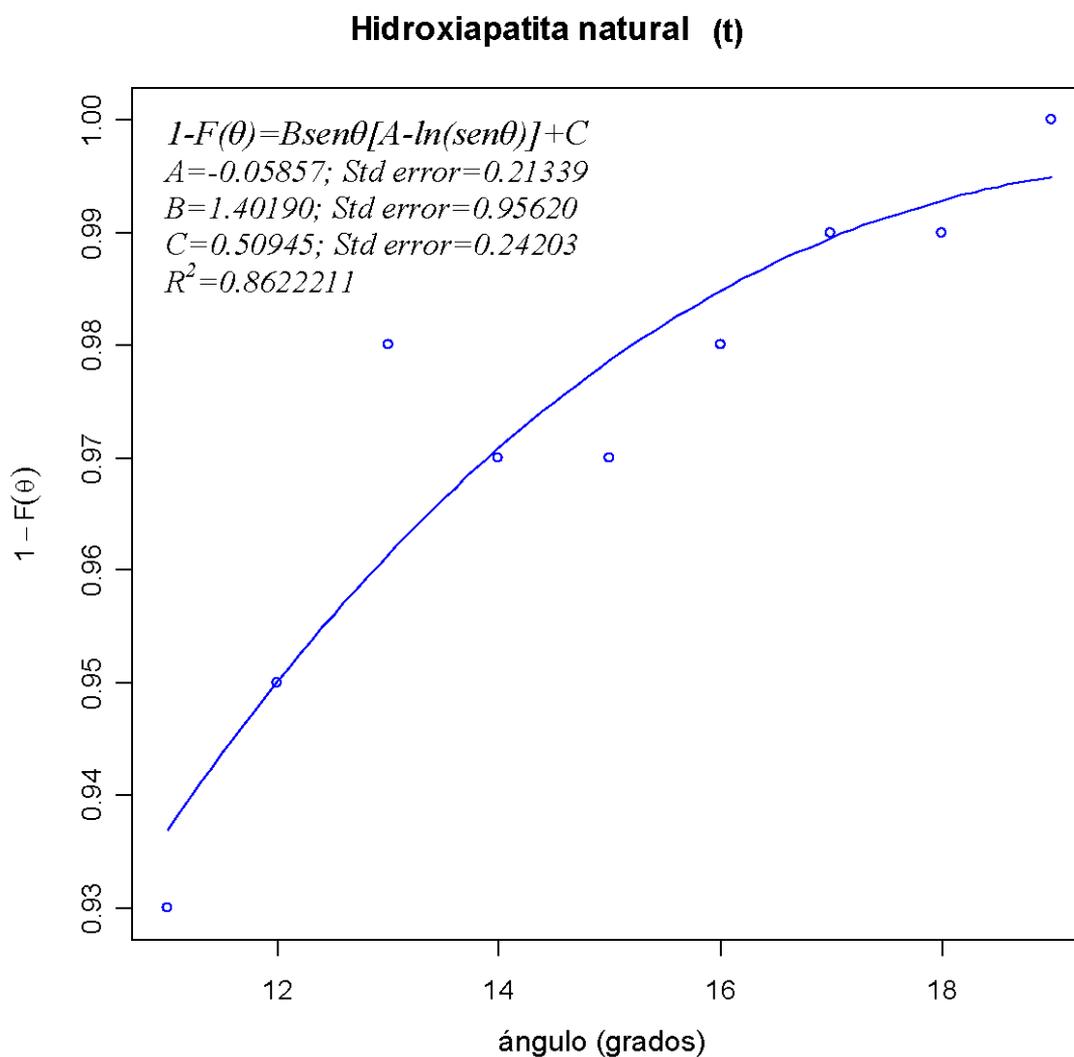


Figura 4.8. Ajuste de la función (4.2) para la muestra de hidroxiapatita natural (t) en el intervalo entre 11° y 19°.

En efecto, realizamos un ajuste de nuestros datos mediante la ecuación (4.2) para el intervalo angular de 11° a 19° , obteniendo mejores resultados que si el ajuste se hace para dicho intervalo con la ecuación (4.1). Los resultados se presentan en el recuadro de la figura 4.8, y aparecen resumidos en la tabla IV apartado 6.1. Este resultado explica el aumento de la frecuencia en esta zona hacia ángulos más pequeños como efecto de la deformación, tal y como ha sucedido en el intervalo de 1° a 10° . Además, estos resultados parecen indicar que la estructura de las fronteras de grano en la HA natural (t), así como en la HA natural (nt), tiene al menos dos redes de canales iónicos. En otros materiales, como por ejemplo en NiO, Merkle y Smith (1987), utilizando HREM, han observado dos estructuras diferentes de canales en el plano de las fronteras, figuras 1.9 y 1.10.

4.4. INTERPRETACIÓN CUALITATIVA DEL EFECTO DE LA TENSIÓN.

Un material resistente como el hueso requiere cierta cantidad de trabajo mecánico antes de que fracture. La curva fuerza-extensión de la [figura 4.9](#) muestra una representación gráfica de esta resistencia. Hasta el límite elástico, rango en el cual funciona normalmente el hueso, se requiere una cantidad de fuerza considerable para causar extensión. Después la curva se aplana y los incrementos de elongación requieren menos fuerza adicional.

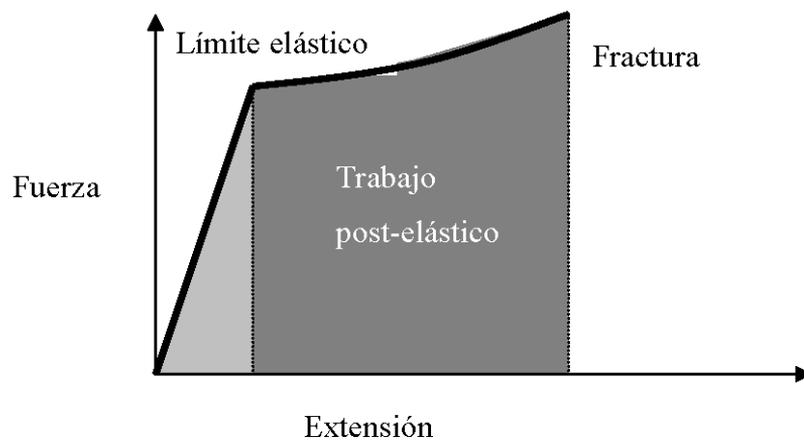


Figura 4.9. El rango en el cual el hueso funciona normalmente es hasta el límite elástico. A partir de dicho punto el hueso sufre daños de tal forma que éste permanece distorsionado aunque se elimine la carga, y es menos rígido que antes debido a la ruptura temporal de “cadenas moleculares”.

Algunos investigadores piensan que el comportamiento post-elástico del hueso es causado por extensas microfisuras, Zioupos y Currey (1994), Vashith y col (2000). Cuando el hueso es sometido a extensión post-elástica,

innumerables microfisuras empiezan una ligera propagación, que después se detiene. Así, se piensa que la parte aplanada de la curva es causada por la reducida rigidez inducida por las microfisuras, o sea, el hueso es dañado por estas microfisuras, pero permanece coherente hasta la ruptura. La elasticidad inducida por las microfisuras puede explicar adecuadamente el comportamiento óseo en términos “cualitativos”. Sin embargo, actualmente es imposible cuantificar este efecto, y dicha explicación podría, finalmente, no ser cuantitativamente correcta. Otros, por ejemplo Thompson y col. (2001), piensan que el comportamiento post-elástico del hueso debe ser considerado a un nivel más molecular que de microfisuras, al nivel de enlaces de cristales minerales a la matriz orgánica y de interacciones moleculares dentro del mismo colágeno. Se desconoce si este último mecanismo está implicado en prevenir la propagación de microfisuras. Si así fuera, sería fascinante ver las dos teorías reconciliadas.

Como hemos comentado en el apartado 1.2 del capítulo 1, la disposición de las moléculas de colágena en fibrillas es un aspecto de gran relevancia, ya que entre dichas fibrillas se establecen cadenas moleculares transversales, así como cristales de HA. La ruptura de cadenas moleculares transversales entre fibrillas colágenas durante los procesos de fatiga, por analogía con la deformación plástica acumulada en los polímeros al ser disociadas las cadenas laterales, debe ser un proceso térmicamente activable. Es de suponer, en primer término, que la acumulación de deformación plástica en los cristales de HA mediante interacción entre defectos en la red, es térmicamente activable; en segundo término, que tenga una correspondencia notable con el desplazamiento

to de las cadenas laterales. Así, parámetros mecánicos característicos, como por ejemplo, el límite elástico, σ , pueden descomponerse en dos términos:

$$\sigma = \sigma_{\mu} + \sigma^{*}$$

en donde σ_{μ} representa un componente atérmico debido a tensiones internas de largo alcance, en tanto que σ^{*} , componente térmica, interviene cuando las dislocaciones sobrepasan, en un proceso térmicamente activado, las barreras formadas por impurezas u otros defectos. La determinación de σ^{*} puede lograrse siguiendo los trabajos de Piqueras y col. (1972), González y col.(1975), Victoria y col. (1977 b, 1978), y otros, una vez que se conocen las densidades de defectos puntuales obtenidas a través de la técnica de haz débil ya mencionada en el capítulo 2.

5. EFECTO DE LAS IMPUREZAS EN LAS FRONTERAS DE GRANO

5.1. ASPECTOS GENERALES DE LA DIFUSIÓN EN FRONTERAS DE GRANO.

Las fronteras de grano ejercen profundos efectos sobre las propiedades mecánicas de policristales. Estos efectos aparecen en una amplia variedad de formas y provienen de una amplia gama de fuentes tales como deformaciones, impurezas y efectos de la temperatura. Ésta última juega un papel decisivo en muchas de las propiedades mecánicas de las fronteras de grano, y el comportamiento de éstas puede cambiar al pasar de bajas temperaturas a altas, pero en nuestro caso no ha sido una variable de estudio. Los efectos de la deformación unidireccional a tracción han sido tratados en el capítulo anterior, y en este capítulo trataremos los efectos de las impurezas, las cuales ejercen un papel relevante en la difusión de los átomos en las fronteras de grano.

Muchas propiedades importantes de los sólidos vienen controladas tanto por las imperfecciones como por la naturaleza misma del cristal que puede actuar solamente como una matriz para las imperfecciones. La conductividad de algunos semiconductores se debe por entero a las trazas de impurezas químicas.

Las impurezas o imperfecciones marcan las propiedades mecánicas y plásticas de los sólidos, así como el color de muchos cristales, la luminiscencia que casi siempre está relacionada con la presencia de las impurezas, y también afecta a la difusión de átomos a través de los sólidos.

La velocidad de difusión atómica a lo largo de las fronteras de grano generalmente difiere de la velocidad de difusión en los cristales adjuntos, y este fenómeno juega un papel importante en muchos procesos que implican transporte de impurezas en materiales policristalinos. Al considerar la difusión en las fronteras de grano, deben distinguirse dos procesos básicamente diferentes, a saber, la difusión a lo largo de las fronteras de grano (paralela al plano de la frontera) y la difusión transversal a ella (directamente a través de la frontera entre los cristales adjuntos). Las fronteras de grano, a menudo, pueden favorecer el transporte por medio de difusión relativamente rápida a lo largo de los núcleos de las dislocaciones. Sin embargo, la velocidad de difusión transversal es de poco interés, puesto que este tipo de difusión no puede llevar transporte de largo alcance.

En sólidos metálicos, iónicos y covalentes, generalmente las impurezas se difunden más rápidamente a lo largo de los núcleos de las dislocaciones que en la red cristalina. Este fenómeno es menos marcado para átomos pequeños, que son intersticiales en la red cristalina y, por tanto, se difunden en ella a velocidades relativamente rápidas y de forma fácil entre intersticios. La difusión en las fronteras de grano puede exhibir una amplia gama de comportamientos dependiendo de las especies difundidas y de los sólidos cristalinos que forman

la frontera de grano. La totalidad de las posibles redes cristalinas y su comportamiento en la difusión en fronteras de grano todavía no ha sido completamente investigada.

Como podía esperarse, la velocidad de difusión en las fronteras de grano depende directamente de la estructura atómica detallada de la frontera, Gleiter y Chalmer (1972), Peterson (1980), Balluffi (1984) y Atkinson (1985). Esto es particularmente evidente cuando estamos comparando difusión en fronteras de grano de ángulo pequeño frente a fronteras de ángulo grande. Una frontera de ángulo pequeño es un conjunto de dislocaciones primarias discretas incrustadas en una red cristalina cuyos núcleos están formados de “material malo” (estructura altamente perturbada) donde puede producirse la difusión. Por otro lado, el material circundante es esencialmente material cristalino perfecto (ligeramente deformado, desde luego) y, por ello, posee mucha menor velocidad de difusión en la red cristalina circundante. Las fronteras de grano y las dislocaciones presentan una resistencia relativamente baja a la difusión de átomos en comparación con la difusión en cristales perfectos. Una dislocación es un camino abierto para la difusión, y se sabe que la difusión es mayor en un cristal deformado plásticamente que en los cristales recocidos. En cristales abiertos, de naturaleza iónica, como en el caso de HA los canales iónicos desempeñan un papel determinante en los mecanismos de difusión. Desde un punto de vista difusivo, una frontera de grano de ángulo pequeño puede describirse como una red de canales de difusión rápida encajados en un medio de relativamente baja difusividad. En contraste con esto, una frontera de ángulo grande

es una región considerablemente más continua, de “losas” de material malo, de alta difusividad. Puede esperarse que la difusión en fronteras de grano de rotación en torno al eje [001] varíe sistemáticamente con la desorientación de ángulo pequeño a ángulo grande, Balluffi y Brokman (1983).

5.2. DISTRIBUCIÓN GENERAL DE FRONTERAS DE GRANO EN HIDROXIAPATITA COMERCIAL.

Hemos procedido a un estudio sistemático de muestras de HA comercial con la finalidad de determinar el efecto de las impurezas. Las muestras se han obtenido a partir del compuesto ETIK BONE. Las técnicas de preparación y observación de las muestras para la HA comercial han sido las mismas utilizadas para la HA natural, ya comentadas en el capítulo 2.

Al igual que hicimos con la HA natural (nt) y la HA natural (t), hemos realizado numerosas mediciones de los ángulos de agrupamientos rotacionales en la HA comercial, con la finalidad de tener un histograma de frecuencias completo. Utilizando la doble difracción en las muestras de estudio hemos medido 150 ángulos de frontera entre 0° y 30° , siguiendo el mismo procedimiento que con la HA natural.

Los resultados experimentales quedan resumidos en el histograma representado en la [figura 5.1](#), donde la frecuencia relativa (F_i) se ha representado frente al ángulo de rotación (θ) alrededor del eje [001], a intervalos de 1° . En la [tabla III](#), al igual que hacíamos en el capítulo 3 y 4, mostramos los resultados ángu-

lo a ángulo, representando cada 5° la frecuencia acumulada total en la cuarta columna, y en la quinta columna representamos la frecuencia acumulada en intervalos de 5° . Igualmente, en la sexta columna representamos los valores $I-Fi$ que serán utilizados para el ajuste del intervalo indicado de ángulos pequeños.

En el capítulo 1, [figura 1.7](#), representamos el histograma teórico que muestra la distribución de ángulos para las fronteras de rotación, de acuerdo con la teoría de Bollmann. Como fácilmente se puede comprobar, los ángulos más probables son los de 13.2° , 17.9° , 21.8° y 27.8° , como ya se ha mencionado en capítulos anteriores. Al comparar los resultados que proporciona el modelo teórico con los obtenidos en nuestro histograma experimental, se observa una fuerte discrepancia en la frecuencia teórica para ángulos pequeños, la cual es mucho más elevada en los valores experimentales. Así mismo, para los ángulos grandes no coinciden los máximos relativos ni sus frecuencias.

Al igual que ocurre tanto en la HA natural (nt) como en la HA natural (t), el histograma de resultados experimentales para la HA comercial presenta una mayor probabilidad de fronteras de grano entre 1° y 10° , respecto a las previsiones teóricas. Además, para ángulos pequeños, en todo el intervalo, la distribución indica que la probabilidad también disminuye con el ángulo, como sucedía en los casos anteriores.

Frecuencia relativa-ángulo hidroxiapatita comercial

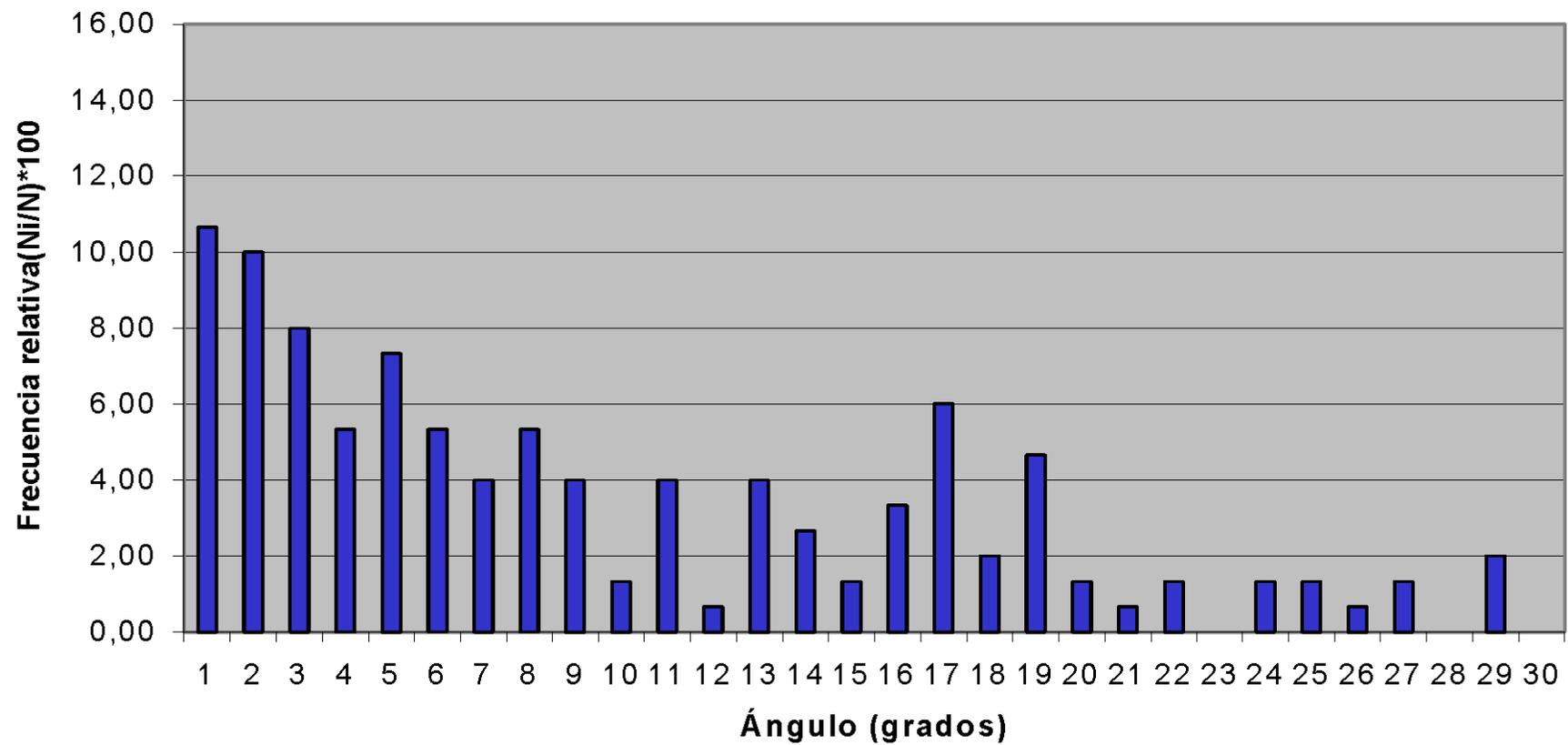


Figura 5.1. Histograma mostrando la frecuencia relativa de fronteras de rotación (001), $10^2 F(Ni/N)$, como función del ángulo de rotación en la hidroxiapatita comercial.

Ni	θ (grados)	Ni/N	$\Sigma F_i \times 100$	$(\Sigma F_i - \Sigma F_{i-5}) \times 100$	1-Fi
16	1	10,67			0,89
15	2	10,00			0,90
12	3	8,00			0,92
8	4	5,33			0,95
11	5	7,33	41,33	41,33	0,93
8	6	5,33			0,95
6	7	4,00			0,96
8	8	5,33			0,95
6	9	4,00			0,96
2	10	1,33	61,33	20,00	0,99
6	11	4,00			
1	12	0,67			
6	13	4,00			
4	14	2,67			
2	15	1,33	74,00	12,67	
5	16	3,33			
9	17	6,00			
3	18	2,00			
7	19	4,67			
2	20	1,33	91,33	17,33	
1	21	0,67			
2	22	1,33			
0	23	0,00			
2	24	1,33			
2	25	1,33	96,00	4,67	
1	26	0,67			
2	27	1,33			
0	28	0,00			
3	29	2,00			
0	30	0,00	100,00	4,00	
150		100,00			

Tabla III. Datos y cálculos correspondientes al histograma de hidroxiapatita comercial de la [figura 5.1](#). La frecuencia relativa, (Ni/N) , se representa también por F_i .

Los máximos del histograma de la HA comercial, entre 10° y 20° , aunque no coinciden con las previsiones teóricas, indican la existencia de configuraciones preferentes que pueden ser identificadas como fronteras de coincidencias. El modelo de Bollmann predice la aparición de siete máximos de probabilidad en este intervalo, cuyos valores principales son 13.2° y 17.9° . En dicho histograma existen dos máximos relativos en 11° y 13° . Sin embargo, y de forma casual, el máximo de 17.9° se convierte en el histograma experimental en los máximos de 17° y 19° .

La distribución de ángulos por encima de 20° no muestra fronteras preferentes, y las que aparecen lo hacen con una frecuencia muy pequeña. Ésta ausencia de orientaciones preferentes representa una clara discrepancia respecto al modelo de coincidencias, que predice dos fuertes máximos en este intervalo en 21.8° y 27.8° .

Se puede concluir que el histograma experimental, en su conjunto, se ajusta mejor a configuraciones preferentes de energía mínima donde el modelo de coincidencias predice mayor número de mínimos de energía, como, efectivamente, sucede en el intervalo entre 10° y 20° .

5.3. CORRELACIÓN ENTRE EL HISTOGRAMA DE LA HIDROXIPATITA COMERCIAL Y LA NATURAL NO TENSIONADA.

A continuación mostraremos los resultados de la HA comercial distinguiendo, a los efectos de la discusión, entre fronteras de ángulo pequeño y fronteras de ángulo grande y su correlación con la HA natural (nt).

5.3.1. *Fronteras de ángulo pequeño.*

Debido a que entre las fronteras de ángulo pequeño y grande no existe una marca nítida, nosotros hemos considerado como fronteras de ángulo pequeño aquellas inferiores a 10° . Un ejemplo de difractograma de fronteras de ángulo pequeño correspondiente a un ángulo de $\theta=6^\circ$ en la HA comercial lo podemos ver en la [figura 5.2](#), destacando las fronteras de ángulo pequeño en el histograma de la [figura 5.3](#).

Para la HA comercial ya hemos comentado anteriormente que en los ángulos pequeños ($\theta \leq 10^\circ$) existía una fuerte discrepancia con respecto a los ángulos teóricos debida al efecto de las impurezas, teniendo una frecuencia de un 61.3% de todas las medidas, para ángulos inferiores a los 10° . En el mismo intervalo, la HA natural (nt) (72.5%), presenta un incremento en este mismo intervalo de un 11% aproximadamente con respecto a la comercial, lo que sin

duda se puede atribuir al mayor contenido de impurezas de aquella. Además, teniendo en cuenta los resultados del análisis de rayos X de la [tabla 2.1](#), despreciando las impurezas de Al y Si debido al gran error que presentan, y realizando sencillos cálculos estequiométricos, obtenemos que por cada doce iones hidroxil tenemos un ión de Cl. Al igual que sucede con el F, en promedio, las impurezas de Cl ocupan la misma situación cristalográfica como lo hace en clorapatita (0, 0, 0.44), o en un lugar muy próximo, de forma que la HA presenta columnas desordenadas, Young (1975). En ese caso, la energía libre disminuye, con lo cual la probabilidad de las fronteras de grano aumenta. Además, debido a que el Cl presenta un enlace de H más débil, contribuye a facilitar la difusión de impurezas y, con ello, a favorecer las fronteras de ángulo pequeño.

Un análisis más detallado en esta región de las fronteras de ángulo pequeño, en el intervalo entre 5° y 10° , muestra que éstas aparecen con una frecuencia 7% mayor en la HA natural (nt) con respecto a la comercial. Este efecto parece lógico ya que, como bien es sabido, las fronteras de grano, y en especial las de ángulo pequeño, presentan una resistencia relativamente baja para la difusión de impurezas.

Sin embargo, cabe destacar que para ángulos inferiores a 5° , las frecuencias son similares en ambos histogramas, lo cual se puede atribuir a la gran estabilidad de las fronteras para dicho intervalo, y que no parece verse afectado por las impurezas.

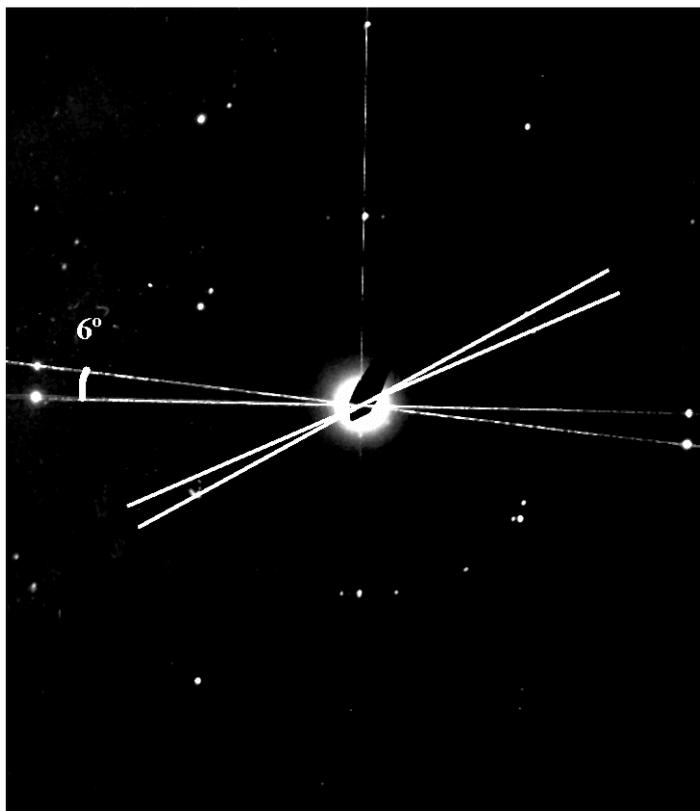


Figura 5.2. Diagrama de difracción de dos láminas monocristalinas giradas una respecto a la otra un ángulo $\theta = 6^\circ$ en hidroxiapatita comercial correspondiente a una frontera de ángulo pequeño.

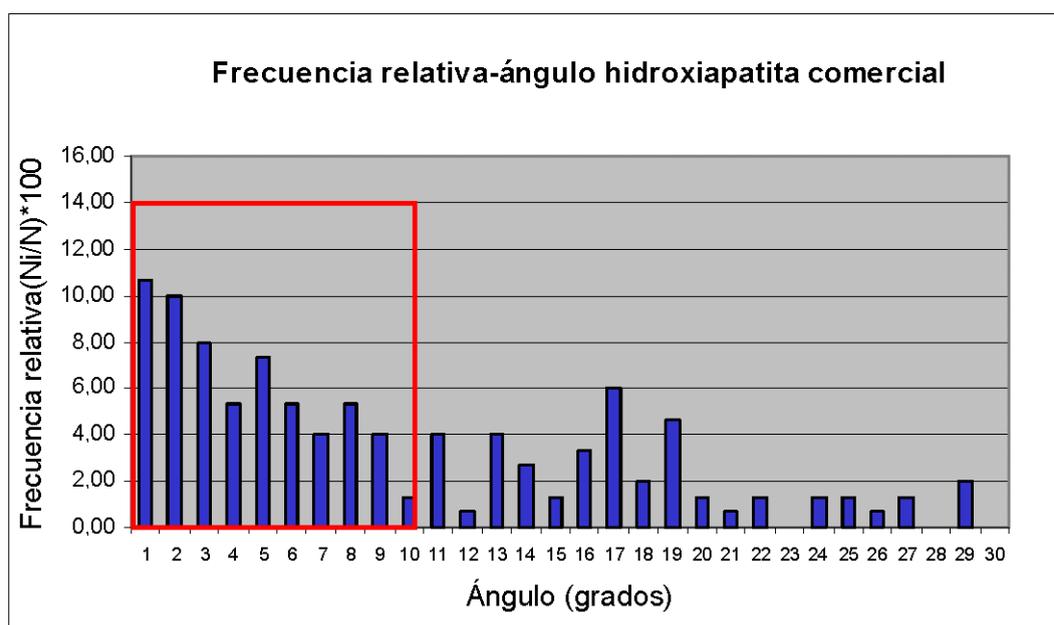


Figura 5.3. Histograma mostrando la frecuencia relativa de fronteras de rotación $10^2 F(Ni/N)$ como función del ángulo de rotación en la hidroxiapatita comercial, destacando las fronteras de grano de ángulo pequeño.

Como ya hemos comentado en los capítulos anteriores, la curva que predice el modelo de Read-Shockley advierte de una menor probabilidad de fronteras de grano a mayor ángulo θ . El histograma de la [figura 5.3](#), de nuevo, al igual que nos sucedía tanto en el histograma de la HA natural (nt) como en el de la HA natural (t), al menos cualitativamente, muestra dicha disminución de probabilidad de fronteras de grano al crecer θ .

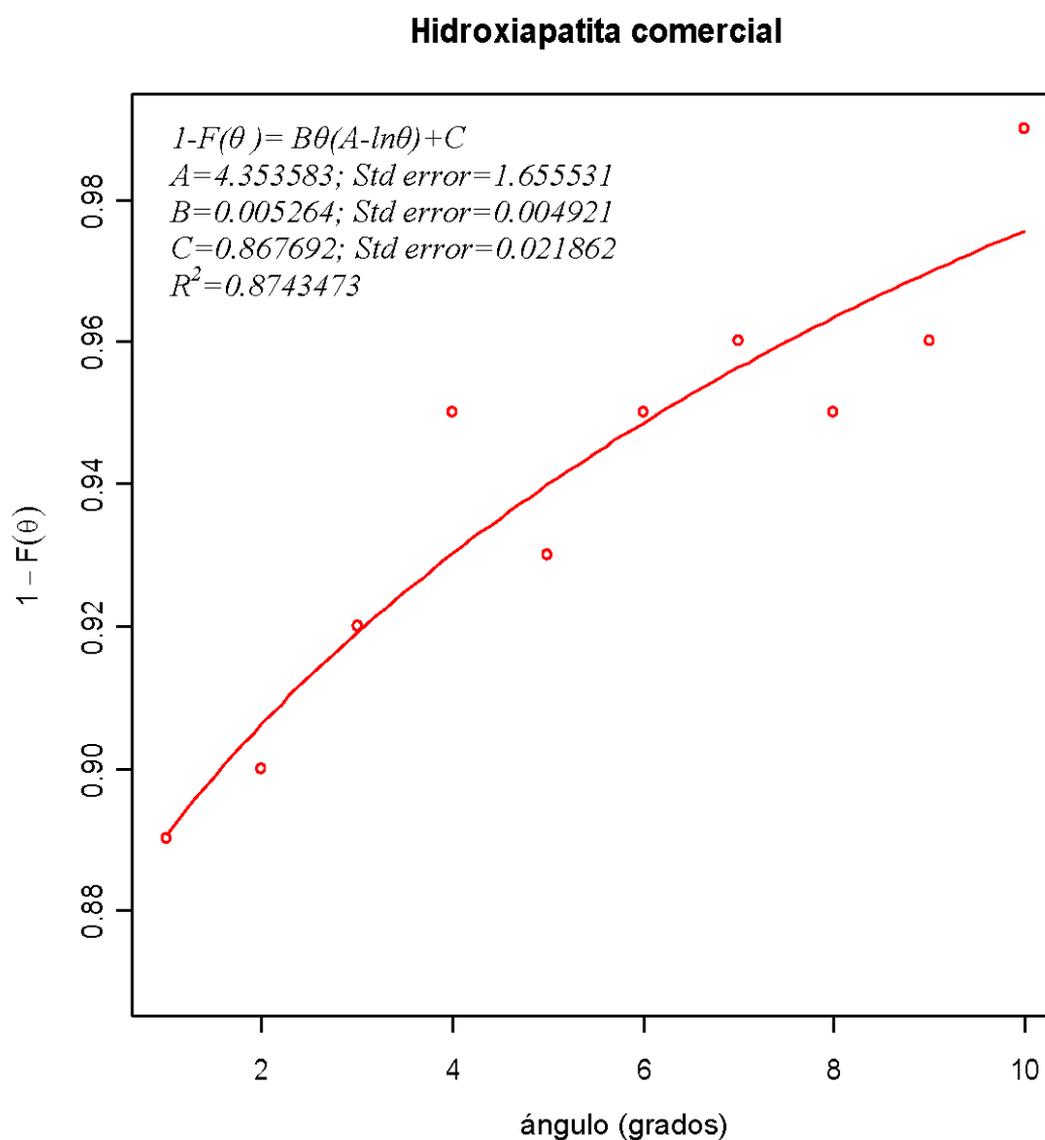


Figura 5.4. Ajuste de la función (5.1) para la muestra de hidroxiapatita comercial.

Siguiendo el mismo procedimiento que en el apartado 3.3.1, ajustamos los resultados del intervalo de 1° a 10° mediante la función

$$1-F(\theta) = B\theta(A - \ln\theta) + C \quad (5.1)$$

cuyos resultados mostramos en la [figura 5.4](#), y aparecen resumidos en la [tabla IV](#), apartado 6.1. En ella se advierte que el valor de la ordenada en el origen, $C=0.868\pm0.022$, es prácticamente el mismo que el obtenido tanto en el caso de la HA natural (nt), $C=0.86\pm0.04$, como en la HA natural (t), $C=0.829\pm0.023$. Estos resultados parecen razonables por lo ya comentado en el apartado 3.3.1 respecto al significado de C , es decir, dicho parámetro se obtiene a partir del origen de la energía, $k_0 + \gamma = k[1-F(\theta)]$.

Se puede concluir, al igual que en la HA natural (nt) y en la HA natural (t), que la tendencia en la energía de las fronteras de grano de ángulo pequeño en la HA comercial sigue cualitativamente el modelo de Read-Shockley. Una vez más, los resultados parecen indicar que la geometría de los canales es la que gobierna, en primera aproximación, la energía de las fronteras.

La explicación física hay que buscarla en el comportamiento iónico de la HA. Como ya se ha razonado en el capítulo 3 apartado 3.3.1, los resultados experimentales para estas fronteras de ángulo pequeño indican que el tamaño de los canales iónicos debe disminuir según crece θ . En consecuencia, en la medida que los canales tienen más dificultad para acomodar impurezas y defectos puntuales, los efectos iónicos contribuyen a una menor probabilidad de la frontera de grano al crecer θ .

5.3.2. *Fronteras de ángulo grande.*

Trataremos ahora las fronteras de grano de ángulo grande, que son aquellas comprendidas entre 10° y 30° . Una muestra de difractogramas de fronteras de ángulo grande correspondiente a un ángulo de $\theta = 17^\circ$ en la HA comercial la podemos ver en la [figura 5.5](#), destacando las fronteras de ángulo grande en el histograma de la [figura 5.6](#). No obstante, como hicimos al comentar la distribución general, apartado 5.2, distinguiremos los intervalos entre 10° y 20° , y entre 20° y 30° .

Como comentamos allí los máximos del histograma de la HA comercial, entre 10° y 20° , aunque no coinciden con las previsiones teóricas, indican la existencia de configuraciones preferentes que pueden ser identificadas como fronteras de coincidencia. El modelo de Bollmann predice la aparición de siete máximos de probabilidad en este intervalo, en el que los valores principales son 13.2° y 17.9° . En dicho histograma experimental existen máximos relativos en 11° y 13° . Sin embargo, y de forma casual el máximo de 17.9° , se convierte en el histograma experimental en los máximos de 17° y 19° . Estos resultados ponen de manifiesto que, al haberse reducido el efecto de las impurezas, las fronteras de ángulo grande parecen ajustarse, en este intervalo, a configuraciones de coincidencia de energía intercrystalina mínima.

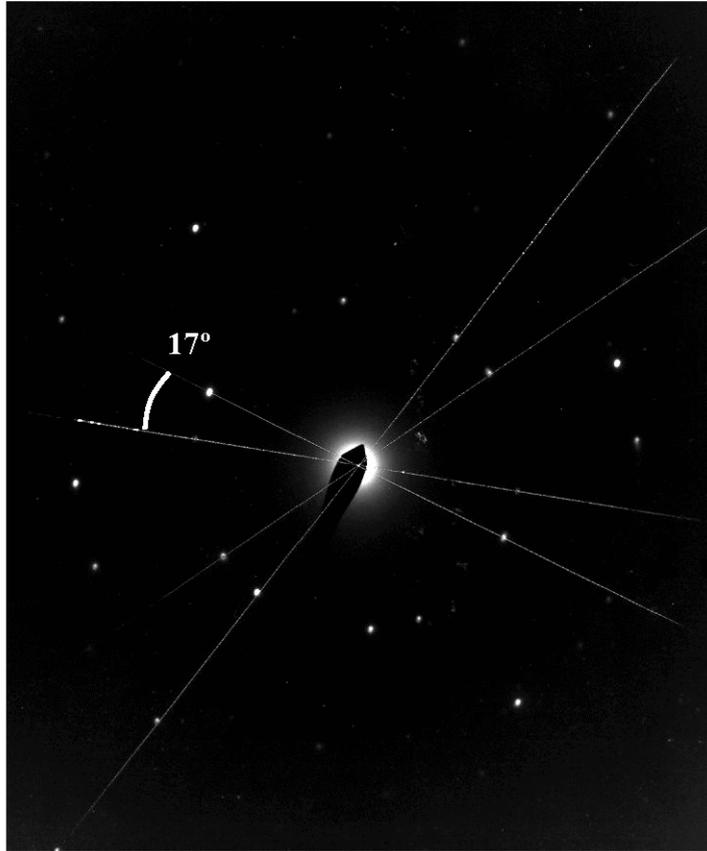


Figura 5.5. Diagrama de difracción de dos láminas monocristalinas giradas una respecto a la otra un ángulo $\theta = 17^\circ$ en hidroxiapatita comercial correspondiente a una frontera de ángulo grande.

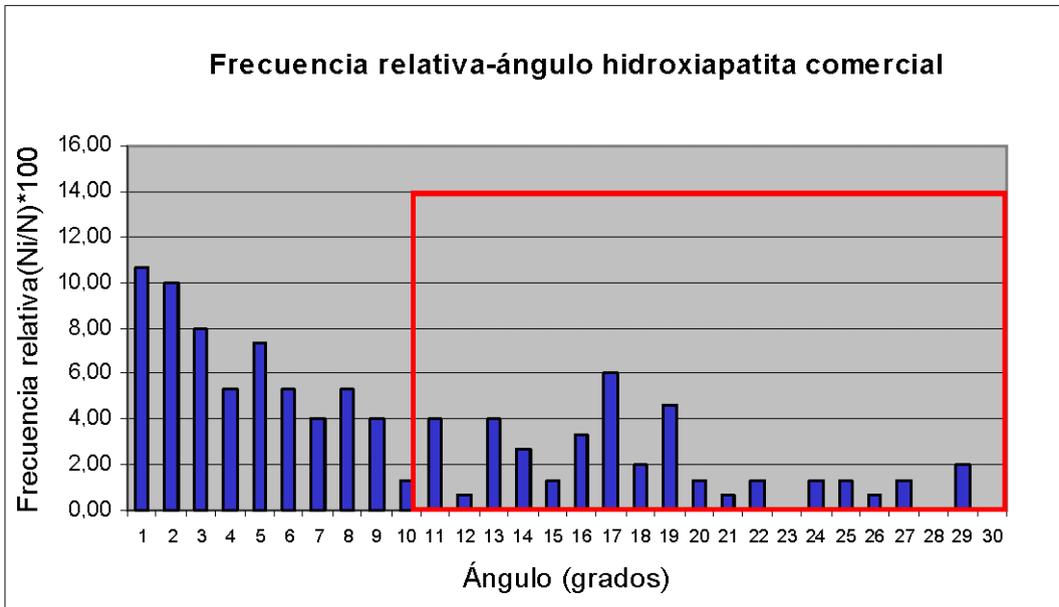


Figura 5.6. Histograma mostrando la frecuencia relativa de fronteras de rotación $10^2 F(Ni/N)$ como función del ángulo de rotación en la hidroxiapatita comercial destacando las fronteras de grano de ángulo grande.

La probabilidad de las fronteras en el intervalo entre 10° y 15° es muy similar en la HA natural (nt) y la comercial, 11.5% y 12.7% , respectivamente. Sin embargo, la probabilidad de las fronteras en el intervalo entre 15° y 20° resulta un 9.8% mayor en la HA comercial que en la HA natural (nt). Este porcentaje se corresponde, en su mayor parte, con el aumento que experimenta la frecuencia de la HA natural (nt) respecto a la HA comercial en el intervalo de 1° a 10° . El porcentaje mayor de dicho aumento corresponde, como es de esperar al intervalo entre 5° y 10° .

Las fronteras en el intervalo entre 20° y 30° , presentan un porcentaje similar en la HA natural (nt) y comercial, de 8.5% y 8.7% respectivamente. La distribución de ángulos por encima de 20° , al igual que sucede para la HA natural (nt) y HA natural (t), no muestra fronteras preferentes, y las que aparecen lo hacen con frecuencias muy bajas. Esta ausencia de orientaciones preferentes representa una clara discrepancia respecto al modelo de coincidencias de Bollmann, que como comentamos anteriormente, predice dos fuertes máximos de 21.8° y 27.8° en este intervalo.

**6. RESUMEN
COMPARATIVO
DE TODAS LAS
DISTRIBUCIONES**

6.1. RESUMEN DE LOS AJUSTES SEGÚN EL MODELO DE READ-SHOCKLEY.

Consideramos conveniente resumir los resultados de la familia de figuras cuya primera aparición es en la página 99, al efecto de facilitar la visión global de la analogía entre nuestros resultados y el modelo de Read-Shockley.

Nuestro modelo se constituye a partir de la hipótesis de que $I-F(\theta)$ sea proporcional a la energía $\gamma(\theta)$, es decir,

$$I-F(\theta) \propto \gamma = \gamma_0 \operatorname{sen}\theta [A - \ln(\operatorname{sen}\theta)]$$

mediante la ecuación

$$I-F(\theta) = B \operatorname{sen}\theta [A - \ln(\operatorname{sen}\theta)] + C$$

que resulta válida para todos los ángulos, si bien, para los rangos de ángulos más pequeños, con la aproximación $\operatorname{sen}\theta \approx \theta$, se reduce a

$$I-F(\theta) = B\theta (A - \ln\theta) + C$$

Si la hipótesis, $\gamma(\theta) \propto [I - F(\theta)]$, la escribimos en la forma $\gamma = k[I - F(\theta)] - k_0$,

la ordenada en el origen en nuestro modelo resulta $C = \frac{k_0}{k}$.

Resumen de los ajustes según el modelo de Read - Shockley

	intervalo	A	B	C	R ²
Natural (nt)	1° a 7°	7±20	0.003±0.013	0.86±0.04***	0.82
Natural (nt)	8° a 12°	3.6±0.2** -1.1±0.6	0.06±0.04 1.0±0.6	0.2±0.4 0.87±0.3***	0.96 0.96
Natural (t)	1° a 10°	4.6±1.5*	0.007±0.005	0.829±0.023***	0.93
Natural (t)	11° a 19°	-0.06±0.20 -0.6±0.5	1.4±1.0 0.4±0.3	0.51±0.24 . 0.91±0.02***	0.86 0.88
Comercial	1° a 10°	4.4±1.7*	0.005±0.005	0.868±0.022***	0.87

Tabla IV. Resumen de los ajustes de la función $1-F(\theta)=B\theta(A-\ln\theta)+C$ para la HA natural (nt), HA natural (t) y comercial. En el caso del intervalo de 11° a 19°, de la HA natural (t), el ajuste se ha hecho para la función $1-F(\theta)=B\text{sen}\theta[A-\ln(\text{sen}\theta)]+C$. Los resultados que se muestran en verde corresponden al ajuste trasladando el origen de coordenadas al origen del intervalo. Los códigos utilizados son ***= p -valor ≤ 0.001 , **= p -valor ≤ 0.01 , *= p -valor ≤ 0.05 , .= p -valor ≤ 0.1 .

Todos los ajustes se han realizado mediante el software libre R (2003) (<http://www.R-project.org>).

Los resultados de nuestros ajustes nos indican que la analogía con el modelo de Read-Shockley, desde el punto de vista predictivo, es buena, ya que en todos los casos R^2 es alto. Como es bien sabido, R^2 es la medida de la asociación existente entre las variables, indicando los criterios estadísticos que para $R^2 \leq 0.49$ la interrelación estadística es débil, para $0.50 \leq R^2 \leq 0.69$ es media, para $0.70 \leq R^2 \leq 0.99$ es fuerte, y para $R^2 > 0.99$ es muy fuerte.

Desde el punto de vista físico el modelo es poco explicativo ya que no nos permite estimar independientemente las constantes A y B . Sin embargo, la constante C si se estima de forma satisfactoria y tiene un claro significado físico, ya comentado desde el capítulo 3.

Es evidente que el modelo de Read-Shockley es insuficiente para explicar nuestros resultados en HA. Sin embargo, los ajustes realizados con la hipótesis $\gamma_0 \theta (A - \ln \theta) \propto [1 - F(\theta)]$ son suficientes para concluir que la geometría desempeña un factor fundamental en el control de la energía de las fronteras.

6.2. RESUMEN DE LA DISTRIBUCIÓN DE FRECUENCIAS EN INTERVALOS.

Una vez comparado los histogramas de la HA comercial con respecto a la HA natural (nt), en el siguiente apartado procederemos a un análisis comparado entre la distribución de frecuencias de la HA comercial y la HA natural (t). Para poder cotejar, con mayor facilidad para el lector, el efecto de las impurezas respecto al efecto de la deformación, se presenta en la [tabla V](#) la distribución de frecuencias de la HA natural (nt), la HA comercial y la HA natural (t) en intervalos angulares de 5° . Los datos están recogidos de los histogramas, ya presentados, para cada una de las muestras.

Además, con el objeto de ver si la distribución de frecuencias de nuestros resultados difieren significativamente realizamos un test de contraste χ^2 de los resultados de las tres muestras. El test de la [tabla V](#) da como resultado un valor de $\chi^2=23.592$, con un *p-valor*=0.00876 lo que significa que existen diferencias significativas en las proporciones con que se reparten las observaciones entre intervalos para la HA natural (nt), la HA comercial y la HA natural (t).

Distribución de frecuencias en intervalos angulares						
	0° - 5°	5° - 10°	10° - 15°	15° - 20°	20° - 25°	25° - 30°
Natural (nt)	45.5	27.0	11.5	7.5	4.0	4.5
Comercial	41.3	20.0	12.7	17.3	4.7	4.0
Natural (t)	52.7	16.5	19.2	7.5	2.7	1.4

Tabla V. Distribución de frecuencias por intervalos angulares de la hidroxiapatita natural (nt), comercial y natural (t) en tanto por ciento.

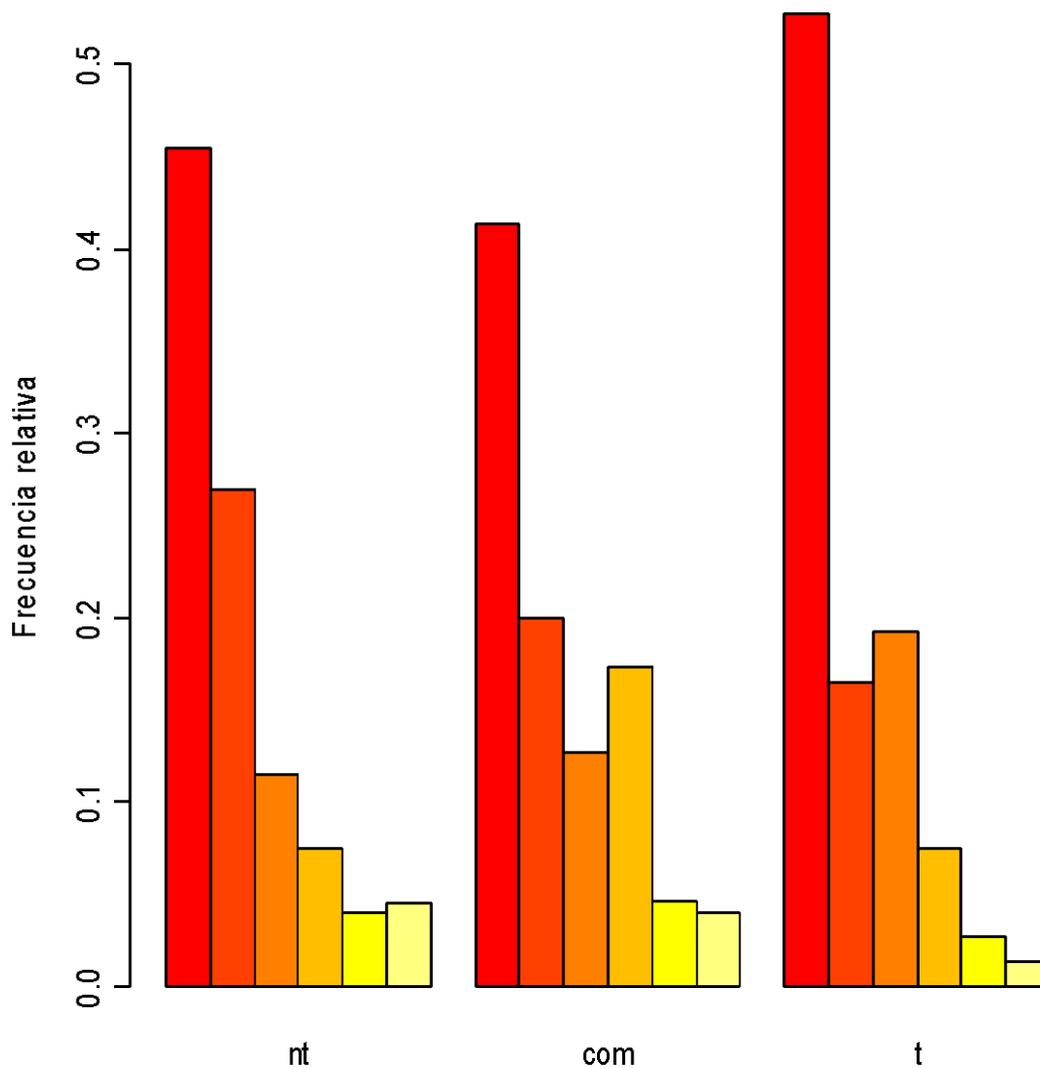


Figura 6.1. Histograma de la distribución de frecuencias por intervalos angulares de 5° para la hidroxiapatita natural (nt), comercial y natural (t).

Un segundo análisis para decidir a qué se debe dicha diferencia conduce a que si se compara HA natural (nt) con HA comercial, no se aprecian diferencias significativas ($\chi^2=9.4017$, $p\text{-valor}=0.09407$), lo que indica que es la HA natural (t) la que se diferencia del resto. La causa principal de la diferencia es que en la HA natural (nt) y la HA comercial, en los tres primeros intervalos se acumula el 79.7% de las observaciones, mientras que en la HA natural (t), en dichos intervalos, se acumula ya el 88.4%. No obstante, aunque el resultado de este segundo análisis no muestra significación ($p\text{-valor}=0.09407$) este resultado se interpreta, en términos estadísticos, como que dicho test muestra una tendencia a la significación ($p\text{-valor}=0.05$). Con el objeto de visualizar mejor dicho análisis hemos representado en la [figura 6.1](#) un histograma con la distribución de frecuencias de la [tabla V](#).

6.3. ANÁLISIS COMPARATIVO DEL EFECTO DE LAS IMPUREZAS RESPECTO AL DE LA TENSIÓN.

Para ángulos pequeños ($\theta \leq 10^\circ$), la HA comercial presenta un 61.3% de las frecuencias de todas las medidas, mientras la HA natural (t) presenta una frecuencia 69.2%, como ya hemos comentado. Si tenemos en cuenta que la HA natural (nt) presenta una frecuencia muy similar, en este intervalo, a la de la HA natural (t), 72.5%, sin duda, este incremento de un 10%, aproximadamente, se puede atribuir al mayor contenido de impurezas en ambas muestras naturales.

La gran estabilidad de las fronteras para ángulos menores de 5° , y que con toda claridad se manifiesta en todos los histogramas, hay que buscarla en el carácter iónico de las fronteras de grano de la HA. Además, el hecho de que durante la deformación se produzcan interacciones entre los defectos de la red, explica que en el caso de la HA natural (t) haya una concentración de las frecuencias menores de 5° superior en un 11.4% y en un 7.2% a las frecuencias de la HA comercial y la HA natural (nt), respectivamente. Se pone de manifiesto claramente que para fronteras de grano menores de 5° predomina el efecto de la deformación, produciendo un corrimiento de las fronteras de grano de ángulo pequeño hacia los ángulos menores de 5° , donde la frecuencia para la HA natural (t) alcanza alrededor de un 10% más que para la HA natu-

ral (nt) y la HA comercial, siendo dicho efecto mas acusado en esta última muestra. El efecto de la deformación se traduce en un incremento de la energía libre de los defectos puntuales e impurezas.

Sin embargo, para ángulos de fronteras de ángulo pequeño, en el intervalo entre 5° y 10° , la HA natural (t) presenta una frecuencia de un 3.6% inferior a la comercial, y un 10.6% inferior a la frecuencia de la HA natural (nt), mostrando que existe un desplazamiento de las frecuencias hacia los ángulos más pequeños ($\theta \leq 5^\circ$). Parece ser que las impurezas tienen poca influencia en la probabilidad de las configuraciones por debajo de 5° , lo que se puede atribuir a que los mínimos de energía cristalina son, en esta zona, más pronunciados que entre 5° y 10° , siendo en esta última zona, donde el efecto de las impurezas se pone de manifiesto para las fronteras de ángulo pequeño.

A continuación haremos un análisis comparado para las fronteras de ángulo grande. Al igual que en apartados anteriores, para las fronteras de ángulo grande, distinguiremos los intervalos entre 10° y 20° , y entre 20° y 30° .

Como comentamos antes, la probabilidad de las fronteras en el intervalo entre 10° y 15° es muy similar en la HA natural (nt) y la comercial, 11.5% y 12.7%. Pero en la muestra de HA natural (t), sometida a tracción, la frecuencia en este intervalo alcanza un valor de 19.2%, es decir, un 7.7% y 6.5% superior a las muestras anteriores, respectivamente. De nuevo, se pone de manifiesto el efecto de la deformación que se ha comentado anteriormente, es decir, todo sucede como si hubiese un desplazamiento hacia fronteras de grano de ángulo más pequeño.

La probabilidad de las fronteras en el intervalo entre 15° y 20° resulta muy semejante, en la HA natural (nt) y en la HA natural (t), presentando un porcentaje de distribución de frecuencias de un 9.8% mayor en la HA comercial que en la HA natural (nt) y la HA natural (t). Estos resultados, junto con la forma de la distribución, ponen de manifiesto que, al haberse reducido el efecto de las impurezas, las fronteras de ángulo grande parecen ajustarse a configuraciones de coincidencia de energía intercrystalina mínima, apareciendo los máximos de 17° y 19° ya comentados anteriormente. Es decir, confirma que en la medida que hay menos impurezas, los ángulos grandes parecen presentar más orientaciones preferentes que se ajustan al modelo de energía intercrystalina mínima.

Sin embargo, el comportamiento de las fronteras en el intervalo entre 20° y 30° para todas las muestras, se caracteriza fundamentalmente por la ausencia de orientaciones preferentes y la baja frecuencia. Se aprecia que la HA natural (nt) y la comercial presentan un porcentaje de probabilidad similar, en dicho intervalo, mientras la HA natural (t) presenta una disminución de probabilidad de las fronteras de un 4.4% y 4.6%, respectivamente. Este decrecimiento corresponde en su mayoría (3.1% y 2.6%) a los ángulos más grandes, entre 25° y 30° . Nuevamente, la HA natural (t) parece tener un corrimiento hacia ángulos más pequeños, aunque esto no es concluyente dada la baja frecuencia en este intervalo.

7. CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES.

En nuestro estudio hemos elaborado un histograma de las frecuencias relativas de fronteras de grano, en función del ángulo de rotación, para cristales de HA natural obtenida de probetas de fémur de ternera no sometidas a ningún ensayo mecánico, denotada HA natural (nt). Para ver el efecto de una tensión unidireccional aplicada al hueso, se han sometido algunas probetas a un ensayo de tracción hasta la fractura, obteniendo la HA de dichas probetas, denotada HA natural (t), y elaboramos otro histograma de frecuencias relativas de fronteras de grano. Por último, para estudiar el efecto de las impurezas, realizamos un tercer histograma de frecuencias relativas de fronteras de rotación para HA obtenida a partir del compuesto Etik Bone, llamada HA comercial, que como ya se ha comentado es un material de sustitución ósea de origen bovino. Con todo lo anterior, a continuación, se resumen las conclusiones que consideramos más importantes de nuestro trabajo:

1. En todos los histogramas experimentales hemos encontrado que la frecuencia de las fronteras de grano de ángulo pequeño ($\theta \leq 10^\circ$) es muy superior a la frecuencia de las fronteras de ángulo grande. Dentro de esta conclusión general, no obstante, las distribuciones de frecuencias presentan diferencias que hemos atribuido al efecto de la tensión en un caso, o al contenido de impurezas de la muestra en otro. Además, tanto en el intervalo de ángulos pequeños, como en el de los grandes, las distribuciones presentan matices que requieren una interpretación diferente.
2. La tendencia de la energía en las fronteras de grano de HA sigue cualitativamente el modelo de Read-Shockley: $\gamma = \gamma_0 \theta (A - \ln \theta)$, es decir, que en el rango de ángulos pequeños se sigue cualitativamente una tendencia en la energía similar a la de los metales. Bajo la hipótesis de que la energía (γ) y la frecuencia relativa, $F(\theta)$, están relacionadas por: $1 - F(\theta) \propto \gamma$, ajustamos la función

$$1 - F(\theta) = B\theta(A - \ln \theta) + C,$$

para varios intervalos de ángulos pequeños, con excepción del intervalo de 11° a 19° en la HA natural (t), en el que ajustamos la función

$$1 - F(\theta) = B \sin \theta [A - \ln(\sin \theta)] + C$$

Los resultados de los ajustes se han comentado en los capítulos 3, 4 y 5. Podemos concluir, por analogía con el modelo de Read-Shockley, que es la geometría la que gobierna, en primera aproximación, la energía de las fronteras.

3. Teniendo en cuenta el carácter iónico de la HA, las fronteras de grano deben presentar canales atómicos. Dichos canales desempeñan una función similar a la de las dislocaciones en lo concerniente a la difusión de impurezas. Como a mayor tamaño de los canales corresponde un estado de menor energía libre, aquellas fronteras cuya estructura sea más abierta serán las más probables. En consecuencia, según crece el ángulo θ debe disminuir el tamaño de los canales.
4. Además, en la HA natural (nt) aparecen dos cúspides en la zona de ángulos pequeños ($\theta \leq 12^\circ$), cualitativamente semejantes a las que predice el modelo de Read-Shockley. Así mismo, en la HA natural (t) aparecen dos cúspides, una para $\theta \leq 10^\circ$ y otra en el intervalo entre 11° y 19° . Estos resultados parecen indicar que la estructura de las fronteras de grano en la HA natural tiene más de una red de canales iónicos.
5. Las fronteras de ángulo pequeño, en el intervalo entre 5° y 10° , aparecen con una frecuencia 7% mayor en la HA natural que en la comercial. Este efecto parece lógico ya que, como bien es sabido, las fronteras de grano, y en especial las de ángulo pequeño, presentan una resistencia relativamente baja para la difusión de impurezas. El hecho de que las muestras de HA natural (t) presenten una frecuencia de un 3.6% inferior a la HA comercial, y un 10.6% inferior a la frecuencia de la muestra HA natural (nt), indica que en este intervalo es más acusado el efecto de la deformación que el efecto de las impurezas.

6. No obstante, parece que las impurezas tienen poca influencia en la probabilidad de las configuraciones por debajo de 5° , ya que el porcentaje de fronteras en este intervalo resulta similar en la HA natural (nt) y en la comercial. Esto se puede atribuir a que los mínimos de energía intercrystalina son, en esta zona, más pronunciados que entre 5° y 10° . La gran estabilidad de las fronteras para ángulos menores de 5° , y que con toda claridad se manifiesta en todos los histogramas, hay que buscarla en la estabilidad que proporcionan los canales iónicos al facilitar la difusión.
7. El hecho de que en la HA natural (t) haya una concentración de las frecuencias, para ángulos menores de 5° , superior en un 11.4% y en un 7.2% a las frecuencias de la HA comercial y la HA natural (nt), respectivamente, hace pensar que la deformación haya producido una reorganización de las impurezas y otros defectos de la red, cuyo resultado sea un incremento de la energía libre. Entonces, muchos de los iones tienen más fácil acomodarse a nuevas posiciones en los canales iónicos.
8. Respecto al intervalo entre 10° y 15° , de nuevo, la deformación pone de manifiesto los efectos indicados en las dos conclusiones anteriores. Todo sucede como si en la muestra deformada hubiese un desplazamiento hacia fronteras de grano de ángulo más pequeño. En este intervalo la HA natural (t) presenta una frecuencia superior en un 7.7% y un 6.5% respecto a la HA natural (nt) y la HA comercial, respectivamente.

9. La probabilidad de las fronteras en el intervalo entre 15° y 20° resulta un 9.8% mayor en la HA comercial que en la HA natural (nt) y en la HA natural (t). Este resultado, unido a la forma de la distribución, pone de manifiesto que, al haberse reducido el efecto de las impurezas, las fronteras de ángulo grande parecen ajustarse a configuraciones de coincidencia de energía intercrystalina mínima, apareciendo los máximos de 17° y 19° ya comentados en el apartado 5.3.2. En la medida que hay menos impurezas, las fronteras de ángulo grande parecen presentar más orientaciones preferentes que se ajustan al modelo de energía intercrystalina mínima. Sin embargo, la distribución no verifica las previsiones del modelo de Bollmann.
10. Los máximos del histograma de la HA comercial, entre 10° y 20° , aunque no coinciden con las previsiones teóricas, indican la existencia de configuraciones preferentes que pueden ser identificadas como fronteras de coincidencia. El modelo de Bollmann predice la aparición de siete máximos de probabilidad en éste intervalo, encontrándose los valores principales en 13.2° y 17.9° . En dicho histograma existen máximos relativos en 11° y 13° . Sin embargo, y de forma casual, el máximo de 17.9° se convierte en el histograma experimental en los máximos de 17° y 19° .
11. El comportamiento de las fronteras de grano entre 20° y 30° parece mostrar, una vez más, el efecto de la deformación, es decir, un corrimiento hacia ángulos más pequeños. Sin embargo, el comportamiento de las fronteras de grano en el intervalo entre 20° y 30° , para todas las muestras, se

caracteriza fundamentalmente, y en primer lugar, por su baja frecuencia. También, parece que este intervalo no muestra orientaciones preferentes, y las que aparecen lo hacen con frecuencias muy bajas. Esta ausencia de orientaciones preferentes representa una clara discrepancia respecto al modelo de coincidencias de Bollmann, que como comentamos anteriormente presenta dos fuertes máximos de 21.8° y 27.8° en este intervalo.

En resumen, podemos concluir que la HA, en general, presenta una compleja distribución de probabilidad de las fronteras de grano, que muestra gran estabilidad de las fronteras de ángulos inferiores a 5° , y muy baja probabilidad de las superiores a 20° . Las fronteras de ángulo pequeño manifiestan la misma tendencia en la energía que las fronteras en los metales. El efecto de una tensión unidireccional aplicada al hueso se traduce en un corrimiento de las distribuciones hacia fronteras de grano de ángulos más pequeños. Por otro lado, las distribuciones no se ajustan al modelo clásico de coincidencias debido, entre otros posibles factores, al carácter iónico de los cristales de HA. Las impurezas contribuyen a aumentar la complejidad de la distribución de las configuraciones, ya que, como es de esperar, incrementan la frecuencia de las fronteras de ángulo pequeño, con especial incidencia en la zona entre 5° y 10° . Si se reduce el efecto de las impurezas, el histograma parece ajustarse mejor a configuraciones preferentes de energía mínima, especialmente donde el modelo de coincidencias predice mayor número de mínimos de energía como, efectivamente, sucede en el intervalo entre 10° y 20° . Las desviaciones que, en

mayor o menor medida, presentan los histogramas experimentales respecto a los modelos teóricos clásicos, nos indican la necesidad de construir modelos que tengan en cuenta los detalles atómicos de las fronteras.

Como perspectivas futuras nos planteamos:

- Realizar microscopía electrónica de alta resolución (HREM), pues nos parece necesario la observación directa de los canales atómicos y de los defectos de la red.
- Creemos necesario trabajar con cristales de hidroxiapatita sintética, ya que de ésta podemos extraer cuantas muestras sean necesarias con la misma estructura y grado de impurezas. Esto nos permitiría realizar numerosas observaciones de forma sistemática, todas ellas homologables.
- Debemos compactar y sinterizar los polvos de hidroxiapatita sintética y comercial con el objeto de poder obtener suficientes probetas, exactamente iguales, y así poder realizar sistemáticamente ensayos mecánicos de fatiga.

REFERENCIAS

1. ATKINSON A. (1985): *Grain-Boundary Diffusion - Structural Effects and Mechanisms*. J. Physique **46**, (NC-4), 379-391.
2. AUST K.T. (1961): *Annealing Twins and Coincidence Site Boundaries in Zone-Refined Aluminium*. Trans. M.S. A.I.M.E. **221**, 758-761.
3. BAGGERLY R.G. y DAWSON H.I. (1971): *Lattice Defects in Fatigued Gold*. Scripta Metall. **5** (4), 319-324.
4. BAILEY A.J., ROBINS S.P., y BALIAN G. (1974): *Biological Significance of the Intermolecular Cross-Links of Collagen*. Nature **251**, 105–109.
5. BALLUFFI R.W. (1984): En *Diffusion in Crystalline Solids*, pg. 320. Eds. G.E. Murch y A.S. Nowick, Academic Press, New York.

6. BALLUFFI R.W. y BROKMAN A. (1983): *Simple Structural Unit Model for Core-Dependent Properties of Symmetrical Tilt Boundaries*. Scripta Metall. **17**, 1027–1030.
7. BIRD F., BECKER H., HEALER J. y MESSER M. (1968): *Experimental Determination of Mechanical Properties of Bone*. Aerosp. Med. **39(1)**, 44-48.
8. BOLLMANN W. (1970): *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*. Springer, New York.
9. BRAGG W.L. (1940): Proc. Phys. Soc. **52**, 54.
10. BRANDON D.G., RALPH B., RANGANATHAN S. y WALD M.S. (1964): *Field Ion Microscope Study of Atomic Configuration at Grain Boundaries*. Acta Metall. **12**, 813-821.
11. BRU L. y GHARPUREY M.K. (1951): *Epitaxial Crystal Growth of Silver on Rock-Salt (110) and (111) Faces*. Proc. Phys. Soc. (London) A **64** (375), 283-286.
12. BURGERS J.M. (1939): *Some Considerations on the Fields of Stress Connected With Dislocations in a Regular Crystal Lattice*. Proc. Koninkl. Ned. Akad. V. Wet. Amsterdam **42**, 293-325.
13. BURGERS J.M. (1940): *Geometrical Considerations Concerning the Structural Irregularities to Be Assumed In a Crystal*. Proc. Phys. Soc. (London) **52**, 23-33.

14. BURGERS W.G. (1947): Proc. Koninkl. Ned. Akad. V. Wet. Amsterdam **50**, 595-606.
15. CHALMERS B. y GLEITER H. (1971): *Re-Interpretation of Coincidence-Model for Grain Boundaries*. Phil. Mag. **23**, 1541-1546.
16. CHAUDHARI P. y CHARBNAU H. (1972): *Energy of (100) Coincidence Twist Boundaries in MgO*. Surface Sci. **31**, 104-114.
17. CHAUDHARI P. y MADER S. (1972): *Structure of a Coincidence and Near-Coincidence Tilt Boundary in Gold*. Appl. Phys. Letters **20**, 483-485.
18. CHAUDHARI P. y MATHEWS J.W. (1970): *Coincidence Twist Boundaries between Crystals of MgO Smoke*. Appl. Phys. Letters **17**, 115-117.
19. CHAUDHARI P. y MATHEWS J.W. (1971): *Coincidence Twist Boundaries between Crystalline Smoke Particles*. J. App. Phys. **42(8)**, 3063-3066.
20. COCKAYNE D.J.H., RAY I.L.F. y WHELAN M.J. (1969): *Investigations of Dislocation Strain Fields Using Weak Beams*. Phil. Mag. **20**, 1265-1270.
21. CURREY, J.D. (1964): *Three Analogies to Explain the Mechanical Properties of Bone*. Biorheology, **2**. 1-10.

22. DE DIEGO N. (1973): *Tesis*, Madrid.
23. DE DIEGO N., SERNA J. y BRÚ L. (1974 a): *Observación Microscópica de Defectos en Cristales de Moscovita*.
Anales de Física **2**, 205–207.
24. DE DIEGO N., SERNA J. y BRÚ L. (1974 b): *Coincidence Twist Boundaries in Muscovite, Kaolinite, and Molybdenum Trioxide*.
Phys. Stat. Sol. (A) **24**, 613-620.
25. DUFFY D.M. y TASKER P.W. (1983): *Computer-Simulation of (001) Tilt Grain-Boundaries in NiO*. Phil. Mag. A **47**, 817-825.
26. DUFFY D.M. y TASKER P.W. (1984): *A Calculation of the Formation Energies of Intrinsic Defects near Grain-Boundaries in NiO*.
Phil. Mag. (A) **50**, 143-154.
27. DUNN C.G. y LIONETTI F. (1949): *The Effect of Orientation Difference on Grain Boundary Energies*. Trans. A.I.M.E. **185**, 125-132.
28. ELLIOTT J.C (1971): *Monoclinic Space Group of Hydroxyapatite*.
Nature-Phys. Sci. **230**, 72.
29. ELLIOTT J.C., MACKIE P.E. y YOUNG R.A. (1973): *Monoclinic Hydroxyapatite*. Science **180**, 1055-1057.

30. FAGES J., MARTY A., DELGA C., CONDORET J.S., COMBES D., FRAYSSINET P. (1994): *Use of Supercritical CO₂ for Bone Delipidation*. *Biomaterials* **15 (9)**, 650-656.
31. FIETZEK P.P. y KUHN K. (1976): *The Primary Structure of Collagen*. *Int. Rev. Connect. Tissue Res.* **7**, 1-60.
32. FORTES M.A. (1972): *Coincidence Site Lattices*. *Phys. Stat. Sol. (B)*, **54**, 311-319.
33. FRENKEL J. (1926): *Z. Phys.*, **37**, 572.
34. GILLET M. (1962): *Tesis*. Univ. Poitiers.
35. GLEITER H. y CHALMERS B. (1972): *High Angle Grain Boundaries*, pg. 94. Pergamon Press, New York.
36. GLIMCHER M.J. (1959): *Molecular Biology of Mineralized Tissues with Particular Reference to Bone*. *Rev. Mod. Physics*, **31**, 359-393.
37. GONZÁLEZ R., PIQUERAS J. y BRÚ L. (1975): *Formation of Point Defect Clusters during the First Cycles of Copper Fatigue*. *Phys. Stat. Sol. (A)*, **29**, 161-166.
38. GOSLINE J.M. y FRENCH C.J. (1979): *Dynamic Mechanical Properties of Elastin*. *Biopolymers* **18 (8)**, 2091-2103.
39. GRANT M.E y PROCKOP D.J. (1972): *The Biosynthesis of Collagen*. *New Engl. J. Med.* **286**, 291-300.

40. GRIFFITH A.A., (1921): Philos. Trans. Roy. Soc. (London),
A **221**, 163.
41. HIRSCH P.B., HOWIE A., NICHOLSON R.B., PASHLEY D.W. y
WHELAN M.J. (1965): *Electron Microscopy of Thin Crystals*.
Butterworths, London.
42. HIRTH J.P. y LOTHE J. (1982): *Theory of Dislocations*. Wiley, New
York.
43. HOWIE A. y BASINSKI Z. (1968): *Approximations of the Dynamical
Theory of Diffraction Contrast*. Phil. Mag. **17**, 1039-1063.
44. HOWIE A. y SWORN C.H. (1970): *Column Approximation Effects in
High Resolution Electron Microscopy Using Weak Diffracted Beams*.
Phil. Mag. **22**, 861-864.
45. ISHIDA Y., HASEGAWA T. y NAGATA, F. (1969): *Grain-Boundary
Fine Structure in an Iron Alloy*. J. App. Phys. **40**, 2182-2186.
46. IVANOVA T.I., FRANK-KAMENETSKAYA O.V., KOL'TSOV A.B.,
y UGOLKOV V.L. (2001): *Crystal Structure of Calcium-Deficient
Carbonated Hydroxyapatite. Thermal Decomposition*.
J. Solid State Chem. **160 (2)**, 340-349.

47. JENKINS M.L., COCKAYNE D.J.H. y WHELAN M.J. (1973): *Determination of Geometry and Nature of Small Frank Loops Using Weak-Beam Method*. J. Microscopy-Oxford **98**, 155-164.
48. KAY M.E., YOUNG R.A. y POSNER A.S. (1964): *Crystal Structure of Hydroxyapatite*. Nature **204**, 1050-1052.
49. KITTEL C. (1981): *Introducción a la Física del Estado Sólido, cuarta edición, pg. 703*. Reverté, Barcelona.
50. KNESE K.H. (1958): *Knochenstruktur als Verbundbau, Versuch Einer Technischen Deutung der Materialstruktur des Knochens*. In Bargmann, W. and Doerr, W. Eds.: *Zwanglose Abhandlungen aus dem Gebiet der Normalen und Pathologischen Anatomie*. Stuttgart, Georg Thieme, N° 4.
51. KRONBERG M.L. y WILSON F.H. (1949): *Secondary Recrystallization in Copper*. T. Am. I. Min. Met. Eng. **185**, 501-514.
52. KUHLMANN-WILSDORF D (1960): *Frictional Stress Acting on a Moving Dislocation in an Otherwise Perfect Crystal*. Phys. Rev. **120(3)**, 773-781.
53. KUHLMANN-WILSDORF D. y WILSDORF H.G.F. (1962): *Production of Point Defects and Jogs through Dislocation Uncertainty*. Act Met. **10**, 584-586.

54. LEES S. y DAVIDSON C.L. (1977): *The Role of Collagen in the Elastic Properties of Calcified Tissues*. J. Biomechanics **10**, 473-486.
55. LE POOLE J.B. (1947): Philips Tech. Rdsch. **9**, 33.
56. LEVY J. (1969): *Structure of High-Angle Grain Boundaries in Aluminium*. Phys. Stat. Sol. **31 (1)**, 193-201.
57. MACK R.W. (1964): *Bone-A Natural Two-Phase Material. Technical Memorandum, Biomechanics Lab. University of Calif., San Francisco-Berkeley*.
58. MACK R.W. (1964): *Bone - A Natural Two-Phase Material - A Study of the Relative Strength of the Organic and Mineral Components of Bone*. Journal of Bone and Joint Surgery-American **46 (4)**, 922.
59. MACKENZIE J.K. (1949): *Tesis*, Bristol.
60. MAJ G. y TOAJARI E. (1937): *Osservazioni Sperimentali Sul Mecanismo di Resistenza del Tessuto Osseo Lamellare Compatto alle Azioni Meccaniche*. Chir Organi Mov. **22**, 541-557.
61. McLEAN M. (1973): *Grain-Boundary Energy of Copper at 1030°C*. J. Mater. Sci. **8**, 571-576.
62. MERKLE K.L. y SMITH D.J. (1987): *Atomic-Structure of Symmetrical Tilt Grain-Boundaries in NiO*. Phys. Rev. Letters **59**, 2887-2890.

63. OLIVER, W.C. y PHARR, G.M. (1992): *An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic-Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments*.
J. Mater. Res. **7** (6), 1564-1583.
64. OROWAN E. (1934): Z. Phys 89, 634.
65. PAREJA R., VICTORIA J., SERNA J. y BRU L. (1975): *Coincidence Boundaries in Phlogopite and Zinnwaldite*.
Phys. Stat. Sol. (A) **29**, K31-33.
66. PETERSON N.L. (1980): En *Grain Boundary Structure and Kinetics*, pg. 209. Ed. R. W. Balluffi. American Society for Metals, Metal Park, Ohio.
67. PINNELL S.R. (1978): *Disorders of Collagen*, pg. 1366-1394. En *Metabolic Basic of Inherited Disease*, editado por J.B. Stanbury, J.B. Wyngaarden y D.S. Fredrickson. McGraw-Hill.
68. PIQUERAS J., GROSSKREUTZ J.C. y FRANK W. (1972): *The Influence of Point Defect Clusters on Fatigue Hardening of Copper Single Crystals*. Phys. Stat. Sol. (A) **11**, 567-580.
69. POLANYI M. (1934): Z. Phys. **89**, 660.

70. R Development Core Team (2003): *R A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Viena, Austria. ISBN 3-900051-00-3, URL <http://www.R-project.org>.
71. READ W.T. y SHOCKLEY W. (1950): *Dislocation Models of Crystal Grain Boundaries*. Phys. Rev. **78**, 275-289.
72. ROBINSON R. A. (1960): *Chemical Analysis and Electron Microscopy of Bone*, pg. 300. En *Bone as a tissue*. McGraw-Hill.
73. SCHÖBER T. y BALLUFFI R.W. (1970): *Quantitative Observation of Misfit Dislocation Arrays in Low and High Angle Twist Grain Boundaries*. Phil. Mag. **21 (169)**, 109-123.
74. SEITZ F. (1952): *On the Generation of Vacancies by Moving Dislocations*. Advan. Phys. **1(1)**, 43-90.
75. SERNA C. y BRÚ L. (1968): *Rotational Groupings in Graphite*. An. Real Soc. Espan. Fis. Quim.(A), **64**, 379-395.
76. SERNA J. y BRÚ L. (1968): *Surface Phenomena and Dislocations in Alkali Halides*. Surface Sci. **12 (2)**, 369-384.
77. SERNA J, VASQUEZ A (1972): *Twist Grain-Boundaries in Alkali-Halides*. Phil. Mag. **25 (1)**, 11-24.
78. SHOCKLEY W.Y READ W.T. (1949): *Quantitative Predictions from Dislocation Models of Crystal Grain Boundaries*. Phys. Rev. **75**, 692.

79. STROUD M.F., WILMAN H. (1965): *Surface Re-Orientation Caused by Unidirectional Abrasion on Polycrystalline Antimony*.
Acta Cryst. **18**, 443-449.
80. SUDARSANAN K. y YOUNG R.A. (1969): *Significant Precision in Crystal Structural Details: Holly Springs Hydroxyapatite*.
Acta Cryst. **B 25**, 1534–1543.
81. SUTTON A.P. y BALLUFFI R.W. (1996): *Interfaces in Crystalline Materials*, pg 322. Oxford University Press. Oxford.
82. TAKEUCHI Y., SADANAGA R y AIKAWA N (1972): *Common Lattices and Image Sets of Hexagonal Lattices, and their Application to Composite Electron-Diffraction Patterns of Biotite*.
Z. Krist **136 (3-4)**, 207-225.
83. TAYLOR G I. (1934): Proc. Roy. Soc. (London) A **145**, 362.
84. TETELMAN A.S. (1962): *Dislocation Dipole Formation in Deformed Crystals*. Acta Metall. **10**, 813-820.
85. THIAN E.S., KHOR K.A., LOH N.H. y TOR S.B. (2001): *Processing of HA-Coated Ti-6Al-4V by a Ceramic Slurry Approach: an in Vitro Study*. Biomaterials **22**,1225-1232.

86. THIAN E.S., LOH N.H, KHOR K.A. y TOR S.B. (2002):
Ti-6Al-4V/HA Composite feedstock for Injection Molding.
Materials Letters **56**, 522-532.
87. THOMPSON, J.B., KINDT J.H., DRAKE B., HANSMA H.G.,
MORSE D.E. y HANSMA P.K. (2001): *Bone Indentation Recovery
Time Correlates with Bond Reforming Time.* Nature **414**, 773-776.
88. VAN DER MERWE J.H. (1950): *On the Stresses and Energies
Associated with Inter-Crystalline Boundaries.*
Proc. Phys. Soc. (London) A **63**, 616-637.
89. VASHISHTH D., TANNER K.E., y BONFIELD W (2000):
*Contribution, Development and Morphology of Microcracking in
Cortical Bone during Crack Propagation.*
J. Biomechanics **33**, 1169–1174.
90. VICTORIA J., GONZALEZ R., PIQUERAS J. y BRU L. (1977 a):
*Temperature Dependence of Flow Stress in Fatigued High-Purity
Copper Polycrystals.* Phys. Stat. Sol. (A), **40**, 167–171.
91. VICTORIA J., GONZALEZ R., PIQUERAS J. y BRU L. (1977 b):
*Relationship between Point Defect Clusters and the Temperature
Dependence of Yield Stress in Fatigued Copper Polycrystals.*
Phys. Stat. Sol. (A), **43**, K187-191.

92. VICTORIA J., GONZALEZ, R., PIQUERAS J. y BRU L. (1978):
Contribución de los Procesos Térmicamente Activables al Límite Elástico de Policristales de Cobre Sometidos a Deformación Cíclica. An. Fis. **74(I)**, 30-34.
93. VOGEL F.L., PFANN W.G. COREY H.E. y THOMAS E. (1953):
Observations of Dislocations in Lineage Boundaries in Germanium. Phys. Rev. **90**, 489-490.
94. VOGEL F.L. Jr (1955): *Dislocations in Low-Angle Boundaries in Germanium.* Acta Met. **3**,245-248.
95. WARRINGTON D.H. y BUFALINI P. (1971): *Coincidence Site Lattice and Grain Boundaries.* Scripta Metall. **5**, 771-776.
96. WEERTMAN J. y WEERTMAN J.R. (1992): *Elementary Dislocation Theory.* Oxford University Press, Oxford.
97. WILMAN H. (1951): *The Slip, Twinning, Cohesion, Growth and Boundaries of Crystals.* Proc. Phys. Soc. (London) A **64**, 329-350.
98. WOLF D. (1989): *A Read-Shockley Model for High-Angle Grain-Boundaries.* Scripta Metall. **23 (10)**, 1713-1718.
99. YOUNG R.A., VAN DER LUGT W. y ELLIOTT J.C. (1969):
Mechanism for Fluorine Inhibition of Diffusion in Hydroxyapatite. Nature **223**, 729-730.

100. YOUNG R.A. (1975): *Biological Apatite Vs Hydroxyapatite at the Atomic Level*. Clin. Orthop. Rel. Res. **113**, 249-262.
101. ZIOUPOS P. y CURREY J.D. (1994): *The Extent of Microcracking and the Morphology of Microcracks in Damaged Bone*. J. Mater. Sci. **29(4)**, 978-986.

FE DE ERRATAS

- Pág. 34, primer párrafo donde dice “ $U = -kT^2 \frac{d}{dT}(\ln Z') = \frac{\Delta E}{1 + \exp(-\Delta E/kT)}$ ”,

debe decir

$$U = -kT^2 \frac{d}{dT}(\ln Z') = \frac{\Delta E}{1 + \exp(+\Delta E/kT)}$$

Y por tanto, donde dice “es el factor de Fermi-Dirac $\frac{1}{1 + \exp(-\Delta E/kT)}$ ”, debe

decir es el factor de Fermi-Dirac $\frac{1}{1 + \exp(+\Delta E/kT)}$

- Pág. 96, segundo párrafo donde dice “72.5%”, debe decir 77%

- Pág.146, donde dice “16.4”, debe decir 16.5. Y por tanto, en **pág. 150** segundo párrafo, donde dice “presenta una frecuencia de un 3.6 % inferior a la comercial, y un 10.6% inferior a la frecuencia de la HA natural (nt)” debe decir presenta una frecuencia de un 3.5 % inferior a la comercial, y un 10.5% inferior a la frecuencia de la HA natural (nt).