



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE  
HIDALGO  
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

---

**ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y  
MATERIALES**

**“CORRELACIÓN ENTRE CONDICIONES DE  
SINTERIZACIÓN Y DUREZA DE HIDROXIAPATITA  
OBTENIDA POR MECANOSINTESIS.”**

**TRABAJO DE  
TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO EN CIENCIA DE LOS MATERIALES.**

**P R E S E N T A  
P.D.I.M. JUAN MANUEL MORALES ORTA.**

**ASESORES: DR. JUAN COREÑO ALONSO  
DR. OSCAR COREÑO ALONSO**

**PACHUCA, HGO. JUNIO 2008**

## **AGRADECIMIENTOS.**

### **A DIOS.**

Por que gracias a ti, encontré este camino, que me estas permitiendo caminarlo y gozarlo a pesar de los obstáculos que se presentan, por eso siempre Tú estarás a mi lado para protegerme y guiarme por los camino de la vida.

### **A MIS PADRES.**

**Sr. Juan Morales Velasco y Sra. Teresa Orta Vargas**, a ellos principalmente por darme el más grande regalo que se puede dar que es “La Vida”, porque sin ustedes yo no existiría, y sin sus sacrificios gamas lo habría logrado, así que por esto y más les doy las gracias y este triunfo es suyo.

### **A MIS HERMANOS.**

Sarai Morales Orta y Elías Morales Orta, por compartir momentos buenos y malos, por apoyarme y estar a mi lado, gracias hermanos.

### **A MIS FAMILIARES.**

Por que gracias a todos ustedes, que sería imposible nombrarlos, les agradezco sus palabras de aliento, llamadas de atención y de felicitaciones, etc. Cuando más las necesitaba siempre alguno de ustedes estaba ahí, gracias FAMILIA.

### **A MI LUNA Y SOL.**

Por que ustedes ahora son los más grandes tesoros que me a regalado DIOS, ya que ustedes siempre están y estarán conmigo, este logro es suyo también.

### **A MIS COMPAÑEROS.**

Andy Alan, Jorge, Omar, Raúl Najera, Daniel, Josué Efraín “Cuchis”, Conrado Iván, Fabiola, Gabino, gracias a todos ustedes y los demás que me faltaron por mencionar, les agradezco que hayamos compartido momentos inolvidables en el tiempo que compartimos.

### **A MIS CATEDRATICOS.**

A todos ustedes que en el trayecto de la carrera, aportaron algo para que yo me convirtiera en una mejor persona, por eso y mas yo les agradezco infinitamente.

### **A MIS ASESORES.**

Dr. Juan Coreño Alonso y Dr. Oscar Coreño Alonso, por que sin ustedes este trabajo no hubiera sido posible terminarlo, y sobre todo por el tiempo que me dedicaron para su culminación, y sobre todas las cosas por la amistad que me brindaron en todo este tiempo, gracias.

## **PENSAMIENTO.**

**Te amo, oh Jehová, fortaleza mía, Jehová, roca mía y castillo mío y mi libertador; Dios mío, fortaleza mía, en le confiaré; mi escudo, y la fuerza de mi salvación, mi alto refugio.**

**Salmo18-2.**

## **ÍNDICE GENERAL.**

Resumen.	4
Justificación.	5
Objetivo General y Específicos.	6
Introducción.	7
<b>CAPITULO I ANTECEDENTES.</b>	<b>8</b>
Antecedentes.	8
I.1.- Generalidades	8
I.1.1.-Áreas de Aplicación de los Biomateriales.	9
1.-Ortopedia.	9
2.- Aplicaciones cardiovasculares.	9
3.- Oftálmica.	9
4.- Aplicaciones dentales.	9
5.- Curación de heridas.	9
I.1.2.- Materiales usados como Biomateriales.	10
1.- Metales.	10
2.- Polímeros.	11
2.1.-Polímeros Biodegradables.	12
3.- Compositos.	12
4.- Biomateriales Naturales.	13
5.- Cerámicos.	13
I.2.- Fosfato de Calcio.	13
I.2.1.-Técnicas de Obtención de Hidroxiapatita y otros Fosfatos de Calcio.	14
I.2.2.- Síntesis de Hidroxiapatita por Precipitación.	15
I.2.3.- Síntesis Hidrotérmica de Hidroxiapatita.	15
I.2.4.- Síntesis de Hidroxiapatita por vía Térmica.	16
I.3.- Sinterización y Dureza.	17
I.3.1.- Sinterización.	17
I.3.2.- Dureza.	20
I.3.2.1.- Dureza Brinell.	22
I.3.2.2.- Dureza Vickers.	23

<b>CAPITULO II PROCESOS MECANOQUIMICOS.</b>	24
II.1.1.- Técnica del Aleado Mecánico.	24
II.1.2.- Atributos del Aleado Mecánico.,	25
II.1.3.- Mecanoquimica.	25
II.1.4.- Formación de Hidroxiapatita por Aleado Mecánico.	26
II.1.5.-Contaminación en el Aleado Mecánico.	26
II.1.6.-Tipos de Molinos.	27
II.2.-Mecanismos Propuestos para Formación de Nanoestructuras por Mecanosíntesis.	28
<b>CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL.</b>	30
III.1.-Desarrollo Experimental.	30
III.1.1 Materiales y Equipos	30
III.1.2.- Síntesis de Hidroxiapatita.	31
III.1.3.- Primer Sistema (Bolas de Plástico).	32
III.1.4.- Segundo Sistema Bolas de Acero [21].	32
III.1.5.- Tercer Sistema con Relación Peso Bola: Peso Polvo 1:10.	33
III.2.1.- Desarrollo Experimental Lavado de HAP.	33
III.2.2.- Prensado.	34
III.2.3.- Sinterizado de las Pastillas.	34
III.2.4.- Pérdida de Peso de las Pastillas.	35
III.2.5.- Cálculos de Densidad.	35
III.2.6.-Medición de dureza.	36
III.2.7.-Microscopía Electrónica de Barrido.	36
<b>CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUCIONES.</b>	37
IV.1.-Perdida en Peso Durante la Molienda (en porcentaje)	37
IV.2.- Análisis de las Moliendas por DRX.	38
1.-Experimento 1 Bolas de Plástico.	38
2.-Comparación de Experimentos 2 y 3.	39
IV.3.- Análisis de las Pastillas Sinterizadas por DRX.	40
IV.4.- Perdida en Peso de las Pastillas después de Sinterizar.	42
IV.5.- Microscopia de Barrido y Transmisión.	43
IV.6.- Medida de Densidad de las Pastillas Sinterizadas.	45
IV.7.- Dureza de las Pastillas de Hidroxiapatita Sinterizada.	46

<b>CAPITULO V</b>	48
V.1.- Conclusiones.	48
<b>GLOSARIO</b>	
<b>REFERENCIAS.</b>	

## RESUMEN.

El presente trabajo de tesis trata de la obtención de hidroxiapatita (HAP) a través del método de mecano-síntesis, empleando como medio de molienda tanto bolas de plástico (poliamidas) como bolas de acero cementado bajo dos sistemas diferentes entre sí (con relaciones de peso polvo: peso bola de 1:3, 1:20 y 1:10). Las sales de partida para la obtención de HAP son carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y fosfato diácido de amonio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), la síntesis se realizó en un molino Spex 8000D.

Se obtuvo la HAP mediante moliendas de las sales de partida de un total de 9h para la obtención de HAP, una vez obtenido el producto, éste fue lavado para eliminar los polvos sin reaccionar y se secó a 110 °C. Los polvos obtenidos se prensaron para formar pastillas de 1gr de peso, a estos se le realizó un tratamiento térmico a diferentes temperaturas: 900, 950, 1000, 1050, 1100 °C a un tiempo de 2h de sinterizado y a 950 y 1050 °C por 16h.

A las muestras así tratadas se les determinó la pérdida de peso, densidad, dureza y morfología para determinar posibles correlaciones entre ellas. Se encontró que la HAP no se descompone en el intervalo de temperaturas en que se trabajó y que la densidad aumenta con la temperatura de sinterización hasta los 1000°C, para disminuir ligeramente a mayores temperaturas. La dureza aumenta con la temperatura de sinterización pero disminuye a 1050°C por 16h.

## **JUSTIFICACIÓN.**

La hidroxiapatita es un material similar cristalográfica y químicamente al mineral óseo humano, por lo que se encuentra aplicación como biomaterial. Sin embargo, por ser cerámico, sus propiedades mecánicas limitan su uso médico.

La síntesis de hidroxiapatita mediante la técnica mecanoquímica permite generar partículas de tamaño nanométrico, con propiedades diferentes a las obtenidas por métodos convencionales como el de precipitación o por reacciones del estado sólido. Se sabe que en general, algunas propiedades de los materiales nanoparticulados pueden ser mejores que las de los materiales convencionales, por lo cual resulta interesante estudiar las propiedades de la hidroxiapatita obtenida por mecano-síntesis.

Como la hidroxiapatita obtenida por el método de mecano-síntesis resulta contaminada con Fe, se propone estudiar la molienda usando bolas de plástico para la disminución de la contaminación, además de estudiar el método más eficiente para obtenerla con bolas de acero.

## **OBJETIVO GENERAL**

Producir hidroxiapatita por la vía de mecano-síntesis empleando condiciones que permitan obtener cantidades suficientes en tiempos relativamente cortos, con la menor cantidad posible de contaminación de Fe en el producto final, para obtener compactos sinterizados y caracterizar algunas de sus propiedades.

## **OBJETIVOS ESPECIFICOS.**

1. Obtener Hap empleando bolas de plástico para tratar de disminuir la contaminación de Fe producido por la mecano-síntesis.
2. Mejorar el procedimiento reportado anteriormente, empleando similares condiciones, para la producción de HAP mediante mecano-síntesis.
3. Realizar un tratamiento de sinterización a diferentes temperaturas, 900, 950, 1000, 1050, y 1100 °C a un tiempo de 2h de tratamiento.
4. Caracterizar las muestras y medir sus propiedades de densidad, dureza, pérdida de peso y morfología.

## INTRODUCCIÓN

La discapacidad física y la edad están estrechamente ligadas. Sí durante los 10 primeros años de vida de una persona la necesidad de sustituir partes del cuerpo dañado o enfermo es casi nula, cuando se alcanzan los 90 años hasta un 60% del cuerpo necesita un recambio.

Entre las personas ancianas con frecuencia hay que sustituir algunos órganos o huesos para que puedan seguir viviendo y aliviar su sufrimiento. El objetivo de los biomateriales es precisamente mejorar la calidad de vida de los ciudadanos, salvar vidas, reducir su sufrimiento y contribuir a una mejor calidad de vida. [1]

Los biomateriales son una nueva generación de componentes orgánicos e inorgánicos compatibles biológicamente con el cuerpo humano y que se utilizan para reparar o reemplazar un tejido natural defectuoso, como hueso, piel y en un futuro, tejidos de órganos como el hígado o los riñones. [1]

El aumento de la población y de su esperanza de vida, así como el mejoramiento en las técnicas quirúrgicas y los avances en la investigación en el área de los biomateriales, hace pensar que su uso irá incrementándose constantemente. Como ejemplo, Med Market Diligence en su reporte M625 “Emerging trends, technologies and opportunities in the market for orthopedic materials, worldwide” estima para los materiales biocerámicos un aumento anual de las ventas del 9% para pasar de USD \$ 1,000 millones en el año 2006 a USD \$ 1,539 millones en el año 2011.

En el caso de nuestro país, puede preverse una tendencia similar. Así mismo, es de esperar que una gran cantidad de estos insumos sean importados y por tanto, de precio elevado. Esta tesis se presenta como un esfuerzo por desarrollar el incipiente estudio de los biomateriales en nuestro país con el consecuente beneficio que pudiera aportar a la sociedad.

# CAPITULO I

## ANTECEDENTES

### I.1.- GENERALIDADES

Un biomaterial puede definirse como cualquier material sintético que es usado para reemplazar o reestructurar funciones de un tejido del cuerpo humano y que está continua o intermitentemente en contacto con fluidos del cuerpo.

Esta definición es un poco restringida porque excluye materiales usados para aparatos que son de cirugía o instrumentos dentales. Aunque estos aparatos están en contacto con fluidos del cuerpo, estos no reemplazan las funciones del tejido humano. [2]

La principal característica de un biomaterial es que debe ser biocompatible, esto significa que no debe provocar respuestas adversas en el organismo. Además, debe ser no tóxico y no cancerígeno. Estos requerimientos eliminan muchos materiales de ingeniería que están disponibles. Además, un biomaterial debe poseer adecuadas propiedades físicas y mecánicas para servir de reemplazo del tejido del cuerpo.

La selección del material ideal o combinación de materiales, para una determinada aplicación dentro del cuerpo humano no es sencilla y depende de su uso. Como ejemplo, a continuación se describen las características que un material debe cumplir para poderse utilizar en la fabricación de implantes para reemplazo total de cadera:

- a) una composición química biocompatible para evitar reacciones adversas del tejido.
- b) excelente resistencia a la degradación (resistencia a la corrosión para metales o resistencia a la degradación biológica en polímeros).
- c) aceptable resistencia para sostener ciclos de carga soportados por la articulación.
- d) alta resistencia al desgaste de uso que minimiza la formación de partículas de desgaste.

## **I.1.1.-ÁREAS DE APLICACIÓN DE LOS BIOMATERIALES**

**1.1.1.-Ortopedia:** una de las áreas más prominentes para aplicaciones de biomateriales es en implantes ortopédicos. Tanto las osteoporosis como la artritis reumática y la artrosis afectan la estructura de las articulaciones que se mueven libremente, tales como en la cadera, rodilla, hombro, tobillo, y codo. [2]

El dolor de las articulaciones sometidas particularmente a carga (que soportan peso) tales como la cadera y rodilla puede ser considerables y los efectos sobre la función ambulatoria bastante devastadores. [2]

**I.1.1.2.- Aplicaciones cardiovasculares:** en el sistema cardiovascular o circulatorio (el corazón y vasos sanguíneos en circulación de sangre por todas partes del cuerpo) algunos problemas pueden originarse con las válvulas del corazón y las arterias. Ambas pueden ser tratadas con éxito con implantes.

**I.1.1.3.- Oftálmica:** los tejidos de los ojos pueden sufrir de enfermedades severas, que conduzcan a la reducción temporal de la visión, y finalmente a la ceguera. Las cataratas, por ejemplo, causan nublazón del cristalino. Este puede ser remplazado con lentes intraoculares sintéticos (polímero). Los materiales que están en contacto íntimo con los tejidos de los ojos, son también considerados como biomateriales. [2]

**I.1.1.4.- Aplicaciones dentales:** Dentro de la boca, tanto los dientes como el tejido de la encía, pueden ser fácilmente destruidos por bacterias, enfermedades controladas por caries dental, la desmineralización y la disolución de dientes asociada con la actividad metabólica en la placa dentobacteriana. Los dientes en su totalidad y segmentos de ellos pueden ser reemplazados o restaurados por una variedad de materiales. [2]

**I.1.1.5.- Curación de heridas:** Uno de los más antiguos usos de implantes de biomateriales puede remontarse a la introducción de la suturación para heridas por cortaduras. [2]

Los antiguos egipcios usaban lino como una sutura remontándonos a 2000 A.C. El material sintético para la saturación incluye los polímeros y algunos metales (aceros inoxidables y titanio). [2]

A continuación se muestra el gasto en EUA. De los principales biomateriales en la década de los 90. Es previsible que este mercado aumente con el incremento de la población y sus expectativas de vida.

Tabla 1. Biomateriales en el mercado del cuidado de la salud (precio por año). [3]

Implante	Gasto (dólares)
Lentes de Contacto	1,400,000
Uso de lentes que llevan un suave aumento.	4,000,000
Uso de lentes suaves utilizados diariamente.	9,000,000
Ortopedia.	500,000
Rodilla	816,000
Cintura	521,000

## I.1.2.- MATERIALES USADOS COMO BIOMATERIALES.

**I.1.2.1.- METALES.** Como una clase de materiales, los metales son los más extensamente usados como implantes para soporte de carga, por ejemplo algunas de las más comunes cirugías de ortopedia implican la aplicación de implantes metálicos.

Estos van desde alambres sencillos y tornillos utilizados para la fijación de platos en fracturas y prótesis totales de articulaciones (articulaciones artificiales) para caderas, codos, hombros, rodillas, etc.

En el campo de la ortopedia, los metales son populares principalmente por que son capaces de sostener cargas significativas, resistir cargas de fatiga y experimentar una deformación plástica antes de fracturarse.

Actualmente, los metales más comunes usados para implantes ortopédicos son por ejemplo, aceros inoxidables bajo carbono (316L) F55 y F138, aleaciones de cromo- cobalto F75 y F90, titanio comercial puro F67 y aleación de vanadio-aluminio-titanio (Ti-6Al-4V) F136.

Los aceros inoxidable son usados extensamente para el mecanismo de fijación de fracturas. Comparando a los otros metales usados en la ortopedia, los aceros inoxidable exhiben de moderado a alto modulo elástico y resistencia tensil. Adicionalmente, estos aceros tienen buena ductilidad, que permite a éstos ser trabajados en frío. Esta es una consideración práctica importante, porque a menudo el cirujano debe doblar el plato de fijación para conformarlo hasta la anatomía exacta del hueso.

Las aleaciones cromo-cobalto son altamente resistentes a la corrosión. Comparadas a los aceros inoxidable, exhibe alto módulo elástico, resistencia, y dureza, pero tienen una ductilidad relativamente baja y son difíciles de maquinar. Sin embargo, éstos poseen adecuadas propiedades de fatiga para servir como articulaciones artificiales o prótesis de articulaciones totales y son extensamente usados para estos propósitos

El titanio puro es relativamente débil y es usado ante todo como una capa porosa sobre la prótesis. Las capas porosas son rutinariamente usadas en prótesis de articulaciones totales y en implantes dentales hasta conseguir una fijación a largo plazo de tales implantes, estimulando el crecimiento del hueso dentro de los poros de la superficie de la capa.

La aleación Ti-6Al-4V, que es usada exhaustivamente para articulaciones artificiales y sistemas de fijación, exhiben módulos elásticos que son aproximadamente la mitad de las de los aceros inoxidable y las aleaciones cromo-cobalto. Adicionalmente, tiene menor densidad, consecuentemente, estos implantes tienen menor peso comparándolas con los aceros inoxidable y los implantes de aleaciones de cromo-cobalto. Finalmente los materiales base titanio son muy biocompatibles, e histológicamente secciones de implantes recuperados revelan que el hueso es formado dentro en cercana posición. Sin embargo, el titanio es relativamente caro y eso disminuye su popularidad.

**I.1.2.2.- POLIMEROS.** Una gran variedad de polímeros son usados en medicina como biomateriales, debido a sus propiedades de resistencia al ataque químico, y suelen ser baratos. Estos van desde aplicaciones en prótesis faciales a tubos

de tráquea, partes de riñones e hígado ó componentes de corazón, hasta articulaciones de rodilla y cadera.

A continuación se muestran algunos ejemplos de polímeros utilizados para la fabricación de implante (tabla3).

Tabla 2.- Ejemplos de polímeros usados como biomateriales. [2]

Aplicación	Polímero
Articulaciones de rodilla, cadera y hombro.	Polietileno de peso molecular alto.
Articulaciones para dedos.	Siliconas
Suturas.	Nylon, ácido poliglicólico y poliláctico.
Tubos traqueales.	Silicona, acrílico, nylon.
Marcapasos para corazón.	Acetato, polietileno, poliuretano.
Vasos Sanguíneos.	Poliéster, politetrafluororetano, PVC.
Segmentos gastrointestinales.	Nylon, PVC, silicones.
Prótesis faciales.	Polidimetil siloxano, poliuretano, PVC
Cementación de huesos.	Polimetilmetacrilato.

#### **I.1.2.2.1.- POLIMEROS BIODEGRADABLES.**

Lo más ventajoso de estos materiales es que pueden ser diseñados como implantes temporales que están intactos hasta que el proceso de curación en el cuerpo esté completo, después de lo cual se degradan por hidrólisis o acción de las enzimas y son expulsadas del cuerpo como producto de desecho. Clínicamente, éstos son más usados generalmente como material de sutura.

Los polímeros biodegradables también funcionan bien como implantes de sistemas de liberación controlada de medicamentos. El medicamento es incorporado en una matriz o en un polímero biodegradable, éste es implantado en el cuerpo. Como la matriz de polímero se degrada durante cierto tiempo, la droga es liberada gradualmente. [2]

**I.1.2.3.- COMPOSITOS.** Los materiales compositos más exitosos se usan en el campo de la odontología como materiales restauradores o cementos. Aunque los

compositos carbono-carbono y polímeros reforzados con carbono son de gran interés para reparar huesos y reemplazar articulaciones, debido a su bajo módulo de elasticidad, éstos materiales no muestran una combinación de propiedades mecánicas y biológicas apropiadas para estas aplicaciones. [2]

**I.1.2.4.- BIOMATERIALES NATURALES.** Existen varios materiales derivados del reino animal o vegetal que se han considerado para uso como biomateriales. Los materiales naturales usualmente no ofrecen los problemas de toxicidad presentes a menudo por materiales sintéticos, sin embargo, los materiales naturales pueden ser sujetos de problemas inmunogénicos.

Otro problema de estos materiales, especialmente polímeros naturales, es la tendencia de desnaturalizarse o descomponerse a temperaturas debajo de su punto de fusión. [1]

**I.1.2.5.- CERAMICOS.** Tradicionalmente, los cerámicos han visto un amplio uso como materiales restauradores en odontología. Estos incluyen materiales para coronas, cementos y dentaduras.

Sin embargo, éstos son usados en otros campos de biomedicina, que no son tan amplios comparados a los metales y polímeros, y son generalmente usados para reemplazar o fijar firmemente tejidos conectivos tales como el hueso. Los cerámicos más empleados son la alúmina y el fosfato de calcio. [2]

## **I.2.- FOSFATO DE CALCIO**

Los biocerámicos basados en fosfatos de calcio, han sido usados en medicina y odontología por cerca de 30 años. Sus aplicaciones incluyen implantes dentales, tratamiento periodontal, ortopedia, cirugía maxiofacial, y otorrinolaringología.

Diferentes clases del cerámico de fosfatos de calcio se usan dependiendo de si se desean materiales bioactivos o resorbibles. La resistencia a la compresión, resistencia tensil y resistencia a la fatiga dependen del volumen total de porosidad. La porosidad puede estar en forma de micro poros (<1µm de diámetro debido a una incompleta sinterización) o macro poros (>100 µm de diámetro creado por un crecimiento de grano). [4]

El comportamiento mecánico de los cerámicos fosfatos de calcio influye fuertemente sus aplicaciones como implante.

### **I.2.1.-TÉCNICAS DE OBTENCIÓN DE HIDROXIAPATITA (OTROS FOSFATOS DE CALCIO) [4]**

Dentro de los fosfatos de calcio, de especial importancia es la hidroxiapatita,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , que es muy parecida química y cristalográficamente al principal constituyente de los tejidos óseo y dental. Por ese motivo, ha sido usada como un biomaterial o como uno de los componentes de biomateriales compuestos, destinados a reparaciones o sustituciones óseas. La hidroxiapatita puede obtenerse a partir de huesos humanos o de otra especie animal; por transformación de materiales naturales como los esqueletos minerales del coral y equinodermos; o puede ser sintetizada artificialmente. Es bien sabido que dependiendo del origen y del método de síntesis, resultarán materiales con grandes variabilidades físico-químicas y morfológicas. [4]

La hidroxiapatita mantiene su estructura dentro de una amplia gama de composiciones no estequiométricas: pueden ser deficientes en calcio o hidroxilo y pueden tener iones extraños substituyendo parcialmente el calcio, el fosfato o el hidroxilo en su retículo cristalino. Cuando se encuentra en forma de partículas o granuladas, la superficie de la hidroxiapatita contribuye de forma significativa a determinar las propiedades, entre ellas las biológicas, del material. Siendo así el término "hidroxiapatita" comprende en realidad una clase de compuestos con gran variabilidad en sus propiedades físico-químicas y morfológicas.

Las propiedades de la hidroxiapatita sirven de guía para el diseño de biomateriales, por ejemplo, una hidroxiapatita pobremente cristalizada y deficiente en calcio tiene una solubilidad mayor que otra bien cristalizada, y por lo tanto, puede ser reabsorbida por el organismo. Por otro lado, las fluorapatitas  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , presentan menor solubilidad que las hidroxiapatitas, y por tanto son más estables en el organismo.

La variabilidad en composiciones, cristalinidad, y morfología afectan la solubilidad y reactividad de la hidroxiapatita. Consecuentemente de las condiciones de

síntesis, al ser implantada, la hidroxiapatita puede permanecer estable o ser reabsorbida, ser inerte o enlazarse a los tejidos adyacentes.

### **I.2.2.- SÍNTESIS DE HIDROXIAPATITA POR PRECIPITACIÓN. [4]**

Los métodos basados en la precipitación de la hidroxiapatita consisten básicamente en mezclar fuentes de iones calcio y fosfato en un medio acuoso.

La hidroxiapatita producida por precipitación se presenta como agregados (~1-100 $\mu\text{m}$ ) de cristales primarios pequeños (<1 $\mu\text{m}$ ). El hábito de estos cristales primarios varía con las condiciones de síntesis, siendo frecuentemente acicular o tubular, y en general presenta caras bien definidas.

El proceso de precipitación se lleva a cabo en un régimen semi-continuo, es decir, por adición lenta de los reaccionantes para evitar variaciones drásticas en las condiciones de reacción. El modo preferible de alimentación de los reaccionantes es la adición simultánea de las fuentes de calcio y fosfato.

Cuando el objetivo es obtener material estequiométrico, es preferible adicionar lentamente la fuente de fosfato sobre una solución de calcio, manteniendo el pH entre 8 y 9 y una temperatura de 85 °C, con lo que se consigue la nucleación, prescindiendo de la fase intermedia de un fosfato de calcio amorfo (ACP). Si la velocidad de los reaccionantes es suficientemente lenta, se puede evitar la precipitación de ACP, obteniéndose directamente una hidroxiapatita con alta cristalinidad.

### **I.2.3.- SÍNTESIS HIDROTÉRMICA DE HIDROXIAPATITA**

El método de síntesis hidrotérmica consiste en promover la formación de hidroxiapatita a partir de soluciones acuosas a temperaturas elevadas, en el rango de 140 a 500 °C. Para alcanzar tales temperaturas sin permitir la evaporación del solvente, la presión también es elevada. Generalmente el proceso se lleva a cabo en repeticiones empleando autoclaves. [4]

La vía hidrotérmica se presta para la obtención de hidroxiapatita pura, estequiométrica, y con pocos defectos en la red cristalina, en forma de cristales micrométricos de hábito prismático con caras bien desarrolladas.

Dependiendo de las condiciones de síntesis y de las materias primas utilizadas, pueden obtenerse hidroxiapatitas menos perfectas, con grados de cristalinidad controlables por la temperatura y el tiempo de cristalización. Por ejemplo Yubao y col. (1994), partieron de una hidroxiapatita de baja cristalinidad, con tamaño de cristalito de 20nm de ancho y 40 a 150nm de largo. El tratamiento hidrotérmico fue realizado a 140 °C por 1hr. [4]

Fujishiro y col. (1993) obtuvieron hidroxiapatita en forma de agujas largas, que podrían ser empleadas como carga de esfuerzo mecánico en biomateriales compuestos. La síntesis se realizó en presencia de complejo Ca- Acido etilendiacético tetracético ( $\text{CaEDTA}^{2-}$ ) y  $\text{PO}_4^{3-}$  a temperaturas entre 130 y 250 °C y valores de pH entre 6 y 10 (ajustado con NaOH) durante 2 hrs. [4]

En el trabajo original de Roy y Linnehan (1974) emplearon como precursor el esqueleto mineral del coral. Tal esqueleto está compuesto básicamente por  $\text{CaCO}_3$  en su variedad cristalográfica de aragonita. El tratamiento hidrotérmico consistió en colocar el esqueleto coralino en un tubo de oro, el que después de añadirse  $\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  fue sellado y calentado a temperatura del orden de 250 °C por tiempos entre 12 y 48 hrs.

Las presiones generadas en el medio de reacción fueron de 100MPa. El proceso de transformación hidrotérmica de la aragonita (coral) a hidroxiapatita transcurre en una fase heterogénea y su velocidad parece estar controlada por un proceso difusivo. [4]

#### **I.2.4.- SINTESIS DE HIDROXIAPATITA POR VÍA TÉRMICA.**

La vía térmica de obtención de hidroxiapatita se basa en reacciones al estado sólido a altas temperaturas usando mezclas de compuestos de calcio y fosfato tal que la relación Ca/P de la mezcla corresponda con el valor teórico de 1.67.

Pequeñas desviaciones de esta relación conducen a la obtención de hidroxiapatita y otros compuestos. [4]

El procedimiento se compone de las siguientes etapas: molienda conjunta de los sólidos reaccionantes, peletización y sinterización. La molienda puede realizarse por vía seca o húmeda, empleando agua o solventes orgánicos, la peletización de los reaccionantes se puede lograr mediante prensado o aglutinación con algún agente aglutinante y finalmente la sinterización se lleva a cabo a temperaturas superiores a los 900°C. La hidroxiapatita obtenida por vía térmica se caracteriza por su alta cristalinidad, estequiometría regulable, y baja solubilidad. [4]

No obstante, las desventajas son la composición del producto, resultando sumamente afectada aun por una pequeña diferencia en las condiciones de reacción; y el tiempo necesario para obtener la hidroxiapatita de composición estequiométrica pues toma alrededor de 20 días lo cual es inconcebible en una escala de producción industrial. [17]

Por lo tanto, en la producción en masa de hidroxiapatita de alta cristalinidad, el proceso seco es más apropiado que el proceso húmedo porque se ha demostrado mayor rendimiento al bajo costo de procesamiento, pese al riesgo de contaminación por molienda. [17]

### **I.3.- SINTERIZACIÓN Y DUREZA**

#### **I.3.1.- SINTERIZACIÓN.**

La fabricación de un producto de una fase singular que no requieren reacciones intermedias o nuevas formación de fases es llamada sinterización. En este caso, el tratamiento térmico resulta en la transformación de un compacto poroso, en el que las partículas que lo constituyen están usualmente mantenidas juntas por un aglutinante orgánico, para dar un producto coherente denso y resistente [18]. Durante la sinterización los polvos se consolidan mediante temperaturas elevadas por tiempos prolongados, que sin embargo son inferiores al punto de fusión de cualquiera de las fases principales del material. [8]

Aunque el término sinterización se originó para referirse estrictamente a la transformación de una fase singular de un compacto particulado hasta un cerámico policristalino, un significado más amplio que implica cualquier mecanismo de densificación está comenzando a prevalecer [6].

Los productos cerámicos sinterizados representan sistemas de materiales que pueden variar considerablemente en el número de componentes, características de las partículas, reacciones químicas complejas, y mecanismos de densificación durante el sinterizado. [7]

La reducción requerida de la porosidad ocurre por difusión de material en la región del cuello entre las partículas, por un proceso difusional hasta provocar la densificación. El centro de la partícula debe moverse hacia otras.

En la fig. 1.1 se muestra que en el sinterizado se reemplazan las interfases de alta energía sólido-gas por interfases de energía más baja sólido-sólido (límite de grano). Esta reducción de la energía total de las interfases es la fuerza que impulsa al proceso de sinterizado. [8]

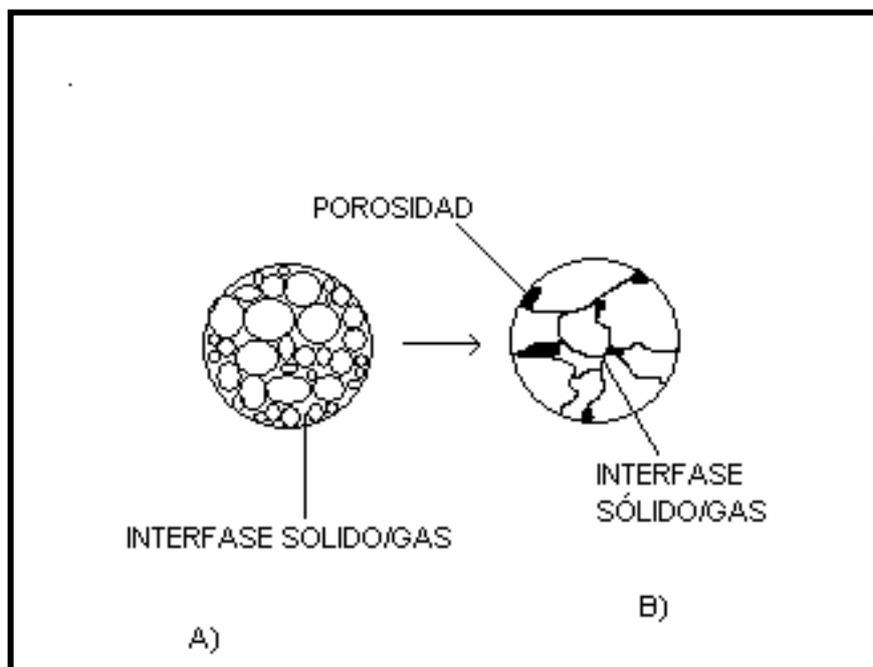


Figura 1.- Efecto del sinterizado: a) polvos con interfases de alta energía sólido/gas, b) sólidos con interfases de energía inferior sólido/sólido. Observe también la porosidad.

Es evidente que para ello se requiere desplazamiento de átomos o moléculas del componente y se ha encontrado que el mecanismo de transporte de masa, que puede efectuarse por difusión en la red cristalina, difusión superficial, evaporación-condensación varía de uno a otro material cerámico a otro.

A medida que se efectúa la sinterización, la densidad del cerámico aumenta, pero el producto final siempre tiene algo de porosidad; aunque en la cerámica moderna de buena calidad, como la alúmina, es un porcentaje muy bajo. Desafortunadamente, el crecimiento de los granos, que tiene un efecto muy nocivo en las propiedades mecánicas, también se observa en el sinterizado. [9]

Los cambios que pueden ocurrir durante el proceso de quemado están relacionados con a) cambios en el tamaño y forma de grano, b) cambios en la forma del poro y c) cambios en el tamaño del poro.

Los cambios en la porosidad, dan lugar a la transformación de un compacto poroso originalmente a una cerámica resistente y densa. Cuando se forma, un compactado de polvos, antes de que este sea sinterizado, está compuesto de granos individuales separados por entre 25 a 60 vol% de la porosidad, dependiendo del material en particular usado en el proceso.

Para maximizar las propiedades tales como resistencia, translucidez, y conductividad térmica, es necesario eliminar la mayor cantidad posible de porosidad. Estos resultados se obtienen durante el sinterizado por la transformación del material de una parte de su estructura a otra como se observa (figura 2).

Los poros inicialmente presentes pueden cambiar en forma, transformándose en canales o esferas aisladas, sin cambiar necesariamente de tamaño. Más comúnmente, sin embargo, tanto el tamaño como la forma de los poros presentes cambian durante el proceso de quemado, los poros se hacen más esféricos y disminuyen su tamaño a medida que el quemado continúa

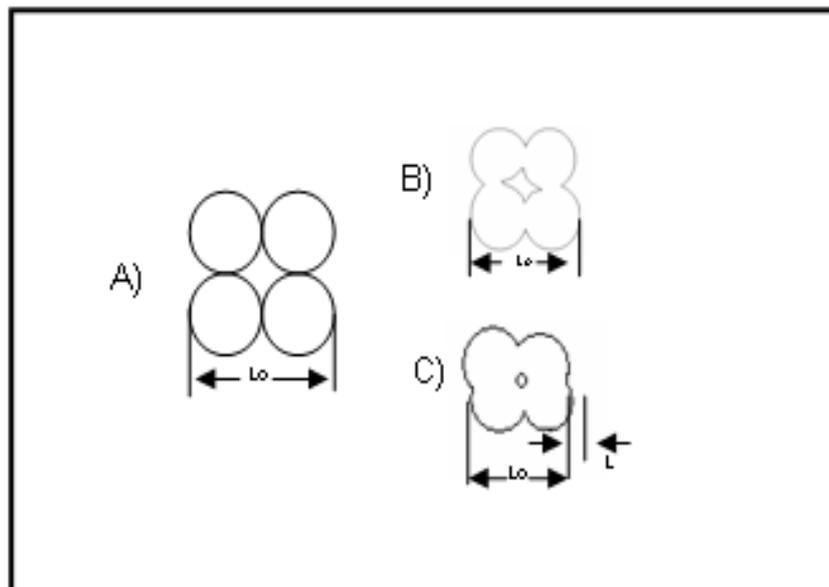


Figura 2.- Cambios en la porosidad no se requiere necesariamente encogimiento.

### I.3.2.- DUREZA.

En ingeniería, la dureza es comúnmente definida como la resistencia del material a la indentación. La indentación es la presión de indentador de bola dura o un punto en contra de la muestra de material con una fuerza conocida, tal que es hecha una depresión, la depresión o indentación resulta en una deformación plástica por debajo del indentador. [8]

Algunas características específicas de la indentación, tales como la medida de la profundidad, es tomada como una medida de dureza. En mineralogía se utiliza la escala de dureza de Mohs. El diamante es el material más duro y se le asigna el valor de 10 a partir de este límite los otros materiales decrecen hasta llegar a 1 para el talco. [9]

Muchos aceros duros tiene una dureza en escala de Mohs de alrededor de 7 y aceros bajos en resistencia y otros metales de aleación relativamente duros están generalmente entre 4 y 5.

Los materiales blandos pueden estar debajo de 1, de modo que es difícil una especificación en la escala de Mohs. La prueba de indentación tiene muchas

ventajas sobre la escala de Mohs ya que los valores obtenidos son mejores en materia de interpretación y juicio. [8]

La resistencia ofrecida por el material es, sobre todo, una función del esfuerzo de cedencia, de su módulo de elasticidad y de sus características de deformación y endurecimiento (la deformación y endurecimiento se analizan más adelante en este capítulo) los valores correspondientes a la dureza pueden correlacionarse bastante bien con los esfuerzos de cedencia de aleaciones particulares de una clase general dada, ya los módulos de elasticidad y las características de deformación y endurecimiento no varían mucho en la aleaciones de una misma categoría general.[9]

Los valores de dureza no se relacionan muy bien con las resistencia ultima tensil a la tensión ya que el esfuerzo de cedencia que determina en gran parte la dureza es más sensible a la historia que de la resistencia de la tensión. El esfuerzo de cedencia se ve afectado considerablemente por la cantidad de trabajo en frío y el tratamiento térmico a que es sometido el material en cuestión. [9]



**Figura 3.- Macrodurómetro.**

**I.3.2.1.- DUREZA BRINELL:** En esta prueba, una bola de acero aproximadamente grande, de 10mm de diámetro, es usada con una fuerza relativamente alta.

La carga usada es de 3000 Kg para materiales generalmente duros, tales como aceros y fundiciones, y 500 Kg para materiales blandos, tales como cobre y aleaciones de aluminio. Para materiales muy duros, el estándar de bola de acero debe deformar excesivamente, y para este fin se usan bolas de carburo de tungsteno.

El número de dureza Brinell, que es denotado HB, se obtiene por la división de la fuerza aplicada  $P$ , en kilogramos por el área superficial de la curva de la indentación, como es un segmento de una esfera. Esto da:

$$HB = \frac{2P}{\pi D \left[ D - \sqrt{D^2 - d^2} \right]}$$

Donde  $D$  es el diámetro de la bola y  $d$  es el diámetro de la indentación, ambos en milímetros. [8]

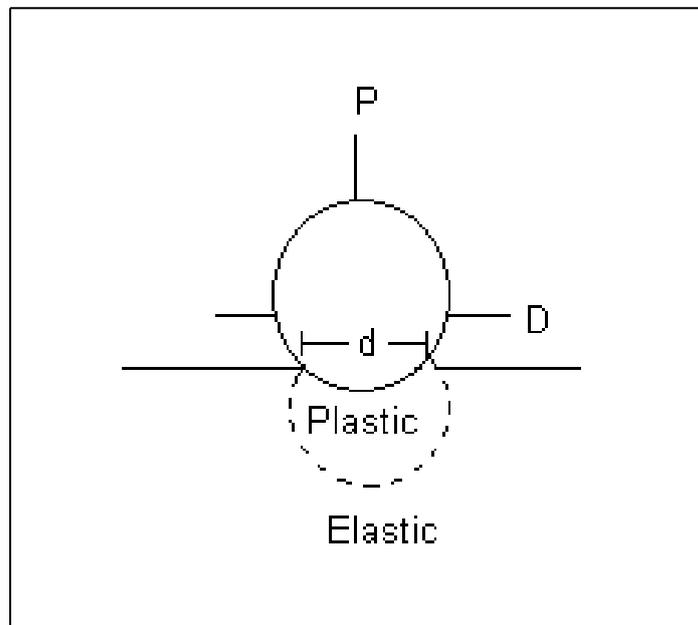


Figura 4.- Método de ensayo de dureza Brinell, donde se aprecia el indentador utilizado y el efecto sobre el material a medir la dureza.

**I.3.2.2.- DUREZA VICKERS:** La prueba de dureza Vickers está basada en los mismos principios generales de la prueba Brinell. Primeramente es diferente en que el indentador es una punta de diamante en la forma de pirámide con una base cuadrada.

El ángulo entre las caras de la pirámide es de  $\alpha=136^\circ$ . Esta forma resulta en la profundidad de penetración  $h$  siendo  $1/7$  de la medida de indentación, la medida en la diagonal. El número de dureza Vickers HV es obtenida por la división de la fuerza aplicada  $P$  por el área superficial de la depresión de la pirámide. [8]

Esta cedencia es:

$$HV = \frac{2P}{d^2} \operatorname{sen} \frac{\alpha}{2}$$

Donde  $d$  está en milímetros y  $P$  en kilogramos.

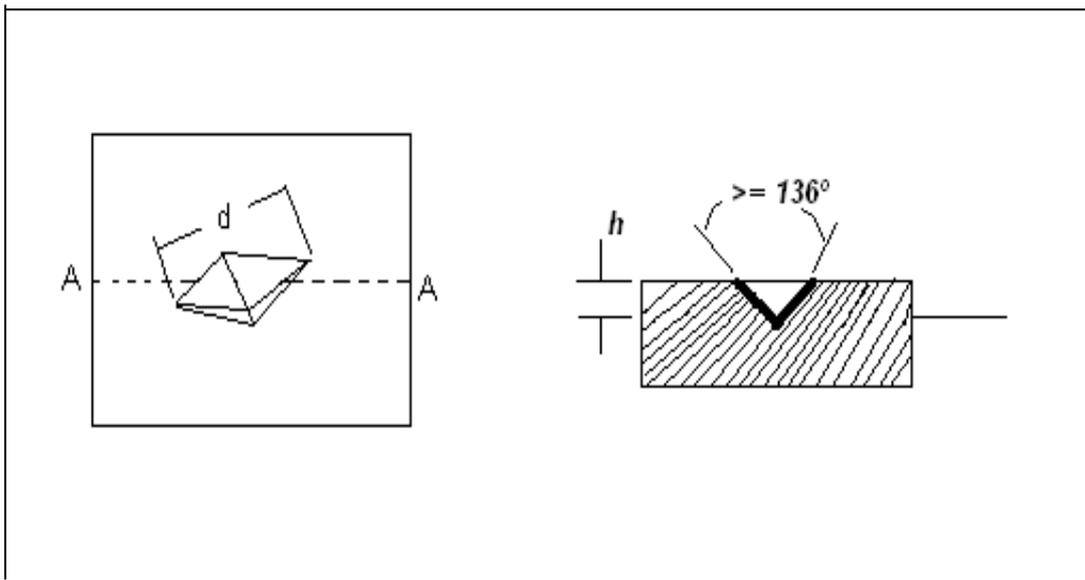


Figura 5.- Métodos de ensayo de dureza Vickers, donde se muestra el indentador utilizado para realizar la prueba de dureza y la forma de la huella que deja el indentador en el material.

## CAPITULO II

### II.1.- PROCESOS MECANOQUÍMICOS

Los procesos mecanoquímicos usan la energía mecánica para activar reacciones químicas y cambios estructurales. Estos procesos no son nuevos pues, por ejemplo, el golpear pedernales para generar fuego es un proceso activado mecánicamente. Estos procesos pueden dar lugar a la obtención de materiales de no equilibrio, los cuales han atraído la atención de numerosos científicos e ingenieros esperando producir mejores materiales con propiedades superiores de las que es posible obtener por métodos convencionales. Una de estas técnicas es el aleado mecánico (AM), que es una técnica de procesamiento metalúrgico de polvos que involucra la soldadura en frío y el resoldado de partículas de polvo en molinos de bolas y es una técnica comercial establecida para formar materiales a base de níquel-hierro reforzado con óxidos dispersos. [10]

El aleado mecánico también es capaz de sintetizar una variedad de fases meta estables y en este respecto, las capacidades del aleado mecánico son similares a otras técnicas importantes de procesamiento de no equilibrio, como el procesamiento de solidificación rápida. No obstante, la técnica de aleado mecánico ha sido investigada intensamente sólo durante los últimos 17 años. [10]

Otro proceso mecanoquímico, es la molienda reactiva que usa energía mecánica para inducir reacciones químicas. Los materiales producidos por esta vía han encontrado numerosas aplicaciones tecnológicas. [10]

Como por ejemplo: fluidos magnéticos, materiales retardantes de fuego, cintas de grabación magnética, pantallas solares, manchas de madera transparente entre otros productos. [20]

#### II.1.1 TÉCNICA DEL ALEADO MECANICO

La técnica fue desarrollada por J. S. Benjamín alrededor de 1966. El AM es una técnica simple y versátil y al mismo tiempo un proceso económicamente viable con ventajas técnicas importantes. Una de los grandes ventajas del aleado mecánico es en la síntesis de aleaciones nuevas, es decir, la aleación de

elementos normalmente inmiscibles, que no es posible obtenerse por otra técnica. [10]

El proceso de aleado mecánico consiste en cargar la mezcla de polvos y el medio de molienda (bolas de acero endurecido o de carburo de tungsteno) en un contenedor de acero inoxidable sellado con una atmósfera protectora de argón y molidas durante el tiempo de molienda requerido. Se agrega normalmente alrededor de 1-2% en peso de un agente de control de proceso para evitar la adhesión excesiva entre las partículas del polvo, especialmente cuando son molidos polvos de metales dúctiles. [10]

### **II.1.2.- ATRIBUTOS DEL ALEADO MECÁNICO.**

Desde la mitad de los 80`s un gran número de investigaciones han llevado a cabo una variedad de síntesis de fases de aleaciones incluyendo fases de equilibrio y soluciones sólidas supersaturadas, cristalinas y cuasicristalinas, intermedias (compuestos intermetálicos) y amorfas o aleaciones vítreas. [10]

Por otra parte, materiales nanocristalinos (con tamaño de grano <100nm) son también producidos por el AM de mezclas de polvos. Adicionalmente, se ha reconocido que esta técnica puede ser usada para inducir reacciones químicas (de desplazamiento) en mezclas de polvos a temperatura ambiente o a temperatura mucho menor que la que normalmente requiere. [10]

### **II.1.3.- MECANOQUÍMICA**

La mecanoquímica es un término aplicado a los procesos en el cual reacciones química y de transformaciones de fase toman lugar debido a la aplicación de energía mecánica. La aplicación de la mecanoquímica incluye reacciones de intercambio, reacciones de oxidación/reducción, descomposición de componentes, y transformaciones de fase. [10]

Los estudios de reacciones de intercambio, hasta ahora pueden ser representados por una ecuación de tipo:



Donde el óxido de metal (OM) es reducido por una reacción de metal (R) o el metal puro. Los cloruros metálicos y sulfuros metálicos son también reducidos a metales puros por esta vía. Esta reacción se caracteriza por una gran liberación de energía negativa y es termodinámicamente fácil de alcanzara la temperatura ambiente. [10]

Esta reacciones mecanoquímicas han sido utilizadas en la producción de metales puros, aleaciones, y componentes a temperatura ambiente, ambas en el laboratorio y en escala comercial [10].

#### **II.1.4.- FORMACIÓN DE HIDROXIAPATITA POR ALEADO MECANICO.**

La síntesis mecanoquímica de HAP a sido estudiada desde aproximadamente 1996, donde se han utilizado diferentes materiales de partida como por ejemplo: CaO y CaHPO<sub>4</sub> [14], CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O y CaCO<sub>3</sub> [15], y Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y CaCO<sub>3</sub> [16]. También se han utilizado distintos tipos de molinos y tiempos de molienda para la obtención de la HA, estos son algunos de ellos: molinos convencionales con bolas de zirconia con tiempos de molienda de 25h [14], molino convencional, molino planetario, con bolas de zirconio y contenedores de teflón por lapso de tiempo desde 3 a 48h de molienda [15] y molino convencional con lapsos de tiempo de 2 a 8h para la obtención de Hap [16]. Generalmente la única fase que se forma es la hidroxiapatita.

#### **II.1.5.-CONTAMINACIÓN EN PROCESOS MECANOQUÍMICOS.**

La contaminación por el uso de los contenedores y bolas de acero en los procesos mecanoquímicos, aunque pequeña, es una preocupación importante. El pequeño tamaño de los polvos, la gran área superficial disponible y la formación de nuevas superficies durante la molienda contribuyen a la contaminación de los polvos además, las condiciones de molienda (tiempo, intensidad de molienda, etc)

y la atmósfera bajo la cual se realiza la molienda también contribuyen al nivel de contaminación. [10]

El problema de contaminación es más serio por en molinos de alta energía, por ejemplo, en el molino giratorio SPEX.. Menor energía de molienda resulta en mucho menos, a menudo insignificante, contaminación de hierro [11]. A continuación se muestran ejemplos de contaminación para la aleación NiAl en un equipo Spex 8000, empleando una relación peso- bola: peso –polvo 3.3:1. [18]

Tabla 3.-CONTAMINACIÓN DE Fe EN NiAl PARA DIFERENTES TIEMPOS DE MOLIENDA [18].

Aleado mecánico (tiempo en H)	Fe (at. %)
8	0.35
16	0.22
24	0.848
48	3.21

Aunque se han sugerido diversos métodos para disminuir o minimizar los niveles de contaminación de los polvos, los más eficientes parecen ser:

- a) Uso de metales de alta pureza.
- b) Uso de atmósfera de alta pureza.
- c) Uso de bolas y contenedores del mismo material que será molido.
- d) Recubrimiento de las bolas del material de la molienda.
- e) Tiempos de molienda cortos. [11]
- f) Teniendo contenedores para un material en particular.
- g) Moliendo con alcohol etílico / acetona.

### II.1.6.-TIPOS DE MOLINOS

Los molinos empleados en la mecosíntesis pueden clasificarse de la siguiente manera:

1.6.1 MOLINO DE TAMBOR.- La energía depende del diámetro y la velocidad del tambor. Se usa principalmente para aplicaciones industriales en gran escala.

1.6.2 MOLINO DE DESGASTE.- Molino de alta energía usado a pequeña escala industrial (<100kg).

1.6.3 MOLINO SPEX.- Molino de alta energía, empleado para investigación. Se emplea con contenidos de polvos de aproximadamente 10 cm<sup>3</sup>.

1.6.4 MOLINO PLANETARIO FRITSCH.- Molino de media-alta energía, para investigación de molienda con contenidos de polvos de aproximadamente <250 g.  
[12]

## **II.2.-MECANISMOS PROPUESTOS PARA FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS POR MECANOSINTESIS**

Los materiales nanoestructurados pueden ser definidos como materiales con tamaño de cristales menores que 100 nm en dimensión. Estos son sintetizados por cualquiera de estos procesos: de arriba a abajo (bottom-up) o de bajo a arriba (top-down). El proceso de “bottom-up” comienza con átomos, iones o moléculas como “bloque de construcción” y ensamblados a clusters de nanoescalas o materiales de ellos en bulto. El proceso de “top-down” comienza con un material sólido y se obtiene una nanoestructura por descomposición. [11]

Un importante rasgo del procesado mecanoquímico es el refinamiento de la microestructura (tamaño de grano y tamaño de partícula) asociado con los procesos de deformación de las partículas, la fractura y soldado que acompañan a los eventos de colisión bola-polvo.

La energía transmitida a los polvos cristalinos durante la molienda produce unas celdas de dislocaciones que conduce a la formación de granos nanoestructurados aleatorios al aumentar el tiempo de molienda. Mientras que en este proceso se desarrollan tamaños de grano nanométricos, los tamaños de las partículas de polvo disminuyen solamente a un nivel micrométrico [11].

La primera descripción de la formación de materiales nanocristalinos por desgaste (atracción) mecánico fue dado por Fecht. La nanocristalización observada

fenomenológicamente en molino por desgaste mecánico está resumida en las tres etapas siguientes:

Etapa 1.- Deformación localizada en bandas de corte que contiene una alta densidad de dislocación.

Etapa 2.- Aniquilación de dislocaciones /recombinación / rearreglo para formar celdas/ estructuras de subgranos con dimensiones de nanoescala. La molienda posterior extiende esta estructura por todas partes de la muestra.

Etapa 3.- La orientación de los granos se hace aleatoria, esto es, los límites de grano de ángulo bajo desaparecen a medida que son reemplazados por límites de grano de ángulo alto, por una rotación /deslizamiento presumible de los límites de los granos. [11]

## CAPITULO III.

### III.1.-DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### III.1.1 MATERIALES Y EQUIPOS.

Durante la realización de este proyecto se utilizaron los siguientes materiales y equipos:

- a) Se utilizaron polvos comerciales marca J. T. Baker de Carbonato de Calcio ( $\text{CaCO}_3$  con una pureza de 99%) y Fosfato de Amonio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  y pureza de 98.2), ya probados en un trabajo anterior.
- b) Se utilizó el molino de alta energía SPEX 8000D, con tiempos de molienda de 90 minutos y 2 contenedores de acero cementado.
- c) El análisis de difracción de Rayos X (DRX) se realizó en un equipo marca Phillips X'Pert con radiación de  $\text{CuK}\alpha_1$ .
- d) Se realizaron análisis químicos para observar los niveles de contaminación presentes producida por los choque de las bolas de acero con las paredes de los contenedores (Fe) en un equipo ICP Perkin Elmer modelo 3000KL.
- e) La compactación de el polvo de Hap que se obtuvo fue realizada en el CIQ (UAEH) en una prensa hidráulica tipo uniaxial GRASEBY SPECAC (capacidad de tonelaje de 0 a15 toneladas) con una matriz de acero inoxidable de diámetro interno de 11mm.
- f) La sinterización se llevó a cabo en un horno de mufla (THERMOLYNE 46200 HIGH TEMPERATURE FURNACE) con un rango de temperatura de 0 a 1600 °C, y este fue programado a las siguientes temperaturas de 900, 950, 1000, 1050 y 1100 °C con tiempos de calentamiento de 4 horas para cada temperatura. Con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y la misma condición para enfriamiento.

- g) Las medidas de dureza se realizaron en el macrodurómetro marca BEUHELER, con un indentador de bola de 1/16" y una escala de 15T.
- h) La medida de densidad fue realizada con un picnómetro de un volumen de 25ml, con agua destilada y una balanza analítica con una precisión de 0.1mg.
- i) Las imágenes de MEB se obtuvieron en un equipo JEOL JSM-6300, con amplificaciones de 15 a 300000 y resolución de 2.5Kv a 35Kv. y las de TEM el equipo JEOL JEM 200FX-II.

### **III.1.2.- SÍNTESIS DE HIDROXIAPATITA.**

La obtención del cerámico hidroxiapatita (HAP) se realizó usando 3 sistemas diferentes que fueron:

- 1) Moliendas con bolas de poliamida (poliaminadas) con relación peso polvo-peso bola 1: 8.5.
- 2) Moliendas con bolas de acero cementado con relación peso bola – peso bola 1:20.
- 3) Moliendas con bolas de acero cementado con relación peso polvo – peso bola 1:10.

Las moliendas se realizaron en 2 contenedores de acero cementado, empleando como medio de molienda bolas de acero o bolas de plástico (poliamidas).

La molienda se llevó a cabo en el molino, por lapsos de 90 minutos, luego de lo cual se secaron durante 60 minutos a 100 °C para la eliminación de gases resultantes de la reacción.

### **III.1.3.- PRIMER SISTEMA (BOLAS DE PLÁSTICO).**

Este sistema se realizó con bolas de plástico, para tratar de disminuir la contaminación por hierro, puesto que en un trabajo anterior [6] se encontró que la Hap que se había obtenido contenía 0.7% de hierro.

Se utilizaron 15 bolas por contenedor (de 1gr de peso cada una) y con un contenido de polvo de 1.006grs de  $\text{CaCO}_3$  y 0.6938 de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . La molienda constó de las siguientes etapas.

Se procedió a realizar un premolido del  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  en un mortero de ágata hasta obtener un polvo de fosfato de amonio más fino y que así este pudiera reaccionar con el carbonato de calcio más rápidamente y así mismo existiera una mejor mezcla de los polvos.

La molienda se realizó por lapsos de 90 minutos. Al término de la molienda los contenedores se abrían para que se eliminaran los gases producidos durante la reacción de los polvos. Este procedimiento se realizó por un tiempo de molienda de 9h.

Para todas la moliendas después de de cada periodo de 90min se sacaban las moliendas y se secaban a  $100^\circ\text{C}$  por 1h para medir la pérdida de peso y después de esto se introducían nuevamente a los contenedores para seguir con el proceso de molienda.

### **III.1.4.- SEGUNDO SISTEMA DE BOLAS DE ACERO [21].**

En este sistema se llevó acabo bajo las siguientes condiciones:

\*Se utilizaron 6 bolas de acero inoxidable con un diámetro de bola de 1.1cm con peso de 8.3g por cada bola.

\*Se realizó un premolido de polvo de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  para obtener una mejor reacción con el  $\text{CaCO}_3$ . La cantidad de  $\text{CaCO}_3$  fue de 1.48g y 1.02g de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  con una relación de peso polvo- peso bola 1:20.

Este procedimiento se realizó hasta obtener un total de 7.5 horas de molienda totales y cada lapso de molienda que consistía de 90min, los contenedores se abrían y se secaban las muestras a una temperatura de 100 °C por lapsos de 1h.

### **III.1.5.- TERCER SISTEMA CON UNA RELACIÓN DE PESO POLVO: PESO BOLA DE 1:10.**

En este sistema la cantidad de muestra a moler fue al doble del sistema anterior:

\*Se usó un total de 10g de muestra a ser molida (5g por contenedor con cantidades de polvo de 2.96g de  $\text{CaCO}_3$  y 2.04 de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) con una relación de peso polvo-peso bola de 1:10.

Este se llevó a un tiempo de molienda de 9 horas y destapándolos cada 90 minutos para secar a una temperatura de 110 °C por espacio de 1h y así eliminar los gases desprendidos por la molienda.

### **III.2.1.- DESARROLLO EXPERIMENTAL LAVADO DE HAP.**

En este proceso se pesaron 7.5grs de hidroxiapatita de la que se había obtenido del sistema 3, y a esta se le realizaron lavados de agua deionizada de 250ml por 5 ocasiones y por ultimo con 200 ml de HCl diluido para la eliminación completa de materia prima sin reaccionar que aún pudiera haber tenido.

Posteriormente a este procedimiento se puso a secar la muestra en un horno a una temperatura de 110 °C por 2 horas, y posteriormente a la muestra se le dividió en 7 partes iguales (1g por contenedor) para el prensado.

### III.2.2.- PRENSADO.

En este procedimiento se llevó a cabo utilizando un prensa uniaxial. En este proceso se estuvo experimentando para obtener la mejor pastilla posible y ésta se obtuvo poniendo 1g de muestra en una matriz de aproximadamente 1.1cm de diámetro, un espesor de 0.3 mm y un carga de 10 toneladas hasta que ésta estuviera constante por tiempo aproximadamente de 1 minuto, transcurrido este tiempo la carga se retiraba y la muestra se extraía de la matriz .

En esta prueba se obtuvieron 7 pastillas apropiadas para los posteriores experimentos a los cuales se someterían.



Figura 6.- Maquina de prensado 10Ton.

### III.2.3.- SINTERIZADO DE LAS PASTILLAS

A las pastillas de hidroxiapatita obtenidas por prensado se procedió a sinterizarlas en el horno de mufla que puede alcanzar temperaturas de hasta 1400°C. A éstas se les procedió a sinterizar a 4 temperaturas diferentes 900, 950, 1000, 1100 °C por 1.5h, usando una pastilla de similares propiedades grosor, tamaño, peso y forma para cada temperatura. También se sinterizaron dos muestras de 950 y 1050 °C por un tiempo de 16h.

\*Se realizó un tratamiento térmico de 5 °C/minuto hasta alcanzar la temperatura deseada.

\*El tiempo de residencia a la temperatura deseada fue de 1.5h en la que la muestra estaría reaccionando y sufriera la sinterización.

\*La rampa de enfriamiento fue de 5 °C/ minuto, hasta llegar a temperatura ambiente para poder retirar la muestra de el horno.

Este procedimiento se llevó acabo para las cuatro pastillas con las mismas variables pero diferentes temperaturas ya previstas anteriormente.



**Figura 7.- Horno de mufla donde se sinterizo Temp. Máx. 150 °C.**

#### **III.2.4.- PÉRDIDA EN PESO DE LAS PASTILLAS.**

En este paso se hizo con la finalidad de conocer la cantidad de materia eliminada en el sinterizado. Antes de comenzar con el sinterizado se pesaban nuevamente la pastilla para saber cuanta masa se había perdido.

Éste procedimiento se realizó para todas las muestras sinterizadas.

#### **III.2.5.- CALCULOS DE DENSIDAD.**

Para realizar la medición de densidad de la Hap que se había obtenido, prensado, y sinterizado previamente se procedió de la siguiente forma:

\*se utilizó un picnómetro (volumen de 25ml), una balanza analítica, agua destilada y muestras de Hap que habían sido sinterizadas a diferentes temperaturas.

\*Primero se peso el picnómetro seco, sin agua y sin muestra.

\*En segundo lugar, se pesó el picnómetro con agua y éste se enrazó hasta el capilar teniendo cuidado de no atrapar burbujas de aire que pudieran interferir en la medición de la densidad.

\* Se pesaba una parte de la muestra sinterizada.

\*Por último, la parte de la muestra sinterizada anteriormente pesada se introdujo al picnómetro al cual se añadió agua hasta enrazar y el conjunto se pesó.

De igual forma que lo anterior se tuvo cuidado de no atrapar burbujas de aire y enrazando bien el capilar. Este procedimiento se realizó para todas las muestras y por triplicado.

### **III.2.6.- MEDICIÓN DE DUREZA.**

Este proceso se llevo acabo de la siguiente manera, y fue igual para todas las muestras sinterizadas.

\*Cuando se terminó el sinterizado de cada una de las pastillas, a estas se procedió a en capsulara en bakelita para poder realizarles la prueba de dureza.

\*A las muestras montadas se les realizó un ensayo de microdureza, el cual fue de la siguiente manera: se realizó una búsqueda óptica de los puntos a en los cuales se realizaría el ensayo y se procedió a realizar la indentación en la muestra, este proceso se realizo tres veces para cada una de las pastillas.

### **III.2.7.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.**

Para la preparación de las muestras para obtener las imágenes de MEB las muestras se recubrieron con grafito, para posteriormente meterlas a la evaporiozadora para secar el grafito y observarlas.

## CAPITULO IV.

### IV. 1.RESULTADOS Y DISCUCIONES.

#### IV.1.-PÉRDIDA EN PESO DURANTE LA MOLIENDA (EN PORCENTAJE)

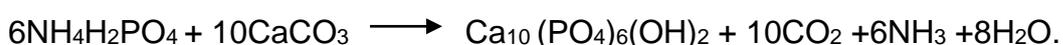
En la tabla se muestra la pérdida en peso para tiempos de moliendas de hasta 13.5h para los tres sistemas diferentes de obtención de HAP estudiados.

Tabla 4.- Porcentaje de pérdida en peso durante la reacción de los polvos para la obtención de HAP.

Experimento	TIEMPOS DE MOLIENDAS (H)								
	1.5h	3h	4.5h	6h	7.5h	9h	10.5h	12h	13.5h
Exp. 1	.015	0.028	0.029	0.030	0.30	0.030	0.031	0.032	0.302
Exp. 2	18.65	27.98	30.56	35.59	38.95				
Exp. 3	18.23	24.22	29.31	32.54	35.89	38.58			

Como se puede apreciar en el experimento 1 con bolas de plástico, se alcanzaron moliendas de hasta 13.5h pero la pérdida de peso máxima fue sólo de 0.3%, por lo que se concluyó que no se estaba obteniendo el producto deseado o si se pudiera obtener tardaría demasiado tiempo, esto tal vez debido a la poca energía generada por las bolas de plástico que no ocasionaban la reacción de las materias primas.

Por otra parte, también se aprecia que hay similitud en la pérdida de peso en los experimentos 2 y 3 en los tiempos de 6-7.5 y 7.5-9h respectivamente, y éstos son muy cercanos a el valor teórico calculado previamente de las reacciones entre las sales de partida de acuerdo a la perdida de peso que habría para producir HAP ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ).



Se decidió obtener el producto deseado a través del experimento 3, por que se obtiene el doble de producto que el experimento 2 con solamente 1.5h de molienda adicional.

## IV.2.- ANALISIS DE LAS MOLIENDAS POR DIFRACCION DE RAYOS X.

### IV.2.1.-EXPERIMENTO 1.- BOLAS DE PLASTICO.

En la figura 8 se muestran los difractogramas de las materias primas: a) fichero Bifosfommita PDF-371479, b) Fichero Calcita PDF – 24002, para compararlos con los difractogramas de los productos formados.

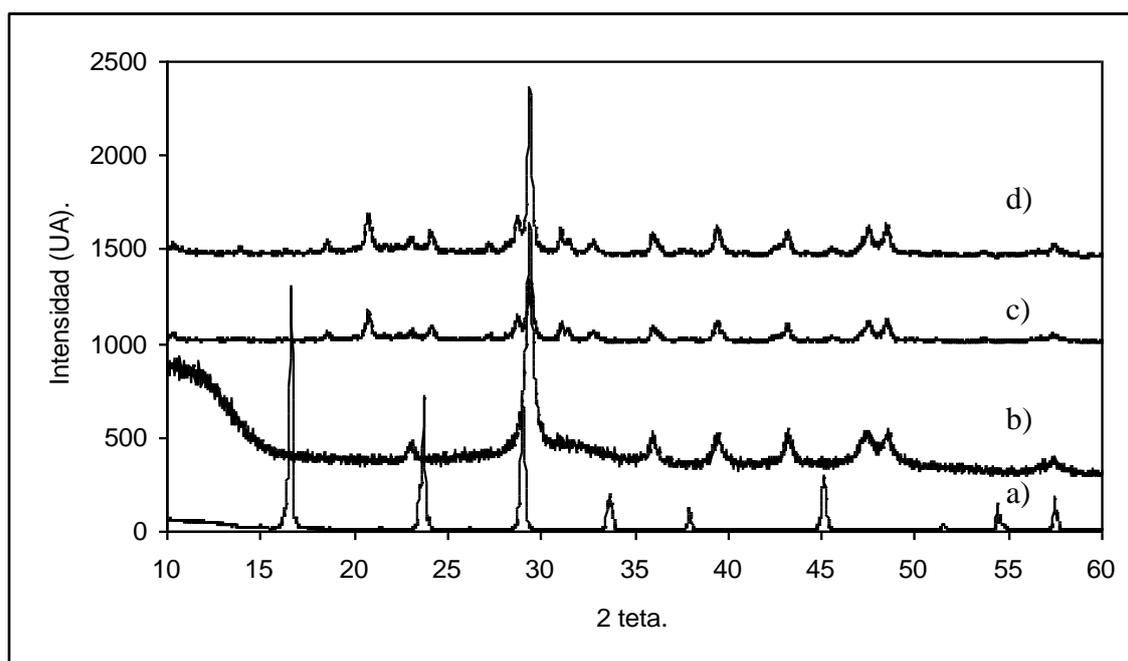


Figura 8.- Difractogramas de materias primas: a)  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  y b)  $\text{CaCO}_3$  y de moliendas de HAP. c) 9h de molienda y d) 15h de molienda para el experimento 1.

En los difractogramas c) 9h, y d) 15h que corresponden a productos formados del experimento 1, se puede ver que el fosfato de amonio ha desaparecido completamente, pero los picos característicos del carbonato de calcio siguen presentes, lo que indica que este compuesto no ha reaccionado completamente. Aparentemente se detecta una pequeña cantidad de HAP formada por los picos presentes entre  $30^\circ$ - $35^\circ$  como se ve en la figura 8. Como la formación de HAP es muy poca luego de 15h de molienda (tabla 4) es probable que usando este método llevaría demasiado tiempo obtener el producto deseado, por tal motivo este proceso no se continuo investigando.

#### IV.2.2.-COMPARACIÓN DE EXPERIMENTOS 2 Y 3.

En la siguiente figura se muestra el difractograma de la hidroxiapatita (Fichero Hidroxiapatita PDF – 371479) y los difractogramas de las moliendas de los experimentos 2 y 3, para b) 7.5h y c) 9h, respectivamente, que son muy parecidos a pesar de las diferentes condiciones de reacción. Como se puede ver, en los difractogramas de los productos formados no hay presencia de materias de partida como ocurría en el experimento 1.

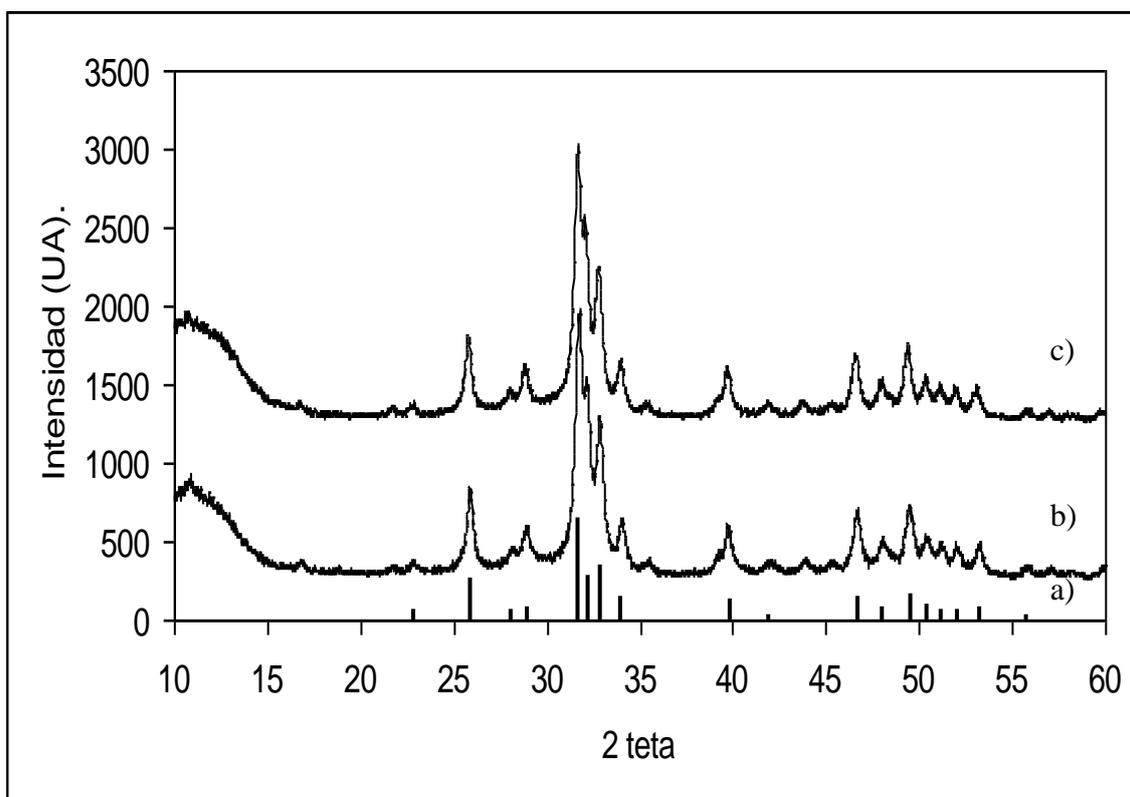


Figura 9.- difractogramas de apatita teórica y de moliendas con bolas de acero: a) HAP, b) 7.5h y c) 9h.

Al comparar los difractogramas de los productos obtenidos con los picos característicos de la Hap se concluye que se ha obtenido la Hap en ambos casos. Esta HAP tiene la siguiente fórmula estequiométrica  $(Ca_{10+y}CO_3(PO_4)_5(OH)_{2+2y})$  la cual fue determinada en un trabajo anterior. [6]

Los resultados de difracción de rayos X se refuerzan con los resultados de pérdida de peso de las muestras en la tabla 4.

#### **IV.3.1- ANALISIS DE LAS PASTILLAS SINTERIZADAS POR DRX.**

En la figura 10 y 11 se puede observar la variación en los patrones de DRX para las muestras calcinadas a diferentes temperaturas. Se aprecia que los picos de los difractogramas se van definiendo conforme aumenta la temperatura de sinterización a la cual fueron sometidas las muestras hasta 1050°C. Después de esta temperatura disminuye la intensidad de los picos notoriamente a 1100 °C por 2h. Se pudo observar que en el tratamiento a 1050°C por 16h los picos son más definidos que en los demás difractogramas, lo que puede deberse al efecto de la temperatura y al mayor tiempo de sinterizado.

O a variaciones en los parámetros de red por el efecto de la temperatura de sinterización por lo cual se pueden correr hacia cualquier lado, también puede deberse a la pérdida de grupos OH por el efecto de la sinterización.

Además, en la figura se observa que los difractogramas e), f), y g) están desplazados ligeramente hacia la izquierda con respecto de los demás; esto puede ser debido a que los difractogramas no hayan tenido la misma velocidad o a la preparación de la muestra para su ensayo, aunque pudiera ser efecto del tratamiento térmico.

También se puede observar que la hidroxiapatita no se ha transformado en fases nuevas, y que sí hubo alguna transformación de fases, fue menor del 5% en la muestra que fue sinterizada a 1100 °C, temperatura a la que se reporta descomposición de HAP [16].

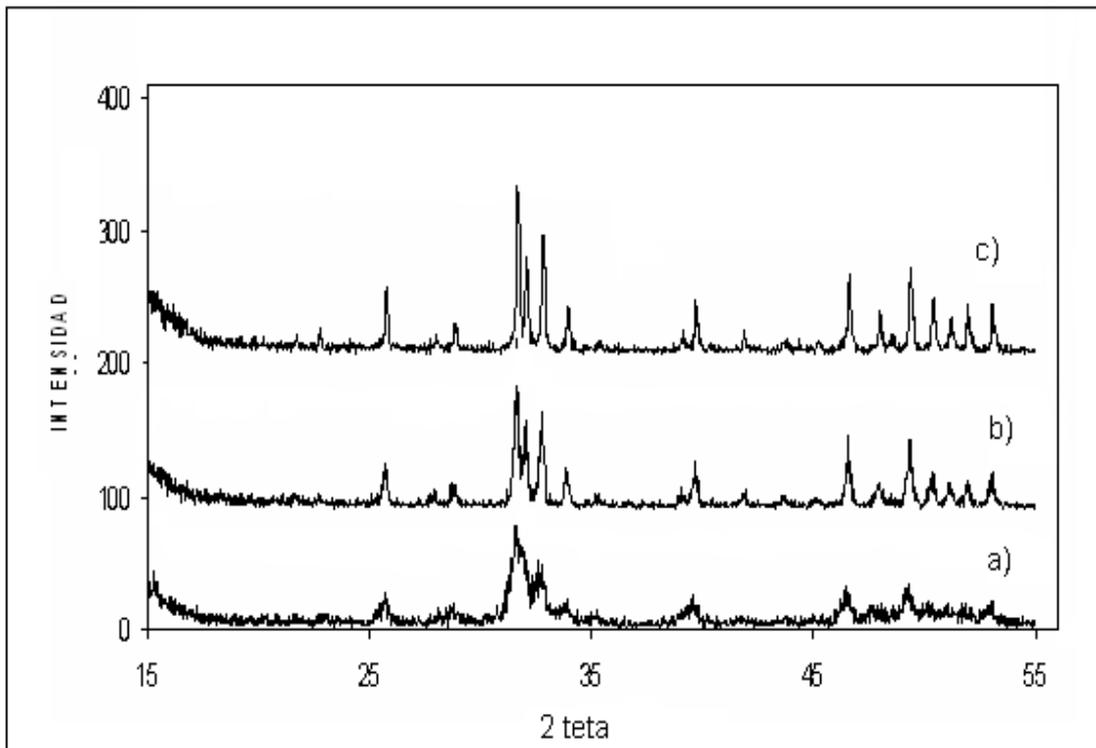


Figura 10.- Difractogramas de muestra no sinterizada y muestras sinterizadas: a) HAP sin sinterizar, b) 950°C 16h y c) 1050°C 16h de sinterizado.

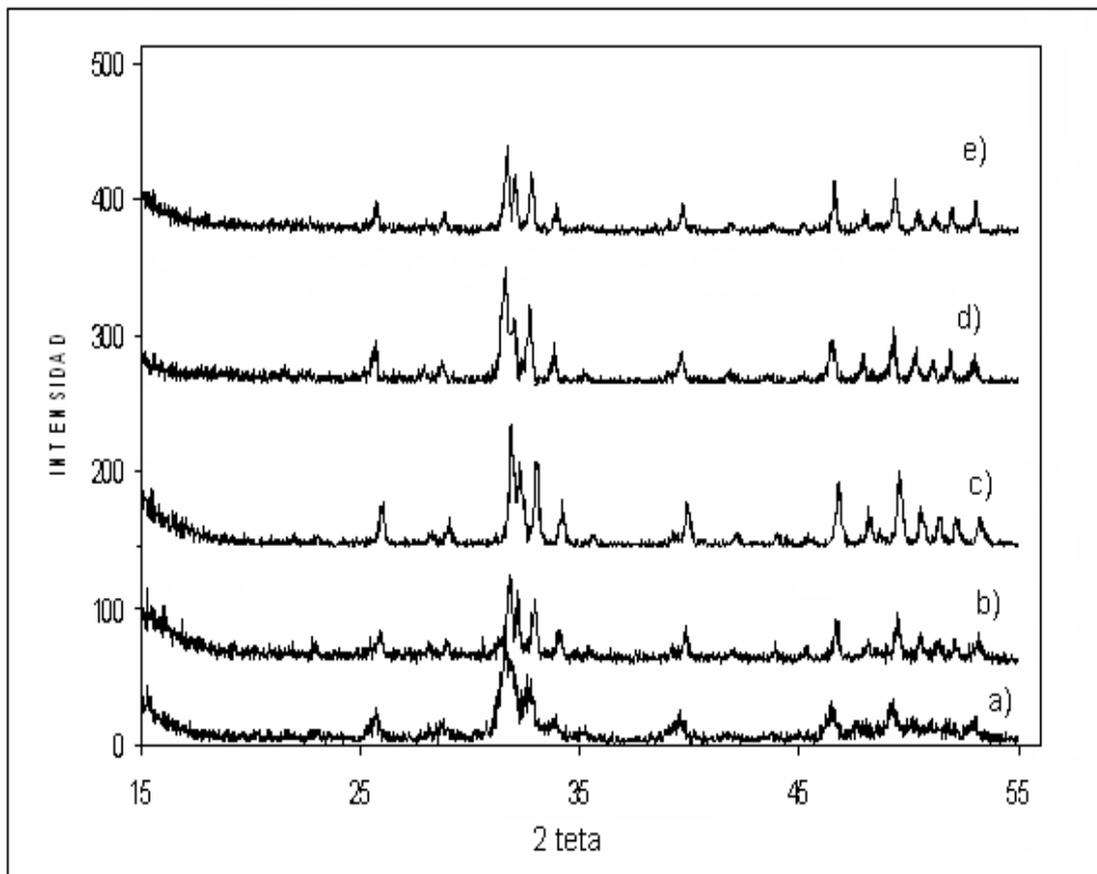


Figura 11.- Difractogramas de muestra sin sinterizar y sinterizadas: a) HAP sin sinterizar, b) 900°C 2h, c) 950°C 2h, d) 1000°C 2h y e) 1100°C 2h.

#### IV.4.- PERDIDA EN PESO DE LAS PASTILLAS DESPUES DE SINTERIZAR

En la figura 12 se puede apreciar la tendencia de pérdida en peso que corresponden a dos tiempos diferentes de sinterización que son: a) 16h, y b) 2h. Como se puede ver, ambos tienen el mismo comportamiento de incremento de la pérdida en peso al aumentar la temperatura de sinterizado. También se puede observar en la temperatura de 1050 °C fue donde se presentó mayor pérdida en peso de la pastilla, esto se atribuye a que esta muestra tuvo aproximadamente 16h de sinterización, además del efecto de la temperatura.

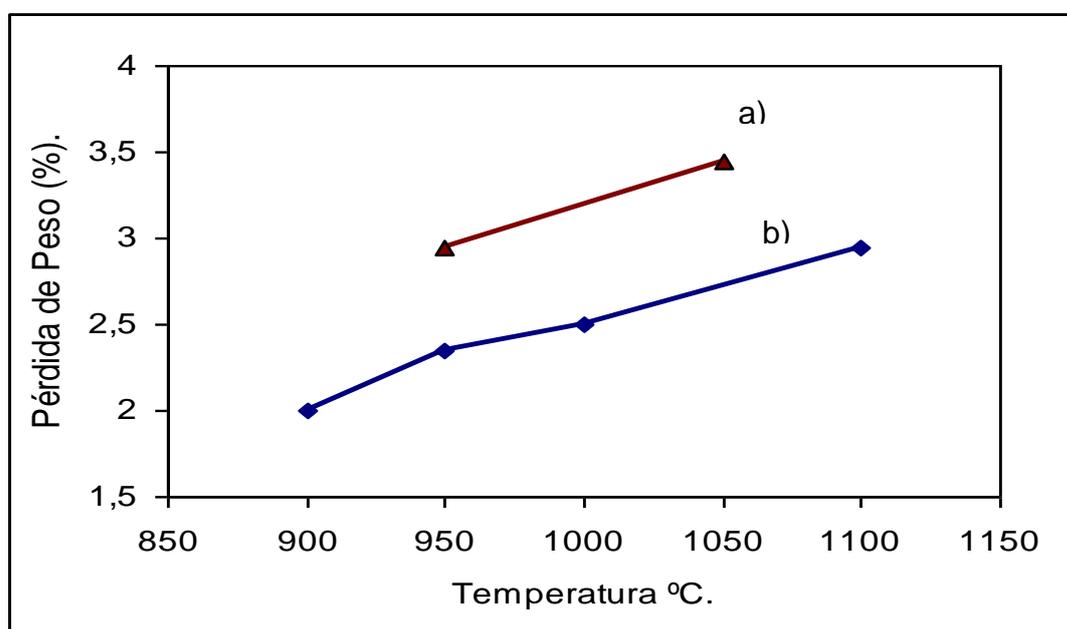


Figura 12.- Relación pérdida de Peso-Temperatura para ▲ 16h de sinterizado y ● 2h de sinterizado

La muestra que se sinterizó a 950 °C a 16hrs muestra una pérdida de peso de 0.7% mayor que la muestra sinterizada por 2h a igual temperatura, y su pérdida de peso es similar con respecto a la de 1100 °C a 2h. Como puede verse, el tiempo de sinterizado afectó la pérdida de peso tanto como la temperatura de sinterización para esta muestra.

Se ha reportado que la sinterización de HAP es complicada por dos procesos químicos, que son la deshidroxilación y la descomposición de hidroxiapatita a temperaturas elevadas.

En la deshidroxilización, se pierden radicales de OH al calentar, de acuerdo a la siguiente ecuación: [13]



El producto carente de iones hidroxilo,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x \square x$  ( $\square$  = vacancias,  $x < 1$ ). Se conoce como oxihidroxiapatita (OHA). En aire la OHA se forma alrededor de los 900 °C y en un ambiente seco es formada a 850 °C. Un sobrecalentamiento a temperaturas más elevadas puede descomponer la HA en TCP y tetrafosfato de calcio de acuerdo a la siguiente ecuación: [15]



Comparando estas descomposiciones, con el trabajo realizado se concluye que posiblemente se perdieron grupos OH para producir la OHA. Pero también es posible que la muestra reaccione a temperaturas mayores para formar nuevas fases, pero que son menores del 5% para ser detectadas por DRX. Estas fases generalmente se ha reportado que aparecen a temperaturas mayores de 1100 °C. [13]

#### **IV.5.-MICROSCOPIA DE BARRIDO Y TRANSMISIÓN**

Como se puede observar en la figura 13 en los polvos producidos por mecosíntesis hay partículas de tamaño de aproximadamente 10-60nm, pero la mayoría de estas tienen el tamaño de entre 20 a 30nm, además de que las partículas tienen una forma aproximadamente esférica.

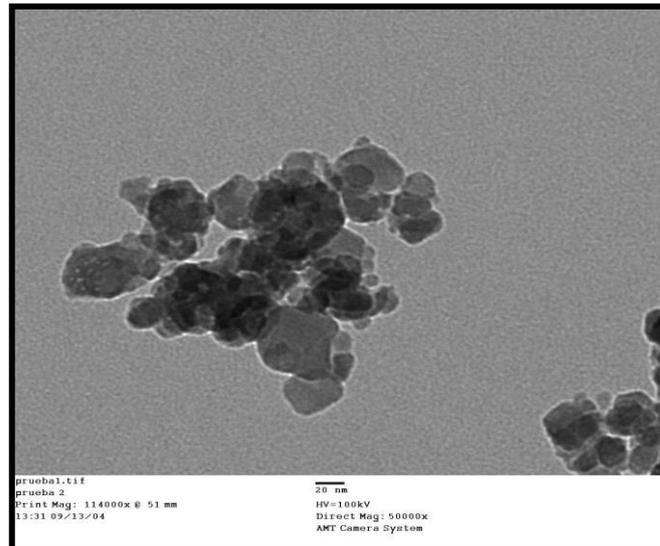


Figura 13.- Microscopía electrónica de transmisión de la HAP obtenida por mecanosíntesis.

La figura 14 muestra imágenes de electrones secundarios en MEB donde el inciso a) corresponde a la muestra sinterizada a temperatura de 900 °C por 2h y la segunda a 1050 °C por 16h. Se puede observar en la figura 13 a) que tiene mucha mayor porosidad, mientras que la de 1050 °C muestra una menor porosidad, también se puede notar el crecimiento de los granos de esta muestra, esto es debido al tiempo que tuvo de sinterización, que produjo que los poros coalescieran, y que aumentarían de tamaño, generando así la disminución del número de poros, y por lo tanto afectando las propiedades de la dureza y densidad, en este caso aumentado éstas para la muestra de 1050 °C.

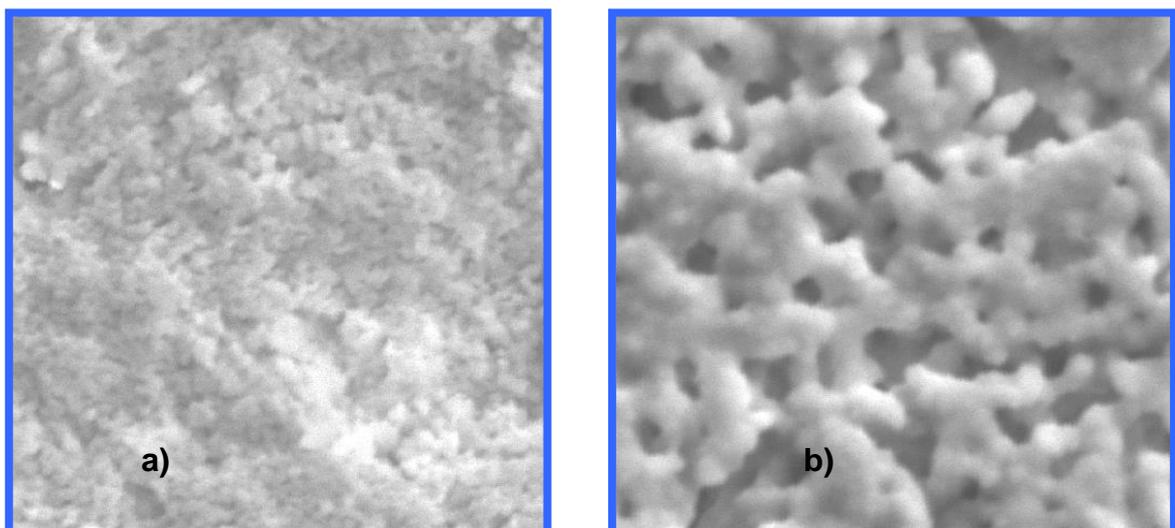


Figura 14.- Imágenes por SEM a 10,000 aumentos de muestras sinterizadas a: a) 900 °C 2h y b) 1050 °C 16h.

#### IV.6.- MEDIDA DE DENSIDAD DE LAS PASTILLAS SINTERIZADAS

En la figura 15 se observa la relación del efecto de la temperatura sobre la densidad de las muestras. Como se ve, para las muestras calcinadas por 2h, hay un incremento aproximadamente lineal de la densidad, hasta 1000°C, temperatura en que se presenta la densidad máxima para después disminuir ligeramente conforme aumenta la temperatura a 1100°C, por la pérdida de masa o a la pérdida de grupos OH en la muestra por lo cual disminuye la densificación.

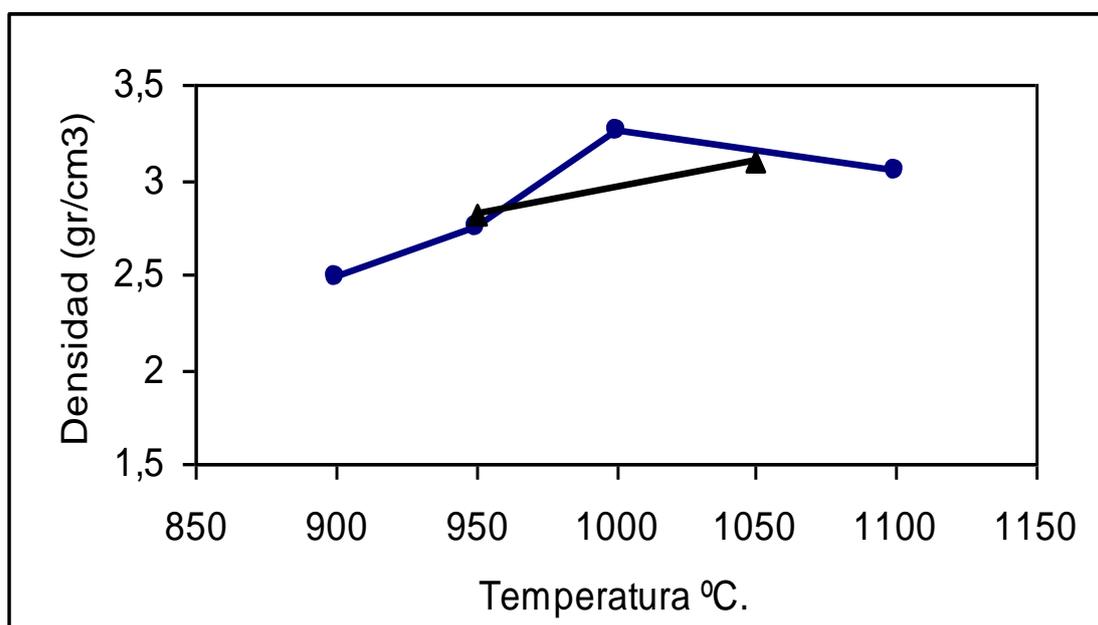


Figura 15.- Variación de densidad a diferentes temperaturas de sinterización: a) ● 2h, b) ◆ 16h

Por otra parte, la densidad teórica de la HAP pura estequiométrica ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) es de  $3.29 \text{ g/cm}^3$ , mientras que la mayor densidad medida en este trabajo fue de  $3.26 \text{ g/cm}^3$ .

Esto se debe probablemente tanto a que presenta porosidad y a que la apatita obtenida no corresponde exactamente a la fórmula de la HAP pura estequiométrica pues está carbonatada y con presencia de Fe debido a el proceso de obtención.

Mientras que por otra parte se observa que en las muestras que se sinterizaron a mayor tiempo, 16h, la densidad obtenida es muy similar a la esperada si los tiempos de sinterización hubieran sido iguales a los otros procesos, o sea, aunque es mayor tiempo de sinterización no se alcanzan mayores densidades.

Se ha reportado que los decrementos de la densidad en la sinterización de Hap a temperaturas elevadas son atribuidos a la descomposición que puede obstruir el sinterizado. [13]

#### IV.7.- DUREZA DE LAS PASTILLAS DE HIDROXIAPATITA SINTERIZADA.

En la figura 16 se pueden observar el comportamiento de dureza de las muestras al realizarles el sinterizado entre 900 y 100°C. Se puede notar que la dureza va incrementando conforme lo hace la temperatura de sinterización en las muestras que estuvieron a un tiempo de 2h: entre las dos primeras muestras la dureza incremento en 50 MPa, para después incrementar notoriamente a 1000 °C y por último la máxima dureza se alcanza a 1100°C (450MPa).

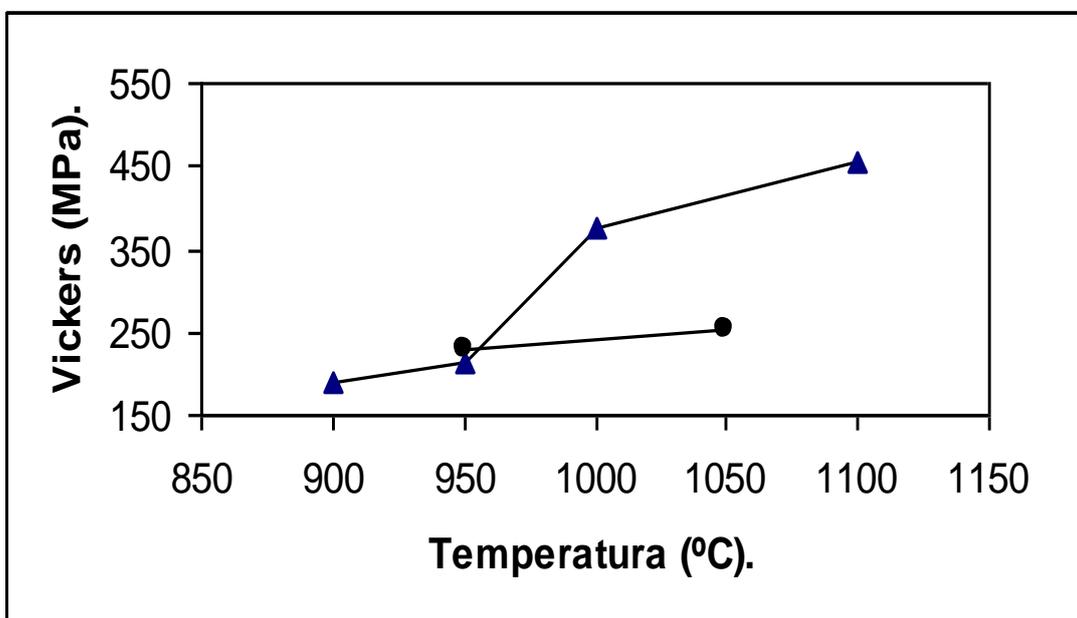


Figura 16.- Gráfico de dureza de muestras sinterizadas a diferentes temperaturas, y tiempos: a) ● 16h de sinterizado y b) ▲ 2h de sinterizado.

Por otra parte, también se puede observar que para 16h de tratamiento, la dureza es un poco mayor en el punto de 950°C a 16h, 230MPa, mientras que a 2 es 215MPa, y después incrementa 25MPa a la temperatura de 1050°C 255MPa, lo cual es notoriamente inferior que el valor esperado a 1050°C. La explicación para que ocurra este efecto de disminución de la dureza en las muestras que fueron sometidas a mayor tiempo de sinterización se atribuye a que los granos de estas muestras crecieron más que las de las muestras que se sinterizaron a 2h, lo que tiene como consecuencia que las diagonales utilizadas para el cálculo de la microdureza sean mayores.

Se ha reportado [13,14] que la variación de la dureza de HAP con la temperatura de sinterización, es similar al comportamiento en la densificación, indicando que la dureza es controlada por la unión de las partículas en el sinterizado, produciendo un decremento de la porosidad.

Es probable que esto ocurra para las muestras sinterizadas por 2h y que aparentemente, el mayor el tiempo de sinterización provoque que ocurra una mayor difusión de los átomos y que los poros coalezcan y por esta razón aumenta la dureza.

Sin embargo, también se ha reportado que la dureza aumenta aunque la densidad se mantenga aproximadamente constante al aumentar la temperatura, lo cual por tanto no puede ser imputado a la densificación sino a un efecto combinado del tamaño de defecto y de tenacidad a la fractura [16]. El aumento de dureza entre 1000°C y 1100°C pudiera explicarse debido a estos factores o a la formación una fase externa más dura pero en un porcentaje, menor del 5% [13].

## CAPITULO V.

### V.1.- CONCLUSIONES.

- La síntesis de Hap mediante el uso de bolas de plástico como medio de molienda es ineficiente, por la falta de peso de estas para generar la energía necesaria para llevar a cabo la reacción de los polvos.
- Se mejoró el proceso de obtención de Hap, a través del método establecido en un trabajo previo con una relación de 1:10, por obtener el doble de producto con 1.5h más de molienda.
- No se detectó descomposición de HAP por DRX, en las muestras que fueron sinterizadas desde 900°C hasta 1100°C por 2h, y en las muestras de 950°C y 1050°C por 16h.
- A mayor temperatura la dureza incrementa, esto se ve reflejado en la muestra que se sinterizó a 1100°C a 2h que fue la que alcanzó la máxima dureza.
- El tratamiento térmico que se realizó a las muestras es beneficioso por que incrementa las propiedades del cerámico, y se pudo observar que a mayor tiempo de sinterización hay mayor crecimiento de grano, y disminuyó la dureza.
- Muy posiblemente el tamaño de partícula de la hidroxiapatita que fue obtenida por mecano-síntesis, que es de tamaño nano, genere que no sea necesario alcanzar o procesar esta a temperaturas superiores a los 1200 °C para obtener mejores propiedades.

## **GLOSARIO.**

**Tratamiento térmico:** Este modifica la estructura cristalina sin alterar la composición química, dando a los materiales unas características mecánicas concretas, mediante un proceso de calentamientos y enfriamientos sucesivos hasta conseguir la estructura cristalina deseada.

**Escala de Mohs:** Es una relación de diez materiales ordenados en función de su dureza, de menor a mayor. Se utiliza como referencia de la dureza de una sustancia. Fue propuesta por el geólogo Friedrich Mohs y se basa en el principio que una sustancia dura puede rayar a una sustancia más blanda, pero no es posible lo contrario. Mohs eligió diez minerales a los que atribuyó un determinado grado de dureza en su escala empezando con el talco, que recibió el número 1, y terminando con el diamante, al que asignó el número 10.

**Trabajo en frío** o labrado en frío es el proceso de esforzamiento o deformación de un material en la región plástica del diagrama esfuerzo – deformación, sin la aplicación deliberada de calor. Las propiedades mecánicas resultantes son completamente diferentes de las obtenidas por el labrado en frío.

**Soldadura en frío:** Los resultados que se obtienen con el procedimiento de pegado pueden compararse a los obtenidos por la soldadura tradicional, ya que existen pegamentos específicos para distintas necesidades y que producen una unión sólida, estanca y permanente.

**Solución sólida:** Es una solución en estado sólido de uno o más solutos en un solvente. Tal mezcla es considerada una solución en lugar de un compuesto siempre que la estructura cristalina del disolvente permanezca sin cambios al ser sustituidos sus átomos por los átomos de los solutos y además la mezcla permanezca homogénea.

**Punto de cedencia:** Es una propiedad que tienen los aceros blandos no endurecidos y algunas otras aleaciones. Al igual que el esfuerzo de cedencia, es también una indicación del límite de la acción elástica. El punto de cedencia es un esfuerzo en el que se produce primero un aumento notable de deformación, sin que haya un aumento de esfuerzo.

**Resistencia a la tensión (o tracción):** es equivalente a la resistencia final, y se calcula dividiendo la carga máxima soportada por la muestra entre el área de la sección transversal original de la misma.

**La metaestabilidad** es la propiedad que un sistema con varios estados de equilibrio tiene de exhibir, durante un considerable espacio de tiempo, un estado de equilibrio débilmente estable.

**Amorfo** (del griego, prefijo *a*, negación, y la palabra *morfo*, forma) es una de las estructuras que pueden adoptar los materiales **en estado sólido**.

**Inmunogénico (de inmunidad):** Resistencia del cuerpo humano o animal a determinadas enfermedades infecciosas; puede ser natural o adquirida y se debe a la formación en los tejidos de las células y fluidos.

**Resorbible:** Dicese de la sustancia que tiene la propiedad de estimular la resorción.

## **REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.**

1) Sandro Pozzi. La UE presenta tres Biomateriales para reparar los Huesos, la piel y otros tejidos. El Pais Digital- Sociedad, viernes 14 abril 2004-No 1442.

2) OVERVIEW OF MATERIALS AND THEIR USE IN MEDICAL DEVICES.

3) BIOMATERIALS SCIENCE, An Introduction to Materials in Medicine, Buddy D. Ratner, Allan S. Hoffman, Frederick J. Schoen, Jack E. Lemons, Ed. Academic Press, 1996, Pag. #1-8.

4) Marcelo Martins Seckler, Raúl García Carrodegua, Silas Derenzo, Marco Giulietti, Rafael Rodríguez Clemente. TECNICAS DE OBTENCION DE HIDROXIAPATITA Y OTROS FOSFATOS DE CALCIO. IPT Instituto de Pesquisas Tecnológicas.

5) Ciencia de los Materiales, J.C. Anderson, K. D. Leaver, R. D. Ralings, J. M. Alexander. Ed. Limusa 2da. Edición, Pag. 359-361.

6) S. Ramesh. GRAIN SIZE- PROPERTIES CORRELATION IN POLYCRYSTALLINE HYDROXYAPATITE BIOCERAMIC. Malaysian Journal of Chemistry, 2001, Vol. 3 No.1, 0035-0040.

7) Principles of Ceramics Processing. Ed. John Wiley & sons, inc. second edition 1995, Pag. 600-610.

8) MECHANICAL BEHAVIOR OF MATERIALS, Norman E. Dowling, Ed. Prentice-Hall 1993 Pág. 176-180.

9).- Ciencia de Materiales para Ingenieros, Carl. A. Keyse. Ed. Limusa 1979, Pág. 38-39.

10).- C. Surayanarayana, E. Ivanov, V. V. Boldyrev, THE SCIENCE AND TECHNOLOGY OF MECHANICAL ALLOYING, Elsevier 2001, 151-158.

11) C. C. Koch, TOP-DOWN SYNTHESIS OF NANOESTRUCTURED MATERIALS: MECHANICAL AND THERMAL PROCESSING METHODS. Rev. Adv. Mater. Sci. 2003, 91-99.

12).- Matthew King. REVIEW OF BALL MILLING, 2/4/04.

13).- Pauchiue E. Wang, T.K. Chaki SINTERING BEHAVIOUR AND MECHANICAL PROPERTIES OF HYDROXYAPATITE AND DICALCIUM PHOSPHATE, Journal of Materials Science, 1993; 150-153.

14).- K. C. B. Yeong, J. Wang, S. C. Ng, MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE HYDROXYAPATITE FROM CaO AND CaHPO<sub>4</sub>, Elsevier, 2001, 22,2711

15).- Ramesh S. GRAIN SIZE – PROPERTIES CORRELATION IN POLYCRYSTALLINE HYDROXYAPATITE BIOCERAMIC, Malaysian Journal of Chemistry, 2001, vol. 1, 36-38.

16).- P. Van Landuyt, F. LI, J. P. Keustermans, J. M. Streydio, F. Delannay. THE INFLUENCE OF SINTERING TEMPERATURES ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF HYDROXYLAPATITE, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1995, 6, 12-13

17) Sang-Hoon Rhee, SYNTHESIS OF HIDROXIAPATITE VIA MECHANOCHEMICAL TREATMENT, Elsevier, 2002, 1147-1152.

18) T. Chen, J.M. Hampikian and N.N. Thadhani, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MECHANICAL ALLOYED AND SHOCK-CONSOLIDATED NANOCRYSTALLINE NiAl INTERMETALLIC. Elsevier, 1999, vol. 47, No. 8, 2567-2579

19) Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer. Ed. Board 1995

20) Mindy N. Rittner and Thomas Abraham, NANOESTRUCTURED MATERIALS: AN OVERVIEW AND COMMERCIAL ANALYSIS, JOM, 1998, Pag. 37-38.

21) Rodríguez Calzadiaz Carlos Alberto, SINTESIS MECANOQUIMICA DE HIDROXIAPATITA A PARTIR DE  $\text{CaCO}_3$  Y  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , Septiembre 2004.