



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Compósitos de titanio-hidroxiapatita preparados por la combinación
de las técnicas de sinterizado y extrusión por arco eléctrico**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

Eduardo Morales Ruiz

DIRECTOR DE TESIS

Sebastián Díaz de las Torres



Ciudad Universitaria, CDMX

2018



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Dra. Guillermina Gonzales Mancera**

VOCAL: **Profesor: Balbina Ojeda Ramírez**

SECRETARIO: **Profesor: Dr. Sebastián Díaz de la Torre**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Dr. Gabriel Ángel Lara Rodríguez**

2° SUPLENTE: **Profesor: Dr. Octavio Flores Lozada**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE SINTERIZADO. CENTRO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN TECNOLÓGICA. IPN.

ASESOR DEL TEMA:

DRA. SEBASTIÁN DÍAZ DE LA TORRE

SUSTENTANTE:

EDUARDO MORALES RUIZ

A mi familia:

A mi padre, mi madre y mis hermanos.

Por todo su apoyo incondicional, de nunca darme por vencido.

Agradecimientos:

Al Dr. Sebastián Díaz de la Torre y la Dra. María Cristina Piña, por permitirme ser parte de su laboratorio y equipo de trabajo, por adoptarme fuera de mi facultad, por motivar mi pasión por la ingeniería de los biomateriales y sobre todo por su enorme paciencia que tuvieron conmigo y esta investigación.

Al CIITEC y al IIM por permitirme trabajar en sus instalaciones y hacer uso de cada uno de sus equipos para la realización de esta investigación.

A los compañeros de cada instituto (CIITEC e IIM) que me ayudo a iniciar, desarrollar y concluir este trabajo; Rodrigo "Rock" (quien me tomo como su pupilo y me guio desde la estancia hasta la Tesis), Malú, Karla y Héctor (mis mentores para cuando no estaba Rock y grandes amigos), Isaac, Mariano, Antonio. Además de los técnicos que me brindaron su ayuda; Ing. Carlos Flores Morales, a la M.C. Adriana Tejeda Cruz, Mariana Álvarez Torres y por último y no menos importante mi cómplice en el laboratorio el Ing. Guillermo Diéguez.

A mis profesores de la Facultad por darme las herramientas necesarias para concluir esta etapa de mi vida.

A mis amigos y compañero de la FQ; Ivan, Arturo, Becker, Sergio, Eder, Zackary, Vicky, Tony, Dotor, Daniel y Dancster.

Por último, pero no menos importante, gracias por confiar en mi Angélica Méndez Loaiza

Contenido

Resumen	1
Abreviaturas	7
Contenido de tablas.	8
Contenido de figuras.	9
Resumen	13
Capítulo 1. Introducción.....	14
1.1 Marco Teórico.....	16
1.2 Materiales compósitos.....	16
1.3 Sinterización	22
1.4 Sinterizado por Arco Eléctrico SPS (Spark Plasma Sintering).....	24
1.5 Extrusión.....	26
1.6 Extrusión directa o hacia delante.....	26
1.6.1 Extrusión indirecta o hacia atrás.....	27
1.6.2 Extruido por Arco Eléctrico SPE (Spark Plasma Extrusion).....	27
1.7 Caracterización de las mezclas y del compuesto resultante	30
1.7.1 Análisis Térmico	30
1.7.1.1 Termogravimetría (TG)	30
1.8 Difracción de Rayos X	31
1.9 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Microanálisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X EDS	33
1.10 Análisis Metalográfico.....	35
1.10.1 Corte de la muestra.....	35
1.10.2 Montaje de muestra.....	36
1.10.3 Desbastes y Pulido	36
1.10.4 Ataque Químico.	36
1.11 Densidad aparente por método de Arquímedes.....	37
1.12 Ensayo de Micro dureza Vickers	38
1.13 Planteamiento del problema	40
1.14 Objetivo General	41
1.15 Metas	41

Capítulo 2.....	42
3.2 Metodología Experimental.....	42
3.3 Materia Prima.....	42
3.4 Caracterización de los polvos de Ti e HA TG (solo HA), SEM y el DRX .	45
3.5 Mezclado de polvos.....	46
3.6 Set de datos para SPS/SPE.....	47
3.7 Estandarización en la preparación de compósitos y el equipo SPS/SPE	49
3.8 Preparación de probetas.....	52
3.9 Microscopía electrónica de barrido SEM.....	53
3.10 Difracción de Rayos-X DRX.....	53
3.11 Densidad aparente por método de Arquímedes.....	54
3.12 Microdureza Vickers.....	54
Capítulo 3. Resultados y Discusión.....	55
3.1 Resultado de las piezas obtenidas.....	55
3.13 Ensayo termogravimétrico (TG).....	60
3.14 Ensayo metalográfico.....	61
3.15 Micrografías de Ti Puro.....	62
3.15.1 Micrografías de Ti-HA-90-10.....	65
3.15.2 Micrografías de Ti-HA-80-20.....	69
3.16 Resultados del MEB.....	72
3.16.1 Micrografías del polvo de HA.....	72
3.16.2 Micrografías del polvo de Ti.....	74
3.16.3 Micrografías de Ti-HA 90-10.....	76
3.16.4 Micrografías de la probeta Ti-HA 80-20.....	80
3.16.5 Análisis Elemental EDS.....	81
3.17 Resultados de caracterización por DRX.....	85
3.18 Ensayo de microdureza.....	90
3.19 Densidad aparente por método de Arquímedes.....	92
Capítulo 4. Conclusiones.....	95
Bibliografía.....	96

Abreviaturas

Ti: Titanio

O: Oxígeno

Ca: Calcio

P: Fósforo

N: Nitrógeno

HA: Hidroxiapatita

SiC: Carburo de Silicio

MMCs: Compósitos de Matriz Metálica

PM: Pulvimetalurgia o Metalurgia de Polvos

MEB: Microscopia Electrónica de Barrido

DRX: Difracción de Rayos X

TG: Termo-gravimetría

EDS: Espectroscopia de Energía Dispersiva

Contenido de tablas.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de algunas técnicas de deposición de HA.....	15
Tabla 2. Ventajas y desventajas del Ti y sus aleaciones en usos biomédicos.....	19
Tabla 3. Ventajas y desventajas de la HA en usos biomédicos.....	20
Tabla 4. Compuestos de fosfatos de calcio y su relación Ca/P.	21
Tabla 5. Parámetros para el ensayo de dureza Vickers.....	39
Tabla 6. Composición química de los diferentes grados de Ti con sus respectivas propiedades mecánicas [32] (c.p=comercialmente puro).....	43
Tabla 7. Porcentajes en peso de las mezclas del compósito a estudiar.....	46
Tabla 8. Masa total de cada composición de la mezcla Ti-HA (ver tabla 7) y de Ti puro, que se introdujeron dentro del dado de grafito.....	51
Tabla 9. Condiciones y características: longitud extruida, y diferencia de masa inicial y final del proceso.....	57
Tabla 10. Análisis elemental (porcentaje enmasa) fuera del poro de la superficie de Ti-HA 90-10.....	81
Tabla 11. Analisis elemental (porcentaje enmasa) dentro del poro de la superficie de Ti-HA 90-10.....	81
Tabla 12. Análisis elemental (porcentaje enmasa) fuera del poro de la superficie de Ti-HA 90-10.....	83
Tabla 13. Analisis elemental (porcentaje enmasa) dentro del poro de la superficie de Ti-HA 90-10.....	83
Tabla 14. Localización de los picos de HA usando el programa MACH 3 en la carta cristalográfica $Ca_5H_2O_{13}P_3$	85
Tabla 15. Dureza Micro Vickers.....	89
Tabla 16. Masa empleada de Ti e HA para las mezclas de estos polvos a dichas composiciones 90-10 y 80-20.....	91
Tabla 17. Fracción mol de Ti e HA a 90% y 80%, con sus densidades teóricas respectivamente.....	92
Tabla 18. Densidades totales y relativas (g/cm^3).....	93

Contenido de figuras.

Figura 1 Etapas típicas del proceso de sinterizado de polvos, la densidad aumenta de izquierda a derecha.....	22
Figura 2 Esquema representativo de la técnica SPS [15].....	24
Figura 3 Esquema de extrusión directa.....	26
Figura 4 Esquema de extrusión indirecta.....	26
Figura 5 Diseño y dimensiones del set de dados de grafito, usados para producir las barras de: a) Al-NTC y b) HA [12, 18].....	28
Figura 6 Muestras de HA extruidas por SPS/SPE, a) en forma cónica, b) tubular y cilíndrica, y c) Muestras de Al-NTC con diferentes diámetros y longitudes.....	29
Figura 7 Esquema de una termobalanza. El registrador, conectado a la termocupla que censa la temperatura del horno y a la balanza, registra la temperatura y el peso de la muestra, simultáneamente.....	31
Figura 8 Ruta para la síntesis de HA por el método sol -gel.....	44
figura 9 Preparación de las mezclas de polvo, desde la molienda hasta el tamizado. Molino Retsch PM 100 GlenMills Inc.....	47
Figura 10 Diseño del set de dado de grafito que permitió la extrusión de los polvos de Ti-HA, por combinación de técnicas SPS.....	48
Figura 11 Rampa de calentamiento establecida para la extrusion de Ti puro.....	50
Figura 12 a) y b) muestran la extracción de aire en la cámara de vacío sumergida en agua. c) y d) muestran el equipo y como se pesaron por triplicado cada una de las piezas obtenidas.....	54
Figura 13 Curvas tiempo vs temperatura para el sinterizado a 1400°C de las piezas de: a) Ti-HA 90-10 y b) Ti-HA 80-20.....	56
Figura 14 Fotografías de a) probeta de Ti extruidas a1000°C, b) compuesto de Ti-HA 90-10 a 1400°C y c) de Ti-HA 80-20 a 1400°C.....	57

Figura 15 Longitudes alcanzadas en las probetas extruidas por SPS/SPE de los polvos Ti-HA: a) 80-20 b) 90-10 y c) Ti. El decremento en la longitud de extrusión es proporcional al incremento de la concentración de la HA en el Ti.....	58
Figura 16 Probetas (a) Ti 100 a 1000°C, (b) Ti-HA 90-10 a 1400°C y (cf A4Q) Ti-HA 80-20 a 1400°C.....	59
Figura 17 Ensayo Termogravimétrico del polvo de HA producido, conducido de 25 a 1500°C con una rampa de calentamiento de 20°C/min.....	61
Figura 18 Micrografías ópticas del Ti puro procesado por SPS/SPE a 1000°C, mostrando la zona SPS, a) 50x y b) 200x sin practicarle ataque químico.....	62
Figura 19 Micrografías ópticas del Ti puro procesado por SPS/SPE a 1000°C, mostrando la zona SPS, a) 50x, b) 200x y c) 500x después del ataque químico, presenta una estructura de granos Windmanstatten.....	63
Figura 20 Micrografías ópticas del Ti puro procesado por SPS/SPE a 1000°C, mostrando la zona SPE, a) 50x y b) 200x sin ataque químico y c) 50x, d) 200x y e) 500x después del ataque químico.....	64
Figura 21 Micrografías ópticas del Ti-HA 90-10 procesado por SPS/SPE a 1400°C, mostrando la zona SPS, a) 50x y b) 200x sin practicarle ataque químico. La zona negra corresponde a la HA, así como a cierta porosidad abierta, la zona blanca es Ti.....	65
Figura 22 Micrografías ópticas del Ti-HA 90-10 procesado por SPS/SPE a 1400°C, mostrando la zona SPS, a) 50x, b) 200x y c) 500x después del ataque químico. La zona negra corresponde a poros abiertos que contienen partículas finas de HA, la zona blanca es Ti con granos equiaxiales mill-annealed.....	66
Figura 23 Ti-HA 90-10 procesado por SPS/SPE a 1400°C, mostrando la zona SPE, a) 50x y b) 200x sin ataque químico. La zona negra corresponde a la HA, la zona blanca es Ti. Nótese en b) la existencia de partículas finas de HA incluidas en los granos de Ti.....	67
Figura 24 Ti-HA 90-10 procesado por SPS/SPE a 1400°C mostrando la zona de extrusión, (8poros y cavidades) a)50x ,b) 200x y c) 500x con ataque químico. La fase negra corresponde a la HA y la blanca al Ti con estructura equiaxial mill-annealed.....	68
Figura 25 Ti-HA 80-20 procesado por SPS/SPE a 1400°C mostrando la zona SPE, a) 50x, b) 200x sin ataque químico. La zona negra corresponde a la HA y la blanca al Ti.....	69

Figura 26 Ti-HA-80-20 procesado por SPS/SPE a 1400°C mostrando la zona SPE con ataque químico, a) 50x ,b) 200x y c) 500x las zonas negras son de HA y las blacas de Ti, ya no hay morfología definida en los grano de Ti.....	70
Figura 27 Cristales del polvo de HA usado en esta investigacion tomados con un aumento de lente a) 250x y b) 500x a una escla de 50 µm y 100 µm respectivamente, con el sensor SEI.....	71
Figura 28 Cristales del polvo de HA tomados con una lente de 500x a una escla de 50 µm, todos ellos menores a los 200 µm.....	72
Figura 29 Micrografías de cristales del polvo de Ti sin trtamiento previo, tomados con una lente de a) 200x y b) 500x a una escala de 50 y 100 micrones.....	73
Figura 30 Micrografia de cristales del polvo de Ti, tomadas con una lente de 500x y una escala de 50 µm, el tamaños de los cristales esta por arriba de los 20 µm y por debajo de los 100 µm.....	74
Figura 31 Ti-HA 90-10 procesada por SPS/SPE a 1400°C, mostrando la zona SPE, con uso los detectores a) BEI y b) SEI a 250x a una escala de 100µm.....	75
Figura 32 Ti-HA 90-10 procesada por SPS/SPE a 1400°C, mostrando la zona SPE con los detectores a) BEI y b) SEI a 500x. a una escala de 10µm.....	76
Figura 33 Ti-HA 90-10 procesada a 1400°C, mostrando la zona SPE con los detectores a) BEI y b) SEI a 1000x a una escala de 10µm.....	77
Figura 34 Ti-HA 90-10 procesada por SPS/SPE a 1400°C mostrando la zona SPE con los detectores a) BEI y b) SEI a 2500x a una escala de 10µm.....	78
Figura 35 Ti-HA 80-20 procesada por SPS/SPE a 1400°C, mostrando la zona SPE, con los detectores a) SEI, b) BEI a 100x a una escala de 200 µm y c) SEI de 2400x con 10 µm.....	79
Figura 36 Analisis elemental (porcentaje en masa) de la superficie Ti-HA 90-10 procesada por SPS/SPE a 1400°C, con sus patrones de difracción de energia dispersa a) dentro del poro y b) fuera del poro.....	80
Figura 37 Analisis elemental (porcentaje en masa) de la superficie de Ti-HA 80-20 procesada por SPS/SPE a 1400°C, con sus patrones de difracción de energia dispersa a) fuera del poro y b)dentro del poro.....	82

Figura 38 Espectro XDR del polvo de HA, obtenida por el metodo sol-gel, calcinada a 600°C (o) $Ca_5H_2OP_5$ (HA).....84

Figura 39 Espectro XDR de los polvos de Ti-HA 90-10, a) 1 hora de molienda y b)24 horas de molienda , (o) $Ca_5HO_{13}P_4$ (*)Ti.....86

Figura 40 Espectro XDR de los polvos procesados por SPS/SPE a) Ti puro a 1000°C (*) Ti, b) Ti-HA90-10 a 1400°C, (*) Ti, (o) $Ca(H_2PO_4)_2 * H_2O$ y c) Ti-HA80-20 a 1400°C, (*) Ti, [96-900-8518] $Ca(H_2PO_4)_2 * H_2O$, (o).....88

Figura 41 Ensayos de micro dureza Vickers a las 3 probetas procesadas por SPS/SPE, a) Ti a 1000°C, b) Ti-HA-90-10 y c) Ti-HA-80-20 a 1400°C.....90

Figura 42 Porcentaje de la densidad relativa para las probetas procesadas por SPS/SPE: a) Ti a 1000°C, b) 90%Ti-HA a 1400°C, c) 80%Ti-HA a 1400°C.....93

Resumen

En el presente trabajo se realizó la mezcla mecánica de polvos de titanio Ti con hidroxiapatita HA, para subsecuentemente preparar compósitos de Ti-HA a partir de la combinación de dos técnicas complementarias de sinterizado y extruido de polvos, conocidas respectivamente como SPS y SPE (por sus siglas en inglés Spark Plasma Sintering y Spark Plasma Extrusion). Tanto los materiales de partida como los productos desarrollados fueron caracterizados usando técnicas experimentales de laboratorio, como la difracción de rayos-X DRX y microscopía electrónica de barrido MEB. Así mismo se realizó un análisis metalográfico, de dureza y determinación de la densidad a las piezas sinterizadas y extruidas. El presente estudio permitió establecer que el porcentaje máximo de HA que puede aceptar una matriz de Ti para poder ser extruida en determinadas condiciones es del 20% en peso. La aplicación potencial para estos materiales compósitos está en el campo de los biomateriales para injertos óseos.

Capítulo 1. Introducción

La aplicación y desarrollo de nuevos materiales para uso biomédico ha creado la necesidad de mejorar los materiales disponibles como aleaciones o compuestos pretendiendo un comportamiento tal que, si no pueden sustituir a los huesos, se acerquen a las propiedades de éstos, tal como su resistencia mecánica, dureza, tenacidad, elasticidad, flexibilidad, además de la bioactividad y compatibilidad con el sistema inmune, mejorando su funcionamiento y vida útil en el paciente. Existen implantes de Titanio (Ti) hechos con recubrimiento de hidroxiapatita (HA), la forma y acabado del recubrimiento depende de las técnicas que se empleen. Con este recubrimiento se busca combinar las propiedades bioactivas que presenta la HA con las mecánicas del Ti. No obstante, este método tiene un problema, ya que la HA tiene baja tenacidad y durante su deposición se pueden producir grietas interfaciales [1].

En la tabla 1 se encuentran algunas ventajas y desventajas, así como los tipos de técnicas que existen para depositar HA sobre un implante de Ti.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de algunas técnicas de deposición de HA [2].

Técnica Deposición	Espesor Recubrimiento	Ventaja	Desventaja
Sputtering de haz de electrones	0.5 - 0.3 μm	Recubrimientos con espesores uniformes Recubrimientos densos	Tiempos largos Recubrimientos amorfos
Ablación Láser	0.05 - 0.5 μm	Recubrimientos densos y porosos Recubrimientos cristalinos	Técnica en desarrollo
Método sol-gel	<1 μm	Recubrir diferentes geometrías Temperaturas bajas	Atmósferas controladas Materias primas caras
Deposición Electroforética	0.1 - 2.0 mm	Recubrimiento con espesor uniforme Velocidades de deposiciones rápidas Recubrir diferentes geometrías	Recubrimientos presentan fisuras Altas temperaturas de sinterización Descomposición de HA
Proyección Térmica	50 μm - 2 mm	Recubrimientos diferentes geometrías	Elevadas temperaturas Descomposición de la HA

Si bien, la conveniencia de emplear al Ti y la HA en implantes, y en virtud de las desventajas, continúan las investigaciones para preparar compósitos de estos dos materiales, a partir de un método diferente. Usando la pulvimetalurgia se elabora un compósito basado en una matriz metálica de Ti como refuerzo, y la HA como cerámico

biodegradable. A este tipo de compósitos hechos de matriz metálica se les denomina: compósitos de matriz metálica (MMCs) [3].

1.1 Marco Teórico

1.2 Materiales compósitos

Los materiales compósitos se pueden definir como la mezcla de dos o más materiales (metálicos, cerámicos o polímeros), constituidos por una unión, no química insolubles entre sí (por lo que sus componentes pueden ser identificados físicamente), conservando sus propiedades iniciales [3]. El objetivo de fabricar el material compósito es alcanzar mejores propiedades que las que presentan los materiales componentes por sí solos, obteniendo, la combinación de propiedades más favorables y una tercera propiedad diferente, que ninguno de los dos componentes posee [4].

Existen diferentes tipos de materiales compósitos, para distinguirlos se basan en su matriz, por ejemplo:

- 1) Materiales Compósitos de Matriz Metálica (MMCs)
- 2) Materiales Compósitos de Matriz Polimérica (PMCs)
- 3) Materiales Compósitos de Matriz Cerámica (CMCs)

La matriz metálica tiene como función algunos de los siguientes ejemplos:

- Proteger al refuerzo (fibras o partículas) del impacto.
- Propiciar la unión del refuerzo, uniendo las partículas o fibras entre ellas, pero a la vez separarlas de la matriz para no generar grietas a través de la(s) fase(s) del compuesto.
- Transmitir y distribuir esfuerzos, es por esto que la matriz debe deformarse plásticamente, por lo tanto, su módulo de elasticidad no debe de ser demasiado alto.

Para los refuerzos, generalmente las propiedades que se buscan obtener son las siguientes:

- Soportar altas tensiones.
- Aumentar algunas propiedades mecánicas como la dureza y la resistencia al desgaste, al usar algún refuerzo de partículas.
- Disminuir los efectos de termofluencia.

Por tanto, los materiales de matriz metálica, objeto de este trabajo de tesis, se clasifican en tres diferentes grupos, según el tipo de refuerzo que contenga:

- 1) Reforzados con Fibras Continuas (no se disuelven en la matriz, sus resistencias se mantienen a temperaturas elevadas, módulo de elasticidad alto, reducen la oxidación y tienen baja densidad).
- 2) Reforzados con Fibras Discontinuas (Whiskers).
- 3) Reforzados con Partículas.

Algunos ejemplos de compósitos con estos tipos de refuerzos son las aleaciones de aluminio (series 2000, 6000, 7000 y 8000) reforzadas con fibra de boro, o con partículas de carburo de silicio y alúmina. También las aleaciones de titanio (aunque presenten reacciones químicas con el refuerzo a elevadas temperaturas) y las aleaciones de magnesio (con alta resistencia a la corrosión). Dado que en esta investigación se trabajó con aleaciones de Ti e HA, se mencionarán algunas características de estos materiales para fabricar compósitos [5].

TITANIO: El titanio es el elemento químico con número atómico 22 en la tabla periódica, se encuentra como un metal de transición del grupo d, es de color gris plata, su símbolo es Ti y su estructura atómica es hexagonal. En cuanto a propiedades mecánicas compite con el acero, es mucho más ligero y sus aleaciones son muy usadas en las aplicaciones biomédicas. Tiene mejores propiedades mecánicas y corrosivas, comparado con los aceros inoxidable AISI 316L, que se usan también en

estas aplicaciones, pues presenta un módulo de Young de 110GPa, frente al módulo de 200GPa del acero AISI 316L, por lo que se comprende que el Ti es elásticamente más compatible con el tejido natural, si consideramos que el módulo elástico del hueso es de 20GPa [5].

El Ti y sus aleaciones presentan excelente resistencia a la corrosión ya que la rápida reacción del Ti con el oxígeno de la atmósfera forma una película muy delgada de un óxido, el cual pasiva la superficie del material. Este óxido que se forma es estable e impermeable, protegiendo al sustrato del deterioro electroquímico (retardando su corrosión), lo que es de gran beneficio, pues puede considerarse no tóxico al organismo [7]. Por todo lo antes expuesto a este metal se le considera un biomaterial.

BIOMATERIAL: se define de “un material ideal para la interacción con el sistema biológico, para tratar, aumentar o sustituir cualquier tejido, órgano o función del cuerpo” [8]. Algunas de las características que deben de cumplir los materiales para su uso biomédico son entre otras:

- Biocompatibilidad: capacidad de integrarse al organismo con respuesta inmune.
- Biodegradabilidad: degradación del material por el fenómeno de hidrólisis.
- Resistencia y compatibilidad mecánica: que el material cumpla con resistir esfuerzos mecánicos (tensión, compresión y/o fatiga) y que cumpla con propiedades las mecánicas idóneas (módulo de Young, tenacidad, dureza, fatiga, % elongación, etc.) según sea el caso del hueso, tejido u órgano que se vaya a sustituir.
- Osteoinductividad: promover la formación y adherencia de las células del tejido óseo.
- Osteoconductividad: sirve como andamio estructural en la formación y crecimiento de nuevo hueso.
- Radiolucidez: diferenciarse radiográficamente con respecto al tejido donde se implantó [4].

Con base en estas características, en la tabla 2 se muestran algunas ventajas y desventajas del Titanio y sus aleaciones como biomaterial.

Tabla 2. Ventajas y desventajas del Ti y sus aleaciones en usos biomédicos [6].

Ventajas	Desventajas
Altas resistencias mecánicas (módulo de Young por debajo de los aceros inoxidable)	Baja resistencia a cizalladuras
Fácil obtención de maquinabilidad y forja (buena ductilidad)	Baja resistencia al desgaste
Resistencia a la corrosión (baja velocidad de corrosión)	Es bio-inerte
Osteointegración	Alto costo de producción

HIDROXIAPATITA: El siguiente elemento que constituye al compósito de este estudio y que se preparó en nuestro laboratorio es la HA, misma que funciona como biomaterial en la matriz metálica de Ti. La HA, la cual es un cerámico artificial, de la familia de las apatitas, formado por átomos de calcio, fósforo, oxígeno e hidrógeno, de fórmula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, está presente en huesos y dientes, proporcionándoles su dureza. Presenta características deseables para el uso biomédico, como la no toxicidad y estabilidad química, entre otras, aunque presenta baja resistencia mecánica pues su módulo de Young oscila entre los 0.7 y 2.7 GPa [7].

En la tabla 3 se muestran las ventajas y desventajas que tiene la HA en algunas aplicaciones biomédicas, según las características que se necesiten para que cumpla con la definición de biomaterial [6, 9]. Debe notarse que, según el método de obtención de la HA, ésta puede resultar principalmente conteniendo uno de dos tipos de estructuras cristalinas; a saber, hexagonal y monoclinica, presentando ciertas diferencias importantes en sus propiedades físico-químicas y por tanto en su comportamiento.

La estructura monoclinica de la HA es la fase más estable termodinámicamente y está presente en el tejido óseo, la desventaja que tiene es que se obtiene por tratamientos a alta temperatura. No obstante, según la literatura, se ha descubierto que la estructura hexagonal exhibe aún mejor desempeño [9]

La HA es un material bioactivo para el tejido óseo. Este hecho hace que las células la reconozcan como un material biológicamente no ajeno, conduciendo a la unión química entre ésta y el tejido ordenado, lo que algunos autores han llamado biointegración [8].

Tabla 3. Ventajas y desventajas de la HA en usos biomédicos [6, 9].

Ventajas	Desventajas
Alta dureza	Baja resistencia mecánica (en materiales porosos)
Fácil de obtener (sol-gel)	Material frágil
Biocompatibilidad, Bioactividad y Biodegradable	Material quebradizo
Osteoconductividad; Unión directa al hueso	Solo se usa de relleno óseo (no soporta grandes cargas como los huesos)

Existen diferentes tipos de compuestos de fosfatos de calcio, algunos de estos son biocompatibles y biodegradables. En la tabla 4 se muestran algunos de ellos, su fórmula química, la relación que existe entre el Ca y el P y su símbolo.

Tabla 4. Compuestos de fosfatos de calcio y su relación Ca/P. Los primeros 4 solubilizan a temperatura ambiente en solución acuosa y los últimos 4 se obtienen por descomposición o síntesis térmica [10].

Compuesto	Fórmula	Ca/P – Símbolo
Fosfato de Calcio monohidratado	$Ca(H_2PO_4)_2 * H_2O$	0.5 – MCPM
Fosfato de calcio anhidro	$CaHPO_4$	1.0 – DCPD
Fosfato de calcio dihidratado	$CaHPO_4 * 2H_2O$	1.0 – DCPD
Fosfato octocálcico	$Ca_8H_2(PO_4)_5 * 5H_2O$	1.33 – OCP
Fosfato tricálcico	$\alpha Ca_3(PO_4)_2$	1.5 – TCP
Fosfato tricálcico	$\beta Ca_3(PO_4)_2$	1.5 – TCP
Hidroxiapatita	$Ca_{10}(PO_4)_6 * (H_2O)_2$	1.5 – HA
Fosfato tetracálcico	$Ca_4(PO_4)_2O$	2.0 – tetCP

En el presente estudio se busca obtener un material compuesto que exhiba las propiedades intrínsecas del Ti y la HA, como son la alta resistencia mecánica y anticorrosiva del Ti, y tanto la bioactividad como la dureza de la HA. La combinación adecuada de estos materiales conllevará a desarrollar las propiedades extrínsecas del compuesto Ti-HA para la preparación de piezas potenciales sustituto de tejido óseo. El problema técnico en la síntesis del compuesto es lograr la combinación óptima de estos dos materiales dado que son de diferente naturaleza, uno metálico y otro cerámico, siendo imposible unirlos por la técnica convencional de fusión. En este sentido, la metalurgia de polvos (PM) permite combinar materiales de diferente naturaleza, además de seleccionar las características de sus componentes (matriz y refuerzo), así como el tamaño, la forma y la composición química de las partículas de polvo que se desee unir por el método de sinterizado. Esta técnica permite obtener biocompuestos anisotrópicos nanoestructurados [5,3].

1.3 Sinterización

El sinterizado implica el tratamiento termo-mecánico de un polvo o pre-compactado a temperatura menor a la de fusión del principal constituyente, con el propósito de aumentar su resistencia mecánica a través de la unión entre de las partículas y aumento de su densidad [11].

Este proceso de transporte de masa térmicamente activado conduce al reforzamiento entre las partículas y/o el cambio de la porosidad y su geometría, acompañada de una reducción de la energía libre, el cual puede dar lugar a la formación de una fase líquida [11].

Según la teoría de la sinterización existen 3 etapas: la inicial, que es el contacto entre partículas, la intermedia, donde comienza la densificación, los poros se mantienen abiertos, fluye gas, (in-out) y la final, donde los poros se cierran y no fluye el gas in-out, alcanzado densidades de 85-90%. La figura 1 es una representación de las etapas del sinterizado [11].

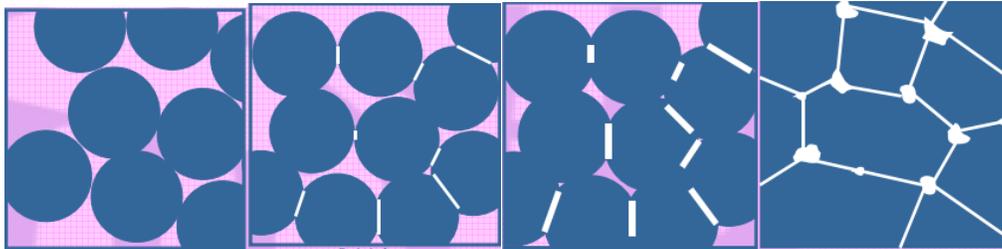


Figura 1. Etapas típicas del proceso de sinterizado de polvos, la densidad aumenta de izquierda a derecha.

Entre los factores que afectan en el proceso de sinterizado se incluyen:

- Temperatura
- Tiempo
- Atmósfera
- Composición química del material
- Método de aleación
- Velocidades de calentamiento y enfriamiento.

Para la sinterización, la difusión de los átomos se activa enormemente entre 1120 – 1300 °C para el Ti por ejemplo, produciendo los siguientes efectos:

- Acelera el movimiento de átomos entre partículas (mayor crecimiento de cuellos).
- Mejora la reducción de superficie durante la sinterización (activada).
- Aumenta la densidad de sinterización.
- Mejora la homogeneización.
- Mejora el tipo de porosidad (redondeada y cerrada).

Existen otros factores que pueden afectar el proceso de sinterización como:

- Activación o inhibición (etapas iniciales)
- Homogenización y formación de la solución sólida (durante la sinterización)
- Transformaciones de fase y precipitación de carburos (por enfriamiento)
- Cambios dimensionales

Lo anterior da idea de los parámetros que hay que controlar durante el proceso de sinterizado, pero la principal limitante de las técnicas tradicionales de procesamiento de polvos por PM (sinterizado) es el crecimiento de grano excesivo. Para evitar esto se deben aplicar técnicas de procesado que permitan tratamientos a temperaturas menores y tiempos cortos de sinterizado. Existen diferentes métodos para la sinterización de estos compósitos. En este estudio se usará la técnica SPS (Spark Plasma Sintering) [12-13].

1. 4 Sinterizado por Arco Eléctrico SPS (Spark Plasma Sintering)

Es un proceso de consolidación o densificado de polvos metálicos, cerámicos o la mezcla de ambos que hace posible la sinterización y unión de partículas libres bajo una atmósfera controlada. Esta técnica permite desarrollar temperaturas mayores a 1200°C en periodos cortos de tiempo (menores a 20 min), usando carga axial y corriente eléctrica DC, suministrada de forma pulsada la cual es aplicada directamente a una matriz de dados de grafito que contiene la mezcla de polvos. Dichos polvos resultan activados por el efecto Joule (fenómeno que ocurre, cuando se le hace pasar a un material conductor una corriente eléctrica, donde parte de la energía cinética de los electrones, se convierte en calor, debido al choque al choque de los electrones con los átomos del material [14].

Para explicar dicho proceso, en la figura 2 se muestra una cámara de vacío, en la que se incluye un set de dados de grafito, el cual contiene al polvo a ser sinterizado. Este polvo se coloca dentro de un dado con la geometría deseada. Para sinterizarlo se ejerce una carga axial directamente sobre el polvo, lo cual se hace con ayuda de unos punzones de grafito y un pulso de corriente directa. Este arreglo permite activar las partículas de polvo, lo cual eventualmente favorece la difusión del material.

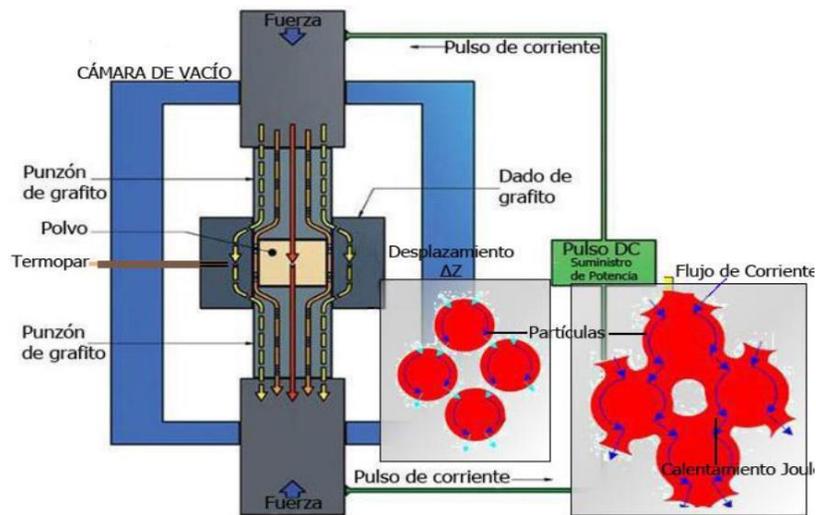


Figura 2. Esquema representativo de la técnica SPS [15].

Ciertos investigadores han reportado la fabricación de probetas cilíndricas con diámetros de 10 mm y espesores de 3 a 5 mm empleando esta técnica, produciendo pastillas de la mezcla de polvos de Ti-HA (ver [5]). En este trabajo se busca modificar y superar las limitantes del proceso SPS mediante la combinación de esta técnica y la denominada SPE, donde a continuación se explica brevemente en qué consiste la extrusión mediante la técnica SPE [16].

1.5 Extrusión

La extrusión es un proceso de conformado mecánico (en frío o caliente) utilizado para crear materiales con secciones transversales continuas y definidas. El material se empuja o se extrae según sea el caso (extrusión directa o indirecta) a través de un dado con una sección transversal definida o deseada.

Algunas de las ventajas principales de este proceso por encima de procesos manufacturados son la habilidad para crear secciones transversales muy complejas o con variedades de forma, usando materiales duros y quebradizos, debido a que el material se encuentra con fuerzas de compresión y de cizallamiento. La estructura del grano y las propiedades de resistencia se mejoran, ya sea en frío o en caliente y en la mayoría de operaciones de extrusión se genera poco o ningún material de desperdicio. Existen dos procesos de extrusión, la directa o indirecta [17].

1.6 Extrusión directa o hacia delante

En la figura 3 se presenta este proceso de extrusión, donde un tocho de metal se carga en un recipiente mientras que un pistón lo comprime forzándolo a fluir a través de una o más aperturas que hay en un dado situado al extremo opuesto del recipiente. Un inconveniente es la fricción generada entre el tocho y la pared interna del dado, la cual ocasiona un incremento sustancial de la fuerza requerida en el pistón [19].

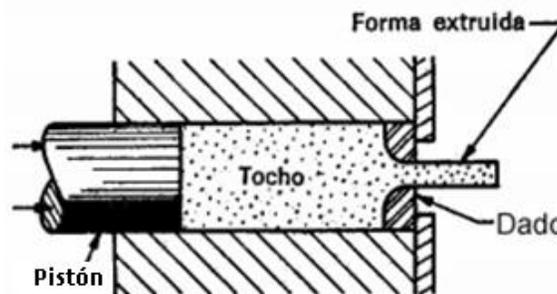


Figura 3. Esquema de extrusión directa

1.6.1 Extrusión indirecta o hacia atrás

En la figura 4, el dado está montado sobre el pistón, en lugar de estar en el extremo opuesto del recipiente. El pistón penetra en el material, forzándolo a fluir a través del claro y en dirección opuesta al movimiento del pistón. Como el tocho no se mueve con respecto al recipiente, no hay fricción en las paredes. Por consiguiente, la fuerza del pistón es menor que en la extrusión directa. Limitaciones: menor rigidez del pistón hueco y la dificultad de sostener el producto extruido tal como sale del dado [19].

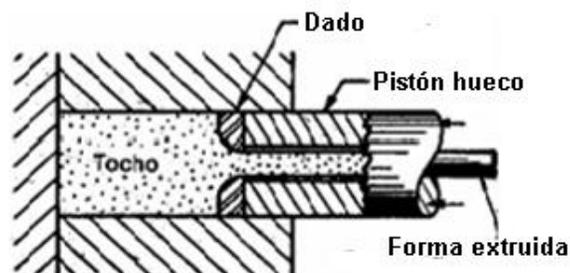


Figura 4. Esquema de extrusión indirecta.

1.6.2 Extruido por Arco Eléctrico SPE (Spark Plasma Extrusion)

Es una vertiente de la técnica SPS, en la que se hace una modificación de los punzones y dados de grafito que contienen al polvo (o mezcla de polvos). Esta modificación consiste en cambiar la forma interna del dado, que era de un cilindro hueco a como se muestran en las probetas de diferentes dimensiones en la figura 5, se usa un ángulo de reducción de área de 45° y una relación de extrusión 2:1 (esto es que el diámetro externo sea dos veces más grande que el interno), siendo estas variables las óptimas para una mejor fluidez del polvo [18].

Las variables que definen a la relación de extrusión y la ecuación que gobierna están dados por:

$$Re = \frac{D_i}{D_f}$$

Dónde:

D_i = Diámetro de entrada

D_f = Diámetro de salida.

Re = Relación de extrusión

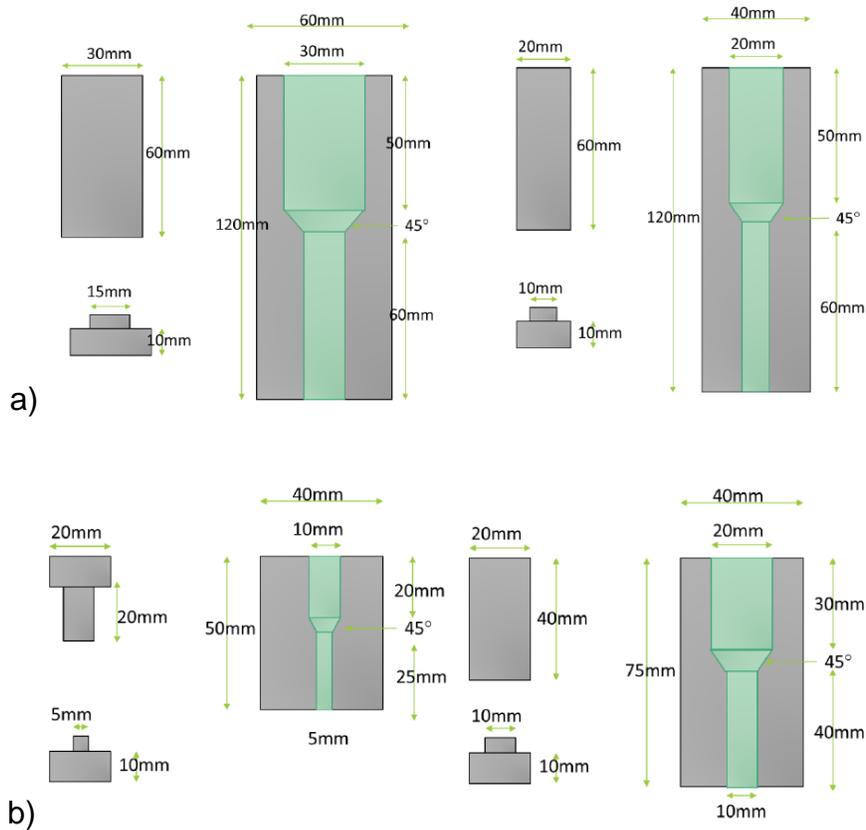


Figura 5. Diseño y dimensiones del set de dados de grafito, usados para producir las barras de: a) AI-NTC y b) HA [12, 18].

Con la combinación de los procesos SPS y SPE, es posible energizar el polvo precursor del compuesto mediante la aplicación de presión axial, y variación de la potencia eléctrica (corriente DC), permitiendo llegar a una temperatura óptima para lograr la extrusión. De esta forma, se pretenden obtener piezas volumétricas más largas y con versatilidad geométrica, con respecto a aquellas típicamente obtenidas por SPS. Además, se logran generar microestructuras especiales, debido al efecto de la

deformación inducida por la extrusión e introducción de defectos microestructurales en el material, durante la extrusión y aplicación de la corriente eléctrica.

Con la combinación de las técnicas SPS/SPE y el diseño óptimo en las dimensiones de los dados de grafito se han podido producir materiales cerámicos de HA por extrusión, tal como se muestra en la figura 6. Los autores infirieron que los materiales estudiados no presentan buena fluidez, además que resulta limitada la longitud de las barras. En trabajos posteriores, los mismos autores han logrado extruir materiales compósitos de aluminio conteniendo nanotubos de carbono, como se muestran en la figura 7; con longitudes superiores a las obtenidas de HA, haciendo posible la extrusión de barras largas para su posterior maquinado y ensayos de tensión.

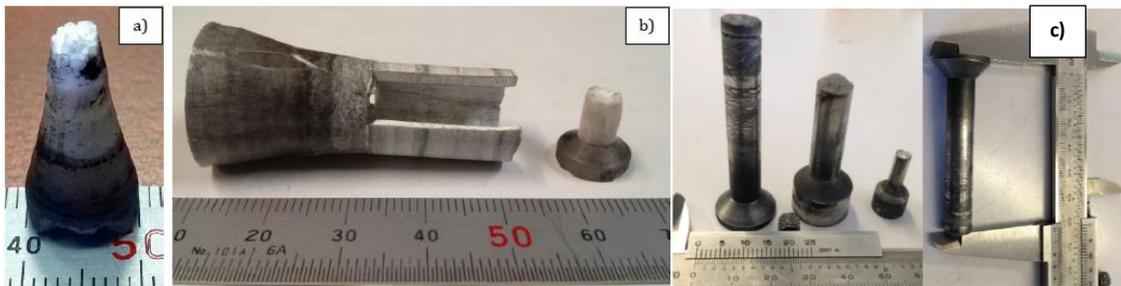


Figura 6. Muestras de HA extruidas por SPS/SPE, a) en forma cónica, b) tubular y cilíndrica, y c) Muestras de Al-NTC con diferentes diámetros y longitudes [12,18].

Para la caracterización del material, en el presente estudio se usaron varias técnicas como la difracción de rayos X, microscopía óptica y electrónica de barrido, ensayos de dureza y micro dureza Vickers, además de la determinación la densidad de Arquímedes. A continuación, se presentará cada técnica brevemente, incluyendo su principio de operación.

1.7 Caracterización de las mezclas y del compuesto resultante

1.7.1 Análisis Térmico

La definición generalmente aceptada de análisis térmico (AT) abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o un material) en función de la temperatura, mientras se le somete a un programa de temperatura controlado. La representación gráfica de la propiedad medida en función de la temperatura (o tiempo) se denomina termograma. Durante el calentamiento o enfriamiento de los materiales cambia su estructura, estado o composición química. Estas transformaciones y reacciones están íntimamente relacionadas con el intercambio de calor entre la muestra y la atmósfera que la rodea. Los métodos térmicos proporcionan información sobre estos intercambios de calor y, por consiguiente, sobre un gran número de procesos físicos y fisicoquímicos que pueden tener lugar en la muestra: absorción, adsorción, desorción, quimisorción, hidratación, deshidratación, fusión, vaporización, sublimación, reacciones en estado sólido, transiciones entre estados polimórficos o pseudo-polimórficos, reacciones gas-sólido, descomposición, degradación, etcétera. En el AT, el cambio de peso que sufre una muestra en función de la temperatura constituye la base de la termogravimetría (TG).

1.7.2 Termogravimetría (TG)

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, cuando es sometida a un incremento continuo y lineal de temperatura (experimento dinámico) - Es sometida a una temperatura dada, durante un cierto intervalo de tiempo (experimento isotérmico) La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura genera el termograma o curva de descomposición térmica. En dicha curva se distinguen tramos horizontales o mesetas, en las que el peso permanece constante, y tramos donde una pendiente descendente indica la velocidad de pérdida de peso.

En la figura 7 se muestra un esquema de una termobalanza indicando la distribución de los sensores, controles, etc [20].

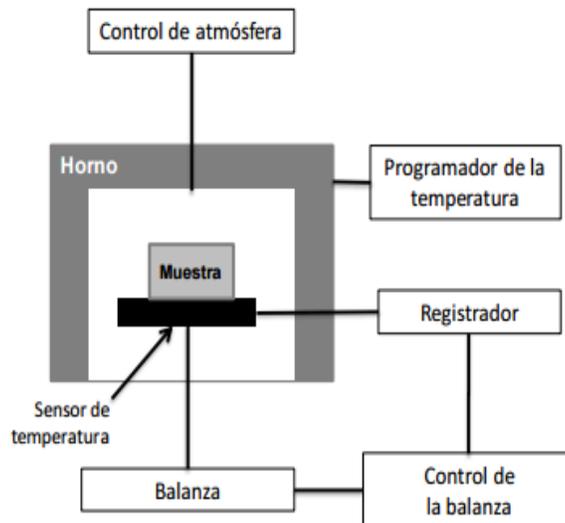


Figura 7. Esquema de una termobalanza. El registrador, conectado a la termocupla que censa la temperatura del horno y a la balanza, registra la temperatura y el peso de la muestra, simultáneamente.

1.7.3 Difracción de Rayos X

La técnica experimental de la difracción de rayos X se hace a partir de polvos, sólidos, partículas o fibras y la cantidad de material puede variar desde unos miligramos hasta un gramo [21].

Los rayos X son radiaciones de alta frecuencia del espectro electromagnético. Tiene un gran poder de penetración; por ejemplo una hoja de aluminio de 10 micrómetros de espesor no permite el paso de la luz visible, sin embargo es totalmente transparente a los rayos X. Su longitud de onda representada por la letra griega “ λ ” (lambda) está comprendida de los 0.1 \AA a los $< \lambda < 100 \text{ \AA}$ [22].

La Difracción de Rayos X es una técnica de caracterización no destructiva de materiales cristalinos cuyo principio es el fenómeno físico homónimo, que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con un material cristalino. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio, el fenómeno de difracción de rayos X puede describirse con la Ley de Bragg [23].

La ley de Bragg: Los rayos-X son un tipo de radiación electromagnética que tiene una alta energía y longitudes de onda muy cortas, las longitudes de onda son del orden de espacios atómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide sobre un material sólido, una porción de este rayo se dispersará en todas las direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ión que está dentro del camino del haz.

W. L. Bragg visualizó la difracción de rayos-X en término de reflexiones provenientes de los planos de un cristal, dando como resultado la simple relación (conocida como la Ley de Bragg):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta, \text{ donde;}$$

d corresponde a la distancia interplanar, θ el ángulo de incidencia de los rayos X, n es un número entero y λ la longitud de onda del haz incidente.

La difracción de rayos X se produce sólo cuando la longitud de onda del haz incidente es del mismo orden de magnitud que la distancia interplanar [24].

Para que una familia de planos cristalográficos difracte, la diferencia del camino recorrido por ondas dispersadas sea un múltiplo entero de la longitud de onda [25].

$$(SQ + QT) = n\lambda = (d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta) = 2d_{hkl} \sin\theta$$

El fundamento de las técnicas de difracción se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X, esta estructura cristalina está

presente en muchos sólidos tanto naturales como sintéticos y consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman este sólido en las tres direcciones del espacio, estas sustancias cristalinas difractan los rayos X produciendo un patrón de difracción único de cada especie, como una huella digital de cada compuesto por lo que es indispensable este método de caracterización en materiales cristalinos [6].

1.7.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microanálisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X EDS

Esta técnica de caracterización se usa para el análisis morfológico y microestructural de los polvos y de las piezas sinterizadas por extrusión. Se pretende observar y determinar las siguientes condiciones:

- Microestructura de las piezas sinterizadas
- Distribución de las fases en el compuesto
- Tipo de interfaz entre el Ti y la HA

El principio del sistema SEM consiste en que si se hace incidir sobre la muestra un haz de electrones finamente enfocado, emite una señal que puede registrarse en una pantalla mediante un tubo de rayos catódicos [26].

En el microscopio electrónico de barrido, gracias a un campo magnético permite enfocar los rayos catódicos (electrones) y obtener una imagen tridimensional, por el examen de la superficie de las estructuras, permitiendo la observación y la caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos, proporciona aumentos de 200.000 diámetros.

El principio consiste en hacer pasar un haz de electrones (primarios) que es producido por el calentamiento de un filamento metálico, para que este incida sobre algún punto de la muestra por medio de un sistema de lentes electromagnéticas condensado. Al chocar este haz de electrones con la muestra, ésta emite electrones secundarios,

debido a la colisión con el haz incidente, para generar imágenes tridimensionales de alta resolución SEI (Secondary Electron Image).

Algunos electrones primarios son reflejados o retrodispersados, tras interactuar con los átomos de la muestra. La intensidad de emisión de estos electrones está relacionada con el número atómico medio de los átomos de la muestra (Z promedio) así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados, permitiendo la obtención de imágenes planas de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron image) [27].

Algunos de los fenómenos que ocurren al incidir un electrón (primario) con cierta velocidad sobre la superficie de un material y este intente con alguno de los electrones locales (electrón secundario) de los orbitales internos, acabe expulsándolo del átomo. El electrón primario continúa su camino, pero algo desviado y debilitado por el esfuerzo. El estudio de estos electrones debilitados es la base de otra técnica de análisis cuyas siglas son EELS (Electron Energy Loss Spectrometry). Algunos picosegundos después de que el electrón secundario ha dejado una vacante en el átomo (lo ha ionizado), otro de los electrones locales de algún orbital más externo se lanza a ocupar el lugar del expulsado, más cerquita del núcleo. Ahora bien, esta reestructuración de plantilla deja al átomo con un excedente de energía, que puede solucionar de dos formas distintas:

a) Para volver al equilibrio, el átomo expulsa un electrón de la capa externa, que es conocido como electrón Auger. Estos son utilizados en otra técnica de microanálisis cuyas siglas son AES (Auger Electron Spectrometry).

b) Para volver al equilibrio, el átomo emite un fotón de rayos X. Ésta, finalmente, es la base de la espectrometría por dispersión de energías de rayos X que por supuesto también tiene sus siglas: XEDS (X-Ray Energy Dispersive Spectrometry). No obstante, puede encontrarse en diversos textos como EDS, EDXRS, EDX o XDS.

La radiación producida por este salto de electrones entre orbitales tiene una propiedad fundamental para el tema que nos ocupa, y es que la energía de los fotones emitidos está directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor. ¿Por qué?

Pues porque la diferencia de energía entre orbitales aumenta según lo hace el peso atómico, debido principalmente al aumento del nº de protones en el núcleo. De este modo podemos asociar cada valor de energía emitida con un elemento de la tabla periódica, así que midiendo con un detector apropiado los fotones expulsados por la muestra podemos averiguar: a) por la energía de cada fotón, cual es el elemento que lo está produciendo (análisis cualitativo). b) por el nº de fotones emitido de cada energía, la cantidad relativa de cada elemento (análisis cuantitativo) [27].

1.7.5 Análisis Metalográfico

El principal objetivo de la preparación metalográfica es revelar la estructura y constituyentes de los metales y sus aleaciones, por medio del uso del microscopio óptico o electrónico. Las microestructuras tienen una fuerte influencia en las propiedades mecánicas de los materiales (metales y aleaciones). La examinación metalográfica puede ser dividida en tres clasificaciones:

1. Estudios generales o rutina de trabajo.
2. Estudio de fallas.
3. Investigación.

El procedimiento para un ensayo metálico se puede dividir en 5 etapas:

1.7.6 Corte de la muestra

La norma establece que el corte de la muestra debe realizarse con mucha precaución para minimizar la alteración de la estructura del material, el corte puede ser longitudinal o transversal. Los discos de corte deben estar refrigerados, incluso si se usa segueta en el corte de manera manual. Esto se puede usar con materiales de corte con dureza por debajo de 350 HV produciendo superficies rugosas, que tienen que ser removidas en las etapas posteriores. Para los discos abrasivos, que producen mejor superficie de corte, se pueden usar materiales con una dureza

superior a los 350 HV. Para materiales muy duros se recomienda utilizar discos de corte con punta de diamante.

1.7.7 Montaje de muestra

El montaje de las piezas puede llegar a ser muy ventajosa ya que permite la manipulación durante el desbaste y el pulido. Existen dos tipos de montaje, la de bakelita con ayuda de una prensa que aplica calor y presión, y las que usan un líquido endurecedor (resinas). La sección 9.3 del código establece los montajes mecánicos y la 9.4 el montaje plástico.

1.7.8 Desbastes y Pulido

La mayoría de los metales y aleaciones se pueden preparar de forma similar si el material es muy duro se puede aplicar un poco de más presión. El desbaste consiste en pasar por una serie de lijas de mayor tamaño de grano a uno menor, el desbaste tiene que hacerse en una dirección al plano del material y al cambio de lija se gira 90°. El pulido consiste en llevar la muestra a espejo por medio de un paño, esto se hace manual o automáticamente y se emplea como abrasivo alúmina de 1 micrón para pulido grueso o 0.5 micrones para el pulido fino. [28]

1.7.9 Ataque Químico.

Para revelar la microestructura de un metal o aleación se hace un ataque químico, el cual se realiza sumergiendo la muestra metálica pulida en una solución ácida o básica débil que ataca a la superficie a una velocidad que varía con la orientación cristalina de la misma. Como los cristales de un metal tienen distintas orientaciones, los cristales adyacentes se disuelven por la solución de ataque a diferentes profundidades, produciendo el efecto de altiplano. Después del ataque las interacciones de los límites de grano atacados en la superficie quedan marcados por

una red de escarpaduras poco profundas. Estas superficies casi verticales no reflejan la luz en las lentes objetivos de un microscopio en la misma forma que las superficies horizontales y formas de los cristales que quedan entre ellos, y como resultado, se observará la posición de los límites de los cristales. Para la determinación del reactivo se tiene en consideración al material y el objetivo buscado por el ataque [29].

1.8 Densidad aparente por método de Arquímedes

La densidad relativa o aparente expresa la relación entre la densidad de una sustancia y la densidad del agua, resultando una magnitud adimensional. La densidad total de las piezas, así como el porcentaje de porosidad en las muestras porosas se obtuvieron a través de las siguientes ecuaciones [18]:

$$\rho_{Total} = \frac{M_s}{M_s - M_a} \rho_{liquido} \quad \dots 1$$

$$\rho_{relativa} (\%) = \frac{\rho_{Total}}{\rho_{teorica}} * 100 \quad \dots 2$$

Donde:

ρ_{Total} = Densidad total de las muestras por metodo de Arquimides ($g * cm^{-1}$)

M_s = Masa inicial de la muestra en seco (g)

M_a = Masa de la muestra sumergida en agua (g)

$\rho_{liquido}$ = Desndad de agua destilada a la tempertura de medicion ($g * cm^{-3}$)

$\rho_{teorica}$ = densidad teorica del material ($g * cm^{-3}$)

1.8.1 Ensayo de Micro dureza Vickers

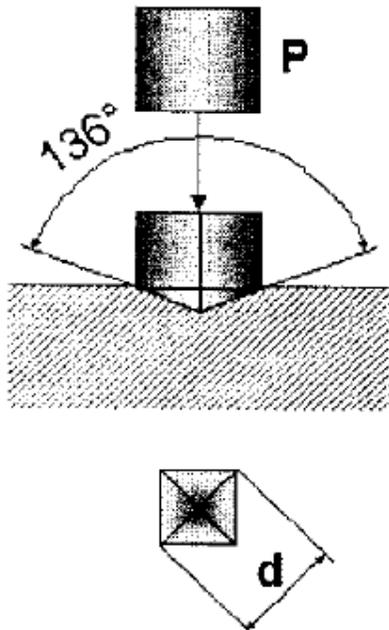
Este ensayo es muy utilizado ya que permite medir la dureza de todos los materiales metálicos, independientemente de cómo se encuentren o su espesor.

El procedimiento emplea un penetrador en forma de pirámide de base cuadrada. Tal penetrador es aplicado perpendicularmente a la superficie de la que desea medir, bajo la acción de una carga P . Esta carga es mantenida durante cierto tiempo, después es retirada y medida la diagonal d de la impresión que queda sobre la superficie de la muestra. Con este valor y utilizando las tablas correctas, se puede obtener la dureza del material, que es característica por HV y definida como la relación de la carga aplicada (expresada en Kgf) y el área lateral de la superficie de impresión.

Para tener una idea más clara del fundamento de esta técnica se muestra una breve explicación en la tabla 5 [30].

Este tipo de ensayo permite medir la resistencia a la penetración de un material con ayuda de un objeto duro (indentador de punta de diamante). Esto con el fin de obtener y analizar más propiedades mecánicas de este compuesto en base a la su composición.

Tabla 5. Parámetros para el ensayo de dureza Vickers.

<p>HV= P/S</p> <p>Expresando P en kilogramos fuerza: La superficie lateral S de la huella donde puede expresarse en función de la diagonal d del cuadro de la base de la huella piramidal cuando se ha suprimido la carga.</p> $S = \frac{d^2}{2} \text{sen}68^\circ$ <p>Con lo que:</p> $HV = 2P \frac{\text{sen}68^\circ}{d^2} = 1.8544 \frac{P}{d^2}$ <p>El campo de aplicación es de muestras medianas de materiales templados o endurecidos. La máquina de ensayo Vickers dispone de:</p> <p>Cabezal para ejercer cargas controladas desde 5 hasta 120 kilogramos.</p> <p>El penetrador Vickers es de 136° de vértice.</p>	 <p>El diagrama superior ilustra el proceso de indentación: un penetrador cónico con un ángulo de vértice de 136° aplica una carga P sobre una muestra, creando una huella piramidal. El diagrama inferior muestra un detalle de la huella, un cuadrado con una diagonal etiquetada como 'd'.</p>
---	--

1.9 Planteamiento del problema

Además de lograr la extrusión de la mezcla de polvos compósitos Ti-HA, en ésta investigación se contempla encontrar la concentración máxima de HA que permita la extrusión del Ti. Algunas limitaciones que surgen de esta investigación son las siguientes:

1. Alcanzar las dimensiones de las piezas deseadas, como consecuencia de ello, también es difícil maquinar las probetas resultantes para posibles ensayos de tensión.
2. El hecho de usar mayores porcentajes en peso de HA en el sinterizado, dificulta la fluidez de la mezcla Ti-HA, evitando que se produzcan probetas extruidas.
3. Los inconvenientes (mostrados en la tabla 1) que presentan las técnicas de deposición de HA.

Para resolver dichas limitantes se propone:

1. La alternativa para generar este tipo de compósitos con dimensiones mayores a las logradas típicamente con SPS e intercalando mayores porcentajes de HA, es mediante la combinación de las técnicas SPS/SPE.
2. Encontrar el mayor porcentaje en peso y el óptimo de HA que se puede usar en el sinterizado para fabricar piezas extruidas.
3. Obtener barras homogéneas del compósito Ti-HA con la combinación de sus propiedades, en tiempos cortos de proceso y mejorar los inconvenientes de las técnicas de deposición (mostrados en la tabla 1).

1. 10 Objetivo General

Producir barras del compósito Ti-HA mediante la combinación de las técnicas de sinterizado y extrusión por arco eléctrico SPS y SPE partiendo de mezclas de polvos de Ti con HA y establecer el porcentaje máximo de HA que podría aceptar el compósito, tal que permita su extrusión.

1. 11 Metas

- Comprobar si las medidas más adecuadas que debe tener el dado para extrusión desarrollado por investigadores del CIITEC de la mezcla de polvos de Al-NTC, es el óptimo/adecuado también para el sistema Ti-HA.
- Determinar las condiciones óptimas para la obtención de barras cilíndricas extruidas, utilizando la combinación de técnicas SPS/SPE.
- Caracterizar el material extruido por los diferentes métodos propuestos y con base en ello, encontrar una relación entre el proceso y cómo influyen los parámetros implicados en su estructura y propiedades.

Capítulo 2.

2. 1 Metodología Experimental

La metodología experimental comprende desde la caracterización inicial de polvos precursores, preparación de polvos, diseño y elaboración de dados que permitan la extrusión y la sinterización simultánea del compuesto Ti-HA asistido por arco eléctrico (SPE/SPS), ensayos de dureza y análisis microestructural, como también de caracterización por medio de DRX y MEB.

2. 2 Materia Prima

El polvo de Ti se adquirió de la empresa Alfa Aesar A. Johnson Matthey Company, con un tamaño de partícula de 200 micras, con composición química del 99.5% en metal base, dependiendo el grado de pureza y el porcentaje de elementos aleantes del titanio se obtendrán diferentes propiedades mecánicas, en este caso es Ti de grado 1, como se muestra en la tabla 5.

Las normas internacionales determinan cuatro grados de Ti para su aplicación médica. Los distintos grados se clasifican en función de la cantidad de elementos intersticiales minoritarios que contiene la aleación de Ti en cuestión (tabla 6). De esta manera, a medida que aumenta el grado (desde el I hasta el IV) aumenta la cantidad de elementos intersticiales y, con ello, como propiedades más significativas, aumenta la resistencia mecánica y disminuyen la ductilidad y la resistencia a la corrosión [31].

Tabla 6. Composición química de los diferentes grados de Ti con sus respectivas propiedades mecánicas [32] (c.p=comercialmente puro).

ASTM-Ti (c.p)	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	Fe (%)	Otros (%)	T_r	T_e	E (%)
Grado 1	0.10	0.15	0.18	0.03	0.20	---	240	170-310	24
Grado 2	0.10	0.15	0.25	0.03	0.30	---	343	275-410	20
Grado 3	0.10	0.15	0.35	0.05	0.30	---	440	377-520	18
Grado 4	0.10	0.15	0.40	0.05	0.30	---	550	480	20
Grado 7	0.10	0.15	0.25	0.03	0.30	0.12-0.25 Pd	343	275-410	20
Grado 12	0.10	0.15	0.25	0.03	0.30	0.2-0.4 Mo	480	380	12

El polvo de hidroxiapatita HA se sintetizó por medio del método de sol gel [6], usando como precursor de fósforo el pentóxido de fósforo y como precursor de calcio el nitrato de calcio tetrahidratado, los cuales reaccionan en una solución de alcohol etílico al 98%. Se tritura en un mortero y pistilo de zirconio y posterior a ello se tamiza hasta un tamaño igual a las 200 micras para tener el mismo tamaño de partícula que el titanio comercial. Esto se explica con más detalle con el siguiente diagrama de flujo (ver figura 8).

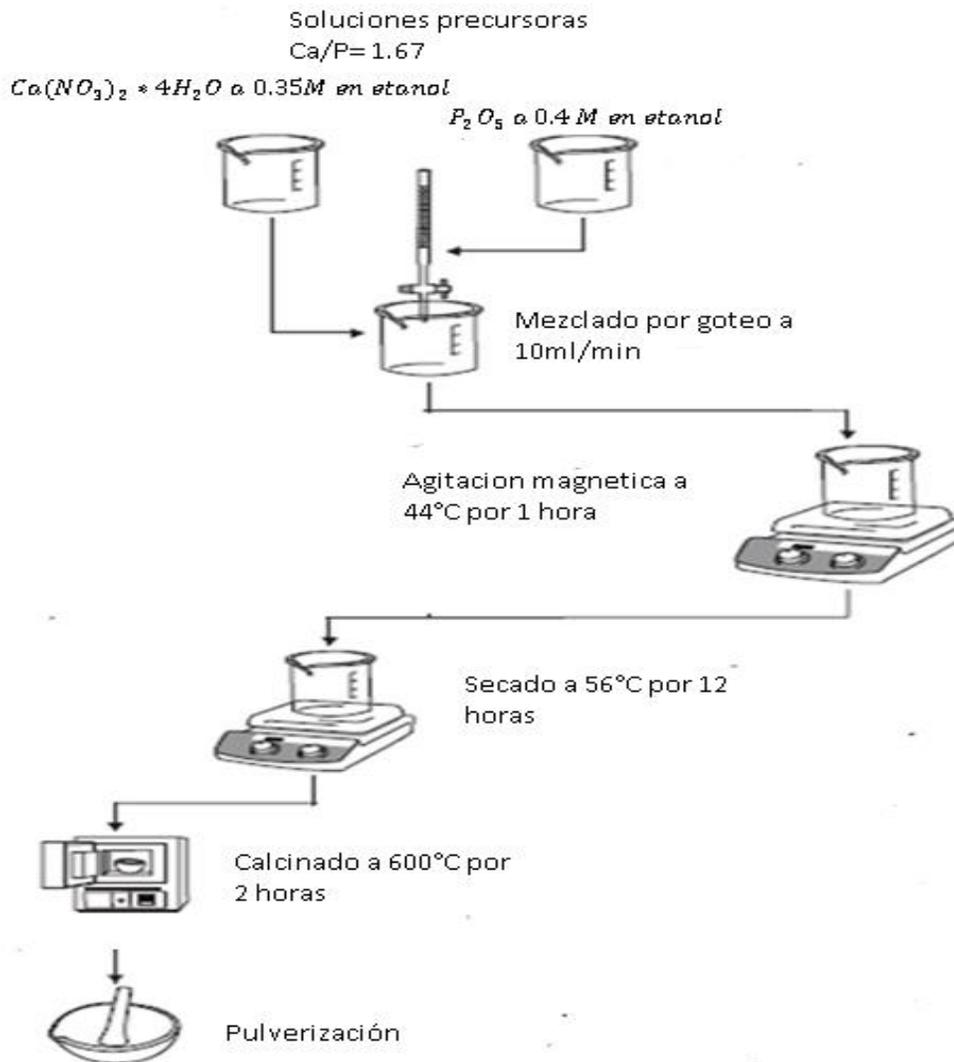


Figura 8. Ruta para la síntesis de HA por el método sol-gel [6].

2.3 Caracterización de los polvos de Ti e HA TG (solo HA), SEM y el DRX

En este ensayo calorimétrico TG se analizó el polvo de HA con una rampa de calentamiento de 20°C/min a 1500°C con el fin de saber si es factible su extrusión a altas temperaturas. Estos polvos se caracterizaron usando el microscopio electrónico de barrido y el difractómetro, antes de ser mezclados.

Las micrografías de SEM fueron obtenidas con un microscopio electrónico de emisión de campo marca JEOL, con detector de electrones retrodispersados BEI y secundarios SEI, con una diferencia de potencial de hasta de 5-15 kV. Para analizar cada polvo de Ti e HA se tomó una pequeña fracción de cada uno y se colocó en el portaobjeto del microscopio sobre una cinta conductora de grafito, cada polvo se caracterizó por separado a diferentes aumentos.

Para los difractogramas de cada polvo se usó una lámpara de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.554 \text{ \AA}$), se midió en el intervalo angular de 20° a 80° en 2θ , porque en este intervalo se encuentran los picos característicos de la HA y del Ti. Cada muestra se rota a una velocidad angular de 15 rpm, este procedimiento se utilizó también para caracterizar la mezcla de polvos de Ti-HA antes y después del sinterizado.

El mezclado de los polvos se realizó usando un molino de bolas modelo Retsch PM 100 GlenMills Inc., de acuerdo a las proporciones que se presentan en la tabla 7. La mezcla se realizó al aire por un tiempo de 60 min.

Tabla 7. Porcentajes en peso de las mezclas del compuesto a estudiar.

Muestra	% en peso HA	% en peso Ti
Ti	0	100
90-Ti-HA	10	90
80-Ti-HA	20	80
70-Ti-HA	30	70
60-Ti-HA	40	60

2. 4 Mezclado de polvos.

Se pesaron las cantidades necesarias de Ti e HA según los datos de la Tabla 6. Cada mezcla consistió de 25g del total de los dos polvos: Ti e HA, una vez pesado cada polvo con ayuda de una balanza analítica, se metió al molino usando 100 mL de bolas de zirconia de aproximadamente 3 mm de diámetro. La mezcla se hizo durante 1 y 24 horas para su homogenización a 150 rpm, porque se quiere comprobar que no haya cambios estructurales por la alta energización y tiempo de la molienda en cada sesión. Terminado el tiempo de mezclado se llevó el polvo hacia cribas de diferentes tamaños, esto para tener un tamaño homogéneo entre las partículas, con un tamaño de 200 micras.

En la figura 9 se muestran los pasos a seguir para realizar el mezclado de los polvos de Ti e HA.



Figura 9. Preparación de las mezclas de polvo, desde la molienda hasta el tamizado. Molino Retsch PM 100 GlenMills Inc.

2. 5 Set de dados para SPS/SPE.

Para este proyecto se usaron barras de grafito como material para el diseño y fabricación de los dados de extrusión SPE, se maquinaron en un torno para obtener la geometría y dimensiones deseadas. Se escogió este material debido a las propiedades físicas y químicas que presenta, como; las altas conductividades eléctrica y térmica, elevado punto de fusión, además de sus propiedades mecánicas, puesto que su resistencia mecánica es apta para mantener la estabilidad dimensional y estructural del sistema a altas temperaturas, ya que no presenta cambios de fase ni deformaciones apreciables. Por último y no menos importante, el grafito produce auto lubricación: para que los polvos cuando se están sinterizando garanticen una buena calidad de extrusión

(ver figura 10). Como punto de partida se tomó el diseño de los dados de la figura 5, pero se rediseñaron las dimensiones conservando solo la relación y ángulo de extrusión [15].

Este dado permite mejorar las condiciones durante la prueba en el SPS/SPE, se puede usar una carga de hasta 9kN, una mayor cantidad de corriente eléctrica (I) de hasta 1600 amperes, y una diferencia de potencial eléctrica mayor (V) de hasta a 5 volts. Con este dado se alcanzaron las condiciones óptimas para energizar completamente la mezcla de polvos y estas pudieran fluir mejor, por lo que se infiere al aumento de la difusividad y la aceleración del movimiento de átomos entre las partículas.

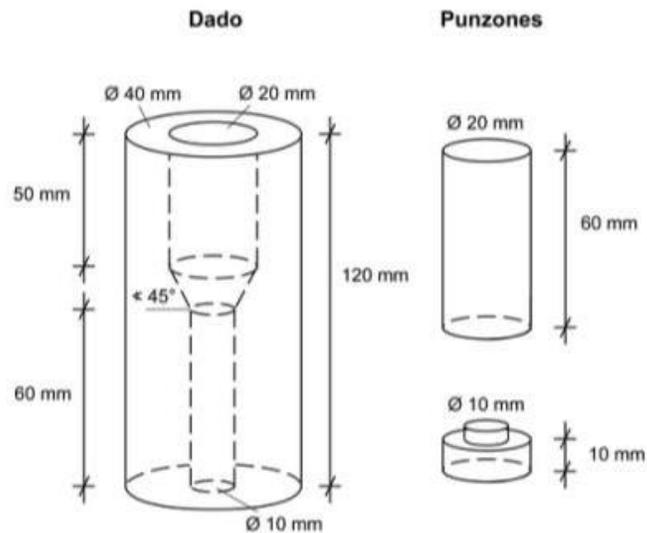


Figura 10. Diseño del set de dado de grafito que permitió la extrusión de los polvos de Ti-HA, por combinación de técnicas SPS/SPE.

2. 6 Estandarización en la preparación de compósitos y el equipo SPS/SPE

Para el desarrollo de este trabajo, se utilizó un equipo de Sinterizado de Arco Eléctrico (SPS) marca Dr.Sinter modelo 1050 de carga uniaxial, equipado con una cámara de vacío, enfriada con agua y un generador de pulso eléctrico DC, con una relación de energización de pulsos ON 12 milisegundos ON /2 milisegundos OFF. La(s) curva(s) de calentamiento que se usaron, están en función de la técnica de SPE [11], con una temperatura de trabajo aproximada a $\frac{3}{4}$ partes de la temperatura de fusión del titanio, asegurando una temperatura constante que indica un trabajo en caliente, a una rapidez de calentamiento de 100°C por minuto. La temperatura máxima alcanzada propuesta inicialmente fue de 1200°C como se hizo en los sinterizados de esta mezcla en los trabajos previos de R. González (ver [5]), para la mezcla de polvos y para el Ti puro a 1000°C.

Se siguió una rampa de calentamiento como se muestra en la figura 11 para las mezclas de Ti-HA. Con ayuda de un termopar se registró la temperatura, mientras que la rampa de calentamiento fue automatizada, por ello el incremento de la temperatura y el tiempo que presenta esta figura es gradual y lineal. Al momento de alcanzar la temperatura máxima de 1000°C se aplicó la carga de 9kN garantizando la fluidez del material.

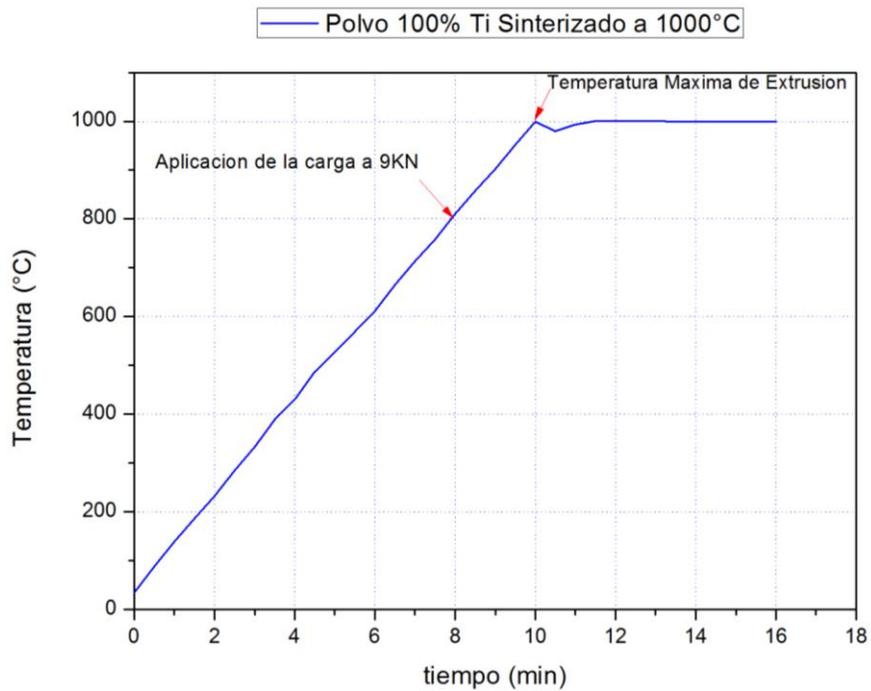


Figura 11. Rampa de calentamiento establecida para la extrusión de Ti puro.

A continuación, se describen los pasos a seguir antes y después del sinterizado. Se usará el diseño de dado mostrado en la figura 10, agregando la cantidad de material que se muestra en la tabla 8, por cada una de las composiciones de las mezclas.

Tabla 8. Masa total de cada composición de la mezcla Ti-HA (ver tabla 7) y de Ti puro, que se introdujeron dentro del dado de grafito.

Polvo	Masa (g)
Titanio puro	6
Mezclas Ti-HA	10

Cada mezcla de polvo se pesó usando una balanza analítica, después de ello, se metió el polvo dentro del dado de grafito. Para evitar la fuga de material, se cortaron y se usaron piezas circulares de papel grafito con las dimensiones de base y altura del dado.

Es importante y se debe tener cuidado que el papel grafito que se colocará dentro del dado se acople perfectamente a las paredes de este, evitando así, la pérdida de material y promoviendo que el polvo tenga mayor contacto con el dado, para mejorar la distribución de la corriente y por consecuencia, del calor.

Una vez colocado el polvo y las láminas de grafito, se introdujo el set del dado dentro del equipo, para hacer una pre-compactación de 4kN usando punzones de acero, para distribuirlo en todo el volumen posible del dado y evitar la fuga de la mezcla de polvo. Después de ello se colocó el punzón de grafito encima de la lámina de grafito introduciéndolo en el dado, haciendo una ligera presión cerca de 2KN, para colocarlo dentro del equipo y cerrar el circuito, pues debe haber contacto entre el punzón y el material.

Una vez colocado el polvo dentro del dado, este se cubre con un papel fieltro de grafito para reducir o evitar la pérdida de calor en las paredes y extremos del dado, mediante el dado dentro del equipo. Para monitorear la temperatura, se usó la pistola de infrarrojo, con el inconveniente, de que es incapaz de leer temperaturas menores de 570°C.

La medida de la temperatura real del seno de la mezcla de los polvos, no es exactamente la que se registra; por dos factores, el primero es el diseño del dado ya que por su forma la corriente se distribuye de modo heterogéneo; y el segundo consiste en que el tipo de material con que se esté trabajando, ya sea metálico o cerámico, la rampa de calentamiento que es de 100°C/min provoca un gradiente de temperatura entre la superficie y el centro del material.

2. 7 Preparación de probetas

Al haber terminado el proceso de sinterizado se retiró la probeta con ayuda de una prensa hidráulica. Este proceso se repitió para cada una de las mezclas de Ti-HA. Al concluir los trabajos de sinterizado, se prosiguió a cortar las probetas en sección longitudinal, con el uso de un disco de corte de diamante. Algunas piezas tuvieron complicaciones al ser cortadas con este disco, debido a la fragilidad de las piezas que se prepararon con mayor porcentaje de HA en la mezcla, por lo que se optó por devastarlas con un esmeril para carburos. Las probetas fueron montadas en baquelita para una mejor manipulación.

Se usaron lijas de SiC con agua en el siguiente orden: 240, 320, 400, 600, 1000 y 1500 Grit, para desbastar la superficie de las probetas. Posterior a ello, se usaron los paños gruesos y finos con ayuda de alúmina y agua para lubricar el pulido de estas piezas. El fin de este proceso consiste en dejarlas con un acabado superficial tipo espejo antes de observar la microestructura al microscopio.

Para concluir este estudio metalográfico, terminado el pulido de todas las piezas y tomado fotos con aumentos de 50x-500x, se atacó químicamente la superficie de cada

una de las probetas, de tal modo que sea un ataque microestructural, con el fin de poder revelar la microestructura final del compuesto sinterizado, para ello se usó un agente químico llamado Kroll con porcentaje de: (92% Agua destilada, 6% HNO₃ y 2% HF) con un tiempo de ataque de 20-40 segundos, después se tomaron fotos al microscopio con los mismo aumentos [33].

La finalidad de este ensayo además de analizar la microestructura del material es para la preparación de otras técnicas como la de DRX, SEM y Dureza.

2. 8 Microscopía electrónica de barrido SEM

Las probetas obtenidas del ensayo metalográfico se llevaron al microscopio electrónico de barrido utilizado y descrito anteriormente con los polvos, se montaron en un portaobjetos con cinta conductora de grafito. Se obtuvieron micrografías, a varios aumentos, desde 50x hasta 2400x, además se cuantifico el porcentaje de elementos gracias al detector EDS, la cuantificación se hizo de manera puntual en las tres áreas de interés de la probeta, la zona SPS, extrusión y SPE.

2. 9 Difracción de Rayos-X DRX

Para caracterizar las probetas por medio de este ensayo, se colocó una fracción de la probeta en forma de polvo ya que por las dimensiones de ella no cabían en el portaobjetos, así que se trituró. Se tomaron las mismas condiciones descritas en la caracterización de polvos para obtener los diferentes patrones de difracción.

2. 10 Densidad aparente por método de Arquímedes

Para medir la densidad total de las muestras por el principio de Arquímedes, inicialmente se pesaron en seco; posteriormente se pesaron sumergidas en agua por triplicado (por razones estadísticas) al igual que en seco, con la balanza y el equipo en las imágenes de la figura 12. Previamente, en una cámara de vacío, se extrajo la mayor cantidad de aire posible para la medición.

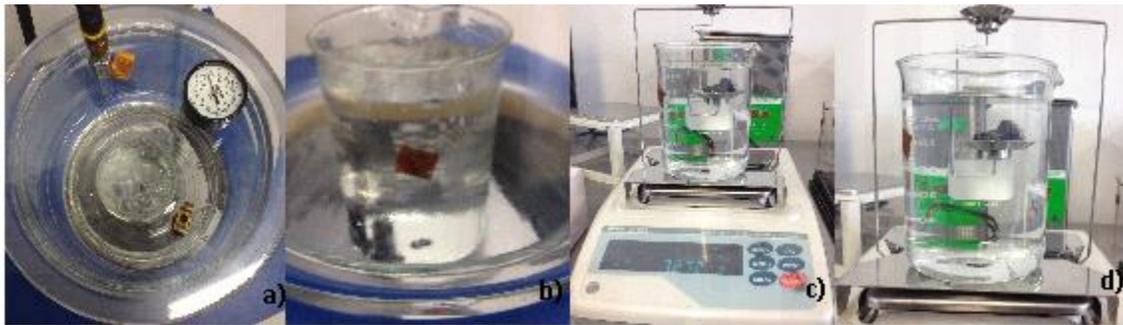


Figura 12. a) y b) muestran la extracción de aire en la cámara de vacío sumergida en agua. c) y d) muestran el equipo y como se pesaron por triplicado cada una de las piezas obtenidas.

2. 11 Microdureza Vickers

Los ensayos de micro dureza Vickers se realizaron en piezas sinterizadas por SPS/SPE desbastadas y pulidas anteriormente, esto con el fin de tener una base homogénea y lisa para evitar las perturbaciones de la superficie durante el ensayo. Se usó un micro durómetro con un indentador Vickers piramidal, a una carga de 1kg durante 15 segundos. Se practicaron un mínimo de 10 indentaciones, a cada 2mm de separación una de la otra a lo largo de la probeta extrudida (estas líneas de indentación se realizaron 3 veces paralelas entre ellas), para un análisis estadístico y representativo a lo largo de la zona extruida de la probeta, pues se interesa más en esta sección que su dureza sea homogénea.

Capítulo 3. Resultados y Discusión

3.1 Resultado de las piezas obtenidas

Debido a que la temperatura de 1200°C propuesta inicialmente para que la mezcla de polvos pudiera fluir fácilmente durante la extrusión no resultó lo suficientemente alta como para activarlos, se hicieron otras tres pruebas más para determinar a qué temperatura fluiría mejor la mezcla de polvos 1200, 1300 y 1400°C, como resultante fue esta última temperatura la elegida para el proceso.

Las rampas de calentamiento que se midieron a cada una de las mezclas de Ti-HA que establecieron en la tabla 7, fueron para comprobar y estandarizar el proceso. El resultado; para las mezclas de Ti-HA: 60-40, 70-30, no lograron extruir, por lo que se omitió agregar resultados de esas mezclas ya que el objetivo principal de esta investigación tiene como objetivo extruir este composito. Para las mezclas de Ti-HA; 20-20, 90-10, se muestran en la figura 13, como se observa en ella: el suministro de corriente se hizo de manera manual, por lo que no hay un control normalizado de esta y por tanto de la temperatura, como lo fue con la pieza de Ti 100%, no es proporcional el aumento de temperatura con respecto al tiempo, por lo que es más difícil tener una rampa de calentamiento controlada, al no tener líneas perfectamente rectas o las pendientes constantes como en la figura 11. Además en la figura 13 presenta; que para la mezcla de la curva a) alcanzó más rápidamente la temperatura de extrusión (1400°C); esto fue a los 16 min comprado con a 18 min de la curva b) esto debido a que esta última la mezcla de Ti-HA contiene mayor porcentaje en masa de HA, obstruyendo la fluidez de la corriente eléctrica.

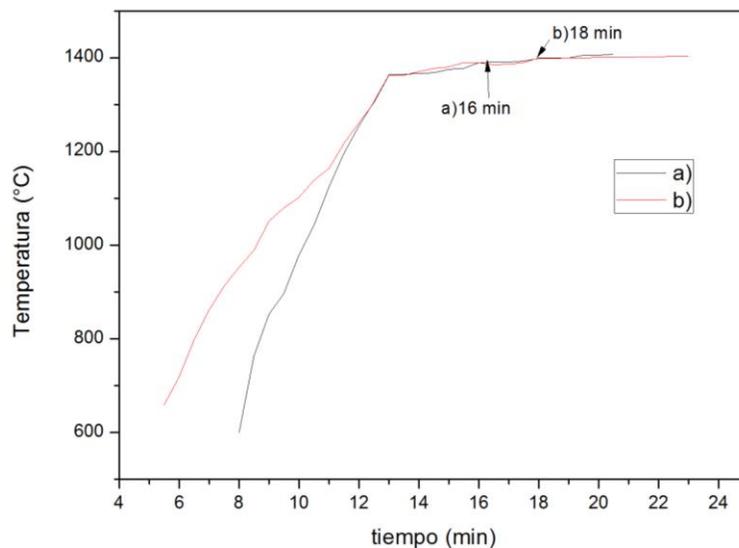


Figura 13. Curvas tiempo vs temperatura para el sinterizado a 1400°C de las piezas de:
a) Ti-HA 90-10 y b) Ti-HA 80-20.

En la figura 14 se muestran fotografías representativas de las probetas extruidas: a) Ti puro a 1000°C, la cual resultó ser la más homogénea y la que obtuvo una mayor longitud, en b) Ti-HA 90-10 a 1400°C, se observa que; a medida que se agrega HA la homogeneidad de la pieza resulta irregular y la punta de la probeta queda cruda, mientras que c) Ti-HA 80-20, no logró salir intacta del dado de grafito, pues se rompió parte de la probeta en el proceso. Ésta última probeta es la de menor longitud y con más defectos (alta fragilidad, porosidad, discontinuidad y pérdida del material).



Figura 14. Fotografías de a) probeta de Ti extruidas a 1000°C, b) compuesto de Ti-HA 90-10 a 1400°C y c) de Ti-HA 80-20 a 1400°C.

En la tabla 9 se muestran características de las probetas extruidas, tales como la longitud y diferencia de (masa perdida), observadas al final del proceso de sinterizado.

Tabla 9. Condiciones y características: longitud extruida, y diferencia de masa inicial y final del proceso.

Pieza	Longitud Extruida (mm)	Diferencia de peso (g)
Ti-100 a 1000°C	233	0.914
Ti-HA 90-10 a 1400°C	189	0.927
Ti-HA 80-20 a 1400°C	136	0.943

Se puede observar con mayor claridad la diferencia entre longitudes de cada pieza en una escala decreciente como se muestra en la figura 15, a) Ti-HA 80-20, b) Ti-HA 90-10 y c) Ti puro. Resulta evidente la relación inversamente proporcional que existe entre el porcentaje de HA incorporado en una matriz de Ti puro y la longitud extruida, pues a mayor porcentaje en peso de HA se alcanza una menor longitud.

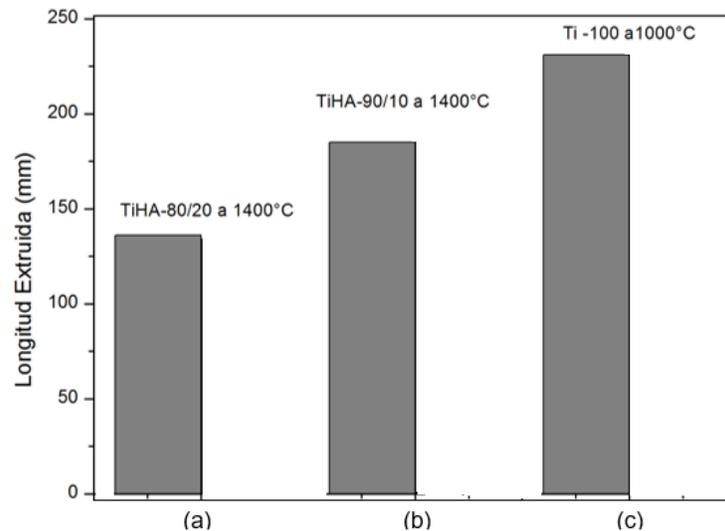


Figura 15. Longitudes alcanzadas en las probetas extruidas por SPS/SPE de los polvos Ti-HA: a) 80-20 b) 90-10 y c) Ti. El decremento en la longitud de extrusión es proporcional al incremento de la concentración de la HA en el Ti.

Como puede verse en la figura 16 el desplazamiento del punzón (y por tanto del material extruido) monitoreado con respecto a la carga aplicada manualmente se logró llevar a cabo linealmente hasta la temperatura señalada que fue la de trabajo para cada mezcla de polvos y a los tiempos indicados en la figura. El quipo inicialmente se pre-carga manualmente con 2 KN o menos, debido a que se tiene que cerrar el circuito eléctrico de tal forma que asegure el paso de la corriente eléctrica pulsada cuando el punzón hace contacto con el polvo. Con el transcurso del tiempo y aumento de la temperatura, el polvo se energiza comenzando con ello el proceso de sinterizado, eventualmente el volumen que ocupa el polvo y los huecos existentes entre partículas también disminuyen. En el proceso de extrusión se aprecia una disminución de la carga conforme transcurre el tiempo, llegando a una carga mínima entre 0.6 a 0.4 KN cuando se alcanza la temperatura deseada 1400°C. Esta pérdida de presión (o de carga axial)

se debe a que el material ha alcanzado su punto de fluidez y comienza a desplazarse progresivamente dentro del dado. No obstante, una vez alcanzada esta temperatura máxima para las mezclas de Ti-HA, empieza el proceso de extrusión y se aplica manualmente de un solo paso toda la carga permitida por el punzón que es de 9kN, es por ello que se ve un gradiente muy grande de fuerza en la gráfica y por ende, de desplazamiento del material. Por último, se mantuvo un tiempo de reposo de 5 min a esta temperatura y con esta carga para asegurar que todo el material fluya a través de la reducción de área del dado. Los datos con los tiempos insertados en la fig.16 se refieren al tiempo que tomó al sistema en alcanzar la temperatura máxima establecida o de trabajo, antes de suministrar toda la carga axial al polvo energizado.

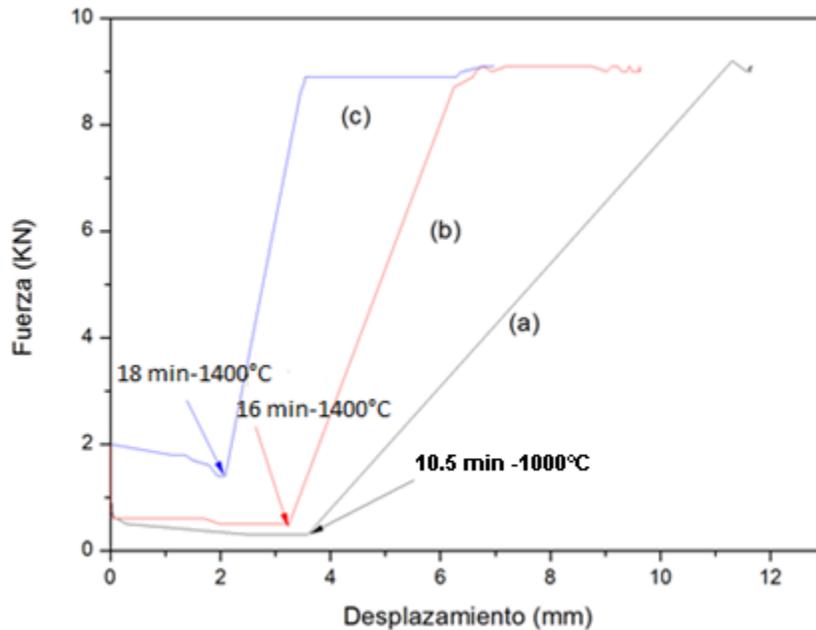


Figura 16. Probetas (a) Ti 100 a 1000°C, (b) Ti-HA 90-10 a 1400°C y (c) Ti-HA 80-20 a 1400°C.

Analizando el comportamiento de la figura 16, se deduce que a) fue la mejor probeta pues fluyó logrando el mayor desplazamiento, donde se requirió de 10.5 min aproximadamente para llegar a 1000°C a los 3.6 mm (momento del suministro de la carga). La que sigue con menor desplazamiento es b) Ti-HA-90-10, pues en 16 min alcanzó 1400°C y un desplazamiento de 3.2mm, esto debido a la adición de mayor

porcentaje de HA, pues tarda más tiempo en alcanzar la temperatura deseada y por ende resultando en un menor desplazamiento del punzón. La probeta c) fue la que tuvo el menor desplazamiento (extrusión), al alcanzar los 1400°C a los 2 mm en un mayor tiempo de 18 min con respecto a las dos anteriores.

De todo esto se deduce que, al ir suministrando mayor cantidad de HA, el desplazamiento se ve interrumpido, ya que este material es un cerámico, teniendo baja ductilidad y alta resistencia al paso de corriente eléctrica, por lo que se necesita de mayor tiempo para alcanzar la temperatura máxima, dificultando la extrusión.

3.2 Ensayo termogravimétrico (TG)

La figura 17 presenta el resultado del análisis termogravimétrico típico del polvo de HA producido en este estudio y con el que se trabajó para su posterior sinterización, mostrando 4 eventos importantes, en el primero, el primer intervalo a) de 25 a 500°C una pérdida de 0.75% en masa proveniente del agua e impurezas y de la evaporación del agua en las capas más internas de las moléculas de hidroxiapatita,

En la segunda etapa del intervalo b) de 650 a 1025°C se registra una pérdida de masa de 2%, producto de las sustancias tales como los grupos hidroxilo, a este tipo de reacción de la HA a temperaturas superiores de los 600°C (en este caso) se le denomina como deshidroxilación, esto sucede al aumento de la temperatura, provocando la pérdida progresiva de radicales OH^- que puede describirse con la siguiente reacción; $Ca_{10}PO_4(OH)_2 \rightarrow Ca_{10}PO_4(OH)_{2-2x}O_x\Delta_x + H_2O \uparrow$, el producto obtenido deficientes de OH^- se le denomina como oxihidroxiapatita [32].

En el tercer intervalo c) de 1025 a 1300° se presenta el inicio de la descomposición del polvo con una pérdida de masa de 0.50% esto se debe a una segunda reacción de la HA presente a altas temperaturas, puede describirse con la siguiente ecuación; $Ca_{10}PO_4(OH)_{2-2x}O_x\Delta_x \rightarrow 2Ca_3(PO_4)_2 + Ca_4P_2O_4 + (H_2O)_{1-x}$, la descomposición da como lugar a la formación de FTC y el fosfato tetracalcico (TetrCP) si bien, en este ensayo no obtuvo estos compuestos, pudo formarse otro tipo de fosfato de calcio, que posteriormente identificaremos con la técnica de difracción de rayos-X [32].

Por último, d) de los 1300°C se nota el cambio de la pendiente negativa, para una ganancia de masa cambiando la pendiente negativa a positiva, esto probablemente se debe a que, durante la descomposición de la HA, ésta reacciona con el medio y tenga cierta afinidad con algunos elementos como el O. La masa de pérdida total es de 4.25%.

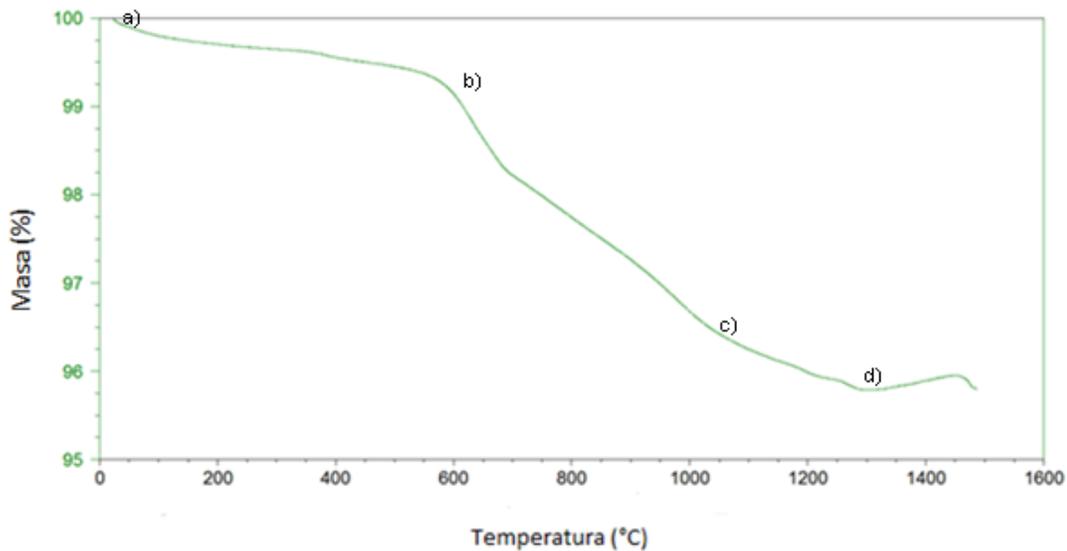


Figura 17. Ensayo Termogravimétrico del polvo de HA producido, conducido de 25 a 1500°C con una rampa de calentamiento de 20°C/min.

3.3 Ensayo metalográfico

Se practicó un estudio metalográfico a las piezas sinterizadas de Ti y a las mezclas de Ti-HA a 90-10 y 80-20, para lo que se tomaron fotos a las 3 muestras en 2 áreas de interés: la zona de sinterizado y la zona de extrusión, en aumentos de 50x, 200x y 500x, ésto en primera estancia, para determinar la morfología y tamaño del grano cristalino, así como la distribución de las fases formadas.

3.4 Micrografías de Ti Puro

Las fotografías de la figura 18 corresponden a la superficie del Ti sin recibir ataque químico, se observa una zona o fase blanca, relacionada a este metal. En la zona de sinterizado con aumento de 50x a) se aprecia la homogeneidad del sinterizado logrado, mientras que a un aumento de 200x b) se observa como se empiezan a delimitar los granos (ésto aún sin ataque), debido a que por la deformación que sufrió el material en el proceso de extrusión se alcanza a revelar un poco los límites de grano, por la alta energía retenida en los límites de grano. Además se alcanzan a ver poros debido a las condiciones del sinterizado establecidas para esta probeta. Es decir, algunas partículas de Ti no alcanzaron a unirse dejando poros entre ellas.

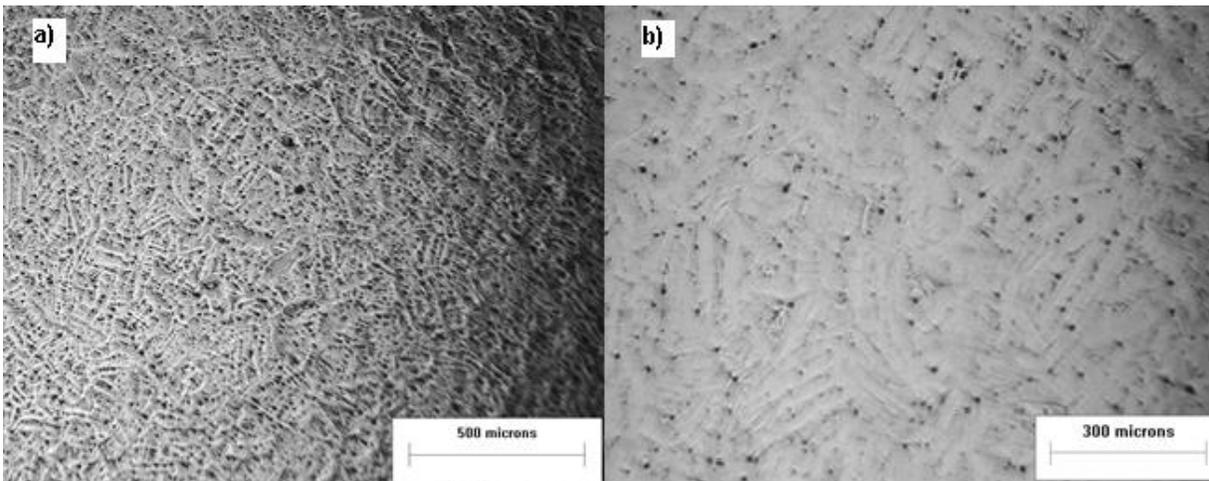


Figura 18. Micrografías ópticas del Ti puro procesado por SPS/SPE a 1000°C, mostrando la zona SPS, a) 50x y b) 200x sin practicarle ataque químico.

Las micrografías de la figura 19 a) 50x, b) 200x y c) 500x corresponden al polvo de Ti procesado por SPS/SPE y fueron tomadas sobre superficies atacadas químicamente. Se observan una estructura laminar, en las que las partículas de Ti se densificaron mientras algunas nuclearon para recristalizar y formar placas gruesas de fase α de Ti y finas placas de fase β unidas, formando paquetes o colonias de esta fase, que se originaron debido al proceso de extrusión en caliente (arriba de 1040°C β -tronus) y al efecto del enfriamiento lento por debajo de esta temperatura [33].

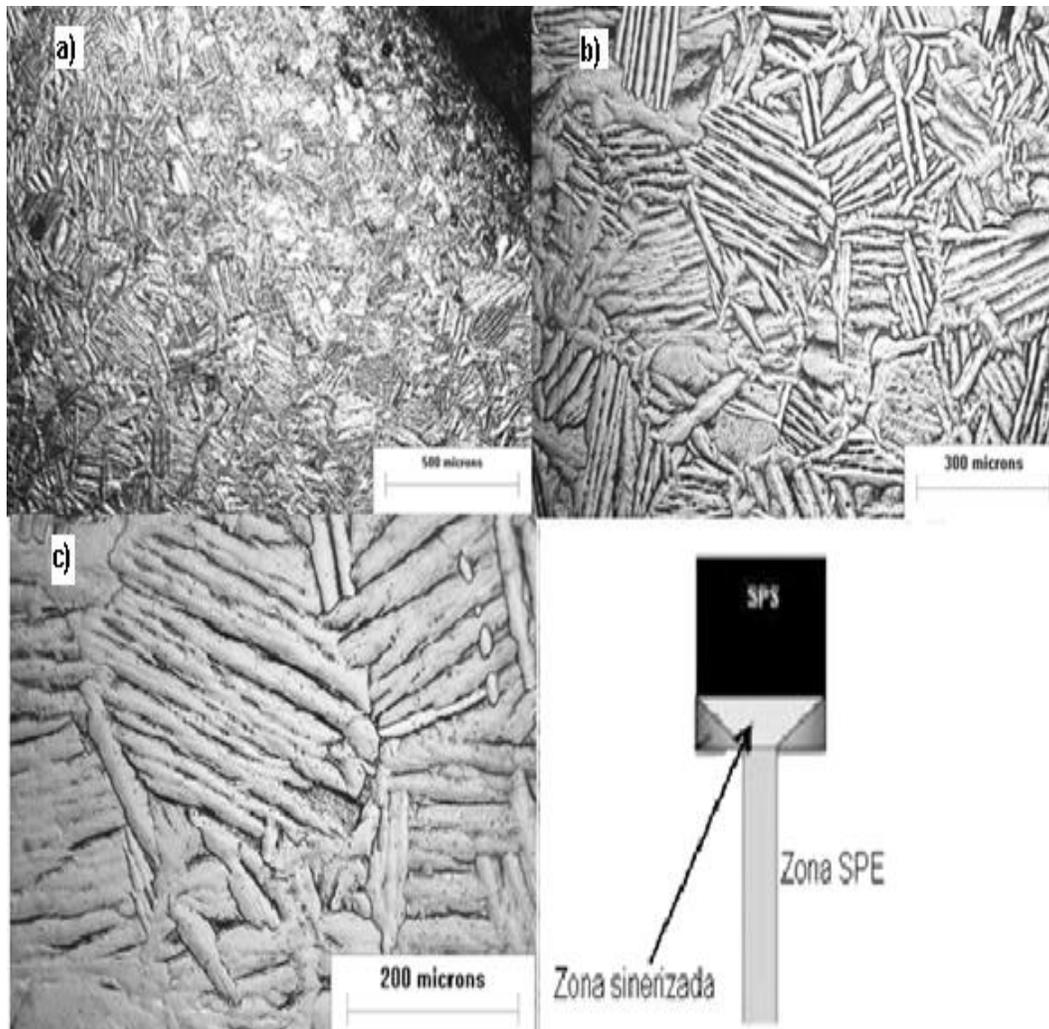


Figura 19. Micrografías ópticas del Ti puro procesado por SPS/SPE a 1000°C, mostrando la zona SPS, a) 50x, b) 200x y c) 500x después del ataque químico, presenta una estructura de granos Windmanstatten.

En las micrografías de la figura 20, para la zona extruida de la probeta de Ti, los granos en su mayoría son iguales y presentan dirección de crecimiento irregular, no hay un patrón como en la zona sinterizada, ya que el material está sometido a menos estrés. En esta zona los granos empiezan a recrystalizar en direcciones diferentes pero conservando la morfología de láminar de la fase α rodeada de la fase β [33].

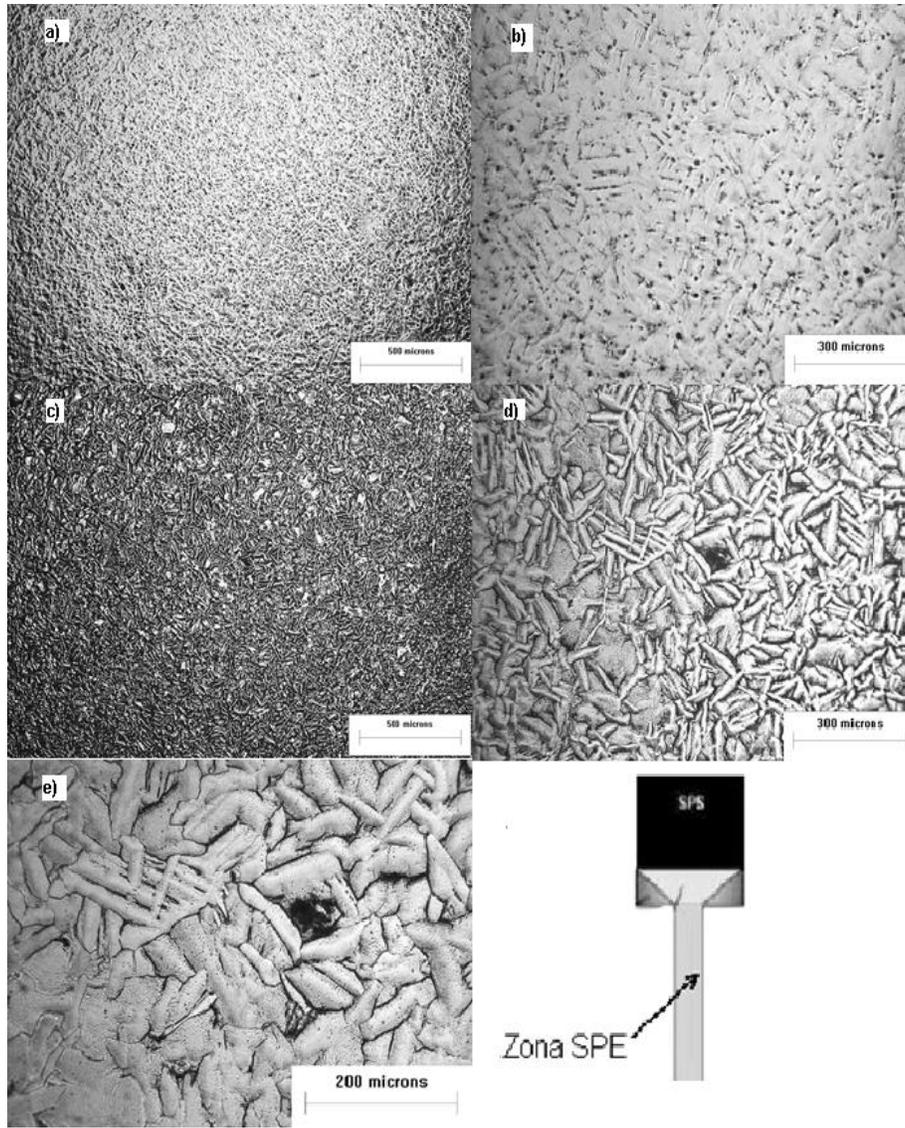


Figura 20. Micrografías ópticas del Ti puro procesado por SPS/SPE a 1000°C, mostrando la zona SPE, a) 50x y b) 200x sin ataque químico y c) 50x, d) 200x y e) 500x después del ataque químico.

1.8.2 Micrografías de Ti-HA-90-10

En las micrografías de la figura 21, ambas, tomadas sin ataque químico y a un aumento de 50x a) y 200x b) podemos ver el relieve de la superficie de la pieza Ti-HA 90-10 procesada por SPS/SPE a 1400°C, mostrando la zona SPS, con un aspecto homogéneo y evidente porosidad abierta o un defecto llamado “arranque” debido a la existencia de un material quebradizo y duro. . A pesar de contar con el 10% en peso de

HA, en la imagen pareciera haber una cantidad de poros mayor, no obstante la HA se encuentra en parte de la zona negra. Considerando que la densidad de la HA puede estar entre 3.11 y 3.16 g/cm³, comparada con la del Ti (4.507 g/cm³), la densidad de la HA es menor debido a que tiene un mayor volumen y por tanto una menor masa, al contrario del Ti que tiene mayor masa en menor volumen, así que la HA ocupa mayor volumen.

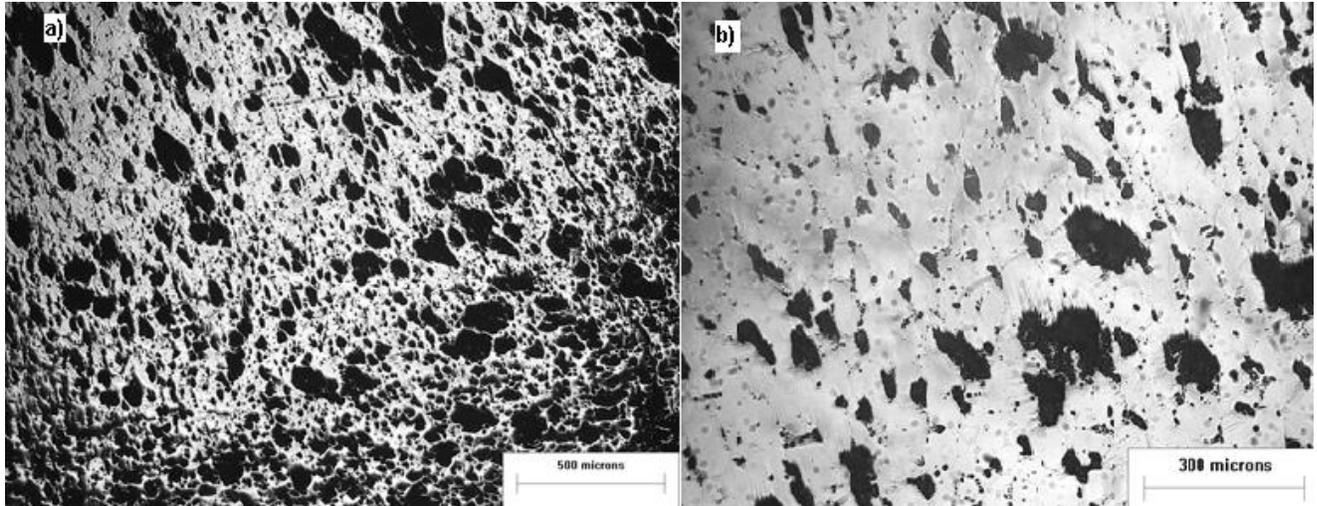


Figura 21. Micrografías ópticas del Ti-HA 90-10 procesado por SPS/SPE a 1400°C, mostrando la zona SPS, a) 50x y b) 200x sin practicarle ataque químico. La zona negra corresponde a la HA, así como a cierta porosidad abierta, la zona blanca es Ti.

En las micrografías de la figura 22 tomadas en la superficie del Ti-HA 90-10 después del ataque químico con aumento de a) 50x, b) 200x y c) 500x, se definen bien los límites de grano y la morfología de éstos. Se le concen a este tipo de estructura equiaxiales como “mill annealed” típicas del trabajo en caliente, en el rango de temperatura de las fases β - α , no hay efecto de la deformación por la reducción de área en los granos pues no se ven alargados [33].

En las microestructuras de la figura 22 b) y c) se ven los granos del Ti conteniendo intergranularmente finas partículas de HA. En las mismas figuras b) y c) se aprecian poros abiertos (zona negra) dentro de los cuales se alojan partículas de HA.

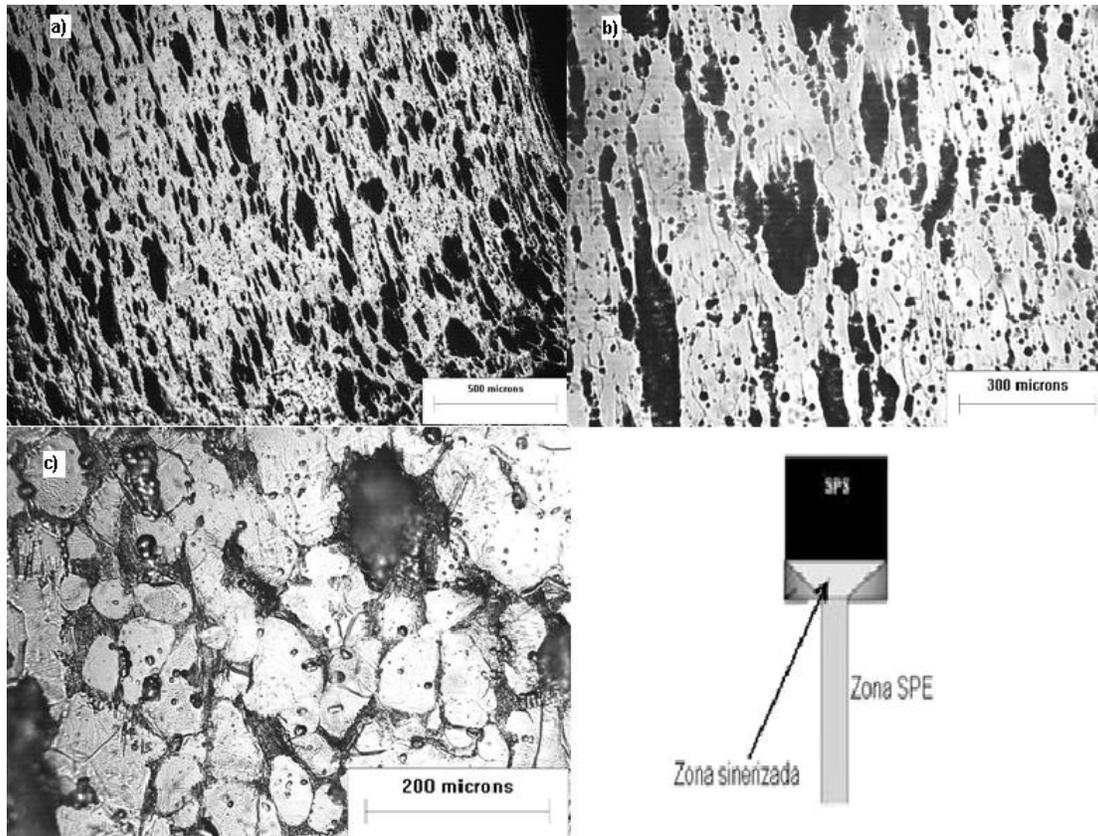


Figura 22. Micrografías ópticas del Ti-HA 90-10 procesado por SPS/SPE a 1400°C, mostrando la zona SPS, a) 50x, b) 200x y c) 500x después del ataque químico. La zona negra corresponde a poros abiertos que contienen partículas finas de HA, la zona blanca es Ti con granos equiaxiales mill-annealed.

En las micrografías ópticas de la figura 23, tomadas a especímenes Ti-HA 90-10 con aumentos de a) 50x y b) 200x sin practicarle ataque químico, en la zona del cuello de la probeta (transición SPS/SPE), se deduce la influencia de la deformación por la reducción de área del dado, pues aunque no haya granos de Ti revelados aún, las cavidades (que contienen HA) sí presentan alargamientos en su morfología .

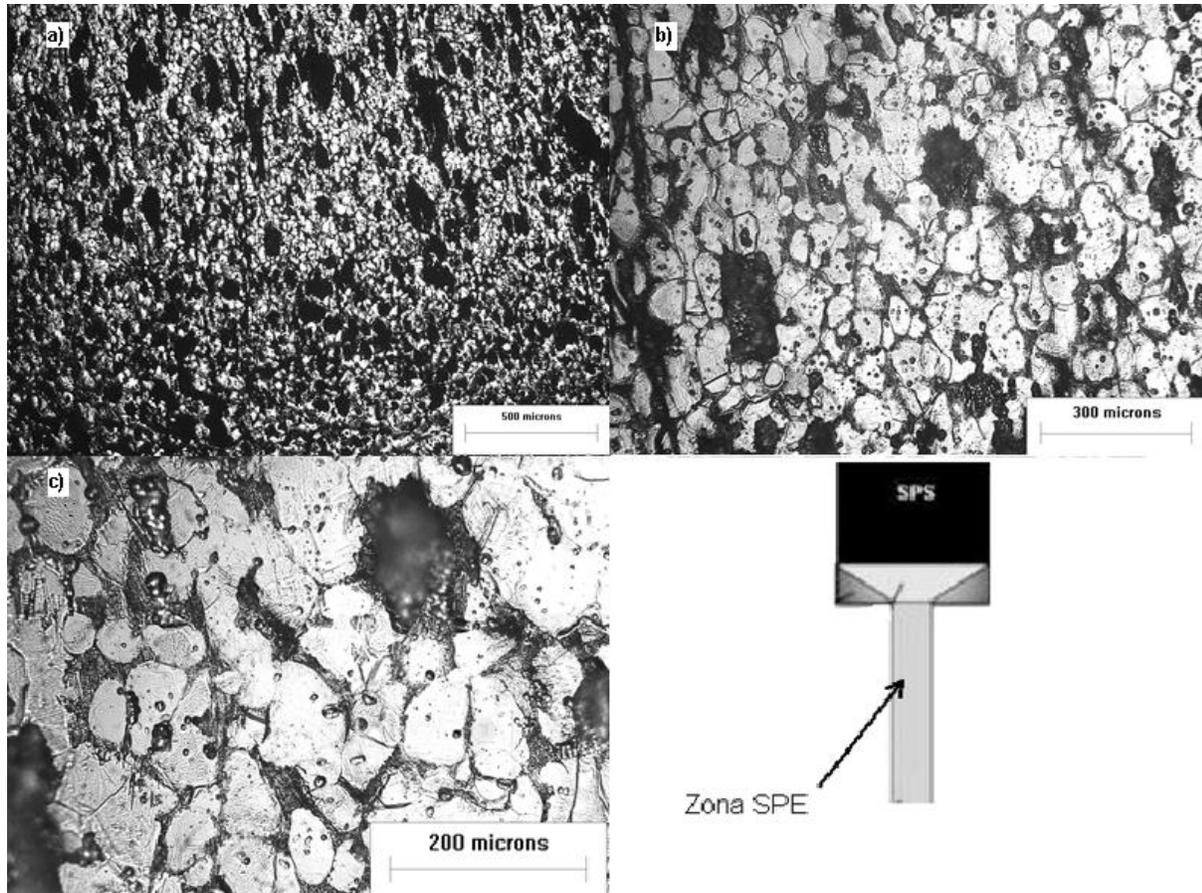


Figura 23. Ti-HA 90-10 procesado por SPS/SPE a 1400°C, mostrando la zona SPE, a) 50x y b) 200x sin ataque químico. La zona negra corresponde a la HA, la zona blanca es Ti. Nótese en b) la existencia de partículas finas de HA incluidas en los granos de Ti.

En las micrografías de la figura 24 tomadas sobre la superficie del Ti-HA 90-10 con ataque químico con aumentos de a) 50x, b) 200x y c) 500x en la zona de extrusión (transición SPS/SPE). Algunos de los granos de Ti y la zona negra de HA se ven deformadas y alargadas debido a la extrusión del polvo, las fases de HA están dispersas y son heterogéneas entre ellas, algunas muy finas incluidas en los granos del titanio, a diferencia de la fase de Ti, que es más homogénea. Con el ataque químico a esta superficie, en b) y c) se alcanza a definir algunos límites de grano de la fase de

Ti, entre ellos existen alargamientos en su morfología, conservando la estructura equiaxial mill-annealed.

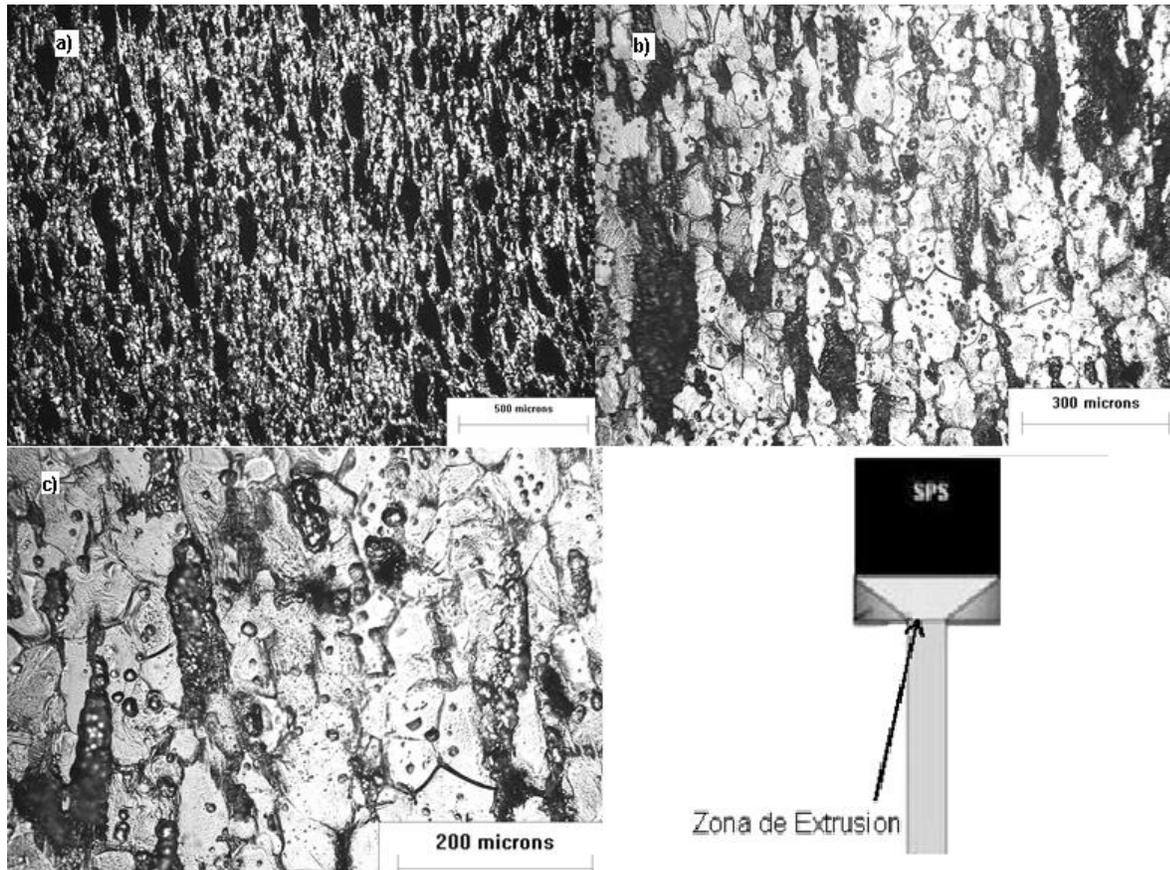


Figura 24. Ti-HA 90-10 procesado por SPS/SPE a 1400°C mostrando la zona de extrusion, 8poros y cavidades) a)50x ,b) 200x y c) 500x con ataque químico. La fase negra corresponde a la HA y la blanca al Ti con estructura equiaxial mill-annealed.

1.8.3 Micrografías de Ti-HA-80-20

En las micrografías de la figura 25 tomadas sin ataque químico y a un aumento de 50x a) y b) 200x podemos ver el relieve de la superficie de la pieza Ti-HA 80-20 procesada por SPS/SPE a 1400°C, mostrando la zona SPE, con muchas cavidades (zona negra donde se cree esta la HA) teniendo en cuenta que, se uso 20% en peso de HA de la mezcla total, se puede ver para la figura 25 a) que hay una cantidad mayor de estas

cavidades, o una mayor superficie de esta zona negra, se encuentran orientadas en un mismo sentido y son irregulares en su morfología. En la figura 25 b) observamos que dichas cavidades están alargadas (esto debido al proceso de extrusión) al igual que algunas zonas donde está el Ti, se empiezan a ser presentes algunos límites de granos, por esta razón es que se ve la orientación de los granos.

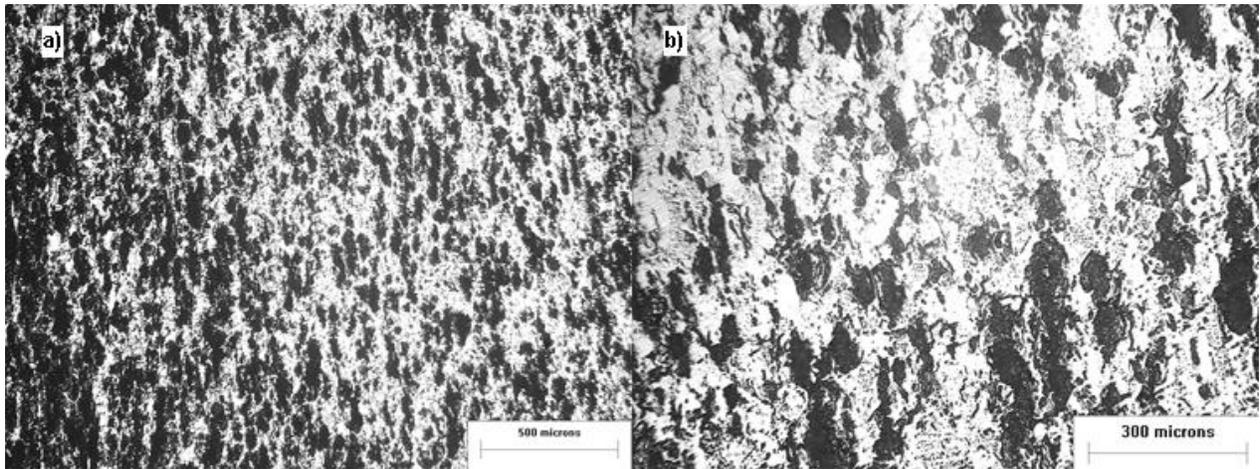


Figura 25. Ti-HA 80-20 procesado por SPS/SPE a 1400°C mostrando la zona SPE, a) 50x, b) 200x sin ataque químico. La zona negra corresponde a la HA y la blanca al Ti.

En las micrografías de la figura 26 tomadas con ataque químico y con un aumento de a) 50x, b) 200X y c) 500x sobre la superficie de Ti-HA 80-20 procesada por SPS/SPE a 1400°C mostrando la zona SPE, existe un mayor volumen ocupado por la zona negra en comparación de las micrografías de Ti-HA 90-10 e incluso más que la zona blanca de Ti, esto debido a que la HA tiene mayor volumen, ocupando más área de la micrografía, los límites de grano de Ti no están bien definidos, tampoco su morfología del grano, también hay inclusiones de partículas de HA dentro de los granos de Ti. A diferencia de la estructura equiaxial mostrada en las micrografías de Ti-HA 90-10, la morfología no se ve definida en su totalidad, esto puede ser debido a la segregación de la fase de HA que impide nuclear y formar este tipo de estructura.

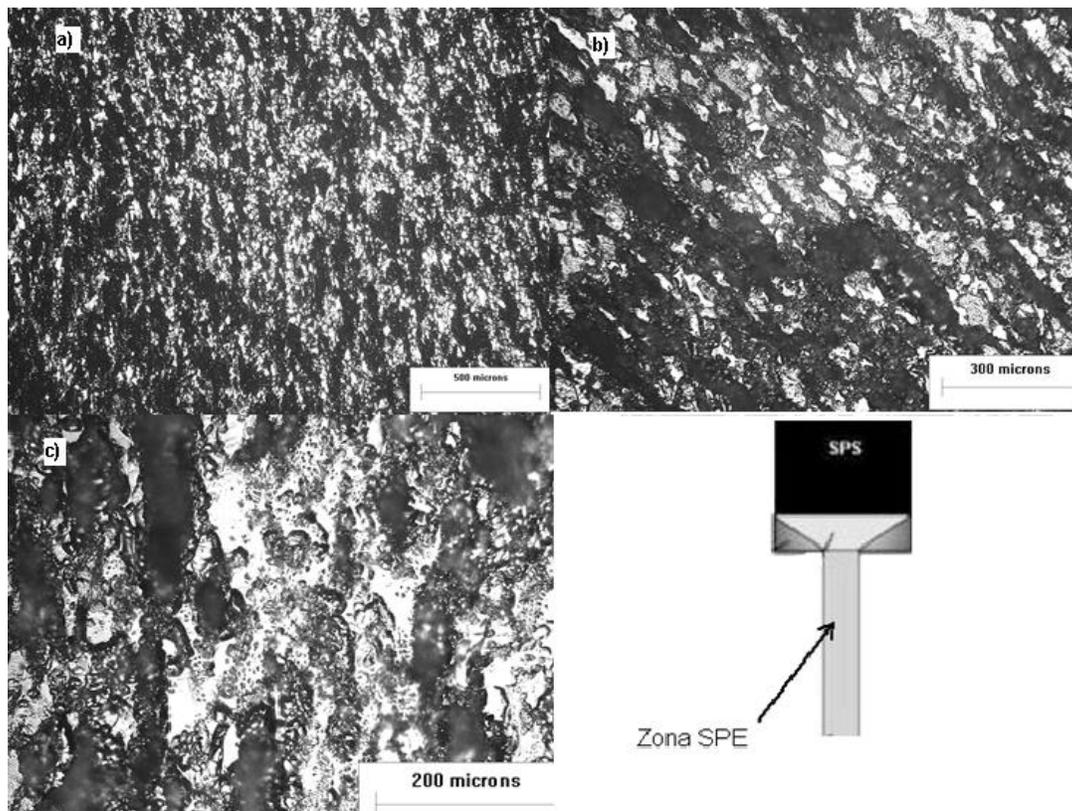


Figura 26. Ti-HA-80-20 procesado por SPS/SPE a 1400°C mostrando la zona SPE con ataque químico, a) 50x ,b) 200x y c) 500x las zonas negras son de HA y las blancas de Ti, ya no hay morfología definida en los granos de Ti.

3.5 Resultados del MEB

Los polvos de HA y Ti se analizaron por separado, esto para identificar la morfología y tamaño de estos. Además de ello, se tomaron micrografías de las piezas sinterizadas por el proceso SPS/SPE a cada una de las mezclas de Ti-HA. A continuación, se detalla los resultados obtenidos.

1.8.4 Micrografías del polvo de HA

En las micrografías de la figura 27 del polvo de HA sin tratamiento, con un aumento de a) 200x y b) 500x, escala de 100 y 50 micras respectivamente y un voltaje de 10 kV. Se puede ver que la morfología de los cristales de HA, son semiesféras formadas por aglomeraciones de micro o nanocristales, a excepción del cristal de la micrografia de la figura 27 b), se encuentra en el centro y esta señalada, presenta un micro cristal de HA con una morfología rectangular a comparación de las demas particulas semiesféricas.

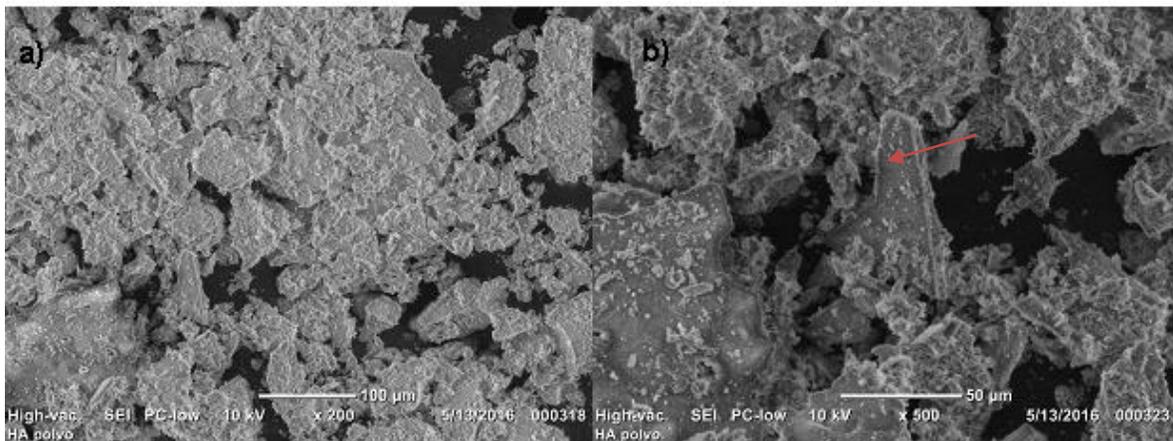


Figura 27. Cristales del polvo de HA usado en esta investigación tomados con un aumento de a) 250x y b) 500x, escala de 50 µm y 100 µm respectivamente, usando el detector SEI.

En la micrografía de la figura 28 hecha al polvo de HA sin tratamiento previo, se observa que el tamaño de partícula es menor a los 200 micrones en todas las aglomeraciones de microcristales de HA, esto también, debido al tamizado que se les hizo a los polvos para que fueran lo más homogéneos posible comparado con el tamaño de partícula del Ti, con una malla menor de 200 micras, se aprecia que los tamaños de las partículas varían de los 67.4 micrones hasta los 79.6 micrones.

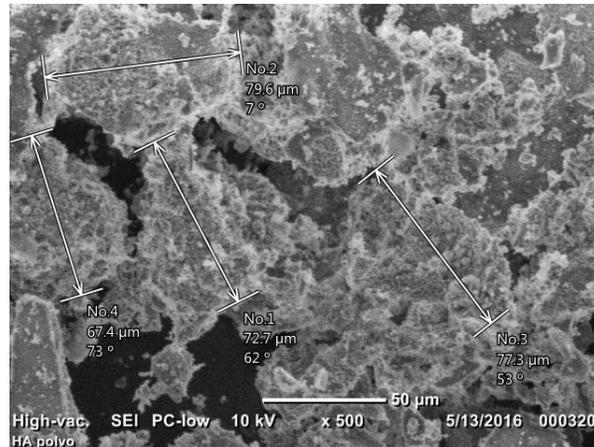


Figura 28. Cristales del polvo de HA tomados con una lente de 500x a una escala de 50 μm , todos ellos menores a los 200 μm .

1.8.5 Micrografías del polvo de Ti

En las micrografías de la figura 29 del polvos de Ti sin tratamiento previo, tomadas con un aumento de a) 200x y b) 500x a una escala de 50 y 100 micrones respectivamente, usando el detector SEI. Se puede observar que la morfología esta mejor definida que los cristales de la HA (su geometria es mas parecida a un prisma rectangular), este por ser un metal, tiene su estructura cristalina mas definida y presenta formaciones de cristales, de diferente tamaños.

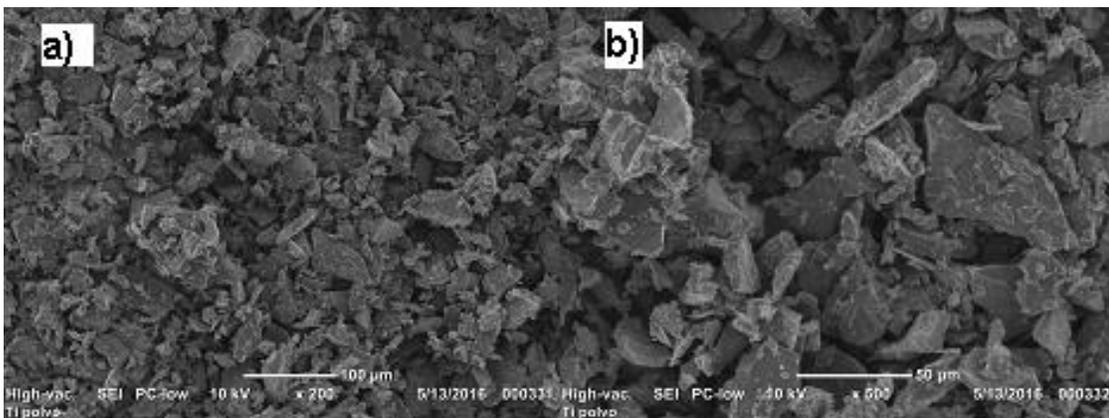


Figura 29. Micrografías de cristales del polvo de Ti, con un aumento de a) 200x y b) 500x a una escala de 50 y 100 micrones.

En la micrografía de la figura 30, tomada al polvo de Ti con un aumento de 500x a una escala de 50 micrones, el tamaño de las partículas de Ti son menor a los 200 micrones, van desde los 26.3 micrones hasta 90.0 micrones, su estructura tiene morfias de prismas rectangulares.

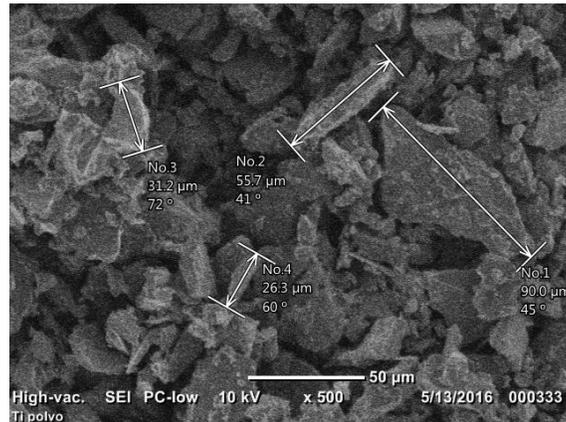


Figura 30. Micrografía de cristales del polvo de Ti, tomadas con un aumento de 500x y una escala de 50 μm , el tamaños de los cristales esta por arriba de los 20 μm y por debajo de los 100 μm .

1.8.6 Micrografías de Ti-HA 90-10

En las micrografías de la figura 31 tomadas sin ataque químico y con un aumento de 250x a) con el detector SEI y b) con el detector BEI, a una escala de 100 micrones sobre la superficie de Ti-Ha 90-10. En a) haciendo uso de este detector nos revela la morfología de la superficie, presenta el mismo defecto de arranque o poros debido a la fragilidad de la HA y de igual manera la zona oscura representa la fase de HA, o el fosfato de calcio formado durante el sinterizado, con ayuda del detector BEI en la figura 31 b), podemos ver que hay fases blancas presentes dentro de las cavidades o poros, confirmando la presencia de algún fosfato de calcio, pues este compuesto tiene mayor peso molecular que el Ti, haciendolo ver más claro.

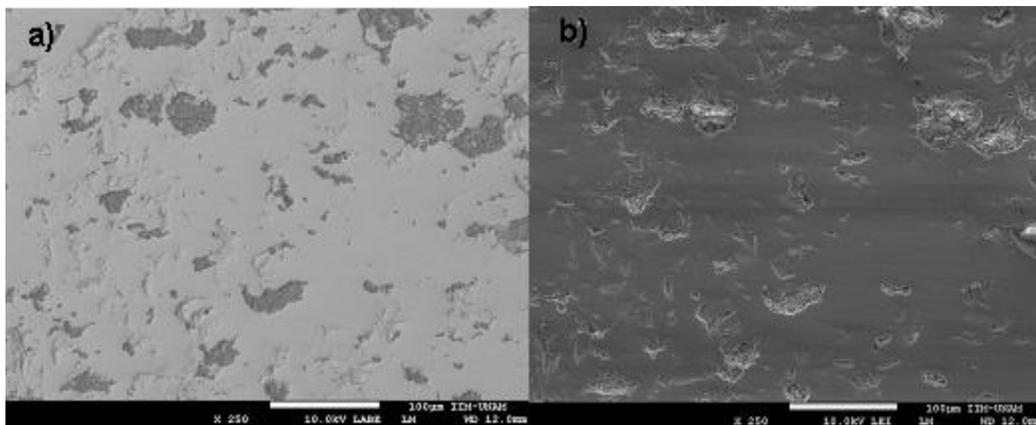


Figura 31. Ti-HA 90-10 procesada por SPS/SPE a 1400°C, mostrando la zona SPE, con uso los detectores a) SEI y b) BEI a 250x a una escala de 100µm.

En las micrografías de la figura 32 tomadas sin ataque químico y con un aumento de 500x a) con detector SEI y b) con detector BEI a una escala de 10 micrones, se observa que dentro de las cavidades de a) existen grietas formadas por la fase de HA resaltando una fase oscura y aspera, en b) gracias al detector confirmamos la presencia de la HA o un fosfato debido al color claro que presenta y las irregularidades de su morfología .

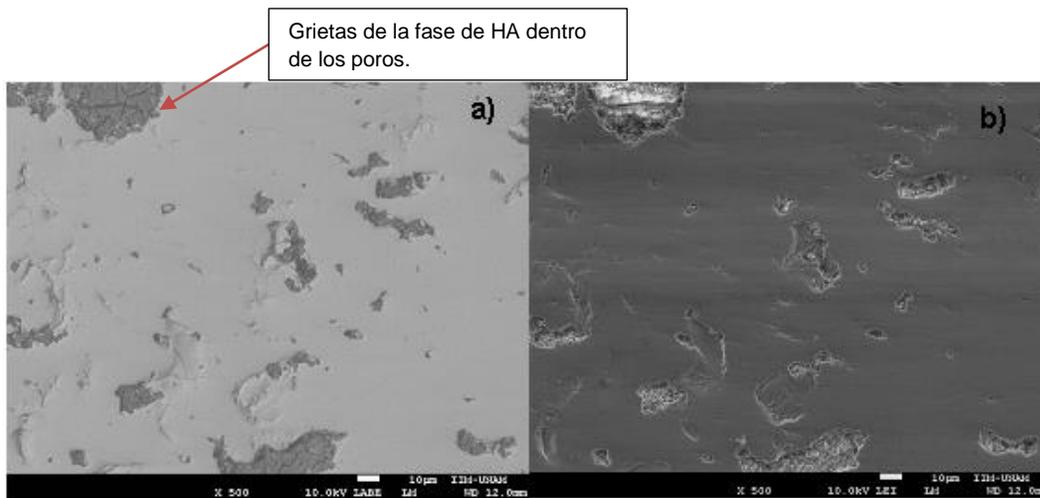


Figura 32. Ti-HA 90-10 procesada por SPS/SPE a 1400°C, mostrando la zona SPE con los detectores a) SEI y b) BEI a 500x. a una escala de 10µm.

En la figura 33 tomadas sin ataque químico con un aumento de 1000x a una escala de 10 micrones con los detectores SEI y BEI a) y b) respectivamente, se muestra en la cavidad izquierda superior de la figura 33 b) se observa una fase diferente a toda la matriz gris de titanio pues con ayuda del detector podemos ver esta fase blanca formada por el fosfato de calcio de la HA, su relieve es irregular y presenta aglomeraciones de partículas mas densas, es por esto que se ven mas blancas las partículas de esta fase sobre el poro de la superficie presente.

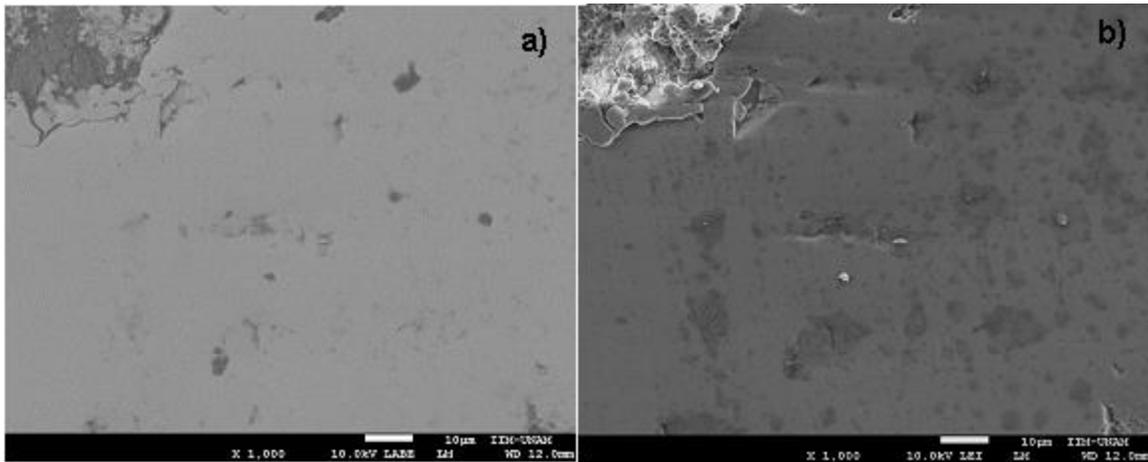


Figura 33. Ti-HA 90-10 procesada a 1400°C, mostrando la zona SPE con los detectores a) SEI y b) BEI a 1000x a una escala de 10µm.

En la figura 34 sin ataque químico, tomadas con un aumento de 2500x a una escala de 10 micrones con los detectores BEI a) y SEI b), en la figura 34 a) se observa que dentro del poro hay aglomeraciones de partículas mas oscuras y en la figura 34 b) estas partículas toman mayor resolucioin y con un color mas claro que toda la fase de Ti alrededor del poro, esto debido a que las partículas de HA se aglomerarón durante la sinterización y formaron una fase sin estructura definida, alrededor de estas partículas conglomeradas de HA núcleo la fase de Ti rodeando a la de HA.

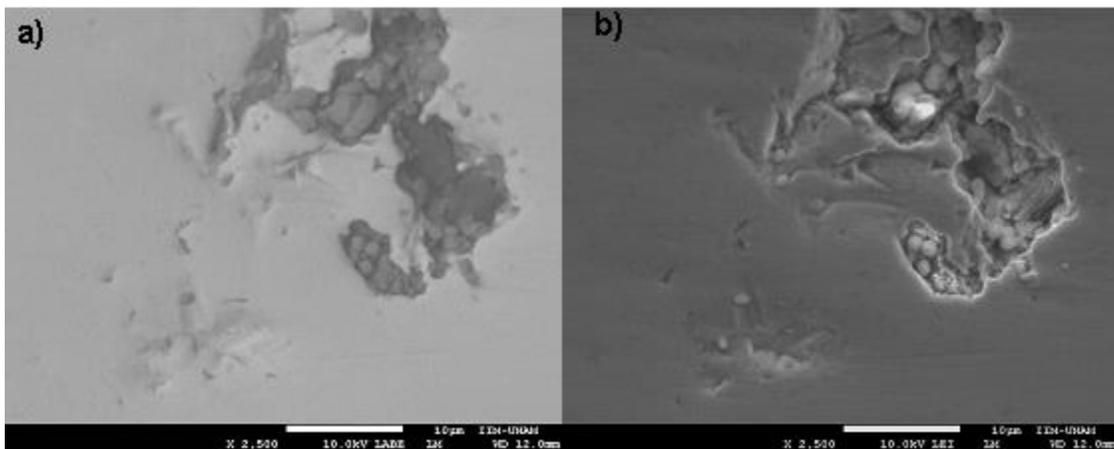


Figura 34. Ti-HA 90-10 procesada por SPS/SPE a 1400°C, mostrando la zona SPE con los detectores a) SEI y b) BEI a 2500x a una escala de 10µm.

1.8.8 Micrografías de la probeta Ti-HA 80-20

Para la mezcla de Ti-HA 80-20, Solo se tomaron imágenes de la zona SPE, ya que el material resulto con mayores defectos (frágil y quebradizo) no fue necesario el estudio de la zona SPS, pues la zona de interés es la de extrusión (SPE).

En la figura 35 a) y b) ambas con un aumento de 100x y una escala de 200 micrones sin ataque químico sobre la superficie de Ti-HA 80-20, observamos que; en los poros, usando el detector BEI, hay mayor luminiscencia o una fase mas blanca como se repite en las imágenes anteriores, no son profundos los poros y hay mayor densidad de ellos que en la mezcla Ti-HA 90-10. En la figura 35 c) con aumento de 2400x a 10 micrones, dentro del poro se observa partículas aglomeradas de esta fase blanca, parece que en esta fase, se formaron poros debido a la estructura que presentan las partículas aglomeradas.

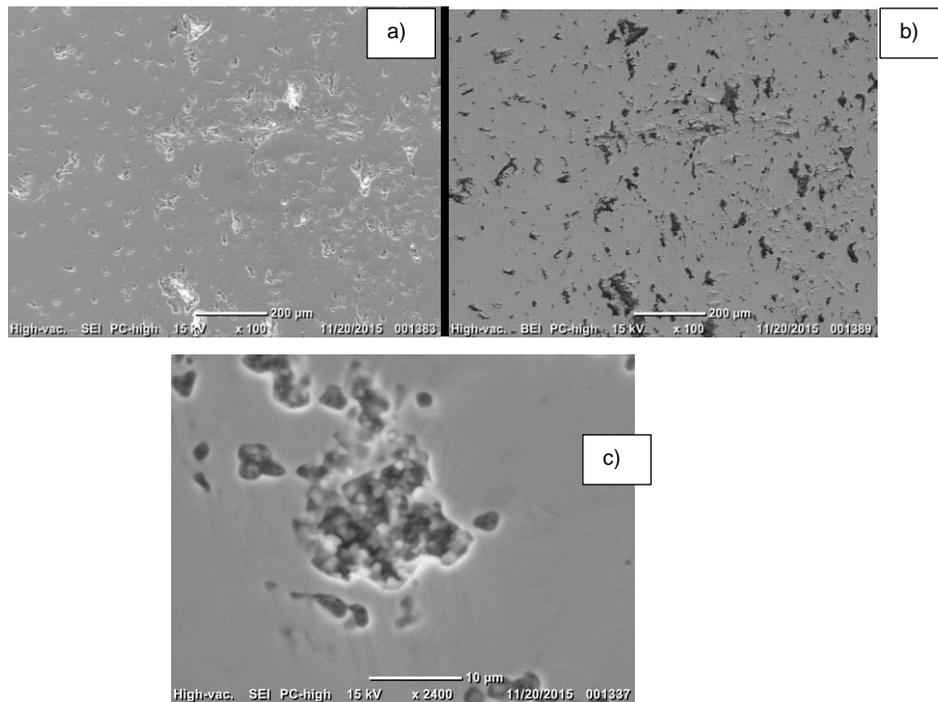


Figura 35. Ti-HA 80-20 procesada por SPS/SPE a 1400°C, mostrando la zona SPE, con los detectores a) SEI, b) BEI a 100x a una escala de 200 μm y c) SEI de 2400x con 10 μm.

1.8.9 Análisis Elemental EDS

El análisis se realizó a cada pieza procesada por SPS/SPE de Ti-HA 90-10 y 80-20, fue un análisis local como lo indica los incisos a) dentro y b), lo que significa que, se determinarán los elementos presentes sobre estos puntos en específico de toda el área de la muestra.

Para el analisis elemental se tomo la micrografia de Ti-HA 90-10 tomada con un aumento de 2500x, indica los puntos donde se realizo el analisis elemental.

En la figura 36 a) muestra la determinacion de cada elemento presente en el punto mostrado en la micrografia Ti-HA 90-10, para el analisis elemental sobre estas particulas, se determinaron P y Ca, elemento constituyentes de de la HA. Para el segundo analisis en el punto b) de la micrografia Ti-Ha 90-10 no hay presencia de Ca o P dado pues esta es la matriz de Ti.El porcentaje elemental determinado se muestra en las tablas 10 y 11 para el punto analizado dentro del poror y fuera del póro.

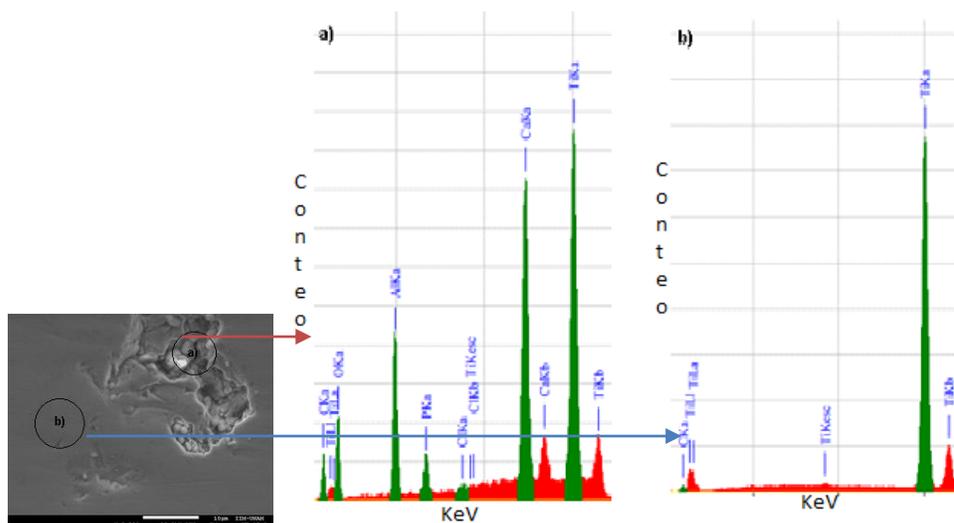


Figura 36. Analisis elemental (porcentaje en masa) de la superficie Ti-HA 90-10 procesada por SPS/SPE a 1400°C, a) dentro del poro y b) fuera del poro.

Tabla 10. Análisis elemental (porcentaje en masa) fuera del poro de la superficie de Ti-HA 90-10.

Elemento	% Masa
C	4.12
Ti	95.88
Total	100.00

Tabla 11. Analisis elemental (porcentaje en masa) dentro del poro de la superficie de Ti-HA 90-10.

Elemento	% Masa
Al	4.43
P	2.46
Ca	31.59
Ti	61.52
Total	100.00

En la figura 37 de Ti-HA 80-20 tomada con un aumento de 2400x se analizaron dos puntos a) dentro del poro sobre la partícula luminiscente y b) fuera del poro.

En la micrografía de Ti-HA 80-20, sobre los dos puntos analizados se muestra el análisis elemental en la figura 37 a) dentro del poro, se encontraron elementos constituyentes de HA, los más representativos; el Ca y el P, el Ca presentó mayor porcentaje comparado con el P, Para el análisis elemental de la figura 37 b) fuera del poro, no hay presencia de elementos constituyentes de la HA, solo Ti y C. Los porcentajes determinados durante el ensayo se muestran en las tablas 12 y 13.

Con esto confirmamos la presencia de algún fosfato de calcio dentro de los poros, (partículas blancas), se encontraron elementos constituyentes de la fase de HA formada durante el sinterizado, la fase de HA no quedó intacta debido al desgaste de la superficie para su análisis, esta fase al ser muy frágil se desprendió con facilidad, dejando rastros o partículas de ella.

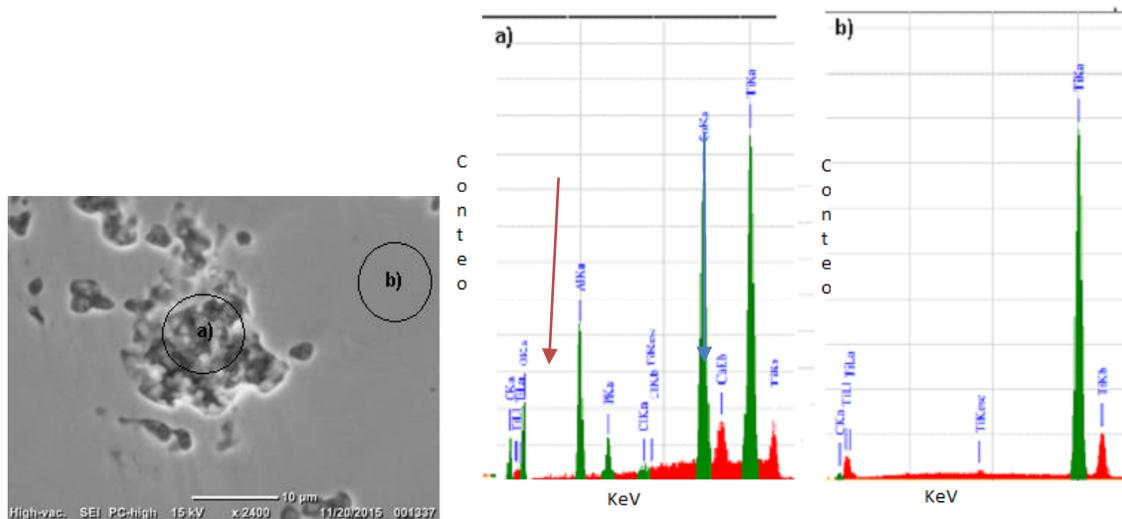


Figura 37. Análisis elemental (porcentaje en masa) de la superficie de Ti-HA 80-20 procesada por SPS/SPE a 1400°C, a) dentro del poro y b) fuera del poro.

Tabla 12. Análisis elemental (porcentaje en masa) fuera del poro de la superficie de Ti-HA 90-10.

Elemento	% Masa
C	3.82
Ti	96.18
Total	100.00

Tabla 13. Análisis elemental (porcentaje en masa) dentro del poro de la superficie de Ti-HA 90-10.

Elemento	% Masa
Al	4.34
P	3.76
Ca	30.59
O	10.39
Ti	50.92
Total	100.00

3.6 Resultados de caracterización por DRX

En la figura 38 se muestra el espectro de difracción del polvo de HA sin tratamiento, esto se hizo con el fin de poder identificar los planos característicos de la HA antes de mezclarla con Ti y sinterizarla. Esto, para asegurar que la síntesis por método sol-gel, produzca cristales de HA, algunos planos característicos de la HA cuantificados en esta prueba se encuentran en la tabla 14, con ello queda comprobado la obtención de este compuesto por este método de síntesis.

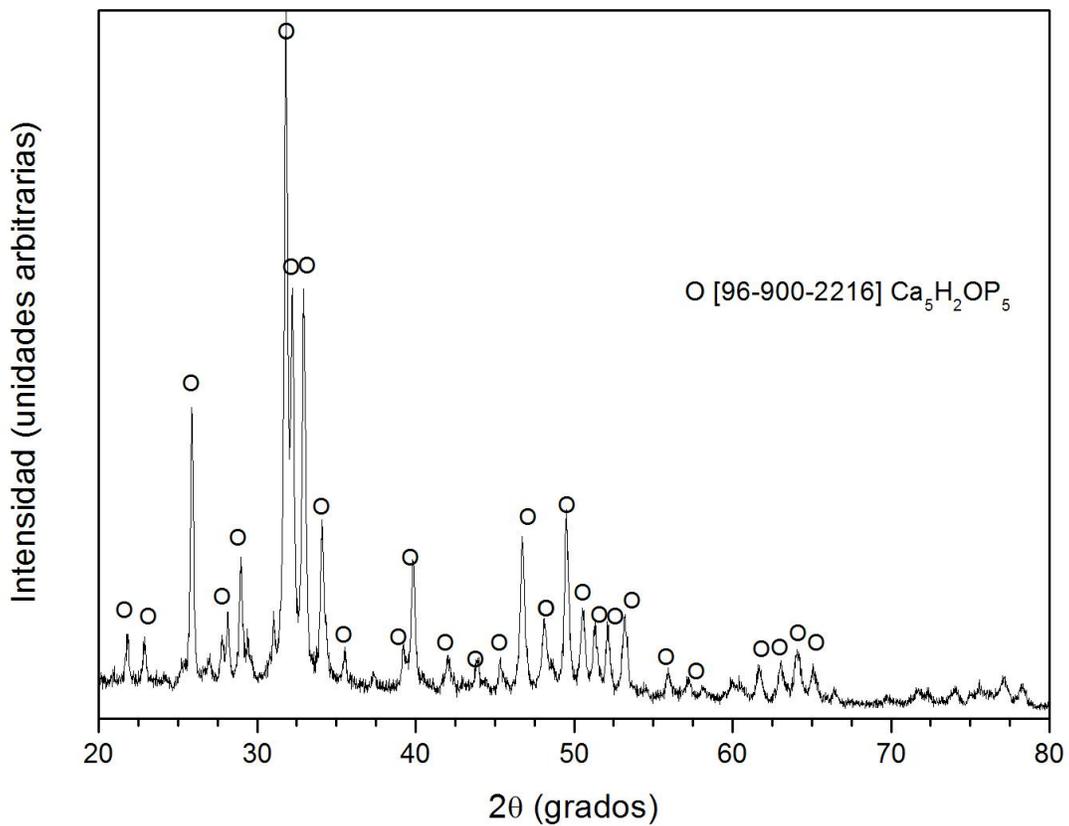


Figura 38. Espectro XDR del polvo de HA, obtenida por el metodo sol-gel, calcinada a 600°C (o) $Ca_5H_2OP_5$ (HA).

Tabla 14. Localización de los picos de HA usando el programa MACH 3 en la carta cristalográfica $Ca_5H_2O_{13}P_3$ [96-900-2216].

Planos (h k l)			2θ (grados)	Intensidad (u.a.)
1	2	1	31.8	1000
1	1	2	32.22	487.0
3	0	1	32.95	640.9
2	0	2	34.10	229.6
1	3	0	39.85	227.5
2	2	2	46.73	308.3

En la figura 39 se muestra la mezcla de polvos Ti-HA 90-10, a) 1 hora y b) 24 horas de molienda. Se realizó esta prueba con la misma composición, para saber si durante el proceso de mezcla producida por las bolas, favorecía una reacción con los polvos por la alta energización. El resultado no presentó ninguna reacción durante la molienda en los dos tiempos de trabajo, ya que, el patron de difracción muestra en los mismo planos las fases de Ti e HA, la unica diferencia que hay, es en la intensidad de algunos picos de difracción y con menos ruido b) comparado con a).

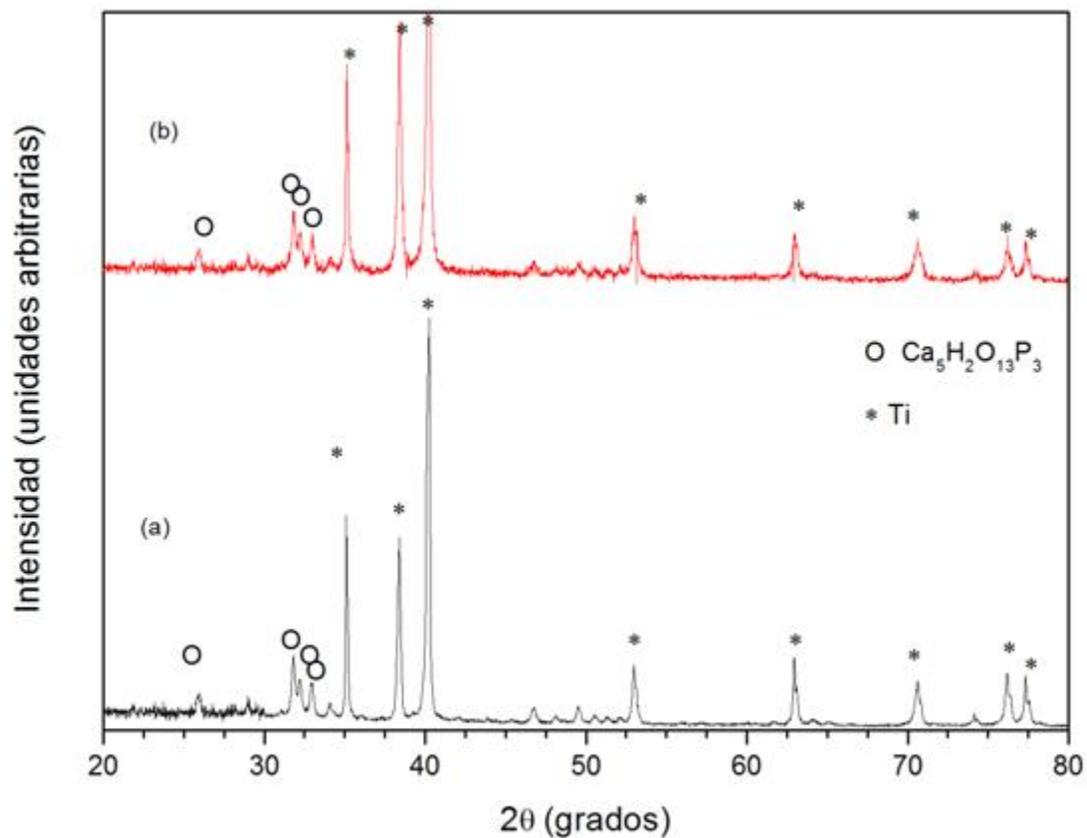


Figura 39. Espectro XDR de los polvos de Ti-HA 90-10, a) 1 hora de molienda y b) 24 horas de molienda, (o) $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_4$ (*)Ti.

En la figura 40 se muestran los espectros obtenidos de las piezas resultantes después del proceso SPS/SPE de mayor a menor porcentaje en masa de las mezclas de Ti: a) Ti puro a 1000°C, b) Ti-HA 90-10 a 1400°C y c) Ti-HA 80-20 a 1400°C.

En el inciso a) se observan los picos característicos correspondientes a la fase de Ti puro, los más representativos son tres en el intervalo de 35 a 41 teta, los últimos 5 picos se encuentran en el rango de 52 a 77 teta. En el inciso b) al contener 10% en masa de HA el espectro arroja picos característicos de un fosfato de calcio llamado: fosfato anhídrico de calcio (Este fosfato formado de igual manera es utilizado para material biológico, es biocompatible y bioactivo) formado de la descomposición de la HA, aunque los planos correspondientes de esta fase estén sobre un rango del mismo plano con la HA y el Ti, es por ello que no se alcanzan a delimitar con mayor claridad, pues se ven encimados con los del Ti, los más representativos están en el rango de 25 a 32 teta.

En c) con el 20% en masa de HA, aparecen los mismos picos correspondientes a los planos de la fase de Ti y el anhídrido de calcio, estos picos presentaron mayor intensidad para las dos fases y para la fase del fosfato de calcio se observó que en el rango de 42 a 53 teta se formaron nuevos picos de este fosfato, debido a que hay mayor cantidad de HA en la mezcla comparada con b).

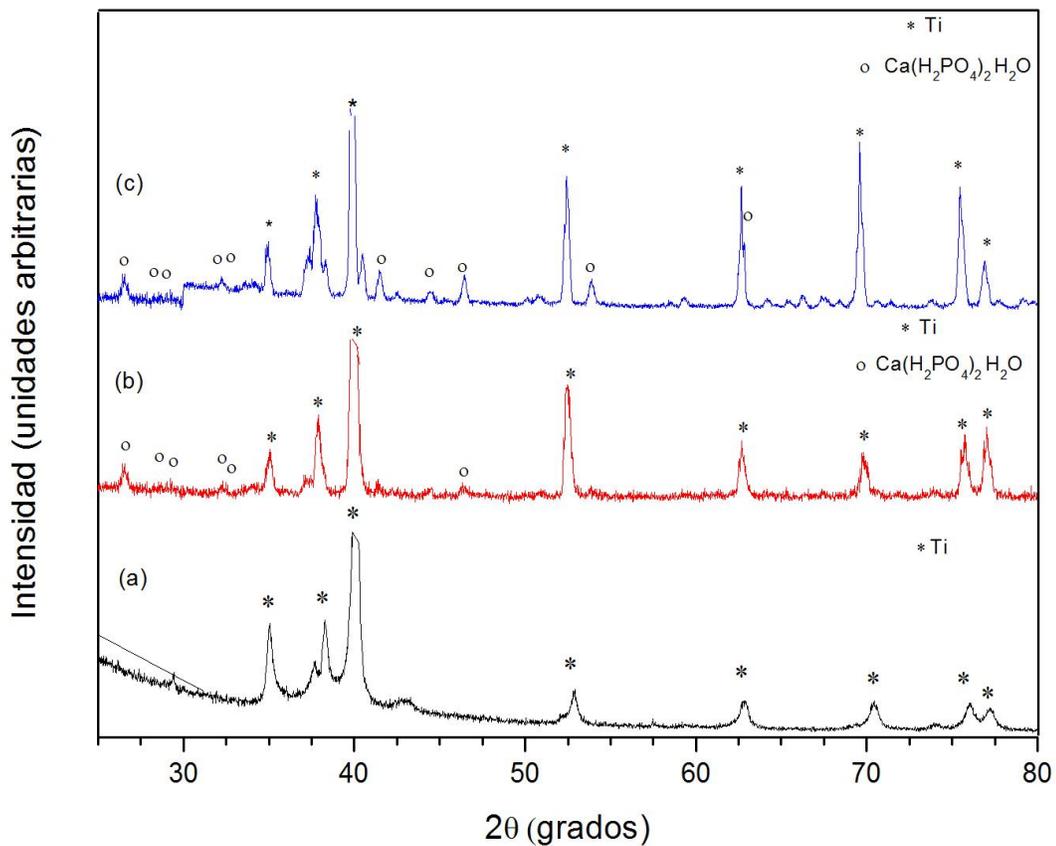


Figura 40. Espectro XDR de los polvos procesados por SPS/SPE a) Ti puro a 1000°C (* *Ti*), b) Ti-HA90-10 a 1400°C, (* *Ti*), (o) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y c) Ti-HA80-20 a 1400°C, (* *Ti*), [96-900-8518] $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (o)

3.7 Ensayo de microdureza

Este ensayo se hizo a lo largo de la zona extruida, se seleccionó sólo los valores con mayor aproximación entre ellos, en la tabla 10 se muestran las dureza obtenidas en este ensayo de las tres probetas, las de Ti y las del compósito con HA.

Tabla 15. Dureza Micro Vickers

Dureza (HV)		
Ti	Ti-HA 90-10	Ti-HA 80-20
347,21	748,59	793,67
332,29	664,49	825,90
337,45	647,95	829,26
342,72	632,03	704,70
305,92	669,28	720,69
340,96	731,64	694,27
322,31	638,77	781,21
305,17	654,93	699,44
297,83	664,44	769,06
339,19	577,88	674,21
328,91	691,65	709,96
307,44	645,65	874,60
313,56	612,51	712,56
337,45	648,03	935,58

En la figura 41, se muestran tres gráficas a) Ti puro b) Ti-HA 90-10 y c) Ti-HA 80-20, en ellas se puede reflejar la tendencia de agregar un elemento externo, aleante o impureza, como es el caso de la HA en una matriz de Ti, pues al aumentar el porcentaje en masa de este fosfato en la matriz, la dureza del material aumenta. En la gráfica a) la dureza es mayormente homogénea a lo largo de la probeta que la b) y c), su valor mínimo de dureza es de 297.831 HV y el máximo 347.216 HV. En la gráfica b) el valor mínimo es de 577.883 HV y el más alto 748.590 HV hay mayor discrepancia de la dureza a lo largo de la probeta. En c) la dureza de este material a lo largo de la probeta

es la de mayor discrepancia entre las tres, su valor mínimo es 674.20 HV y el máximo de 935.589 HV.

Debido el proceso de extrusión, los límites de grano que hay entre la fase de Ti y la HA tienen mas energía retenida debido a la deformación sufrida en el proceso SPS/SPE pues los límites son defectos cristalinos y son generados debido a la propagación de las dislocaciones en la red cristalina, con ello la dureza aumenta, además de que la HA es un material duro, aporta esa propiedad al Ti.

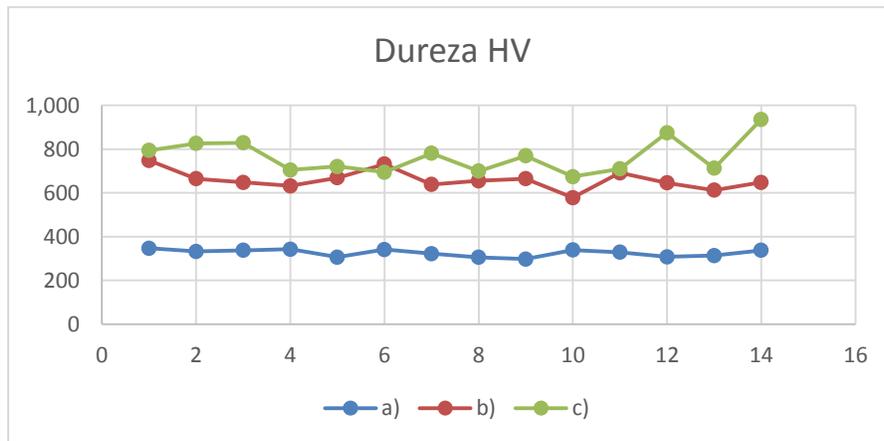


Figura 41. Ensayos de micro dureza Vickers a las 3 probetas procesadas por SPS/SPE, a) Ti a 1000°C, b) Ti-HA-90-10 y c) Ti-HA-80-20 a 1400°C.

3.8 Densidad aparente por método de Arquímedes

Para calcular la densidad aparente, se necesita calcular la densidad teórica del compuesto, a partir de fracciones ponderadas, como se usa en aleaciones del Ti y la HA se muestra en la siguiente ecuación:

$$\rho_{teorica\ TiHA} = X_{Ti}\rho_{Ti} + X_{HA}\rho_{HA}$$

Por lo que necesitaremos la densidad de cada uno y su fracción mol en base a la cantidad total de mezcla preparada en el molino. En la tabla 16 indica las cantidades medidas para cada mezcla y sus respectivos pesos moleculares (P.M)

Tabla 16. Masa empleada de Ti e HA para las mezclas de estos polvos a dichas composiciones 90-10 y 80-20.

Polvo	masa (g) 1	Masa (g) 2	P.M ($\frac{g}{mol}$)	$\rho(\frac{g}{cm^3})$
Ti	22.5	20.0	47,867	4,51
HA	2.5	5.0	988,613	3,16
Total	25.0	25.0		

Para calcular la fracción molar, se necesita calcular los moles por unidad de masa de la mezcla, del Ti y la HA, con las siguientes operaciones y base de cálculo.

$$22.5g_{Ti} \frac{1mol\ Ti}{47,867g\ Ti} = 0.00252mol\ Ti$$

$$2,5g_{HA} \frac{1mol\ HA}{988.613g\ HA} = 0,4700\ mol\ HA$$

$$M_{Totales} = M_{Ti} + M_{HA} = 0.47257\ mol$$

$$X_{Ti} = \frac{M_{Ti}}{M_{totales}} = \frac{0,4700}{0,4725} = 0,9946$$

$$X_{HA} = \frac{M_{HA}}{M_{totales}} = \frac{0,0025}{0,4725} = 0,0054$$

$$\rho_{teórica TiHA} = X_{Ti}\rho_{Ti} + X_{HA}\rho_{HA} = (4.51 * 0.9946) + (3.16 * 0.0054) = 4,502 \frac{g}{cm^3}$$

Partiendo de esta base de cálculo, se medirán las fracciones mol del Ti y la HA, así como sus densidades relativas como se muestra en la tabla 17.

Tabla 17. Fracción mol de Ti e HA a 90% y 80%, con sus densidades teóricas respectivamente.

Composición %	moles Ti	moles HA	moles Tot.	X_{Ti}	X_{HA}	$\rho_{teórica}$
90	0,4700	0,0025	0,4725	0,9946	0,0053	4,5027
80	0,4178	0,0050	0,4228	0,9880	0,0119	4,4938

$$\rho_{agua destilada} = 0.98 \frac{g}{cm^3}$$

En la tabla 18 se muestran las densidades relativas y totales calculadas anteriormente. También en la figura 42 se presentan las variables del proceso que afectan la densidad relativa; en este caso fue la temperatura y el porcentaje de HA en la matriz de Ti.

Tabla 18. Densidades totales y relativas (g/cm^3).

Material	ρ_{total}	$\rho_{relativa}$
Ti-HA90-10	4.44	98.60
Ti-HA80-10	4.49	99.96
Ti	4.25	94.32

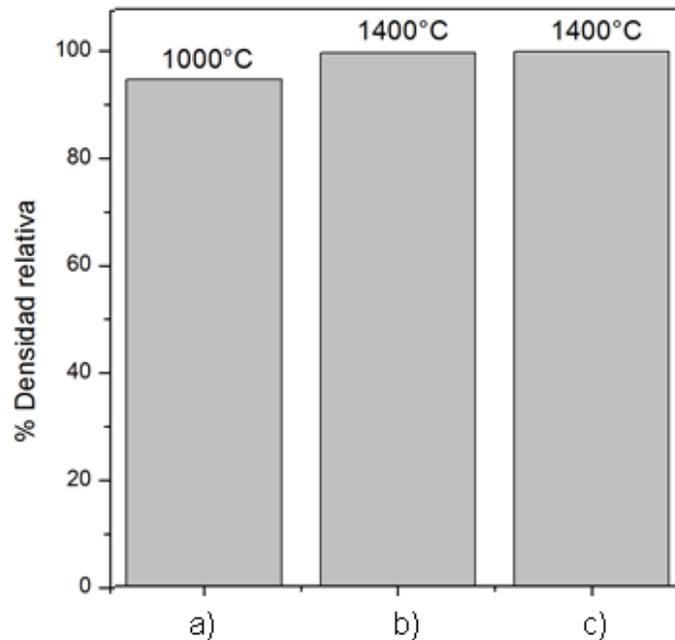


Figura 42. Porcentaje de la densidad relativa para las probetas procesadas por SPS/SPE: a) Ti a 1000°C, b) 90%Ti-HA a 1400°C, c) 80%Ti-HA a 1400°C.

Capítulo 4. Conclusiones

- La composición máxima de HA permitida por el Ti para extruir como compósito es de Ti-HA 80-20 sin que se rompa la pieza en el proceso, esto debido a que el incremento en la concentración de la HA entorpece la fluidez del Ti en estado viscoso.
- La HA pura se descompone a temperaturas mayores de 1200°C, por lo que se sugiere realizar extrusiones por debajo de esta temperatura para conservar su estructura. Al exceder dicho límite se obtuvo fosfato de calcio anhidro.
- La combinación de los procesos SPS/SPE permite desarrollar una mayor densificación de los polvos cuando el compósito tiene menor cantidad de HA en la matriz de Ti y está expuesto a una temperatura mayor.
- Para extruir compósitos de Ti-HA, se necesita llegar a la temperatura máxima de extrusión de la mezcla, en este caso 1400°C y aplicar toda la carga que el dado de grafito pueda resistir sin fracturarse (aprox. 9kN) para que fluya el material cuando este mayormente energizado.
- El grado de extrusión (longitud) de los compósitos de Ti-HA está limitado por el diseño de los dados de grafito empleados, así como del método de obtención (pureza) de la HA.
- Se logró una longitud máxima de 189mm del compósito Ti-HA, modificando el diseño de los dados de extrusión.

Bibliografía

- [1] Oldani, C., Gallo, M., & Canavosio, L. Fabricación de un compuesto poroso de Ti-HA (consultado en línea): <http://sabi2011.fi.mdp.edu.ar/proceedings/OBI/Pdf/O-24.pdf>
- [2] Gaona Latorre, M. *Recubrimientos biocompatibles obtenidos por Proyección Térmica y estudio in vitro de la función osteoblástica*, 2007.
- [3] Compósitos y generalidades (consultado en línea). Disponible: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Lección1.Cerámicas.Tipos Materiales.pdf>
- [4] Besednjak, A. *Materiales compuestos*. Universidad. Politécnica de Cataluña. Vol. 100, pp. 1-15, 2009.
- [5] Rivera, A. C. P. *Actualidad en osteointegración*. Facultad de Estomatología. Universidad Peruana Cayetano Heredia. Lima-Perú. 2009.
- [6] González Tenorio R. *Síntesis y caracterización de nanocristales de hidroxiapatita obtenidos por el método de sol-gel. Tesis de maestría*. Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México, México D. F., 2012.
- [7] Titanio. Estructplan On Line, 2007 (consultado en línea). Disponible en web: <http://www.estrucplan.com.ar/articulos/verarticulo.asp?IDArticulo=1738>
- [8] F.J. Gil, M.P. Ginebra, J.A. Planell. Biomateriales (consultado en línea). http://tdd.elisava.net/coleccion/20/gil_ginebra_planell-es.
- [9] Guobin M., Xiang L. Hydroxyapatite: Hexagonal or Monoclinic. *Crystal Growth & Design*, vol. 9, num. 7, pp. 2991-2994, 2009.

- [10] Bohner, M. *Calcium orthophosphates in medicine: from ceramics to calcium phosphate cements*. *Injury*, 31, D37-D47., 2000.
- [11] Sinterización (consultado en línea). <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/tecnologia-de-polvos/material-de-clase-1/5.Sinterizaciónx.pdf>
- [12] Casas Luna Mariano. *Perspectivas de procesamiento con la técnica de sinterizado por arco eléctrico SPS*. Tesis de Maestría. Centro de Investigación e Innovación Tecnológica. Instituto Politécnico Nacional. México D.F. 2014.
- [13] Bangwu L., Yue Z. *Sintered by spark plasma sintering (SPS) for intermediate temperature SOFC electrolyte*. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 458, num. 1, pp. 383-389, 2012.
- [14] Bezerra G. Et al. *Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques*. Arunachalam Lakshmanan, Intech. Capítulo 19, pp. 424-434, 2012.
- [15] M. Tokita, «Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology Japan» *Journal of the Society of Powder Technology Japan*, p. 790-804, 1993.
- [16] K. Morsi, et al., «Spark Plasma Extrusion (SPE): Prospects and Potential» *Scripta Materialia*, pp. 395-98, 2009.
- [17] E. Oberg, F. D. Jones, H. L. Horton y H. H. Ryffel , *Machinery's Handbook*, 26 ed., New York: Industrial Press Inc., 2000.
- [18] Salvador Zea Antonio. *Extrusión de polvos de aluminio para la obtención de barras asistido por arco eléctrico SPE*. Tesis de Maestría. Centro de Investigación e Innovación Tecnológica. Instituto Politécnico Nacional. México D.F. 2015.
- [19] Proceso de Extrusión de Metales / Procesos de Manufactura (consultado en línea) es.slideshare.net/betorossa/proceso-de-extrusion-de-metales-2014.

[20] Cerezo, P. et al. *Caracterización de complejos farmaco-arcilla (timolol-sepiolita por Termogravimetría (ATG))*. Congreso de la sociedad española de farmacia industrial y galénica. Granada (E) pp. 27-29, 2003.

[21] J. Sibilía. *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*. VCH. Germany, 1988.

[22] Guzmán Vázquez Carolina. *Síntesis y Caracterización de la Hidroxiapatita por procedimiento de vía húmeda*. Tesis de Maestría. Instituto de Investigación en Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F., 2004.

[23] Cullity, B. *Elements of X-Ray Diffraction*. Massachusetts: Addison Wesley, pp. 78-85, 1956.

[24] Waseda, Y., Matsubara, E. & Shinoda, K. *X-Ray Diffraction Crystallography*. New York, Springer, 2011.

[25] O. Barceinas Sánchez y A. Juárez Hernández. *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. Capítulo 3: Ordenamiento atómico de los sólidos., 2001.

[26] Naik Kardile, A. *Fundamentos del microscopía electrónico y su aplicación en la investigación textil*, 1975.

[27] M. L. López. Serie Científica Avanzada: El microscopio Electrónico. Facultad de medicina Universidad de Chile. Centro de Extensión Biomédica, 2003.

[28] Norma ASTM E 3 (consultado en línea)
<http://materias.fi.uba.ar/6713/PREPARACION%20METALOGRAFICA.pdf>

[29] Norma ASTM 407 (consultado en línea)
<http://materias.fi.uba.ar/6713/PREPARACION%20METALOGRAFICA.pdf>

[30] Santos E, Yenque D., J. Rojas O., Rosales U., V. Acerca del ensayo de dureza. *Notas Científicas. Industrial Data* (4) vol. 2, pp 73-80, 2001.

[31] ASTM Standard F67. *Standard specification for unalloyed titanium for surgical implant application*. pp. 129–137, 2002.

[32] Garcia-Menocal, J. D., Alonso, L. M., Manent, S. M., Viejo, J. R., & Aznar, M. M. (1999). Influencia de la atmósfera de sinterización en la estabilidad térmica de cerámicas de hidroxiapatita reforzadas con circonita. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 38(1).

[33] Gi, F. J.; Ginebra, M. P.; Planell, J. A. Metales y aleaciones para la sustitución de tejidos duros. *Biomecánica*, 1999, vol. 7, no 13, p. 73-78.