

Preparación y propiedades de materiales cerámicos bioinertes en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$

M. MILOSEVSKI, R. MILOSEVSKA, D. SPASESKA, J. BOSSERT* y A. R. BOCCACCINI**

Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje, Republic of Macedonia

*Technisches Institut: Materialwissenschaft, Friedrich Schiller Universität, D-07743 Jena, Germany

**FG Werkstofftechnik, Technische Universität Ilmenau, D-98684 Ilmenau, Germany; and Institute for Mechanics and Materials, University of California, San Diego, La Jolla CA 92093, USA

Se han obtenido polvos cerámicos muy finos (100- 600 nm) y de alta sinterabilidad, en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, por el método de co-hidrólisis controlada a partir de precursores organo-metálicos. Los compactos fabricados a partir del polvo de co-hidrólisis calcinado fueron sinterizados en el rango de temperaturas 1320-1380 °C, obteniéndose densidades elevadas (~ 92% D.T.). El coeficiente de expansión térmica técnico del material cerámico sinterizado fue medido por dilatometría. El valor obtenido, $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, es muy similar al de titanio metálico y por lo tanto el material cerámico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ puede ser candidato para la fabricación de implantes compuestos cerámico/metal. Las propiedades mecánicas: módulo de elasticidad, resistencia a la flexión y resistencia a la compresión, del material denso sinterizado, fueron determinadas, resultando muy superiores a las de TiO_2 puro. Se obtuvieron materiales cerámicos de alta porosidad ($P \sim 65\%$) por el método de evaporación de peróxido de hidrógeno. Estos materiales exhibieron porosidad interconectada y sus propiedades mecánicas, en particular el módulo de Young, resultaron similares a las de material óseo, como se requiere para el diseño de implantes quirúrgicos.

Palabras clave: biocerámicos, alúmina-titania-silica, co-hidrólisis, resistencia mecánica, porosidad

Processing and properties of bioinert ceramic materials in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$

Very fine and sinterable ceramic powders (100-600 nm) in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ were obtained by the method of co-hydrolysis from organo-metallic precursors. Isostatically pressed powder compacts could be densified to a relative high density (~ 92 % th. density) at relative low temperatures (1320-1380°C). The technical coefficient of thermal expansion was measured by dilatometry. The value obtained ($8.8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) corresponds closely to that of Ti, opening the possibility to use $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ceramics to fabricate metal/ceramic composite implants. The measured mechanical properties of dense sintered $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ material: Young's modulus, flexure strength and compression strength, are higher than those of pure TiO_2 . Highly porous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ceramics ($P \sim 65\%$) were obtained by the method of evaporation of hydrogen peroxide. These materials exhibited interconnected porosity and their properties, particularly the Young's modulus, resulted very similar to those of bone, which is an important pre-requisite for the design of quirsurgical implants.

Keywords: bioceramics, alumina-titania-silica, co-hydrolysis, mechanical resistance, porosity

1. INTRODUCCIÓN

Materiales biocerámicos son aquellos materiales cerámicos específicamente diseñados para ser usados en la fabricación de implantes quirúrgicos, prótesis y órganos artificiales y para cumplir una determinada función fisiológica en el cuerpo humano (1). De acuerdo a su actividad química en el entorno del organismo humano, los materiales biocerámicos se clasifican en tres grupos, que incluyen: I) materiales cerámicos bioinertes, como por ejemplo Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 y ZrO_2 (2); II) materiales cerámicos bioactivos, como por ejemplo biovidrios, vitrocerámicos apatita-wollastonita, o hidroxiapatita (3) y III) materiales cerámicos biorreabsorbibles, como por ejemplo $\beta\text{-Ca}_3\text{PO}_4$ (4). La definición de materiales bioinertes, sobre los que se trata en este trabajo, está indicada en la Tabla I (2). El material cerámico bioinerte más popular y de mayor uso es la alúmina (Al_2O_3) (5). Para poder ser aplicado en implantes quirúrgicos, sin embargo, este material debe alcan-

zar las especificaciones dadas por la norma ISO 6474-81/92 [6]. En la Tabla II se listan algunas propiedades de Al_2O_3 comparadas con las de material óseo, según Hench (6). El principal problema de Al_2O_3 para uso en implantes es su alto módulo de elasticidad de Young, que deriva en un elevado desacople elástico en la interface con el material óseo (la relación de módulos elásticos es de 15 a 55 en el caso de hueso cortical y de 760 a 7600 en el caso de hueso canceloso). El problema de que exista un elevado desacople elástico en la interface implante/hueso es que habrá una distribución asimétrica de cargas y el implante, por tener el mayor módulo de elasticidad, soportará la mayor parte de los esfuerzos. De este modo el hueso estará "protegido" de soportar esfuerzos. Esta situación es indeseable ya que el material óseo vivo debe estar sometido a esfuerzos de tensión para mantenerse sano. Huesos que no soportan esfuerzos o cargas, o sólo están sometidos a esfuer-

zos de compresión, experimentarán un cambio biológico que conducirá a su debilitamiento y/o atrofia (5,6). La interface entre un hueso libre de tensiones y el implante se deteriorará en consecuencia, con el resultado de que la probabilidad de fractura del hueso, de la interface o del implante será inadmisiblemente alta (6). La mayor cantidad de estudios sobre materiales cerámicos bioinertes se ha concentrado en materiales cerámicos monofásicos, es decir con una composición mineralógica única e invariable (2). Si por el contrario consideramos materiales cerámicos polifásicos, es posible variar la cantidad relativa de las fases presentes y otras características macro- y microestructurales de manera adecuada para adaptar sus propiedades a las del biosistema (7). Así, por ejemplo, se ha demostrado que la energía superficial, y de ese modo la adhesión, entre implante y material óseo puede ser optimizada en cerámicos trifásicos del sistema Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 (7,8). Igualmente debe ser posible adecuar las propiedades mecánicas y térmicas de materiales cerámicos polifásicos, incluido el módulo de elasticidad (o de Young) y el coeficiente de expansión térmica, a las propiedades del material óseo (mostradas en Tabla II) con una inteligente elección de la composición y de la micro- y macroestructura, incluyendo la porosidad. Este es el tema del presente trabajo, desarrollado con el objetivo final de optimizar el proceso de fabricación y las propiedades fisi-

cas de un material cerámico bioinerte del sistema Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 . El presente estudio es parte de un completo programa de investigación sobre materiales cerámicos bioinertes en el que participan distintos centros de investigación europeos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El sistema elegido presenta la siguiente composición química: 90% TiO_2 , 7.5% Al_2O_3 , 2.5% SiO_2 (porcentajes en peso). El polvo cerámico fue sintetizado mediante una ruta química a partir de precursores organo-metálicos usando el método de co-hidrólisis. Los pasos del proceso de obtención de polvos se muestran en la Figura 1. La morfología del polvo obtenido fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (MEB). Se prepararon compactos cilíndricos a partir del polvo calcinado por la vía tradicional de prensado isostático a temperatura ambiente. Se utilizaron presiones de compactado de 400 MPa y se usó PVA como plastificante. La sinterización fue realizada en un dilatómetro (Netzsch 402 E) a temperaturas de 1320, 1350 y 1380°C durante 3 horas en vacío. La velocidad de calentamiento hasta alcanzar la temperatura final fue de 2°C/min. La contracción longitudinal de los compactos durante la sinterización fue estudiada a partir de las curvas dilatométricas. La

TABLA I:
DEFINICIÓN DE MATERIALES BIO-INERTES (2)

Requerimiento	Efecto
El material no es disuelto en el organismo. Toda materia desprendida del implante no afecta a las células de ninguna forma.	Ninguna influencia sobre el metabolismo y proliferación de células. No existe información bioquímica en las células sobre la presencia del implante.
Fuerte y rápida absorción de moléculas del organismo en la superficie del implante, el cual está, de esta manera, completamente cubierto por la propia materia del tejido vivo.	Ninguna reacción controlada por enzimas. El implante es "camuflado" contra el propio sistema inmunológico del cuerpo, de modo que no se producen reacciones por la presencia de un elemento extraño.

TABLA II:
PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE ALUMINA [5] Y DE MATERIAL ÓSEO CORTICAL Y CANCELOSO [6]

	Alúmina (ISO) (tamaño de grano promedio: 4.5 µm)	Hueso cortical	Hueso canceloso
Densidad (g/cm ³)	> 3.90	1.6 - 2.1	
Resistencia a la compresión (MPa)	4000		2 - 12
Resistencia a la flexión (MPa)	550	50 - 150	
Módulo de Young (GPa)	380	7 - 25	0.05 - 0.5
Tenacidad a la fractura (MPa√m)	5-6	2 - 12	

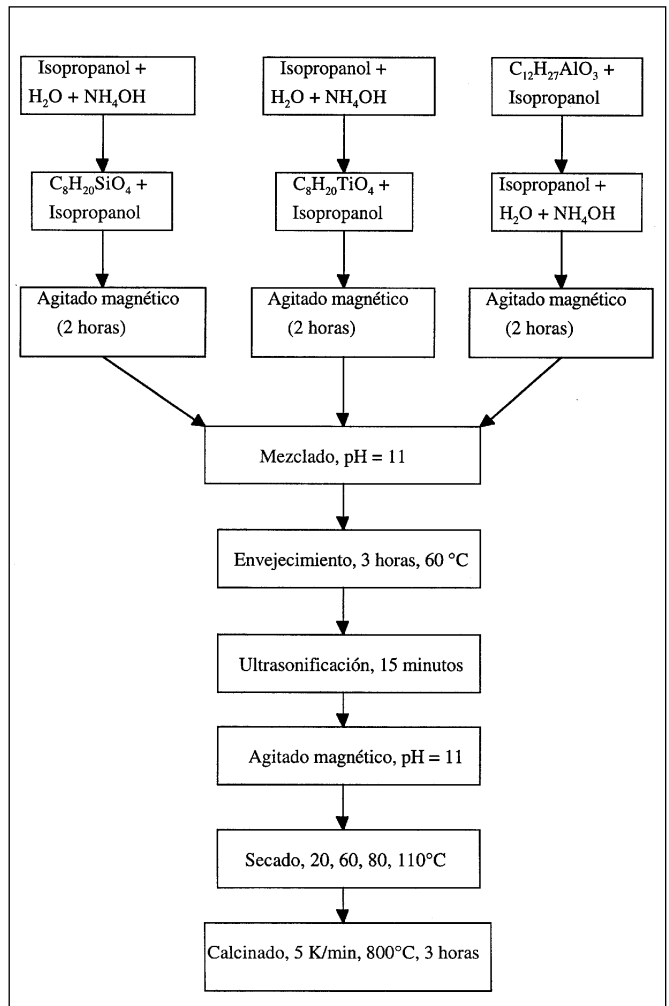


Figura 1: Diagrama esquemático mostrando los pasos para obtener polvos submicrométricos en el sistema Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 por el método de co-hidrólisis controlada.

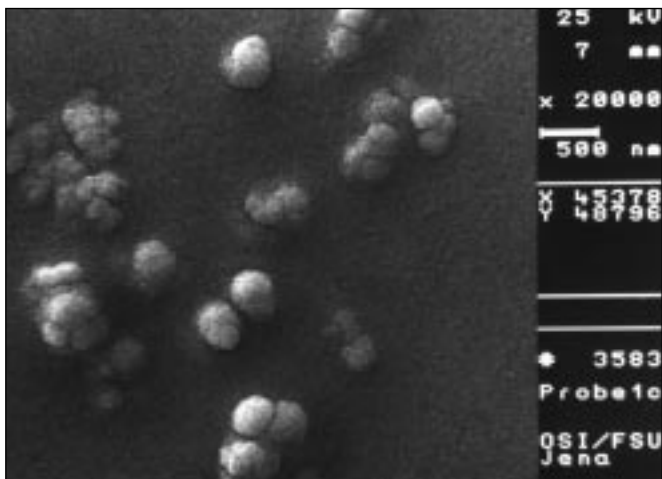


Figura 2: Micrografía de microscopio electrónico de barrido del polvo cerámico ternario $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ obtenido por el método de co-hidrólisis controlada.

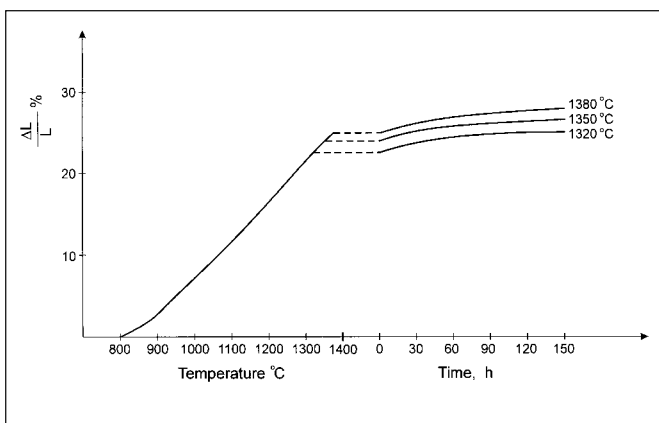


Figura 3: Curvas de contracción longitudinal durante el sinterizado en vacío a las temperaturas mostradas de compactos cilíndricos de $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$.

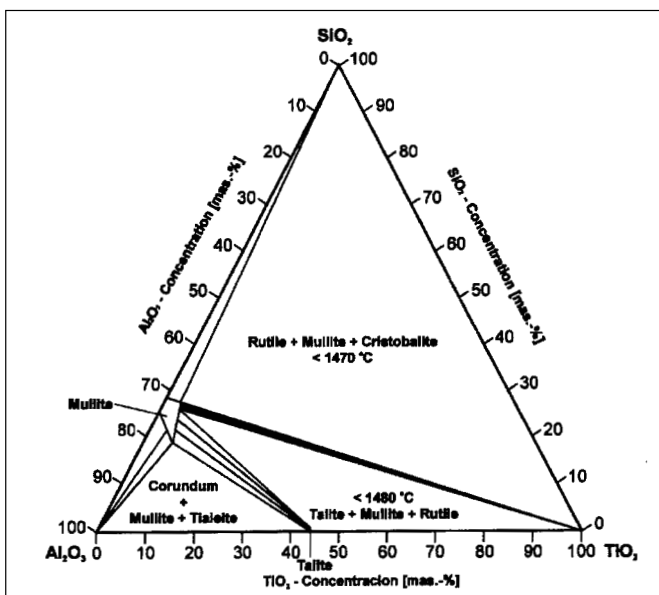


Figura 4: Diagrama de fases del sistema ternario $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ [7].

densidad de los compactos sinterizados fue determinada por el método de inmersión en agua. La técnica de difracción de rayos X fue usada para determinar las fases presentes después de la sinterización empleando radiación $Cu-K\alpha$. Varias muestras fueron preparadas para observación microscópica mediante pulido con pasta de diamante (15 - 1 μ m). El coeficiente de expansión térmica fue medido usando el mismo dilatómetro en atmósfera de vacío y utilizando como material de referencia una muestra de zafiro (standard NSB). El intervalo de temperaturas investigado fue desde temperatura ambiente hasta 1100 °C en calentamiento y enfriamiento, en ambos casos a una velocidad de 2°C/min. Se prepararon probetas prismáticas (50 x 5 x 5 mm³) de la misma forma que los compactos cilíndricos descritos anteriormente. Estas probetas fueron empleadas para medir las propiedades mecánicas (módulo de Young y resistencia mecánica) en ensayos de flexión de tres puntos. Las superficies sometidas a esfuerzos de tensión se pulieron con pasta de diamante hasta un tamaño de partícula de 9 μ m. La distancia entre soportes en el ensayo de flexión fue de 30 mm y la velocidad de carga fue de 0.5 mm/min. Los ensayos de resistencia a la compresión se realizaron sobre muestras cilíndricas (diámetro: 15 mm, altura: 10 mm) en una máquina de ensayos (Instron 1126). Se ensayaron al menos 10 probetas por cada temperatura de sinterizado. Adicionalmente se investigó la posibilidad de crear una estructura porosa en el material cerámico, para lo cual se utilizó el método del agua oxigenada (peróxido de hidrógeno, H_2O_2), originalmente descrito por Ryshkewitch (9). Para ello se mezclaron cantidades adecuadas de una suspensión acuosa conteniendo el polvo cerámico con una solución de H_2O_2 . La mezcla se colocó en moldes y se dejó secar durante 4 horas a 60 °C. Posteriormente se secó durante 12 horas a 105 °C. Durante el secado tiene lugar la salida rápida del oxígeno creando una estructura porosa uniforme. Después de secados, los compactos así obtenidos fueron sinterizados a 1320 °C durante 4 horas en vacío. La densidad relativa de los compactos fue calculada dividiendo la masa por el volumen. Para estudiar la forma, tamaño y orientación de los poros se utilizó la técnica de microscopía óptica estereoscópica. Las dimensiones de los poros se midieron mediante el método de la intercepción de líneas (10).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El método de co-hidrólisis controlada permite obtener polvos finos dispersos de alta homogeneidad química. El polvo sintetizado en este trabajo está formado predominantemente por aglomerados submicrométricos con una distribución de tamaño de partículas fina, en el rango 400-600 nm. Estos aglomerados están constituidos a su vez por partículas esféricas primarias con diámetros en el rango 100-300 nm, como se muestra en la Figura 2.

El sinterizado en vacío a temperaturas de 1320, 1350 y 1380 °C originó compactos densos de color azulado. En el rango de temperaturas estudiado la contracción longitudinal fue de aproximadamente 25-27%, tal como muestran las curvas dilatométricas de la Figura 3. La densidad de los compactos varió entre 3.9 y 4 g/cm³ (> 92 % densidad teórica), demostrando que entre 1320 y 1380 °C la temperatura de sinterización tiene poca influencia en la densificación.

El análisis de difracción de rayos X mostró que en el rango de temperaturas investigado (1320 - 1380 °C) co-existen 3 fases cristalinas en los compactos: rutilo (TiO_2), tielita (Al_2TiO_5) y

mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), lo que está de acuerdo con el diagrama de fases del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ [7], el cual se muestra en la Figura 4. Los porcentajes en peso de las fases presentes en el material sinterizado se determinaron a partir de las intensidades relativas de los picos en los diagramas de difracción de rayos X. La composición resultó: 88% rutilo, 3% tielita, 9% mullita. Las Figuras 5a, 5b y 5c muestran micrografías de microscopía óptica de superficies pulidas de compactos sinterizados a 1320, 1350 y 1380°C, respectivamente. El análisis microestructural de las muestras sinterizadas mostró la presencia de microgrietas en las muestras sinterizadas a 1350 y 1380 °C, mientras que en las muestras sinterizadas a 1320°C no se encontraron tales microgrietas, como se muestra en las Figuras 5 a)-c).

La formación de microgrietas en el material sinterizado a las temperaturas más elevadas es debida a la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica de las fases presentes a alta temperatura que, durante el enfriamiento del material desde la temperatura de sinterización, da lugar a tensiones internas lo suficientemente elevadas como para ocasionar la fractura del material. La presencia de tales microgrietas es, lógicamente, indeseable ya que se empobrecen las propiedades mecánicas de las piezas sinterizadas. Esto está documentado en la Tabla III, donde se listan las propiedades mecánicas medidas en los presentes materiales.

En la Figura 6 se muestra la superficie de fractura de una probeta sinterizada a 1320°C, dicha probeta presenta una densidad relativa de 92% y un tamaño medio de poro de 4 μm .

Las investigaciones dilatómetricas para determinar el coeficiente de dilatación térmica fueron efectuadas sobre el material sinterizado a 1320°C. El resultado del estudio dilatómetrico realizado en el intervalo de temperatura ambiente a 1000 °C se muestra en la Figura 7. La curva de expansión térmica en el intervalo de temperaturas estudiado puede ser aproximada por un polinomio de 2do grado, obtenido por el método de los mínimos cuadrados:

$$\Delta L/L = -0.69 \cdot 10^{-2} + 9.10 \cdot 10^{-5} T + 4.31 \cdot 10^{-9} T^2 \quad (1)$$

donde L representa la dimensión longitudinal del compacto cilíndrico y T es la temperatura en K.

Diferenciando la Ec. 1 con respecto a la temperatura, puede obtenerse la variación del coeficiente de expansión térmica (α) con la temperatura:

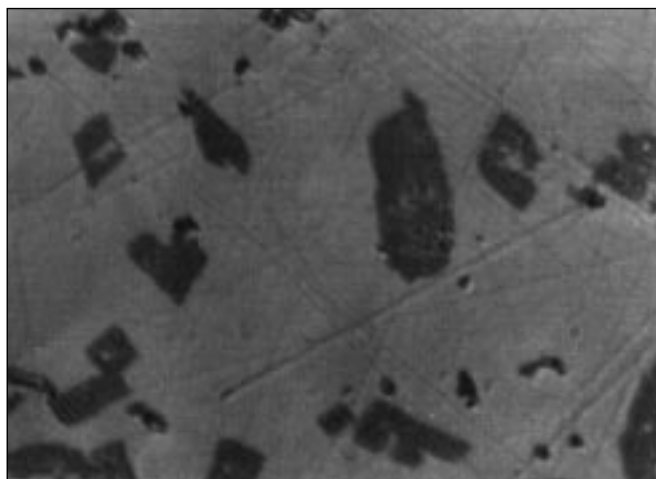
$$\alpha = 9.10 \cdot 10^{-5} + 8.62 \cdot 10^{-9} T \quad (2)$$

El coeficiente técnico de expansión térmica (o coeficiente promedio) en el intervalo de temperaturas estudiado resulta: $\alpha = 8.8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Este valor es muy parecido al valor del coefi-

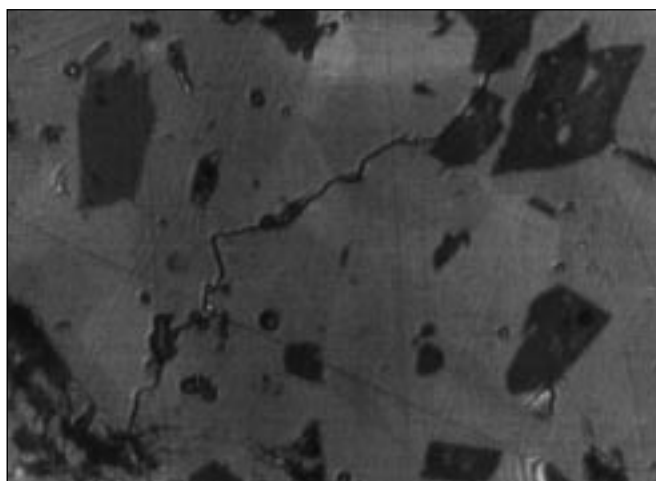
TABLA III.

PROPIEDADES MECÁNICAS: MÓDULO DE YOUNG, RESISTENCIA MECÁNICA A LA FLEXIÓN, Y RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DE MUESTRAS DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ SINTERIZADAS A DISTINTAS TEMPERATURAS.

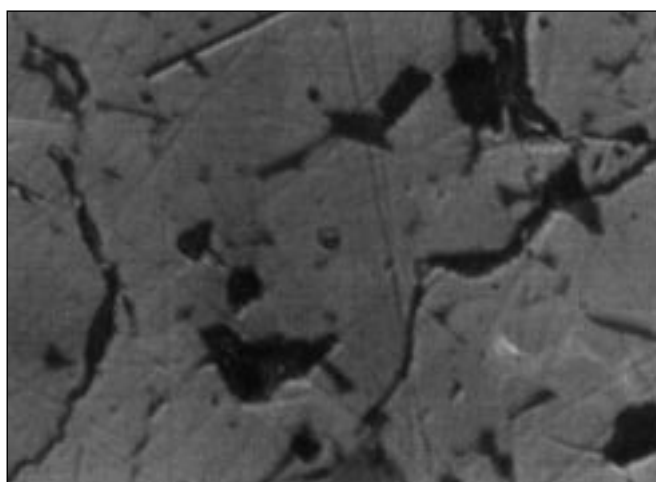
Temperatura de sinterizado (°C)	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a la flexión (MPa)	Resistencia a la compresión (MPa)
1320	71 ± 5	145 ± 10	500 ± 20
1350	52 ± 7	80 ± 12	430 ± 20
1380	44 ± 5	61 ± 10	360 ± 25



a)



b)



c)

Figura 5: Micrografías de microscopio óptico mostrando la microestructura de muestras sinterizadas por 3 horas a 1320 °C (a), 1350 °C (b) y 1380°C (c). (2 cm= 10 μm).

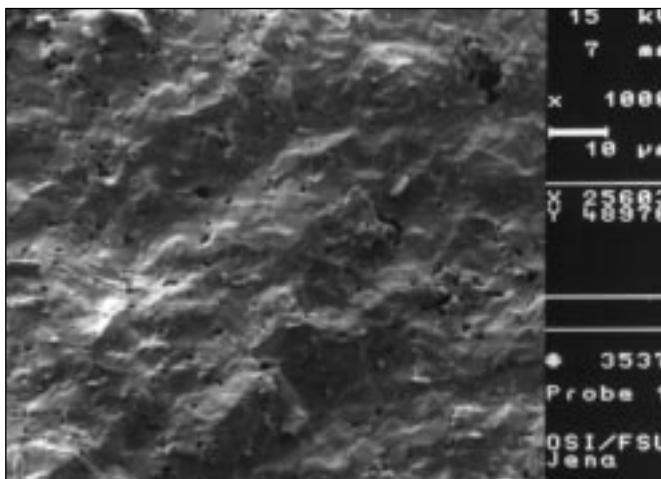


Figura 6: Microfotografía de microscopio electrónico de barrido de la superficie de fractura de una muestra sinterizada a $T=1320\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas.

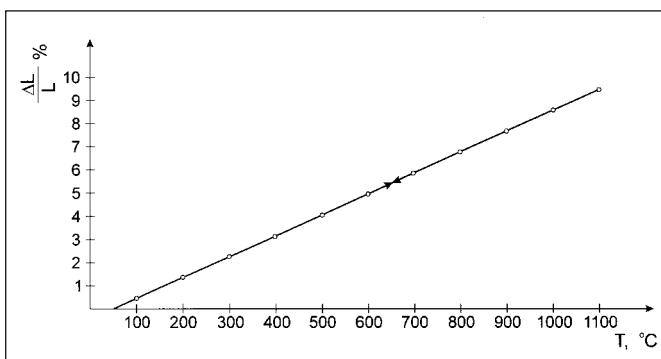


Figura 7: Curva de expansión térmica lineal (calentamiento y enfriamiento) de una muestra de $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ sinterizada a $1320\text{ }^\circ\text{C}$.

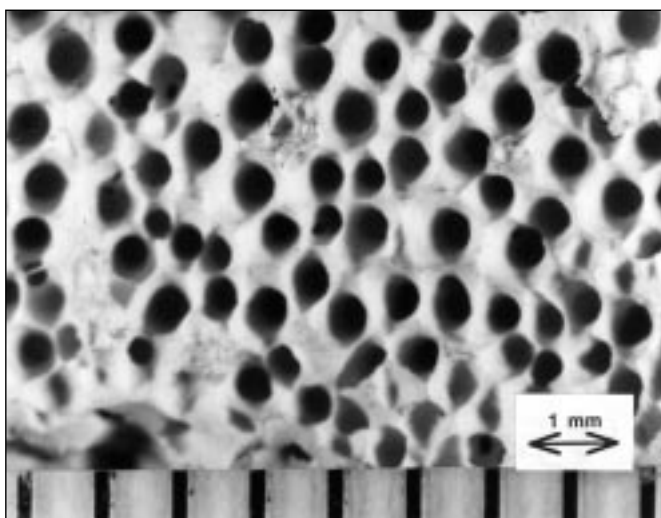


Figura 8: Estructura porosa típica de un compacto cerámico de $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ después de sinterizado a $1320\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas. Poros obtenidos por el método de H_2O_2 según Ryshkewitch [9].

ciente de dilatación térmica de la dentina o esmalte dental ($8.3 \cdot 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) (11), indicando el adecuado acople térmico entre ambos materiales. Con respecto a la posibilidad de utilizar el presente material cerámico para la fabricación de materiales compuestos cerámico/metal, es interesante destacar que el coeficiente de dilatación térmica de $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ es muy similar al de titanio ($8.9 \cdot 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), uno de los metales bio-compatibles de mayor aplicación (12). Esto indica el potencial del presente material cerámico para ser combinado con titanio en la fabricación de implantes compuestos, con un bajo riesgo de que se produzcan fisuras en la interface. Estas fisuras pueden aparecer como consecuencia de tensiones térmicas internas generadas durante el enfriamiento de las piezas desde la temperatura de fabricación. La magnitud de esas tensiones internas aumenta si los coeficientes de dilatación térmica de los materiales en contacto son muy diferentes (13).

Es también interesante comparar las propiedades mecánicas del material cerámico ternario desarrollado aquí con las de TiO_2 puro obtenido por sinterizado de polvos de sol-gel (14). TiO_2 es bien conocido por ser un material bio-inerte que también despierta interés para aplicaciones en medicina (15). Las propiedades mecánicas de ambos materiales se listan en la Tabla IV, indicando que el presente cerámico ternario tiene propiedades superiores, probablemente como consecuencia de la presencia de mullita y tielita como fases cristalinas.

Debe tenerse en cuenta que el desacople entre los módulos de Young del material cerámico $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ y de material óseo es alto (comparar datos en Tabla I y Tabla III). Este debe reducirse, sin embargo, de acuerdo a lo mencionado en la Introducción, para permitir un adecuado equilibrio de cargas entre el hueso y el implante (5). Con este objetivo, se fabricaron en el marco de la presente investigación, materiales porosos. El efecto de la porosidad en reducir el módulo elástico de materiales cerámicos está bien documentado en la literatura (16,17). La estructura porosa obtenida en los presentes materiales, utilizando 4 vol% de H_2O_2 , se muestra en la Figura 8.

TABLA IV. PROPIEDADES MECÁNICAS DEL MATERIAL CERÁMICO TERNARIO OBTENIDO EN EL PRESENTE TRABAJO COMPARADAS CON LAS DE TiO_2 PURO OBTENIDO POR PROCESO DE SOL-GEL [14].

	$Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$	TiO_2
Módulo de Young (GPa)	71 ± 5	57 ± 3
Resistencia a la flexión (MPa)	145 ± 10	130 ± 10
Resistencia a la compresión (MPa)	500 ± 20	410 ± 20

TABLA V. PROPIEDADES MECÁNICAS DE MATERIAL ÓSEO [6] Y DEL MATERIAL CERÁMICO TERNARIO ($Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$) POROSO

	Hueso cortical	Hueso canceloso	$Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ (poroso)
Módulo de Young (GPa)	7 - 12	0.05 - 0.5	12 ± 5
Resistencia a la flexión (MPa)	50 - 150	-	32 ± 7
Resistencia a la compresión (MPa)	-	2 - 12	34 ± 10

La porosidad total obtenida es de ~65%, el número de poros por unidad de superficie es 210 ± 20 poros/cm² y el tamaño medio de poros es 500 ± 50 µm. Además, la mayor parte de los poros están interconectados, formando una estructura del tipo celular. Las propiedades mecánicas del material poroso, comparadas con las de material óseo se muestran en la Tabla V. El material cerámico poroso posee un módulo de Young muy próximo al de hueso cortical, como se desea, sin embargo exhibe una baja resistencia mecánica a la flexión. Esto indica que el material poroso es apto para aplicaciones donde no debe soportar considerables esfuerzos mecánicos. Debe señalarse, finalmente, que el material cerámico ternario desarrollado es un cerámico bio-inerte, ya que así lo son sus componentes. Para transformarlo en un sistema bio-activo, es decir que reaccione al contacto con tejidos vivos, la estructura porosa debe recubrirse con una película de un material bio-activo, por ejemplo hidroxiapatito. Actualmente se realizan investigaciones con este objetivo.

4. CONCLUSIONES

Los resultados del presente estudio permiten extraer las siguientes conclusiones:

1) El método de co-hidrólisis controlada permite obtener polvos cerámicos ternarios muy finos (de tamaño de partículas primarias = 300 nm) en el sistema Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 que se caracterizan por una alta sinterabilidad.

2) Compactos fabricados a partir de los polvos de co-hidrólisis pueden ser sinterizados en 3 horas a altas densidades (~92% D.T.) a temperaturas relativamente bajas (1320 °C).

3) El coeficiente de expansión térmica técnico del material cerámico ternario es $\alpha = 8.8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y es muy similar al de la dentina y al de titanio metálico. Esto último permite considerar a Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 para la fabricación de implantes compuestos cerámico/metal.

4) El material denso sinterizado de Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 posee propiedades mecánicas superiores a las de TiO_2 puro.

5) La fabricación de materiales porosos por el método de peróxido de hidrógeno da lugar a materiales cerámicos de alta porosidad (P= 65%) con poros interconectados. Las propiedades mecánicas de este material, en particular el bajo módulo de Young, son similares a las de material óseo, como se requiere para la fabricación de implantes quirúrgicos.

5. BIBLIOGRAFIA

1. S.F. Hulbert, L.L.Hench, D. Forbers, L.S.Bowman: History of bioceramics, *Ceramics International*, 8 (1982) 131-40.
2. G.Ondracek, and I.Stamenkovic: Composites in Biomaterials, *Report of the KFA Jülich*, KFA-INT (1988).
3. L.L. Hench: Bioactive Ceramics, in *Bioceramics: Materials Characteristics versus in Vivo Behaviour*, Vol. 523, Ed. by P. Ducheyne and J. Lemons. Annals of New York Academy of Sciences, New York, 1988, p. 54.
4. K. de Groot, C.P. Klein, J.G.C. Wolke, and de J. Blicke-Hogervorst: Chemistry of Calcium Phosphate Bioceramics, in *Handbook of Bioactive Ceramics*, Vol. II, Ed. by T. Yamamuro, L. L. Hench and J. Wilson. CRC Press, Boca Raton, FL, 1990, pp. 3-15.
5. P. Christel, A. Meunier, J.M. Dorlot, J.M. Crolet, J. Witvolet, L. Sedel and P.M. Boutin: Biomechanical Compatibility and Design of Ceramic Implants for Orthopedic Surgery, in *Bioceramics: Materials Characteristics versus in Vivo Behaviour*, Vol. 523, Ed. by P. Ducheyne and J. Lemons. Annals of New York Academy of Sciences, New York, 1988, p. 234.
6. L.L. Hench: Bioceramics: From Concept to Clinic, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991) 1487-1510.
7. T.K.K. Khalil, U. Mueller, G. Ondracek: Bioinert implant ceramics. I. Technological relevant phase investigations in the Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 -system, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 27 (1996) 119-21.
8. T.K.K. Khalil; U.Mueller, G.Ondracek: Bio-inert implant ceramics. II. Preparation of nanoscaled ultra-fine powders in the Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 -system, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 27 (1996) 165-72.
9. E.Ryshkewitch: Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 36 (1953) 65-68.
10. E.E.Underwood: *Quantitative Stereology*. Addison-Wesley, Reading, MA, 1970.
11. A.F. Von Recum; *Handbook of Biomaterials Evolution*, Mc Millan Publishing Co., New York, 1986.
12. J. Brems: Titanium and Titanium Alloys, Biomaterials of Preference, *Memoires et Etudes Scientifiques de la Revue de Metallurgie* 86 (1989) 625-637. .
13. Y.M. Ito; M. Rosenblatt; L.Y. Cheng; F.F.Lange and A.G. Evans: Cracking in Particulate Composites due to Thermalmechanical Stress, *Int. Journ. of Fracture* 17 (1981) 483-491.
14. M. Milosevski and J. Bossert.: unpublished results.
15. M.C.Fredel and A.R.Boccaccini: Processing and Mechanical Properties of Biocompatible Al_2O_3 platelet-reinforced TiO_2 , *J. Mat. Sci.* 31 (1996) 4375-4380.
16. R.W.Rice: Microstructure Dependence of Mechanical Behaviour of Ceramics, in: *Treatise on Materials Science and Technology*, ed. by R. McCrone. Academic Press, New York, 1977, pp. 199-381.
17. A.R. Boccaccini, and Z.Fan: A New Approach for the Young's Modulus-Porosity Correlation of Ceramic Materials, *Ceram. Int.* 23 (1997) 239-246.

Recibido: 15-8-97

Aceptado: 16-8-98

