



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Extrusión de polvo de
hidroxiapatita utilizando la
técnica SPE**

TESIS

Que para obtener el título de
Ingeniero Mecánico

P R E S E N T A

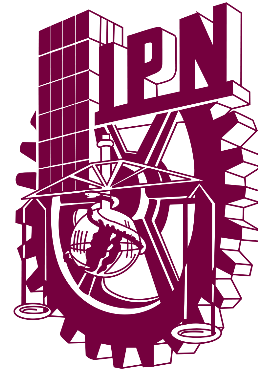
Isaac Muñoz Juárez

DIRECTOR DE TESIS

Dra. María Cristina Piña Barba



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2016



Extrusión de polvo de hidroxiapatita utilizando la técnica SPE es un proyecto de colaboración entre la Dra. María Cristina Piña Barba, investigadora del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México y el Dr. Sebastián Díaz de la Torre, investigador del Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del Instituto Politécnico Nacional.

Este proyecto es un claro ejemplo de los grandes logros que pueden ser alcanzados cuando se trabaja en equipo, anteponiendo el beneficio común, sin distinción de instituciones ni de personas.

Todos unidos podemos hacer de México, un mejor país.

“Por mi raza hablará el espíritu”

“La técnica al servicio de la Patria”

Agradecimientos

Han sido muchas las personas que, de alguna u otra manera, han contribuido a mi formación como ingeniero y como persona, por lo que quiero dedicar las siguientes líneas a reconocer el esfuerzo de quienes han hecho posible que este proyecto sea una realidad.

Por la increíble vida que me han dado, por brindarme los conocimientos más importantes de mi existencia y por todo el amor que me han brindado, estas líneas no son suficientes para agradecer por todas y cada una de las cosas que han hecho por mí mis padres, la Señora Guadalupe Juárez y el Señor Ignacio Muñoz. Mi vida sería imposible sin ellos.

Quiero agradecer a mi amiga, la Dra. María Cristina Piña Barba, por creer en mí desde el momento en que toqué por primera vez su puerta, por ayudarme a crecer como ingeniero y como persona, pero sobre todo, por compartirme parte de su tiempo, su conocimiento y su experiencia para la realización de éste y más proyectos. Para ella mi más grande admiración.

Mi gratitud hacia la mente maestra detrás de este proyecto, el Dr. Sebastián Díaz de la Torre, quien me brindó la confianza y libertad necesarias y los medios para la ejecución de éste trabajo. Estas palabras no son suficientes para expresar mi agradecimiento hacia él por el incuantificable conocimiento adquirido a su lado.

Éste proyecto no hubiera sido posible sin la enorme cooperación del Ing. Guillermo Dieguez, quien fue mi coequipero en esta aventura realizando las más valiosas aportaciones a la investigación.

Quiero agradecer al M.T.A. Mariano Casas Luna por brindarme los antecedentes necesarios para la elaboración de este trabajo y al Dr. Edgar Montufar Jiménez por las valiosas observaciones y recomendaciones realizadas.

Al Ing. Carlos Flores Morales, a la M.C. Adriana Tejeda Cruz, a la Q.F.B. Damaris Cabrero Palomino, y a la Ing. Mariana Álvarez Torres, agradezco por el apoyo técnico brindado en la caracterización del material.

Por las amenas charlas, inolvidables experiencias, la enorme ayuda y todo el conocimiento que me han transmitido quiero agradecer a mis amigos del Instituto de Investigaciones en Materiales: Naye, Malú, Caro, Eduardo, Rodrigo y José Luis y, de manera muy especial a Karla y Héctor por ser mis primeros mentores dentro del Laboratorio de Biomateriales, por la paciencia que siempre tuvieron conmigo y por apoyarme siempre en todo.

Sería necesario un tomo adicional para agradecer por todos los maravillosos momentos, por todo lo aprendido a su lado y por su valiosa amistad a todos y cada uno mis compañeros en la Facultad de Ingeniería.

A Fanny, Emmanuel, Keren, Catalina, Alan, Juan, Naomi, Diego, Pavel, Carlos y a todos mis amigos que siempre estuvieron a mi lado en esta aventura universitaria y que pusieron varios granitos de arena para lograr mis metas. Sin ellos nada de esto hubiese sido posible.

A mi tío Gabriel Muñoz, por formar parte de mi vida, por su apoyo incondicional y por ser mi principal secuaz de mis locuras.

Sin duda alguna, este sueño no se hubiese vuelto realidad sin la ayuda de mi hermana, Itzel, que sin querer se volvió partícipe de mis más grandes proyectos y aventuras.

Se agradece al proyecto PAPIIT IN114316 - "Desarrollo y caracterización de nanofibras mediante la técnica de electrohilado aplicado en sistemas químico-biológicos" por el apoyo brindado para la realización de esta tesis

Isaac Muñoz Juárez

2016



Extrusión de polvo de
hidroxiapatita utilizando la
técnica SPE

Contenido

Contenido

1. Introducción	Pág. 1
1.1. Planteamiento del problema	Pág. 3
1.2. Hipótesis	Pág. 4
1.3. Objetivos del proyecto	Pág. 4
2. Marco Teórico	Pág. 5
2.1. Hidroxiapatita	Pág. 6
2.1.1. Propiedades mecánicas y de interacción con el tejido vivo	Pág. 6
2.1.2. Métodos de síntesis	Pág. 7
2.2. Extrusión	Pág. 8
2.2.1. Generalidades	Pág. 8
2.3. Extrusión de materiales cerámicos	Pág. 10
2.3.1. Comportamiento plástico de la hidroxiapatita	Pág. 10
2.3.2. Antecedentes de la extrusión de cerámicos	Pág. 11
2.4. Spark Plasma Extrusion (SPE)	Pág. 12
2.4.1. Spark Plasma Sintering (SPS)	Pág. 12
2.4.2. Equipo y herramental SPS	Pág. 13
2.4.3. Principios del proceso SPS	Pág. 14
2.4.3.1. Efecto de la corriente directa pulsante	Pág. 14
2.4.3.2. Descarga de plasma	Pág. 17
2.4.3.3. Mecanismo de sinterización	Pág. 17
2.4.4. Sinterizado de hidroxiapatita utilizando SPS	Pág. 19
2.4.5. Spark Plasma Extrusion (SPE) como adaptación del proceso SPS	Pág. 19

<i>2.5. Técnicas de caracterización</i>	<i>Pág. 21</i>
2.5.1. Difracción de rayos X	Pág. 21
2.5.1.1. Ley de Bragg	Pág. 22
2.5.1.2. Caracterización por Difracción de Rayos X	Pág. 23
2.5.2. Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico	Pág. 24
2.5.3. Espectroscopía Infrarroja	Pág. 26
2.5.4. Microscopía Electrónica de Barrido	Pág. 28
2.5.5. Microscopía Electrónica de Transmisión	Pág. 30
2.5.6. Ensayo de microdureza Vickers	Pág. 31
2.5.7. Medición de la densidad relativa por el método de Arquímedes	Pág. 32
3. Desarrollo Experimental	Pág. 35
<i>3.1. Síntesis del polvo de hidroxiapatita</i>	<i>Pág. 36</i>
3.1.1. Preparación de las disoluciones	Pág. 36
3.1.2. Mezclado de precursores	Pág. 36
3.1.3. Lavado de la muestra	Pág. 37
3.1.4. Secado de la muestra	Pág. 37
3.1.5. Calcinación	Pág. 37
<i>3.2. Proceso de extrusión</i>	<i>Pág. 38</i>
3.2.1. Equipo y herramental SPE	Pág. 38
3.2.2. Preparación de la muestra	Pág. 39
3.2.3. Suministro de calor	Pág. 40
3.2.4. Aplicación de la carga axial	Pág. 40
3.2.5. Enfriamiento	Pág. 41
3.2.6. Extracción de la muestra	Pág. 41
3.2.7. Diagrama de flujo del proceso de extrusión	Pág. 42
4. Resultados, su análisis y su discusión	Pág. 43
<i>4.1. Análisis del polvo de hidroxiapatita</i>	<i>Pág. 44</i>
4.1.1. Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico	Pág. 44
4.1.2. Espectroscopía Infrarroja	Pág. 46

4.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	Pág. 48
4.2. Descripción de la muestra extruida	Pág. 50
4.3. Cálculo de la densidad y porosidad mediante el método de Arquímedes	Pág. 53
4.4. Difracción de Rayos X	Pág. 55
4.4.1. Identificación de las muestras	Pág. 55
4.4.2. Determinación del tamaño de cristal	Pág. 60
4.5. Microscopía Electrónica de Barrido	Pág. 61
4.6. Ensayo de Microdureza Vickers	Pág. 65
5. Conclusiones	Pág. 69
5.1. Recomendaciones	Pág. 71
6. Bibliografía	Pág. 73

Lista de figuras

2.1. Configuración física del proceso de extrusión directa	Pág. 8
2.2. Configuración física del proceso de extrusión inversa	Pág. 9
2.3. Disipación de calor en las partículas del polvo	Pág. 13
2.4. Configuración del sistema SPS	Pág. 14
2.5. Flujo de corriente en las partículas del polvo	Pág. 15
2.6. Efectos de la corriente directa pulsante	Pág. 16
2.7. Mecanismo de sinterización mediante formación del cuello por arco eléctrico	Pág. 18
2.8. Vista del corte transversal del herramental del proceso SPE	Pág. 20
2.9. Configuración del sistema SPE	Pág. 21
2.10. Difracción de Rayos X por dos planos atómicos	Pág. 23
2.11. Esquema de un difractómetro	Pág. 24
2.12. Esquema del equipo SDT	Pág. 26
2.13. Esquema de un espectrómetro infrarrojo	Pág. 27
2.14. Esquema de un microscopio electrónico de barrido	Pág. 29
2.15. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión	Pág. 31
2.16. Indentación de una muestra	Pág. 32
2.17. Medición de la masa de la muestra para el ensayo de densidad relativa por el método de Arquímedes	Pág. 33
3.1. Comportamiento de la temperatura durante el proceso de calcinación	Pág. 38
3.2. Vistas perpendiculares del dado de grafito: superior, frontal, inferior	Pág. 39
3.3. Corte transversal del dado de grafito	Pág. 39
3.4. Comportamiento de la temperatura durante el proceso de extrusión	Pág. 40
3.5. Aplicación de la carga axial en función de la temperatura	Pág. 41
3.6. Diagrama de flujo del proceso de extrusión	Pág. 42
4.1. Termograma Calorimetría Diferencial de Barrido	Pág. 45
4.2. Termograma Análisis Termogravimétrico	Pág. 46
4.3. Espectro Infrarrojo del polvo de HA, indicando las bandas de los grupos de coordinación identificados	Pág. 47

4.4. A) Micrografía de transmisión del polvo de hidroxiapatita y B) Patrón de difracción de electrones del polvo de HA, indicando los anillos de mayor intensidad	Pág. 49
4.5. Comportamiento del desplazamiento del perfil de extrusión respecto de: A) el tiempo, B) la temperatura y C) la carga axial	Pág. 51
4.6. Muestra extruida y su corte transversal	Pág. 52
4.7. Descripción de las zonas de la muestra de hidroxiapatita extruida	Pág. 52
4.8. Comportamiento de la densidad relativa en las diferentes zonas de la muestra de HA extruida	Pág. 54
4.9. Difractograma del polvo precursor	Pág. 56
4.10. Difractograma de la base de la muestra de HA extruida	Pág. 57
4.11. Difractograma de la zona extruida inferior de la muestra de HA extruida	Pág. 57
4.12. Difractograma de la zona extruida superior de la muestra de HA extruida	Pág. 58
4.13. Difractograma de la cabeza de la muestra de HA extruida	Pág. 58
4.14. Comparativo de difractogramas del polvo precursor de HA y las diferentes zonas de la muestra de HA extruida	Pág. 59
4.15. Micrografías de barrido de la base, A) a x170 y B) a x1000	Pág. 62
4.16. Micrografías de barrido de la zona extruida inferior, A) a x170 y B) a x1000	Pág. 63
4.17. Micrografías de barrido de la zona extruida superior, A) a x170 y B) a x1000	Pág. 64
4.18. Indentaciones realizadas en las zonas de HA extruida	Pág. 66
4.19. Perfil de durezas de la muestra extruida de hidroxiapatita	Pág. 67

Índice de tablas

4.1. Identificación de las bandas del espectro infrarrojo	Pág. 48
4.2. Planos asociados a los anillos identificados en el patrón de difracción de electrones (MET)	Pág. 50
4.3. Cálculo de la densidad relativa y porcentaje de porosidad	Pág. 54
4.4. Cálculo del tamaño de cristal para el polvo precursor de hidroxiapatita	Pág. 61
4.5. Valores de dureza medidos sobre la muestra de hidroxiapatita extruida	Pág. 67

Abreviaturas

- COD: Crystallographic Open Database
- DSC: Differential Scanning Calorimetry
- EAE: Extrusión por Arco Eléctrico
- HA: Hidroxiapatita
- IR: Infrarrojo
- MEB: Microscopía Electrónica de Barrido
- MET: Microscopía Electrónica de Transmisión
- SAE: Sinterizado por Arco Eléctrico
- SDT: Simultaneous DSC-TGA
- SPE: Spark Plasma Extrusion
- SPS: Spark Plasma Sintering
- TGA: Thermal Gravimetric Analysis

Capítulo

1



Extrusión de polvo de
hidroxiapatita utilizando la
técnica SPE

Introducción

Capítulo 1: Introducción

A lo largo de la historia, el hombre ha buscado incansablemente dar explicación y entender los fenómenos del mundo que lo rodea. Las observaciones y razonamientos sobre estos fenómenos dieron lugar a la formación de las distintas ciencias.

La Ciencia de Materiales resulta una disciplina que ha acompañado al ser humano desde tiempos remotos, en los cuales el hombre desarrolló sus primeros utensilios de uso personal, de ornamenta y de guerra en función de la utilidad de los materiales descubiertos.

Las civilizaciones, en las diversas etapas de la humanidad, fueron descubriendo e innovando las aplicaciones de los diferentes materiales. Se desarrollaron aleaciones y empíricamente se caracterizaron los métodos de fabricación y de manufactura.

Pero no fue sino hasta el siglo XIX cuando el hombre descubre la relación entre la estructura de los materiales y sus propiedades, dando pie a la Ciencia de Materiales como la conocemos hoy en día, la cual podemos definir como la ciencia que tiene por objeto el conocimiento básico de la estructura interna, propiedades y procesamiento de los materiales.

Actualmente podemos clasificar los materiales en cuatro grandes familias: metales, cerámicos, polímeros y compuestos. De ellas se deriva un tipo de materiales que ha resultado crucial y de sumo interés para el humano actual, los biomateriales.

Los biomateriales pueden ser definidos como aquellos materiales sintéticos utilizados para evaluar, tratar, corregir o reemplazar parte de un sistema vivo o para funcionar en contacto íntimo con el tejido vivo (1) (2).

La hidroxiapatita, biocerámica con fórmula química $Ca_5(PO_4)_3OH$, es un mineral que está formado por fosfato de calcio cristalino y que constituye alrededor del 70% del peso seco del tejido óseo (3). En tiempos recientes, se han desarrollado diversas técnicas para obtener hidroxiapatita estequiométrica, que ha sido utilizada en diversas aplicaciones biomédicas, por ejemplo, como recubrimiento de injertos metálicos y en odontología.

Aunque se ha realizado en el mundo un gran avance respecto a las aplicaciones biomédicas de la hidroxiapatita, aún existen grandes retos. Uno de ellos es la deficiencia en las propiedades mecánicas de los cuerpos fabricados con este material, lo que ha impedido el desarrollo de prótesis para áreas con altas sollicitaciones.

Se han utilizado diversas técnicas para intentar sinterizar hidroxiapatita sintética y mejorar las propiedades mecánicas de los cuerpos resultantes, una de ellas es el "Spark Plasma Sintering (SPS)", o en español, Sinterizado por Descarga de Plasma, también conocido como Sinterizado por Arco Eléctrico, que involucra un proceso de sinterizado en el que se aplica una fuerza uniaxial y corriente directa DC pulsada, bajo una atmósfera inerte o al vacío para llevar a cabo la compactación y densificación de polvos metálicos y cerámicos (15).

Mediante una adaptación del sistema SPS es posible lograr la extrusión de polvos, una técnica alternativa recientemente desarrollada en el Centro de Investigación e Innovación Tecnológica (CIITEC) del Instituto Politécnico Nacional por el Dr. Sebastián Díaz de la Torre y conocida como "Spark Plasma Extrusion (SPE)".

En este trabajo se presenta el estudio del comportamiento de la hidroxiapatita sintética utilizando la técnica SPE, con la finalidad de encontrar las condiciones para obtener cuerpos porosos y alargados que conserven la misma formulación del polvo precursor.

1.1. Planteamiento del problema

Existen diversos biomateriales que son empleados para fabricar implantes óseos, pero ninguno posee las propiedades de osteointegración que la hidroxiapatita presenta. (3) Las limitantes más importantes en el uso de implantes de hidroxiapatita son las bajas propiedades mecánicas de los compósitos de este material, las cuales pueden ser mejoradas mediante la implementación de técnicas novedosas que permiten una mejor densificación del material y procesos de manufactura tales como la extrusión, de la cual se obtienen cuerpos de sección transversal constante, a partir de los cuales pueden ser maquinadas piezas para implantes.

La extrusión de polvos cerámicos es un tema poco explorado debido a la fractura súbita de éstos materiales sometidos a bajos esfuerzos, por lo que no existen reportes acerca de éste proceso.

1.2. Hipótesis

El polvo de hidroxiapatita con tamaño de cristal nanométrico puede presentar un comportamiento plástico cuando es energizado a más de 850°C, permitiendo la obtención de cuerpos duros y alargados de sección transversal constante mediante el proceso de Extrusión por Arco Eléctrico o SPE (por sus siglas en inglés Spark Plasma Extrusion), debido a que el suministro de calor y la aplicación de carga axial promueven la deformación en los cristales del polvo.

1.3. Objetivos del proyecto

Objetivo General

Obtener cuerpos porosos, alargados y con alta dureza mediante el proceso de extrusión, para demostrar el comportamiento plástico de la hidroxiapatita utilizando la técnica SPE.

Metas

- Obtener y caracterizar el polvo de hidroxiapatita necesario para llevar a cabo el proceso SPE
- Determinar los parámetros de operación del proceso SPE que permitan lograr la extrusión de polvo de hidroxiapatita
- Caracterizar el material obtenido y confirmar que su formulación química resulta igual a la de su polvo precursor.

Capítulo

2



Extrusión de polvo de
hidroxiapatita utilizando la
técnica SPE

Marco
teórico

Capítulo 2: Marco Teórico

2.1. Hidroxiapatita

La hidroxiapatita es uno de los tres elementos que se presentan en mayor cantidad en el cuerpo humano, constituyendo alrededor del setenta por ciento del peso seco del tejido óseo (1)(3). Su fórmula química es $Ca_5(PO_4)_3OH$, aunque en ocasiones es escrita como $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ para denotar que la celda unidad se encuentra formada por dos entidades.

La hidroxiapatita sintética es un biomaterial a base de fosfato de calcio muy utilizado para reconstruir tejido óseo dañado o como recubrimiento de prótesis debido a que su composición química y su estructura son muy similares a los minerales contenidos en el esqueleto, lo cual favorece la formación de enlaces con el hueso, siendo un material biocompatible (4).

Además de las ya mencionadas aplicaciones biomédicas, la hidroxiapatita puede ser utilizada en otras áreas, como la ingeniería química, donde es usada como material catalítico y absorbente de proteínas (3). Adicionalmente, en odontología se puede usar como cemento para llenar microfisuras en las superficies del esmalte, para eliminar fácilmente la placa en las superficies dentales y para promover la remineralización de capas superficiales desmineralizadas en los dientes (1).

2.1.1. Propiedades mecánicas y de interacción con el tejido vivo

Para permitir la regeneración de tejido óseo en la zona de implante, las propiedades mecánicas de la hidroxiapatita no deben ser mayores que las del hueso natural pero deben aproximarse tanto como sea posible. Para lograrlo, es necesario efectuar una sinterización para incrementar las propiedades de los compósitos de hidroxiapatita, sin embargo, aún se encuentran por debajo de las del hueso natural (3).

La temperatura de sinterización, la porosidad, la estequiometría, la pureza de fase y el tamaño de grano de las partículas son los factores que afectan a las propiedades mecánicas del material sinterizado. También se ha demostrado que la dureza aumenta proporcionalmente a la temperatura de sinterización y tamaño de grano hasta un valor crítico a partir del cual, se observa una disminución de la dureza debido al crecimiento excesivo de partículas y la descomposición térmica.

Una de las principales limitaciones de los compuestos de hidroxiapatita es su baja resistencia a la fractura, en comparación con el hueso natural, lo que significa que presenta comportamiento de un material frágil (1)(3)(5).

Los compuestos de hidroxiapatita sintética son frecuentemente utilizados debido a sus propiedades de interacción con el tejido vivo: biocompatibilidad, bio-afinidad, bioactividad y osteointegración. Dado que solo contiene iones de calcio y fosfato no genera toxicidad local o sistémica (3)(5).

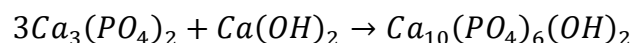
2.1.2. Métodos de Síntesis

Para la elaboración de compuestos de hidroxiapatita, es necesario conocer perfectamente las características del polvo precursor, ya que como se mencionó anteriormente, existen diversos factores que afectan sus propiedades físicas y mecánicas.

Existen diversos métodos a partir de los cuáles es posible obtener polvo de hidroxiapatita, los cuáles se pueden clasificar como de *Vía Húmeda* y de *Estado Sólido*.

Entre los métodos de *Vía Húmeda* destacan los de sol-gel, hidrotermal y precipitación, siendo este último el de mayor interés para la realización del presente trabajo.

El método de *Vía Húmeda* mediante precipitación es el más utilizado para producir polvo de hidroxiapatita y se involucra una reacción entre ácido fosfórico e hidróxido de calcio, tal y como se describe en la siguiente ecuación:



La precipitación se presenta a bajas temperaturas entre 25 [°C] y 90 [°C]. Si se incrementa la temperatura de reacción, es posible formar productos con un mayor porcentaje de cristalinidad (3).

2.2.Extrusión

Es posible definir de manera general el proceso de extrusión como *“la aplicación de una fuerza sobre un material en estado plástico, contenido en una cámara, obligándolo a pasar a través de un dado o boquilla con la forma del perfil que se requiere obtener”* (6).

2.2.1. Generalidades

El proceso de extrusión se puede clasificar de acuerdo a su constitución física (directa o indirecta) y de acuerdo a su temperatura de trabajo (en frío o en caliente).

La extrusión directa es el proceso en el cual, se aplica una fuerza sobre el material en estado plástico contenido en un recipiente y se induce a salir a través de una boquilla en el extremo opuesto del contenedor. La configuración física de este proceso se ilustra en la Figura 2.1.

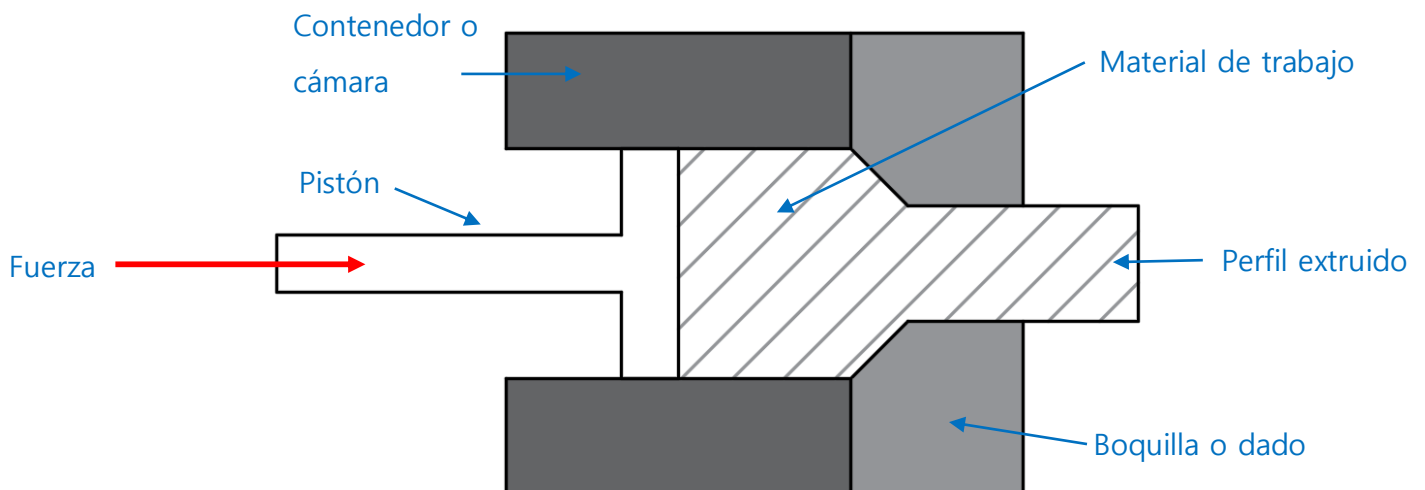


Figura 2.1: Configuración física del proceso de extrusión directa.

Mediante el proceso de extrusión directa se obtienen cuerpos de sección transversal constante, tanto huecos como sólidos y pueden emplearse diversos materiales que presenten comportamiento plástico.

Una de las limitantes del proceso de extrusión directa es que, al acercarse el pistón al dado, una pequeña porción del material de trabajo queda atrapada y no puede forzarse a salir a través de la sección transversal. A esta región se le conoce como *tope*. Otra variable a considerar es la fricción generada entre el material de trabajo y las paredes del contenedor y del dado, ya que para inducir la salida del material a través de la boquilla, es requerido un aumento en la fuerza requerida (6)(7).

El proceso de extrusión inversa, es aquel en el cual se aplica una fuerza sobre el material en estado sólido contenido en un recipiente y se induce a salir a través de una sección en sentido contrario a la aplicación de la fuerza. El esquema de este proceso se muestra en la Figura 2.2.

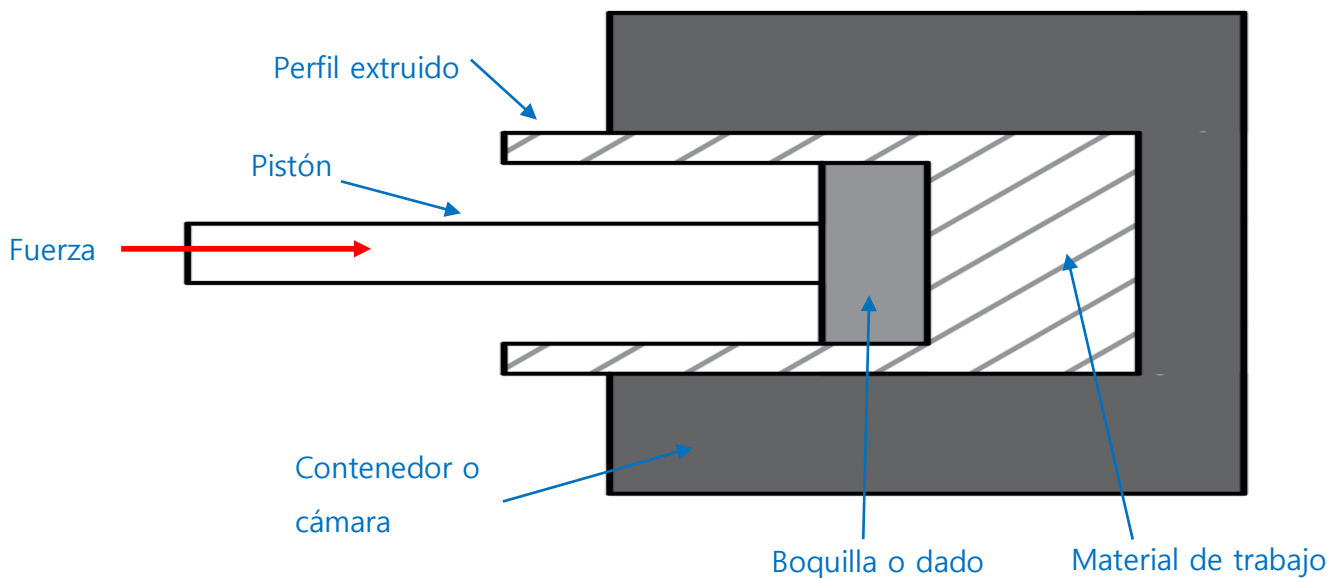


Figura 2.2: Configuración física del proceso de extrusión inversa.

En este proceso, dado que el material de trabajo se desplaza en sentido contrario de la aplicación de la fuerza, las fuerzas de fricción generadas son despreciables, lo cual representa una ventaja en este proceso ya que la fuerza requerida es menor que para el proceso de extrusión directa, sin

embargo, se ve limitado en la longitud de salida del perfil extruido, la cual es pequeña respecto de la configuración directa.

Mediante extrusión inversa, pueden ser obtenidos perfiles de sección constante, principalmente en forma de tubos, aunque también pueden ser obtenidas secciones sólidas.

Otra manera de clasificar el proceso de extrusión es por la temperatura de trabajo. Se puede realizar en frío o en caliente, dependiendo del material de trabajo y de la deformación a la que se sujete.

La extrusión en caliente se lleva a cabo a una temperatura por encima de la temperatura de cristalización del material de trabajo, aumentando su ductilidad y disminuyendo su resistencia, mientras que la extrusión en frío se efectúa por debajo de la temperatura de cristalización del material, activando el mecanismo de endurecimiento por deformación, aumentando la resistencia del producto y promoviendo mejores acabados superficiales (7).

En el presente trabajo, se llevó a cabo un proceso de extrusión directa en caliente.

2.3.Extrusión de materiales cerámicos

2.3.1. Comportamiento plástico de la hidroxiapatita

Generalmente los cerámicos presentan una elevada resistencia a la temperatura y gozan de buenas propiedades mecánicas, pero su procesamiento resulta complejo debido a su baja resistencia a la fractura. Debido a esto, la deformación superplástica se presenta como una nueva técnica de procesamiento para fabricar cerámicos con alto grado de precisión dimensional. Para lograrlo, es necesario inhibir el crecimiento de grano y tener control de la tasa de deformación (del orden de 10^{-4} [s⁻¹] (10).

El polvo de hidroxiapatita, con tamaño de cristal de orden nanométrico (<650 [nm]) puede ser sinterizado mediante métodos de pulvimetalurgia (8).

Se ha demostrado que el polvo de hidroxiapatita con tamaño de cristal nanométrico tiene un comportamiento plástico, presentando una elongación máxima de 150% a 1050°C con una tasa de deformación de 1.4×10^{-4} [s⁻¹] (9).

2.3.2. Antecedentes de la extrusión de cerámicos

Para llevar a cabo la extrusión de ladrillos y azulejos, normalmente las arcillas son mezcladas con agua para dotar de un comportamiento plástico a la mezcla con el fin de lograr el conformado de compósitos cerámicos. Aunque se obtienen cuerpos con buenas propiedades, es necesario eliminar posteriormente el agua para preservar las características del material cerámico. Pero no solo el agua puede ser empleada para dotar de plasticidad al material, sino que pueden ser utilizados una gran variedad de solventes, que por lo general resultan ser materiales poliméricos. A este proceso se le conoce como *Extrusión a Base de Aditivos* (11).

Este método fue precursor de la creación de las extrusoras de pistón, que en principio eran usadas para extruir ladrillos. Éste tipo de máquinas emplea una carga axial para inducir a la mezcla cerámica a salir a través de una sección transversal, suministrando calor para aumentar la plasticidad o realizando el proceso a temperatura ambiente si la mezcla es capaz de fluir a través del dado.

No fue sino hasta el siglo XX cuando las investigaciones sobre materiales cerámicos presentaron un despunte, permitiendo el desarrollo de nuevas técnicas de procesamiento. La investigación sobre la plasticidad de algunos materiales permitió complementar y mejorar las técnicas ya existentes, además de desarrollar nuevas y más complejas.

El proceso de extrusión a base de aditivos, sigue siendo empleado hoy en día, pero el comportamiento plástico de los cerámicos abre la puerta a desarrollar métodos en los cuales no sea necesario elaborar una pasta cerámica, sino solo se emplee el material cerámico como tal, manteniendo la formulación del precursor y mejorando sus propiedades mecánicas debido a la deformación (11). Para lograrlo, es necesario conservar las condiciones de plasticidad mencionadas en el apartado 2.3.1 del presente trabajo.

La técnica conocida como Spark Plasma Extrusion (SPE) o Extrusión por Arco Eléctrico (EAE) es un proceso desarrollado en el Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del Instituto Politécnico Nacional, que permite realizar la extrusión de materiales metálicos y cerámicos sin la necesidad de solventes y conservando las condiciones de plasticidad. Esta técnica se describe en el apartado siguiente.

2.4. Spark Plasma Extrusion (SPE)

2.4.1. Spark Plasma Sintering (SPS)

El Spark Plasma Sintering (SPS), o Sinterizado por Arco Eléctrico (SAE), es un proceso de consolidación de polvos que utiliza una fuerza uniaxial y una corriente continua pulsante a baja presión atmosférica para llevar a cabo la consolidación de polvos metálicos y cerámicos (12).

Es un proceso que hace posible la sinterización a bajas temperaturas y periodos cortos de tiempo, ya que se pueden aplicar tasas muy altas de suministro de calor, incluso mayores de 1000 [°C/min], mejorando la densificación y controlando el crecimiento de grano por difusión, manteniendo las propiedades intrínsecas de los polvos precursores.

El SPS presenta muchas ventajas respecto de otros sistemas de sinterizado, tales como el Hot Press Sintering (HPS), el Hot Isostatic Press (HIP) o los hornos atmosféricos, debido a que se mantiene un control preciso de la energía de sinterización, además de una alta velocidad de sinterizado, alta reproducibilidad y seguridad. El proceso puede ser aplicado para lograr la consolidación de compuestos intermetálicos reforzados con fibras cerámicas, compuestos de matriz metálica y materiales nanocristalinos que son difíciles de sinterizar por métodos convencionales (12)(13).

La distribución de calor se lleva a cabo en el volumen del polvo homogéneo en una escala macroscópica, pero también el calor se disipa en los puntos de contacto de las partículas del polvo, a escala microscópica (ver Figura 2.3), donde se requiere energía para llevar a cabo el proceso de sinterización. Lo anterior permite el control del crecimiento de grano y evita la descomposición del polvo (12)(13).

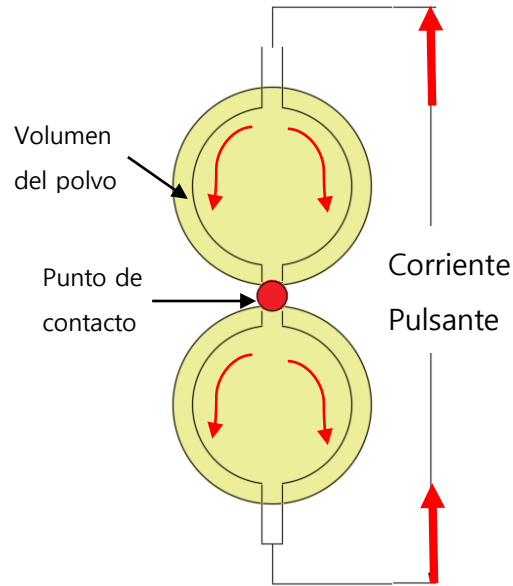


Figura 2.3: Disipación de calor en las partículas del polvo (12).

2.4.2. Equipo y herramental SPS

El equipo para llevar a cabo el proceso SPS consta de una máquina de sinterización provista de un sistema vertical de presurización uniaxial, un mecanismo de energización (corriente directa pulsada) enfriado por agua, un mecanismo de control atmosférico, cámara de vacío enfriada por agua, unidades de escape de vacío (bombas mecánicas y turbomoleculares) y los controles del proceso. El sistema completo se muestra en la Figura 2.4.

El herramental empleado consta básicamente de un dado de grafito, que cumple la función de cámara de sinterizado y dos punzones del mismo material, uno superior y uno inferior, que hacen las veces de pistón y tapón respectivamente. De igual manera, se emplean accesorios adicionales, como papel grafito para fomentar la conductividad entre el pistón y el polvo, así como materiales aislantes como envoltentes del dado para homogeneizar el flujo de calor.

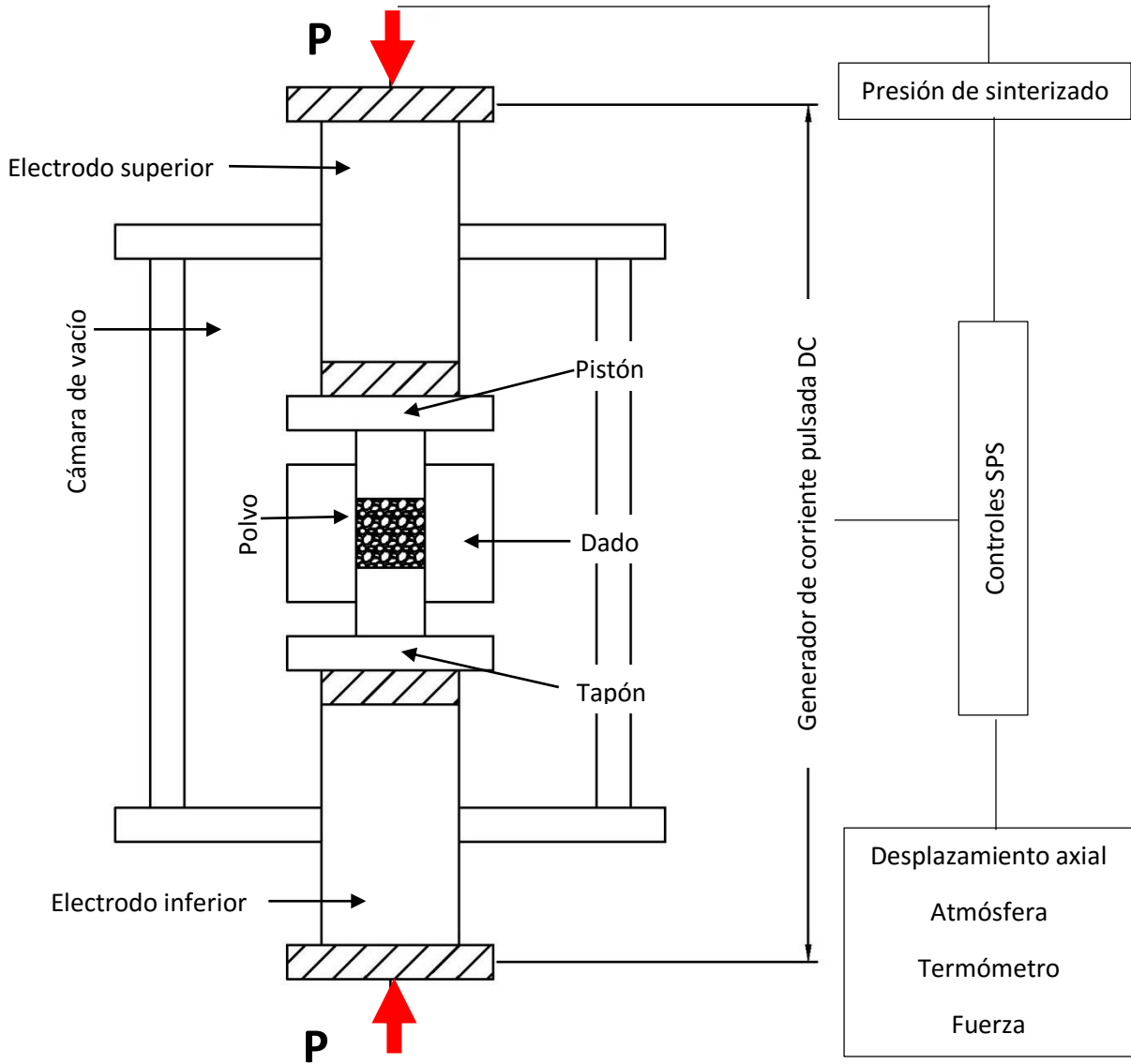


Figura 2.4: Configuración del sistema SPS (13).

2.4.3. Principios del proceso SPS

2.4.3.1. Efecto de la corriente directa pulsante

La aplicación de la corriente continua pulsante genera; un arco eléctrico, calentamiento por efecto Joule y el efecto de difusión por campo eléctrico, tal como se muestra en la Figura 2.5 (13). En el proceso SPS, las superficies de las partículas del polvo son purificadas y activadas más fácil que en

los procesos de sinterizado tradicionales, por lo que es posible obtener compósitos densos y de alta calidad a una temperatura más baja y un tiempo más corto.

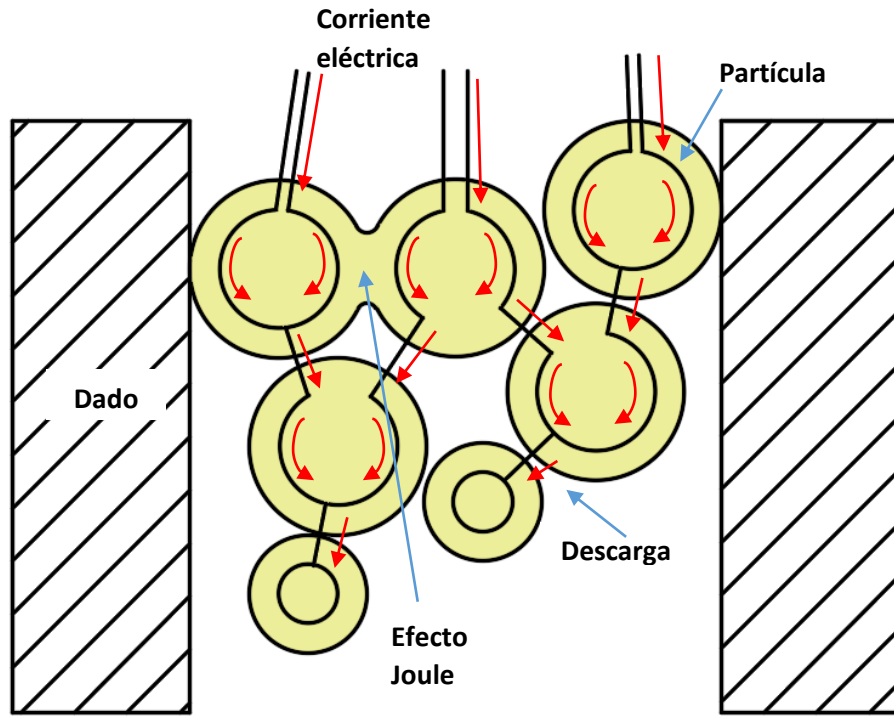


Figura 2.5: Flujo de corriente en las partículas del polvo (13).

La acción del campo eléctrico provoca difusión a alta velocidad debido a la rápida migración de los iones. La aplicación de la corriente continua pulsante induce diversos fenómenos, esquematizados en la Figura 2.6.

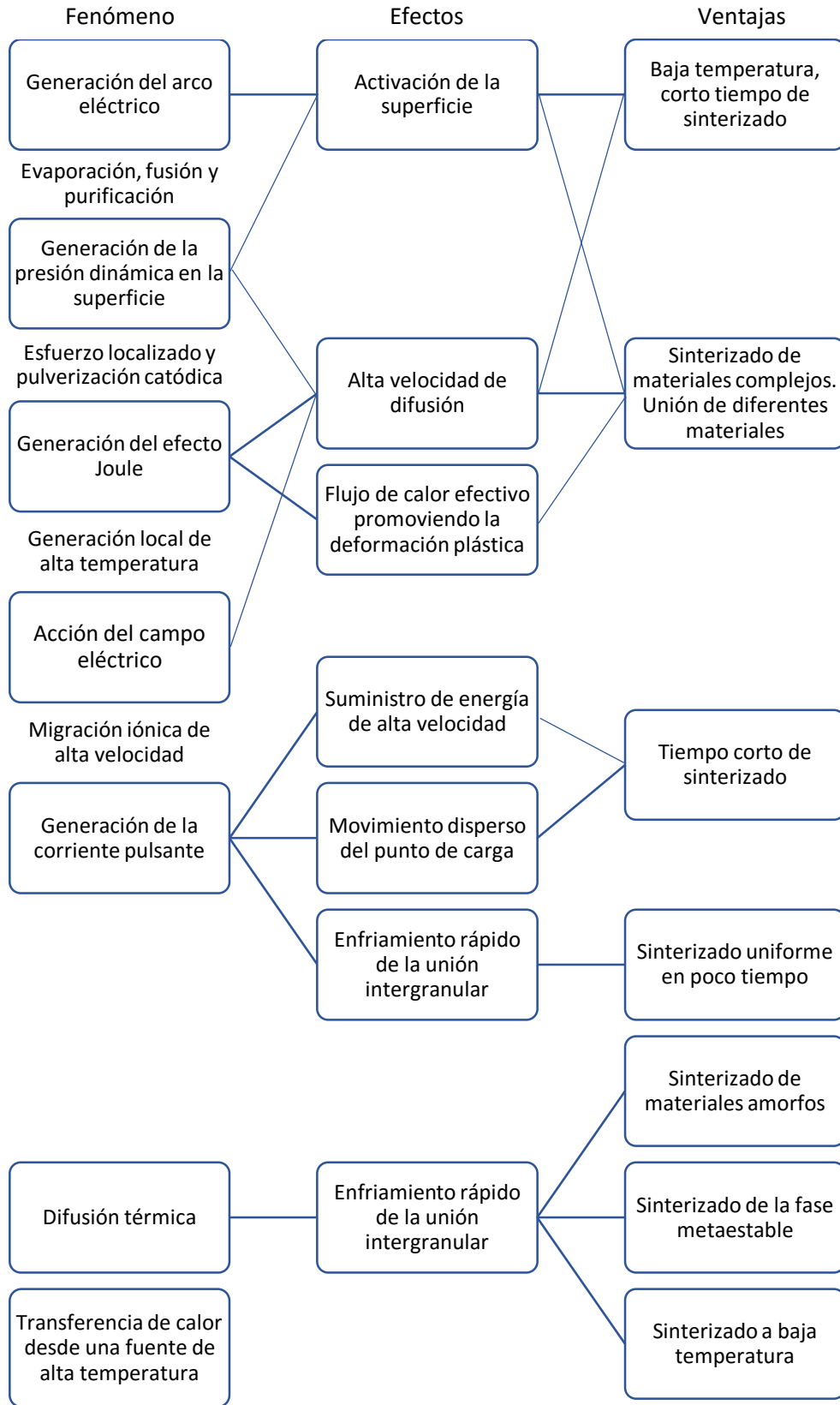


Figura 2.6: Efectos de la corriente directa pulsante (13).

2.4.3.2. Descarga de plasma

El nombre del proceso SPS recae evidentemente en el fenómeno de descarga de plasma generado por los contactos de las partículas del polvo. Los inventores del método afirmaban que la ionización de la superficie de las partículas era debida a descargas que desarrollaban “presiones impulsivas” que facilitan la difusión de los átomos en contacto y que una corriente pulsada tiene un efecto de limpieza sobre la superficie de las partículas del polvo.

La generación de plasma aún no ha sido confirmada directamente por experimentos, por lo que no hay una evidencia concluyente para el efecto de una generación de plasma en SPS. La generación de plasma resulta aún un tópico muy debatido, pero es ampliamente aceptado que descargas eléctricas ocasionales pueden tener lugar a nivel microscópico (12).

2.4.3.3. Mecanismo de sinterización

Cuando una descarga aparece en un punto de contacto entre partículas del polvo, un estado de alta temperatura local, también llamado columna de descarga, del orden de 10^4 [°C], se genera momentáneamente, lo que ocasiona la evaporación y fusión de la superficie de las partículas, por lo que se forman “cuellos” alrededor de la zona de contacto que permiten la sinterización del polvo, como se observa en la Figura 2.7.

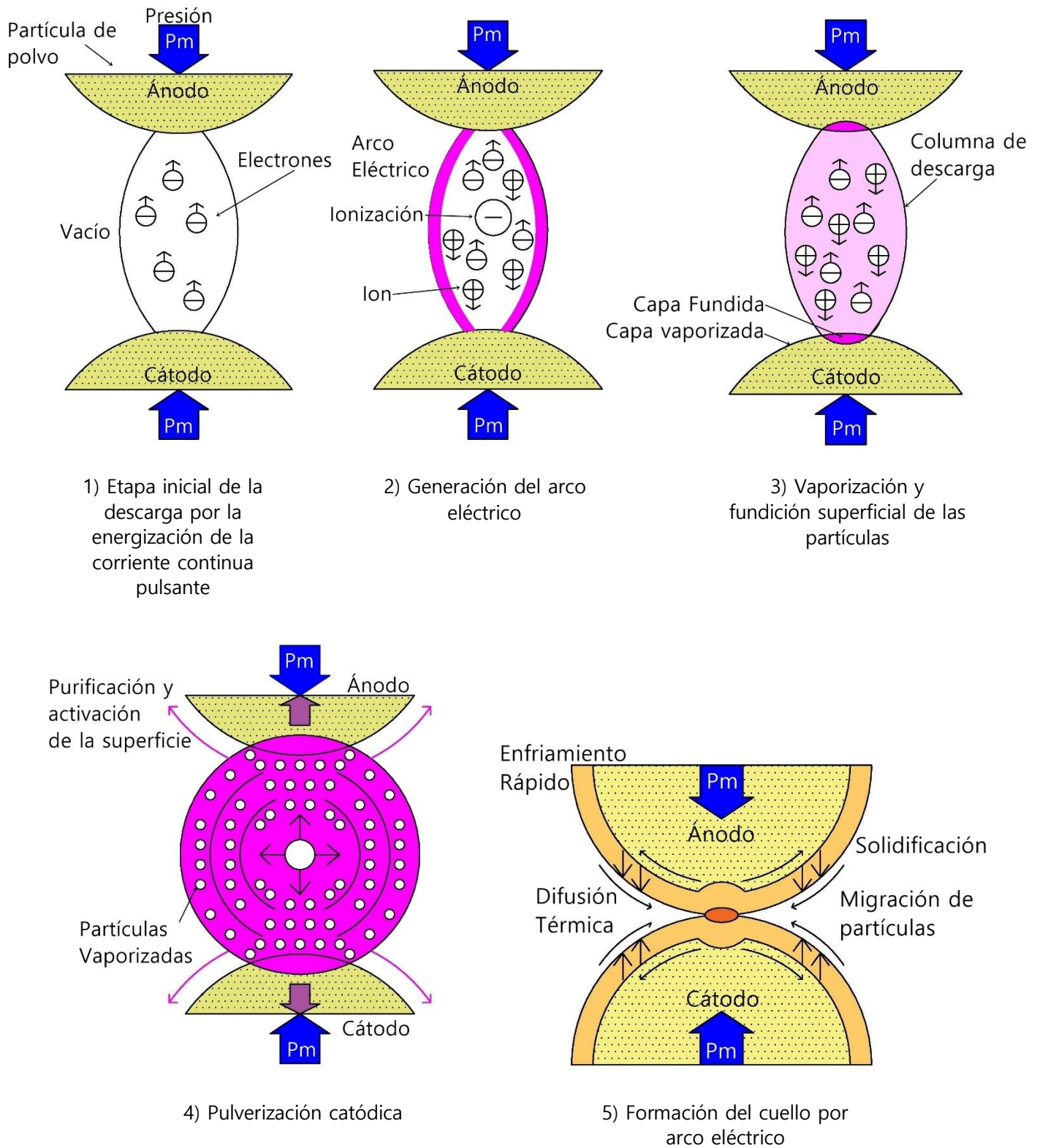


Figura 2.7: Mecanismo de sinterización mediante formación del cuello por arco eléctrico (13).

2.4.4. Sinterizado de hidroxiapatita utilizando SPS

La temperatura, el tiempo y la presión de sinterización, el flujo de calor, la velocidad de enfriamiento y las condiciones atmosféricas, son los factores más importantes que afectan las propiedades de los compósitos densos sinterizados de hidroxiapatita.

Las altas temperaturas y presiones contribuyen a aumentar la densidad, lo que resulta en mejores propiedades mecánicas, sin embargo, la hidroxiapatita pierde estabilidad conforme su temperatura de sinterizado se acerca a los 1300 [°C] en condiciones atmosféricas o a los 1000 [°C] en vacío, descomponiéndose en fosfato tricálcico y tetracálcico (1). Adicionalmente, las temperaturas altas fomentan el crecimiento de grano y las presiones altas causan una concentración de esfuerzos más grande (15).

Mediante el proceso SPS, ha sido posible lograr la sinterización de polvos utilizando temperaturas más bajas y cortos periodo de tiempo. Usando el proceso SPS, se han logrado obtener compósitos densos de hidroxiapatita, presentando mejores propiedades mecánicas respecto de los obtenidos por los procesos convencionales, manteniendo la formulación del polvo precursor (14)(15)(16).

2.4.5. Spark Plasma Extrusion (SPE) como adaptación del proceso SPS

Han sido ya mencionadas las numerosas ventajas del proceso SPS para la consolidación de polvos metálicos y cerámicos. Dichas ventajas pueden utilizadas para llevar a cabo un proceso conocido como Spark Plasma Extrusion (SPE) o Extrusión por Arco Electrico (EAE), una técnica de extrusión de polvos desarrollada en el Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del Instituto Politécnico Nacional, cuyo funcionamiento emplea los principios básicos de operación de SPS, realizando una modificación en el dado.

Utilizando el sistema vertical de carga axial generada por la prensa de SPS, se puede simular la acción de un pistón de extrusión para forzar a un material en estado plástico a pasar a través de una sección transversal deseada.

En el proceso SPE es utilizado un herramienta de grafito que, en la misma pieza, incluye la cámara o contenedor y el dado, como se ilustra en la Figura 2.8.

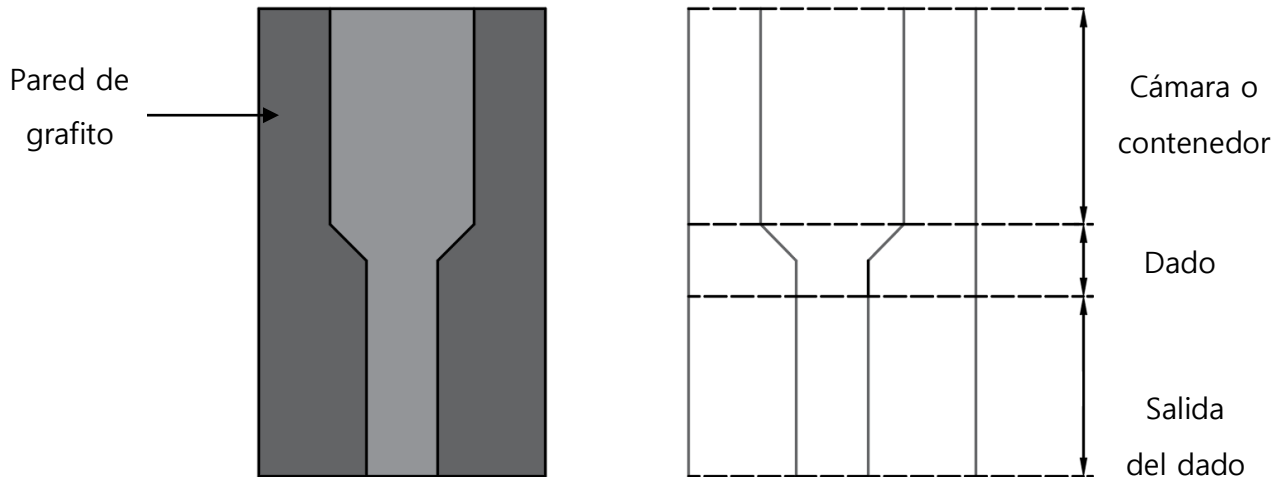


Figura 2.8: Vista del corte transversal del herramienta del proceso SPE (17).

La configuración del sistema SPE, mostrada en la Figura 2.9, es básicamente igual a la configuración del proceso SPS, sustituyendo únicamente el dado de sinterizado por el dado de extrusión.

Mediante SPE es posible obtener piezas de perfil constante, de una longitud limitada por la longitud de la salida del dado, que presentan un mayor grado de densificación que en los procesos de extrusión convencionales. De igual forma, es posible extruir gran variedad de materiales metálicos y cerámicos, así como compuestos.

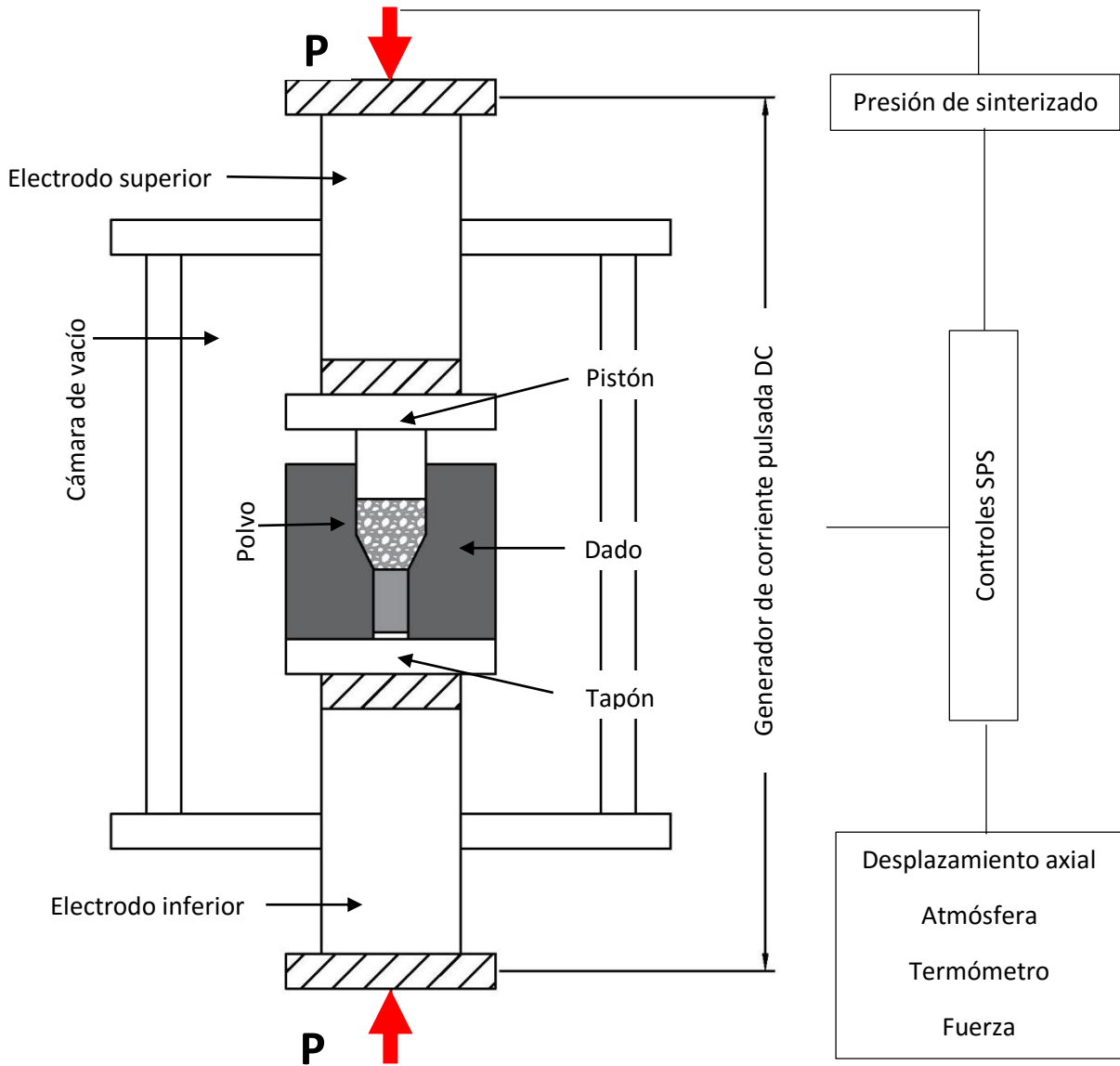


Figura 2.9: Configuración del sistema SPS.

2.5. Técnicas de caracterización

2.5.1. Difracción de rayos X

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 (18)(19). El fenómeno de difracción de rayos X puede describirse con la Ley de Bragg.

2.5.1.1. Ley de Bragg

Para comprender el fenómeno de difracción de rayos X, William Lawrence Bragg propuso analogar los planos atómicos con espejos capaces de reflejar los rayos X. Cada plano se encuentra conformado por cierto número de átomos de determinado material, que fungen como dispersores. Con base en la naturaleza de la estructura cristalina, dichos planos se encuentran separados por distancias constantes d .

Suponiendo la incidencia de dos haces de rayos X en fase con una longitud de onda λ sobre unos planos atómicos imaginarios y con un ángulo de incidencia θ y que forman un frente de ondas, existirá reflexión cooperativa si tras la reflexión ambos haces continúan en fase. Lo cual ocurre cuando la diferencia de las trayectorias de los frentes de onda PS y PT es un número entero de veces la longitud de onda. Los elementos constituyentes de este fenómeno se muestran en la Figura 2.10.

Esta condición se traduce en que la suma de los segmentos SQ y QT corresponde a un número entero de veces la longitud de onda λ :

$$SQ + QT = n\lambda \quad (2.1)$$

Dado que SQ tiene la misma magnitud de QT y que $\text{sen}(\theta) = SQ/d$, o de otra forma, $SQ = d\text{sen}(\theta)$, la ecuación 2.1 puede ser reescrita como:

$$2d\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (2.2)$$

La ecuación 2.2 es conocida como Ley de Bragg, 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 (20).

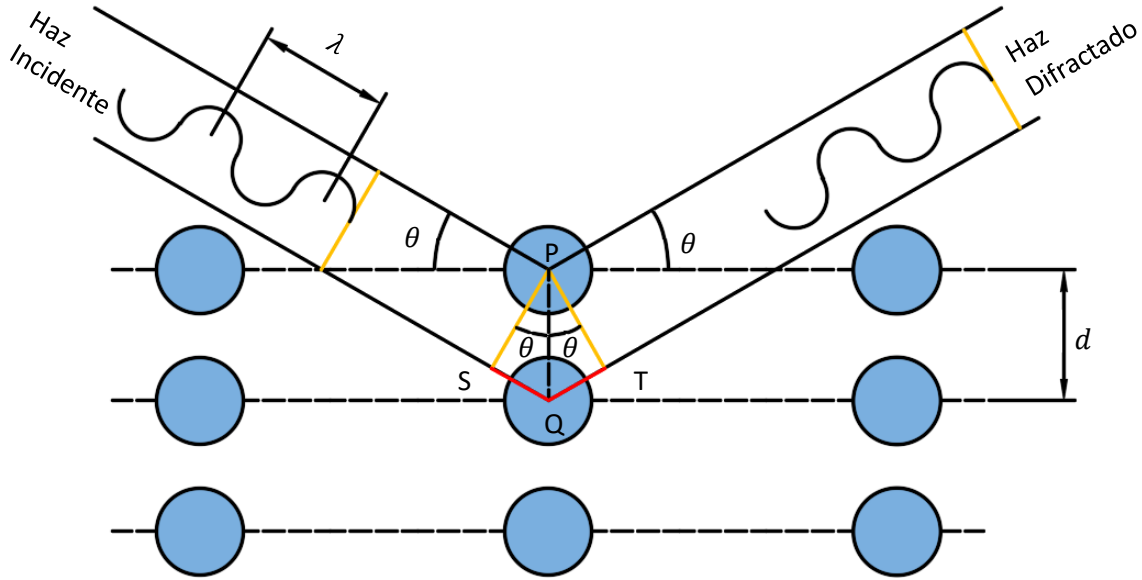


Figura 2.10: Difracción de Rayos X por dos planos atómicos (20).

2.5.1.2. Caracterización por Difracción de Rayos X

La técnica de caracterización mediante rayos X involucra un fenómeno de difracción en el cual, un tubo de rayos catódicos hace incidir un haz a distintos ángulos sobre un material cristalino, el cual, debido a su estructura, difracta el haz hacia un detector, que censa la intensidad de difracción de los rayos en función del ángulo de difracción. El equipo empleado para llevar a cabo ésta técnica es conocido como difractómetro (Figura 2.11).

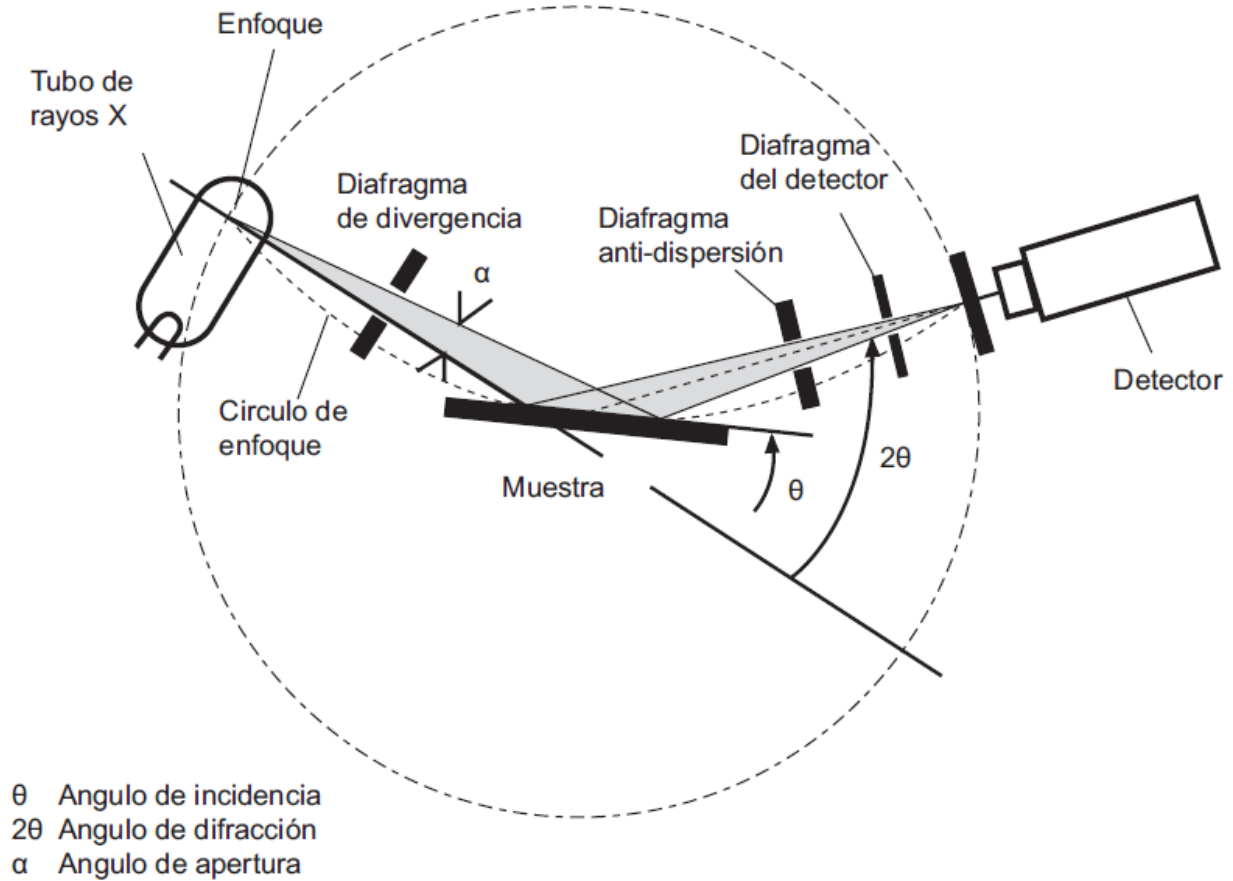


Figura 2.11: Esquema de un difractómetro.

El gráfico obtenido del estudio, conocido como Patrón de Difracción o Difractograma, muestra la intensidad del haz en función del ángulo de difracción. A partir de la posición angular, la intensidad y la forma de los picos de difracción en un patrón, se puede obtener información estructural del material cristalino como lo es la distancia interplanar, la estructura cristalina, tamaño de cristal, parámetros de red, etcétera, además de lograr la identificación de fases o compuestos presentes en el material. Esto debido a que cada material goza de un patrón de difracción único, debido a su ordenamiento atómico (18).

2.5.2. Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico

La Calorimetría Diferencial de Barrido o DSC (por sus siglas en inglés Differential Scanning Calorimetry) mide el cambio del flujo de calor hacia y desde el material a una referencia en función

del tiempo o la temperatura (21). Esta técnica se es considerada de alta importancia en el campo de la ciencia de materiales debido a su elevado grado de sensibilidad y a su rápida velocidad de análisis. El conocimiento de la estabilidad térmica del material es de primordial interés.

Para llevar a cabo esta técnica se utilizan dos crisoles o cápsulas. Una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra generalmente está vacía o posee un material de referencia. A esta última se le denomina cápsula de referencia. Se induce calor en ambas cápsulas mientras un sistema (termopar) censa las diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta alguna diferencia, se suministra calor para nivelar la temperatura hasta que sea igual en ambas cápsulas. De esta forma, ante procesos exotérmicos y endotérmicos, el equipo proporciona la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas (22).

La técnica DSC proporciona los siguientes resultados:

- Capacidad calorífica aparente
- Determinación de temperaturas de transformación o transición
- Estabilidad térmica de los materiales
- Cinética de cristalización de los materiales

El Análisis Termogravimétrico o TGA (por sus siglas en inglés Thermal Gravimetric Analysis), mide la cantidad y rapidez del cambio en peso de una muestra en función de la temperatura o el tiempo al aplicar un flujo de calor. Ésta técnica resulta útil para caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de masa debido a la descomposición, oxidación o deshidratación.

El principio de funcionamiento es muy similar al de DSC, se coloca el material a analizar en una cápsula o crisol situado sobre una balanza, que registra el cambio en peso del material en función del flujo de calor suministrado.

En la actualidad, es posible realizar ambos estudios simultáneamente con el uso de un equipo SDT (Simultaneous DSC-TGA), cuyo esquema de funcionamiento se presenta en la Figura 2.12.

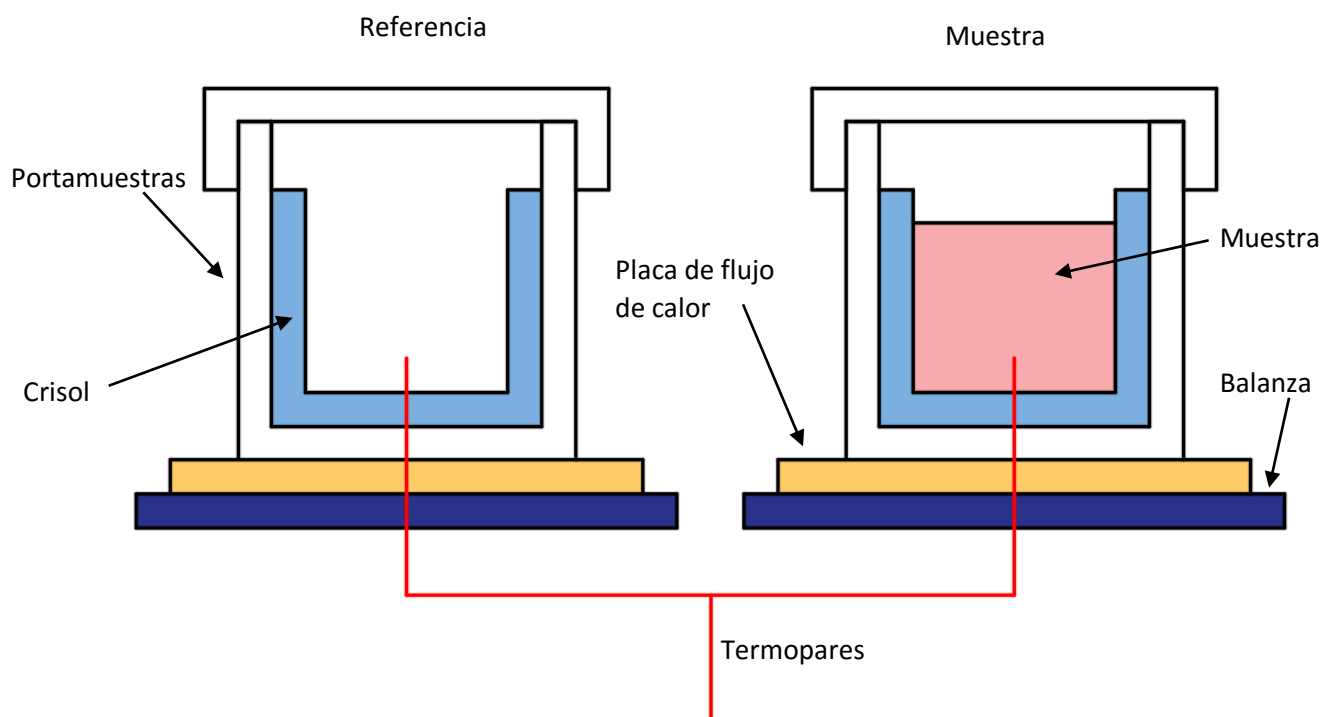


Figura 2.12: Esquema del equipo SDT

2.5.3. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopia infrarroja o de infrarrojo es una técnica de caracterización no destructiva que se basa en la absorción de la radiación infrarroja por los átomos en vibración. En una molécula, todos los átomos vibran alrededor de una distancia interatómica media. Existen dos tipos de vibración: alargamiento y flexión. La absorción de luz infrarroja excita a la molécula provocando su vibración. El modo en que la molécula vibra depende de la energía suministrada.

La frecuencia o longitud de onda de cada modo de absorción es función de la masa relativa de los átomos, la constante de fuerza de los enlaces y la geometría de la vibración (23). Cada modo de vibración tiene asignada una frecuencia que corresponde a una banda de absorción en la región infrarroja.

La técnica de espectroscopía infrarroja consiste en analizar la radiación infrarroja absorbida al atravesar un material, de tal manera que el espectro infrarrojo registra la radiación transmitida

frente a la frecuencia de la radiación incidente, con lo que pueden ser identificados ciertos grupos funcionales.

Para llevar a cabo el estudio, las muestras deben prepararse en forma de pastilla delgada mezclada con bromuro de potasio (KBr), que resulta ser transparente a la radiación infrarroja. El portamuestras también debe gozar de esta cualidad.

El equipo requerido para llevar a cabo este estudio recibe el nombre de espectrómetro infrarrojo, representado en la Figura 2.13, que goza de una fuente que emite luz blanca, la cual es descompuesta por un monocromador cóncavo holográfico para posteriormente ser difractada hacia unos filtros, que permiten el paso únicamente de la luz infrarroja que incide sobre la muestra.

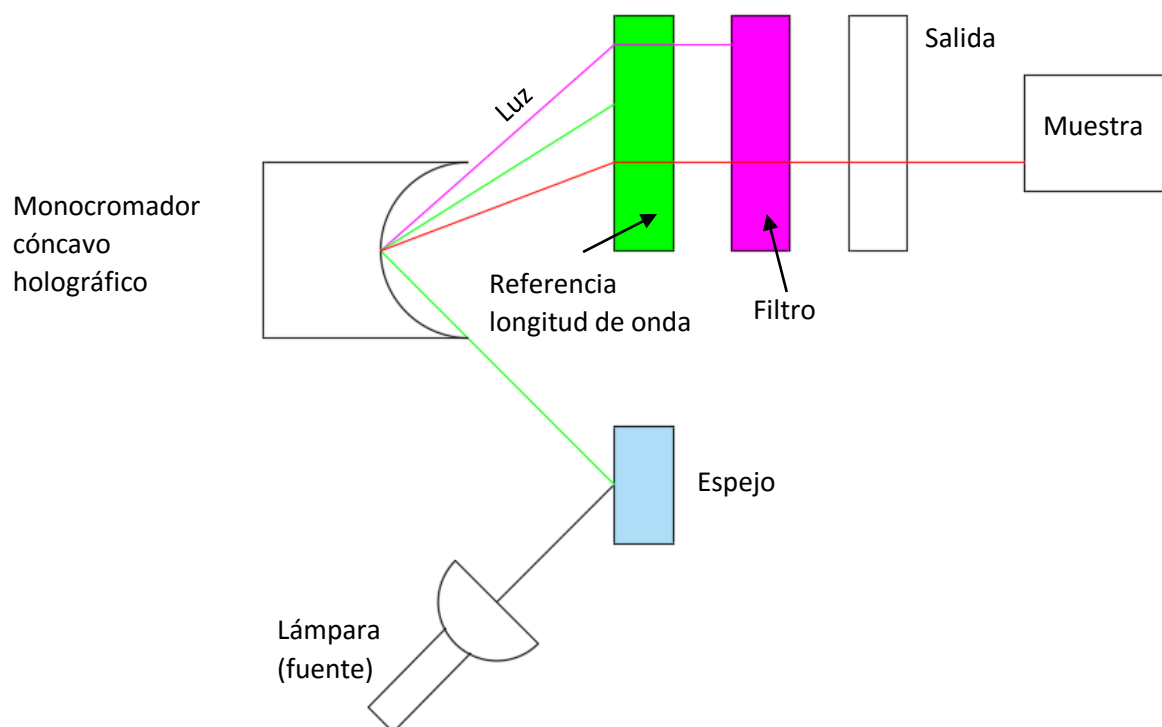


Figura 2.13: Esquema de un espectrómetro infrarrojo (23).

Los espectros registrados mediante la técnica IR exhiben una serie de bandas o picos que nos proporcionan información relativa a la sustancia estudiada. La frecuencia a la que aparecen las bandas es característica de los diversos modos de vibración de las moléculas/enlaces contenidas

en la sustancia. El modo de reconocer un espectro de un compuesto dado es fácilmente llevado a cabo por simple comparación con espectros patrones ya registrados del mismo compuesto.

2.5.4. Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica de caracterización que permite el estudio de la morfología de las superficies mediante imágenes generadas por la interacción de un haz de electrones que recorre o "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra, el cual, produce la aparición de señales que son captadas por detectores, que proporcionan información acerca de la naturaleza morfológica de la muestra así como de su composición química.

Las señales que se generan en el sólido dependen de la interacción entre los electrones incidentes y el material, distinguiéndose la elástica y la inelástica de acuerdo con la cantidad de energía que el electrón incidente transfiere al átomo.

En el fenómeno de dispersión elástica, la interacción electrón-átomo tiene lugar como consecuencia del intenso campo coulombiano del núcleo que produce la desviación angular de la trayectoria del electrón incidente. En este tipo de colisiones no existe transferencia de energía electrón-muestra. La radiación incidente y la dispersada tienen la misma longitud de onda, pues son coherentes, y la interacción produce efectos de interferencia (24).

Los electrones que a lo largo de su trayectoria son dispersados con un ángulo superior a 90° , reciben el nombre de retrodispersados.

Mediante una imagen generada con electrones retrodispersados es posible obtener una información cualitativa de la composición de la muestra, así como información cristalográfica, como tamaño u orientación de grano.

Por otra parte, el fenómeno de dispersión inelástica tiene lugar entre el electrón incidente y los electrones de un determinado orbital y se produce como consecuencia de la energía de enlace de los electrones que rodean al núcleo. El electrón incidente interacciona con dichos electrones transfiriendo parte de su energía, que es empleada por éstos en saltar a un nivel de energía

superior. La vuelta al estado fundamental produce la emisión de un electrón secundario, un fotón de rayos X o un electrón Auger.

Las señales generadas por una interacción inelástica proporcionan información sobre la topografía, obtenida mediante las señales de los electrones secundarios o, de un estado superficial de la muestra, obtenida con la señal de rayos X.

El microscopio electrónico de barrido está constituido elementalmente por tres sistemas: la fuente de electrones, lentes electromagnéticas y un colector de electrones. Estos sistemas se encuentran situados en una columna vertical de vacío, como se ilustra en la Figura 2.14.

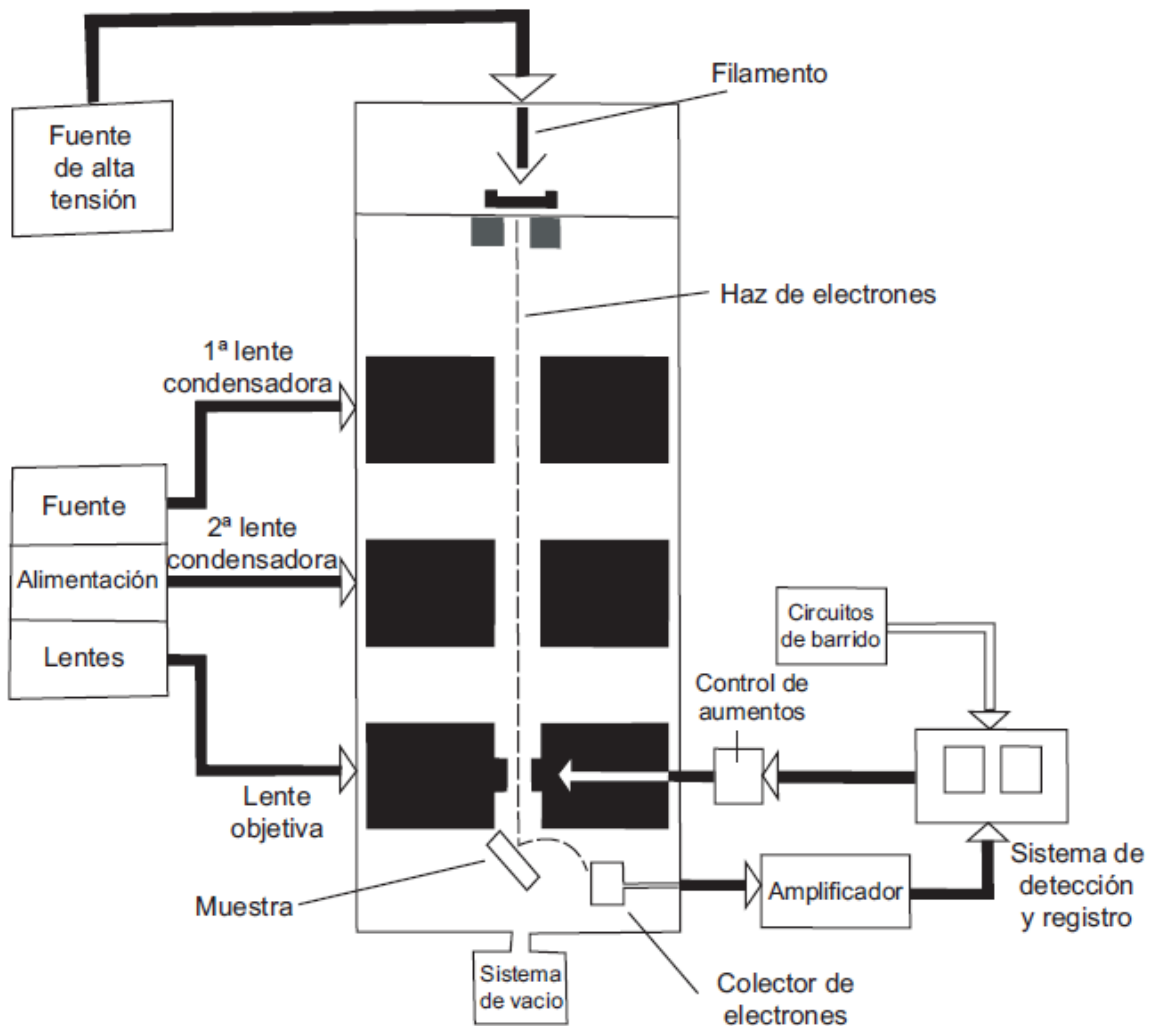


Figura 2.14: Esquema de un microscopio electrónico de barrido (21).

El equipo puede estar dotado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución, un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie, y un detector de energía dispersiva permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas (24).

2.5.5. Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopia electrónica de transmisión (MET) es una técnica de caracterización de muestras ultradelgadas (≈ 100 [nm]) en la cual, un haz de electrones es transmitido a través del espécimen a analizar. Las imágenes generadas dan información sobre la estructura interna de los materiales y permiten observar detalles microestructurales. Asimismo, es posible obtener diagramas de difracción de áreas seleccionadas y simultáneamente analizar elementalmente las zonas visualizadas (24).

Al pasar los electrones a través de la muestra generan un patrón de difracción que puede ser transformado directamente en imagen, que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones, mediante lentes magnéticas. Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro). Cuando un material se ilumina con un haz de electrones, que pasa a través de una serie de lentes y aperturas, se produce el diagrama de difracción del plano focal posterior de la lente de objetivo. Dependiendo de donde se enfoque la imagen final se obtendrá la imagen o el diagrama de difracción de electrones (24).

El microscopio electrónico de transmisión está conformada por tres sistemas elementales: sistema óptico o de formación de imágenes, sistema de vacío y sistema de alta tensión, mientras que sus componentes principales son: lentes, objetivo, proyector y condensador integrados en una columna. (Figura 2.15).

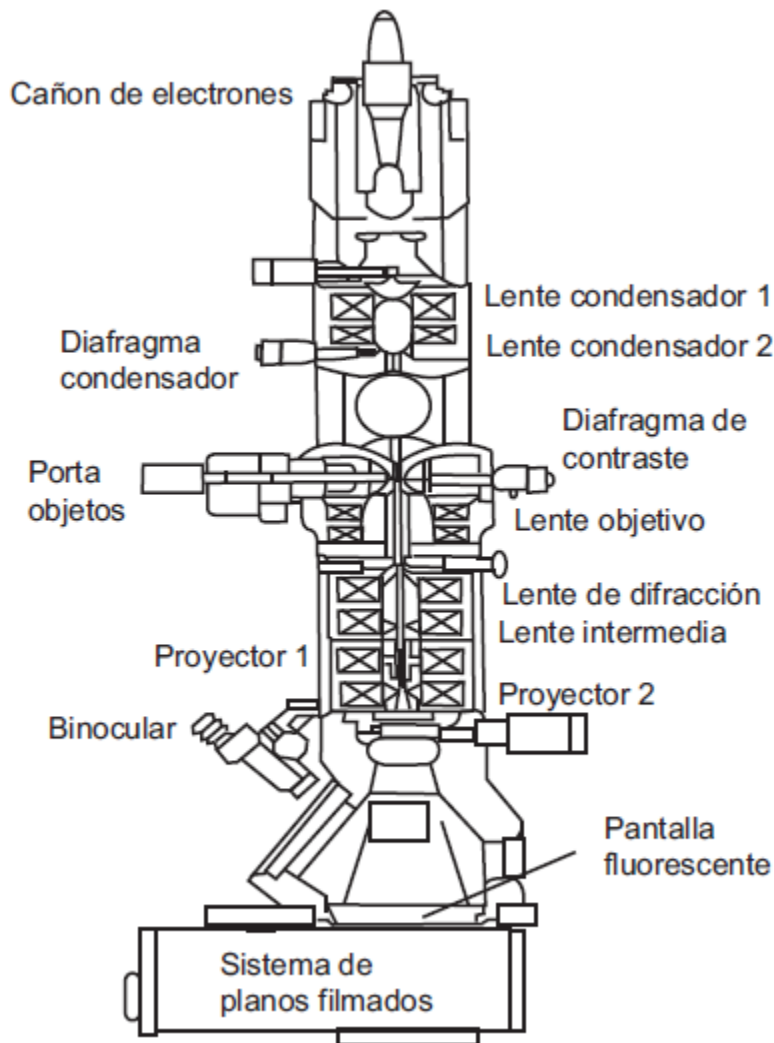


Figura 2.15: Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (23).

2.5.6. Ensayo de microdureza Vickers

La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica superficial (25). Un ensayo de dureza consiste en la compresión de un material por un indentador de forma definida y con una carga predefinida. La penetración del indentador deforma plásticamente el material y deja una marca (19).

El ensayo de dureza Vickers emplea un penetrador de diamante en forma de pirámide de base cuadrada, como se muestra en la Figura 2.16. El penetrador es aplicado perpendicularmente a la superficie de la muestra y bajo la acción de una carga P .

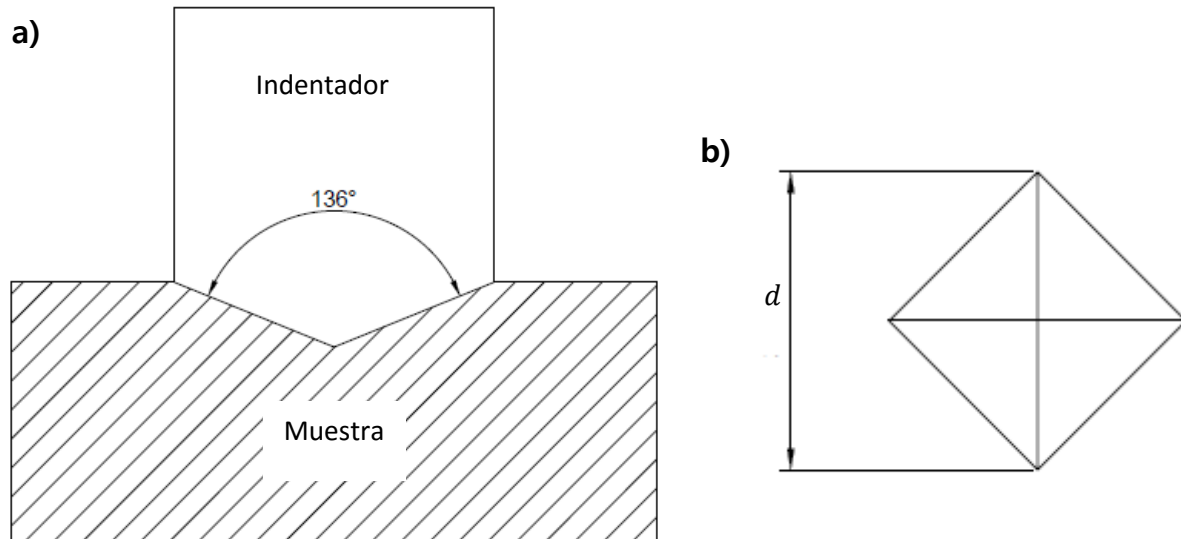


Figura 2.16: Indentación de una muestra, a) Penetración de indentador, b) Huella de indentación.

La carga es mantenida durante un cierto tiempo, después del cual es retirada y se mide la diagonal d de la impresión que quedó sobre la superficie de la muestra, con la ayuda de un microscopio. Con este valor es posible emplear la ecuación 2.3.

$$HV = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad (2.3)$$

2.5.7. Medición de la densidad aparente por el método de Arquímedes

Se conoce como densidad aparente la comparación entre el volumen y el peso seco de una sustancia incluyendo los huecos y poros que posea. El método de medición de la densidad aparente

se basa en el principio de Arquímedes, el cual afirma que todo cuerpo sumergido en un fluido experimenta un empuje vertical y hacia arriba igual al peso de fluido desalojado.

Para ejecutar el método de Arquímedes, es necesario pesar la muestra en seco, en una balanza analítica. Posteriormente, se obtiene el peso de la muestra completamente sumergida en agua destilada (26).

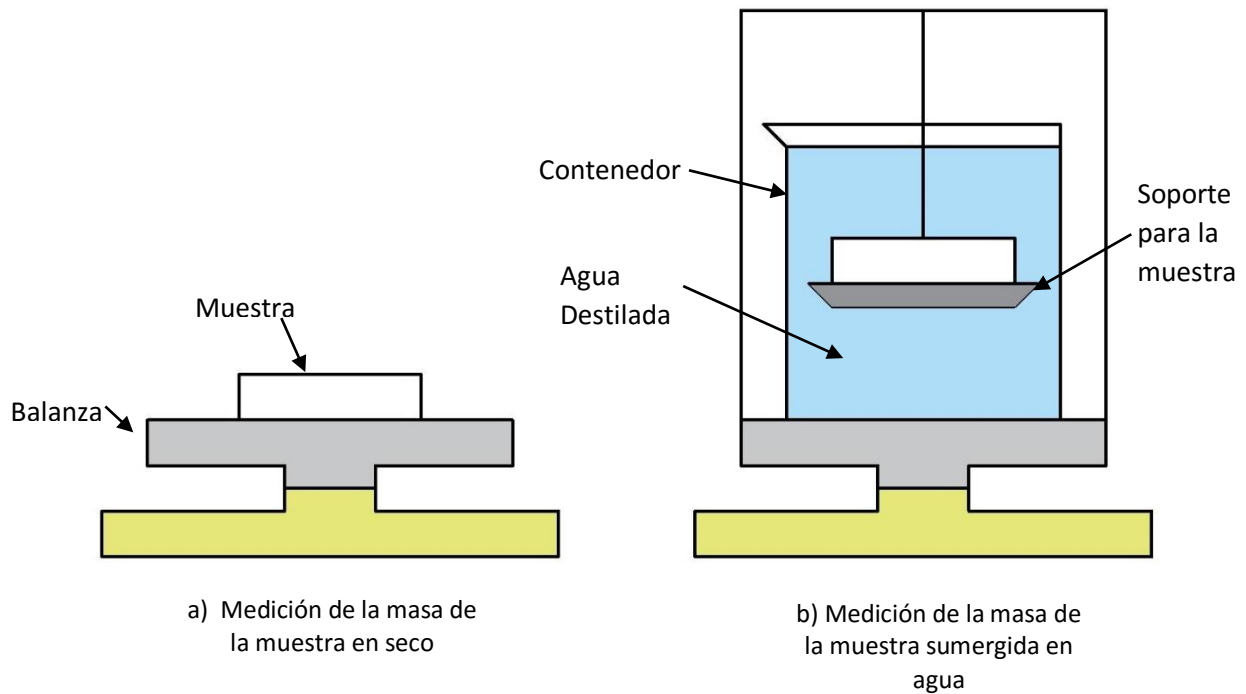


Figura 2.17: Medición de la masa de la muestra para el ensayo de densidad relativa por el método de Arquímedes.

La Figura 2.17 representa los elementos necesarios para llevar a cabo la medición de la densidad relativa. Mediante este método, también es posible obtener la medición del porcentaje de porosidad del material.

Capítulo

3



Extrusión de polvo de
hidroxiapatita utilizando la
técnica SPE

Desarrollo
experimental

Capítulo 3: Desarrollo Experimental

3.1. Síntesis del polvo de hidroxiapatita

El método de síntesis por precipitación se divide en cinco etapas: preparación de las disoluciones precursoras, mezclado, lavado, secado de la muestra resultante y la calcinación del polvo.

3.1.1. Preparación de las disoluciones

Se prepararon las dos disoluciones precursoras. En la primera, se disolvieron 74 [g] de hidróxido de calcio en 1000 [ml] de agua destilada (solución 1M), dejándose en agitación magnética constante hasta que se observó homogénea y sin partículas suspendidas. Para la segunda, se disolvieron 40 [ml] de ácido fosfórico en 1175 [ml] de agua destilada.

3.1.2. Mezclado de precursores

Para realizar el mezclado de precursores, se mantuvo la disolución de hidróxido de calcio en agitación constante y se le agregó por goteo la disolución de ácido fosfórico a temperatura ambiente, en partes de 50 [ml] a una tasa de 10 [ml/min], deteniéndose el goteo durante 3 minutos posteriores a la adición de cada parte y reanudándolo tras ese tiempo. Durante cada pausa, se

midió el pH de la solución. El proceso se repitió hasta medir un pH de la mezcla con valores entre 7 y 8. El producto permaneció en agitación constante durante 12 horas después de alcanzado el valor de pH mencionado.

3.1.3. Lavado de la muestra

Concluido el mezclado, la muestra fue vertida en tubos con capacidad de 50 [ml], los cuales fueron centrifugados a temperatura ambiente, a 6000 [rpm] durante 20 minutos. El precipitado producto de este proceso fue recuperado, mientras que el sobrenadante fue desechado.

3.1.4. Secado de la muestra

El producto fue colocado en un vaso de precipitados al cual, se le agregó agua destilada hasta un volumen de 2 litros. Esta mezcla se sometió a agitación magnética constante y se le suministró calor hasta alcanzar la temperatura de 110 [°C], la cual se mantuvo por 12 horas para evaporar por completo el agua. La muestra resultante fue pulverizada con un mortero.

3.1.5. Calcinación del polvo de hidroxiapatita

El polvo obtenido se introdujo en un horno con una rampa de calentamiento de 5 [°C/min] (proceso a-b) hasta alcanzar 700 [°C], manteniéndolos durante dos horas (proceso b-c). Posteriormente se dejó enfriar a medio ambiente (proceso c-d), de acuerdo a la gráfica de la Figura 3.1.

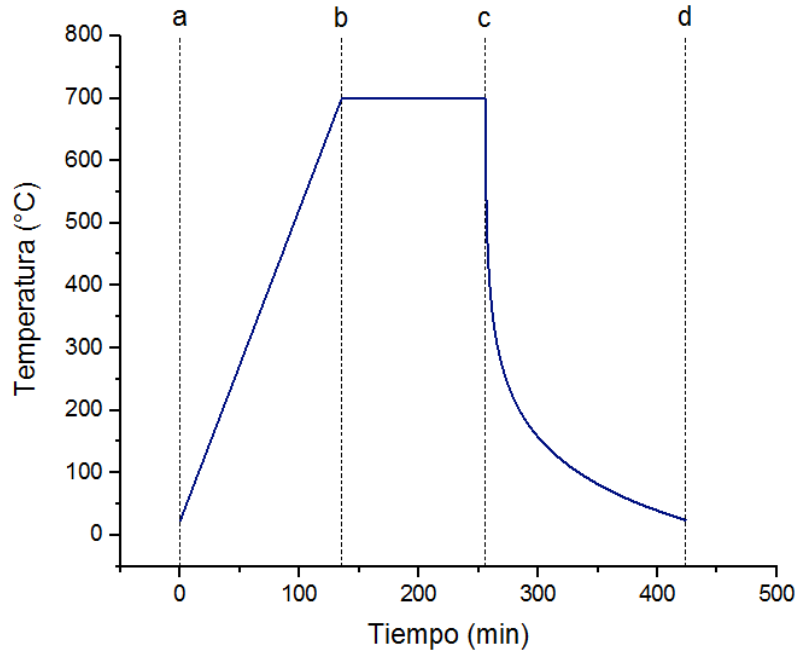


Figura 3.1: Comportamiento de la temperatura durante el proceso de calcinación.

3.2. Proceso de Extrusión

El proceso de extrusión se divide en 5 etapas; preparación de la muestra, suministro de calor, aplicación de la carga axial, enfriamiento y extracción de la muestra.

3.2.1. Equipo y herramienta SPE

El proceso de extrusión se llevó a cabo en una máquina "Dr. Sinter SPS-625", de la compañía Fuji Electronic Industrial Co. Ltd., Japan.

Se emplearon dados de grafito, con las características geométricas mostradas en las Figuras 3.2 y 3.3.

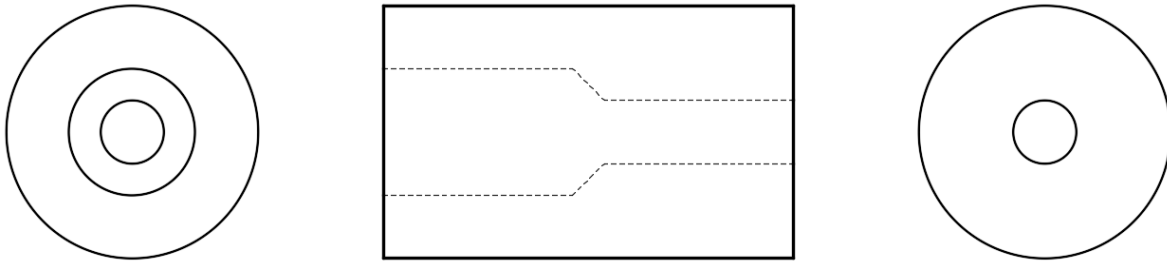


Figura 3.2: Vistas perpendiculares del dado de grafito; superior, frontal, inferior.

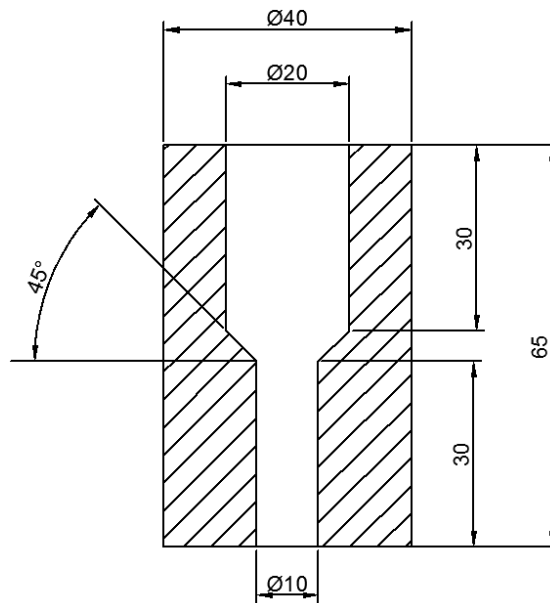


Figura 3.3: Corte transversal del dado de grafito (unidades en mm).

3.2.2. Preparación de la muestra

Se utilizaron 8 [g] de hidroxiapatita en cada muestra, empleando dos cilindros metálicos (punzón y tapón) el polvo fue precompactado dentro del dado con una carga de 3 [kN] a condiciones ambientales. Posteriormente, los cilindros de metal fueron retirados y sustituidos por un punzón y un tapón de grafito. Se introdujo en la cámara y se estableció una presión de vacío de 20 [Pa].

3.2.3. Suministro de calor

Partiendo de una temperatura inicial de 25 [°C] (ambiente), se procedió a inducir la corriente directa pulsante a través del dado de grafito para incrementar su temperatura, a una tasa de 100 [°C/min] hasta alcanzar los 1200 [°C] (proceso a-b), posteriormente se redujo ese valor a 850 [°C] con una tasa de -100 [°C/min] (proceso b-c) y se mantuvo ese valor durante un periodo de 10 minutos conocido como "Holding Time" (proceso c-d). Este comportamiento observa en la Figura 3.4.

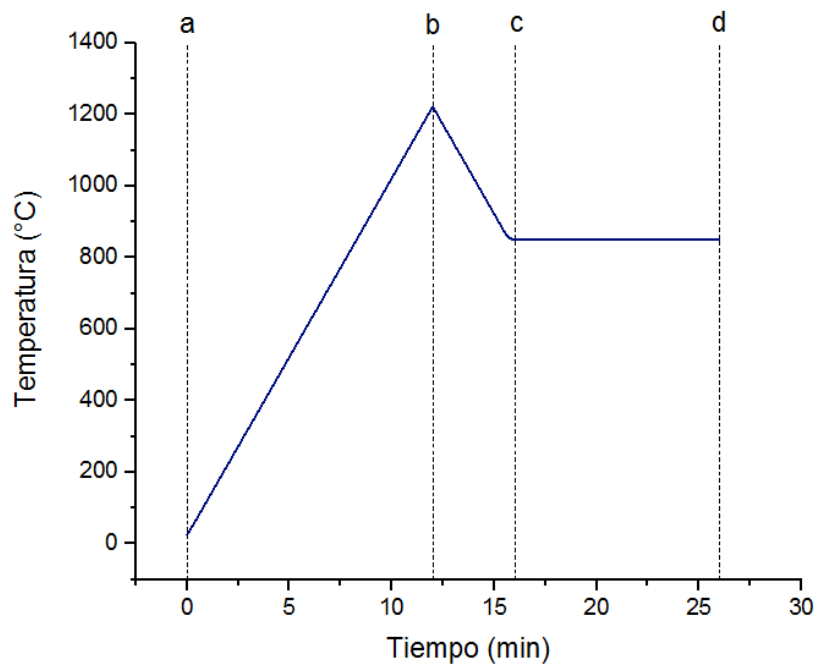


Figura 3.4 Comportamiento de la temperatura durante el proceso de extrusión

3.2.4. Aplicación de la carga axial

La carga axial fue aplicada en función de la temperatura. Durante la primera etapa del experimento, de los 25 [°C] hasta los 850 [°C] (proceso a-b), se mantuvo el valor de la carga en un rango de entre 1 y 2 [kN], con la finalidad de mantener cerrado el circuito eléctrico durante la aplicación de la corriente continua pulsante. Después, se comenzó con la aplicación gradual de la carga entre los

850 y los 1200 [°C] (proceso b-c), a una tasa de 0.02 [N/°C], partiendo de los 2 [kN] hasta alcanzar un valor de 9 [kN], el cual se mantiene constante durante el "holding time". Comportamiento ilustrado en la Figura 3.5.

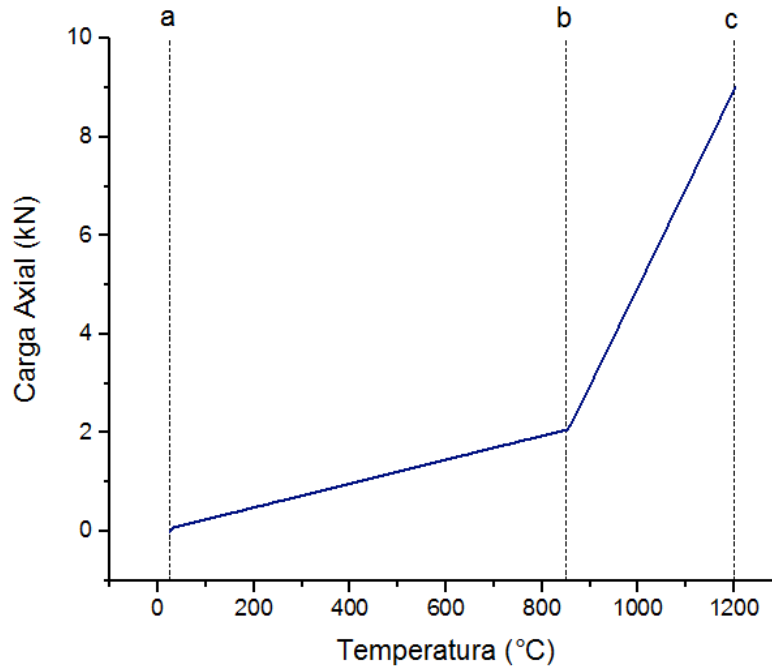


Figura 3.5: Aplicación de la carga axial en función de la temperatura

3.2.5. Enfriamiento

Posterior al "holding time", se dio por finalizado el proceso de sinterizado retirando gradualmente la carga axial y el flujo de corriente. La muestra se dejó enfriar dentro de la cámara de vacío a condiciones ambientales. El tiempo de enfriamiento aproximado fue de 2 horas.

3.2.6. Extracción de la muestra

Al registrar una temperatura igual o aproximada a la del ambiente, se extrajo la muestra invirtiendo el sentido del dado y aplicando carga para lograr la expulsión de la misma.

3.2.7. Diagrama de flujo del proceso de extrusión

Preparación de la muestra

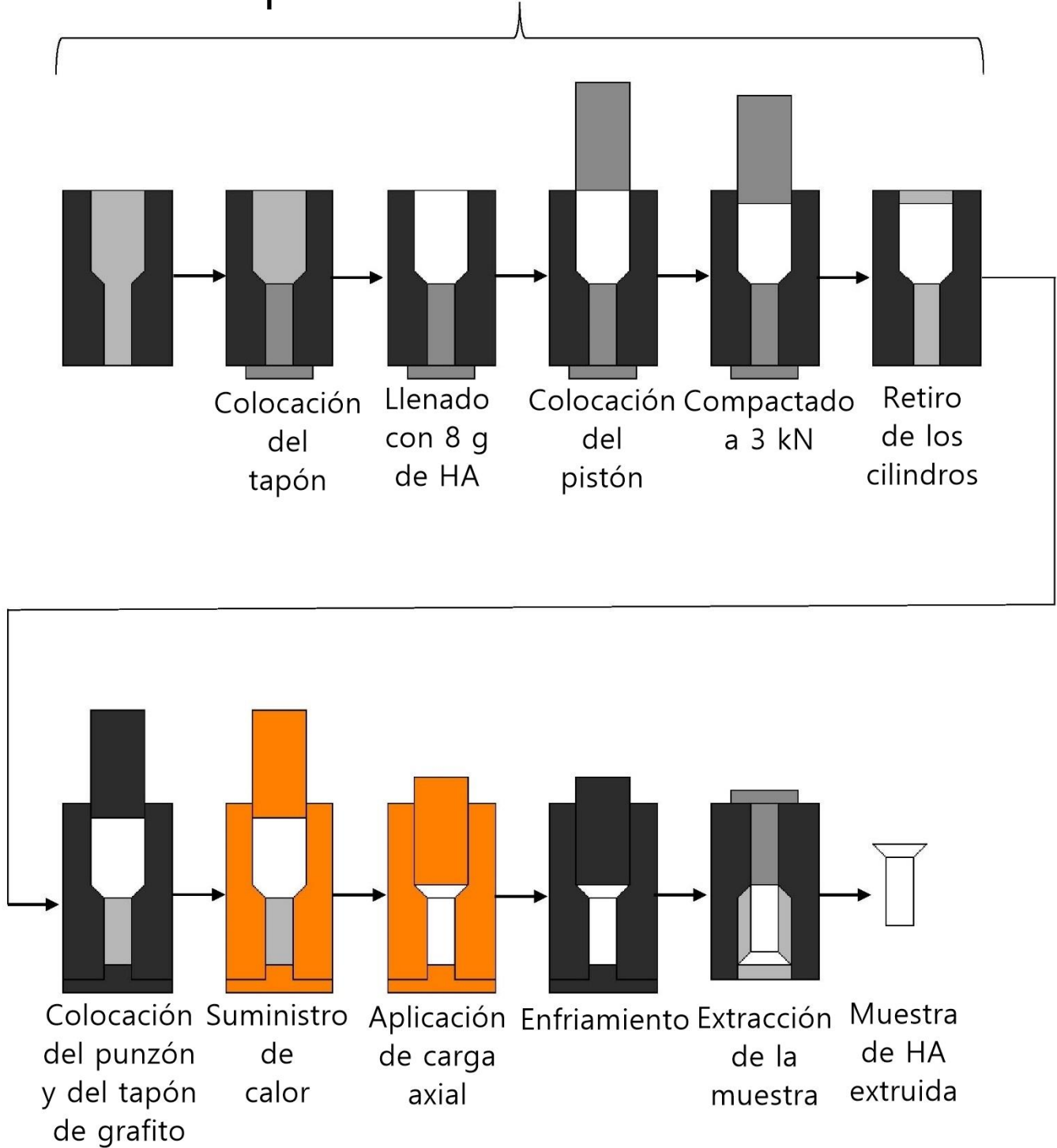


Figura 3.6 Diagrama de flujo del proceso de extrusión

Capítulo

4



Extrusión de polvo de
hidroxiapatita utilizando la
técnica SPE

Resultados,
análisis y
discusión

Capítulo 4: Resultados, análisis y discusión

4.1. Análisis del polvo de hidroxiapatita

4.1.1. Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico

Las pruebas de calorimetría diferencial de barrido y análisis Termogravimétrico se llevaron a cabo en un equipo de la marca TA Instruments, modelo SDT Q600, con atmósfera de aire, en un intervalo de temperaturas de 25 a 1200 [°C] con una rapidez de calentamiento de 20 [°C/min], utilizando portamuestras de alúmina.

La Figura 4.1 muestra el termograma correspondiente a la calorimetría diferencial de barrido en el cual, se observan dos picos. El primero, identificado con la letra A a 307.63 [°C], es exotérmico y se encuentra relacionado con la liberación de energía del sistema, asociada a la cristalización del material, la cual comienza aproximadamente a los 300 [°C] (1).

El segundo pico, identificado con la letra B, es endotérmico y se presenta a los 1113.57 [°C] aproximadamente, producto de una gran pérdida de masa, proveniente de las sustancias quimisorbidas, principalmente los grupos hidroxilo en el material, iniciando la descomposición de la hidroxiapatita (21).

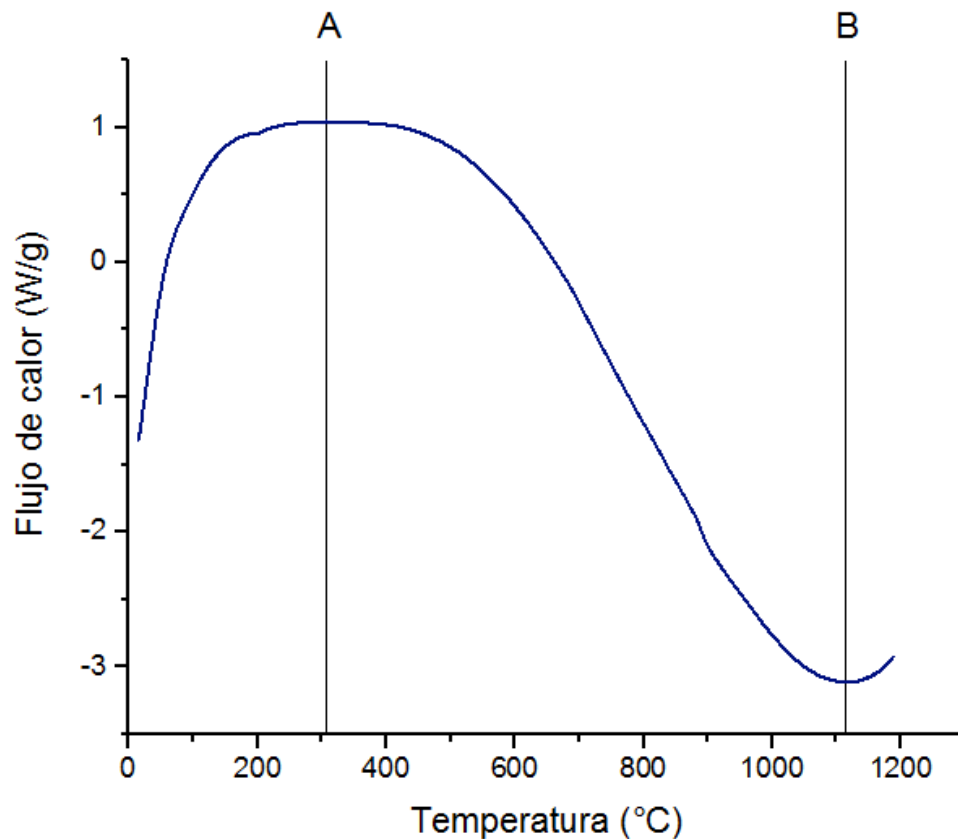


Figura 4.1: Termograma Calorimetría Diferencial de Barrido.

La Figura 4.2 representa el resultado del análisis termogravimétrico que muestra, en el intervalo de 25 a 400 [°C] una pérdida de 1.602% masa proveniente del agua e impurezas fisisorbidas, posteriormente, en el intervalo de 400 a 800 [°C] se presenta una pérdida de masa de 0.599%, causada por la evaporación del agua en las capas más internas de las moléculas de hidroxapatita, mientras que finalmente, en el intervalo de 800 a 1200 [°C] se registra una pérdida de masa de 2.199%, producto de las sustancias quimisorbidas tales como los grupos hidroxilo, presentando en este intervalo el inicio de la descomposición del polvo (21). La diferencia total de masa durante el proceso fue de 4.374%.

Los análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial de barrido comprueban que el polvo de hidroxapatita es térmicamente estable en un rango de temperaturas de 25 a 1200 [°C], necesarios para llevar a cabo el proceso de extrusión por SPE.

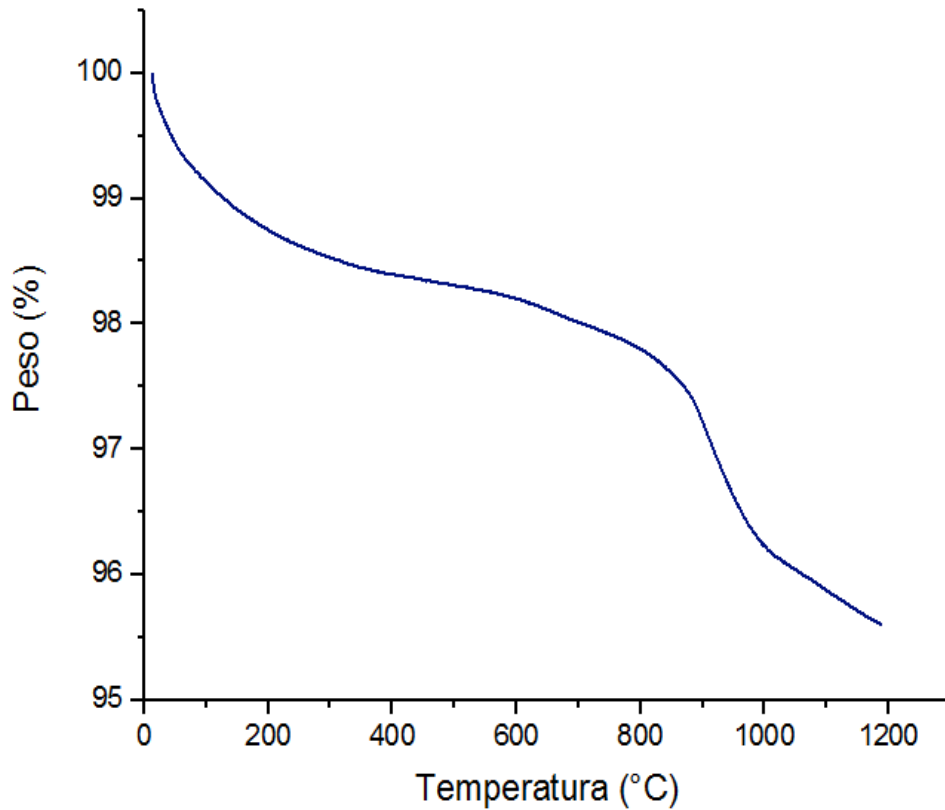


Figura 4.2: Termograma Análisis Termogravimétrico.

4.1.2. Espectroscopía infrarroja

El análisis fue realizado en un espectrofotómetro de la marca Perkin Elmer modelo Spectrum 65, en un rango de 4000 a 400 $[\text{cm}^{-1}]$ mediante la técnica de pastillado, mezclando bromuro de potasio con 1% en peso de hidroxiapatita y compactando con una carga de 8 toneladas.

La Figura 4.3 corresponde al espectro infrarrojo del polvo de hidroxiapatita. En la Tabla 4.1 es posible observar de manera resumida la identificación de las bandas del espectro infrarrojo.

Se identificaron las bandas del grupo hidroxilo en 3575 y 637 $[\text{cm}^{-1}]$. Las bandas del grupo fosfato fueron localizadas en 1992, 1099, 1042, 959, 596, 562 y 463 $[\text{cm}^{-1}]$. Impurezas como carbonatos muestran bandas en 1464 y 1413 $[\text{cm}^{-1}]$, las cuales se deben al intercambio de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} durante el proceso de síntesis. En 876 $[\text{cm}^{-1}]$ se encuentra otro tipo de impurezas como

hidrogenofosfato HPO_4^{2-} , en 3423 y 1629 $[cm^{-1}]$, se identifican moléculas de agua que son absorbidas del medio ambiente (27).

Con los grupos de coordinación identificados y con base en las referencias consultadas es posible comprobar que el polvo de hidroxiapatita está siendo reproducido exitosamente.

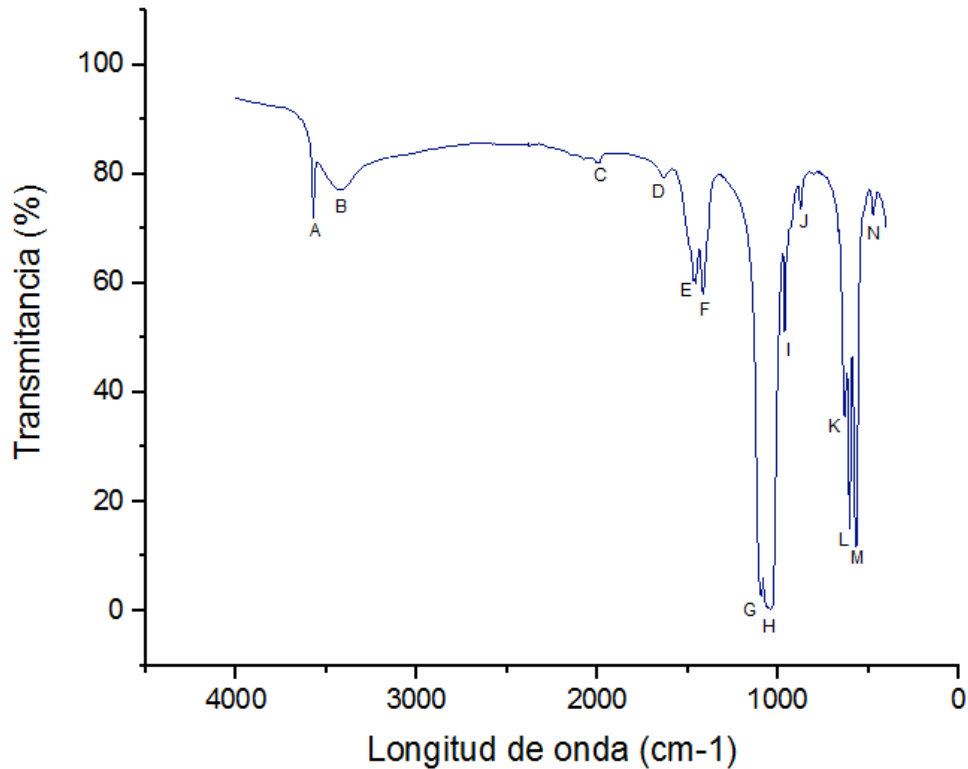


Figura 4.3: Espectro Infrarrojo del polvo de HA, indicando las bandas de los grupos de coordinación identificados.

Tabla 4.1: Identificación de bandas del espectro infrarrojo.

Grupo	Fórmula	Identificador	Banda (cm ⁻¹)	Ref.
Hidroxilo	OH^{1-}	A	3575	(27)
		K	637	(27)
Fosfato	PO_4^{3-}	C	1992	(27)
		G	1099	(27)
		H	1042	(4)
		I	959	(27)
		L	596	(4)
		M	562	(4)
		N	463	(27)
Carbonatos	CO_3^{2-}	E	1464	(27)
		F	1413	(27)
Hidrogenofosfato	HPO_4^{2-}	J	876	(27)
Agua	H_2O	B	3423	(27)
		D	1629	(27)

4.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Las micrografías fueron obtenidas en un microscopio JEOL modelo JEM-1200EX, en campo claro a 120 kV.

En la Figura 4.4 A), se observan los cristales del polvo de hidroxiapatita, los cuáles presentan un tamaño uniforme de orden nanométrico, cuyo valor oscila entre 40 y 70 [nm], que puede ser demostrado posteriormente mediante la aproximación de Scherrer. En cuanto su morfología, se aprecian estructuras alargadas, que no poseen una forma definida, con lo que se puede deducir que los cristales del polvo se encuentran orientados de manera aleatoria, que puede ser corroborado con la Figura 4.4 B), correspondiente al patrón de difracción de electrones de las partículas del polvo, donde se observan una serie de círculos concéntricos sumamente densos, característicos de un material con cristales orientados al azar y tamaño de cristal nanométrico (28).

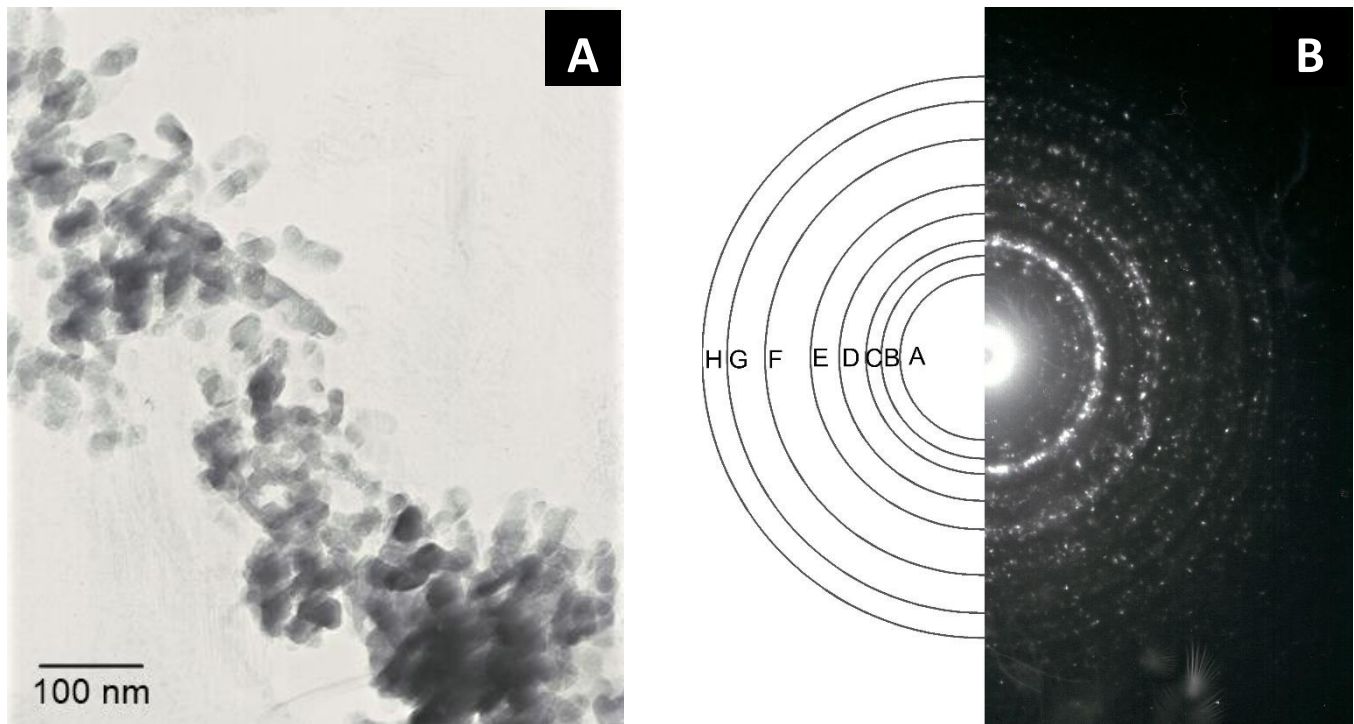


Figura 4.4: A) Micrografía de transmisión del polvo de hidroxiapatita y B) Patrón de difracción de electrones del polvo de HA, indicando los anillos de mayor intensidad.

En la Tabla 4.2 se presentan los planos de difracción asociados a cada uno de los anillos identificados en el patrón de difracción de electrones de la Figura 4.4 B). La indexación se realizó empleando la fórmula 4.1:

$$d(\text{Å}) = \frac{2K}{D} \quad (4.1)$$

En donde:

- $d(\text{Å})$: Distancia interplanar medida en Ångstroms
- D : Diámetro del anillo medido directamente sobre la imagen del patrón de difracción
- K : Factor de imagen (variable dependiendo del equipo y el tamaño de la imagen)

Se realizó el cálculo de las distancias interplanares y se relacionó cada una de ellas con las referidas en la carta cristalográfica COD-9002213, obteniendo los índices de Miller correspondientes a cada plano.

Tabla 4.2 Planos asociados a los anillos identificados en el patrón de difracción de electrones (MET)

Identificador	Distancia interplanar (Å)	Plano de difracción (hkl)
A	3.8847	(111)
B	3.1725	(012)
C	2.8114	(121)
D	2.2598	(130)
E	1.8408	(123)
F	1.4730	(502)
G	1.2789	(243)
H	1.1570	(343)

4.2.Descripción de la muestra extruida

Durante el proceso de extrusión se registró el avance vertical del punzón con ayuda de la máquina de sinterizado. Este avance permitió desplazar el material hacia la zona de reducción para generar el perfil extruido y se obtiene en función de la temperatura y la fuerza aplicada.

En la Figura 4.5 es posible observar que el desplazamiento del punzón es ascendente conforme aumentan la temperatura y la fuerza aplicadas. Cabe destacar que lo anterior tiene sus limitaciones, debido a que no se puede exceder la temperatura de 1200 [°C], debido a que a partir de ella comienza la descomposición de la hidroxiapatita, ni tampoco se debe sobrepasar el valor de 9 [kN] de carga axial, debido a que el dado puede colapsar. Desde los 25 [°C] hasta los 650 [°C] el avance del pistón resultó poco significativo (1 mm aproximadamente), como resultado de la compactación del polvo y la carga aplicada. Posteriormente, a partir de los 650 [°C] y hasta los 950 [°C], se presentó un aumento considerable en el avance del punzón, intervalo en el cual la carga es suministrada gradualmente, desde los 2 [kN] y hasta los 9 [kN]. Este comportamiento se debe a que el polvo comienza a sinterizar y a incrementar su plasticidad en función del aumento de la temperatura, lo cual, le permite pasar a través de la sección transversal.

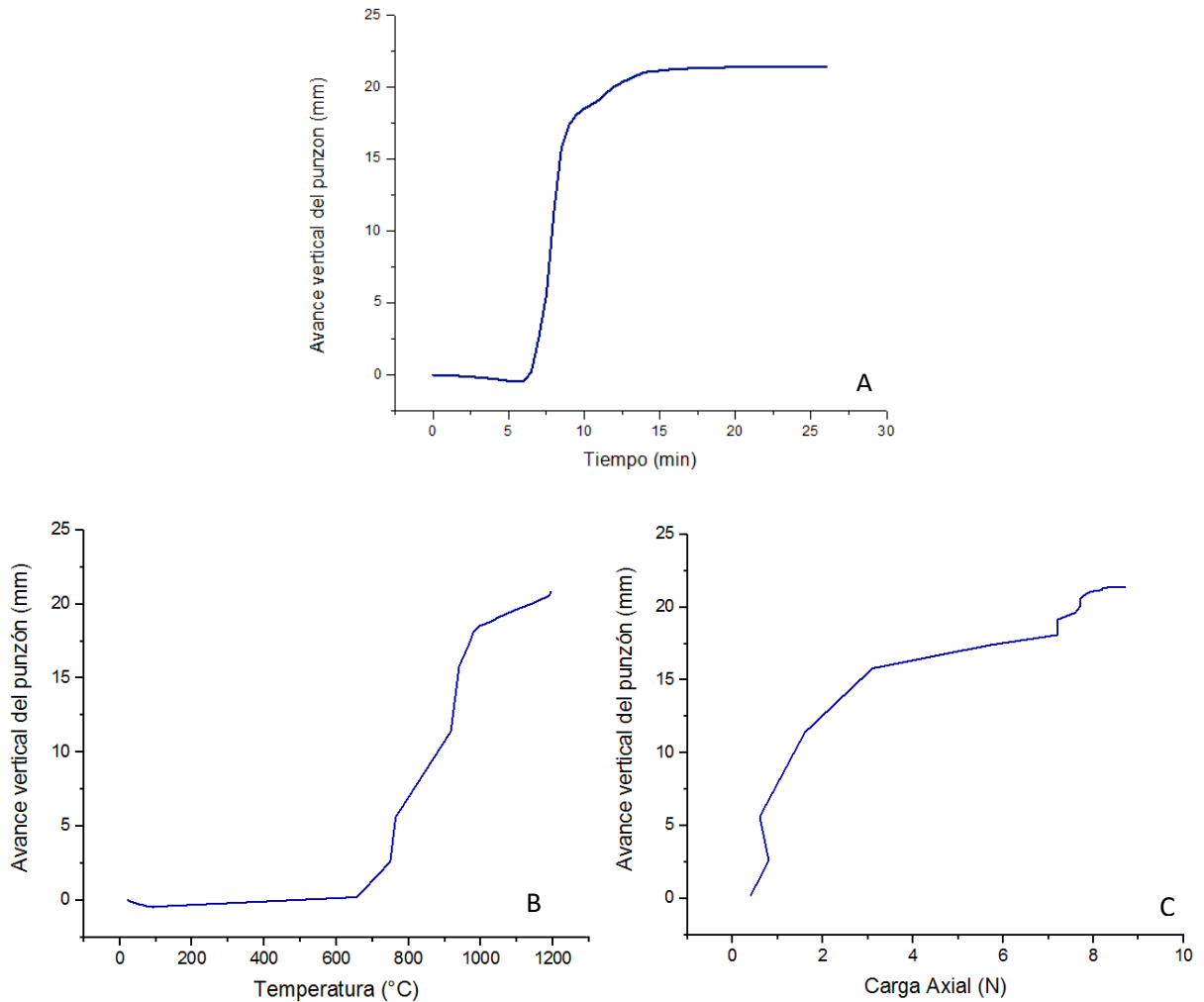


Figura 4.5: Comportamiento del desplazamiento del perfil de extrusión respecto de: A) el tiempo, B) la temperatura y C) la carga axial.

Del proceso de extrusión, se obtuvieron cuerpos de hidroxiapatita de aproximadamente 24 [mm] de longitud y diámetro de 10 [mm], de aspecto poroso, observados en la Figura 4.6. Fueron distinguidas cuatro zonas a lo largo de la muestra, de acuerdo a la Figura 4.7. La primera corresponde a una zona de contacto con el punzón (cabeza), la cual se observa cristalizada y muy frágil. Ésta zona está formada por el material estancado en el ángulo de extrusión. La segunda, llamada zona extruida inferior, que comienza al final del ángulo de extrusión y finaliza alrededor de los 11 [mm] muestra un aspecto homogéneo, de color verde y aparentemente dura. De los 11 a los 21 [mm] se encuentra la zona extruida superior, la de mayor longitud en la muestra, en la que se observa una superficie ampliamente porosa y menos dura respecto de la zona anterior.

Finalmente, se encuentra una zona conocida como cabeza, producto del polvo que no extruyó ni sinterizó por completo.



Figura 4.6: Muestra extruida (izquierda) y su corte transversal (derecha).

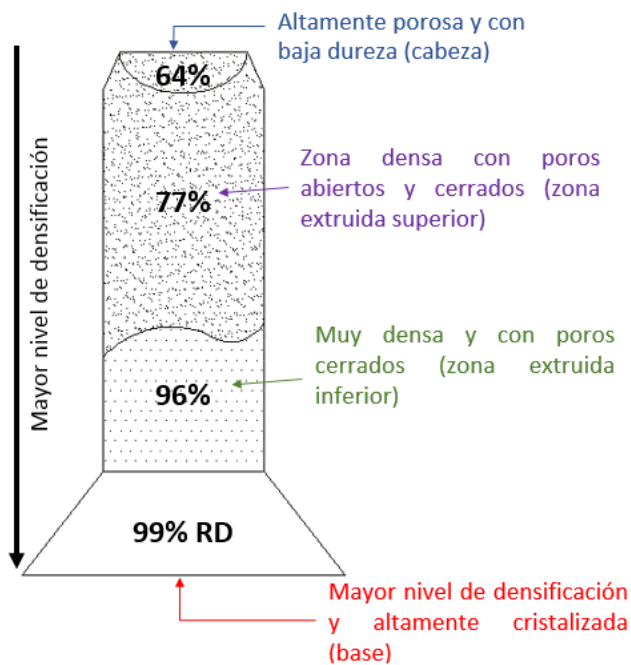


Figura 4.7: Descripción de las zonas de la muestra de hidroxiapatita extruida.

Las zonas obtenidas en la muestra, diferenciadas principalmente por su densidad y porosidad, permiten suponer diversas aplicaciones para cada una de ellas; la cabeza y la zona extruida superior representarían una opción para realizar implantes óseos debido a su porosidad, mientras que la zona extruida inferior y la base podrían ser empleadas en donde se requiera una mayor densificación, como por ejemplo en el área dental.

4.3.Cálculo de la densidad relativa y porosidad mediante el método de Arquímedes.

Para realizar la medición de la densidad relativa y la porosidad por el método de Arquímedes se utilizó agua destilada a una temperatura de 22 [°C] (ambiente). El cálculo de la densidad relativa se llevó a cabo a partir de las ecuaciones 4.2 y 4.3:

$$\rho_{total} = \frac{M_{seco}}{M_{agua} - M_{seco}} \cdot \rho_{agua} \quad (4.2)$$

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho_{total}}{\rho_{teórica}} \cdot 100\% \quad (4.3)$$

En donde:

- ρ_{total} : Densidad total de las muestras por método de Arquímedes
- M_{seco} : Peso inicial de la muestra en seco
- M_{agua} : Peso de la muestra sumergida en agua
- ρ_{agua} : Densidad del agua a 22 °C = $.997 \frac{g}{cm^3}$
- $\rho_{teórica}$: Densidad teórica de la hidroxiapatita = $3.16 \frac{g}{cm^3}$

El cálculo del porcentaje de porosidad fue realizado en base a la ecuación 4.4:

$$\% \text{ de porosidad} = \left(1 - \frac{\rho_{total}}{\rho_{teórica}}\right) \cdot 100\% \quad (4.4)$$

Tabla 4.3 Cálculo de la densidad relativa y porcentaje de porosidad.

Zona	Peso en seco (g)	Peso en agua (g)	Densidad agua (g/m ³)	Densidad HA (g/m ³)	Densidad total (g/m ³)	Densidad relativa (%)	Porosidad (%)
Base	0.164	0.112	0.997	3.160	3.132	99.125	0.875
Extruida inferior	0.953	0.639			3.024	95.689	4.311
Extruida superior	1.417	0.840			2.447	77.437	22.563
Cabeza	0.163	0.082			2.010	63.623	36.377

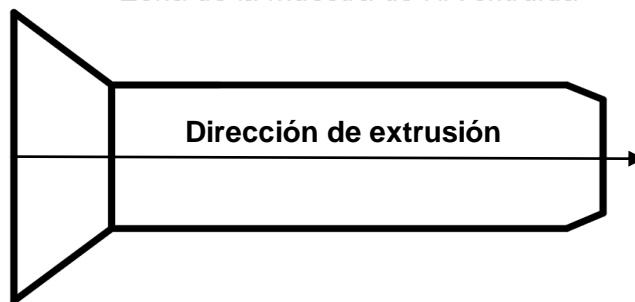
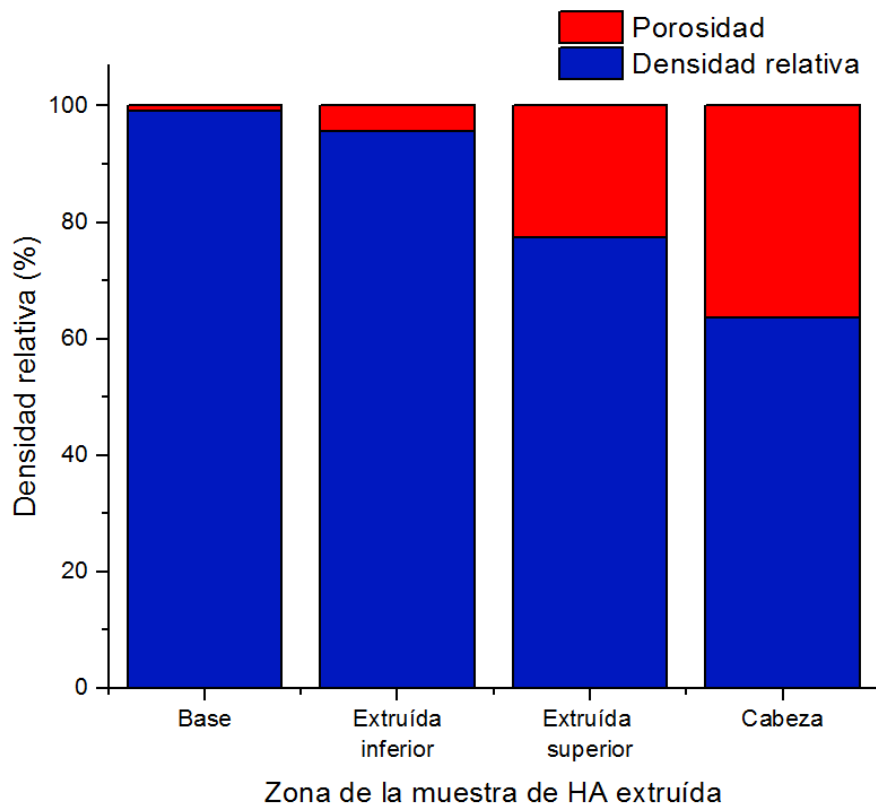


Figura 4.8: Comportamiento de la densidad relativa en diferentes zonas de la muestra de HA extruida.

En la Tabla 4.3 se presentan los resultados obtenidos de los cálculos de densidad relativa y porosidad, en los cuáles se observa una disminución de la densidad relativa en función de la dirección de extrusión. Esto se debe principalmente al modo de aplicación de la carga axial, cuyos primeros efectos recaen sobre la base de la muestra, forzando al resto del material a salir por la sección transversal. La primera zona que pasa a través de dicha sección es la cabeza, que no encuentra oposición alguna, por lo cual, no logra densificar más allá de lo alcanzado en el precompactado y por ello, presenta el valor más bajo. La zona que presenta una mayor densificación es la base, debido a que sobre de ella se aplica la carga axial y sufre una oposición ocasionada por el material ya extruido, sumado a la fricción generada en el ángulo de extrusión.

Los valores de densidad relativa indican el porcentaje total del material que se encuentra en un volumen determinado, por ejemplo, la base tiene una densidad relativa de 99.125%, lo que quiere decir que del cien por ciento del volumen, el 0.875% corresponde al volumen total de los poros y su complemento representa el volumen de hidroxiapatita en la muestra (Figura 4.8).

4.4. Difracción de Rayos X

4.4.1. Identificación de las muestras

Los patrones de difracción se obtuvieron en un difractómetro de la marca Bruker modelo D8 Advance Eco, con radiación $CuK\alpha$, con una longitud de onda $\lambda = 1.5406\text{\AA}$, con un paso angular de 0.02° y un tiempo de conteo de 0.3 [s] en cada paso. El rango de medición fue de 20° a 80° en escala 2θ . La muestra de hidroxiapatita extruida fue seccionada en las cuatro regiones identificadas previamente (base, zona extruida inferior, zona extruida superior y cabeza). Se obtuvieron difractogramas para el polvo de hidroxiapatita y de manera individual para cada una de las zonas de la muestra extruida.

En la Figura 4.9 se observa que el polvo empleado es principalmente hidroxiapatita, ya que en el difractograma se encuentran los picos de difracción característicos en $2\theta = 25.9^\circ, 31.9^\circ, 33^\circ, 34.1^\circ, 39.95^\circ$, que corresponden a los planos (002), (112), (300), (202) y (130) respectivamente.

En la Figura 4.10, se presenta un pico de difracción en $2\theta=37.41^\circ$ característico del óxido de calcio (CaO), compuesto que se forma producto de la descomposición de hidroxiapatita a alta temperatura, ocasionada por el contacto del punzón con el polvo precursor. Realizando un análisis semi-cuantitativo con el programa *MATCH-3*, se determinó que en esta zona hay un contenido de 97.4% de hidroxiapatita y un 2.6% de óxido de calcio.

Las Figuras 4.11, 4.12 y 4.13 representan los difractogramas de las zonas extruidas inferior y superior y de la cabeza de la muestra de hidroxiapatita extruida, respectivamente. En ellos se identifica hidroxiapatita cuyos picos característicos se presentan en las mismas posiciones del polvo precursor.

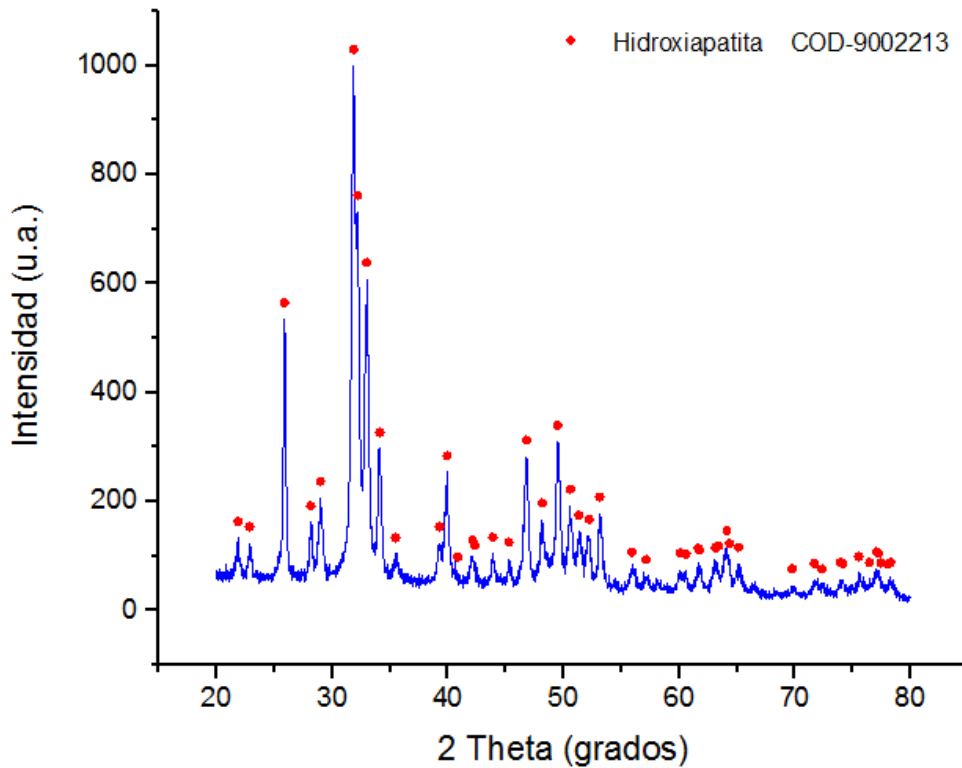


Figura 4.9: Difractograma del polvo precursor.

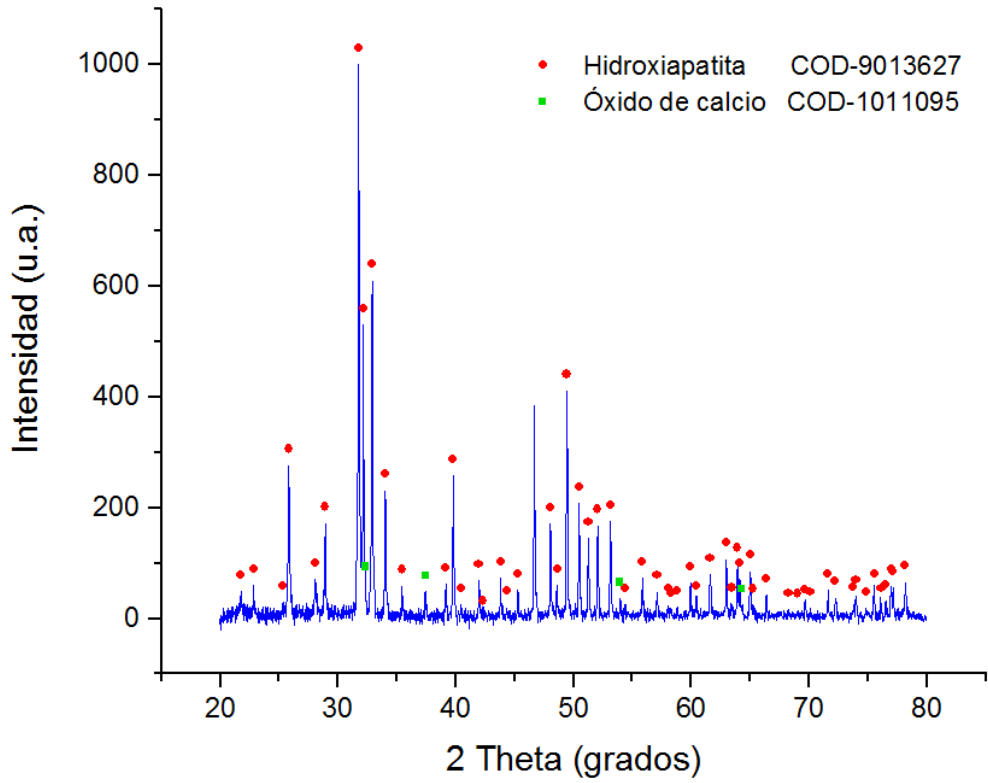


Figura 4.10: Difractograma de la base de la muestra de HA extruida.

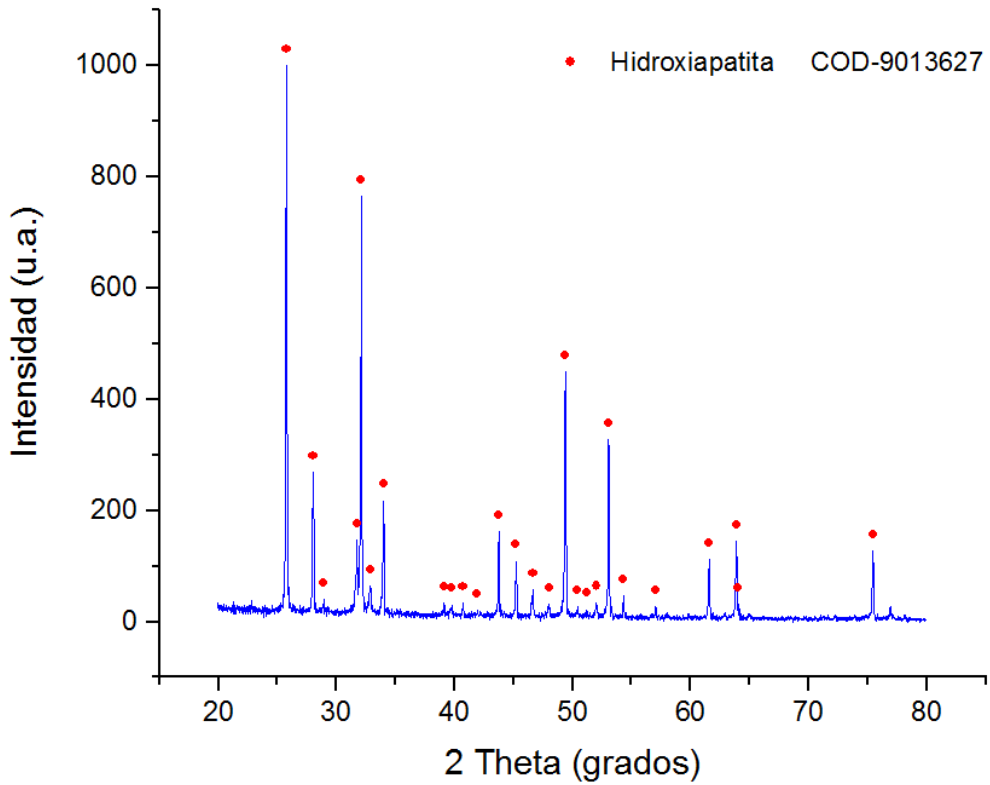


Figura 4.11: Difractograma de la zona extruida inferior de la muestra de HA extruida.

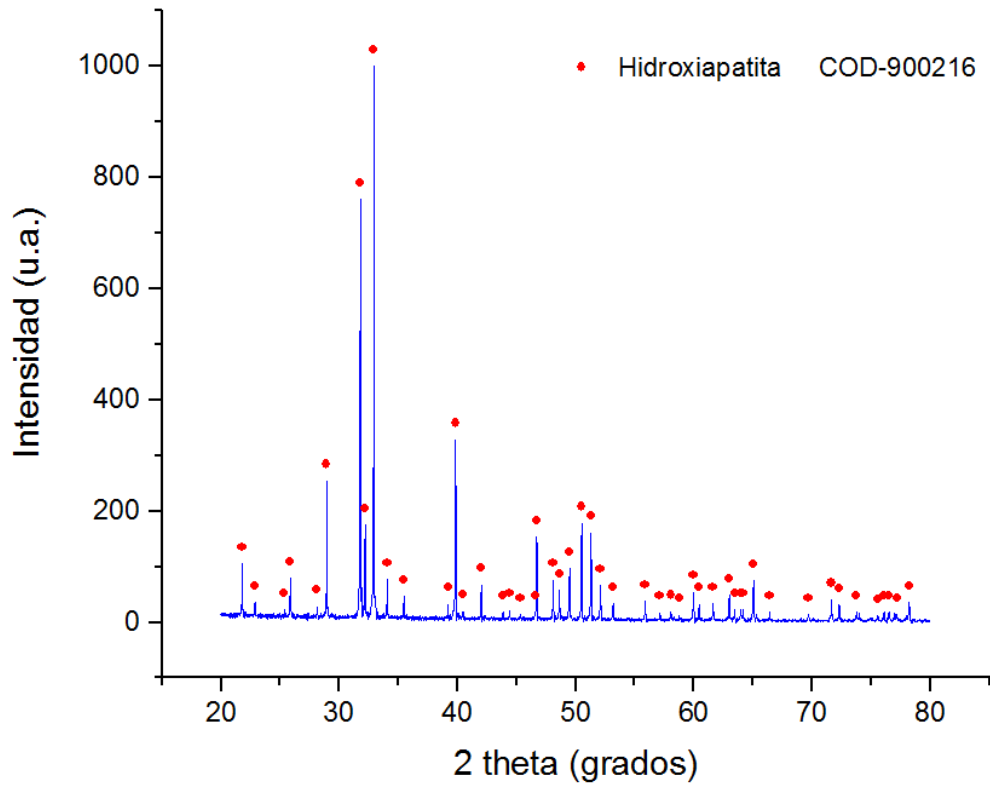


Figura 4.12: Difractograma de la zona extruida superior de la muestra de HA extruida.

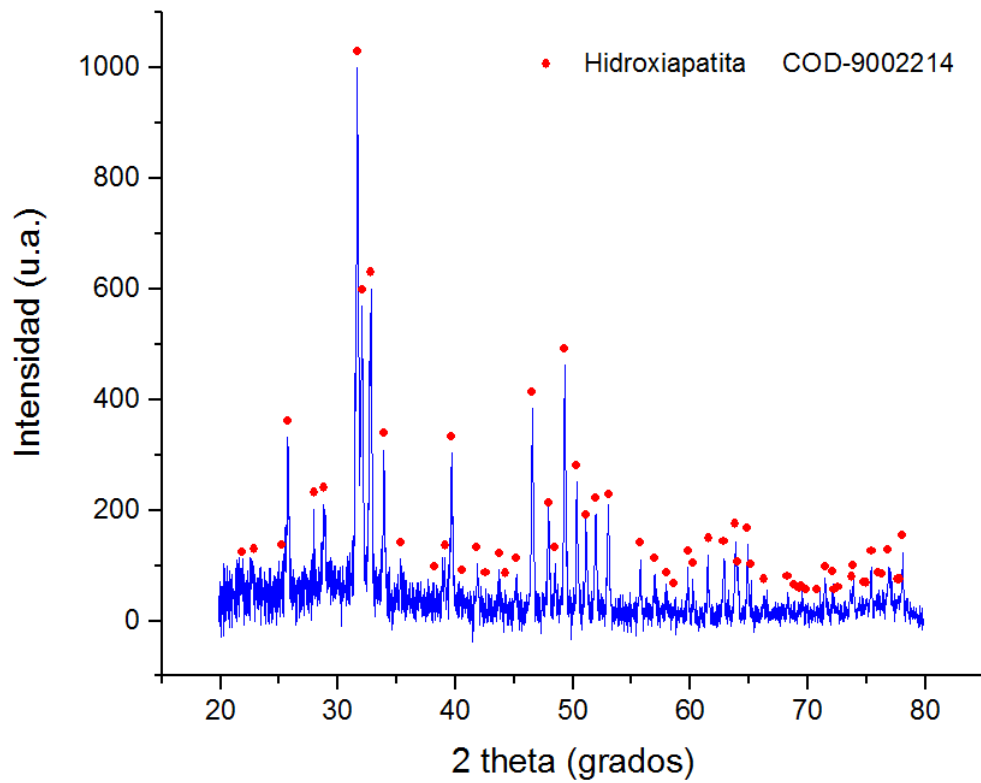


Figura 4.13: Difractograma de la cabeza de la muestra de HA extruida.

Comparando los difractogramas obtenidos en las diferentes zonas de la muestra (Figura 4.14), se observa un aumento de la intensidad en el pico correspondiente al plano (002) de la zona extruida inferior, de igual forma, una disminución en los picos de los planos (112), (121) y (300), que se pueden explicar suponiendo que hay direcciones preferentes debido a la deformación plástica en el proceso de extrusión.

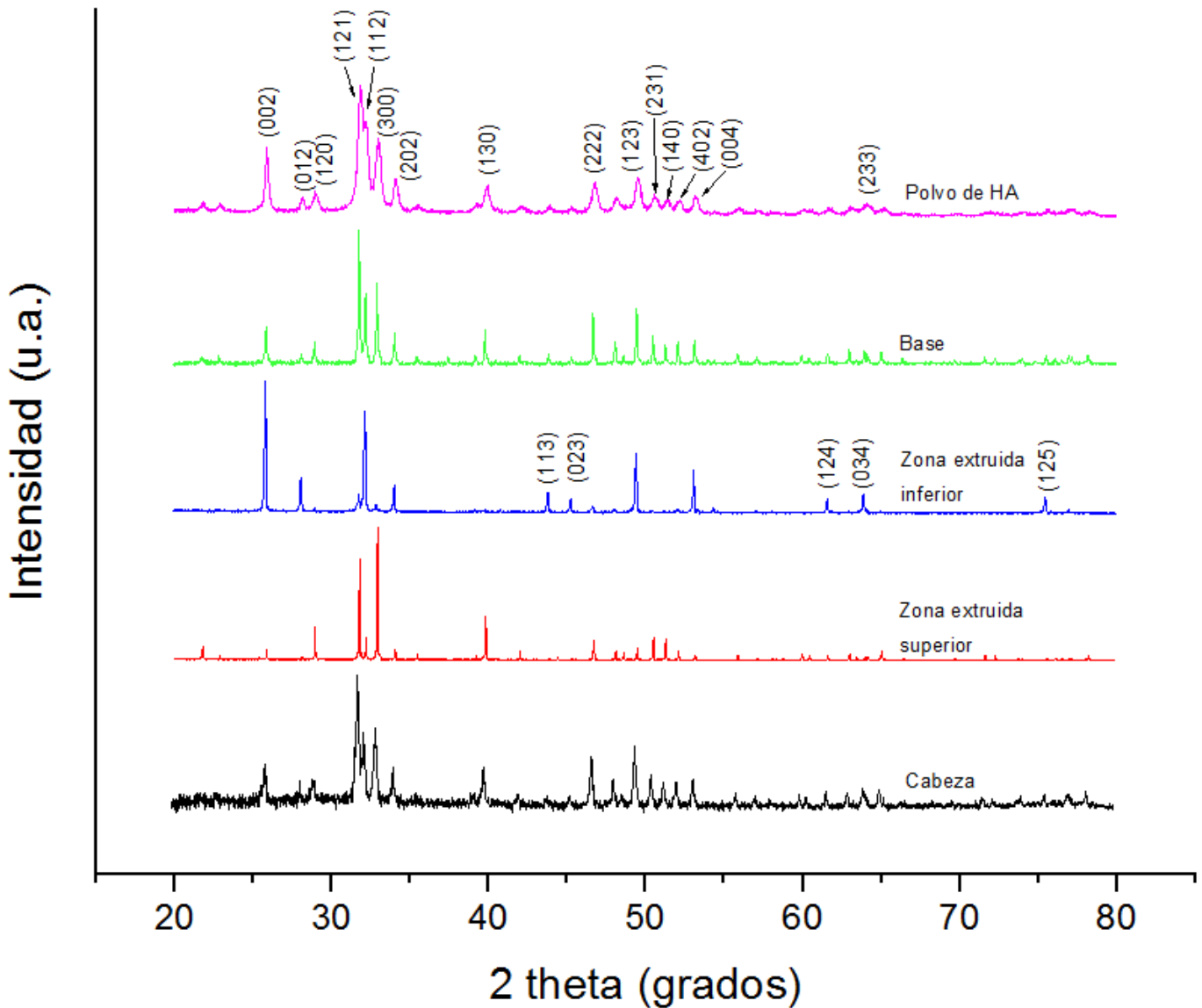


Figura 4.14: Comparativo de difractogramas del polvo precursor de HA y las diferentes zonas de la muestra de HA extruida.

4.4.2. Determinación del tamaño de cristal

Para calcular el tamaño de cristal se utilizó la ecuación de Scherrer (fórmula 4.5):

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.5)$$

En donde:

- τ : *Tamaño promedio de los cristales*
- K : *Constante de forma = 0.94*
- λ : *Longitud de onda de los rayos X incidentes = 1.5406 Å para el equipo utilizado*
- θ : *Ángulo del pico donde se realiza la medición*
- β : *Ancho a media altura o FWHM del pico de estudio.*

El ancho a media altura se define como la diferencia entre los valores extremos de la variable independiente, cuando esta se encuentra a una altura tal que es la mitad de su valor máximo y se calcula de acuerdo a la ecuación 4.6:

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (4.6)$$

En donde:

- B : *Ancho a media altura del pico de difracción de la muestra*
- b : *Ancho a media altura del pico de difracción de referencia o ancho instrumental*

El equipo de difracción de rayos X incluye una incertidumbre en la medición, por ello resulta necesario comparar el ancho a media altura del pico de la muestra contra el del pico de una referencia, para comprobar si el ensanchamiento es debido a la naturaleza de los cristales o a la incertidumbre del equipo. El ancho del pico de referencia o ancho instrumental se obtiene a partir de una muestra con gran tamaño de cristal, como el cuarzo (SiO₂), del que se obtienen picos de difracción tan delgados que se asume que el ancho a media altura es producto de la incertidumbre del equipo.

Al comparar los picos de los difractogramas de la muestra extruida con los de referencia, se determinó que la diferencia entre ellos tiende a ser cero, arrojando valores fuera del rango de la ecuación de Scherrer (<1000 [nm]), sin embargo, el estrechamiento en los picos de difracción de la muestra extruida permite suponer un crecimiento en el tamaño de cristal producto de la deformación y el suministro de energía. El análisis se realizó únicamente para el polvo precursor con el fin de comparar el tamaño de cristal con el observado mediante MET, tomando como referencia los picos a $2\theta \approx 31.8^\circ$, 32.9° , 39.8° , 46.7° y 49.5° , que son los característicos de la hidroxiapatita con mayor intensidad y el pico $2\theta=26.63$ del difractograma de cuarzo de referencia.

En la Tabla 4.4 se muestran los resultados del cálculo mediante la ecuación de Scherrer.

Tabla 4.4 Cálculo del tamaño de cristal del polvo precursor de hidroxiapatita.

Posición 2theta	B (Radianes)	b (Radianes)	β (Radianes)	τ (nm)
31.8	0.00353	0.000821	0.00343	44
32.94	0.00349	0.000821	0.00339	45
39.86	0.00371	0.000821	0.00361	43
46.73	0.00356	0.000821	0.00346	46
49.49	0.00346	0.000821	0.00336	47
			Promedio	45

El tamaño promedio de cristal calculado resultó de 45 [nm], lo cual corrobora las observaciones realizadas mediante MET y confirma que el polvo puede ser sinterizado mediante la técnica empleada (8).

4.5. Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías de barrido de electrones fueron obtenidas en un microscopio electrónico JEOL modelo JCM-6600, usando electrones secundarios y una diferencia de potencial de 5 kV, utilizando un aumento x170 para observar superficialmente y uno a x1000 para analizar a detalle.

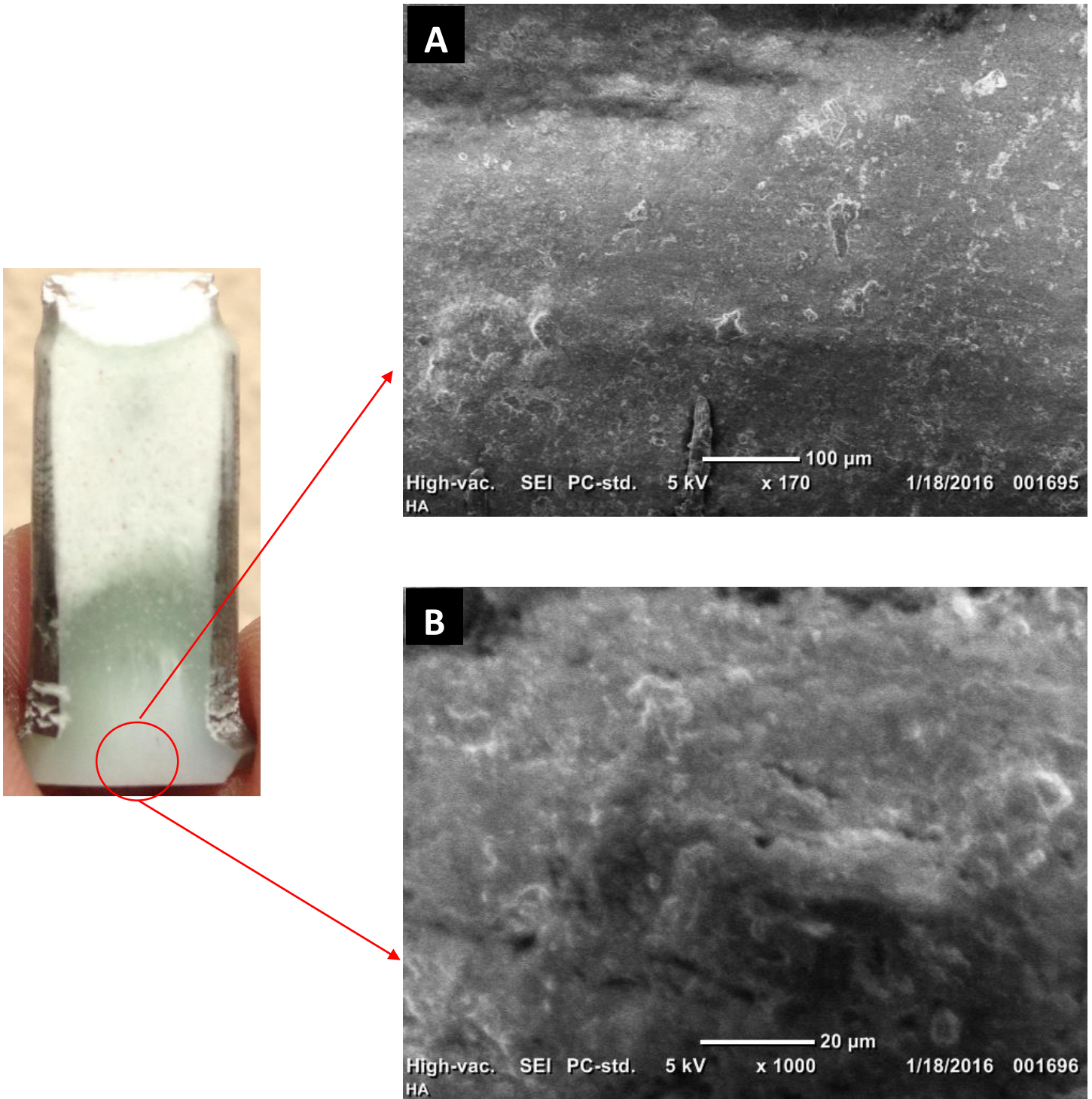


Figura 4.15: Micrografías de barrido de la base, A) a $\times 170$ y B) a $\times 1000$.

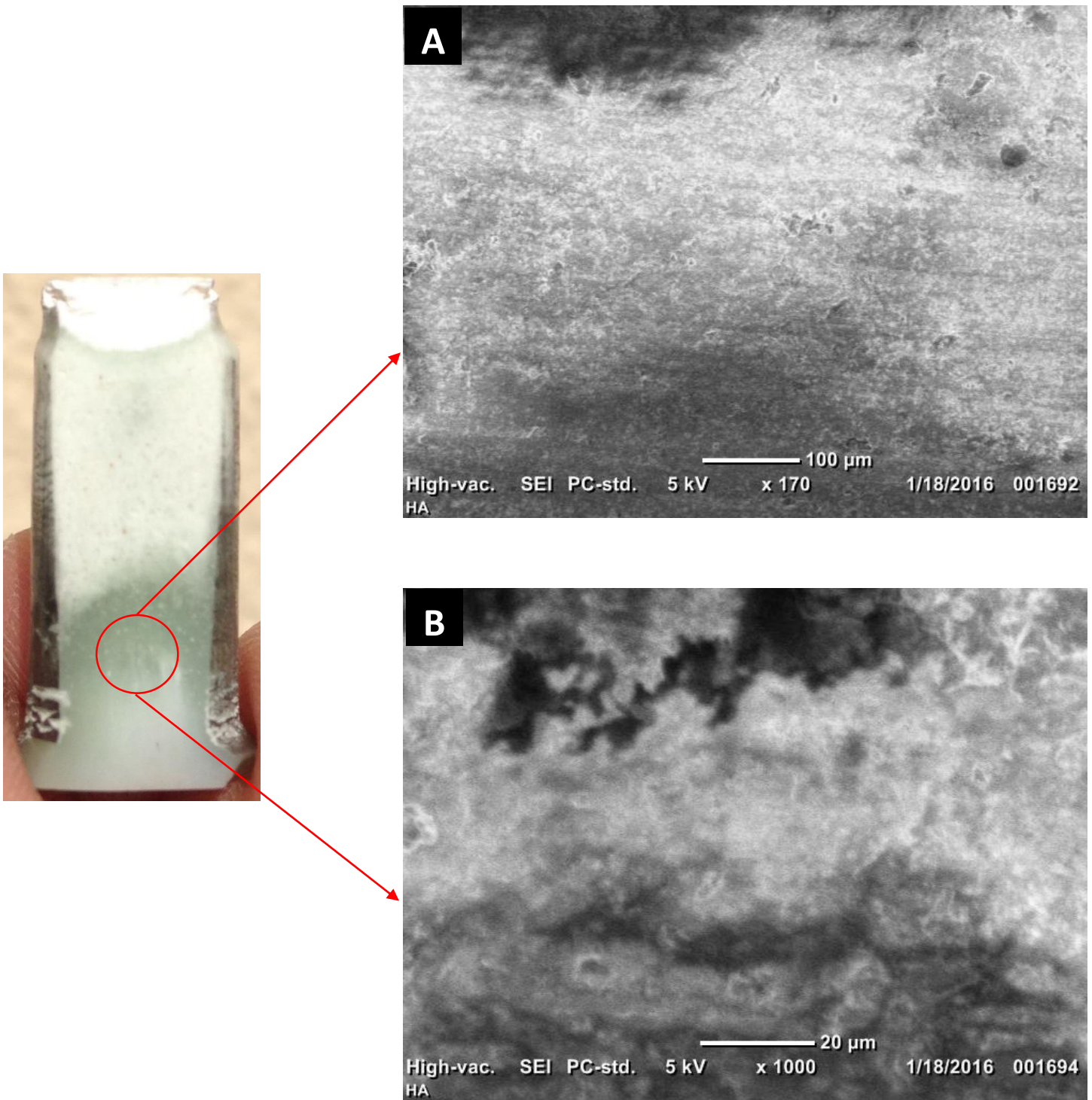


Figura 4.16: Micrografías de barrido de la zona extruída inferior, A) a x170 y B) a x1000.

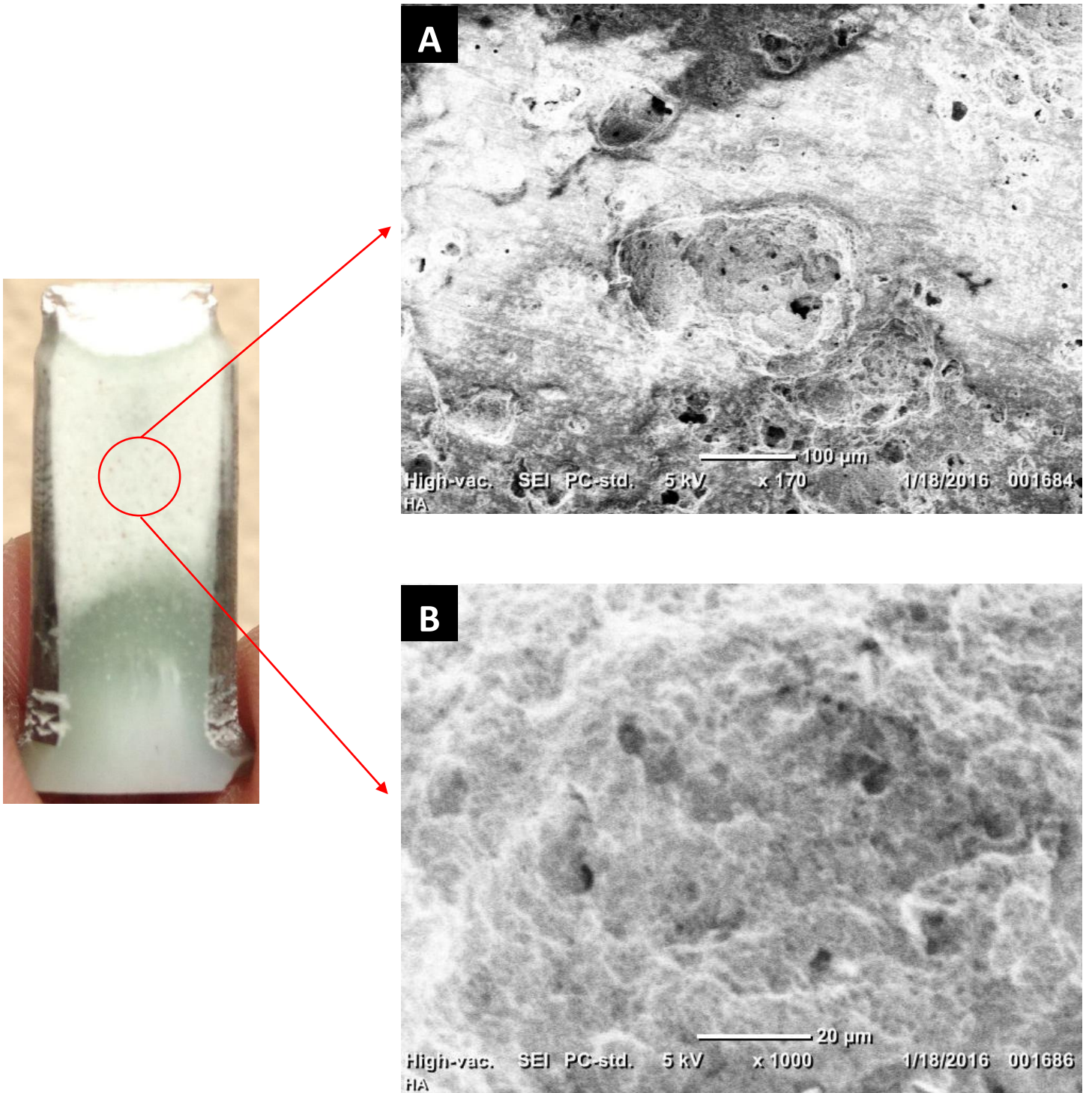


Figura 4.17: Micrografías de barrido de la zona extruida superior A) a x170 y B) a x1000.

En las micrografías de la Figura 4.15, correspondientes a la base de la muestra extruida, es posible observar una superficie densificada y con una baja porosidad.

Las micrografías de la zona extruida inferior, ilustradas en la Figura 4.16, muestran una superficie homogénea, aparentemente densa, con una porosidad reducida.

La Figura 4.17 muestra las micrografías obtenidas en la zona extruida superior. Se observa una superficie irregular con amplias regiones porosas, con dimensiones del orden de micrómetros.

Se omiten las micrografías de la cabeza de la muestra debido a que, por su baja densificación, la corriente aplicada promueve la degradación del material y genera marcas de carga que impiden su correcta visualización.

4.6. Ensayo de Microdureza Vickers

La prueba de microdureza Vickers fue realizada con un durómetro de la marca QS Metrology, modelo HMV-G21D, aplicando una carga de 980 [mN] durante 10 segundos, partiendo del extremo de la cabeza y avanzando de forma longitudinal haciendo una indentación cada 0.5 [mm] a través de la cabeza, la zona extruida inferior y la zona extruida superior. Debido a la porosidad de ésta última, se procedió a realizar una indentación cada 2 [mm] a partir de los 10 [mm] de la muestra y finalmente, en la cabeza, se realizaron cada 1 [mm], debido a sus dimensiones. Para determinar los valores de dureza, fue empleada la siguiente fórmula:

$$HV = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad (4.7)$$

En donde:

- *HV: Dureza Vickers*
- *P: Carga aplicada*
- *d: Longitud de la diagonal mayor de la huella de indentación*

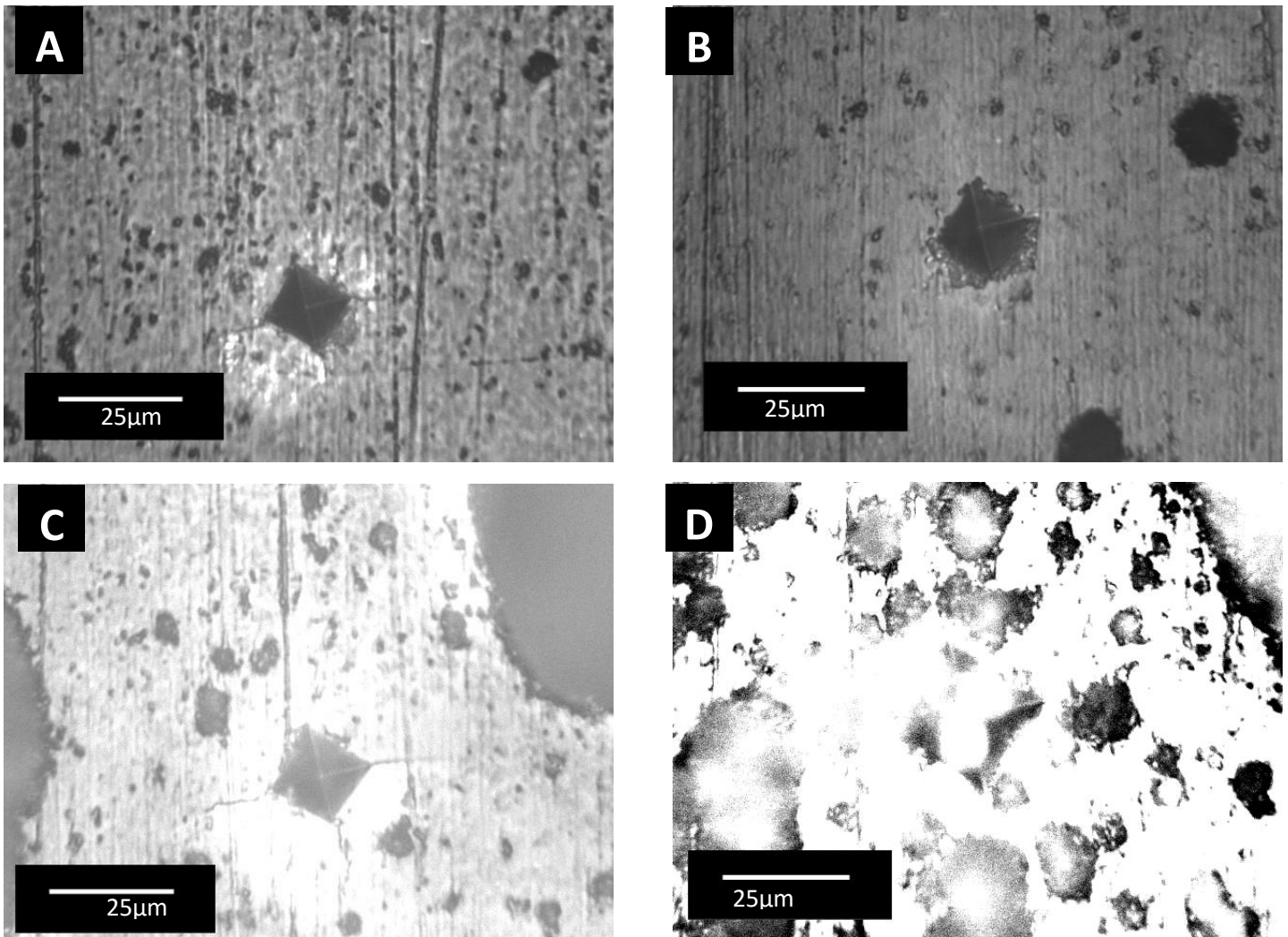


Figura 4.18: Indentaciones realizadas en A) Base, B) Zona extruida inferior, C) Zona extruida superior, D) Cabeza.

La Tabla 4.5 presenta los valores medidos sobre el eje longitudinal de la muestra, la Figura 4.18 las indentaciones sobre la superficie de la muestra y la Figura 4.19 muestra el perfil de durezas de la misma. El intervalo A-B corresponde a los valores de dureza medidos en la zona de la base, el B-C a la zona extruida inferior, el C-D a la zona extruida superior y finalmente, a partir de D, los valores registrados para la cabeza.

Fue observada una disminución de la dureza conforme aumenta la distancia respecto de la base; fenómeno asociado directamente a la densificación del material. El valor máximo registrado fue en la base con 6.582 [GPa], mientras que el menor se registró en la cabeza, con un valor de 0.4926 [GPa].

Tabla 4.5 Valores de dureza medidos sobre la muestra de hidroxiapatita extruida.

D.D.B. (mm)	D (µm)	HV (GPa)	D.D.B. (mm)	d (µm)	HV (GPa)	D.D.B. (mm)	D (µm)	HV (GPa)
0	16.62	6.582	5	20.82	4.193	10	23.88	3.188
0.5	16.87	6.382	5.5	21.01	4.118	11	24.93	2.925
1	17.48	5.95	6	21.01	4.117	13	24.93	2.925
1.5	17.48	5.95	6.5	21.49	3.936	15	25.12	2.881
2	18.24	5.463	7	21.49	3.936	17	28.28	2.273
2.5	18.50	5.308	7.5	21.49	3.936	19	29.89	2.034
3	19.02	5.024	8	21.96	3.767	21	29.89	2.034
3.5	19.77	4.651	8.5	22.73	3.518	22	46.60	0.8367
4	19.77	4.651	9	23.49	3.293	23	60.74	0.4926
4.5	20.72	4.232	9.5	23.59	3.267	D.D.B.: Distancia desde de la base		

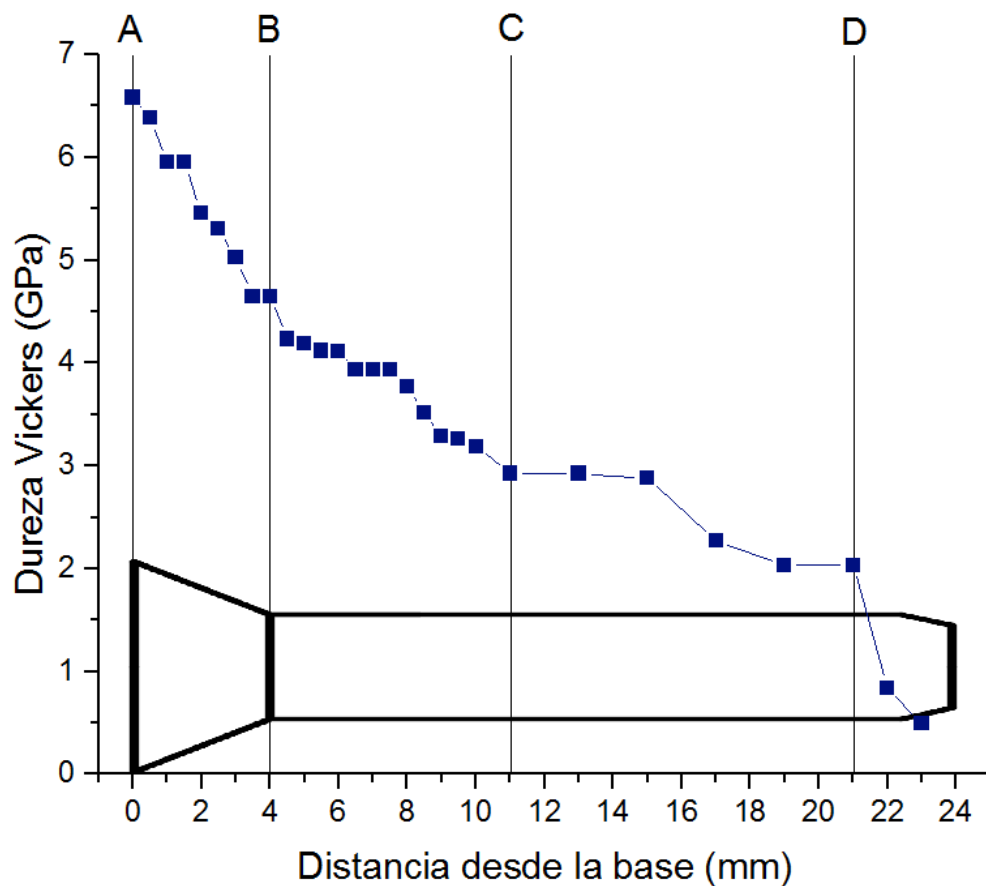


Figura 4.19: Perfil de durezas de la muestra extruida de hidroxiapatita.



Extrusión de polvo de
hidroxiapatita utilizando la
técnica SPE

Conclusiones

Conclusiones

Se obtuvieron cuerpos porosos de hidroxiapatita mediante la técnica SPE, con una dureza elevada en las zonas de mayor densificación. Partiendo de la definición de extrusión, es posible deducir que la hidroxiapatita presenta un comportamiento plástico a partir de los 850°C y hasta los 1200°C, para este proceso.

- Es posible obtener polvo de hidroxiapatita mediante el método de precipitación con un tamaño promedio de cristal de 45 nm, con fórmula química $Ca_5(PO_4)_3OH$ y térmicamente estable entre 25 °C y 1200 °C, que puede ser empleado para llevar a cabo el proceso SPE.
- Mediante el proceso SPE, se pueden obtener muestras alargadas de aproximadamente 24 milímetros de longitud, que presentan baja porosidad y dureza elevada en las zonas de mayor densificación.
- La formulación en la mayoría de las zonas de la muestra obtenida es idéntica a la del polvo precursor (100% hidroxiapatita), lo que se descarta la descomposición del material en el rango de temperaturas trabajado, exceptuando la base, que presenta un 2.6% de óxido de calcio, que puede ser considerada como una cantidad despreciable.
- La hidroxiapatita presenta un comportamiento plástico a partir de los 850° y hasta los 1200°C, mediante la aplicación de una carga axial de manera paulatina a una tasa de 0.02N/°C.

Recomendaciones

- Trabajar con las variables de temperatura y carga axial para promover el crecimiento de alguna de las zonas obtenidas en el proceso de extrusión.
- Probar el uso de lubricante en las paredes del dado de grafito para reducir la fricción entre las paredes y el polvo de hidroxiapatita.
- Buscar aplicaciones directas para cada una de las zonas identificadas en función de las propiedades descritas.
- Optimizar el proceso SPE utilizando sistemas de enfriamiento a base de agua para reducir el tiempo de operación.



Extrusión de polvo de
hidroxiapatita utilizando la
técnica SPE

Bibliografía

Bibliografía

1. Oshida, Y. (2015). *Hydroxyapatite, Synthesis and Applications*. New York: Momentum Press.
2. Park, J., & Bronzino, J. (2003). *Biomaterials: Principles and Applications*. New York: CRC Press.
3. Gshalaev, V., & Demirchan, A. (2012). *Hydroxyapatite, Synthesis, Properties and Applications*. New York: Nova Biomedical.
4. Rivera, J., Fetter, G., & Bosch, P. (2011). Efecto del pH en la síntesis de hidroxiapatita en presencia de microondas. *Revista Matéria*, 15(4), 506-515.
5. Fleet, M. (2015). *Carbonated Hydroxyapatite, Materials, Synthesis and Applications*. New York: Pan Stanford Publishing.
6. Ortiz, A., Ruiz, O., & Ortiz, J. (2013). *Modelado de Procesos de Manufactura*. Ciudad de México: Facultad de Ingeniería.
7. Groover, M. (2007). *Fundamentos de manufactura moderna*. Ciudad de México: Mc Graw Hill.
8. Nieh, T., Wadsworth, J., & Sherby, O. (1997). *Superplasticity in Ceramics and Metals*. Cambridge: Cambridge University Press.
9. Wakai, F., Kodama, Y., Sakaguchi, S., & Nonami, T. (1990). Superplasticity of Hot Isostatically Pressed Hydroxyapatite. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(2), 457-460.
10. Tago, K., Itatani, K., Suzuki, T., Sakka, Y., & Koda, S. (2005). Densification and Superplasticity of Hydroxyapatite Ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 669-673.
11. Handle, F. (2007). *Extrusion in Ceramics*. New York: Springer.
12. Suárez, M., Fernández, A., Menéndez, J., Torrecillas, R., Kessel, H., Hennicke, J., . . . Kessel, T. (2013). Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials. En B. Ertug, *Sintering Applications* (págs. 319-342). InTech
13. Tokita, M. (1993). Mechanism of Spark Plasma Sintering. *Journal of the Society of Powder Technology*, 30(11), 790-804.
14. Grigore, F., Lungu, M., Telpeanu, D., Melinescu, A., & Velciu, G. (2015). Obtaining the dense hydroxyapatite by spark plasma sintering. *Romanian Journal of Materials*, 45(2), 155-159.

15. Gu, Y., Loh, N., Khor, K., Tor, S., & Cheang, P. (2002). Spark plasma sintering of hydroxyapatite powders. *Biomaterials*, 79, 37-43.
16. Li, S., Izui, H., & Okano, M. (2008). Densification, Microstructure and Behavior of Hydroxyapatite Ceramics Sintered by Using Spark Plasma Sintering. *ASME Journal of Engineering Materials and Technology*, 130, 50-57.
17. Infante, J. (2013). *Síntesis y consolidación de partículas de cobre por extrusión por arco eléctrico*. Tesis de Maestría. Ciudad de México: Instituto Politécnico Nacional.
18. Cullity, B. (1956). *Elements of X-Ray Diffraction*. Massachusetts: Addison Wesley.
19. Mangonon, P. L. (1999). *The Principles of Materials Selection for Engineering Design*. Prentice Hall.
20. Waseda, Y., Matsubara, E., & Shinoda, K. (2011). *X-Ray Diffraction Crystallography*. New York: Springer.
21. Gonzalez, R. (2012). *Síntesis y caracterización de nanocristales de hidroxiapatita obtenidos por el método de Sol-Gel*. Tesis de Maestría. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México.
22. Suriñach, S. B. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la ciencia de materiales. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 31, 11-17.
23. McIntyre, P. (1996). *Modern Infrared Spectroscopy*. Greenwich: ACOL.
24. Vazquez Vaamonde, A. (2001). *Ciencia e Ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*. Madrid: CSIC.
25. Smith, W. (2006). *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Ciudad de México: McGraw Hill.
26. Salvador, A. (2015) *Extrusión de polvo de aluminio para obtención de barras asistida por arco eléctrico*. Tesis de Maestría. Ciudad de México: Instituto Politécnico Nacional.
27. Sequeda, L., Diaz, J., Gutierrez, S. & Perdomo, O. (2012). Obtención de hidroxiapatita sintética por tres métodos diferentes y su caracterización para ser utilizada como tejido óseo. *Revista colombiana de ciencias químico-farmacéuticas*. 41(1), 50-66.
28. Williams, D. & Carter, C. (1996). *Transmission Electron Microscopy-A textbook for materials science*. New York. Springer.

