

COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LA MADREPERLA

J. Y. Pastor y M. Elices

Departamento de Ciencia de Materiales
E.T.S.I. de Caminos, Canales y Puertos
Universidad Politécnica de Madrid
C/ Profesor Aranguren s/n.
E-28040-Madrid

Resumen. La madreperla, o nácar, es un ejemplo típico de estructura del esqueleto de los moluscos: cefalópodos, gasterópodos y bivalvos. Esta estructura está formada por placas de aragonito o de calcita, de unos 200 nanómetros de espesor, ordenadas en láminas estratificadas, y unidas mediante proteínas. Esto da lugar a una estructura en forma de una pared de ladrillos, muy interesante desde el punto de vista mecánico, que se han utilizado para fabricar materiales cerámicos muy tenaces. La madreperla ha sido caracterizada mecánicamente en régimen estático (según dos direcciones preferentes del material, mutuamente perpendiculares), midiéndose la resistencia a flexión, la tenacidad, la energía de fractura, y el módulo de elasticidad. A fin de determinar la influencia del medio marino, los ensayos se realizaron tanto en agua salina como tras desecar el material. Finalmente, se intenta explicar el comportamiento mecánico de la madreperla a partir de su microestructura.

Abstract. The mother of pearl, or nacre, is one of a number of characteristic skeletal structures of molluscs, occurring in cephalopods, gastropods and bivalves. It consists of plates of aragonite, about 200 nanometers thick, arranged in aragonite sheets bonded by proteins. This hierarchically organized structure, with very interesting mechanical properties, has suggested new ways to develop tough materials. The mechanical properties (flexural strength, toughness, elastic modulus, and fracture energy) of the nacre have been measured along two directions, mutually perpendicular. In order to ascertain the influence of the marine media, tests were carried out with wet and dry specimens. Finally, the mechanical properties were correlated with the microstructure of the mother of pearl.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales biológicos son *multifuncionales*; exhiben simultáneamente varias propiedades. También son *inteligentes*, si por inteligentes entendemos que son capaces de reaccionar a los estímulos externos.

Además, las técnicas de fabricación que usa la naturaleza no son agresivas para el medio ambiente; los procesos se efectúan en medios acuosos, a temperatura ambiente y, casi siempre, a presión atmosférica, condiciones muy distintas a las utilizadas por la industria química.

El estudio del comportamiento mecánico de materiales de origen biológico presenta gran interés desde un punto de vista básico [1], ya que permite evaluar si la naturaleza, en su evolución a lo largo de millones de años, ha encontrado soluciones óptimas para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales que quizás todavía no han sido desarrolladas para materiales sintéticos.

En materiales biológicos la separación entre el papel del materiales y de la estructura, presente en la mayoría de los diseños sintéticos, no existe. Estructuras y materiales están perfectamente integrados en los seres vivos. La organización jerarquizada de la estructura a

diferentes escalas (nano, micro, meso y macro) es inherente a la mayoría de los sistemas biológicos. El diseño de materiales jerárquicamente organizados es un avance conceptual muy importante y los materiales biológicos son espléndidos modelos para el diseño de nuevas estructuras con excelentes prestaciones.

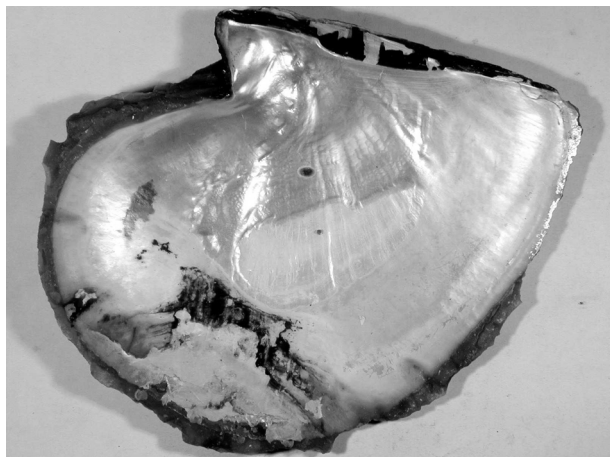


Fig. 1. Anverso y reverso de la concha a partir de las cuales se mecanizaron las probetas.

Hay además un interés adicional en el estudio de estos biomateriales, y es que todo el proceso de síntesis del material se realiza a temperatura ambiente y presión atmosférica. Esto supone unas condiciones extraordinariamente favorables -desde el punto de vista económico y de procesado- para la fabricación de cualquier material difícilmente conseguibles en los procesos industriales actuales.

Un buen ejemplo de lo anteriormente comentado nos lo ofrecen los moluscos. Las conchas de los moluscos son muy tenaces con objeto de presentar una mejor defensa frente a sus depredadores. Los dos moluscos más estudiados han sido las conchas de *Halotis rufescens* y la *Pinctata margaritifera*, que es de la que nos ocupamos en este trabajo. Si consideramos el diseño de una estructura mecánicamente resistente nadie pensaría en utilizar el carbonato cálcico y una serie de pegamentos orgánicos como elementos de partida. No obstante, las propiedades mecánicas de las conchas de

moluscos tienen unas propiedades mecánicas sorprendentes [2-5]; la resistencia a tracción puede alcanzar los 300 MPa, y la tenacidad de fractura puede superar los 4 MPa.m^{1/2}. Teniendo en cuenta que el material que forma la estructura básica de estas conchas es carbonato cálcico, que tiene una resistencia a tracción de menos de 30 MPa y una tenacidad que no alcanza 1 MPa.m^{1/2}, los resultados desde el punto de vista mecánico son cuando menos sorprendentes.



Fig. 2. Perfil de las secciones a partir del cual se extrajeron las probetas.

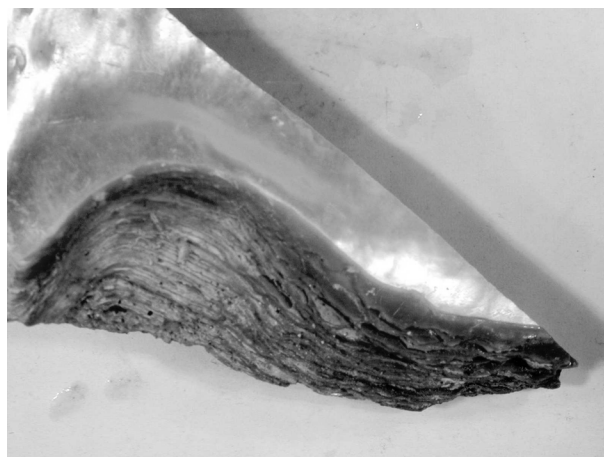


Fig. 3. Detalle de las zonas con inhomogeneidades descartada para su uso en la caracterización del material.

El objetivo de este trabajo es evaluar las propiedades mecánicas (resistencia a flexión, tenacidad, energía de fractura y módulo de elasticidad) de un molusco, la madreperla (Fig. 1-3), y tratar de establecer alguna relación entre los resultados obtenidos y la microestructura del material

2. MADREPERLA

La madreperla (nácar) se puede considerar como un material compuesto laminado por dos fases: una matriz orgánica, formada por proteínas (glicina y alanina) y polisacáridos, y un refuerzo cerámico, formado por carbonato cálcico en forma de placas de factor de forma

entre 10 y 20. Mientras el papel del refuerzo es claro, formar la microestructura básica del material (Fig. 4), el papel de la matriz es doble; por una parte permite nuclear y organizar los cristales de carbonato cálcico y por otra hacer de ligadura entre las placas cerámicas crecidas.

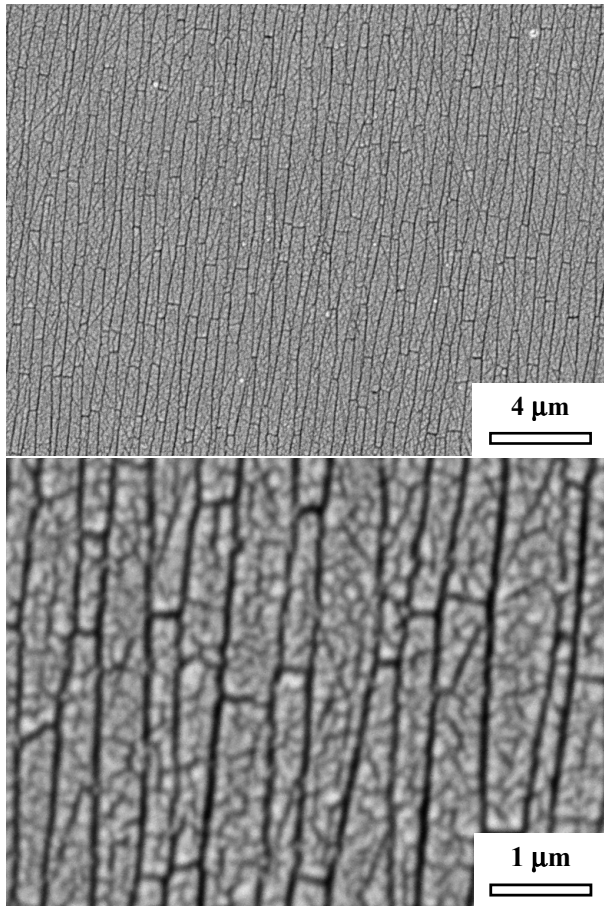


Fig. 4. Detalle de la estructura de la madreperla en dirección perpendicular a la superficie de la concha

Globalmente la madreperla está formada por un 95% en volumen de carbonato cálcico y un 5% de proteínas y polisacáridos. Estas proporciones son muy elevadas comparadas con las relaciones refuerzo/matriz de los compuestos sintéticos y que, a priori, harían pensar en un comportamiento totalmente frágil del material compuesto.

La microestructura del nácar corresponde a un material compuesto laminado, donde las láminas están formadas generalmente por nanocristales de aragonito (carbonato cálcico en forma ortorrómbica) de unos 4-10 nm (responsables de la nanoestructura). Estas placas se ordenan y agrupan perfectamente al tresbolillo (Fig. 4), con una compacidad tal que da lugar a una estructura similar a la de una pared de ladrillos, donde el papel del cemento en este caso es asumido por la matriz orgánica. Cada laminilla de aragonito tiene unas dimensiones de 0.2-0.3 micras de espesor (Fig. 4) y de 2-10 micras en las direcciones perpendiculares (Fig. 5)

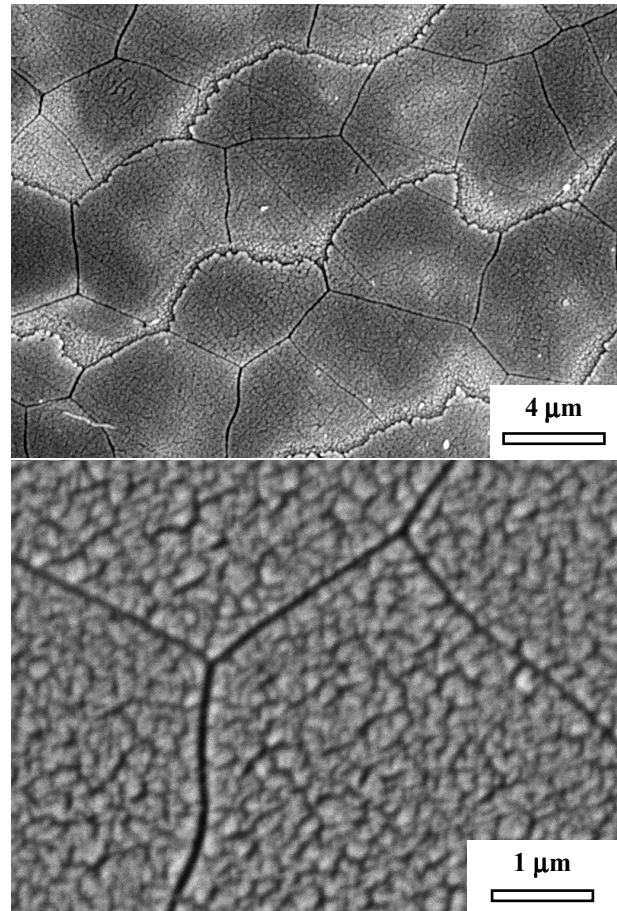


Fig. 5. Detalle de la estructura de la madreperla en dirección paralela a la superficie de la concha

Todos los ensayos se realizaron sobre una misma muestra de nácar obtenida a partir de una única concha (Fig. 1). Esta concha fue cortada con un disco de diamante seleccionando aquellas secciones de estructura más homogénea (Fig. 2) y descartando las zonas cercanas a los bordes o aquellas que presentas mesoestructuras irregulares (Fig. 3)

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Todas las medidas que se realizaron sobre la madreperla se hicieron en dos condiciones: saturación de humedad (probetas sumergidas en disolución hidrosalina al 3,5% de NaCl hasta el momento de ensayo) y secas (almacenadas a temperatura y humedad ambiente al menos tres días antes del ensayo).

La densidad, ρ , se determinó según el método de Arquímedes por inmersión en agua destilada. Para comprobar la homogeneidad del material se tomo la precaución de utilizar muestras de distintas zonas de la concha, incluso algunas de zonas irregulares (Fig. 3) no encontrándose diferencias significativas.

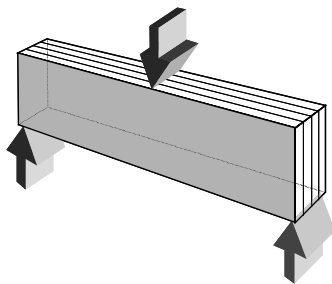


Fig. 6. Ensayo de flexión en tres puntos con cargas en dirección paralela a la superficie de la concha.

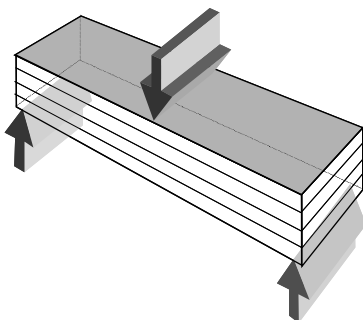


Fig. 7. Ensayo de flexión en tres puntos con cargas en dirección perpendicular a la superficie de la concha.

El módulo de elasticidad dinámico, E , se determinó a temperatura ambiente midiendo la frecuencia fundamental de vibración en flexión (Grindosonic MK4i, Lemmens) sobre probetas de 25x5x2.5 mm.

La resistencia a flexión, σ_f , se evaluó en una máquina servomecánica (Instron 4505) sobre probetas prismáticas, de dimensiones nominales 25x5x2.5 mm, utilizando un dispositivo de flexión en tres puntos con 20 mm de luz entre apoyos. La carga aplicada se midió

con una célula de carga de ± 1 kN y el desplazamiento del punto de carga con un LVDT de ± 1 mm de recorrido.

Todos los ensayos se realizaron manteniendo constante la velocidad de desplazamiento del puente de 100 $\mu\text{m}/\text{min}$. Los ensayos de flexión se llevaron a cabo sobre probetas prismáticas con un canto de 20x5x2.5 mm de dimensiones nominales en dos direcciones mutuamente perpendiculares: con las laminas de aragonito paralelas a la dirección de aplicación de la fuerza (Fig. 6) y con las láminas perpendiculares a la dirección de aplicación de la fuerza (Fig. 7)





También se realizaron ensayos de fractura, para los que se utilizaron probetas prismáticas similares a las de descritas anteriormente, pero entalladas hasta un 55% del canto. El dispositivo de ensayo fue también similar al utilizado en los ensayos de resistencia a flexión, pero en este caso la velocidad de desplazamiento del puente móvil fue de 10 $\mu\text{m}/\text{min}$. La tenacidad, K_{IC} , se determinó utilizando la expresión deducida por Guinea *et al.* [6] En los ensayos que resultaron ser estables se pudo determinar la energía específica de fractura, G_f .

Por último, las superficies de fractura de las probetas ensayadas se analizaron en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM 6300) con el fin de analizar los mecanismos de rotura.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se recogen los resultados de los ensayos realizados sobre la madreperla. Se puede ver que tanto la densidad como el módulo de elasticidad presentan valores similares en las dos condiciones de ensayo (medio seco y medio húmedo) Por otro lado la poca dispersión en estos resultados garantiza una buena

Tabla 1. Resultados de la caracterización de la madreperla en dos medios distintos y en dos direcciones de carga mutuamente perpendiculares

Medio	Seco		Húmedo	
Dirección	Perpendicular 	Paralela 	Perpendicular 	Paralela 
ρ (g/cm ³)	2.75 \pm 0.02		2.78 \pm 0.01	
E (GPa)	86.5 \pm 0.5		86.2 \pm 0.3	
σ_f (MPa)	279 \pm 38	199 \pm 33	300 \pm 30	210 \pm 30
K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	3.0 \pm 0.1	4.7 \pm 0.2	2.7 \pm 0.3	4.6 \pm 0.5
G_f (J/m ²)	259 \pm 29	521 \pm 18	480 \pm 55	600 \pm 45

homogeneidad de la concha de partida.

La resistencia a flexión se ve poco afectada por el medio (mejora ligeramente en condiciones de medio húmedo), pero si se ve influenciada fuertemente por la dirección de ensayo. Tenemos que en dirección de carga perpendicular a la superficie de la concha, la resistencia a flexión mejora un 50%. Si analizamos las superficies de fractura en ambas direcciones (Figs. 8 y 9), vemos que son similares tanto en su aspecto macroscópico como microscópico. La mejora de la resistencia a flexión se puede atribuir, desde el punto de vista microestructural, a que un mismo defecto crítico (del tamaño de una lámina de aragonito) introduce más daño en el material si se encuentra paralelo a la dirección de carga (tendría una longitud de 4 a 10 μm con espesor de unos 250 nm) que en dirección perpendicular (en este caso el defecto tendría sólo unos 250 nm de profundidad, aunque con una anchura de 4-10 μm)

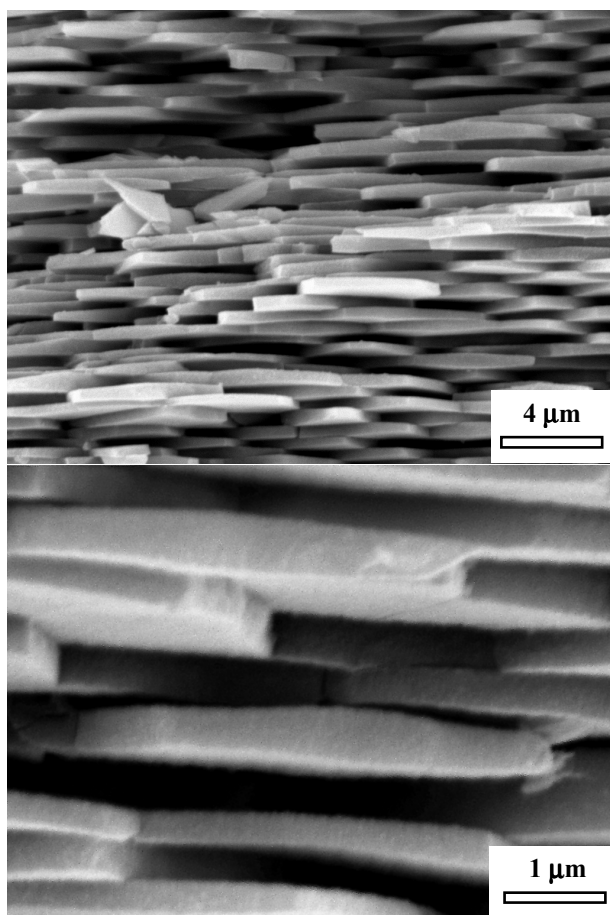


Fig. 8. Superficie de fractura correspondiente a un ensayo de resistencia a flexión con la carga aplicada en dirección paralela a la superficie de la concha.

La tenacidad de fractura es poco sensible al cambio de medio, pero lo es mucho al cambio de dirección de ensayo. La tenacidad en dirección paralela es casi un 50% mayor que en dirección perpendicular. El análisis de las superficies de fractura (Figs. 10 y 11) indica que no ha habido delaminación durante el

proceso de fractura, y que la mejora en la tenacidad de fractura es debida a un proceso generalizado de *pull-out* y giro-torsión del frente de grieta durante el proceso de fractura. Este proceso, más efectivo en dirección paralela que en dirección perpendicular sería el responsable de distinta tenacidad de las dos direcciones. Para confirmar esta hipótesis sería necesario explorar con más detalle las superficies de fractura, el papel del pegamento y modelizar la anisotropía.

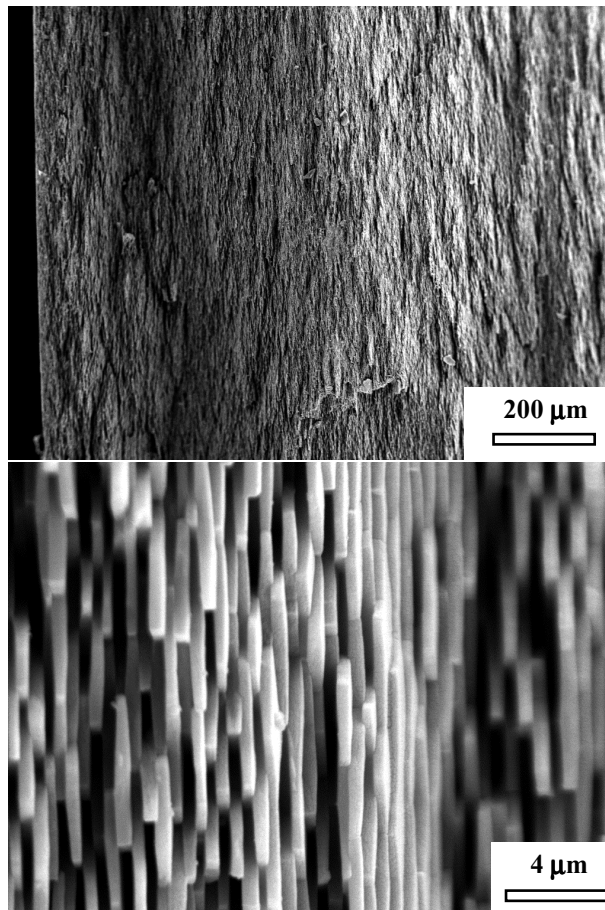


Fig. 9. Superficie de fractura correspondiente a un ensayo de resistencia a flexión con la carga aplicada en dirección perpendicular a la superficie de la concha.

La energía de fractura se ve afectada de forma similar a la tenacidad por el cambio de orientación del material, y el comportamiento se atribuye a causas similares. Sin embargo, en este caso, la presencia del medio húmedo hace aumentar la energía de fractura hasta cerca del 100% en la dirección perpendicular. Esta variación esta ligada al aumento de trabajo plástico de las uniones proteicas durante el proceso de fractura [6], inducidos por la humedad adicional, lo que hace aumentar muy considerablemente la cantidad de energía necesaria para propagar la grieta después de la carga máxima (de forma que no hay motivos para que la tenacidad se vea afectada, como así ocurre) El comportamiento plástico del nácar húmedo es debido a que las proteínas hidratadas puentean las laminas

descohesionadas, generando así una zona cohesiva en la cola de la grieta [6, 8]

Vemos de estos resultados que las conchas de los moluscos nos proporcionan un ejemplo para la fabricación de nuevos materiales más tenaces. Se podría dudar de las ventajas que se obtendrían si fuéramos capaces de copiar el proceso de fabricación de las conchas, cuya velocidad de crecimiento es de apenas unos milímetros por año. Sin embargo, las conchas de los moluscos nos pueden proporcionar información valiosa sobre cómo diseñar la intercara entre el polímero orgánico y el material cerámico para conseguir un extraordinario valor de la tenacidad de fractura, superior en varios órdenes de magnitud al del material cerámico. Incluso es posible que se pueda aumentar la velocidad de fabricación de la concha cuando se entienda bien el proceso, si se tiene en cuenta que la velocidad de fabricación de las conchas de los huevos en las aves (otro material compuesto de cerámica y polímero) es dos órdenes de magnitud mayor.

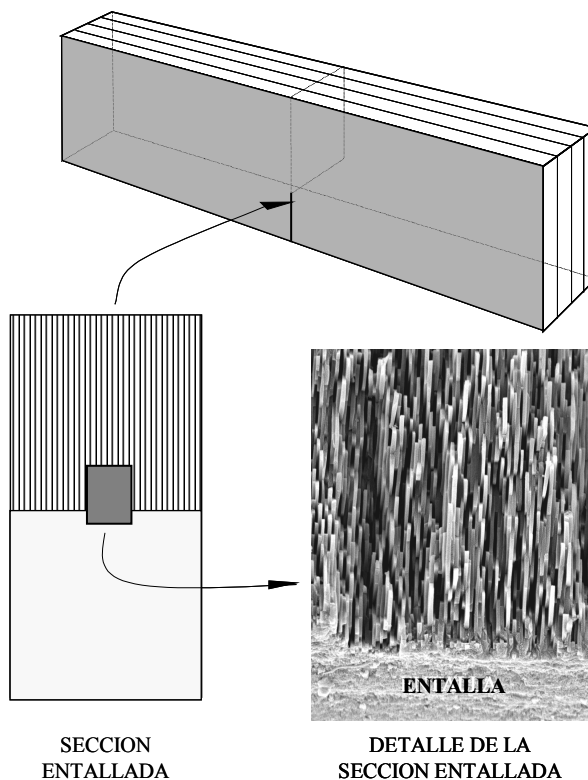


Fig. 10. Superficie de fractura correspondiente a un ensayo de fractura con la carga aplicada en dirección paralela a la superficie de la concha.

5. CONCLUSIONES

En este artículo se estudian las propiedades mecánicas y los micromecanismos de rotura de la madreperla en dos condiciones distintas (secas y húmedas) y en dos direcciones mutuamente perpendiculares (paralela y perpendicular a la superficie de la concha)

Se puede concluir que hay poca influencia del medio hidrosalino en las propiedades mecánicas del material (salvo en la energía de fractura, donde la mayor humedad hace aumentar el trabajo plástico) y que la dirección de ensayo paralela a la superficie de la concha presenta mejor comportamiento para la tenacidad y la energía de fractura, mientras que la resistencia a flexión es máxima en dirección perpendicular.

Las conchas de los moluscos nos sugieren procedimientos para que materiales frágiles, como el aragonito, puedan transformarse en materiales tenaces, si sabemos introducir intercara débiles en la dirección transversal a la de la propagación de la grieta. Siguiendo estas ideas se han fabricado cerámicas tenaces con un buen comportamiento frente a la fatiga térmica.

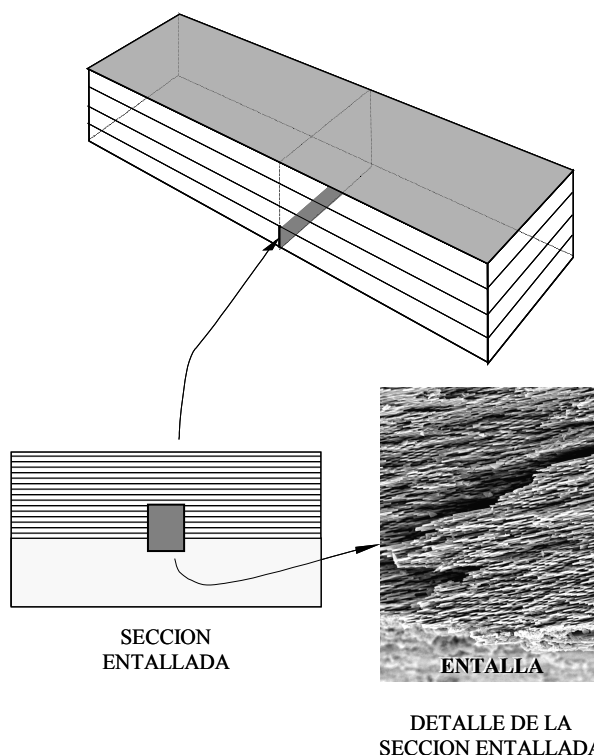


Fig. 11. Superficie de fractura correspondiente a un ensayo de fractura con la carga aplicada en dirección perpendicular a la superficie de la concha.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la CICYT, a través del proyecto MAT 2000-1334, la financiación aportada para el desarrollo de esta investigación.

También queremos expresar nuestro agradecimiento al Dr. P. Poza del Departamento de Ciencia de Materiales de la Universidad Politécnica de Madrid por su ayuda en la caracterización microscópica de estos materiales.

7. REFERENCIAS

- [1] M. Elices, "Structural Biological Materials", Pergamon, UK. (2000).
- [2] M. Sarikaya, "An Introduction to Biomimetics: A Structural Viewpoint", Microscopy Research and Technique, **27**, 360-375 (1994).
- [3] M. Sarikaya and I.A. Aksay, "Nacre of Abalone Shell: A Natural Multi-Functional Nanolaminated Ceramic-Polymer Composite Material, in Results and Problems in Cell Differentiation in Biopolymers", S. Case ed., Springer Verlag, 1-25 (1992).
- [4] R. Menig, M.H. Meyers, M.A. Meyers, and R.S. Vecchio, "Quasi-Static and Dynamic Mechanical Response of Haliotis Rufescens (Abalone) Shells", Acta Materialia, **48**, 2383-2398 (2000).
- [5] J.D. Curry, "Mechanical Properties of Mother of Pearl in Tension", Proc. R. Soc. Lond. B., **196**, 443-463 (1977).
- [6] A.P. Jackson, J.F.V. Vincent and R.M. Turner, "The mechanical design of nacre", Proc. R. Soc. Lond., **B 234**, 415-440 (1988).
- [7] G. V. Guinea, J. Y. Pastor, J. Planas, y M. Elices, "Stress intensity factor, compliance and CMOD for a general three-point bend specimen", Int. J. Fract., **89**, 103-106 (1998).
- [8] B.L. Smith *et al.* "Molecular mechanistic origin of the toughness of natural adhesives, fibers and composites". Nature, **399**, 761-763 (1999).