

003-78
9



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“OBTENCIÓN Y ESTUDIO DE CERÁMICAS
A BASE DE FOSFATOS Y SILICATOS DE
CALCIO CON FINES BIOLÓGICOS Y
MÉDICOS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
**MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES**

P R E S E N T A :

ADRIANA TEJEDA CRUZ

DIRECTORA DE TESIS: **DRA. MARIA CRISTINA
PIÑA BARBA**

México D. F.

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

A las instituciones

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM:
CONACYT, proyecto 31354-u.
DGAPA, proyecto PAPIIT IN 110401.
DGIA, beca de Intercambio UNAM – UB.
Universidad de Barcelona, España.

A los investigadores y compañeros

Dra. María Cristina Piña Barba por su asesoría en este proyecto.
Dr. Salvador Martínez, mi asesor en la UB.
Dra. Inés Rosales, Dr. Lauro Bucio, Dr. Ricardo Vera y Dr. Enrique Ruiz,
por las correcciones realizadas a este trabajo.
Geol. Glòria Àvila, Q. Leticia Baños, M. en C. José Guzmán, M. En C. Jaime Santoyo, Fis. Raúl Reyes, Q. Melba Navarro y M. en C. Jacqueline Cañetas,
por el apoyo técnico recibido.
Dr. José Chávez, Dr. Pedro Bosch, M en C. Roberto B. Palma, Ing. Nelly Medina, Q. Carolina Guzmán y M. en I. Said Robles, por sus acertadas observaciones.

A las personas

Mis padres, mis hermanos Jesús y Esther y mis tías Esther y Gloria por el apoyo incondicional.
Mis amigos de hoy y siempre: Mildreth, Federico, David, Rubén, Alejandro, Miquel, Erika Castillo, Carmen Maya y Jorge Mata.

B

To leave the thread of all time
and let it make a dark line
in hopes that I can still find
the way back to the moment
I took the turn and turned to
begin a new beginning
still looking for the answer
I cannot find the finish
It's either this or that way
it's one way or the other
it should be one direction
it could be on reflection
the turn I have just taken
the turn that I was making
I might be just beginning
I might be near the end.

Anywhere Is (Fragmento)
Eyes

A mi adorado Edgar

D

ÍNDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	
1.1 CERÁMICAS	4
1.2 VIDRIOS	6
Temperatura de transición vítrea.....	7
Viscosidad.....	8
Temperaturas críticas en un vidrio.....	9
Estructura.....	10
Técnicas de reforzamiento.....	12
Vitrocerámicos.....	12
1.3 FOSFATOS DE CALCIO	13
Formación de fosfatos.....	13
Propiedades mecánicas.....	14
1.4 WOLLASTONITA	16
1.5 BIOVIDRIOS Y BIOCERÁMICAS	17
Biomateriales y biocompatibilidad.....	17
Biovidrios.....	18
Biocerámicas.....	18
CAPÍTULO 2. SÍNTESIS DE CERÁMICAS	
2.1 MÉTODOS	22
2.2 EXTRACCIÓN DE CALOR	23
2.3 MICROESTRUCTURAS DE SOLIDIFICACIÓN	25
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODO	
3.1 MÉTODO EXPERIMENTAL	29
3.2 ANÁLISIS	32

E

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 DTA/TG

Reactivos.....	34
Vidrios.....	38

4.2 XRD

Vitrocerámicos.....	40
Materiales obtenidos.....	42

4.3 SEM Y EDS

Vitrocerámicos.....	45
Materiales obtenidos.....	46
Ataque químico.....	53

CONCLUSIONES.....	60
--------------------------	-----------

APÉNDICE I. DIAGRAMAS DE FASE

Regla de las fases	62
Regla de la palanca	63
Construcción de un diagrama binario.....	65
Diagrama eutéctico	67

APÉNDICE II. TERMODINÁMICA DE LA SOLIDIFICACIÓN.

II.1 MECANISMOS DE SOLIDIFICACIÓN.....

Nucleación.....	70
Crecimiento.....	73

II.2 FACTORES INVOLUCRADOS EN LA SOLIDIFICACION

Cinética.....	74
Subenfriamiento térmico.....	74
Subenfriamiento constitucional.....	75

APÉNDICE III. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

III.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....

Difracción de polvos.....	80
---------------------------	----

F

III.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	82
Microscopio electrónico de barrido.....	83
Análisis elemental por discriminación de energía (EDS).....	86
III.3 ANÁLISIS TÉRMICO	87
Análisis Térmico Diferencial (DTA).....	87
Determinación de fases.....	89
Sistemas en equilibrio y fuera del equilibrio.....	90
Termogravimetría.....	91
GLOSARIO	98
BIBLIOGRAFÍA	100

G

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es el de obtener un material cerámico para la sustitución de hueso compuesto por dos fases, una biodegradable y otra bioactiva. Por tal motivo se ha elegido el sistema binario eutéctico de los materiales Wollastonita (CaSiO_3) y Tricalcio fosfato ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) [1, 2]. Con él se pretende optimizar un método de obtención y realizar una caracterización de los materiales resultantes usando técnicas físicas como Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis térmico (TA) que permitan identificar el sistema.

INTRODUCCIÓN

Cuando hay pérdida de hueso (por accidente o enfermedad), lo ideal es tener una reparación total del daño y crecimiento de hueso en forma natural. Sin embargo, cuando una gran cantidad de hueso es dañada al cuerpo le es imposible sustituirla, es por eso que se utilizan implantes de distintos materiales.

Una de las funciones del hueso es sostener músculos y proteger órganos. Por eso es que los materiales usados para reemplazo óseo son fuertes, rígidos y resistentes a esfuerzos. Los primeros materiales en usarse como implantes fueron los metales, tales como las aleaciones de acero, titanio y cobalto, pues son resistentes a la fractura y a la corrosión. Sin embargo, en estos materiales, la distribución de esfuerzos es una desventaja. Cuando, por alguna razón, al aplicar un esfuerzo un hueso es lastimado, la producción de células óseas llamadas *osteoblastos* se estimula para generar más hueso. De esta forma, el esqueleto puede repararse a si mismo sin producirse fracturas. Sin embargo si un hueso es reemplazado por un metal más fuerte que él, entonces el promedio de tensiones es mayor al normal, lo que puede provocar fisuras en el implante o en el hueso de alrededor.

La fase mineral del hueso está formada principalmente por compuestos de fosfato de calcio. Esta fase es disuelta de forma lenta pero constante por el cuerpo, para finalmente ser reemplazada por hueso fresco, de esta forma el hueso se refuerza continuamente. Sin embargo, cuando se implanta un metal este proceso no existe, pues el cuerpo "detecta o siente" que no es necesario mantener fuerte esa zona. De esta forma, el hueso circundante se reabsorbe. Por esta razón, la vida media de cualquier implante metálico es menor a veinte años, lo que es suficiente para una persona mayor, pero no para una joven [3].

Este tipo de problemas hacen pensar en los materiales cerámicos como buenos implantes, pues su composición química y sus propiedades mecánicas son mucho más parecidas a las del hueso. Las cerámicas más usadas son obviamente las de fosfato de calcio, pero cerámicas como

hueso sujeto a esfuerzos de compresión. Actualmente se trabaja con otros materiales como SiO_2 , CaO , CaCO_3 y compuestos de más de una fase derivados de estos, ya sean cristalinos (cerámicas) o amorfos (vidrios). Además, se están desarrollado materiales compuestos, con una parte cerámica y otra metálica o polimérica, todo con el fin de acercarse más a las propiedades y estructura del hueso natural.

CAPÍTULO 1 GENERALIDADES

1.1 CERÁMICAS

Actualmente se conoce a una *cerámica* como *aquel sólido formado mayoritariamente por un compuesto inorgánico no metálico [4]*. En esta definición se incluyen materiales como cementos, vidrios, materiales magnéticos no metálicos, ferroeléctricos, vitrocerámicos y otros materiales producidos hoy en día.

Las cerámicas poseen características como la resistencia al calor y a la corrosión, propiedades de aislantes eléctricos, alta permeabilidad magnética, propiedades ópticas particulares, gran dureza, alta constante dieléctrica y resistencia mecánica en temperaturas elevadas, así como altos puntos de fusión. Son precisamente estas propiedades las que hacen atractivas para su estudio y producción tanto a nivel científico como industrial, para aplicaciones en prácticamente todos los ámbitos de la ciencia y la tecnología.

Las cerámicas poseen una estructura cristalina, definida por enlaces de tipo iónico y/o covalente y por las relaciones entre los tamaños relativos de los iones que los componen. Estas estructuras forman distintas redes atómicas. La diferencia entre los metales y los cerámicos está relacionada con la naturaleza de sus enlaces. Mientras que el enlace metálico es el dominante en los primeros, en los otros pueden encontrarse enlaces iónicos y/o covalentes, cuyas energías de enlace son mayores a las de los metálicos. Estos enlaces generan materiales con puntos de fusión muy altos, de una gran dureza y menor plasticidad.

Una gran cantidad de materiales cerámicos tienen como celdas unitarias la cúbica simple (sc), la cúbica centrada en las caras (fcc) y la hexagonal compacta (hcp) (**Figura 1.1, Tabla 1.1**). Estas estructuras tienen la característica de ser muy compactas, es decir, permiten aprovechar eficientemente el espacio, dejando pocos huecos. En las estructuras fcc y

hcp 74% del espacio está ocupado por átomos y el resto es espacio vacío. El espacio vacío en estas estructuras forma sitios tetraédricos y/o octaédricos, llamados *intersticios*.

Muchas cerámicas están compuestas por óxidos que contienen más de un tipo de catión. Por ejemplo, óxidos cuya fórmula es AB_2O_4 , donde A^{2+} y B^{3+} son las especies divalentes y trivalentes respectivamente. Este es el caso de las espinelas, donde los iones divalentes se localizan en los intersticios tetraédricos, y los trivalentes en los sitios octaédricos.

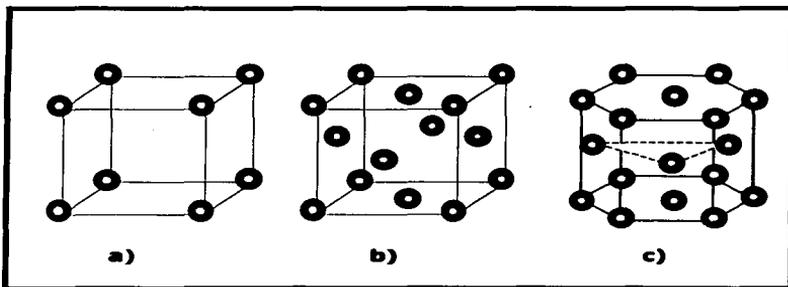


Figura 1.1 Celdas cristalinas: **a)** cúbica simple (sc), **b)** cúbica centrada en las caras (fcc) y **c)** hexagonal compacta (hcp).

Otro ejemplo es el de la perovskita (ABO_3), un arreglo que se presenta cuando hay cationes grandes que pueden formar una estructura de empaque cerrado, donde los iones A^{2+} y O^{2-} están en un empaque fcc, y los iones más pequeños de B^{4+} se localizan en los intersticios octaédricos [5].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 1.1. Ejemplos de estructuras cristalinas sc, fcc, hcp.

Empaque de los aniones	Sitio ocupado por los cationes	Nombre genérico de la estructura	Ejemplos
fcc	Todos los octaedros	Sal de roca	NaCl, KCl, CaO, NiO
fcc	1/2 de los tetraedros	Galena falsa	ZnS, BeO, SiC
fcc	Todos los tetraedros	Antifluorita	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O
fcc distorsionada	1/2 de los octaedros	Rutilo	RuO ₂ , TiO ₂ , GeO ₂ , VO ₂ , IrO ₂
fcc	1/4 de los octaedros	Perovskita	SrZrO ₃ , BaTiO
fcc	1/8 de los tetraedros (A)* y 1/2 de los octaedros (B)*	Espinel	MgAl ₂ O ₄ , FeAl ₂ O ₄ , ZnAl ₂ O ₄
fcc	1/2 de los tetraedros (A, B)	Espinel (inversa)	FeMgFeO ₄ , MgTiMgO ₄
hcp	1/2 de los tetraedros	Wurzita	ZnS, ZnO, SiC
hcp	Todos los octaedros	Arsenuro de Niquel	NIAs, FeS, FeSe,
hcp	2/3 de los octaedros	Corundum	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃
hcp	2/3 de los octaedros	Ilmenita	FeTiO ₃ , NiTiO ₃ ,
hcp	1/2 de los octaedros y 1/8 de los tetraedros	Olivina	Mg ₂ SiO ₄ , Fe ₂ SiO ₄
Sc	Todos cúbicos	Cloruro de Cesio	CsCl, CsBr, CsI
Sc	1/2 cúbica	Fluorita	SiO ₂ , ThO ₂ , CeO ₂ , PrO ₂ , ZrO ₂

*A y B son iones metálicos con valencias diferentes

1.2 VIDRIOS

Un *vidrio* es un material sólido que se forma a partir de compuestos inorgánicos a altas temperaturas. Se distingue de otros materiales en que sus componentes se calientan hasta la fusión, y después se enfrían en un estado rígido no cristalino [6]. Los vidrios tienen una estructura amorfa, de un orden de 2.0 nm como máximo y una viscosidad mayor a los 10^{13.5} poises

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

($10^{12.5}$ Ns/m²). La viscosidad es una variable fundamental, debido a que se relaciona de forma directa con la estructura y por tanto con las propiedades del vidrio.

Temperatura de transición vítrea

La **Figura 1.2** muestra la relación existente entre el volumen específico y la temperatura en materiales cerámicos. Cuando un material en fase líquida se solidifica, normalmente cristaliza reduciendo su volumen específico (línea ABC). Por el contrario, un líquido que forma un vidrio no cristaliza, sino que se vuelve más viscoso a medida que la temperatura disminuye y se transforma desde un estado plástico, a un estado rígido (vítreo) en un intervalo corto de temperaturas (Línea AD).

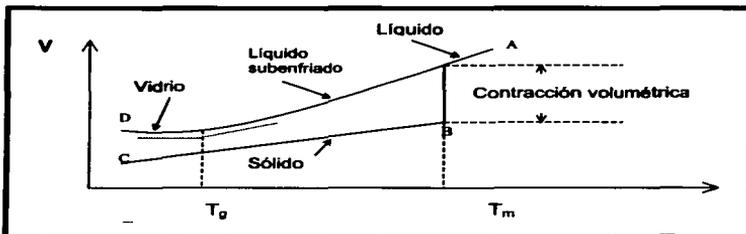


Figura 1.2. Relación del volumen y la temperatura para una cerámica. T_m es la temperatura de fusión.

La pendiente de ambas curvas define el cambio de volumen respecto a la temperatura. Existe un único punto en el que ambas pendientes tienen el mismo valor. Esta intersección define al punto de transformación denominado temperatura de *transición vítrea*, T_g .

El calor específico es otra variable importante, pues esta proporciona información sobre los estados termodinámicos durante la formación de las cerámicas o los vidrios.

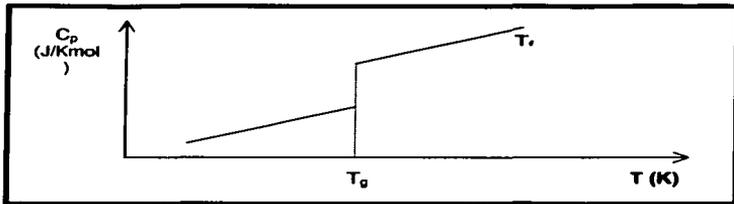


Figura 1.3. Gráfica C_p v.s T . En ella es posible observar el rompimiento termodinámico de un material.

Al graficar el calor específico contra la temperatura de un material (**Figura 1.3**) es posible observar un cambio brusco justo en la temperatura de transición vítrea. Esta temperatura puede tener diferentes valores de acuerdo al rango de transformación, ya que está determinada por los procesos de relajación en el líquido que se enfría. Entre más grande es la velocidad de enfriamiento, mayor es la temperatura de transición vítrea [7].

Viscosidad

Un vidrio se deforma como un fluido viscoso por encima de su temperatura de transición vítrea. La aplicación de un esfuerzo de corte, τ , causa el flujo en el líquido (**Figura 1.4**). La velocidad a la cual el líquido fluye varía en función de la distancia al punto de aplicación del esfuerzo. Entre más cerca estemos de ese punto, mayor será la velocidad [8]. De esta forma, puede definirse a la viscosidad como

$$\eta = \tau / (dv/dz)$$

donde dv/dz es el gradiente de velocidad. Las unidades de viscosidad son Pascales por segundo o poise (g/cm).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

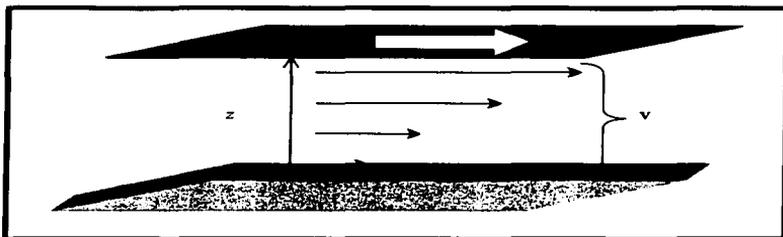


Figura 1.4. La viscosidad está relacionada al gradiente de velocidad producido en un líquido cuando se aplica un esfuerzo de corte τ .

La viscosidad de un vidrio depende también de su temperatura, a medida que la temperatura aumenta, sobrepasando a T_0 , la viscosidad del vidrio disminuye volviéndose más fluido. Para vidrios líquidos η es menor a 500 poises. La relación entre la viscosidad y la temperatura está dada por una ecuación tipo Arrhenius:

$$\eta = \eta_0 \exp(Q/RT)$$

donde η_0 es la viscosidad teórica y Q es la energía de activación molar (energía mínima necesaria para activar al sistema).

Temperaturas críticas en un vidrio

Para cualquier vidrio, hay temperaturas críticas, las cuales están relacionadas con la *viscosidad* y puntos de referencia que sirven para describir al vidrio:

- ❖ **Temperatura de fusión.** El compuesto está formado por un líquido homogéneo. A esta temperatura la viscosidad es muy baja, de 50 a 500 poises.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

- ❖ Temperatura de trabajo. En este punto el vidrio puede deformarse para ser manufacturado. La viscosidad varía de 10^4 a 10^7 poises.
- ❖ Temperatura de reblandecimiento. A esta temperatura el vidrio se fundirá en una proporción apreciable bajo su propio peso. En este caso, la viscosidad es difícil de precisar porque depende de la densidad y la tensión superficial del vidrio, pero se sabe que es cercana a 10^8 poises.
- ❖ Temperatura de recocido. Bajo esta temperatura, el vidrio es rígido, y la relajación de la tensión se produce lentamente. La viscosidad es aproximadamente de 10^{13} poises y está en función de la movilidad de las cadenas del vidrio que permiten reducir el esfuerzo residual.

Durante el proceso de fusión, los vidrios son comparados cualitativamente. Un vidrio duro tiene una temperatura de reblandecimiento alta, al contrario de un vidrio blando. Si en un vidrio la diferencia entre la temperatura de reblandecimiento y la de recocido es pequeña se denomina vidrio de rango corto. Si esta diferencia es grande entonces se trata de un vidrio de rango largo.

Estructura

A diferencia de los cristales, los vidrios tienen una red sin orden a largo alcance llamada *red dispersa*. Muchos vidrios inorgánicos están basados en el óxido de silicio SiO_2 , que tienen como unidad estructural el tetraedro SiO_4 . Esta se forma cuando el ion de silicio Si^{+4} se une con cuatro iones de oxígeno en enlaces covalentes (**Figura 1.5 a**)).

El estudio en los enlaces del arreglo iónico muestra que los cuatro electrones de valencia del silicio se comparten con los cuatro átomos de oxígeno que lo rodean. Al mismo tiempo, cada ion de oxígeno comparte electrones con dos iones de silicio. El SiO_4 tetraédrico se une en compuestos de tal forma que el ion de oxígeno recibe un electrón de otro ion metálico, o se une con otro silicato tetraédrico. De esta manera se forman cadenas de grupos de silicatos tetraédricos, y los iones de oxígeno compartidos constituyen un puente entre las unidades (**Figura 1.5 b**)).

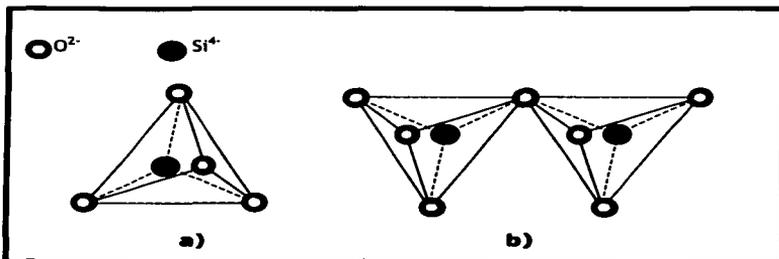


Figura 1.5. Estructuras de silicatos: **a)** silicato tetraédrico (SiO_4). **b)** puente de oxígeno conectando silicatos tetraédricos.

A partir de estas unidades, se pueden formar distintos arreglos de silicatos, cristalinos o vítreos. Por ejemplo, en la cristobalita cristalina, los tetraedros están unidos por los vértices en orden de largo alcance (**Figura 1.6 a)**), mientras que en un vidrio de cristobalita esos mismos tetraedros forman una red dispersa (**Figura 1.6 b)**).

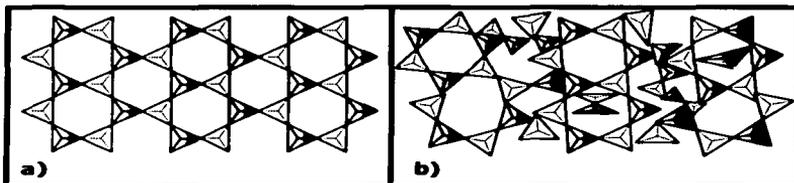


Figura 1.6. **a)** Enlaces de los tetraedros de silicio en un cristal ideal de cristobalita, en donde existe un orden a largo alcance. **b)** Vidrio de silicio, en donde observamos una red dispersa.

Técnicas de reforzamiento

La red de un vidrio puede ser reforzada por procesos físicos y/o químicos, las técnicas más usuales son:

Reforzamiento térmico. Se hace a través de un templado, es decir, vaciando el vidrio sobre un medio más frío y disipador de calor (agua, hielo, metales, nitrógeno, etc), permitiendo un contacto directo con corrientes de aire en su superficie. Esto hace que la T_0 de la superficie sea mayor a la T_0 del interior, lo que implica que el volumen de la superficie sea mayor al interior. De esta forma, la capa de afuera está en compresión, mientras el centro está en tensión. Los valores de compresión se mantienen por la disminución del gradiente de temperatura, el cual está determinado por la magnitud del coeficiente del calor transferido que se alcanza. Valores típicos de compresión son 140 MPa - 210 MPa, y cocientes de alrededor de 2.2.

Reforzamiento químico. Se basa en el incremento del volumen específico de la superficie, a través de inserción de iones, lo que produce una compresión superficial. Con la misma técnica también se puede lograr disminuir el coeficiente de expansión térmica de la superficie. Si esto se realiza a altas temperaturas, se genera una superficie de compresión al enfriamiento.

Vitrocerámicos

Un *vitrocerámico* es un vidrio al cual se le aumenta el número de núcleos formados empleando composiciones autonucleantes o bien agregando agentes nucleantes, en condiciones termodinámicas estables. Esto da por resultado un material que contiene muchos cristales pequeños.

Las técnicas de manufactura de los vidrios nos dan ventajas, tales como la fácil producción y el alto control sobre las dimensiones estructurales. Estas técnicas permiten cero porosidad y una notable uniformidad en las propiedades del vidrio terminado. Los cambios en sus dimensiones son pequeños comparados con cualquier otro proceso cerámico.

Las fases cristalinas de un vitrocerámico se pueden caracterizar a través del tamaño de grano, de la frontera de grano y de su orientación cristalográfica, al igual que cualquier otro cristal. Además puede determinarse el porcentaje de cristalinidad y distribución de las fases vítreas del material.

En un proceso para producir vitrocerámicos se involucran dos ciclos térmicos, el primero para la formación del vidrio, y el segundo para la obtención de las fases cristalinas. Durante el primer ciclo, las variables que deben tomarse en cuenta son la velocidad de enfriamiento y la viscosidad, pues de ella dependerá la formación o no del vidrio. En la segunda etapa, la formación de los cristales depende del número de núcleos formados y de su velocidad de crecimiento. Estos factores se pueden controlar variando los intervalos de temperatura en la formación de los núcleos.

1.3 FOSFATOS DE CALCIO

Los fosfatos son minerales formados por una unidad básica de grupos tetraédricos (PO_4) con carga negativa (-3). Dicha unidad se puede combinar formando iones metálicos en proporciones 1:1, o más comúnmente en combinaciones complejas con otros iones como los hidróxidos (OH), uranilos (UO_2), halógenos y moléculas de agua. Las propiedades físicas de estos materiales varían de acuerdo al fosfato que se estudie.

Formación de fosfatos

La **Figura 1.7** muestra un diagrama de fases (**Apéndice I**) del sistema $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ sin presencia de agua en el ambiente. Bajo estas condiciones, se pueden formar distintos fosfatos de calcio ($\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y$) como el fosfato tetracálcico ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$), fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) en sus fases α -TCP, α' -TCP y β -TCP, monetita ($\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$), y mezclas de óxido de calcio.

La hidroxiapatita (HA) estequiométrica, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ($\text{Ca}/\text{P} = 1.67$) no es estable en estas condiciones y sólo se encuentra cuando se incrementa la presión parcial de agua, de cero a 500 mm Hg. Aunque no es

estequiométrica, la hidroxiapatita encontrada es termodinámicamente estable y se encuentra mezclada con CaO, β -TCP y tetrafosfatos de calcio.

La presión parcial de agua es de suma importancia, por ejemplo para una razón Ca/P < 1.67 a temperaturas de 1300°C la fase estable es $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$ si la presión es 1mm Hg. En cambio, si la presión es de 10 mm Hg la fase estable es Apatita + $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$, y si la presión es 100 mm Hg lo son Apatita + CaO. Así que excediendo un poco el valor de 1.67 pueden hallarse una gran cantidad de fases estables.

Existe, además, una dependencia entre la presión de vapor de agua y las transiciones de fase, que en su gran mayoría pueden tardar días o semanas, especialmente a temperaturas por debajo de los 1000°C. De esta forma no siempre es fácil predecir que fases estables en altas temperaturas lo son también a temperatura ambiente [9].

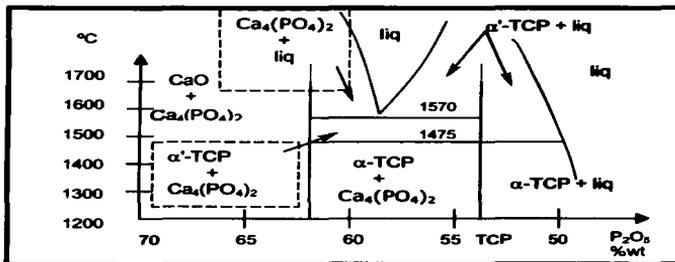


Figura 1.7. Diagrama de fases CaO- P_2O_5 sin presencia de agua.

Propiedades mecánicas

Del volumen ocupado por los intersticios dependen las deformaciones por tensión o compresión, que sufren las cerámicas de fosfato de calcio. Estos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

intersticios se clasifican como microporos, con un diámetro alrededor de $1\mu\text{m}$, y mesoporos, del orden de $100\mu\text{m}$.

Existen relaciones entre los esfuerzos y el volumen de los poros (**Figura 1.8**). Entre el esfuerzo de compresión (σ_c) y la porción del volumen total ocupado por poros V_p ($0 < V_p < 0.5$) la relación es

$$\sigma_c(V_p) = 700\exp(-5V_p) \quad [\text{en MPa}]$$

Mientras que para el esfuerzo de tensión se cumple que

$$\sigma_t(V_p) = 220\exp(-20V_p) \quad [\text{en MPa}]$$

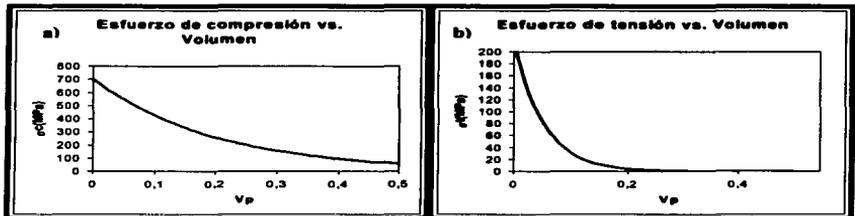


Figura 1.8. a) Relación entre el esfuerzo de compresión y el volumen.
b) Relación entre el esfuerzo de tensión y el volumen.

Las pequeñas variaciones en microporosidad tienen una mayor influencia en los esfuerzos de tensión, los cuales están ligados de manera directa a la resistencia de fatiga, que es uno de los factores de mayor importancia al desarrollar un implante. El factor Weibull (n) cuantifica este fenómeno. A valores entre 50 y 100 se les asocia una buena resistencia, mientras que de 10 a 20 es mala. El gran problema es que materiales con $n > 50$ pueden degradarse hasta valores inferiores a 20. Un ejemplo es la hidroxiapatita cuyo factor es de 50 en un ambiente seco, pero se reduce a 12 en ambientes fisiológicos (con humedad). Es por ello que en la práctica los

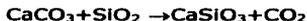
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TCP se usan en implantes pequeños (oído medio) o implantes porosos, en los cuales el tejido crece dentro de los poros reforzándolo [10].

1.4 WOLLASTONITA

La Wollastonita (CaSiO_3) se encuentra en forma natural en minas por el continente americano y europeo principalmente.

Esta se puede formar a partir de impurezas de silicato de calcio que cristalizan, o bien cuando líquidos ricos en sílice fluyen a través de sedimentos calcáreos. En ambos casos, la formación de wollastonita se da a partir de la siguiente reacción



Algunas veces, la wollastonita puede formarse a bajas temperaturas, pero esto únicamente ocurre cuando el CO_2 puede escapar por una dilución de algún componente, o de su escape a través de fisuras.

La wollastonita tiene como celda unitaria la triclinica. Las fibras de wollastonita dan propiedades diversas a los materiales. En cerámicas con baja temperatura de calcinado, reduce el secado y contracción por calentamiento y por torque. Esto también provoca una menor humedad y expansión térmica de la cerámica calcinada. Los vidrios y vitrocerámicos también reducen su contracción agregándoles pequeñas cantidades (2-5% en peso), sin embargo la wollastonita aumenta la temperatura de fusión por encima de los 1100 °C.

En altas temperaturas, puede encontrarse en forma de polvo como una fuente de CaO tanto en cerámicas como en vidrios. Sin embargo, el CaO y el SiO_2 reaccionan para formar silicatos.

Pueden crearse cristales de wollastonita a partir de vidrios, lo que permite crear características especiales en el vidrio en función de su *devitrificación* (cristalización durante el enfriamiento). Mientras que CaO tiende a devitrificarse en altas temperaturas y a enfriamientos lentos, los

vidrios de wollastonita pueden emplearse para agilizar este enfriamiento, lo que también puede hacerse reduciéndose el contenido de CaO. Por este motivo, la wollastonita es un buen sustituto en algunas cerámicas para fundición.

Recientes estudios han demostrado que la wollastonita puede utilizarse como biomaterial [1, 11], pues ha demostrado buena aceptación tanto en células como en animales de laboratorio, además de una gran durabilidad.

1.5 BIOVIDRIOS Y BIOCERÁMICAS

Biomateriales y biocompatibilidad

Se llama *biomaterial* a toda aquella sustancia de origen natural o sintético que puede utilizarse, durante un período de tiempo, complementando o sustituyendo órganos, tejidos y/o funciones del organismo sin que cause problemas al mismo y sin que el organismo lo modifique a él.

No todos los materiales pueden usarse como biomateriales, pues se deben tener muy claros los siguientes aspectos: la forma del órgano o tejido que se reemplaza, la función que se sustituye, los esfuerzos a los que está sometida y, muy importante, la *biocompatibilidad* entre el cuerpo y el material. Esta propiedad se define a partir de una serie de observaciones médico biológicas [12]: el material no debe inducir separación entre tejidos o tejido implante, reacción inflamatoria o de cuerpo extraño, no debe provocar respuesta del sistema inmunológico ni ser *trombogénico*, no debe ser tóxico (o *citotóxico*) ni tampoco los productos de su degradación. Si así se requiere, no debe absorberse hasta el punto de su destrucción en el medio biológico, no debe alterar genéticamente las células próximas a él (*genotóxico*) ni promover la formación de tumores de ninguna especie (*carcinógeno*).

Para poder introducir un biomaterial al cuerpo humano son indispensables una serie de estudios que demuestren no sólo su utilidad como sustituto, sino además el no provocar problemas en algún otro órgano. Para ello se

practican pruebas *in vitro*, que permiten saber, a nivel celular, si el implante o sus productos de degradación están provocando algún envenenamiento o un crecimiento no natural de las células, y pruebas *in vivo* en donde se implanta y evalúa el material en animales de laboratorio.

Se llama *bioactividad* a la adhesión interfacial entre una prótesis y el tejido que lo rodea. En el sistema óseo la bioactividad involucra además la formación de tejido nuevo a través de enlaces químicos entre la interfase y el tejido circundante. Las sustancias bioactivas hacen que el cuerpo no trate al implante como un cuerpo extraño, es decir, que no intenta destruirlo o aislarlo.

Biovidrios

El primer reemplazo de hueso bioactivo fue un material desarrollado por Larry Hench en la Universidad de Florida, basado en un vidrio de silicato, al cual llamó *biovidrio* (Bioglass®). Hench encontró que mezclando sílica gel con cierta cantidad de óxidos de sodio, calcio y magnesio podía producirse un material que forma enlaces químicos en presencia de tejido óseo. La composición del biovidrio es muy importante, pues determina el grado de bioactividad además de la estabilidad y cohesión de la interfase [3, 9, 13].

Todos los biovidrios, generan una capa superficial de hidroxylcarbonato de hidroxiapatita (HCA) [14], la cual permite la producción de una interfase entre el implante y el tejido, la cual está formada con fibras de colágena donde se depositan los cristallitos de HCA [13, 45]. Los biovidrios pueden endurecerse recristalizándose parcialmente, para formar vitrocerámicos, los cuales mantienen las propiedades de bioactividad [16].

Biocerámicas

Las cerámicas de fosfato de calcio son las más utilizadas en el área médico quirúrgica debido a que químicamente son muy parecidas a las apatitas no estequiométricas que forman la fase mineral del tejido óseo (esmalte dental, dentina y hueso) [17, 18]. La Hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ es la

cerámica de fosfato de calcio más común en el hueso, y por tanto, la más estable en un medio fisiológico, pues puede enlazarse químicamente a este.

Es difícil definir un grado óptimo de cristalinidad en el hueso. Las últimas técnicas permiten obtener materiales muy cristalinos [19], que, sin embargo, son inútiles al tratar de sustituirlo, pues el hueso es un material cristalográficamente imperfecto. Si se quiere imitar, entonces el material debe estar formado por pequeños cristales ($100\mu\text{m}$ o menos) al igual que el hueso mineral y formar entramados con estructura en forma de celdas tridimensionales llamadas *trabéculas* (Figura 1.9) [17].

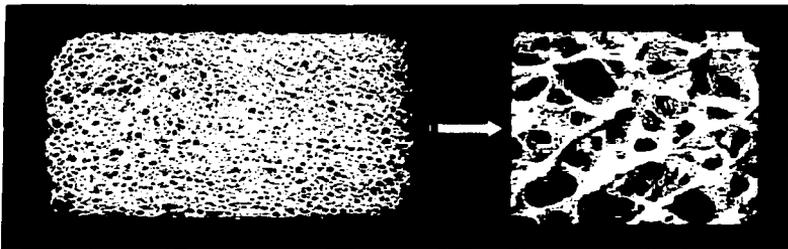


Figura 1.9. Estructura de la fase mineral del hueso. Los cristales de Hidroxiapatita forman entramados que presentan una estructura de celdas tridimensionales llamadas trabéculas.

Puesto que la red de hidroxiapatita acepta diferentes substitutos en sus componentes se producen impurezas substitucionales y/o vacancias en el reemplazo de Ca^{++} , PO^{-3}_4 y OH^- . Esta variación en las composiciones genera distorsiones en los parámetros estructurales de la red, pero sin que pierda su estabilidad [20].

Por establecer enlaces químicos con el tejido, se dice que los implantes de hidroxiapatita son completamente bioactivos. Sin embargo, la presencia de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TCP (α -TCP o β -TCP) o de carbonatos de calcio en una cerámica de hidroxiapatita la vuelven deficiente en calcio, lo que aumenta la susceptibilidad en el crecimiento de grietas y por lo tanto se incrementa la biodegradación de esta [21, 22] haciendo que en el transcurso del tiempo el cuerpo la reabsorbe. A este tipo de materiales se les da el nombre de *bioabsorbibles*.

La absorción de fosfato de calcio se debe a los procesos de disolución fisicoquímica y degradación (volumétrica) del implante en pequeñas partículas. La disociación depende de factores como el pH y la composición química de fluidos de incubación (incluyendo buffers), la superficie por unidad de peso del material, la cristalinidad del material y la solubilidad del producto. La degradación, por su parte, depende del ambiente de implantación, el cual varía tanto que debe hacerse un análisis particular para cada material [9].

Los implantes de hidroxiapatita pueden formarse por compactación y sinterizado, y generalmente se usan en reemplazos dentales y de los huesecillos del oído.

Las células formadoras de hueso, los *osteoblastos*, depositan cristallitos de hidroxiapatita en la interfase hueso-implante. Estos forman cristales planos que se alinean con los del material implantado, creando una unión delgada pero efectiva, la cual, al transcurrir el tiempo, permite la *vascularización* del implante.

En cuanto a la porosidad, se sabe que los poros largos no pueden llenarse por completo debido a una falta de oxigenación del tejido. Por eso, es recomendable hacer materiales con poros largos que sean abiertos, o que no excedan a más de diez veces el ancho del poro (al menos $100\mu\text{m}$). Para partículas, la regla es que el grosor de la capa no debe exceder a 10 veces el diámetro de la partícula [23].

Tanto vidrios como cerámicas son materiales duros, pero bastante frágiles, lo que reduce su campo de acción a zonas del cuerpo como el oído o la cavidad oral, donde generalmente no están sometidos a grandes

esfuerzos. Además, pueden utilizarse como recubrimientos de prótesis metálicas, para mejorar su biocompatibilidad.

Una forma de aumentar sus propiedades mecánicas es a través de la incorporación de materiales inertes en un medio biológico (*bioinertes*), que sirven de relleno a las cerámicas porosas [1]. Como matriz se utilizan cerámicas porosas biológicamente estables como son los óxidos de fósforo, aluminio y calcio, (hidroxiapatita o fosfato tricálcico) y los materiales de relleno son principalmente cerámicas basadas en SiO_2 , como la Wollastonita [9] y algunos polímeros [25, 26]. Estos materiales poseen una mayor resistencia a esfuerzos de tensión y compresión, manteniendo un alto nivel de bioactividad.

CAPÍTULO 2 SÍNTESIS DE CERÁMICAS

2.1 MÉTODOS

La principal característica de los cerámicos es su baja tenacidad, lo que impide su manufactura por procesos de deformación usados en los metales. Por tal motivo se han desarrollado distintos métodos para fabricar piezas cerámicas. Uno de los más antiguos consiste en mezclar los polvos cerámicos con un líquido aglutinante o lubricante para formar una pasta la cual puede ser moldeada. Después, se usa un tratamiento térmico para lograr la aglomeración y cohesión de partículas finas. Actualmente la cohesión puede lograrse también sometiendo al material a presiones y temperaturas muy elevadas.

Otro método consiste en colocar dentro de un molde una pasta cerámica que contenga algún aglutinante (cemento Portland por ejemplo) para que fragüe y solidifique con la forma del molde. En otros métodos, el material se funde para formar un líquido que puede moldearse durante el enfriamiento y solidificación. Esta es la forma como se trabaja el vidrio.

Las cerámicas densas generalmente se producen compactando polvos para obtener una pastilla, la cual se somete a tratamientos térmicos que promueven una unión de partículas en solución sólida. Este proceso se llama *sinterización* (**Figura 2.1**) y depende de variables como la temperatura, el tiempo y el tamaño de partícula. Se pueden, incluso, obtener materiales densos, es decir con un valor menor al 5% de porosidad. Una modificación de esta técnica es la llamada calentamiento a alta presión. En esta técnica los polvos son calentados y compactados en forma simultánea. Aunque se obtienen buenos resultados, tiene la desventaja de ser una técnica muy costosa.

Se pueden remineralizar piezas de coral o huesos desnaturalizados (sin parte orgánica) utilizando *procesos hidrotérmicos*.

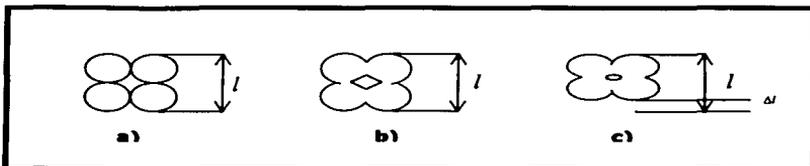


Figura 2.1. Sinterizados. **a)** Síntesis incompleta. **b)** Alta microporosidad. **c)** Síntesis completa, con un pequeño volumen de poro y más compacta ($-\Delta l$).

La técnica más utilizada y sencilla para obtener materiales macroporosos es el de mezclar polvos con tamaños adecuados con aditivos, que al calentarse se volatilizan, quedando dentro de la muestra los huecos que antes ocupaban. Esta técnica permite, además, controlar el tamaño de poro. Otra forma de lograrlo es mezclar el polvo con peróxido de hidrógeno para formar una pasta. Al aumentar la temperatura este se disociará dejando poros a su paso [9].

2.2 EXTRACCIÓN DE CALOR

Como se mencionó anteriormente, una técnica utilizada en la formación de cerámicas es la extracción de calor por *enfriamiento lento* de un fundido o de una solución concentrada. Los procesos de extracción de calor, son una forma común de solidificar un material. La morfología del material puede ser manipulada si dicha extracción se hace de forma controlada (**Apéndice II**) y por tanto se pueden modificar las propiedades del material, principalmente las mecánicas.

Las estructuras de solidificación dependen de las condiciones de enfriamiento y de la composición del material. Existen básicamente dos morfologías, la *dendrítica* y la *eutéctica* (los materiales *peritéticos* crecen en forma dendrítica). La complejidad estructural de los materiales radica en que ambas están siempre presentes (**Figura 2.2**).

Los procesos de extracción de calor más utilizados son:

- ❖ Desplazamiento del crisol a una velocidad constante v' , a través de un perfil de temperaturas impuesto en el horno. Este proceso se utiliza comúnmente para crecer monocristales o hacer solidificación direccional. Esto permite una razón de crecimiento del sólido v (que no necesariamente es igual a v') y un gradiente de temperatura, que se controla por separado. Si v' no es muy alta, ambas son unidireccionales.
- ❖ Extracción del calor por medio de templado. El crecimiento ocurre en una dirección paralela y opuesta al flujo de calor. Este flujo disminuye con el tiempo, por lo que ΔT es distinta de cero y la posición s de la interfase sólido-líquida es proporcional al tiempo $-t$, concretamente $s = -t$.

La diferencia principal entre estos dos procesos es la morfología de las distintas dendritas obtenidas que, además, dependen de la composición del sistema, de ΔT y de v . Por simplicidad, a las dendritas se les representa por placas, de esta forma la solidificación resulta perpendicular al eje primario de estas.

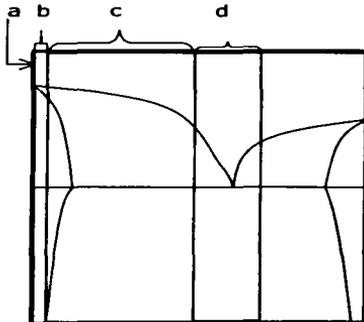


Figura 2.2. Diagrama de fases de un material con punto eutéctico. De acuerdo a las morfologías pueden distinguirse

- Substancias puras cuya solidificación es de una forma plana y dendrítica.
- Dendritas en solución sólida (con o sin precipitados dendríticos).
- Dendritas más eutécticas dendríticas.
- Eutécticas

2.3 MICROESTRUCTURA DE SOLIDIFICACIÓN

Las distintas morfologías de solidificación se dan debido a la interacción de dos efectos en la interfase sólido líquida. Estas son la difusión del soluto (o calentamiento) el cual minimiza los tamaños de las formas (maximizando la curvatura) y efectos de capilaridad los cuales tienden a maximizar la escala. Las morfologías cristalinas son una combinación de estas (**Figura 2.3**) y pueden estar presentes en la nucleación, la inestabilidad interfacial, el crecimiento dendrítico y el crecimiento eutéctico.

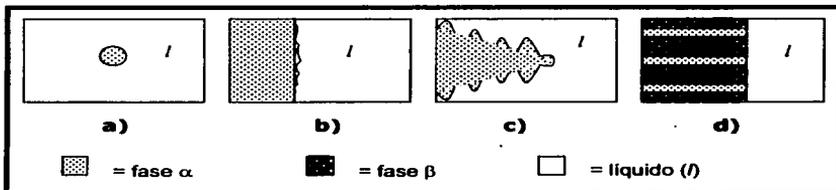


Figura 2.3. Morfologías cristalinas en **a)** la Nucleación, **b)** la inestabilidad interfacial, **c)** el crecimiento dendrítico y **d)** el crecimiento eutéctico.

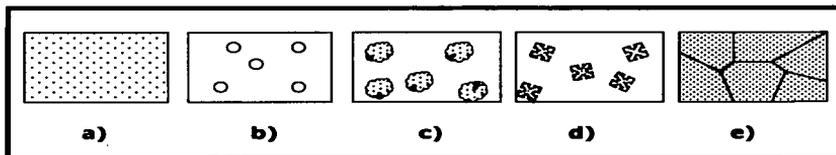


Figura 2.4. Procesos dendríticos. **a)** Fase inicial. **b)** Crecimiento rápido de los núcleos en cristales. **c)** Núcleos transformándose en formas dendríticas inestables. **d)** Estas dendritas crecen libremente dentro del líquido para unirse finalmente una a la otra. **e)** En un material puro no quedan restos de las dendritas, sólo se sabe de ellas por los puntos de unión en la frontera de grano.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En materiales puros o con una sola fase, las formas de solidificación equiaxial pueden ser de tipo dendrítico o de tipo eutéctico. Durante un proceso dendrítico (**Figura 2.4**) el rápido crecimiento de núcleos en cristales esféricos da lugar a formas dendríticas inestables que desaparecen cuando la solidificación es total.

Mientras tanto, cuando se trata de un proceso eutéctico, se forman núcleos de una sola fase, que se transforman en granos eutécticos, los cuales crecen en una forma esencialmente esférica (**Figura 2.5**).

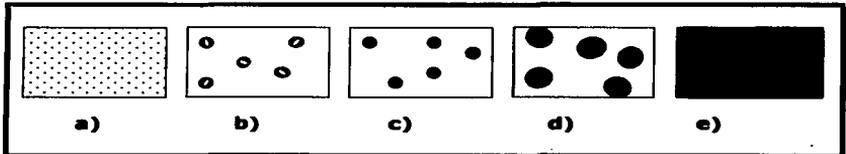


Figura 2.5. Procesos Eutécticos. **a)** Fase inicial. **b)** Núcleos en crecimiento. **c)** Granos de una sola fase. **d)** Crecimiento de granos. **e)** Superficie eutéctica.

Cuando se produce la solidificación las formas obtenidas tienen tamaños muy diversos. Las morfologías eutécticas están caracterizadas por el crecimiento simultáneo de dos o más fases del líquido.

Además del hecho de estar compuestos de más de una fase, los eutécticos muestran una gran variedad de arreglos geométricos. Se pueden encontrar hasta de 4 fases distintas, sin embargo, la mayoría se forma de dos fases.

Para grandes fracciones volumétricas de ambas fases, ($f \geq 0.5$) se forman *estructuras lamelares*. Por otro lado, en el eutéctico, si una fase se presenta en una pequeña fracción volumétrica (entre cero y 0.25), hay una tendencia a la formación de fibras de la fase. Cuando la fracción está entre 0.25 y 0.50 el eutéctico tenderá a ser lamelar. Si ambas fases poseen una baja entropía de fusión, entonces la morfología será regular. Las fibras

tendrán facetas cuando una de las fases posea una alta energía o cuando la energía entre ambas fases sea mínima. Estas facetas darán lugar a una morfología irregular [27].

Debido a que los materiales eutécticos muestran pequeños espacios interfaciales (una décima parte del tamaño de una dendrita crecida bajo estas condiciones) existe una gran área interfacial entre las dos fases sólidas. Para un centímetro cúbico hay un área del orden de un metro cuadrado. Sin embargo, la energía específica de la interfase es mayor y aumenta cuando las fases se aproximan. Como resultado se tiene que a energías bajas las orientaciones se desarrollan entre las fases, por lo que se minimiza la energía interfacial.

En un material eutéctico pueden observarse figuras lamelares o fibrosas, y estas pueden ser regulares o irregulares. La condición es que una de estas fases (α en color blanco) debe tener una *entropía de fusión* baja, $\alpha_\alpha < 2$, (**Apéndice II**). Si ambas fases tienen una entropía de fusión baja, $\alpha_\beta < 2$, sus crecimientos estarán sobre los *planos cristalográficos*, y las estructuras serán regulares. Cuando una fase con baja fracción volumétrica posee una alta entropía de fusión (semiconductores y compuestos intermetálicos) las estructuras no poseen facetas y son irregulares.

En general las fibras crecen cuando se tienen fracciones volumétricas pequeñas, especialmente en el caso de eutécticos sin facetas. Esto debido a que para longitudes de la lamela constante (λ), la interfase de área A , y el total de energía atribuida a las superficies interfaciales, disminuye con un descenso en la fracción volumétrica de las fibras ($A \propto \sqrt{f_\beta}$) mientras que el área sea constante para la lamela.

El área interfacial entre las fibras es menor que la fracción volumétrica de la lamela, la cual es menor a 0.25. Sin embargo, si la energía de la interfase específica entre las dos fases es anisotrópica, la lamela puede formarse también con una fracción volumétrica mucho menor (**Figura 2.6**).[28]

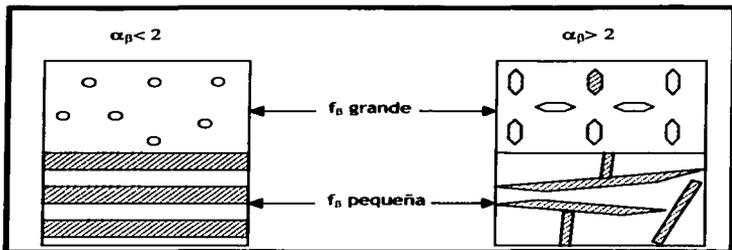


Figura 2.6. Formas lamelares y fibrosas en un material eutéctico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO 3 MATERIALES Y MÉTODO

3.1 MÉTODO EXPERIMENTAL

De acuerdo al diagrama de fases (**Apéndice I**) del sistema wollastonita-TCP **Figura 3.1**, el punto eutéctico se encuentra en la composición 60% wt de Wollastonita y 40% wt de TCP [2]. Para poder obtener esta composición se siguieron dos rutas experimentales con distintos reactivos:

A) Ruta uno

1. Se utilizaron (SiO₂), carbonato de calcio Ca(CO₃), tricalcio de fosfato, fosfato diácido de calcio monohidratado Ca(H₂PO₄)₂•H₂O como reactivos.
2. Se calcinó el CaCO₃ a 900°C durante 2 horas, para obtener óxido de calcio a través de la siguiente reacción



3. Para obtener el β-TCP se mezcló el óxido de calcio con el fosfato diácido de calcio monohidratado 2:1 molar.



4. Para obtener la wollastonita se mezcló el óxido de calcio con cuarzo a una razón molar 1:1.



5. Ambas mezclas se colocaron en un crisol Pt-Rh (10%) y se fundieron a 1500 °C durante 4 horas en un horno CHESA con resistencias de kantal.

6. El fundente se vació sobre una placa de acero a temperatura ambiente (25 °C) para obtener un vidrio. Este se trituró en un molino de bolas de ágata, y el polvo se tamizó para obtener partículas de 60µm. A este vidrio se le denominó V1.

B) Ruta dos

1. Se utilizaron (SiO₂), carbonato de calcio Ca(CO)₃, tricalcio de fosfato, y β-TCP
2. Se calcinó el CaCO₃ a 900°C durante 2 horas, para obtener óxido de calcio a través de la siguiente reacción



3. Para obtener la wollastonita se mezcló el óxido de calcio con cuarzo a una razón molar 1:1.



4. La mezcla se colocó en un crisol Pt-Rh (10%) y se llevó a cabo la síntesis a través de reacción en estado sólido, a una temperatura de 1300 °C por 12 horas.
5. El material resultante se mezcló con β-TCP, a una razón molar 1:3. La mezcla se colocó de nuevo sobre el crisol y se fundió a 1500 °C durante 4 horas en un horno CHESA con resistencias de kantel.
6. El fundente se vació sobre una placa de acero a temperatura ambiente (25 °C) para obtener un vidrio. Este se trituró en un molino de bolas de ágata, y el polvo se tamizó para obtener partículas de 60µm. Al vidrio resultante se le denominó V2.

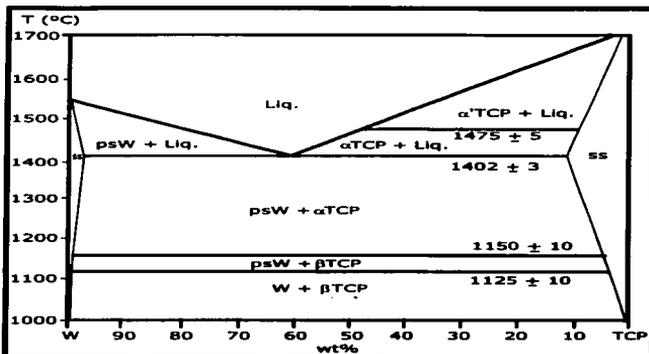


Figura 3.1. Diagrama de fases del sistema Wollastonita- TCP

A partir de cada uno de los vidrios, se realizó el siguiente procedimiento para la preparación de la cerámica:

1. El vidrio triturado fue colocado en un crisol de hoja de platino y fue calentado a 10 °C/min para llegar a 1500 °C, donde permaneció durante 6 horas.
2. Tras ese lapso de tiempo, se programó una rampa de enfriamiento de 10 °C/min hasta alcanzar los 1410 °C.
3. En este punto se inició un proceso de enfriamiento lento, con una velocidad de 0.5 °C/h hasta 1390 °C, 12 °C por debajo del punto eutéctico que es 1402 °C (**Figura 3.1**).
4. Al llegar a 1390 °C, se programó una rampa de enfriamiento (la cual se denominó enfriamiento terminal) hasta 25 °C. La velocidad de esta

rampa, se varió para cada una de las siete muestras obtenidas. La **Tabla 3.1** señala la identificación de estas y los distintos tiempos de enfriamiento terminal. Cabe señalar que las muestras 2 y 3 no recibieron este tratamiento, sino que fueron sacadas del horno en 1390 °C y 1385 °C respectivamente.

Tabla 3.1. Nombre de la muestra y velocidad de enfriamiento

*1	2 °C/min
*2	--- (De 1390 °C a temperatura ambiente)
*3	---(De 1385 °C a temperatura ambiente)
*4	3.0 °C/min
**5	3.5 °C/min
**6	5 °C/min
**7	10 °C/min

*Usando V₁

**Usando V₂

3.2 ANÁLISIS

Los materiales obtenidos fueron analizados por SEM, EDS y XRD. Además se llevó a cabo la termogravimetría y el análisis térmico diferencial (TG/DTA) para las mezclas utilizadas en el proceso de síntesis, incluyendo el vidrio. En el **Apéndice III** se explica con detalle en que consiste cada una de estas técnicas.

DTG/DTA

Este análisis se utilizó para observar las transformaciones de fase en cada una de las rutas seguidas y de los vidrios obtenidos. En todos los casos, se colocó dentro de un crisol de platino de aproximadamente 1.5g del material en polvo. Para las materias primas sólo se usó el mortero de

ágata para homogeneizar la mezcla, mientras que para el vidrio además se tamizó el polvo y se obtuvieron partículas muy finas (tamiz 0.09mm).

Una vez dentro, se programó un ciclo de calentamiento desde 20°C hasta 1500 °C, con una velocidad de 10 °C/min. para todos los experimentos. Se utilizó un Instrumento de Análisis Térmico Simultáneo (STA) 409C de la marca NETZCH.

XRD

Para poder seguir el crecimiento de las fases cristalinas se tomaron muestras de los vidrios, se colocaron dentro del horno y se cristalizaron a distintas temperaturas. Este proceso se reportó a través de difracción de Rayos X, identificando las fases cristalinas de cada muestra. También se obtuvieron espectros de difracción de las cerámicas obtenidas, para determinar sus fases cristalinas. Para ello se utilizó un Difractómetro de polvos Siemens D5000.

SEM

Para la observación en microscopio de barrido, las muestras se cortaron en discos de aproximadamente 1 mm de espesor y se incluyeron en probetas cilíndricas de acrílico. Después se les sometió a varios ciclos de pulido por medio de pulidoras automáticas, hasta lograr una superficie especular, la cual fue cubierta por depósitos de carbón u oro.

Se empleó este método para observar la microestructura de cada muestra pulida utilizando electrones retrodispersados (**Apéndice III**). Posteriormente y para poder develar claramente la microestructura de estas, se atacaron químicamente con HCl diluido en 2/3 partes de agua desionizada repitiéndose las observaciones. El analizador de EDS se usó para obtener los elementos constitutivos de cada una de las muestras.

Se utilizaron los siguientes microscopios de barrido:

- ❖ Jeol 840 con analizador EDS Oxford LINK-AN 10 000
- ❖ LEICA Cambridge Stereoscan 440 con analizador EDS Oxford Isis.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 DTA/TG

Reactivos

Se realizaron análisis de termogravimetría (TG) con las mezclas en polvo correspondientes a cada una de las rutas seguidas en la obtención de los vidrios, antes de subir la temperatura. Los resultados de TG se muestran en las **Figuras 4.1 y 4.2** respectivamente.

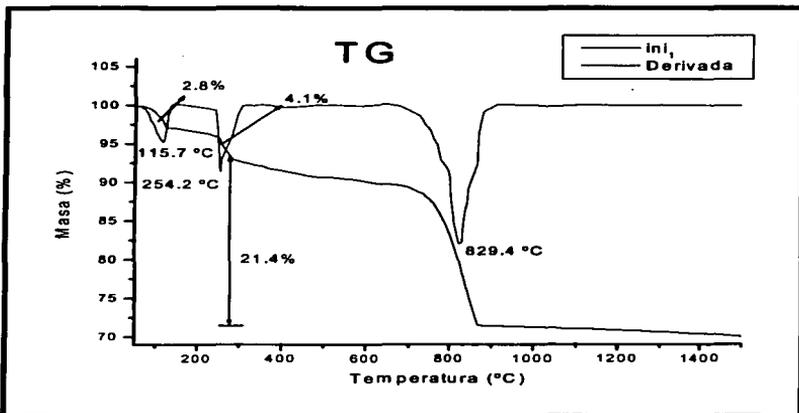


Figura 4.1. Análisis de termogravimetría de la mezcla de las materias primas utilizadas en la obtención del vidrio V₁. En él se observa una pérdida de masa total de 28.1% resultante de la evaporación de H₂O y la descarbonatación del CaCO₃.

En la **Figura 4.1** se observa una pérdida de peso de 2.7% a 115 °C. Esta es la pérdida de agua de los compuestos que se encontraban hidratados, especialmente de CaCO_3 . El segundo escalón reporta una pérdida de 4.1% a 254.2 °C. Esta es la pérdida de agua intersticial del fosfato de calcio que se utiliza como materia prima. La última pérdida se encuentra a 829.4 °C y es del 21.4%, en este caso se trata de CO_2 que se desprende del carbonato para dar por resultado CaO .

Cabe destacar que en el primer escalón, la temperatura a la que termina la reacción está por encima de los 100 °C. Esto posiblemente se deba a que algunas moléculas de agua quedaron atrapadas entre las partículas del material, necesiéndose entonces una mayor temperatura para que se evaporaran, o también a que la rapidez de calentamiento (10 °C/min) es alta y la inercia térmica de la mezcla retrasa la evaporación del agua.

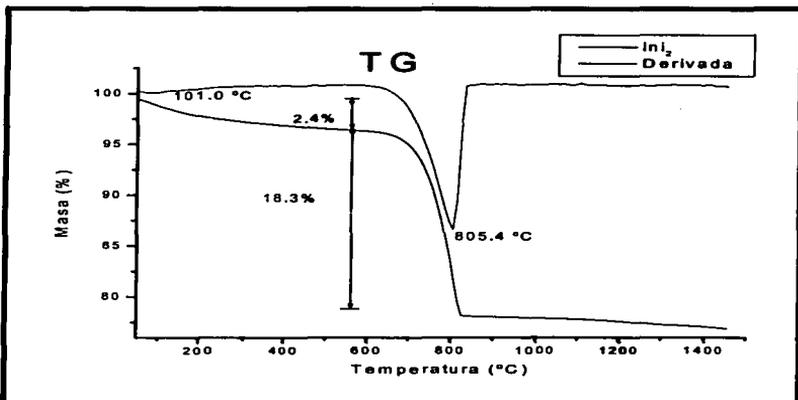


Figura 4.2. Análisis de termogravimetría de la mezcla de las materias primas utilizadas en la obtención del vidrio V₂. En él observa una pérdida de masa del 2.4% debida a la deshidratación de los compuestos y otra de 18.3% producto de la descarbonatación del CaCO_3 .

En la segunda composición (**Figura 4.2**), se vuelve a encontrar una pequeña pérdida del 2,4% a 101.0 °C, debida a deshidratación de los compuestos. Después se observa la pérdida del CO₂ a 805.4 °C, la cual concuerda con la temperatura teórica de descomposición de carbonato de calcio en dióxido de carbono y óxido de calcio. La rapidez de calentamiento en este caso también fue 10°C/min.

De acuerdo a ambas gráficas, se puede decir que debido al uso de reactivos higroscópicos siempre hay presencia de agua en la mezcla del orden de 3% en peso, lo que dificulta alcanzar la estequiometría teórica. Esto da por resultado el no alcanzar el punto eutéctico.

Al mismo tiempo se realizó un análisis térmico diferencial (DTA) para cada una de las rutas seguidas en la obtención de los vidrios. Los resultados se muestran en la **Figura 4.3** y **4.4** respectivamente

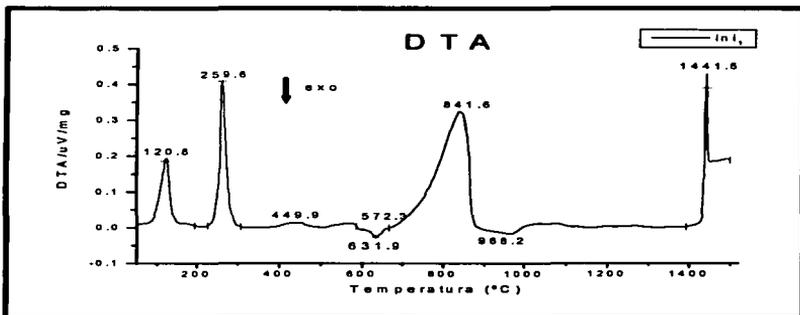


Figura 4.3. Análisis térmico diferencial de las materias primas utilizadas en la obtención del vidrio V₁. En este se observan reacciones endotérmicas debidas a las pérdidas de masa de H₂O y CO₂.

El análisis de DTA de la **Figura 4.3** muestra máximos endotérmicos en 120.8 °C, 259.6 °C y 841.6 °C que nuevamente se refieren a las pérdidas

de agua y dióxido de carbono. Además es posible observar una pequeña cima en 572.3 °C, temperatura característica de la transformación de cuarzo α a β . Existen además, dos pequeñas depresiones exotérmicas. La primera se encuentra en 631.9 °C y es atribuida a un proceso de cristalización de alguna fase incluida en las materias primas, muy probablemente del fosfato. La otra, está en 968.2 °C y es el resultado de la reacción final de descomposición del carbonato de calcio.

Finalmente, se encuentra un gran pico endotérmico a 1441. 6 °C en donde se da una fusión total de los compuestos. Es importante recalcar que la temperatura de fusión es mucho mayor a la esperada (1402 °C), incluso tomando en cuenta que se está trabajando con los máximos de los picos, que representan temperaturas superiores a las de los cambios de fase. Esto demuestra que la composición no se encuentra en el eutéctico, sino se ha desplazado. Sin embargo, sólo con este análisis no es posible saber en que lugar del diagrama está situada.

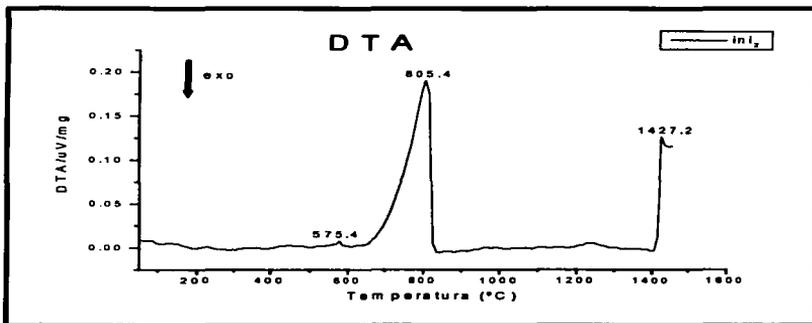


Figura 4.4. Análisis térmico diferencial de las materias primas utilizadas en la obtención del vidrio V₂. En este caso se observa una sola reacción endotérmica, producto de la descarbonatación del CaCO₃. Las otras dos se deben a cambios de fase.

Por otro lado, en el DTA de la segunda ruta (**Figura 4.4**) se observan tres picos endotérmicos. El primero (575.4 °C) corresponde a la transformación de baja temperatura a alta temperatura del cuarzo, el segundo (805.4 °C), muestra la salida de CO₂ y el último (1427 °C) representa la temperatura de fusión de la mezcla. En este caso, no utilizar el fosfato di-ácido disminuye el número de reacciones, y por tanto hace más fácil el manejo de las estequiometrías.

Vidrios

Para poder determinar el número de fases cristalinas que crecen a partir de los dos vidrios obtenidos, se realizaron análisis DTA de cada uno de ellos. Los resultados se muestran en las **Figuras 4.5** y **4.6**. El análisis DTA de los vidrios muestra que la temperatura de transición vítrea para V₁ es inferior a la de V₂.

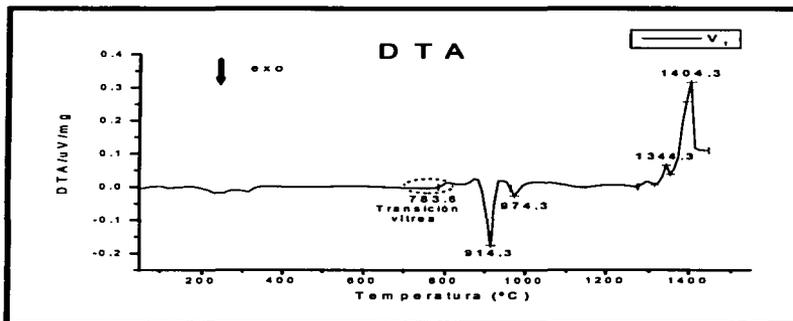


Figura 4.5. Análisis térmico diferencial del vidrio V₁. En este se pueden definir dos picos exotérmicos de cristalización, lo que indica que existen dos fases cristalinas diferentes.

En el diagrama de la **Figura 4.5** se presentan dos picos exotérmicos (914.3 °C y 974.3 °C) con los cuales se identifican dos procesos distintos de cristalización. Esto prueba la existencia de dos estructuras cristalinas diferentes con distintas temperaturas de fusión (1344 °C y 1404 °C). Este análisis demuestra que el vidrio V_1 , no tiene una composición eutéctica, sin embargo, la temperatura de fusión total está muy próxima al punto eutéctico, lo que permite afirmar que esta composición es muy cercana a la eutéctica.

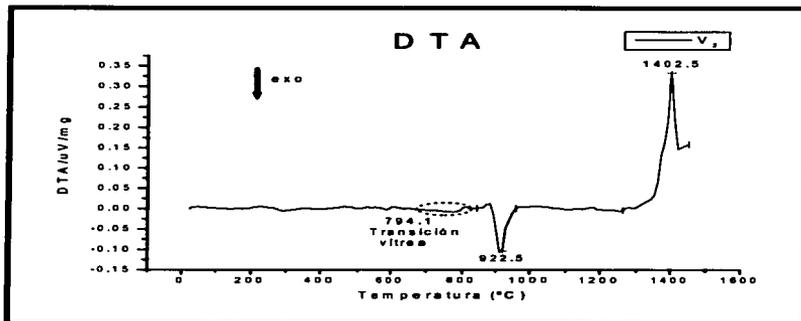


Figura 4.6. Análisis térmico diferencial del vidrio V_2 . En este se encuentra un solo pico exotérmico de cristalización, lo que indica una única fase cristalina, la cual funde congruentemente en la temperatura del punto eutéctico.

En contraste, en el análisis DTA del vidrio V_2 (**Figura 4.6**) se observa un solo pico de cristalización (922.5 °C) y un solo pico de fusión el cual se encuentra en 1402.5 °C. Por tal motivo se concluye que el vidrio V_2 si tiene una composición eutéctica, y se espera que a partir de él puedan procesarse cerámicas con estructura eutéctica.

4.2 XRD

Vitrocerámicos

Se realizaron cristalizaciones de los vidrios V_1 y V_2 de acuerdo a los puntos críticos encontrados en los análisis DTA practicados con anterioridad. (Figuras 4.5 y 4.6). Para ser consistentes las temperaturas máximas de calentamiento fueron las mismas para ambos, y estas fueron 825 °C, 915 °C y 979 °C, donde se mantuvo a la muestra de vidrio por un lapso de 6 h. Los vitrocerámicos resultantes fueron sometidos a análisis de rayos X (XRD) para identificar las fases cristalinas presentes. Los resultados se muestran en la Figura 4.7 para V_1 y en la Figura 4.8 para V_2 .

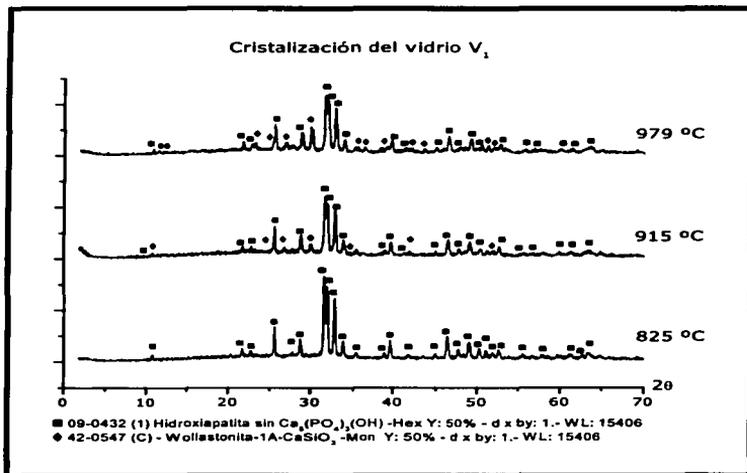


Figura 4.7. Espectros de difracción de rayos X de la cristalización del vidrio V_1 a distintas temperaturas. En ellos se encuentra que la fase en cristalizar primero es la de fosfato de calcio, que lo hace en Hidroxiapatita.

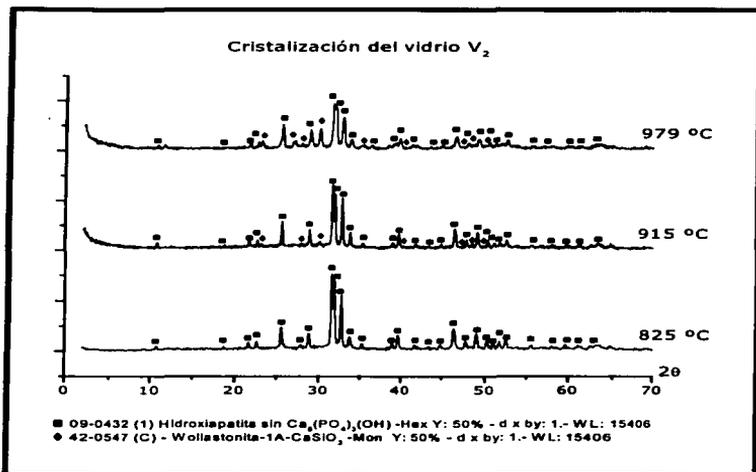


Figura 4.8. Espectros de difracción de rayos X de la cristalización del vidrio V₂ a distintas temperaturas. Al igual que en V₁, la fase en cristalizar primero es la de fosfato de calcio, que lo hace en Hidroxiapatita, mientras que la fase de silicato de calcio lo hace en Wollastonita.

Los espectros de difracción de ambos vidrios muestran la formación de una primera fase de fosfato de calcio en forma de Hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) a 825 °C. El hecho de que la fase fosfato no sea β -TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) indica por un lado una deficiencia en fósforo, el cual debe encontrarse en la fase amorfa del vitrocerámico. Otro punto interesante es la presencia de iones OH, los cuales pudieron ser adquiridos en el momento del temple del vidrio.

A 915 °C puede observarse la formación de la fase silicato de calcio, que en ambos casos es Wollastonita (CaSiO_3), tal como se esperaba. Ambas fases se observan claramente a 979 °C. Todo el proceso demuestra que a

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

una velocidad constante de calentamiento (10 °C/min) la fase de fosfato de calcio cristaliza antes que la de silicato de calcio.

Materiales obtenidos

El análisis de rayos X se utilizó en todas las cerámicas obtenidas, para poder identificar sus fases. En la **Figura 4.9** se muestran los espectros de difracción de las muestras en polvo para las cuales utilizó el vidrio V₁ como materia prima.

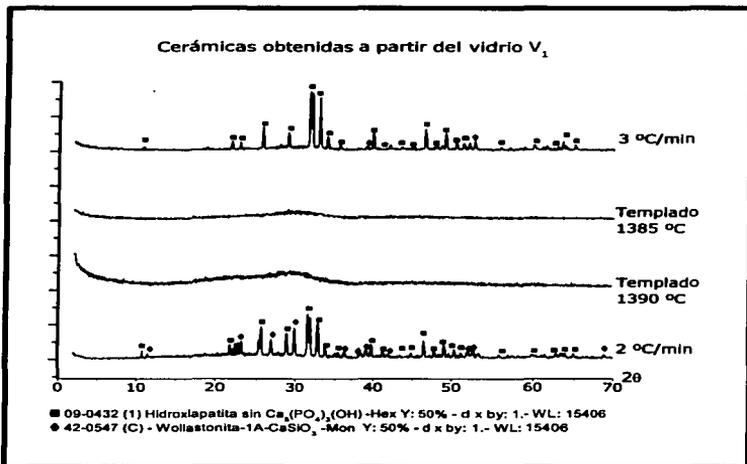


Figura 4.9. Espectros de difracción de rayos X de las cerámicas obtenidas a partir del vidrio V₁ variando los tiempos de enfriamiento terminal. En este caso, los materiales templados no presentan fase cristalina alguna.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

En este caso, es claro ver que tanto a 1390 °C como a 1385 °C, contrario a lo esperado, no hay formación de fases cristalinas. Esto verifica el hecho de que la composición del vidrio V₁ no es la eutéctica.

Por otro lado, tanto la muestra procesada con una velocidad de enfriamiento terminal de 2 °C/min, como la de 3 °C/min presentan fases cristalinas. En el caso de la primera se identifican dos distintas, la Hidroxiapatita (Ca₅(PO₄)₃OH) y la fase de silicato de calcio en forma de Wollastonita CaSiO₃, mientras que en la segunda sólo es posible identificar con claridad a la Hidroxiapatita. Esto prueba que la primer fase en nuclear y cristalizar es la de fosfato de calcio. Respecto a las velocidades, puede decirse que a velocidades mayores a 3 °C/min la fase de fosfato de calcio crece en forma preferente a cualquier otra.

La **Figura 4.10** por su parte, muestra materiales procesados con el vidrio V₂ a distintas velocidades de enfriamiento final. La muestra cuya velocidad de enfriamiento es 3.5 °C/min, está formada por una mezcla de fases cristalinas: Hidroxiapatita, silicato de calcio (CaSiO₃) y óxido silicato de calcio (CaSiO₃/CaSiO₂). Al aumentar la velocidad de enfriamiento a 5 °C/min la fase fosfato pasa a ser una combinación de Hidroxiapatita y tricalcio fosfato (Ca₃(PO₄)₂), mientras que la fase silicato se vuelve indetectable, es decir, no forma parte de la estructura cristalina del material. En contraste, a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min, el espectro de difracción, a diferencia de los anteriores, muestra solamente una fase cristalina de fosfato formada por Hidroxiapatita.

De todo esto se puede concluir que la fase que primero se forma es la de fosfato de calcio, pues está presente en todas las muestras. Sin embargo, en forma contraria a las cerámicas formadas a partir del vidrio V₁, la fase no siempre es la misma, pues en el caso del enfriamiento terminal de 3.5 °C/min se detecta Ca₃(PO₄)₃ y no Hidroxiapatita, como las otras dos muestras. Esto demuestra que la formación de esta fase depende fuertemente del enfriamiento que se le dé, incluso en temperaturas por debajo del punto eutéctico.

En el caso del silicato de calcio las únicas fases cristalinas detectadas son silicato y óxido silicato de calcio, con una velocidad de enfriamiento de 3.5

°C/min. En el resto de las muestras, al no haber presencia de fases cristalinas, se concluye que el silicato de calcio se encuentra en fase amorfa dentro del material., y de nuevo, los cambios de velocidad terminal afectan fuertemente la cristalización de fases.

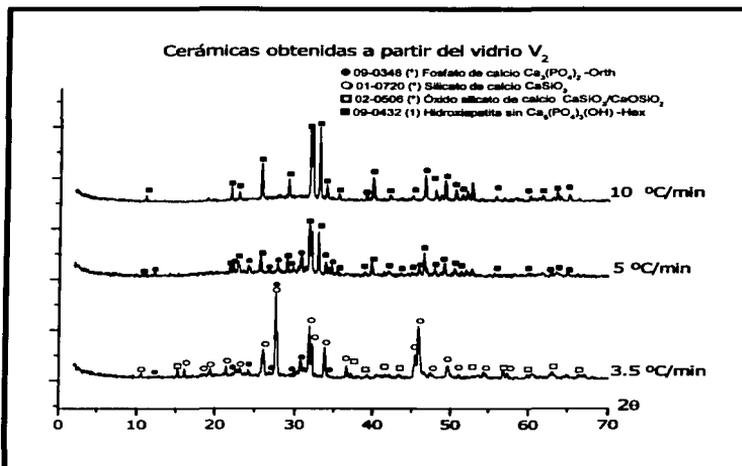


Figura 4.10. Espectros de difracción de rayos X de las cerámicas obtenidas a partir del vidrio V₂ variando los tiempos de enfriamiento terminal.

TESIS CON
ORIGEN

4.3 SEM Y EDS

Vitrocerámicos

La **Tabla 4.1** y la **Figura 4.11** muestran los porcentajes elementales en cada uno de los vitrocerámicos obtenidos a distintas temperaturas.

Tabla 4.1. Porcentajes elementales para los vidrios cristalizados a partir de V_1 y V_2 .

T(V_1) (°C)	Ca (%)	P (%)	Si (%)	O (%)
825.0	31.96	7.47	14.58	46.00
915.0	27.97	7.27	14.54	50.21
979.0	35.26	6.18	12.26	46.29
T(V_2) (°C)				
825.0	37.20	3.43	18.90	40.47
915.0	34.65	4.67	16.41	44.26
979.0	36.85	5.32	17.46	40.37

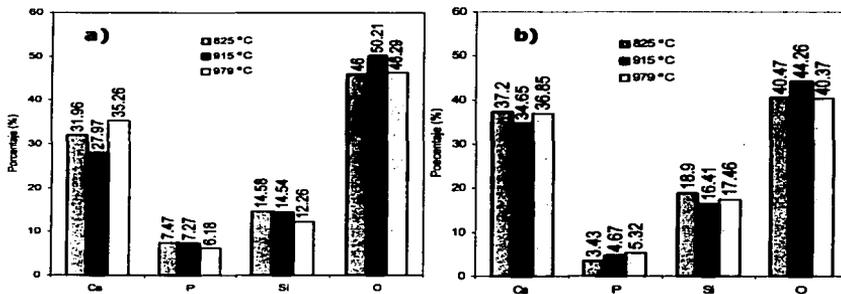
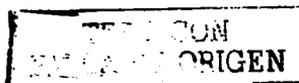


Figura 4. 11. Porcentajes elementales de Ca, P Si y O para los vidrios cristalizados a partir de **a)** V_1 y **b)** V_2 .



Con este análisis se comprueba que ambos vidrios mantienen las mismas proporciones elementales a las distintas temperaturas de cristalización. Esto indica que no hay pérdida de ningún elemento. Aunque en V_2 el fósforo se encuentra en menor cantidad respecto a V_1 , debe entenderse que los porcentajes son un promedio de la zona que el EDS analiza y este varía en función del lugar donde se realice el análisis.

Materiales obtenidos

Las **Figura 4.12 a 4.18** muestran las microestructuras resultantes de cada una de las muestras, obtenidas a través de SEM, utilizando electrones retrodispersados y así poder distinguir composiciones elementales distintas. Además, se anexan los porcentajes elementales cuantificados a través de EDS. El índice b indica las zonas claras y el n las oscuras, que pueden distinguirse en algunas fotografías.

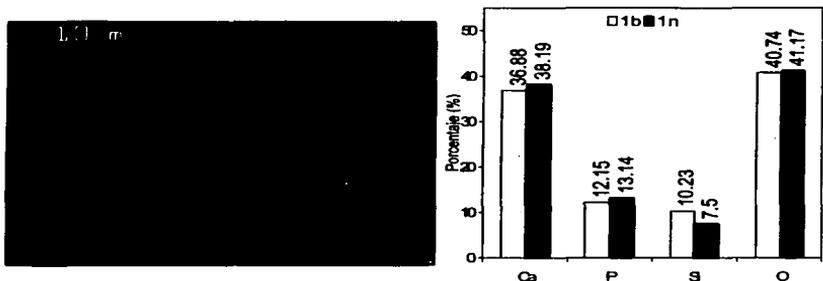


Figura 4.12. Cerámica obtenida a partir del vidrio V_1 y con un enfriamiento terminal de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El índice b indica las zonas claras y el n las oscuras distinguibles en la fotografía.

En la **Figura 4.12**, correspondiente a la cerámica hecha a partir del vidrio V_1 y con un enfriamiento terminal de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, se pueden distinguir dos

zonas de contraste, una mucho más clara que la otra, por lo que se concluye que se trata de un material bifásico.

La zona clara posee estructuras poligonales en algunos casos y fibrosos en otros, es notorio que tienen una dirección preferencial que correspondería a la del gradiente de Temperatura. Se observa que la fase b se corta por líneas oscuras delgadas, lo que indica que es una fase de mayor fragilidad que la fase n. Aunque ambas zonas se encuentran formadas por los mismos elementos Ca, P, Si y O, en la zona oscura se observa una menor cantidad de silicio y una mayor cantidad de calcio y fósforo, lo que indica que la zona oscura está formada en mayor cantidad por fosfato de calcio.

Las **Figuras 4.13 y 4.14** muestran las microestructuras de las cerámicas obtenidas con un templeado a temperatura ambiente a partir de 1390°C y 1385°C respectivamente.

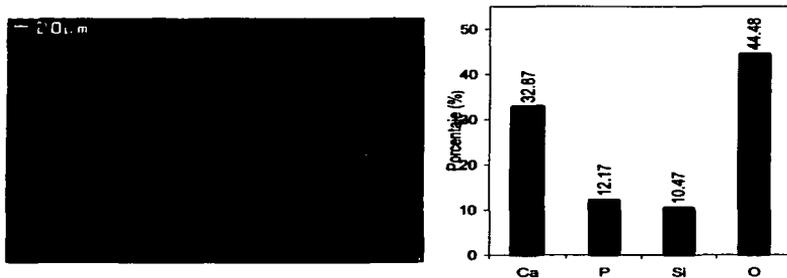


Figura 4.13. Cerámica obtenida a partir del vidrio V₁ y con un templeado a temperatura ambiente a partir de 1390°C. En este caso se observa un material homogéneo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

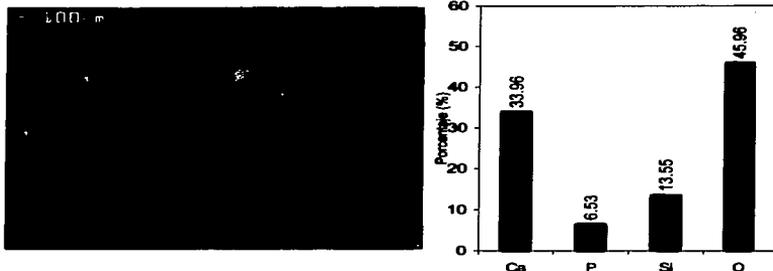


Figura 4.14. Cerámica obtenida a partir del vidrio V_1 y con un templado a temperatura ambiente a partir de 1385°C . En este caso el material es homogéneo, pero se distinguen burbujas atrapadas en el momento de solidificación.

En ninguna de las dos fotografías se observan contrastes, por lo que existe una sola fase. Cabe aclarar que no se trata de un material cristalino como se vio de DRX. Ambas tienen elementos en porcentajes muy similares, aunque la muestra templada a 1390°C posee una cantidad un poco mayor de fósforo, por las fracturas que se presentan se deduce que es un material frágil.

En la muestra templada a 1385°C se distinguen cráteres (I), que son burbujas de aire que quedaron atrapadas en el momento que el material solidificó.

En la **Figura 4.15** muestra la microestructura de la cerámica obtenida a partir del vidrio V_1 con un enfriamiento terminal de $3.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En este material se observan dos zonas de contraste, lo que indica que se trata de un material bifásico. La zona más clara además, posee estructuras dendríticas fácilmente identificables, lo que habla de una solidificación fuera del punto eutéctico. En este caso la zona oscura es la que posee una deficiencia en fósforo y una mayor cantidad de silicio, lo que quiere decir que es la fase de fosfato la que crece en forma dendrítica. Por la

estructura que presentan las dendritas, puede decirse que existe un gradiente de T entre las dos fases.

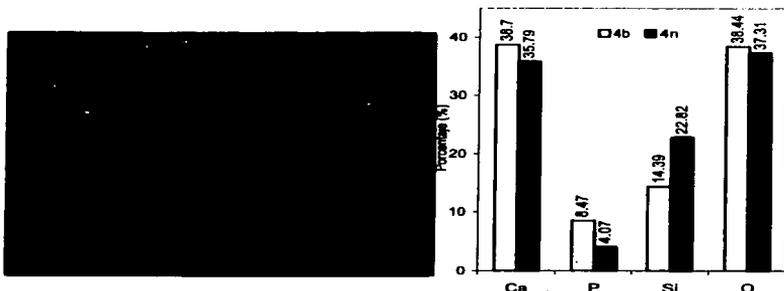
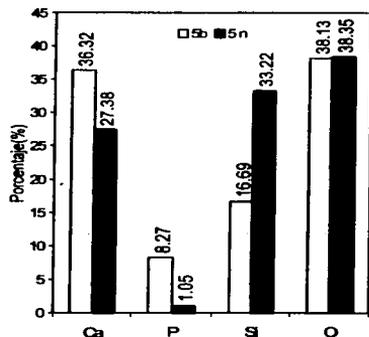
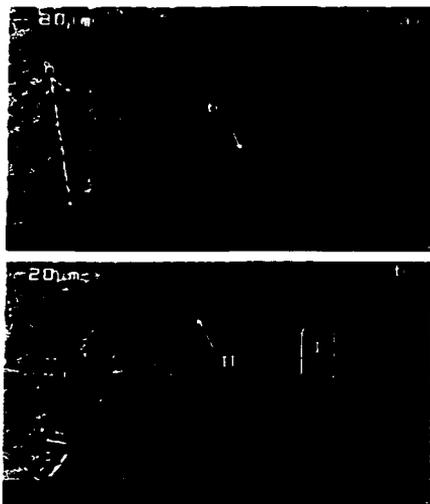


Figura 4.15. Cerámica obtenida a partir del vidrio V_1 y con un enfriamiento terminal de $3.0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El índice b indica las zonas claras y el n las oscuras distinguibles en la fotografía.

La Fig 4.16 corresponde a un corte transversal de la cerámica obtenida a partir del vidrio V_2 y tratada térmicamente con un enfriamiento terminal de $3.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, se analizan dos regiones dadas por **a)** y **b)**. La primera corresponde a una región cercana al crisol, esta presenta dos zonas de contraste con una estructura de tipo lamelar con distintas orientaciones, el material es bifásico también en esta región, la zona clara presenta fracturas indicando una mayor fragilidad que la oscura.

Por otro lado, el inciso **b)** corresponde al centro de la muestra, exhibe una estructura completamente distinta, se observa la formación de granos con diámetros del orden de $100\mu\text{m}$ (I), unidos por puentes en forma de agujas, que atraviesan las fronteras de grano (II). El hecho de que en un corte transversal puedan observarse dos tipos de estructuras tan diferentes, es una clara muestra de la existencia de un gradiente de temperatura entre el centro de la muestra y las zonas cercanas al crisol.

En cuanto a la composición química puede observarse que la cantidad de fósforo es mucho menor en la zona oscura, lo que indica una predominancia en los compuestos de silicato de calcio a los fosfatos de calcio para esta zona.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 4.16. Cerámica obtenida a partir del vidrio V₂ y tratada térmicamente con un enfriamiento terminal de 3.5°C/min, se analizan dos regiones correspondientes a por a) una región cercana al crisol y b) al centro de la muestra.

La Fig 4.17 corresponde a un corte transversal de la cerámica obtenida a partir del vidrio V₂ con una rapidez de enfriamiento de 5°C/min. El inciso a) exhibe dos zonas de contraste, las cuales no se distinguen tan

fácilmente como en casos anteriores. Se puede observar que la más clara está constituida por pequeños granos alineados que forman guías en distintas direcciones (I). En el inciso **b)** se muestran en detalle estos granos, los cuales están inmersos dentro de una matriz compuesta principalmente de Si, Ca y P. Los granos tienen forma de polígonos irregulares (II) con tamaños que van de 1 μm a 20 μm que probablemente tiendan a ser núcleos de crecimiento de la fase de silicato, puesto que el análisis EDS muestra que están compuestos por Ca, P, Si y O. El ordenamiento de las estructuras indica la existencia de un gradiente de temperaturas durante el enfriamiento de la muestra.

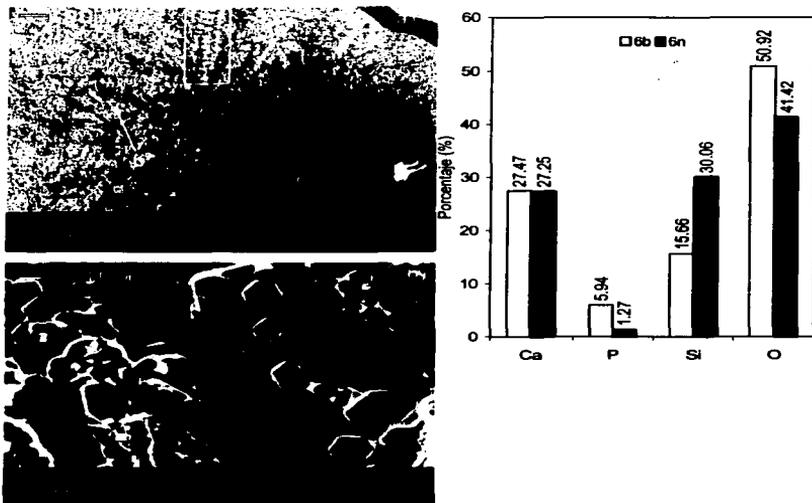


Figura 4.17. Cerámica obtenida a partir del vidrio V₂ y tratada térmicamente con un enfriamiento terminal de 5°C/min. En **a)** se observan dos zonas de contraste y **b)** es un detalle de estas.

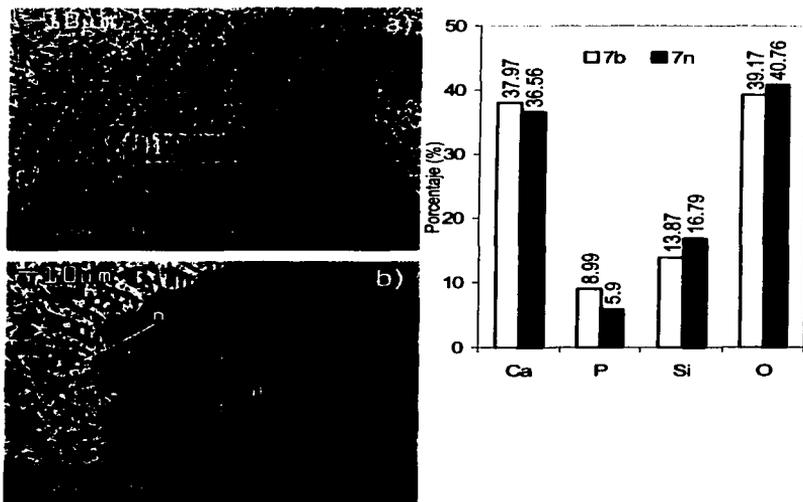


Figura 4.18. Cerámica obtenida a partir del vidrio V_2 y tratada térmicamente con un enfriamiento terminal de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, se analizan dos regiones correspondientes a por **a)** una región cercana al crisol y **b)** al centro de la muestra.

Dentro de la muestra correspondiente a cerámica obtenida del vidrio V_2 con un enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (**Figura 4.18**) también se hallaron diferencias estructurales entre la zona central y la parte cercana al crisol. **a)** muestra un área cercana al crisol. En ella se puede distinguir la formación de una gran cantidad de dendritas ordenadas en distintas direcciones (I). En la región central **b)** se pueden distinguir las fronteras de grano (II) y una densidad granular mucho mayor a la observada cerca del crisol. Nuevamente es clara la presencia de un gradiente de temperatura entre las dos fases en el proceso de enfriamiento. Esta

rapidez de enfriamiento es lo suficientemente grande para no permitir el crecimiento de la fase cristalina, sin embargo es claro que en la región alejada del centro de la muestra estas fases son cada vez mayores, es decir, hay un marcado gradiente de T entre el crisol y el centro de la muestra. Al comparar con los difractogramas, se puede concluir que la fase cristalina corresponde a Hidroxiapatita, mientras que la otra fase (obscura) corresponde al silicato de calcio amorfo.

En cuanto a la composición química se observa un comportamiento similar al resto de las muestras obtenidas a partir del vidrio V₂, aunque en este caso los porcentajes de P y Si no son tan diferentes entre una zona y otra.

Ataque químico

Para poder develar claramente la microestructura las muestras se sometieron a un ataque químico con ácido clorhídrico (HCl), cuya tarea es la de disolver la fase compuesta por fosfatos de calcio. Las **Figuras 4.19** a **4.22** exhiben los resultados para las muestras en que se utilizó V₁.

La **Figura 4.19** que corresponde a la cerámica obtenida a partir del vidrio V₁ y enfriada a 2°C/min, presenta una morfología en fibrosa para la fase de fosfato de calcio, que es la removida por el HCl, y que en la foto correspondería a las zonas oscuras. Presenta una estructura eutéctica no homogénea de tipo fibrosa.

En cuanto a la composición química queda claro que la fase presente no contiene fósforo, pues este disminuye a menos del 1% elemental. Calculando la relación Ca/Si se obtiene una razón de 1.3, lo cual muestra la presencia de compuestos CaSiO₃, que en este caso se sabe por DRX es Wollastonita (**Figura 4.9**).

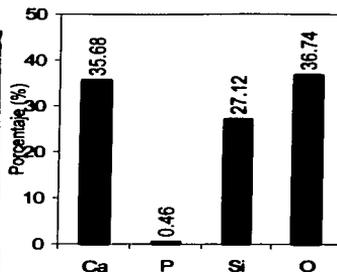
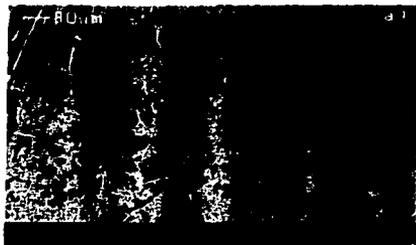


Figura 4.19. Ataque químico de la cerámica obtenida a partir del vidrio V_1 y con un enfriamiento terminal de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Esta muestra presenta una estructura eutéctica no homogénea de tipo fibrosa.

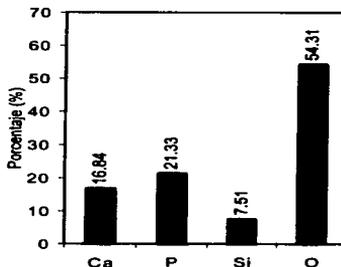


Figura 4.20. Ataque químico de la cerámica obtenida a partir del vidrio V_1 y con un templado a temperatura ambiente a partir de 1390°C . El ataque revela elipsoides con tamaños de $1\mu\text{m}$ a $40\mu\text{m}$.

En la **Figura 4.20** se aprecia una morfología elipsoidal con tamaños que van de $1\mu\text{m}$ a $40\mu\text{m}$ de diámetro, corresponde a la muestra obtenida a partir del vidrio V_1 , templada a temperatura ambiente desde 1390°C . En

esta muestra se encuentran presentes los cuatro elementos constitutivos y sólo se observa una reducción en el porcentaje elemental de Ca respecto a la muestra antes del ataque químico, lo que indica que no había compuestos de fosfatos de calcio en la muestra, de acuerdo con los resultados arrojados por DRX, la muestra es totalmente amorfa.

La **Figura 4.21** corresponde a la muestra obtenida a partir del vidrio V₁ templada a temperatura ambiente desde 1385°C. En ella se puede observar una erosión de la superficie provocada por el ataque químico, la composición química obtenida por EDS muestra que se encuentran presentes todos los elementos, lo que indica que no hubo formación de fosfatos de calcio. En los resultados de XRD (**Figura 4.9**) no se presenta fase cristalina alguna.

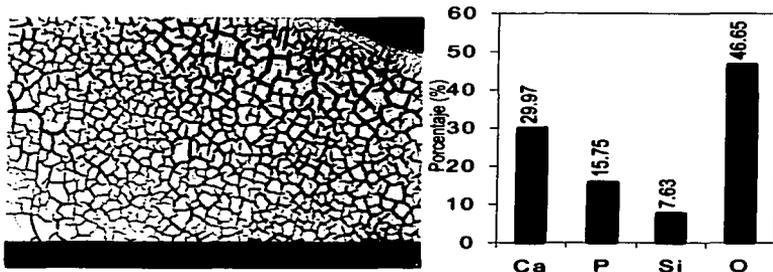


Figura 4.21 Ataque químico de la cerámica obtenida a partir del vidrio V₁ y con un templado a temperatura ambiente a partir de 1385°C. El ataque sólo provoca una erosión de la superficie.

La **Figura 4.22** corresponde a la muestra obtenida a partir de V₂ y enfiada con una rapidez de 3.5°C/min, se observa que el ataque químico no es homogéneo, se pueden apreciar una morfología de tipo dendrítico, muestra una estructura eutéctica lamelar (I) y otra dendrítica (II). Esto indica que la solidificación no se produjo en el punto eutéctico, sino en uno cercano a este. El análisis de EDS muestra

la ausencia de fósforo, después del ataque químico; la relación Ca/Si es de 1.0, lo que indica que la matriz está compuesta por algún silicato de calcio. Sin embargo, de acuerdo los resultados de XRD (Figura 4.9) esta no es cristalina. Después del ataque químico, se obtiene un material de poros aproximadamente regulares de magnitud promedio media micra, esta estructura es muy parecida a la del hueso poroso [39].

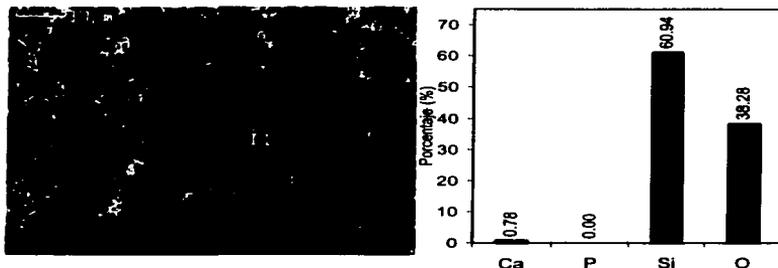


Figura 4.22. Ataque químico de la cerámica obtenida a partir del vidrio V_1 y con un enfriamiento terminal de $3.0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En ella se observan dos morfologías, una lamelar (I) y otra dendrítica (II).

De todos estos resultados se deduce que utilizando V_1 y a velocidades superiores a $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ el sistema se encuentra en etapa de nucleación, pero el enfriamiento es tan rápido que no permite que crezca ninguna fase cristalina. A velocidades entre $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ se pueden observar morfologías eutécticas y dendríticas reveladas por el ataque químico, lo que habla de que la cerámica obtenida es una mezcla de fases fosfato y silicato de calcio, las cuales se identificaron con XRD como Hidroxiapatita y Wollastonita. Cabe decir que la solidificación eutéctica se observa en áreas específicas de la muestra, lo que indica que la composición inicial no es eutéctica, sólo cercana a esta.

Las **Figuras 4.23 a 4.25** presentan los resultados para las muestras en que se utilizó V_2 .

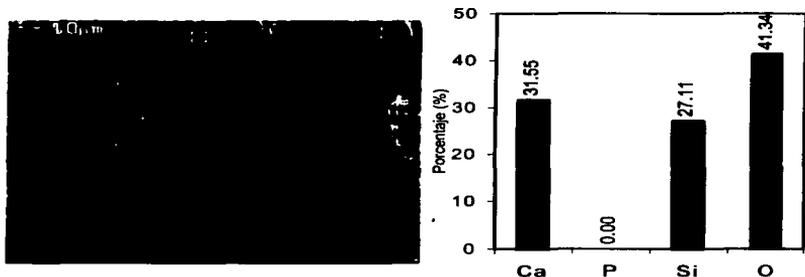


Figura 4.23. Ataque químico de la cerámica obtenida a partir del vidrio V_2 y con un enfriamiento terminal de $3.5\text{ }^\circ\text{C/min}$. En ella se observan dos morfologías, una de cadenas largas(I) y otra de tipo fibrillas (II).

En la **Figura 4.23** se muestra el ataque químico de la cerámica obtenida a partir del vidrio V_2 y con un enfriamiento terminal de $3.5\text{ }^\circ\text{C/min}$. En ella se distinguen dos diferentes morfologías, una de cadenas largas(I) y otra de tipo fibrillas (II), con grosores de alrededor de $3\text{ }\mu\text{m}$ y longitudes de $3\text{ }\mu\text{m}$ a $15\text{ }\mu\text{m}$. La razón Ca/Si es 1.1 lo que muestra la presencia de silicato de calcio, cosa que se comprueba con el análisis de XRD (**Figura 4.10**). En este caso el ataque químico no produjo poros en el material, se observan claramente las dos fases que lo componen.

La **Figura 4.24** pertenece al ataque químico de la cerámica obtenida a partir del vidrio V_2 y con un enfriamiento terminal de 5°C/min . La superficie muestra una gran erosión provocada por el ataque químico, esta es inhomogénea. El análisis de EDS por su parte arroja una razón Ca/Si de 0.3, lo cual queda muy por debajo de la esperada en compuestos de Si y Ca. Este resultado aunado a la ausencia de fases

cristalinas de silicio o calcio del DRX (**Figura 4.10**) hace inferir que la matriz es amorfa.

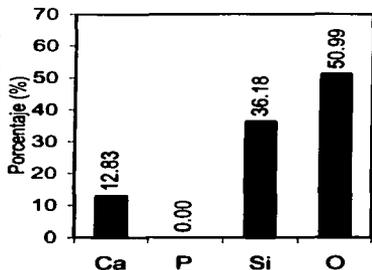
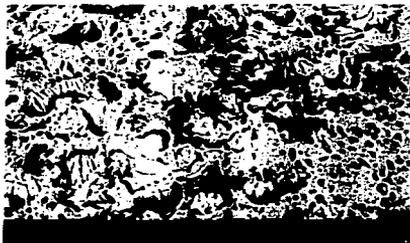


Figura 4.24. Ataque químico de la cerámica obtenida a partir del vidrio V_2 y con un enfriamiento terminal de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El ataque sólo provoca una erosión de la superficie.

En la **Figura 4.25** se muestran los resultados del ataque químico de la cerámica obtenida a partir del vidrio V_2 y con un enfriamiento terminal de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En ella se observa nuevamente un ataque no homogéneo, y en algunas zonas el HCl actuó en forma tan agresiva que destruyó la superficie(I). En la foto **a**) es posible observar una gran cantidad de estructuras eutécticas laminares (II). Sin embargo, en otras regiones, foto **b**), se pueden diferenciar estructuras dendríticas correspondientes a la fase de fosfato de calcio (III).

La razón Ca/Si en este caso es de 0.9, cercana a la Wollastonita. Sin embargo, el análisis XRD (**Figura 4.10**) no muestra ninguna fase cristalina de silicato de calcio, por lo que todo el silicio se encuentra en forma amorfa. En este caso se puede observar una porosidad dejada por el ataque químico heterogénea, es decir poros de diversos tamaños y direcciones.

Con todo esto se concluye que usando V_2 y con una velocidad de $3.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ es posible obtener una composición eutéctica en grandes

porciones del material, que de acuerdo a el espectro de XRD es una mezcla de fases fosfato y silicato de calcio, como se espera en la teoría.

Para velocidades mayores a esta y hasta $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, permiten el crecimiento de fases como Hidroxiapatita, y fosfato de calcio, pero inhiben la cristalización de las fases de silicato de calcio, las cuales quedan dentro de una matriz amorfa.

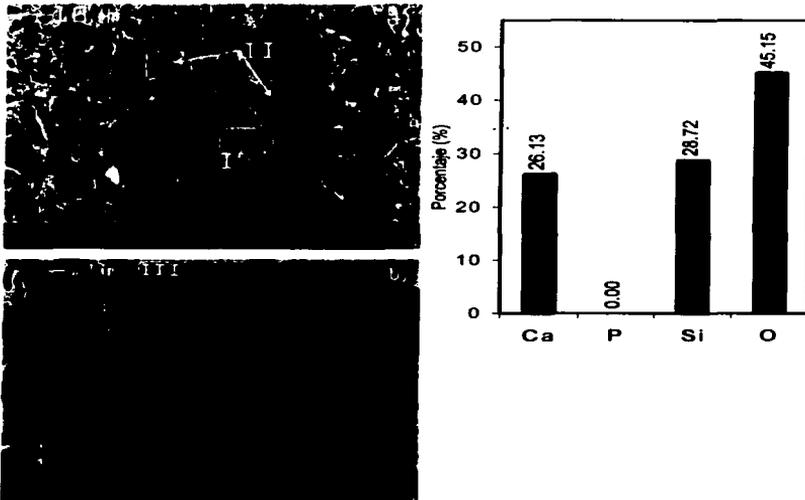


Figura 4.25. Ataque químico de la cerámica obtenida a partir del vidrio V_2 y con un enfriamiento terminal de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Se distinguen, a) estructuras eutécticas laminares (II) y en b) estructuras dendríticas correspondientes a la fase de fosfato de calcio (III).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONCLUSIONES

Respecto las materias primas puede decirse que:

- ❖ Los análisis de TG revelan que las mezclas de material utilizadas para obtener los vidrios V_1 y V_2 poseen compuestos higroscópicos, que hacen que la estequiometría resulte difícil de alcanzar, dando por resultado un desfase del punto eutéctico del diagrama de fases binario W-TCP.
- ❖ Esto se confirma a través del análisis DTA, donde los picos endotérmicos de fusión se encuentran por arriba de la temperatura eutéctica (1402 °C).

Sobre los vidrios obtenidos (V_1 y V_2) se concluye que:

- ❖ Cuando se utiliza fosfato ácido de calcio di-hidratado $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se producen formaciones cristalinas distintas a la eutéctica lo que se comprueba por los estudios de DTA que exhiben más de un pico de cristalización y fusión.
- ❖ Cuando se usa β -TCP se tiene una fusión congruente y muy cercana al punto eutéctico y un solo pico de cristalización, por lo que se concluye que es mejor el uso de esta composición para obtener materiales con punto eutéctico.

De la recristalización de ambos vidrios (vitrocerámicos):

- ❖ Un vitrocerámico obtenido por calentamiento está formado por dos fases, una de fosfato de calcio y otra de silicato de calcio
- ❖ Del análisis EDS se concluye que ambos vidrios mantienen las mismas proporciones de compuestos elementales.

De las cerámicas obtenidas:

- ❖ Cada uno de los materiales obtenidos tiene características que están directamente ligadas a las materias primas, las velocidades de

enfriamiento utilizadas, Y los gradientes de temperatura generados dentro del horno.

- ❖ Las cerámicas obtenidas están formadas por fases de fosfato de calcio biodegradable (Hidroxiapatita no estequiométrica y fosfatos de calcio) y otra de silicato de calcio bioactiva (Wollastonita), lo que garantiza que el material puede utilizarse como sustituto de hueso [1, 12, 18, 19, 29].

APÉNDICE I

DIAGRAMAS DE FASES

Un *sistema de compuestos* se define como una combinación de dos o más elementos que forman soluciones sólidas dentro de unos límites específicos de temperatura presión y composición. Una porción de este sistema, físicamente distinguible y homogénea recibe el nombre de *fase*. En un sistema particular, los elementos pueden formar más de una fase **[6, 7]**.

La forma en que se trabaja con estas reacciones es a través de un *diagrama de fases*, el cual muestra las fases y sus composiciones a cualquier combinación de composición y temperatura. Estos diagramas se clasifican de acuerdo a la cantidad de componentes o elementos que constituyen el sistema. Por ejemplo, si hay dos elementos presentes se llama diagrama de fases binario, si son tres será ternario, y así sucesivamente **[6, 7, 8]**.

La mayoría de los diagramas de fase se han construido enfriando muy lentamente al sistema (proceso cuasiestático), esto con el fin de mantener condiciones de equilibrio termodinámico. Parte de la información más importante que se puede obtener a partir de los diagramas de fase es:

- 1.** Las fases que están presentes a diferentes composiciones y temperaturas en condiciones de enfriamiento lento (equilibrio).
- 2.** La solubilidad -en estado sólido y en equilibrio- de un elemento (o bien un compuesto) en otro.
- 3.** La temperatura a la cual una aleación que se ha enfriado en condiciones de equilibrio comienza solidificar así como el rango de temperatura en el que ocurre la solidificación.
- 4.** La temperatura a la cual comienzan a fundirse las diferentes fases.

Regla de las fases

La regla fundamental en la cual se basan los diagramas de fase es la regla de las fases obtenida por W.J. Gibbs, la cual dice que

$$P + F = C + 2$$

donde

P = Número de fases presentes en el equilibrio

C = Número de componentes necesarios para definir el sistema

F = Número de grados de libertad o variables independientes tomadas de entre la temperatura, la presión y la composición de las fases presentes.

En un sistema binario (C=2) hay tres variables independientes: la presión, la temperatura y la composición. En la inmensa mayoría de sistemas, la presión de vapor se mantiene baja para grandes variaciones de temperatura, y por tanto, para trabajar a presión atmosférica, no se toman en cuenta ni la fase de vapor ni la presión variable. Así que el diagrama queda constituido por los cambios de composición y el aumento de temperatura. Bajo estas condiciones, se aplica la *regla de las fases condensadas*

$$P + F = C + 1$$

En los sistemas binarios, existe un punto invariante (F = 0) cuando las tres fases coexisten en el equilibrio (P = 3 + 0 = 3). Se grafica una curva univariante (F = 1) cuando hay dos fases (P = 3 - 1 = 2) y existe situación bivalente (F = 2) para una fase (P = 3 - 2 = 1).

Regla de la palanca

Mediante el diagrama de fases, puede calcularse la fracción porcentual de las fases presentes en el equilibrio en una región bifásica a partir de la *regla de la palanca* que se aplica de la siguiente forma:

1. A la temperatura de la composición deseada se traza el segmento de la isoterma correspondiente (llamada *recta de reparto*) a través de la región bifásica.
2. La composición total está localizada en dicha recta.
3. La fracción de una fase se calcula midiendo la longitud de la recta desde la composición deseada hasta el límite de la otra fase, y dividiéndola por la longitud total del segmento de isoterma.
4. La fracción de la otra fase se determina del mismo modo.

La longitud de la recta de reparto se puede medir directamente mediante una regla graduada o restando los valores de composiciones que figuran en el eje de las abscisas. en la **Figura I.1.** se muestra un ejemplo de esto.

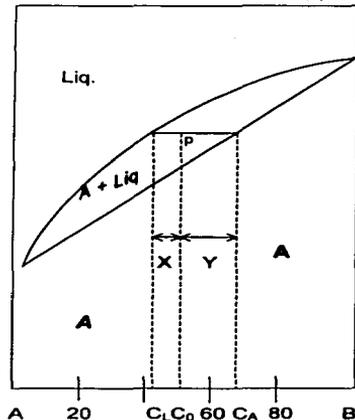


Figura I.1. Se desea calcular el porcentaje de composiciones en el punto p de la región bifásica

En este caso, las composiciones son A y Liq. La composición global está localizada en el punto C_0 de la recta de reparto y las fracciones de las masas presentes se representan con W_{Liq} y W_A . De acuerdo al regla de la palanca, se calculan como

$$W_{Liq} = \frac{Y}{X+Y} \quad W_A = \frac{X}{X+Y}$$

O restando composiciones

$$W_{Liq} = \frac{C_A - C_0}{C_A - C_L} \quad W_A = \frac{C_0 - C_L}{C_A - C_L}$$

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Construcción de un diagrama binario

La **Figura I.2** muestra la construcción de diagramas de estado por el método de análisis térmico durante el enfriamiento **[30]**.

La temperatura de enfriamiento del componente **A** desciende uniformemente hasta T_A (curva 1), a la cual el componente **A** solidifica. La curva tiene un descanso, puesto que de acuerdo con la regla de las fases el proceso de cristalización de **A** debe transcurrir a temperatura constante ($C = 1+1-2 = 0$). Después de la solidificación se reinicia la disminución paulatina de la temperatura. En forma semejante transcurre el proceso de cristalización del componente **B** (curva 5).

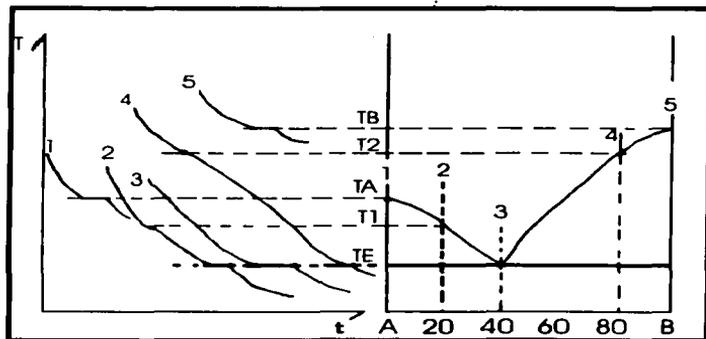


Figura I.2. Construcción de un diagrama de fases a través de curvas de enfriamiento.

Por otro lado, la curva de enfriamiento del compuesto formado por 80% de **A** y 20% de **B** baja uniformemente hasta T_1 (curva 2). A esta temperatura comienza el proceso de cristalización que en la curva de enfriamiento se representa por un punto de inflexión, que indica la reducción de la

velocidad de enfriamiento a causa del desprendimiento del calor latente de cristalización. Esto se produce por la formación de cierta cantidad de fase sólida. En el intervalo de temperaturas T_1 - T_E del líquido, cristaliza el componente A. A la temperatura se T_E detiene el descenso, lo que significa que la solidificación total del compuesto (segundo punto crítico).

La curva 3, compuesta del 60% de A y 40% de B, al enfriarse queda en estado líquido hasta la temperatura T_E . Al llegar aquí se da una solidificación de toda la aleación a temperatura constante, representada por una zona horizontal en la curva de enfriamiento.

La curva 4 contiene 20% de A y 80% de B y comienza con la separación de cristales del componente B de la fase líquida a una temperatura T_2 . La aleación solidifica totalmente a una temperatura constante T_E .

Las curvas de enfriamiento muestran que todas las composiciones en el sistema AB solidifican totalmente a una temperatura constante T_E . Esto hace suponer que la porción de líquido que ha solidificado a la temperatura constante T_E posee una composición constante. A esta composición le corresponde una aleación que contiene 60% de A y 40% de B y que ha solidificado totalmente a la temperatura T_E .

En el resto de composiciones cristaliza primero el componente que se encuentra en una proporción mayor respecto a la composición 60% de A y 40% de B. La cristalización del componente en exceso continuará hasta que la composición que queda en la parte líquida no sea igual a 60% de A y 40% de B. En esta composición los componentes de A y B cristalizan simultáneamente a una temperatura constante T_E de acuerdo con la regla de las fases, existen tres fases al mismo tiempo (una líquida, A y B sólidas) en un sistema de dos componentes, por lo que hay un equilibrio invariante ($C=2+1-3=0$). La composición en la cual se da una cristalización simultánea a una temperatura constante y la más baja para el sistema dado, se llama *eutéctica*.

Diagrama eutéctico

La **Figura I.3** muestra un diagrama de fases eutéctico. La curva superior del diagrama es llamada temperatura de *liquidus* y marca el cambio de cualquier fase a líquido. La línea recta es la temperatura de *solidus*, por debajo de ella existe al menos una fase sólida. La línea *solvus* es la línea que separa la solubilidad de las regiones A y B en *solución sólida* de A + B.

Partiendo de un líquido de distintas composiciones, y enfriándolo lentamente se obtiene:

- $L \rightarrow L + A \rightarrow A$. En este caso, $P = 2$ y $C = 1$, por lo que $F = 0$, lo que implica que la temperatura debe ser constante (**Figura I.4**).
- $L \rightarrow L + A \rightarrow A + E$. En este caso, $P = 2$ y $C = 2$, por lo que $F = 1$, lo que implica que a cada valor de temperatura le corresponde una composición distinta. Esta composición se va enriqueciendo de A hasta alcanzar la composición del eutéctico (**Figura I.5**).

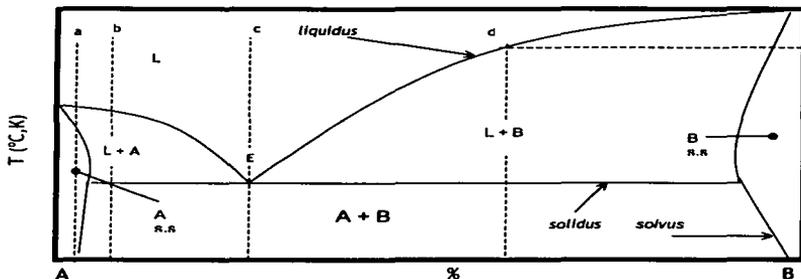


Figura I.3. Diagrama de fases de un sistema binario simple eutéctico. Los elementos son A y B. La composición puede estar en peso o en porcentaje molar, mientras que la temperatura generalmente se mide en $^{\circ}\text{C}$ o K .

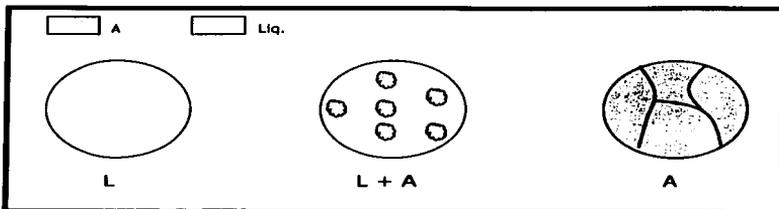


Figura I.4. Formación de A en la composición a de la Figura I.3.

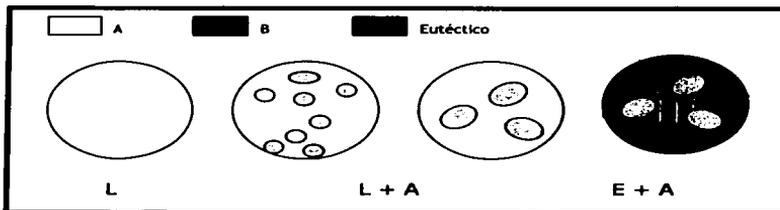


Figura I.5. Formación de fase saturada en A en la composición B de la Figura I.3

- c) $L(E) \rightarrow A + B$. Este es el caso del *eutéctico*, donde coexisten tres fases A, B y L(E), por lo que, $P = 3$ y $C = 2$, así que $F = 0$, lo que implica que la temperatura debe ser constante. Otra característica del eutéctico es que su temperatura de fusión congruente es la mínima en todo el sistema (**Figura I.6**).
- d) $L \rightarrow L + B \rightarrow B + E$. En este caso, $P = 2$ y $C = 2$, por lo que $F = 1$, lo que implica que a cada valor de temperatura le corresponde una

composición distinta. Esta alcanza la composición del eutéctico, pero después se sobresatura con el compuesto B (**Figura I.7**).

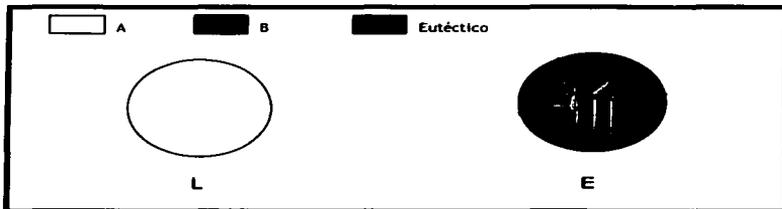


Figura I.6. Formación de la fase eutéctica en la composición c de la Figura I.3.

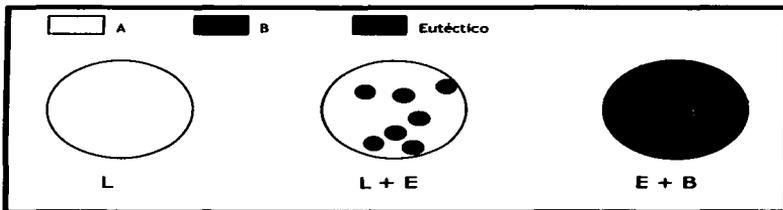


Figura I.7. Formación de fase saturada en B en la composición d de la Figura I.3.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

APÉNDICE II TERMODINÁMICA DE LA SOLIDIFICACIÓN

Termodinámicamente hablando, un material sólido posee la menor variación de energía libre, ΔG , y el mayor grado de orden, lo que equivale a decir que la variación de entropía, ΔS , es también menor. El mismo material en estado líquido tiene una energía libre ligeramente superior, la cual se pone de manifiesto por el calor de fusión, y una entropía ligeramente más alta debido a que su estructura es menos ordenada. Finalmente, el estado gaseoso tiene la mayor energía libre y la mayor entropía.

II.1 MECANISMOS DE SOLIDIFICACIÓN

El fenómeno de solidificación no ocurre instantáneamente, sino que es función del tiempo y se da a partir de dos fenómenos, la nucleación y el crecimiento.

Nucleación

Nucleación es la formación de regiones discretas de una fase, a partir de otra distinta. Partiendo de una fase metaestable se producen fragmentos iniciales de una nueva fase, capaz de generar grandes cantidades de la fase estable **[30]**.

El primer fenómeno observado al estudiar la solidificación, es la existencia de núcleos de solidificación. Los núcleos que son de la misma naturaleza que el líquido dan lugar a una solidificación homogénea, mientras que los de otro tipo, como las impurezas provocan una solidificación heterogénea.

Si la nucleación es homogénea, los líquidos se pueden enfriar a temperaturas muy por debajo de sus puntos de fusión antes de que solidifique. Este fenómeno se conoce como *subenfriamiento*.

En la solidificación heterogénea, el subenfriamiento es menor, pues la nucleación se facilita por las impurezas, las cuales pueden tener energía interfacial mucho menor con el material sólido que con el líquido. Sin embargo, también existe nucleación homogénea, la cual es función de la energía interfacial entre el líquido y sólido.

En la nucleación es importante conocer las etapas iniciales de la cinética de las transformaciones de fase, porque estas explican la formación de los estados intermedios inestables.

La cristalización se inicia con formación de núcleos cristalinos. Una vez que el líquido se ha enfriado hasta la temperatura de solidificación, en las zonas donde la masa líquida está más fría empiezan a formarse partículas microscópicas del material sólido, que son cristales pequeñísimos, los que dan lugar a las fases cristalinas.

Al aparecer un núcleo sólido en un líquido se da un aumento de energía libre, ΔG_s , debido a la interfase de tensión superficial σ ($\Delta G_s = 4\pi r^2 \sigma$), y una disminución de la energía libre ΔG_v , debida a la transformación del líquido en sólido ($\Delta G_v = 4/3\pi r^3(G_s - G_l)$).

Suponiendo que el núcleo es esférico, estas variaciones de energía son proporcionales al radio del mismo. Existe un tamaño crítico de los núcleos, que debe ser excedido para que los cristales formados crezcan, ya que el crecimiento implica una disminución de la energía libre

$$\Delta G = \Delta G_s - \Delta G_v = 4/3\pi r^3(G_s - G_l) + 4\pi r^2 \sigma \quad d\Delta G/dr = 4\pi r^2(G_s - G_l) + 8\pi r \sigma = 0$$

En este caso, el radio crítico queda determinado por

$$r_0 = \pm 2\sigma / (G_s - G_l)$$

El radio crítico disminuye con la disminución de la temperatura (el aumento del subenfriamiento).

A temperaturas inferiores a las solidificaciones, el tamaño crítico es menor. Por eso a la temperatura de la nucleación homogénea, el tamaño del núcleo crítico se vuelve lo suficientemente pequeño para que puedan formarse los núcleos estables como resultado de las fluctuaciones térmicas de los átomos.

La disminución de temperatura provoca un cambio en la energía de las fases sólida y líquida en dos formas

1. Desciende la entalpía (H) del sólido o líquido cuando éste se enfría. (El cambio de entalpía, ΔH , se define como $\Delta H = \int c \, dT$ donde c = calor específico del sistema y T = temperatura del sistema).

2. Al mismo tiempo que se da una transformación de sólido a líquido, desciende la entalpía a un valor igual al calor latente de fusión ΔH_f .

El proceso de enfriamiento crea un flujo de calor externo q_e . El cambio de temperatura con respecto al tiempo o razón de enfriamiento, dT/dt , puede deducirse de un simple balance de calor si el material es isotérmico (la razón de enfriamiento es baja) y el calor específico en el líquido y sólido en el mismo ($c_{\text{sólido}} = c_{\text{líquido}} = c$). Utilizando el calor específico por unidad de volumen, $\Delta h_f = \Delta H_f/V_m$, se puede escribir

$$\begin{aligned} q_e(A'/V) &= -c(dT/dt) + \Delta h_f(df_s/dt) \\ \Rightarrow dT/dt = T' &= -q_e(A'/V) + (\Delta h_f/c)(df_s/dt) \end{aligned}$$

donde A' = la razón superficial del material que se enfría, V = volumen

Esto implica que la razón de enfriamiento está en función de la geometría de la muestra y del cambio de calor latente durante la solidificación [31].

Puesto que

$$df_s/dt = (dT/dt)(df_s/dT)$$

la razón de enfriamiento se escribe como

$$T' = -q_e(A'/V_c) / [1 - (\Delta h_f/c)(df_s/dT)]$$

El número de núcleos que se forman depende de la temperatura, que está en función de la velocidad de enfriamiento, lo que solamente permite la existencia de núcleos con la rigidez del sólido, y en condiciones para crecer, por debajo del punto del punto de fusión. Justo debajo de dicho punto se forma un número pequeño de estos, y su número aumenta más o menos rápido hacia temperaturas más bajas, hasta alcanzar un número máximo. Entonces, al descender más la temperatura, disminuye de nuevo el número de núcleos que se forman hasta que finalmente dejan de formarse, debido a que los átomos pierden la movilidad que les permite interactuar para seguir formando núcleos.

Crecimiento

Una vez formado el núcleo comienza el crecimiento del cristal, el cual aumenta su superficie de cristalización con una velocidad determinada llamada *velocidad de cristalización* v_s . Debido a que durante la cristalización disminuye la movilidad de los átomos, se produce una liberación de calor denominado *calor de cristalización* (con el mismo valor al de fusión).

El factor v_s , está en función de la temperatura y las características físicas de la masa fundida. La teoría del crecimiento de los cristales se basa en el comportamiento cinético de estos dos factores.

Si en un proceso de cristalización se extrae el calor, la velocidad de cristalización crece continuamente hasta el valor límite, por encima del cual ya no puede aumentar. Este valor máximo se denomina *velocidad máxima de cristalización* v_{ms} , y al igual que el número de núcleos, es constante para cada sustancia. El número de núcleos y la velocidad de cristalización son independientes uno del otro.

II.2 FACTORES INVOLUCRADOS EN LA SOLIDIFICACIÓN

Cinética

Al producirse la cristalización, por subenfriamiento, se libera calor de cristalización. En los materiales donde la velocidad de cristalización máxima supera a la velocidad de enfriamiento, se produce una acumulación de calor en las caras del cristal, y la sustancia se calienta hasta alcanzar el punto de fusión, pero sin sobrepasarlo.

Entre más lento es el enfriamiento y mayor la temperatura de solidificación, menor es el número de núcleos que se forman dentro de un intervalo de tiempo y de un volumen de un material líquido. Así pues, hay que atribuir los granos a la formación de pocos núcleos antes de que la temperatura alcance varios grados de subenfriamiento, pues el número de núcleos crece en función exponencial.

Subenfriamiento térmico

En una interfase de solidificación plana, el calor se elimina a través del sólido, es decir, hay un descenso del nivel térmico a medida que aumenta la distancia de la interfase.

Debido a los problemas termodinámicos para la formación de núcleos de condensación, el líquido suele estar a temperaturas inferiores al punto de fusión, y en la interfase se observa un aumento de temperatura. Puesto que la solidificación es un proceso exotérmico (se desprende calor), en la fase líquida hay un descenso brusco de temperatura. Por este motivo, en el proceso de solidificación es más probable que crezca la interfase donde la temperatura es menor. Este hecho provoca que en la interfase se formen puntas cristalinas (**Figura II.1 a**), a partir de las cuales se forman ramas secundarias sobre los puntos principales (**Figura II.2 b**). Esta forma se conoce como *dendrita*.

Es importante señalar que en cuanto más pequeña es la cantidad del líquido que se va a enfriar, más probable es que exista el subenfriamiento.

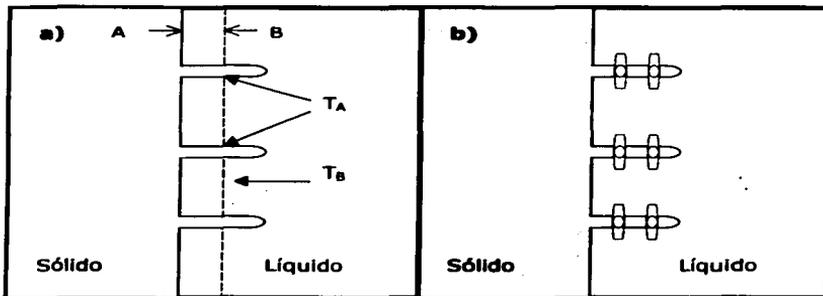


Figura II.1. a) Estructura dendrítica primaria. Una vez formadas las puntas, el crecimiento de la interfase A es lento, debido a que el subenfriamiento es pequeño. En la sección B la temperatura promedio del líquido es inferior a la temperatura de la interfase A y menor que la cabeza de estas puntas, por lo que $T_B < T_A$. b) Por este motivo se forman ramificaciones secundarias a intervalos regulares y por esta misma razón de las ramas secundarias se generan las terciarias.

Subenfriamiento constitucional

El subenfriamiento constitucional tiene lugar cuando un sólido precipita en un líquido con distinta composición a este.

En la mayoría de los ejemplos prácticos de solidificación, el material líquido se vierte en la cavidad de un molde y solidifica como consecuencia de las pérdidas de calor a través del molde. Como resultado, la temperatura siempre es inferior en las paredes del molde y se eleva hacia el centro del mismo. En consecuencia, la solidificación

comienza en la paredes y continua hacia adentro: la temperatura se eleva delante de la interfase sólido líquido. En este caso, la temperatura del el líquido se eleva linealmente con la distancia desde la interfase (Figura II.2). Si ahora se relaciona la solidificación como función de la distancia en la superficie, puede observarse que esta varía como resultado de la composición del líquido, entre más se aleje de la interfase. En la interfase se tiene una temperatura T_2 , pero al alejarse de la interfase, se eleva rápidamente, y entonces se nivela a la temperatura T_1 temperatura a la que la mayor parte del líquido comienza a solidificar. Gráficamente será una línea curva. Ambas gráficas intersectan en dos puntos., la interfase y a una distancia x de la interfase. En todo este intervalo la temperatura del liquido está por debajo de la temperatura de solidificación: el líquido está subenfriado.

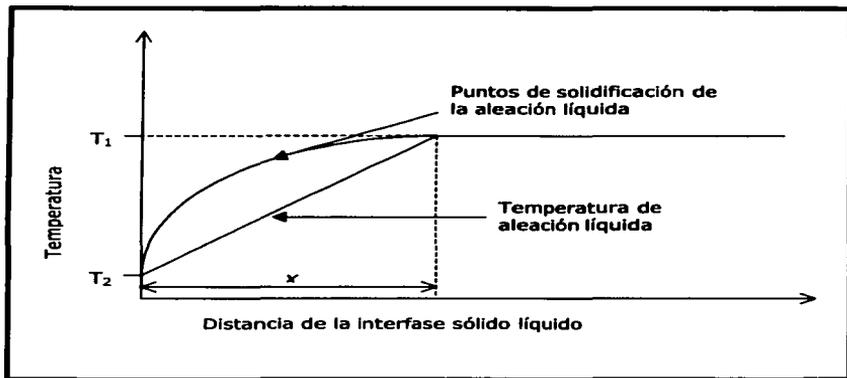


Figura II.2. La distancia x representa una zona situada delante de la interfase sólido líquido, en la cual existe un subenfriamiento constitucional: la temperatura del compuesto líquido es inferior a su punto de solidificación.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Una solidificación dendrítica depende de la cantidad de subenfriamiento, si este es grande aparecen verdaderas dendritas, pero si no, sólo se forma una capa delgada por lo que no se pueden formar puntas y la inestabilidad de la interfase se traduce en formas ovaladas (**Figura II.3**).

Para que la superficie pueda mantener su forma, la solidificación debe ocurrir uniformemente sobre toda la superficie. Sin embargo, el sólido que queda sobre la superficie en los centros de las proyecciones que se encuentran más a la derecha queda a una temperatura más elevada T_1 que en los espacios entre dientes T_2 . Esta diferencia en la temperatura es la causante de una diferencia en la composición del líquido que solidifica en las dos posiciones. El que solidifica entre dientes tiene una concentración de soluto más elevada que el del centro de sus proyecciones. El resultado de este proceso de solidificación es la formación de una estructura celular, en la cual son definidas las paredes de las celdas como regiones de concentración elevada de soluto. Este tipo de fenómeno se llama *microsegregación*. A partir de estas formas, es posible obtener formas direccionadas, en formas lamelares o fibrosas. Estas reciben el nombre de estructuras eutécticas, debido a que la composición de los sistemas es precisamente la eutéctica.

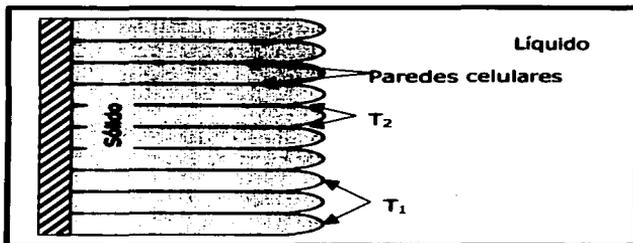


Figura II.3. Morfología celular producida como resultado del desplazamiento de una interfase estable sólido líquido en condiciones de subenfriamiento constitucional.

APÉNDICE III TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Existe una gran variedad de técnicas para poder caracterizar materiales. Su uso depende de que característica quiera medirse. Puesto que un tipo de análisis determina una característica particular, se debe usar más de una técnica para poder describir un material en forma global.

En biomateriales se utilizan técnicas de espectroscopia, de difracción, de análisis térmico y de microscopía entre otras para poder describir las propiedades químicas y estructurales de los materiales. En función de su uso final, en ocasiones es necesario además hacer pruebas mecánicas, preferentemente dentro de un fluido fisiológico simulado (SBF).

Finalmente, para caracterizarlo como biomaterial, debe pasar pruebas de toxicidad y biocompatibilidad *in vitro* e *in vivo*.

III.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Se llama *Rayos X* a la radiación electromagnética con longitud de onda del orden de 10^{-10} m [32]. Generalmente se producen bombardeando una placa metálica de Cu o Mo, con un haz de electrones emitidos desde un filamento caliente (Figura III.1 a).

Dicho bombardeo hace que los electrones de la capa interior 1s de los átomos de la placa adquieran energía suficiente para desprenderse de ellos o colocarse en niveles de energía superiores, dejando al átomo excitado. Para que la energía se conserve, cuando un electrón 1s es reemplazado por otro que proviene de capas más energéticas como 2p o 3p, se produce una emisión de Rayos X, la cual es única para cada uno de los materiales [33]. En una gráfica de intensidad contra longitud de onda, esta emisión se muestra como un par de líneas de intensidad llamadas K_{α} y K_{β} (Figura III.1 b).

Cuando un material cristalino es sometido a emisión de Rayos X, puede obtenerse información acerca de su estructura. Al ser K_{α} la emisión de mayor intensidad, suele usarse para el estudio de dichos materiales. Los monocromadores para longitud K_{α} , son filtros de Ni cuando la placa es de Cu y de Zr cuando es Mo.

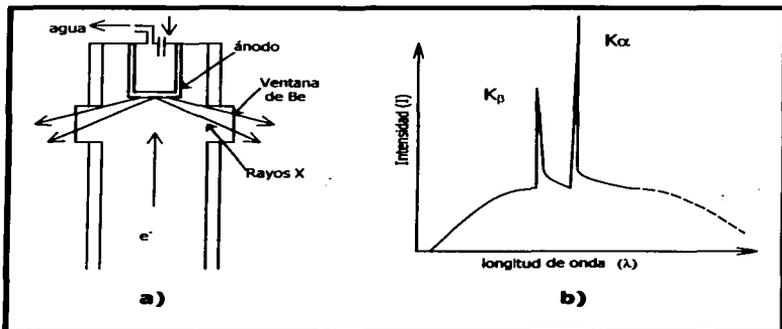


Figura III.1. a) Tubo de rayos X; b) Espectro de emisión de rayos X.

Para explicar el comportamiento de los Rayos X dentro del material, se parte del hecho de que los materiales cristalinos están constituidos por familias de planos atómicos paralelos entre sí, y a una distancia constante d .

Al incidir el haz de Rayos X con una inclinación θ respecto a los planos cristalinos, una parte de él se difracta y la otra se refleja. La difractada a su vez es reflejada por cualquier otro plano, produciéndose así rayos paralelos entre sí, reflejados en ángulos θ (**Figura III.2**).

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

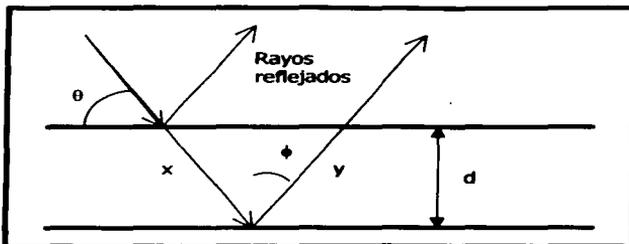


Figura III.2. Esquema de la difracción de Bragg. La diferencia de trayectorias permite encontrar una relación entre la longitud de onda del haz reflejado y el espacio entre los planos cristalinos.

La diferencia de camino ondulatorio de estos rayos $(x+y) = n\lambda$, es máxima cuando es igual a un número entero de longitud de onda, es decir

$$x+y = n\lambda$$

Por geometría se deduce que $x = d/\text{sen}\theta$ y $y = x\cos\phi = (d/\text{sen}\theta)\cos(\pi-2\theta)$, por lo que se tiene que

$$n\lambda = d/\text{sen}\theta(1+\cos(\pi-2\theta))$$

Puesto que $\cos(\pi-2\theta) = -\cos 2\theta = \cos^2\theta - \text{sen}^2\theta$ entonces

$$n\lambda = (d/\text{sen}\theta)(1 - (\cos^2\theta + \text{sen}^2\theta)) = 2d\text{sen}\theta$$

$$\therefore n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

Este es el principio llamado *Difracción de Bragg*, el cual relaciona la longitud de onda (λ) de la difracción producida por los planos de un cristal espaciados a una distancia definida (d).

Difracción de polvos

Un moderno difractómetro de polvos puede recolectar las intensidades de todas las reflexiones posibles y cuantificarlas. El equipo consta de un

tubo de rayos X, el cual generalmente se encuentra fijo, un portamuestras y un detector (**Figura III.3**). El portamuestras puede girar en ángulos φ , χ , ω , γ , junto con el detector, sobre una trayectoria llamada *circunferencia focal* 2θ [34].

La mayoría de los cerámicos, se analizan en forma de polvo fino para poder considerar a la muestra como un material policristalino, pues las partículas que la forman se encuentran colocadas en todas direcciones [35].

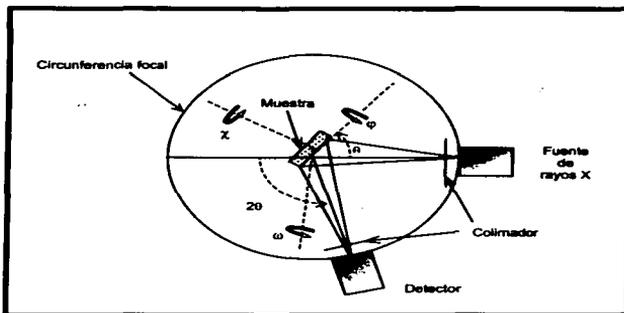


Figura III.3. Diagrama de un difractor de polvos donde se especifican sus componentes, los ángulos de giro y las trayectorias de los rayos incidentes y difractados.

El portamuestras se coloca de tal forma que el haz de rayos X colimado incide sobre él. Después se hace girar sobre los cuatro ángulos (φ , χ , ω , γ) y los rayos X reflejados por los planos cristalográficos se recolectan por medio del detector. Estos datos consisten en miles de reflexiones que son almacenadas en algún sistema computarizado y los cuales pueden graficarse en un diagrama intensidad contra ángulo 2θ (**Figura III.4**).

Las líneas de difracción se ensanchan dependiendo del tamaño promedio de los cristales que forman la muestra, del ángulo θ y de la longitud de

onda λ de la radiación. El ángulo 2θ de la reflexión se lee directamente y las alturas de los picos son proporcionales a las intensidades de las reflexiones que los causaron.

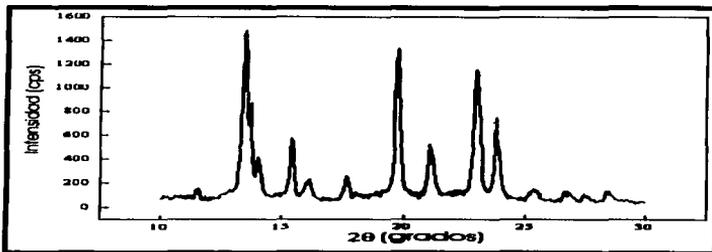


Figura III.4. Gráfica de Intensidad contra ángulo 2θ . La identificación de compuestos generalmente se hace comparando los picos obtenidos con los de cristales cuyo espectro de difracción y composición ya están determinados.

A pesar de ser una de las técnicas más usadas tiene el inconveniente de que las determinaciones se hacen en forma relativa, por comparación de intensidades de ciertos picos de difracción, por lo que hay que ser muy cuidadoso con la selección de los picos de difracción que se comparan. Esto es muy significativo en materiales que se hidratan muy fácilmente como las zeolitas, en donde a ángulos bajos las intensidades varían significativamente si está hidratada o no.

III.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En un microscopio óptico, la luz pasa directamente al ojo formando una imagen virtual sobre la retina. Usando electrones esto no es posible, por lo que deben ser desviados y enfocados sobre una pantalla donde estimulan

la emisión de luz, formando una imagen directa y aumentada de la muestra observada [33].

Además de la formación directa de imágenes con electrones, es posible formar imágenes indirectas usando la técnica de barrido. Esta consiste en barrer la muestra con un haz colimado de electrones de mediana energía (5-100 keV). La radiación emitida por la muestra se colecta y envía a un monitor en donde finalmente se forma la imagen.

Esta técnica se usa principalmente en el estudio de superficie de materiales sólidos, pues permite observar el campo de una muestra con profundidad y con una resolución alrededor de 3nm.

Microscopio electrónico de barrido

Un microscopio electrónico de barrido se compone de una columna de vacío a través de la cual pasa un haz de electrones generado por un filamento caliente, casi siempre de tungsteno. El haz es enfocado usando bobinas, que tienen la función de lentes electromagnéticos, a la superficie de la muestra (**Figura III.5**).

Al entrar al campo magnético uniforme formado por las bobinas, los electrones, llamados *primarios*, siguen trayectorias helicoidales hasta que impactan en un punto de la muestra observada. Este haz, que se sincroniza con el haz del tubo de rayos catódicos de una pantalla, se rastrea fuera de la muestra.

En los puntos de impacto se dan varios fenómenos (**Figura III.6**). Algunos electrones primarios, dependiendo del voltaje de aceleración, penetran hasta 10 μ m en el sólido. Sus trayectorias cambian y pierden energía mientras entran en la muestra. Si esta es lo suficientemente delgada, unos cuantos logran atravesarla. Estos reciben el nombre de *electrones transmitidos*.

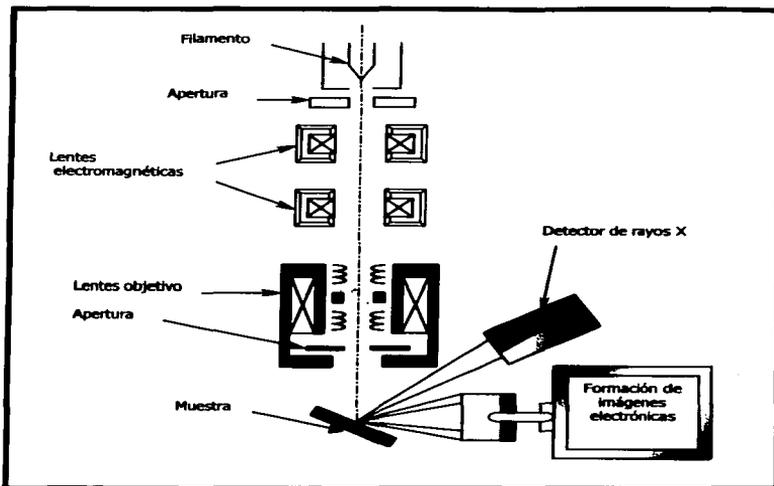


Figura III.5. Microscopio electrónico de barrido (SEM).

Otros electrones interactúan con los átomos de la superficie, por lo que hay una variación en su momento, pero no en su energía, de manera que se dispersan formando un ángulo grande con la superficie. A estos se les denomina *electrones secundarios retrodispersados*.

El resto interactúan con los átomos de la muestra, produciendo una cascada de electrones a medida que penetran en el material. Los electrones que forman la cascada reciben el nombre de *secundarios inelásticos*. De estos, los que tienen energías menores a 1keV se denominan *electrones de Auger*.

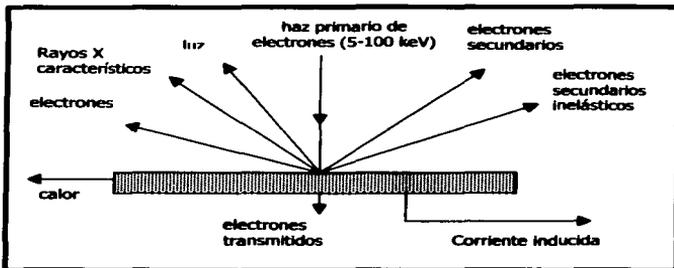


Figura III.6. Efectos que ocurren cuando una muestra es bombardeada por un haz de electrones.

La intensidad de los electrones secundarios está en función de la composición atómica de las muestras y de la geometría. Debido a la poca penetración de los electrones de baja energía, sólo los secundarios generados cerca de la superficie pueden escapar del volumen y ser detectados.

Los electrones inelásticos que se emiten de la superficie de la muestra, se colectan usando un *detector de centelleo*. Esta señal se usa para modular la brillantez del tubo de rayos catódicos. De esta manera, la emisión forma la imagen en el monitor. Los electrones secundarios en conjunto con los electrones de Auger, son los que permiten observar los cambios en la topografía de la superficie.

Se puede obtener una gran cantidad de información acerca de la composición química de la superficie incrementando el radio del haz primario y reduciendo su energía a 1KeV aproximadamente [36]. Si los electrones retrodispersados se colectan para formar la imagen, se observan contrastes que permiten identificar las distintas composiciones químicas dentro de un material, sin embargo, se pierde la definición en la topografía.

Los materiales aislantes se cubren con algún conductor como C, Au o Ag, lo que permite el análisis de la superficie. Sin embargo, para este tipo de materiales, gran parte de la información de la composición química se pierde **[10]**.

Los microscopios electrónicos de barrido tienen grandes ventajas **[35]** comparados con los ópticos, en las cuales se incluye:

- ❖ Alta capacidad de enfoque a grandes aumentos.
- ❖ Observación directa de la superficie de la muestra, que permite ver fenómenos como las fracturas. Esto hace innecesario tener que preparar muestras delgadas que permitan el paso de la luz o de electrones.
- ❖ Capacidad de cambiar la posición del punto de observación para poder barrer la mayor parte de la muestra.
- ❖ Amplio espectro de materiales que pueden ser analizados en él.

Sin embargo, también existen limitaciones para esta técnica, el ambiente de vacío al cual está sometida la muestra, la imposibilidad de mostrar detalles internos (posible en un microscopio óptico) y la ausencia de color en las imágenes.

Análisis elemental por discriminación de energía (EDS)

El análisis elemental por discriminación de energía (EDS) es la prueba más usada conjuntamente al SEM, y con ella se pueden analizar elementos más pesados que el Boro y menos que el Uranio.

Este fenómeno de difracción puede producirse con el microscopio utilizando electrones de alta energía, pudiendo así encontrar los elementos químicos dentro del volumen barrido por el haz.

De esta forma es posible obtener datos cualitativos y cuantitativos de los elementos en volúmenes de $1\mu\text{m}^3$. Los datos pueden obtenerse por

regiones aisladas (Spot mode), a lo largo de una línea (mode line profiling) o de un área (X-ray distribution mapping).

III.3 ANÁLISIS TÉRMICO

Un *análisis térmico* es un grupo de técnicas en las cuales una propiedad física, de un elemento, compuesto y/o sus productos de reacción, se mide como función del aumento o disminución de su temperatura [37]. Así que en un análisis térmico la propiedad física a medir debe expresarse, directa o indirectamente, como función de cambios controlados de temperatura. Si esto no se cumple, entonces no se está haciendo análisis térmico. La **Tabla III.1** muestra las principales técnicas de análisis térmico, especificando la propiedad medida, el instrumento y su curva típica.

De la gran gama de análisis térmicos, en este trabajo se utilizaron dos en particular: El análisis térmico diferencial (DTA) y la termogravimetría (TG).

Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Los procesos *exotérmicos* (que liberan energía en forma de calor) y *endotérmicos* (que requieren energía calorífica para producirse) representan un cambio en la energía de cualquier sistema. El análisis térmico diferencial es una técnica, en la cual se cuantifican estos cambios, en forma comparativa, entre una muestra y un material de referencia térmicamente inerte [10].

Un equipo de *análisis térmico diferencial* DTA, está constituido por un calorímetro donde la muestra y un recipiente (h) están separados por una resistencia (R) de un contenedor cerrado (c), cuya temperatura puede ser controlada (**Figura III.7 a**). La temperatura se mide con un termopar generalmente colocado junto a la resistencia, aunque en algunos instrumentos se utilizan más de uno [24].

El análisis de entalpía de la muestra como función de la temperatura se logra a través de varios caminos:

- a) Por el calentamiento de la muestra en una razón lineal temperatura/tiempo, en donde lo que se mide es la energía necesaria para que esta razón se mantenga. Esto se logra administrando toda la energía calorífica a la muestra desde c y midiendo el flujo de calor que atraviesa R . Este arreglo se usa en un instrumento de flujo de calor.

Otro método es administrar calor a la muestra por efecto Joule, lo que implica conectar un calentador eléctrico en el recipiente h . Este arreglo se usa en un instrumento de compensación de poder.

- b) Someter la muestra a un incremento lineal de entalpía/tiempo. En el instrumento utilizado R es grande y la temperatura de c se mantiene igual a la de h . Una cantidad constante de energía se disipa por efecto Joule en la muestra o en el recipiente y esta es la que se mide. Este equipo recibe el nombre de instrumento adiabático con incremento regular de entalpía.

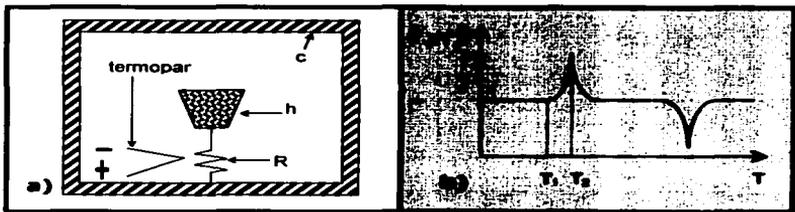


Figura III.7. a) Esquema de un DTA. Este consta de un recipiente h para colocar la muestra que se encuentra unido por una resistencia R a un contenedor cerrado c . b) Los procesos exotérmicos y endotérmicos modifican la energía del sistema, provocando variaciones en ΔT , lo que se refleja como picos hacia arriba o hacia abajo en la gráfica ΔT vs. T .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los datos obtenidos pueden graficarse (**Figura III.7 b**)). Una línea horizontal indica que $\Delta T = 0$, y los cambios térmicos se representan como picos hacia arriba o hacia abajo, de acuerdo a la naturaleza del proceso. Para determinar la temperatura a la cual se produce dicho proceso se utilizan dos criterios: se toma la desviación inicial de la recta (T_1) o el máximo en valor absoluto del pico (T_2), aunque es más preciso usar T_1 , en la práctica es difícil determinarlo, por lo que generalmente se trabaja con T_2 .

Los DTA comerciales tienen rangos de temperatura de 20 a 1700 °C. Las muestras son pequeñas, tan sólo de unos cuantos miligramos, para evitar gradientes de temperatura dentro de las muestras. Las velocidades de calentamiento (o enfriamiento) van desde 0.1°C/min a 30 °C/min.

El número, la forma y la posición de varios picos exotérmicos y endotérmicos con referencia a la temperatura se usan para una identificación cualitativa del material. Puesto que el área bajo el pico es proporcional a los cambios de calor involucrados, la técnica se utiliza para determinar el calor de reacción, lo que sirve para cuantificar la cantidad de sustancia que reacciona en ese intervalo de temperatura.

Esto hace que sea una técnica muy útil para la identificación cuantitativa y cualitativa de compuestos orgánico e inorgánicos, arcillas, metales, minerales, grasas y aceites, materiales poliméricos madera y otras sustancias. También puede usarse para determinar temperaturas de cristalización, transición vítrea, polimerización, etc. de un gran número de materiales.

Determinación de fases

En una curva de DTA lo primero que se identifica son las temperaturas de los cambios de fase y su distribución durante el calentamiento o el enfriamiento. De acuerdo al tipo de transición de fase, existen tres picos básicos que pueden identificarse:

- ❖ Un pico endotérmico sencillo, representa el paso del sistema por un punto invariante, como la fusión de una sustancia pura o un eutéctico, es decir, una fase estable.
- ❖ Picos más pequeños y achatados, generalmente se asocian a procesos de fusión entre sólidos y líquidos.
- ❖ Dos picos sucesivos indican el paso a través de una región bifásica o una fusión eutéctica o *peritéctica* asociadas con cambios en ciertos rangos de temperatura.

Sistemas en equilibrio y fuera de equilibrio

Si un material fundido es enfriado rápidamente, puede darse una transición vítrea T_g y obtenerse un vidrio. En un diagrama DTA dicha transición se observa como un pequeño escalón, el cual puede obtenerse recalentando el vidrio, y caracterizarse a través de su punto de inflexión. En materiales amorfos obtenidos por otros procesos, como depositación química de vapor o electrólisis, la T_g es también un escalón, pero puede estar desplazado de la línea base antes o después de la cristalización.

Además de la transición vítrea, se analizan otros procesos relacionados con las *entalpías* del sistema. Estos se pueden agrupar en

- ❖ Cambios en equilibrio (cristalización y/o fusión en temperaturas de equilibrio), que son representados por picos sencillos exotérmicos y endotérmicos respectivamente.
- ❖ Cambios fuera de equilibrio en el fundido hacia un estado (estable o metaestable) existiendo otro estado distinto (metaestable) entre el líquido y el sólido estable, determinados a través de picos exotérmicos múltiples y/o traslapados.
- ❖ Cambios cinéticos como formación de vidrio u ordenamiento.

Aunque es una técnica de uso común, existen factores instrumentales que deben controlarse: atmósfera del horno, forma y tamaño del horno,

material de los recipientes, geometría de los recipientes, del material y el tamaño de los termopares, velocidad de calentamiento (o enfriamiento), sensibilidad del instrumento, y localización del termopar en la muestra.

Otros factores importantes que tienen que ver con la naturaleza de la muestra son: tamaño de partícula, conductividad térmica, capacidad calorífica, densidad de empaquetamiento, cantidad de muestra, efecto del diluyente (en caso de existir) y cristalinidad.

Termogravimetría (TG)

La *termogravimetría* es una técnica en la cual se determina el cambio de masa en la muestra como una función de la temperatura y/o el tiempo y al igual que en DTA se utiliza una termobalanza.

Existen tres tipos de termogravimetría (**Figura III.8**):

- a) Termogravimetría isotérmica, en la cual la masa está como función del tiempo a temperatura constante.
- b) Termogravimetría cuasi isotérmica, en la cual la muestra se calienta mientras su masa es constante. Cuando se da algún cambio térmico, la temperatura es la constante y lo que se observa es un cambio de masa.
- c) Termogravimetría dinámica, en donde la muestra se calienta en un ambiente en el cual la temperatura cambia como función del tiempo, generalmente en forma lineal.

Las curvas resultantes dan información sobre la *estabilidad térmica* y composición de la muestra inicial, de un compuesto intermedio y de los residuos que pudiesen formarse. Es importante entender que esta técnica es útil sólo cuando en el compuesto existen elementos volátiles que reaccionan al aumentar la temperatura del material, lo cual se refleja en variaciones de masa del compuesto.

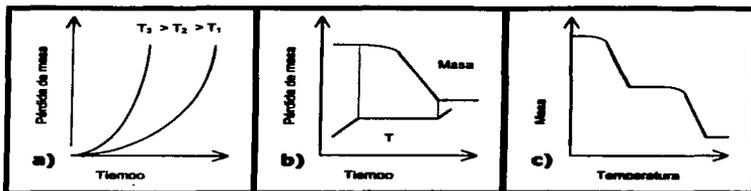


Figura III.8. Gráficas de termogravimetría: **a)** isotérmica, **b)** cuasi isotérmica y **c)** dinámica.

En la termogravimetría dinámica, un escalón de reacción (**Figura III.9**) se caracteriza identificando dos valores de temperatura: T_i que es la temperatura donde comienza la pérdida de masa, llamada temperatura inicial de descomposición (pdt) y T_r , que es la temperatura a la cual el cambio de masa de la reacción es máximo y corresponde a la reacción completa. Esta se denomina temperatura final o temperatura de reacción completa. Para una velocidad de calentamiento lineal T_r debe ser mayor que T_i , por lo que el intervalo de reacción $T_r - T_i$ es siempre positivo.

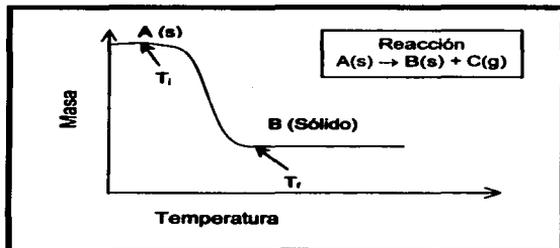


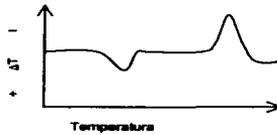
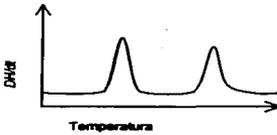
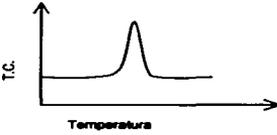
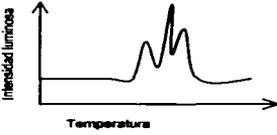
Figura III.9. Características de un escalón de reacción en una curva TG.

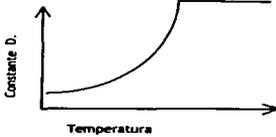
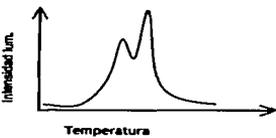
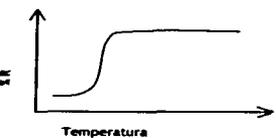
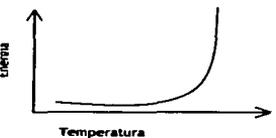
TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

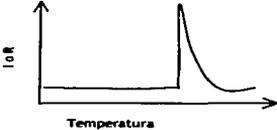
En una descomposición endotérmica, la reacción ocurrida entre T_i y T_f es más evidente en la gráfica al aumentar la velocidad de calentamiento, pues el escalón es más pronunciado. Sin embargo, el efecto es mayor para T_f que para T_i , lo que se refleja en una disminución en el cambio de pendiente de la curva.

Tabla III.1. Principales técnicas de análisis térmico

Técnica	Prop. Medida	Instrumento empleado	Curva típica
Termogravimetría (TG)	Masa	Termobalanza	<p>Un gráfico con 'masa' en el eje vertical y 'Temperatura' en el eje horizontal. La curva muestra una línea horizontal superior que se curva hacia abajo en dos etapas, formando una 'S' invertida, y luego continúa con una línea horizontal inferior.</p>
Termogravimetría derivativa (DTG)	dm/dt	Termobalanza	<p>Un gráfico con 'dm/dt' en el eje vertical y 'Temperatura' en el eje horizontal. La curva muestra una línea horizontal superior que tiene dos picos negativos (valles) que corresponden a las etapas de pérdida de masa en el gráfico de TG, y luego continúa con una línea horizontal superior.</p>
Análisis termomecánico (Dilatometría) (TMA)	Volumen o longitud	Dilatómetro	<p>Un gráfico con 'V o L' en el eje vertical y 'Temperatura' en el eje horizontal. La curva muestra una línea horizontal inferior que se curva hacia arriba en etapas, formando una 'S' invertida, y luego continúa con una línea horizontal superior.</p>
Análisis de frecuencia mecánica dinámica	Frecuencia	Aparato DMA	<p>Un gráfico con 'frecuencia' en el eje vertical y 'Temperatura' en el eje horizontal. La curva muestra una línea horizontal superior que se curva hacia abajo en etapas, formando una 'S' invertida, y luego continúa con una línea horizontal inferior.</p>

Técnica	Prop. Medida	Instrumento empleado	Curva típica
Análisis térmico Diferencial (DTA)	$T_S - T_R$ (ΔT)	Instrumento ATD	 <p>The graph shows a plot of ΔT versus Temperature. The y-axis is labeled with a minus sign (-) at the top and a plus sign (+) at the bottom. The curve shows a baseline with two downward-pointing peaks (endothermic) and one upward-pointing peak (exothermic).</p>
Calorimetría Diferencial de barrido (DSC)	dH/dt flujo de calor	Calorímetro	 <p>The graph shows a plot of dH/dt versus Temperature. The y-axis is labeled dH/dt. The curve shows a baseline with two upward-pointing peaks (endothermic).</p>
Detección de desprendimiento de gas (EDG)	Conductividad térmica	Celdas TC	 <p>The graph shows a plot of T.C. versus Temperature. The y-axis is labeled T.C. The curve shows a baseline with one upward-pointing peak (endothermic).</p>
Termoluminiscencia (TL)	Emisión de luz	Fotodetector	 <p>The graph shows a plot of Intensidad luminosa versus Temperature. The y-axis is labeled Intensidad luminosa. The curve shows a baseline with several upward-pointing peaks of varying heights.</p>

Técnica	Prop. Medida	Instrumento empleado	Curva típica
Constante dieléctrica capacitor	Cte. dieléctrica	Puente	 <p>The graph shows the dielectric constant (Constante D.) on the y-axis and temperature (Temperatura) on the x-axis. The curve starts at a low value, increases gradually, then rises more steeply, and finally levels off to a constant high value at higher temperatures.</p>
Oxiluminiscencia	Emisión luminosa	Aparato TL	 <p>The graph shows TL intensity (Intensidad lum.) on the y-axis and temperature (Temperatura) on the x-axis. The curve shows a broad peak followed by a sharper, more prominent peak, with the intensity returning to zero at higher temperatures.</p>
Espectroscopia de reflectancia dinámica (DRS)	Reflec-tancia	Espectrometro	 <p>The graph shows reflectance (R) on the y-axis and temperature (Temperatura) on the x-axis. The curve shows a low reflectance at low temperatures, which increases sharply in a sigmoidal fashion and then levels off to a constant high reflectance at higher temperatures.</p>
Análisis de emanación térmica (ETA)	Radio-actividad	Aparato ETA	 <p>The graph shows energy on the y-axis and temperature (Temperatura) on the x-axis. The curve shows a low energy level at low temperatures, which remains flat for a while before rising exponentially at higher temperatures.</p>

Técnica	Prop. Medida	Instrumento empleado	Curva típica
Conductividad eléctrica (EC)	Corriente o resistencia	Electrómetro o puente	
Termosonometría	Sonido	Aparato TS	

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

GLOSARIO

Carcinógeno. Ver genotóxico.

Citotóxico. Se dice que un material es citotóxico cuando este o alguno de sus productos de degradación es absorbido por la célula provocando daños a sus membranas, organelos, y alterando los procesos de metabolismo lo cual puede provocar su muerte [29].

Estabilidad térmica. Se define como la capacidad de una sustancia de mantener sus propiedades con los mínimos cambios posibles mientras su temperatura varía. La TG dinámica es una técnica muy útil, para estudiar dicha propiedad [37].

Genotóxico. La toxicidad que afecta al material genético y que manifiesta una expresión retardada en el tiempo se denomina genotoxicidad. Algunas sustancias genotóxicas son mutágenos, es decir, son sustancias capaces de incrementar la tasa de mutación; algunas otras son carcinógenos, capaces de incrementar la tasa de aparición de un tumor [38].

In vitro. En los experimentos in vitro el material se pone en contacto con cultivos celulares para determinar sus efectos. Es necesario repetir estos experimentos para cada tipo de célula que formará parte del ambiente del material [39].

In vivo. Los ensayos in vivo se llevan a cabo implantando el material a diferentes niveles, subcutáneo, muscular y óseo, en animales de laboratorio. Al cabo de un tiempo determinado, el material se retira y se estudian los efectos que el implante causó al organismo en forma macroscópica y por medio de estudios histológicos (Identificación y conteo celular) [39, 40].

Osteoblastos. Células de forma cúbica y ricas en una enzima de fosfatasa alcalina, que se hallan en contacto directo con las superficies óseas formando grupos compactos de una sola capa de espesor. Los osteoblastos sintetizan el componente orgánico de la matriz ósea (colágeno tipo I, proteoglicanos, proteínas implicadas en la adhesión

celular, osteocalcina y factores de crecimiento) y controlan el depósito de las sales minerales [41, 42].

Peritético. Materiales formados a partir de una reacción peritética. En esta al igual que la eutéctica, están presentes tres fases en equilibrio. En esta reacción el calentamiento de una fase sólida se transforma en una fase sólida y una fase líquida. La fase sólida estable por debajo de la temperatura peritética puede ser una solución sólida intermedia o total [43, 44].

Planos cristalográficos. Se dice que un cristal es homogéneo si para un punto cualquiera tomado dentro de él, existe otro punto completamente idéntico en sus propiedades, que se encuentra a una distancia finita del primero. La traslación de este punto, denominado nodo, da por resultado una red tridimensional y periódica llamada *red cristalina*. Aquellos planos que pasan por los nodos de la red se denominan planos cristalinos. Un sistema de planos paralelos situados a una distancia d e iguales entre sí forman una familia de planos, y toda la red cristalina puede representarse mediante estas familias [45].

Solución sólida. Una solución sólida está constituida de una sola fase sólida que se forma a partir de cristales depositados que redifunden unos en los otros hasta formar una masa cristalina homogénea. Los compuestos que cristalizan de esta forma se llaman *isomorfos* [43].

Trombogénico. Cuando una superficie extraña es expuesta a la sangre, las proteínas del plasma sanguíneo (plaquetas) son atraídas a la superficie y comienzan a activarse liberando sustancias reactivas que causan la atracción de muchas más plaquetas al sitio con la formación de un agregado. La combinación de algunas fibras con las plaquetas puede generar un coágulo sanguíneo, lo que pone en riesgo el desempeño del dispositivo implantado y por supuesto la salud del paciente. La existencia no de coágulos y el tiempo de formación, son los factores que se evalúan en pruebas llamadas de hemocompatibilidad. Cuando un material genera una gran cantidad de coágulos en poco tiempo se denomina trombogénico [42, 46].

BIBLIOGRAFÍA

- [1] De Aza P. N., Guitián F., De Aza S. *Bioeutectic: A new ceramic material for human bone replacement*. Biomaterials, Vol. 18, 1997, [1285 - 1291].
- [2] De Aza P. N., Guitián F. *Phase Diagram of Wollastonite - Tricalcium Phosphate*. J. Am. Ceram. Soc., Vol. 78 [6], 1995, 1653 - 1666.
- [3] Ball Philip. *Made to measure, New materials for 21st century*. Princeton University Press, NJ USA, 1999.
- [4] Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D.R. *Introduction to ceramics*. John Wiley & Sons Inc., USA, 1976.
- [5] Thorton P., Colangelo V. J. *Ciencia de los materiales para ingeniería*. Prentice Hall Hispanoamericana, México, 1987.
- [6] Smith W.F. *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Mc Graw Hill, Tercera Edición, España, 1998.
- [7] Malcom I. J., Hill L. *Ceramic Sciencee for materials Technologist*. Chapman & Hall, NY USA, 1983.
- [8] Askeland D. R. *The Science and Engineering of Materials*. PWS Publishing Company, Third Edition, Boston USA, 1994.
- [9] Yamamuro T., Hench L. L. and Wilson J.,. *Handbook of Bioactive Ceramics II: CP & HA ceramics*. CRC Press, Boca Raton FL, 1990.
- [10] Rincón J. M., Romero M. *Characterization Techniques of Glasses and Ceramics*. Springer Ed., Berlin Germany, 1999.
- [11] Bellman B., Mühle H. T. *Investigation of the Biodurability of wollastonite and Xonotlite*. Env. He. Persp. Vol 102, 1994, 43-45.
- [12] Hench L. *Bioceramics: From concept clinic*. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 7, 1991, 1847-1510.
- [13] Clément J., Ekeberg L., Martínez S., Ginebra M.P., Planell J. A. *Influence of the chemical composition on the mechanical proprieties and in vitro solubility of phosphates glasses in the system P₂O₅-CaO-Na₂O*. Bioceramics Vol. 11, 1998, 375 - 378.
- [14] Merry J. C., Gibson I. R., Best S. M., Bonfield W. *Synthesis and characterization of carbonate hydroxyapatite*. J. of Mat. Sci. Vol. 9, 1998, 779 - 783.
- [15] Clément J., Bjelekmyr A., Martínez S., Fernández E., Ginebra M. P., Planell J. A. *Analysis of the kinetics of dissolution and the*

evolution of the mechanical properties of a phosphate glass stored in simulated body fluid. *Bioceramics* Vol. 12, 1999, 375 – 378.

- [16] Zdeněk S. **Role of the glass phase in bioactive glass – ceramic.** *Biomaterials.* 1992 Vol. 13, 317 – 321.
- [17] Proubasta I., Gil M. J., Planell J. A. **Fundamentos de Biomecánica y Biomateriales.** Universitat Politècnica de Catalunya Ed., Barcelona España, 1999.
- [18] Steffman F., J. Sheen. **An Introduction to Materials in Medicine.** *Biomaterial Science.* Buddy D. Ratner Ed, Academic Press, USA, 1996.
- [19] Brown P. W., Constanz B. **Hydroxyapatite and Related Materials.** CRC Press, London UK, 1994.
- [20] Vallet-Regí M., Rodríguez-Lorenzo L. M., Salinas A. J. **Síntesis and characterisation of calcium deficient apatite.** *Solid State Ionics,* 1997, 1279-1285.
- [21] Gómez-Morales J., Torrent-Burgés J., Boix T., Fraile J., Rodríguez-Clemente R. **Precipitation of Stoichiometric Hydroxyapatite by a Continuous method.** *Crystal Research Technology,* Vol 36, 2001, 15-26.
- [22] Guitián R. F., Conde-Pumpido R., Santos Exposito C., Pazo Vázquez A. **Biomateriales cerámicos: Síntesis y propiedades de hidroxiapatitos y β -fosfato tricálcico.** *Bol. Soc. Esp. Cerm. Vidr.,* Vol. 29 1994, 253 – 257.
- [23] Gauthier O., Bouler J. M., Aguado E., Pilet P., Daculsi G. **Macroporous biphasic calcium phosphates ceramics: Influence of macropore diameter and macroporosity percentage on bone ingrowth.** *Biomaterials,* Vol 19, 1998 133 – 139.
- [24] Mackenzie M. C. **Differential Thermal Analysis.** Ac. Press, NY USA, 1972.
- [25] Duchyene P., Lemons J. **Bioceramics: Material Characteristics Versus in Vivo Behavior.** *Annals of the New York of Science,* Vol. 523, NY USA, 1988.
- [26] Di Silvio L. D., Dalby M. **In vitro response of osteoblasts to hydroxyapatite – reinforced polyethylene composites.** *J. of. Mat. Sci.* Vol 9, 1998, 845 – 848.

- [27] Ashbrook R. L. ***Directionally solidified ceramic eutectics***. American Cer. Soc., Vol. 60, 1977, 428-435.
- [28] Kurz W., Fisher D. J. ***Fundamentals of solidification***. Trans. Tech Publication, LTD, Switzerland, 1985.
- [29] Williams D. ***Fundamentals Aspects of Biocompatibility Vol II***. CRC Press, NY USA, 1981.
- [30] Latjín M. Y. ***Metalografía y tratamiento térmico de los metales***. Ed. MIR, URSS, 1973.
- [31] Moral F.R., Jimeno E., Molera P. ***Metalurgia General Tomo1***. Ed. Reverté, Barcelona España, 1982.
- [32] Cheetham A. K., Day P. ***Solid State Chemistry: Techniques***. Oxford Science Publications, NY USA, 1987.
- [33] Hearle J.W., Sparrow J. T., Cross P. M. ***The use of the Scanning Electron Microscopy***. Pergamon Press, UK, 1972.
- [34] Smart L., Moore E. ***Solid State Chemistry: An Introduction***. Chapman & Hall, London UK, 1995.
- [35] Sibilia P. J. ***A Guide to materials characterization and chemical analysis***. VCH Publisher, NY USA, 1988.
- [36] Swift J.A. ***Electron Microscopes***. Kogan Page, London UK, 1970.
- [37] Wesley W., Wendlandt M. ***Thermal Analysis***. John Wiley & sons, USA, 1985.
- [38] Quillardet P., Hofnung. M. ***The SOS Chromotest, a colorimetric bacterial assay for genotoxins procedures***. Mutat Res, 1985, 147 – 165.
- [39] Gibbons D. ***Biomaterial. An interfacial approach***. Ed. L.Hench USA 1982.
- [40] Stevens A., Lowe J. ***Texto y Atlas de histología***, Ed. Mosby Doyma, Madrid España, 1995.
- [41] Puzas J. E. ***The Osteoblast. Metabolic Bone Diseases and Disorders of Mineral Metabolism***, Second Edition, Raven Press, NY USA, 1993.
- [42] Shalaby W. S. ***Polymers as Biomaterials***. Phenum Press. USA. 1984.
- [43] West R. A. ***Solid State Chemistry and its applications***. John Wiley & Sons, USA, 1985.
- [44] Malishev A. Nikolajev G., Shuvalov Y. ***Tecnología de los nuevos materiales***, Ed. MIR, Moscú URSS, 1987.

- [45] Pavlov P. V., Joliov A. F. *Física del Estado Sólido*. Ed. MIR, Moscú URSS, 1985.
- [46] Barbuccet R., Bus E., Ferrut P. *Biomaterials. La Chimica y L'Industria*. Organo ufficiale della Società Chimica Italiana. Vol 1, 1996, 1—19.