

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD SALTILLO

Estudio del uso de agentes de control de proceso durante la activación mecánica de la mezcla inicial de precursores químicos para la obtención de materiales del sistema pseudo-binario dióxido-fosfato tricálcico

Tesis que presenta

Luis Javier Mariñelarena Barraza

Para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

En la Especialidad de

Ingeniería Cerámica

Director de Tesis
Dr. Jorge López Cuevas

DEDICATORIA

A Dios por haberme permitido llegara hasta este punto, y siempre estar ahí cuando lo necesito.

A mi padre Javier y a mi madre Clara por ser las primeras personas en apoyarme siempre y brindarme lo necesario para lograrlo.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada durante el programa de maestría.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV), unidad Saltillo por el apoyo brindado para la realización de mis estudios de maestría.

Al posgrado de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad Autónoma de Coahuila por el apoyo para la realización de esta investigación.

Agradezco a la Dra. Claudia Magdalena López Badillo por el apoyo, dedicación y consejos en esta investigación, de igual forma agradezco la ayuda proporcionada para la realización e interpretación de los Difractogramas de Rayos X.

Al Dr. Dagoberto Vázquez Obregón del Instituto Tecnológico de Saltillo por su apoyo en los análisis térmicos.

A la Dra. Esmeralda Saucedo Salazar del Centro de Investigación en Química Aplicada por el apoyo para la realización de caracterización microestructural en el microscopio electrónico de barrido.

De igual forma agradezco al personal de la unidad por la colaboración brindada en el análisis y obtención de resultados durante el desarrollo del presente proyecto de investigación en especial a:

- Lic. María del Socorro García Guillermo y a Ing. Eduardo Adriano Lira, por su ayuda para en la realización de los análisis de determinación de tamaño de partícula.
- M.C. Francisco Botello, por su apoyo para la realización de los análisis térmicos
- M.C. Martha Elena Rivas Aguilar, por la realización de los análisis de microscopía electrónica.
- M.C Sergio Rodríguez Arias, por su ayuda con la interpretación y realización de los análisis de difracción de rayos X.
- Dra. Dora Alicia Cortés Hernández y M.C. Alejandro Santiago de la Rosa por su apoyo en la realización de la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

Al Dr. Carlos Gutiérrez Chavarría y Dr. José Luis Rodríguez Galicia, por sus comentarios, observaciones y revisiones proporcionados durante la realización de este proyecto, así como el transcurso de la maestría.

Agradezco especialmente a mi director de tesis, el Dr. Jorge López Cuevas, que sin sus virtudes, paciencia y constancia este trabajo no lo hubiera logrado, así mismo gracias por su confianza y consejos.

A mis compañeros de maestría por su ayuda, apoyo y amistad durante la maestría

Índice

| | | |
|-------|---|----|
| 1. | RESUMEN..... | 1 |
| 2. | ABSTRACT..... | 3 |
| 3. | INTRODUCCIÓN..... | 5 |
| 4. | ANTECEDENTES..... | 6 |
| 4.1 | Activación mecánica..... | 6 |
| 4.2 | Condiciones de molienda..... | 7 |
| 4.3 | Sinterización reactiva..... | 10 |
| 4.4 | Biomateriales y biocerámicos..... | 12 |
| 4.5 | Dióxido [CaSiO_3 , $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$]..... | 13 |
| 4.6 | Fosfato tricálcico [C_3P , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]..... | 13 |
| 4.7 | Sistema pseudo-binario dióxido [CaSiO_3 , $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$] - fosfato tricálcico [C_3P , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]..... | 15 |
| 5. | TRABAJO EXPERIMENTAL..... | 17 |
| 5.1 | JUSTIFICACIÓN..... | 17 |
| 5.2 | OBJETIVOS..... | 17 |
| 5.2.1 | Objetivo general..... | 17 |
| 5.2.2 | Objetivos específicos..... | 17 |
| 6. | PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... | 19 |
| 6.1 | Secuencia de actividades realizadas..... | 19 |
| 6.2 | Materias primas..... | 19 |
| 6.3 | Composiciones estudiadas..... | 20 |
| 6.4 | Formulación y cálculo de cargas..... | 21 |
| 6.5 | Activación mecánica..... | 21 |
| 6.6 | Obtención de las pastillas..... | 22 |
| 6.7 | Sinterización de las pastillas..... | 23 |
| 6.8 | Caracterización de los materiales..... | 24 |
| 6.8.1 | Difracción de Rayos X (DRX)..... | 24 |
| 6.8.2 | Análisis de tamaño de partícula..... | 25 |
| 6.8.3 | Análisis térmicos..... | 25 |
| 6.8.4 | Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)..... | 25 |
| 6.8.5 | Determinación de densidad en masa, porosidad aparente y absorción de agua..... | 25 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 6.8.6 | Contracción..... | 28 |
| 7. | RESULTADOS | 29 |
| 7.1 | Caracterización de las materias primas | 29 |
| 7.1.1 | Análisis por Difracción Láser | 29 |
| 7.1.2 | Difracción de Rayos X..... | 30 |
| 7.2 | Caracterización de los materiales activados mecánicamente | 34 |
| 7.2.1 | Distribución de tamaño de partícula | 34 |
| | Composición Eutéctica..... | 34 |
| | Composición Hipereutéctica..... | 38 |
| 7.2.2 | Análisis termogravimétricos | 42 |
| | Composición Eutéctica..... | 42 |
| | Composición Hipereutéctica..... | 56 |
| 7.2.3 | Difracción de Rayos X..... | 63 |
| | Composición Eutéctica..... | 63 |
| | Composición hipereutéctica | 67 |
| 7.2.4 | Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier | 72 |
| | Composición Eutéctica..... | 72 |
| | Composición Hipereutéctica..... | 76 |
| 7.3 | Caracterización de los materiales sinterizados | 80 |
| 7.3.1 | Difracción de Rayos X..... | 80 |
| | Composición Eutéctica..... | 80 |
| | Composición Hipereutéctica..... | 100 |
| 7.3.2 | Densidad en masa (bulk density), absorción de agua y porosidad aparente de las muestras sinterizadas | 120 |
| | Composición Eutéctica..... | 120 |
| | Composición Hipereutéctica..... | 125 |
| 7.3.3 | Contracción..... | 131 |
| | Composición Eutéctica..... | 131 |
| | Composición Hipereutéctica..... | 134 |
| 8. | CONCLUSIONES | 140 |
| 9. | REFERENCIAS | 144 |
| 10. | ANEXOS | 151 |

1. RESUMEN

Los materiales del sistema pseudo-binario diópsido (CMS_2 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) - fosfato tricálcico [C_3P , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] son atractivos para aplicaciones ortopédicas debido a sus propiedades bioactivas. Es decir, pueden integrarse al tejido óseo humano y ayudar a su regeneración en caso de daño causado por enfermedad o accidente. Las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los materiales de este sistema dependen de su microestructura, la que a su vez es función tanto de la composición química como de las condiciones de síntesis utilizadas para obtenerlos. Se sabe que la aplicación de una molienda prolongada de alta energía (activación mecánica) a una mezcla precursora de un material cerámico a menudo favorece la ocurrencia de las reacciones en el estado sólido requeridas, así como la formación de las fases de interés, durante el tratamiento térmico de los materiales molidos. Sin embargo, el efecto de los llamados Agentes de Control de Proceso (ACP), que son lubricantes o tensoactivos que ayudan a evitar la aglomeración de las partículas durante el proceso de activación mecánica, no se ha estudiado hasta ahora para los materiales de este sistema. En este trabajo, se estudió el efecto de la adición de 5% en peso de glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, GI), ácido esteárico ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, AE) o ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, AO) como ACP, durante la activación mecánica en un molino planetario de alta energía (durante 0, 2 o 4 h) de las mezclas precursoras [CaCO_3 , SiO_2 , $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$] de materiales de composiciones eutéctica (63% CMS_2 -37% C_3P) e hipereutéctica (40% CMS_2 -60% C_3P) del sistema pseudobinario CMS_2 - C_3P , sobre las reacciones en el estado sólido que tienen lugar, así como sobre las fases formadas, durante la sinterización reactiva a la que se sometió los materiales molidos, prensados y tratados a 1000, 1100 y 1200 °C/2 h. Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), análisis de distribución de tamaño de partícula, termogravimetría (ATG), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), y ensayos físicos (densidad en masa, porosidad aparente, absorción de agua y contracción). La termogravimetría indicó que las mezclas estudiadas sufrieron pérdidas en peso y cambios fisicoquímicos durante la molienda, lo que modificó tanto el mecanismo como la cinética de las reacciones que ocurrieron posteriormente durante la sinterización reactiva, resultando en diferencias en los productos finales de reacción obtenidos y en las proporciones relativas de los mismos, con respecto los materiales no molidos. Este efecto fue más importante al incrementar el tiempo de molienda. Las muestras con AE o AO perdieron

menos peso que la muestra sin ACP durante la molienda, lo cual sugiere que ambos aditivos disminuyeron la interacción física y química entre las partículas del polvo, lo que fue más evidente para el AE, el cual es capaz de recubrir las partículas con una capa uniforme. En contraste, las muestras con GI perdieron más peso que la muestra sin ACP durante la molienda, lo que sugiere que este aditivo posee una menor capacidad para evitar la interacción física y química entre las partículas del polvo, o que favorece dicha interacción o que una gran cantidad de él se pierde durante la molienda, lo que es más acentuado al incrementar el tiempo de duración de dicho proceso. Los estudios cualitativos de DRX revelaron que la mezcla eutéctica molida con AO o GI, independientemente del tiempo de molienda, y sinterizadas posteriormente a 1200 °C/2 h, alcanzaron la composición de fases deseada. Lo mismo sucedió para la mezcla hipereutéctica molida por 2 o 4 h sin ACP y sinterizada a 1100 °C/2 h, o molida por 4 h, ya sea sin ACP o con AO, GI o AE, y sinterizada posteriormente a 1200 °C/2 h. Para ambas composiciones estudiadas, la mayor densidad fue obtenida con 4 h de molienda sin ACP y sinterización posterior a 1200 °C/2 h. También para ambas mezclas, la menor absorción de agua y la menor porosidad aparente fueron obtenidas a dichas condiciones de molienda y sinterización. Por último, el mayor porcentaje de contracción correspondió a la mezcla eutéctica molida por 4 h con GI y sinterizada posteriormente a 1200 °C/2 h. Sin embargo, para la mezcla hipereutéctica los mayores valores del porcentaje de contracción fueron obtenidos con 4 h de molienda, sin que hiciera diferencia alguna si se utilizaba o no ACP, y sinterizando posteriormente el material molido a 1200 °C/2 h.

2. ABSTRACT

Materials of the diopside (CMS_2 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)-tricalcium phosphate [C_3P , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] pseudo-binary system are attractive for orthopedic applications due to their bioactive properties. That is, they can be integrated into human bone tissue and help its regeneration in case of damage caused by disease or accident. The physical, chemical, and mechanical properties of the materials of this system depend on their microstructure, which in turn is a function of both the chemical composition and the synthesis conditions used to obtain them. It is known that the application of prolonged high-energy milling (mechanical activation) to a precursor mixture of a ceramic material often favors the occurrence of the required solid-state reactions, as well as the formation of the phases of interest, during a posterior heat treatment given to the milled materials. However, the effect of so-called Process Control Agents (PCAs), which are lubricants or surfactants that help prevent the agglomeration of particles during the mechanical activation process, has not been studied so far for the materials of this system. In this work, we studied the effect of the addition of 5% by weight of glycine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$), stearic acid ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) or oxalic acid ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) as PCAs, during the mechanical activation in a high-energy planetary mill (for 30 min, 2 or 4 h) of the precursor mixtures [CaCO_3 , SiO_2 , $(\text{MgCO}_3)_4\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$] of eutectic (63% CMS_2 -37% C_3P) and hypereutectic (40% CMS_2 -60% C_3P) compositions of the CMS_2 - C_3P pseudo-binary system, on the solid-state reactions that take place, as well as on the phases formed, during the reactive sintering given to the milled and pressed materials at 1000, 1100 and 1200 °C/2 h. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), particle size distribution analysis, thermogravimetry (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and physical assays (bulk density, apparent porosity, water absorption, and shrinkage). Thermogravimetry indicated that the mixtures studied suffered weight losses and physicochemical changes during milling, which modified both the mechanism and the kinetics of the reactions that occurred subsequently during the reactive sintering, resulting in differences in the final reaction products obtained and in their relative proportions, with respect to non-milled materials. This effect was more important as milling time increased. The samples with AE or AO lost less weight than the sample without PCA during milling, suggesting that both additives decreased the physical and chemical interaction between the powder particles, which was more evident for the AE, which can coat the particles with a

uniform layer. In contrast, the samples with GI lost more weight than the sample without PCA during milling, suggesting that GI has a lower ability to avoid physical and chemical interaction between the powder particles, or that it favors such interaction or that a large amount of it is lost during milling, which is more accentuated by increasing the duration of this process. Qualitative XRD studies revealed that the eutectic mixture milled either with AO or GI, regardless of milling time, and subsequently sintered at 1200 °C/2 h, achieved the desired phase composition. The same thing happened for the hypereutectic mixture milled for 2 or 4 h without PCA and sintered at 1100 °C/2 h, or milled for 4 h, either without PCA or either with AO, GI, or AE, and subsequently sintered at 1200 °C/2 h. For both compositions studied, the highest bulk density was obtained with 4 h of milling without PCA and subsequent sintering at 1200 °C/2 h. Also, for both mixtures, the lowest water absorption and the lowest apparent porosity were obtained at the milling and sintering conditions just mentioned. Finally, the highest percentage of shrinkage corresponded to the eutectic mixture milled for 4 h with GI and subsequently sintered at 1200 °C/2 h. However, for the hypereutectic mixture the highest values of the percentage of contraction were obtained with 4 h of milling, without the absence or presence of any PCA making any difference, and subsequently sintering the milled material at 1200 °C/2 h.

3. INTRODUCCIÓN

Actualmente, el desarrollo de biomateriales para ortopedia está creciendo a un ritmo acelerado, siendo de principal interés el desarrollo de materiales “bioactivos”, es decir, materiales que se integren con las moléculas o células biológicas del hueso y ayuden en su regeneración. Dentro de las propiedades más importantes de estos materiales para la regeneración del hueso es que deben ser preferentemente tanto osteoinductivos (ser capaces de promover la diferenciación de las células progenitoras por un linaje osteoblástico), como osteoconductivos (ser capaces de fomentar el crecimiento del hueso circundante), así como poseer propiedades de osteointegración (ser capaces de integrarse al hueso circundante). Los materiales del sistema pseudo-binario diópsido (CMS_2 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) - fosfato tricálcico [C_3P , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] han llamado la atención por presentar esta clase de propiedades. El CMS_2 es bioactivo, con propiedades osteoinductivas y osteoconductivas. También es reabsorbible, ya que se descompone y es asimilado por el cuerpo humano, además de poseer buena resistencia a la flexión y resistencia a la compresión superior a la del hueso cortical humano. El C_3P también es reabsorbido y remplazado por el hueso, además de ser ampliamente aceptado para articulaciones óseas sintéticas, cementos de fosfato de calcio y aplicaciones en implantes.

Por otro lado, es bien sabido que las condiciones de síntesis afectan las propiedades finales de un material. Por ejemplo, la aplicación de un proceso tal como la activación mecánica, que consiste en una molienda prolongada de alta energía dada al material, ocasionará un cambio en su energía interna y superficial, lo que modificará sus propiedades finales. Durante dicho proceso se controlan diferentes condiciones de operación, tales como el tiempo y la velocidad de molienda, el tipo de medio de molienda utilizado, o el uso de surfactantes o lubricantes para evitar la aglomeración de las partículas [agentes de control de proceso (ACP)]. Todo esto puede determinar si la activación mecánica sucede como se espera o no tiene un efecto significativo en el polvo. En este trabajo se ha estudiado el uso de los ACP durante la activación mecánica dada a la mezcla inicial de materias primas para la obtención posterior de materiales del sistema pseudo-binario CMS_2 - C_3P por sinterización reactiva en el estado sólido.

4. ANTECEDENTES

4.1 Activación mecánica

La activación mecánica se puede definir (Xue et al., 2004) como un proceso mecánico que suele implicar uno o más procesos de impacto mecánico, cizallamiento, deformación, mezcla y fractura, por encima o por debajo de la temperatura ambiente, que puede activar fenómenos como transformaciones de fase, transformaciones orden-desorden, cambios de estructura, modificaciones de la superficie y, en particular, la formación de una nueva fase del material como resultado de la nucleación y la cristalización promovida por dicho proceso mecánico. Los molinos de alta energía se utilizan ampliamente para la activación mecánica.

Butyagin (Butyagin, 1984) consideró el comportamiento de los sólidos expuestos al efecto de la energía mecánica desde el punto de vista de tres aspectos principales: desorden estructural, relajación de la estructura y movilidad estructural. En condiciones reales, los tres factores afectan simultáneamente a la reactividad del sólido. Este autor definió la activación mecánica como un aumento de la capacidad de reacción debido al cambio en la estructura estable del sólido.

Así pues, la activación mecánica puede considerarse como un proceso de varios pasos con cambios en los parámetros energéticos y acumulación de energía en los sólidos en cada uno de ellos. Los cuatro procesos, a saber, la acumulación de defectos, la amorfización, la formación de formas polimorfas metaestables y la reacción química, están unidos por el término activación mecánica (Boldyrev & Tkáčová, 2000).

Juhasz (Juhasz & Kollath, 1993; Juhász, 1998) propuso que los procesos bajo la influencia de la activación mecánica pueden subdividirse en primarios y secundarios. Los procesos primarios (por ejemplo, el aumento de la energía interna y superficial, el aumento de la superficie, y la disminución de la energía de coherencia de los sólidos) aumentan en general la reactividad de la sustancia. Los procesos secundarios (por ejemplo, agregación, adsorción, y recristalización) ocurren espontáneamente en los sistemas activados y pueden aparecer incluso durante la molienda o después de que ésta se haya completado.

4.2 Condiciones de molienda

La activación mecánica es un proceso complejo que implica la optimización y control de una serie de variables del proceso para lograr la fase del producto, la microestructura y/o las propiedades deseadas. Para una composición del polvo dada, algunas de las variables importantes que tienen un gran efecto sobre la constitución final del polvo molido son las siguientes:

- **Energía/velocidad de molienda:** La energía cinética de los medios de molienda es transmitida al polvo por medio del impacto con estos, por lo que esta es mayor a mayores velocidades relativas del medio de molienda. Sin embargo, dependiendo de las características del molino, hay una velocidad máxima que se puede emplear. Otra limitación es que el movimiento del medio de molienda puede elevar la temperatura en el contenedor hasta alcanzar un valor alto. Este aumento de temperatura tiene ventajas y desventajas que se deben de tener en cuenta en el proceso (Suryanarayana, 2004).

- **Tiempo de molienda:** Varias investigaciones consideran el tiempo de molienda como el parámetro más importante. Sin embargo, este depende de otros parámetros (tipo de molino utilizado, ajustes del molino, velocidad/intensidad de la molienda, relación bolas-polvo y temperatura de la molienda, etc.) y solo se puede estimar diferentes tiempos de molienda dependiendo del material y de otros factores, además de que el nivel de contaminación, debido al desgaste de los medios de molienda y el recubrimiento del molino, será mayor conforme aumenta el tiempo de molienda.

- **Medios de molienda:** Para la elección del medio de molienda se debe de tomar en cuenta propiedades tales como dureza, fragilidad y gravedad específica, así como tamaño, distribución de tamaño y forma del medio de molienda (El-Eskandarany, 2015). En general, los medios de molienda de alta densidad y de mayores tamaños dan mejores resultados debido a que imparten mayor energía cinética al polvo. Sin embargo, se ha sugerido que tamaños pequeños de los medios de molienda crean un intenso efecto de fricción, que promueve la formación de una fase amorfa, mientras que tamaños grandes producen mayores temperaturas, lo que lleva a la descomposición de las soluciones sólidas metaestables, por lo que la constitución final del polvo depende del tamaño del medio de molienda utilizado. El tamaño del medio de molienda también afecta el tamaño, morfología, temperatura de recristalización y entalpia del polvo producido (Soni, 2001).

- **Relación bolas-carga (RBC):** La RBC, a veces denominada relación de carga (RC), es otro parámetro importante, y representa la relación en peso de las bolas de molienda con respecto a la carga de polvo del molino. Se han utilizado diferentes valores por distintos investigadores, desde valores bajos como 1:1 hasta valores tan altos como 1000:1. Aunque la proporción de 10:1 es la más utilizada durante la molienda de polvo a pequeña escala, en molinos de alta energía tales como el molino SPEX se utiliza generalmente un valor de RBC desde 4:1 a 30:1. En cambio, cuando la molienda se realiza en un molino de gran capacidad y baja energía, tal como un molino atricionador, se utiliza una RBC más alta de hasta 50:1, y ocasionalmente incluso 100:1, para lograr el resultado deseado en un tiempo razonable (Suryanarayana, 2004).

- **Agentes de control de proceso (ACP):** El objetivo de la utilización de los ACP (lubricantes o surfactantes) es ser adsorbidos sobre la superficie de las partículas para disminuir así la energía superficial de estas, lo que dificulta la reacción entre ellas, pero evita la aglomeración y promueve la fractura del polvo. Los ACP pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos. Son en su mayoría, pero no necesariamente, compuestos orgánicos que actúan como agentes tensioactivos que son adsorbidos sobre la superficie de las partículas (Suryanarayana, 2004). Los agentes tensioactivos son de carácter anfifílico, es decir, su estructura consiste en una parte hidrofóbica y una parte hidrofílica. La parte hidrofóbica consiste en una cadena de hidrocarburos, y la parte hidrofílica puede ser iónica (catiónica, aniónica), híbrida (catiónica y aniónica) o no iónica. Los ACP son utilizados entre el 1-5% en peso de la carga total de polvo. En la Tabla 1 se muestran una lista parcial de ACP usados en diferentes investigaciones y la cantidad en que se les emplea. En general, se ha encontrado que por debajo de una cantidad crítica de ACP la aglomeración del polvo tiende a aumentar con el tiempo de molienda, y por encima del valor crítico predomina un efecto de fractura (Lü & Lai, 1998). Lo ideal es que esta cantidad crítica cubra en su totalidad la superficie de todas las partículas del polvo, obteniendo un balance entre aglomeración y fractura.

Tabla 1. ACP y cantidad utilizada [adaptado de (Suryanarayana, 2004)].

| ACP | Cantidad utilizada | ACP | Cantidad utilizada |
|--|--------------------|------------------------|--------------------|
| Acetato de etilo | NR | Etanol | 6% |
| Acido Esteárico | 0.5-6 % | Etilenbisdiestereamida | 2% |
| Alcohol ^{NE} | NR | Gasolina | 3 gotas |
| Benceno | NR | Grafito | 0.50% |
| C _{wax} | 1.50% | Heptano | 0.50% |
| Ciclohexano | NR | Hexano | 5% |
| Cloruro de sodio | 2% | Metanol | 1-6% |
| Didodecil dimetilo acetato de amonio | NR | Octano | 1% |
| Dihexadecil dimetilo acetato de amonio | NR | Polietilenglicol | 0.5-2% |
| Dodecano | NR | Tolueno | 5 ml |

NR=No reportado. NE=No especificado

El tamaño, forma y pureza de las partículas del polvo final pueden ser determinados por la naturaleza (aniónico, catiónico, no iónico o híbrido) y cantidad de ACP utilizado (Baláz, 2008). Se ha reportado que el uso de una gran cantidad de ACP normalmente reduce el tamaño de las partículas en 2-3 órdenes de magnitud. Para la elección y cantidad de ACP se debe tomar en cuenta la naturaleza del polvo (la inherente ductilidad y fragilidad de los polvos) que se va a moler, la estabilidad química y térmica del ACP, la cantidad de medios de molienda y polvo, el tamaño de las partículas iniciales y la duración de la molienda (Lü & Lai, 1998; Nouri & Wen, 2014). La eficiencia de los ACP para una aplicación específica radica en sus propiedades físicas, químicas y térmicas, así como en su comportamiento de adsorción sobre la superficie del polvo (Shaw et al., 2003). Tomando como ejemplo la adición de una misma cantidad en peso de ACP, el de menor peso molecular proporciona una mayor cobertura debido a la mayor cantidad de moléculas por peso, con respecto a uno de mayor peso molecular. La mayoría de los resultados reportados en la literatura sobre la influencia de los ACP se han interpretado en términos de dos mecanismos principales. El primer mecanismo se conoce como el efecto Rebinder, en el que los ACP penetran en el interior de las microgrietas formadas en los sólidos durante la fase de desarrollo de estas, debilitando la unión interatómica, lo que facilita la propagación de la grietas mientras que la adsorción sobre la superficie recién formada impide el cierre de las mismas (Neikov, 2019). El segundo mecanismo establece que la adsorción de los surfactantes afecta las propiedades

de los fragmentos creados por la molienda. Este mecanismo se basa en la observación empírica de que los surfactantes alteran las condiciones de transporte de energía y masa mediante la molienda de alta energía (Baláž, 2008).

La mayor parte de estos compuestos tienen bajo punto de fusión y ebullición, por lo que es normal que se descompongan durante la molienda debido al calor generado (Suryanarayana, 2001). Esta descomposición no puede ser evitada, y dado que la mayoría de los ACP utilizados son compuestos orgánicos generalmente contaminan al polvo con carbono, oxígeno e hidrógeno. En la Tabla 2 se muestra la cantidad de H₂, O₂ y C remanentes después de la descomposición de diferentes tipos de ACP. El grado de contaminación depende de: (1) la duración de la molienda, (2) la cantidad inicial del ACP, (3) las propiedades químicas y físicas del ACP, (4) la intensidad del proceso de molienda, y (5) la atmósfera y la temperatura del contenedor de molienda.

Tabla 2. Contenido de H₂, O₂ y C después de la descomposición de diferentes ACP (por gramo) (Lü & Lai, 1998).

| Nombre genérico | Fórmula química | H ₂ (%) | O ₂ (%) | C (%) |
|----------------------------|---|--------------------|--------------------|-------|
| Ácido esteárico | CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO ₂ H | 13 | 11 | 76 |
| Alcohol etílico | C ₂ H ₅ OH | 13 | 35 | 52 |
| Heptano | CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃ | 16 | 0 | 84 |
| Acetato de etilo | CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅ | 9 | 36 | 55 |
| Esteramida de etilenobidio | C ₂ H ₂ - 2(C ₁₈ H ₃₆ ON) | 13 | 5 | 77 |
| Dodecano | CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃ | 15 | 0 | 85 |
| Hexanos | C ₆ H ₁₄ | 16 | 0 | 84 |
| Alcohol metílico | CH ₃ OH | 13 | 50 | 37 |

4.3 Sinterización reactiva

La sinterización reactiva, o sinterización en fase líquida, es un proceso similar a la sinterización clásica, en el cual se emplean temperaturas de procesamiento menores a las convencionalmente empleadas, las cuales son cercanas al 90% de la temperatura de fusión del material. A diferencia del proceso clásico, en la sinterización reactiva los polvos se mezclan con un componente que tiene menor punto de fusión, el cual da paso a la formación

de una fase líquida transitoria. Al calentar los polvos o compactos, estos cambiarán parcialmente del estado sólido al líquido, mojando así la superficie de la fase sólida remanente (condición necesaria para la sinterización), atrayendo mutuamente las partículas de este material debido a la fuerza de capilaridad, lo que permite obtener en una sola etapa sólidos que en su microestructura contengan fases de alta temperatura en equilibrio (Rahaman, 2017).

En este proceso, la fase líquida hace de puente para la difusión de átomos entre partículas de la fase sólida y permite un aumento considerable de la densidad, debido a que las partículas más pequeñas se disuelven en la fase líquida y re-precipitan en partículas más grandes de fase sólida, cambiando la forma de las partículas sólidas para permitir un mayor empaquetamiento. A mayor cantidad de fase líquida, mayor densificación. La formación de estas fases líquidas transitorias se lleva a cabo debido a que se emplea una temperatura de sinterización que se encuentra por encima de la temperatura del punto invariante del sistema, lo que propicia la aparición de dichas fases y permite que, a diferencia del proceso convencional de sinterización, el proceso se lleve a cabo a temperaturas más bajas y origine una distribución homogénea de fases (German, 1994).

En el proceso de sinterización reactiva, durante las etapas finales de consolidación a temperaturas por encima del eutéctico, se da la disolución de uno de los componentes del sistema en el líquido y la precipitación de otro de los componentes hasta que se consume todo el líquido. Por lo antes mencionado, existen algunas variantes de la sinterización reactiva para sistemas homogéneos y heterogéneos:

- Sistema homogéneo: A medida que el cuerpo cerámico se calienta hasta la temperatura de sinterización, se produce la formación de una fase líquida, la cual disminuye gradualmente hasta encontrarse en solución sólida con la matriz.
- Sistema heterogéneo: A medida que el cuerpo cerámico se calienta hasta la temperatura de sinterización, se genera la formación de una fase líquida, la cual permanece a lo largo del proceso de sinterización y solidifica durante el enfriamiento.

Por lo regular, la sinterización de un sistema cerámico se lleva a cabo de manera simultánea con una transformación de fase o mediante alguna reacción química. El proceso de reacción depende principalmente de la composición del material, del tamaño de partícula y de las

condiciones de procesamiento tales como presión aplicada, temperatura y velocidad de calentamiento.

4.4 Biomateriales y biocerámicos

En 1986, David Williams y la Sociedad Europea de Biomateriales (Williams, 1987) definieron a un biomaterial como un material no vivo utilizado en un aparato médico destinado para interactuar con sistemas biológicos. Los investigadores han acuñado las palabras 'biomaterial' y 'biocompatibilidad' para indicar el rendimiento biológico de los materiales. Así pues, los materiales que son biocompatibles pueden considerarse como biomateriales, y la biocompatibilidad es un término descriptivo que indica la capacidad de un material para funcionar con una respuesta apropiada del huésped, en una aplicación específica. Los investigadores ampliaron esta definición y distinguieron entre la compatibilidad superficial y estructural de un implante (Ramakrishna et al., 2004). Por compatibilidad superficial se entiende la adecuación química, biológica y física (incluida la morfología) de la superficie de un implante a los tejidos del huésped. Por otra parte, la compatibilidad estructural es la adaptación óptima al comportamiento mecánico de los tejidos del huésped. Es decir, la compatibilidad estructural se refiere a las propiedades mecánicas del material del implante tales como el módulo de elasticidad (o E, módulo de Young) y las características de deformación, así como la transmisión óptima de la carga en la interfase implante/tejido. La interacción óptima entre el biomaterial y el tejido del huésped se alcanza cuando tanto la compatibilidad superficial como la compatibilidad estructural se cumplen. Además de estas definiciones generales, es necesario diferenciar entre los diferentes tipos de biocerámicas. Las biocerámicas utilizadas para reemplazar, reparar o reconstruir partes del cuerpo humano o tejidos vivos complejos tienen diferencias en su naturaleza química, propiedades y aplicaciones, como es el caso del uso de la alúmina para prótesis de cadera frente a las biocerámicas de fosfatos de calcio (CaPs, es decir, hidroxiapatita de calcio, HA, fosfato tricálcico, C_3P , y fosfato de calcio bifásico, BCP) utilizadas para promover la regeneración ósea. La alúmina se clasifica como una biocerámica inerte, mientras que las biocerámicas de CaP se consideran biomateriales bioactivos, capaces de absorberse o unirse directamente con el hueso.

4.5 Dióxido [CMS_2 , $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$]

El CMS_2 es una biocerámica a base de silicato. Es utilizada para hueso artificial y para la raíz dental, como resultado de su gran capacidad de formación de apatita y mayor resistencia mecánica, en comparación con la HA (Wu et al., 2010; Wu & Chang, 2007). La resistencia a la flexión y la resistencia a la fractura del CMS_2 son 300 MPa y 3.5 MPa $\text{m}^{1/2}$, respectivamente, los cuales son de 2 a 3 veces superiores a las de la HA (Nonami, 1991; Nonami & Tsutsumi, 1999).

4.6 Fosfato tricálcico [C_3P , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]

La fórmula química del C_3P es cercana a la de la HA y puede ser fácilmente hidrolizado y convertido a HA en condiciones adecuadas. El C_3P es bioactivo y reabsorbible. Hay cuatro formas diferentes de C_3P . Las dos primeras formas corresponden a las fases de baja temperatura y son inestables, las cuales son C_3P amorfa (am- C_3P) y C_3P apatítica (ap- C_3P). Las dos últimas formas son de alta temperatura y son fases cristalinas, conocidas como α - C_3P y β - C_3P . El C_3P es el material para implantes más conocido, entre los compuestos de fosfato de calcio. Se utiliza en cerámicas de sustitución ósea, recubrimientos de prótesis metálicas, cementos y materiales compuestos. A pesar de las excelentes propiedades bioactivas y biocompatibles, los C_3P tienen bajas propiedades mecánicas en comparación con otros biomateriales, lo que limita su uso en la forma monolítica (Kuffner et al., 2017).

El β - C_3P puede obtenerse por métodos de reacción sólido-sólido a alta temperatura (~ 800 °C). En todos los casos, las sustancias químicas deben mezclarse proporcionalmente para obtener una relación Ca/P igual a 1.50. Sin embargo, el β - C_3P también puede ser preparado a temperaturas relativamente bajas (~ 150 °C), mediante precipitación en medios no acuosos, tales como el etilenglicol (V. Dorozhkin, 2016).

El α - C_3P suele prepararse con las mismas técnicas que el β - C_3P . El β - C_3P se transforma a α - C_3P a una temperatura de ~ 1125 °C, para lo cual se le somete a calcinación a temperaturas superiores a ~ 1200 °C. Sin embargo, se dispone de datos que indican que α - C_3P podría prepararse a temperaturas más bajas. Concretamente, a principios del milenio se encontró que la presencia de silicatos estabiliza el α - C_3P a temperaturas de 800-1000 °C. Adicionalmente, en algunos casos, el α - C_3P podría prepararse a temperaturas aún más bajas

(~700 °C) por una descomposición térmica a baja temperatura de fosfatos de calcio amorfo (ACP) (Kanazawa et al., 2007).

Aunque el α -C₃P y el β -C₃P tienen exactamente la misma composición química, se diferencian por su estructura cristalina (el α -C₃P es monoclinico P2₁/a y el β -C₃P es romboédrico R3cH) y por su solubilidad (~0.0025 g/L para el α -C₃P y ~0.0005 g/L para el β -C₃P). El α -C₃P es más reactivo en sistemas acuosos, ya que tiene una mayor energía específica, y puede ser hidrolizado en soluciones acuosas. La desventaja de utilizar el α -C₃P es su rápida tasa de resorción (más rápida que la formación de un hueso nuevo), lo que limita su aplicación en esta área, por lo que el β -C₃P se utiliza más ampliamente para la regeneración ósea que el α -C₃P.

En realidad, el β -C₃P puro no se presenta en calcificaciones biológicas. Solo se encuentra la forma sustituida por Mg [β -fosfato tricálcico de magnesio, β -(Ca,Mg)₃(PO₄)₂], donde los iones Mg⁺ se encuentran en los puestos vacantes de la estructura formando un compuesto que está estrechamente relacionado con el mineral whitlockita (V. Dorozhkin, 2016).

La whitlockita [Ca₁₈Mg₂(HPO₄)₂(PO₄)₁₂] es el segundo biomineral más abundante en el hueso humano, ocupando aproximadamente el 25-35% en peso de la porción inorgánica del mismo, y se cree que tiene una influencia en el desarrollo del tejido duro del hueso (Jang et al., 2015). Tiene una relación Ca/P de 1.43 y tiene una alta estabilidad en condiciones ácidas (pH<4.2). Posee una mayor resistencia mecánica a la compresión en comparación con la HA. La whitlockita pura es difícil de sintetizar debido a que su zona termodinámicamente estable es estrecha, por lo tanto, la investigación sobre este tema es escasa (Jeong et al., 2019). Sin embargo, se ha reportado que la whitlockita se forma cuando los iones de Mg están presentes en soluciones ácidas que contienen fosfato de calcio (Cheng et al., 1998; Jang et al., 2013). Recientemente, se encontró un método de síntesis de whitlockita en un sistema acuoso ternario Ca(OH)₂-Mg(OH)₂-H₃PO₄ (Jang et al., 2013), y se encontró que la whitlockita sintética era claramente diferente del fosfato tricálcico sintéticamente análogo debido a la existencia del grupo HPO₄²⁻.

4.7 Sistema pseudo-binario dióxido [CMS₂, CaMg(SiO₃)₂] - fosfato tricálcico [C₃P, Ca₃(PO₄)₂]

El sistema CMS₂ - C₃P fue estudiado por primera vez por T. Sata (Sata, 1959), quién afirmó que el punto eutéctico estaba ubicado en una composición (en % en peso) de 61% CMS₂ - 39% β-C₃P, a una temperatura de 1311 ± 4 °C. Sin embargo, este investigador reconoció que el sistema era solo aproximadamente binario, dado que detectó la formación de una solución sólida de CMS₂ en β-C₃P, con un límite de solubilidad de ~19% en peso. García-Carrodegua y colaboradores (García-Carrodegua et al., 2010) confirmaron que el sistema es pseudo-binario, estableciendo el punto eutéctico en la composición 63% CMS₂ - 37% β-C₃P, a una temperatura de 1300 ± 5 °C. En la Figura 4.1 se muestra el diagrama pseudo-binario de dicho sistema.

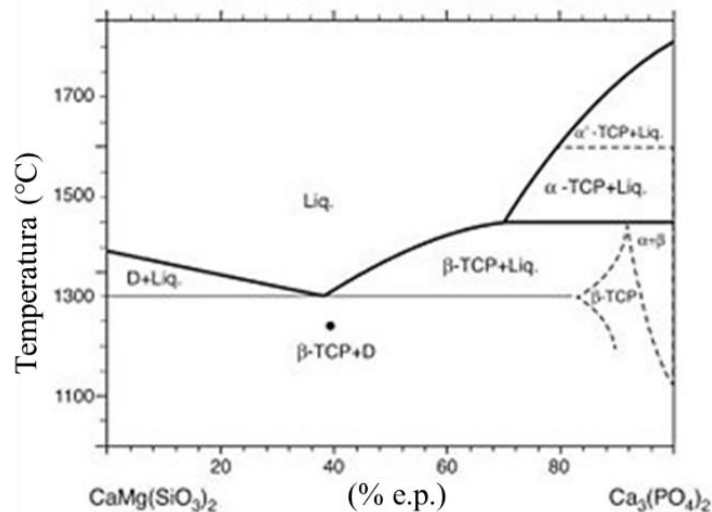


Figura 4.1. Diagrama de equilibrio de fases del sistema pseudo-binario CaMg(SiO₃)₂-Ca₃(PO₄)₂ (García-Páez et al., 2016)

Esos mismos autores (García-Carrodegua et al., 2010) también encontraron que en este punto la fase CMS₂ coexiste en equilibrio termodinámico con una solución sólida de CMS₂ en β-C₃P, la cual fue denominada como β-C₃Pss, con fórmula química β-[(Ca_{1-x}Mg_x)₃(P_{1-δ}Si₈O_{4-δ/2})₂], y con un límite de solubilidad del CMS₂ en la solución sólida β-C₃Pss de ~17% en peso. En esta solución sólida, los átomos de Mg sustituyen parcialmente a los átomos de Ca en la estructura cristalina, y los átomos de Si sustituyen parcialmente a los átomos de P, lo que ocasiona la generación de vacancias de oxígeno por la compensación de carga

requerida por la sustitución $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{P}^{5+}$, lo que hace que la solución sólida sea en realidad un compuesto no estequiométrico deficiente en oxígeno, con la siguiente fórmula química: $\beta\text{-}[\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{P}_{1-\delta}\text{Si}_8\text{O}_4)_2\text{O}_{24-8\delta}]$, donde \square denota las vacancias de oxígeno (García Páez et al., 2011).

Diversas composiciones del sistema pseudo-binario $\text{CMS}_2 - \text{C}_3\text{P}$ presentan buenas propiedades de bioactividad (Kamitakahara et al., 2006; Kapoor et al., 2015; López-Cuevas et al., 2020). Los vidrios y vitrocerámicos con composiciones cercanas a la eutéctica, son las que han generado el mayor interés debido a diversas razones: (1) se ha encontrado que la velocidad de nucleación de los cristales en el vidrio es mayor cuanto más cerca esté de la composición 60% CMS_2 -40% C_3P (Shyu & Wu, 1991), (2) las propiedades mecánicas son muy similares a las del hueso cortical (Ashizuka & Ishida, 1997; García-Páez et al., 2016), y (3) la buena bioactividad *in vitro* de estas composiciones, las cuales han mostrado tener una mayor habilidad para inducir la formación de una capa de apatita similar a la del hueso (García-Páez et al., 2016; Kamitakahara et al., 2006; Kapoor et al., 2015).

5. TRABAJO EXPERIMENTAL

5.1 JUSTIFICACIÓN

Se han estudiado distintas composiciones del sistema pseudo-binario $\text{CMS}_2 - \text{C}_3\text{P}$, y se sabe que las propiedades (físicas, químicas y mecánicas) de las mismas son determinadas por su microestructura final, la cual es función tanto de su composición química como de las condiciones de síntesis utilizadas. Se sabe que la aplicación de una molienda prolongada de alta energía (activación mecánica) a una mezcla precursora de un material cerámico frecuentemente favorece la realización de las reacciones en el estado sólido, así como la formación de las fases de interés, durante un tratamiento térmico posterior dado al mismo. Sin embargo, el efecto del uso de los llamados “agentes de control de proceso (ACP)”, los cuales son lubricantes o surfactantes que limitan la aglomeración de las partículas durante el proceso de activación mecánica, no ha sido estudiado hasta ahora durante la síntesis de materiales del sistema mencionado. Por lo anterior, el estudio del efecto del empleo de los ACP sobre la activación mecánica y, concretamente, sobre el proceso de sinterización reactiva y la composición de fases de los materiales obtenidos después del tratamiento térmico de las mezclas precursoras de materiales del sistema pseudo-binario $\text{CMS}_2 - \text{C}_3\text{P}$ activadas mecánicamente, resulta de interés, ya que se ha comprobado que el uso de los ACP puede afectar el resultado final de dicho proceso.

5.2 OBJETIVOS

5.2.1 Objetivo general

Estudiar el efecto de los agentes de control de proceso (ACP) utilizados durante la activación mecánica de las mezclas precursoras de materiales del sistema pseudo-binario dióxido [CMS_2 , $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$] - fosfato tricálcico [C_3P , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], sobre el proceso de sinterización reactiva dado a las mismas posteriormente a la molienda.

5.2.2 Objetivos específicos

- Obtener mezclas precursoras correspondientes a materiales con composiciones eutéctica (63% CMS_2 -37% C_3P) e hipereutéctica (40% CMS_2 -60% C_3P) del sistema pseudo-binario CMS_2 - C_3P .

- Someter las mezclas precursoras a un proceso de molienda mecánica de alta energía, con y sin el empleo de ACP.
- Obtener materiales sinterizados de las composiciones mencionadas en el sistema pseudo-binario $\text{CMS}_2\text{-C}_3\text{P}$, mediante tratamiento térmico de sinterización reactiva de las mezclas precursoras con y sin activación mecánica, estas últimas con y sin el uso de ACP.
- Evaluar el efecto de la activación mecánica, con y sin el empleo de ACP, sobre la composición de fases de los materiales sinterizados.
- Evaluar el efecto de la activación mecánica, con y sin el empleo de ACP, sobre algunas propiedades físicas de los materiales sinterizados.

6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

6.1 Secuencia de actividades realizadas

El diagrama de flujo de la Figura 6.1 muestra la secuencia de actividades realizadas durante el desarrollo del trabajo.

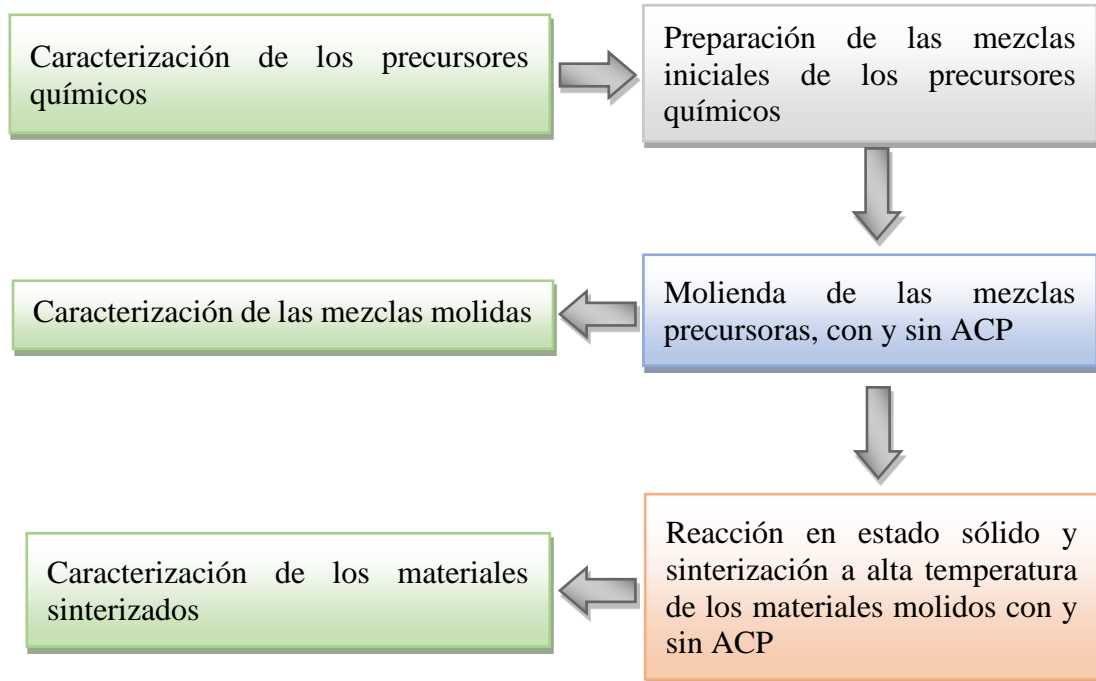


Figura 6.1 Diagrama de flujo de las actividades realizadas.

6.2 Materias primas

Los materiales que se utilizaron para las mezclas precursoras fueron: carbonato de calcio (CaCO_3), sílice (SiO_2), hidróxido de carbonato de magnesio pentahidratado ($(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y fosfato diamónico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). Los agentes de control de proceso (ACP) utilizados son: glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$), ácido esteárico ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) y ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$). En la Tabla 3 se presentan algunas de las características de estos materiales.

Tabla 3. Materias primas empleadas para la síntesis de los materiales estudiados (% en peso).

| Materias primas | Pureza (% en peso) | Procedencia |
|---|--------------------|---------------|
| SiO ₂ | 99 | Spectrum |
| CaCO ₃ | 99 | Sigma-Aldrich |
| (MgCO ₃) ₄ ·Mg(OH) ₂ ·5H ₂ O | 99 | Sigma |
| (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 98 | Sigma-Aldrich |
| C ₂ H ₅ N | 98 | Aldrich |
| C ₁₈ H ₃₆ O ₂ | 99 | Sigma-Aldrich |
| C ₂ H ₂ O ₄ | 100 | Fermont |

6.3 Composiciones estudiadas

Se estudiaron dos composiciones del sistema pseudo-binario CMS₂-C₃P. Dichas composiciones son las siguientes (en % en peso): eutéctica (E, 63% CMS₂-37% C₃P) e hipereutéctica (H, 40% CMS₂-60% C₃P). Las composiciones que se estudiaron se muestran en la Figura 6.2. En algunos casos, a estas dos composiciones se les agregó 5% en peso, con respecto a la mezcla final, de alguno de los tres ACP utilizados.

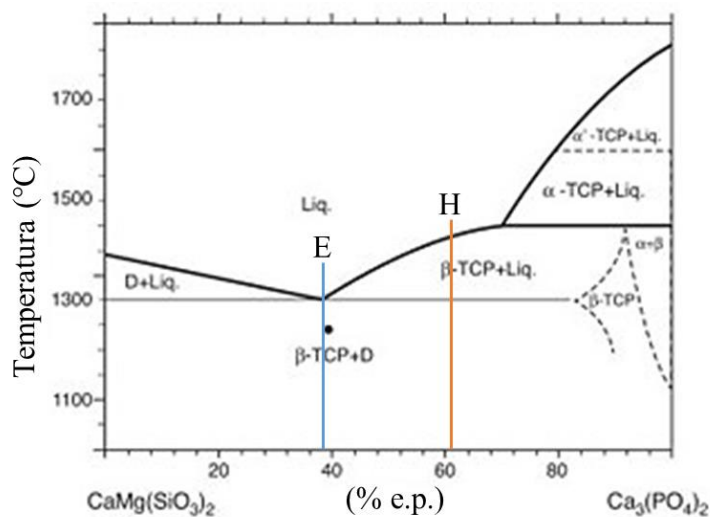
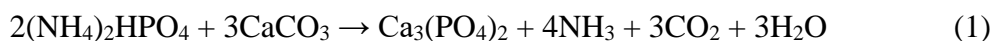


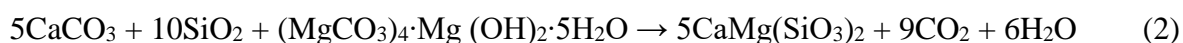
Figura 6.2. Diagrama de equilibrio de fases del sistema pseudo-binario CMS₂-C₃P, mostrando las composiciones estudiadas en el presente trabajo.

6.4 Formulación y cálculo de cargas

La formulación de las mezclas comenzó con el cálculo estequiométrico de las proporciones de los precursores requeridas para obtener las composiciones de interés, utilizando las siguientes reacciones:



para el C₃P, y



para el CMS₂.

Una vez realizados los cálculos (Anexo 1), se obtuvo los porcentajes en peso de los precursores en cada una de las mezclas, como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición química de las mezclas precursoras y de los materiales finales deseados.

| Materiales deseados | Mezclas precursoras (% en peso) | | | | Composición final deseada (% en peso)* | | | |
|---|---------------------------------|------------------|--|---|--|------------------|-------|-------------------------------|
| | CaCO ₃ | SiO ₂ | (NH ₄) ₂ HPO ₄ | (MgCO ₃) ₄ ·Mg(OH) ₂ ·5H ₂ O | CaO | SiO ₂ | MgO | P ₂ O ₅ |
| Eutéctico (E), 63% CMS ₂ -37% C ₃ P | 40.67 | 21.90 | 19.73 | 17.70 | 36.29 | 34.91 | 11.72 | 16.94 |
| Hipereutéctico (H), 40% CMS ₂ -60% C ₃ P | 45.63 | 13.23 | 30.45 | 10.69 | 42.84 | 22.17 | 7.44 | 27.47 |

*Después de la eliminación de H₂O, NH₃ y CO₂ gaseosos durante las reacciones 1 y 2 en el estado sólido de las mezclas precursoras.

Posteriormente, se prepararon las siguientes formulaciones agregando la proporción indicada de ACP a las mezclas preparadas: 1) E con 5% e.p. de glicina (EGI), 2) E con 5% e.p. de ácido esteárico (EAE), 3) E con 5% e.p. de ácido oxálico (EAO), 4) H con 5% e.p. de glicina (HGI), 5) H con 5% e.p. de ácido esteárico (HAE), y 6) H con 5% e.p. de ácido oxálico (HAO). Se estudiaron también las composiciones E y H sin adición de ACP como referencias.

6.5 Activación mecánica

Las mezclas precursoras, con y sin adición de ACP, fueron sometidas a molienda de alta energía, por tiempos de 2 h y 4 h, en un molino planetario. Para esto se utilizó un molino

planetario de alta energía marca Retsch, modelo PM100, empleando un contenedor y bolas de circona, Figura 6.3, el cual se localiza en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila. La relación en peso bolas:carga empleada fue de 10:1, usando una velocidad de giro del molino de 400 rpm. La molienda fue llevada a cabo en seco, despegando manualmente el material de las paredes internas del molino cada 2 h. Con propósitos de comparación, se formularon mezclas precursoras sin activación mecánica, las cuales fueron molidas manualmente en un mortero de diamonita por 15 min, con la finalidad de homogeneizarlas únicamente (para este material, se consideró que el tiempo de activación mecánica era de 0 h).



Figura 6.3. Molino Planetario de alta energía Retsch PM 100.

6.6 Obtención de las pastillas

Después de la molienda de alta energía, las mezclas correspondientes a cada una de las composiciones estudiadas fueron sometidas a un prensado uniaxial, obteniendo pastillas de ~1 cm de diámetro con un espesor de ~0.4 cm, empleando 0.5 g de polvo para cada una de ellas. El prensado uniaxial se realizó aplicando una presión de 300 MPa durante 1 min, empleando una prensa hidráulica marca Strongway con una capacidad de 10 toneladas, mostrada en la Figura 6.4, y utilizando un dado cilíndrico de acero grado herramienta.



Figura 6.4. Prensa Hidráulica Strongway.

Este equipo se localiza también en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila.

6.7 Sinterización de las pastillas

El tratamiento térmico de las pastillas se efectuó colocándolas sobre placas de alúmina sinterizada, empleando un horno eléctrico de alta temperatura marca MTI Corporation, modelo KSL-1700X (Figura 6.5), el cual se localiza en el Laboratorio de ingeniería cerámica del Cinvestav Unidad Saltillo. Se calentó las muestras a una velocidad de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900 °C, manteniéndolas a esta temperatura por 1 h para llevar a cabo la descomposición de los carbonatos. Posteriormente, se calentó el horno a la misma velocidad hasta la temperatura pico deseada (1000, 1100 y 1200 °C), con un tiempo de permanencia de 2 h a dicha temperatura, como se aprecia en la curva de sinterización de la Figura 6.6, con la finalidad de llevar a cabo la sinterización reactiva de las muestras para la obtención de las fases cristalinas deseadas en ellas así como la consolidación de las mismas. Finalmente, el horno fue apagado y las muestras fueron dejadas enfriar de manera natural en el interior de este hasta temperatura ambiente.



Figura 6.5. Horno eléctrico KSL-1700X.

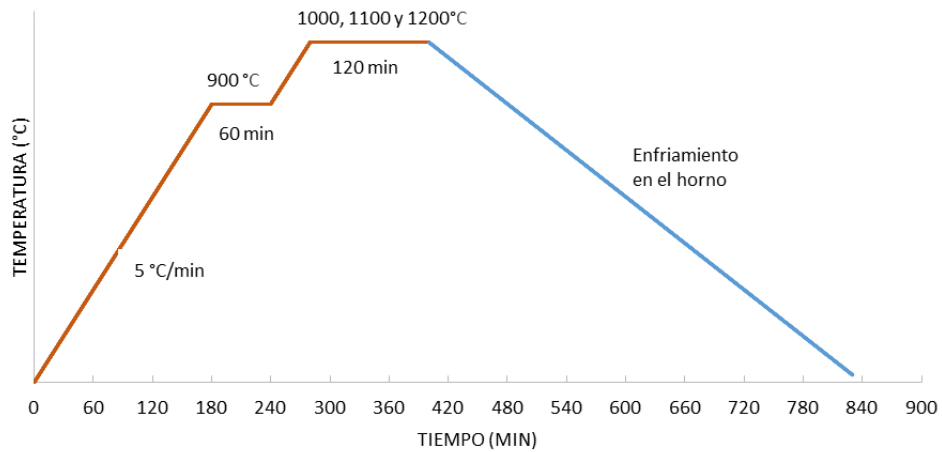


Figura 6.6. Curva de sinterización seguida.

6.8 Caracterización de los materiales

6.8.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica se utilizó para el análisis de las materias primas iniciales, así como para determinar si después de la molienda las mezclas de las composiciones estudiadas sufrieron algún cambio en su composición de fases, y para la identificación de las fases cristalinas formadas como consecuencia de los diferentes tratamientos térmicos dados posteriormente a las muestras molidas por diferentes tiempos. Para esto se empleó un difractómetro de rayos X marca Panalytical Empyrean, con un voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA, el cual se ubica en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila. Los

patrones de DRX fueron obtenidos empleando una radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) en el rango 2θ de $10\text{-}80^\circ$, usando una velocidad de barrido de $0.026^\circ/\text{s}$.

6.8.2 Análisis de tamaño de partícula

Esta técnica se utilizó para analizar la distribución del tamaño de partícula de las materias primas iniciales, así como de las mezclas molidas a diferentes tiempos, empleando dispersión láser en un equipo HORIBA modelo LS1000Q, el cual se localiza en el Laboratorio de Análisis Químicos del Cinvestav Unidad Saltillo.

6.8.3 Análisis térmicos

Las técnicas de análisis termogravimétrico (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (CDB), fueron usadas para la determinación de las pérdidas de peso, así como de las temperaturas y etapas de descomposición de los carbonatos de calcio y de magnesio en las mezclas. Se utilizó un analizador térmico simultáneo TGA/DSC SDT Q-600 (TA Instruments) empleando un crisol de alúmina, hasta llegar a una temperatura de 1200°C , a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ con una atmósfera de nitrógeno de ultra alta pureza. El equipo utilizado para la realización de los análisis térmicos de las muestras molidas por diferentes tiempos, con o sin ACP, se localiza en el Laboratorio de Análisis Térmicos del Cinvestav Unidad Saltillo.

6.8.4 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Los análisis por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) fueron realizados utilizando un equipo marca Avatar, modelo 360, con accesorio para reflectancia total atenuada (ATR) acoplado, y empleando un cristal de diamante. Mediante esta técnica se pueden determinar los grupos funcionales presentes en las muestras. Estos análisis fueron llevados a cabo en el Laboratorio de Biocerámicos del Cinvestav Unidad Saltillo.

6.8.5 Determinación de densidad en masa, porosidad aparente y absorción de agua

La determinación de las propiedades físicas tales como densidad aparente, densidad, porosidad aparente y absorción de agua, fue realizada de acuerdo con la norma ASTM C 20-00 (ASTM C20-00, 2000), realizando al menos 3 mediciones por cada muestra a temperatura

ambiente (los valores reportados en este trabajo corresponden al promedio de esas tres mediciones), utilizando para ello el siguiente procedimiento:

Peso en seco (W_{seco}):

Las muestras se secan a $\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h y se procede a pesarlas para determinar el peso seco (W_{seco}) en gramos. Este procedimiento puede ser omitido si se sabe con certeza que las piezas están secas y no absorben humedad. En general, el peso en seco es determinado antes del proceso de saturación con agua; sin embargo, si durante dicho proceso se desprende material de la pieza, ésta se vuelve a secar y a pesar después de haber determinado el peso suspendido (W_{sus}) y el peso saturado (W_{sat}). Este nuevo peso en seco se utiliza para los cálculos.

Saturación con agua:

Las piezas se sumergen en agua y se hierven por 2 h. Durante este periodo, las piezas deben permanecer cubiertas completamente por el agua, sin tocar el fondo caliente del contenedor. Después se deja enfriar las pastillas hasta temperatura ambiente, dejándolas sumergidas en el agua por un mínimo de 12 h antes de pesarlas. Para sacar el peso suspendido (W_{sus}), así como el peso saturado (W_{sat}), se utilizó un equipo empleado para determinar la densidad, porosidad y absorción de agua basado en el principio de Arquímedes (Figura 6.7).



Figura 6.7. Balanza analítica y equipo empleado para la medición de la densidad de las muestras sinterizadas.

Peso suspendido (W_{sus}):

Se determinó pesando las muestras mientras estaban sumergidas en agua, después de 12 h de inmersión.

Peso saturado (W_{sat}):

Después de determinar el peso suspendido, se secan las muestras superficialmente con una tela de algodón o tela absorbente ligeramente húmeda, con el propósito de eliminar el exceso de agua de la superficie, posteriormente se pesan para determinar el peso saturado. La operación de secado se realiza rodando la pieza en la tela y aplicando una ligera presión, de tal forma que se elimine el agua superficial; un secado excesivo provocará que también se elimine el agua de los poros.

Las ecuaciones utilizadas para la determinación de la densidad, porosidad aparente y absorción de agua son las siguientes:

Densidad (ρ_m): Es el coeficiente del peso de la muestra en seco dividido por el volumen exterior, incluyendo los poros (poros abiertos y cerrados).

$$\rho_m \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{m_{seco}}{V} = \left[\frac{m_{seco}}{m_{sat} - m_{sus}} \right] \rho_{H_2O} \quad 6.1$$

Porosidad aparente (%P): Representa el porcentaje de porosidad abierta con respecto al volumen exterior de la muestra; fue calculado mediante la siguiente ecuación:

$$P (\%) = \left[\frac{m_{sat} - m_{seco}}{V} \right] * 100 = \left[\frac{m_{sat} - m_{seco}}{m_{sat} - m_{sus}} \right] * 100 \quad 6.2$$

Absorción de agua (%A): Relación entre el peso del agua absorbida y el peso de la muestra seca:

$$A (\%) = \left[\frac{m_{sat} - m_{seco}}{m_{seco}} \right] * 100 \quad 6.3$$

Todas estas pruebas fueron realizadas en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila.

6.8.6 Contracción

Las pastillas se midieron utilizando un Vernier digital para calcular el volumen antes y después del tratamiento de sinterización de las pastillas. El porcentaje de contracción en las muestras sinterizadas de cada una de las composiciones estudiadas se calculó empleando la siguiente ecuación:

$$\%C = \left(1 - \frac{V_F}{V_I}\right) * 100 \quad 6.5$$

dónde:

$\%C$ = Porcentaje de contracción

V_F = Volumen final de las muestras después de ser tratadas térmicamente

V_I = Volumen inicial de las muestras antes de ser tratadas térmicamente

Estas mediciones fueron realizadas en el Laboratorio de Materiales Compuestos y Avanzados del Cinvestav Unidad Saltillo.

7. RESULTADOS

7.1 Caracterización de las materias primas

7.1.1 Análisis por Difracción Láser

En la Figura 7.1 se muestra la distribución del tamaño de partícula de las materias primas iniciales.

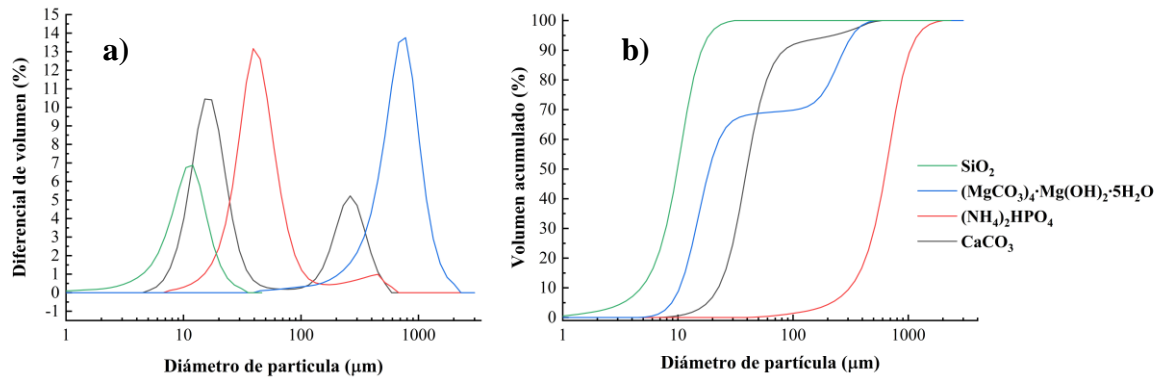


Figura 7.1 a) Distribución de tamaño de partícula, y b) volumen acumulado de los precursores sin activación mecánica.

En la Fig. 7.1a se puede apreciar que la distribución del tamaño de partícula de los compuestos $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y CaCO_3 es bimodal, con la presencia de dos picos bien definidos en ambos casos. En el caso del primer compuesto, el pico principal, más alto, corresponde a un tamaño promedio de partícula de $16 \mu\text{m}$, y el segundo, menos alto, a un tamaño promedio de partícula de $268 \mu\text{m}$. En el caso del segundo compuesto, el pico más alto corresponde a un tamaño promedio de partícula de $40 \mu\text{m}$, y el otro pico, el cual es apenas perceptible, corresponde a un tamaño promedio de partícula de $463 \mu\text{m}$. En el caso de los compuestos $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y SiO_2 la distribución es monomodal, con la presencia de un único pico correspondiente a un tamaño promedio de partícula de $751 \mu\text{m}$ para el primer caso y a $11 \mu\text{m}$ para el segundo .

7.1.2 Difracción de Rayos X

En las Figuras 7.2 a 7.5 se muestran los patrones de DRX obtenidos para las materias primas utilizadas. No se detectó algún contenido de impurezas por DRX, por lo que se puede suponer que de haberlas se encuentran por debajo del límite de detección (1%) de la técnica, confirmando lo reportado en la Tabla 3. En las Figuras 7.6 a 7.8 se presentan los patrones de DRX de los ACP utilizados, los cuales tampoco muestran un nivel apreciable de impurezas.

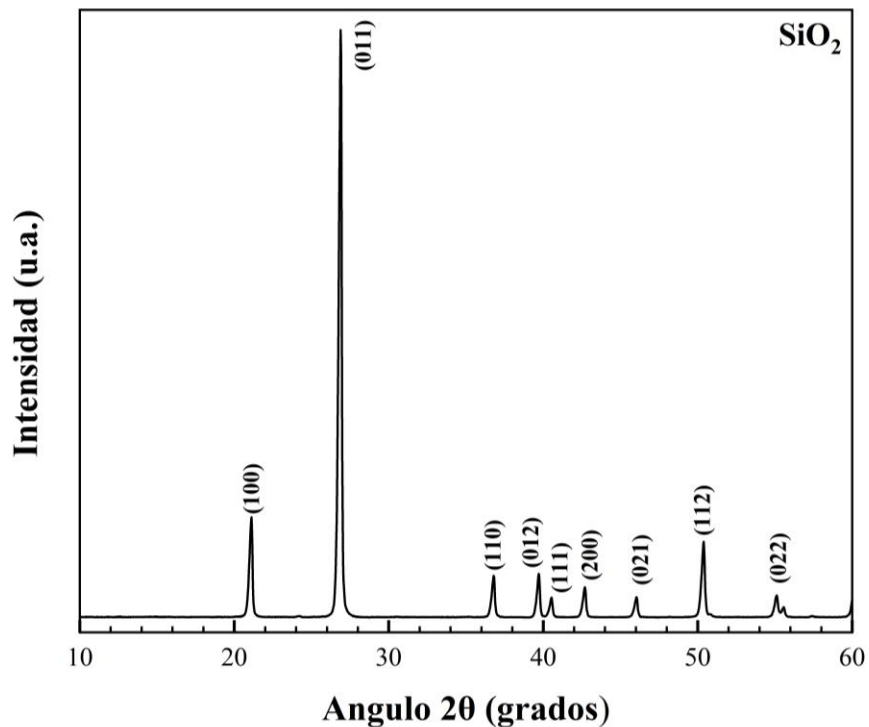


Figura 7.2. Difractograma de rayos X del óxido de silicio (carta ICPDS No. 01-070-2517).

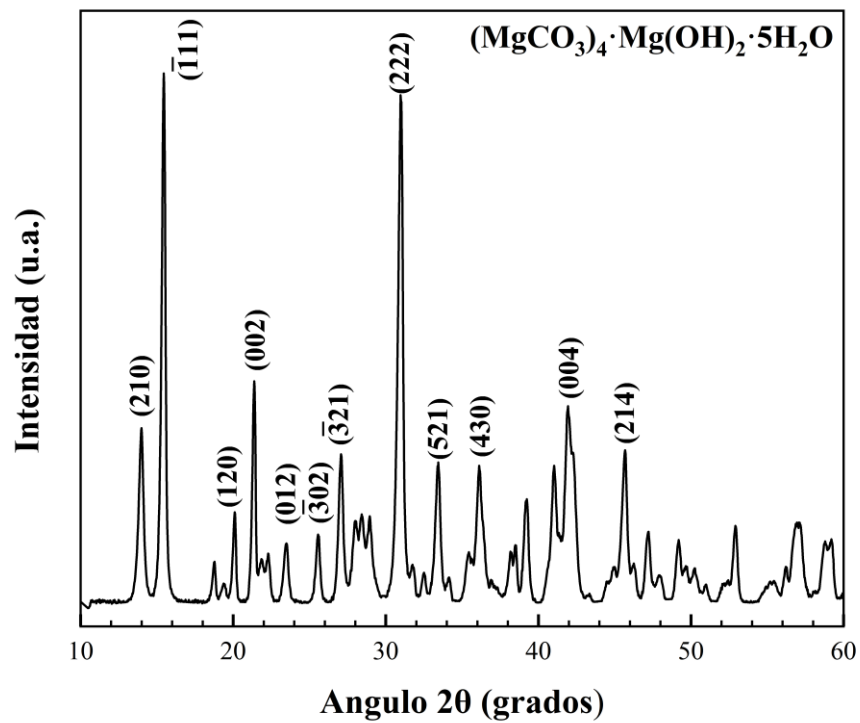


Figura 7.3. Difractograma de rayos X del carbonato básico de magnesio (carta ICPDS No. 00-008-0179).

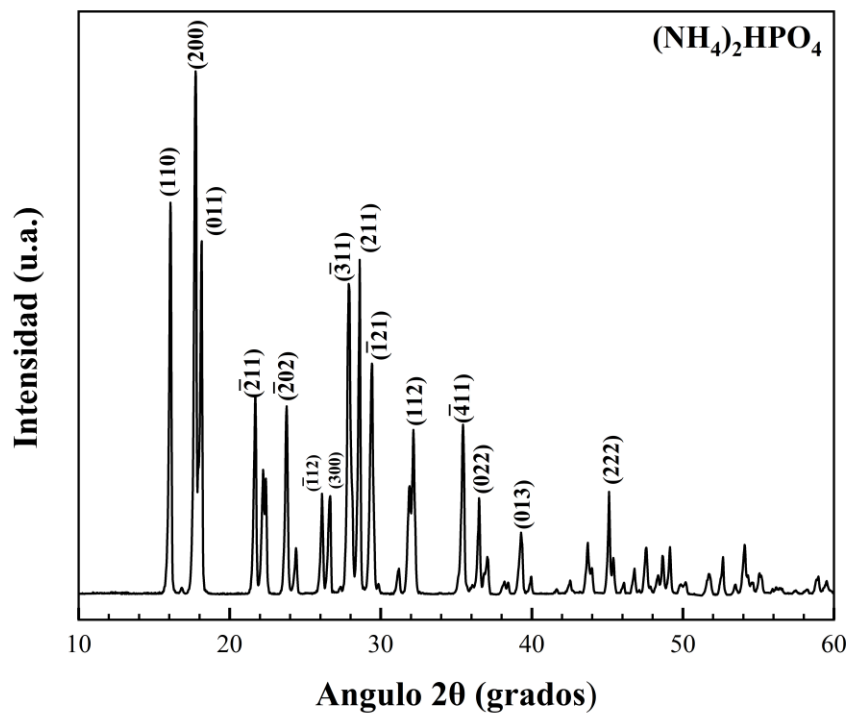


Figura 7.4. Difractograma de rayos X del fosfato ácido de amonio (carta ICPDS No. 01-070-1461).

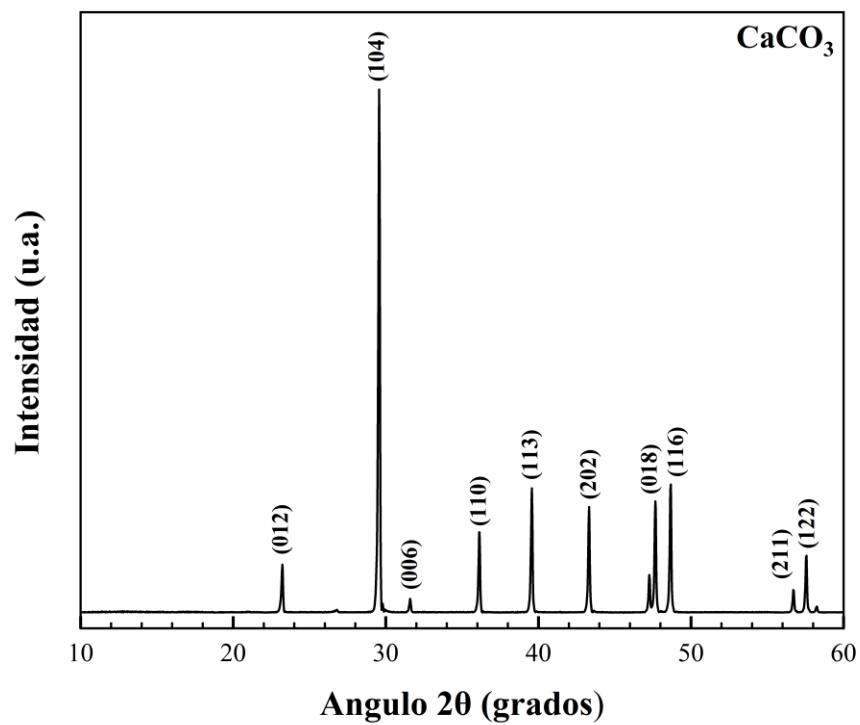


Figura 7.5. Difractograma de rayos X del carbonato de calcio (carta ICPDS No. 01-076-2713).

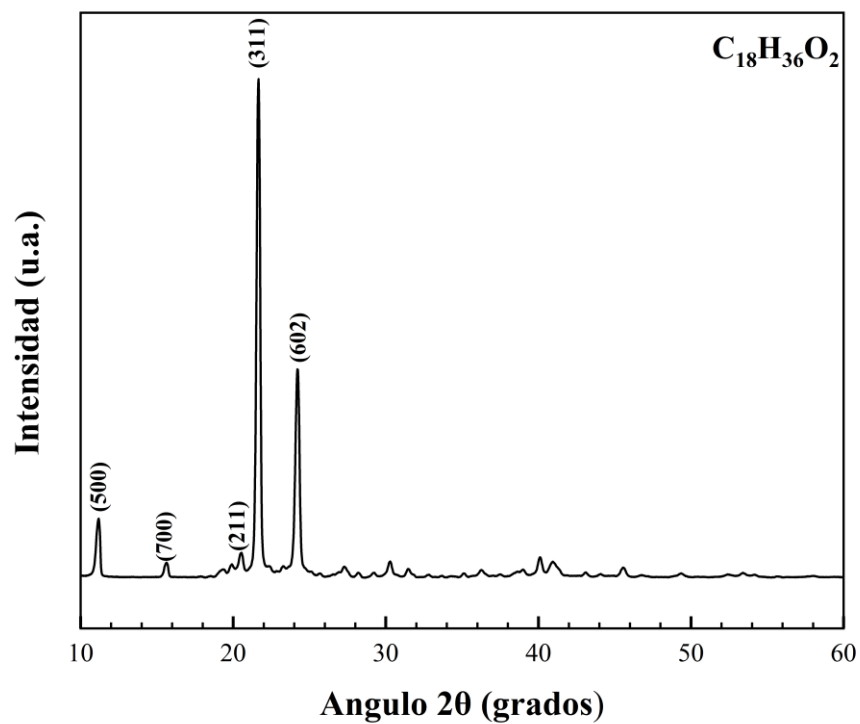


Figura 7.6. Difractograma de rayos X del ácido esteárico (carta ICPDS No. 00-038-1923).

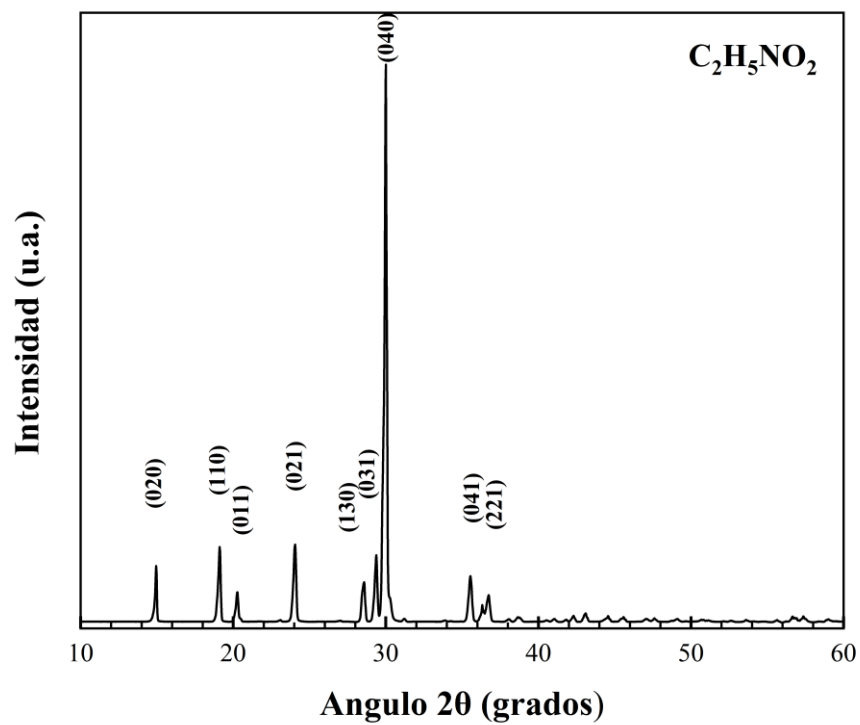


Figura 7.7. Difractograma de rayos X de la glicina (carta ICPDS No. 00-032-1702).

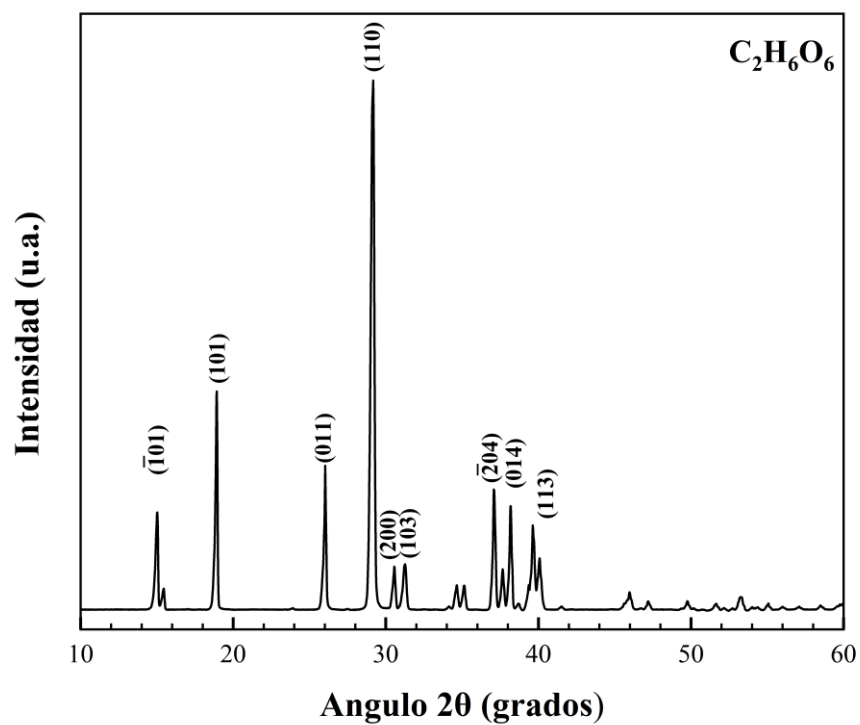


Figura 7.8. Difractograma de Rayos X del ácido oxálico (carta ICPDS No. 01-078-6680).

7.2 Caracterización de los materiales activados mecánicamente

7.2.1 Distribución de tamaño de partícula

Composición Eutéctica

a) Mezcla sin ACP

En la Figura 7.9, correspondiente a la composición eutéctica molida por varios tiempos sin ACP, se puede apreciar que sin molienda se tiene una distribución de tamaño de partícula bimodal, con un pico mayor correspondiente a un tamaño promedio de partícula de 13 μm , y un pico menor correspondiente a un tamaño promedio de partícula de 342 μm . Después de 2 o 4 h de molienda, la distribución de tamaño de partícula se vuelve trimodal, teniéndose a ambos tiempos la presencia de un pico mayor y de dos picos menores, estos dos últimos de altura similar.

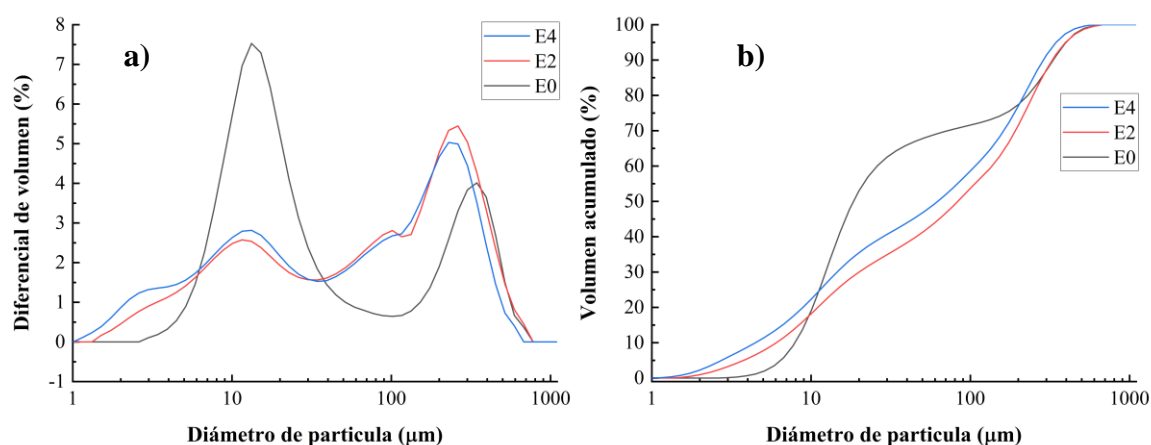


Figura 7.9. a) Distribución del tamaño de partícula, y b) volumen acumulado de la mezcla eutéctica sin activación mecánica y activada mecánicamente por 2 y 4 h, sin ACP.

El pico principal corresponde a un tamaño promedio de partícula de 247 μm , y los otros dos a tamaños promedio de 100 y 13 μm , independientemente del tiempo de molienda. Los principales efectos de la molienda son dos. En primer lugar, el pico principal que existe a 13 μm sin molienda disminuye hasta casi desaparecer, de manera que en el material molido el tamaño de las partículas pequeñas se incrementa muy gradualmente hasta alcanzar las 100 μm , sin la presencia de picos muy pronunciados en ese rango de tamaños de partícula. En segundo lugar, se pasa de tener un pico centrado en 342 μm en el material sin moler, a tener dos picos centrados a menores tamaños de partícula (100 y 247 μm) después de la molienda.

El pico centrado en 247 μm en el material molido es más alto que el pico centrado en 342 μm en el material sin molienda. Esto se debe al hecho de que las partículas grandes son substituidas por un número grande de aglomerados de mayor tamaño, constituidos por partículas primarias más pequeñas generadas durante la molienda.

b) Mezcla con ACP

Ácido oxálico (AO)

En la Figura 7.10, correspondiente a la composición eutéctica molida por varios tiempos con AO, se puede apreciar que sin molienda se tiene una distribución de tamaño de partícula bimodal, con un pico mayor centrado en 15 μm , y un pico menor centrado en 264 μm . Después de 2 o 4 h de molienda, la distribución de tamaño de partícula se vuelve trimodal, teniéndose a ambos tiempos la presencia de un pico mayor y de dos picos menores, estos dos últimos de altura similar.

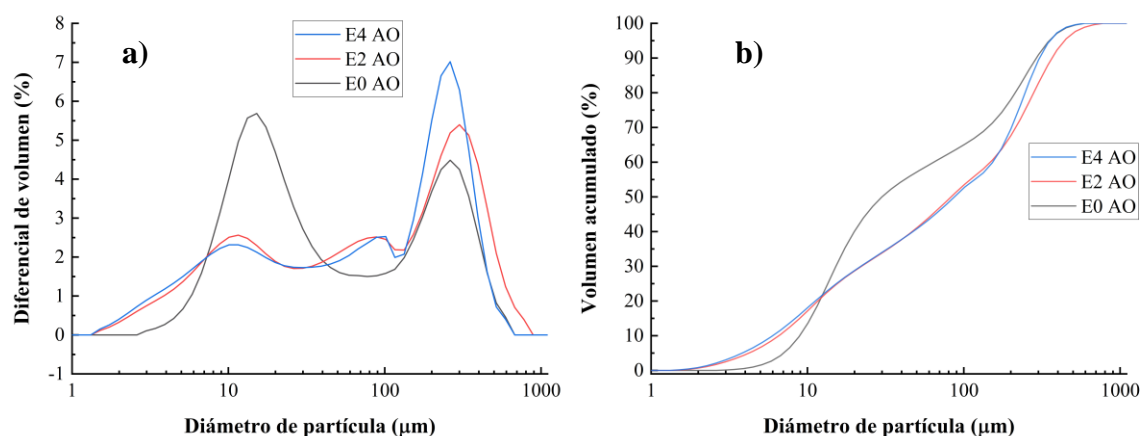


Figura 7.10. a) Distribución de tamaño de partícula de la mezcla eutéctica sin activación mecánica y activada mecánicamente con ácido oxálico por 2 y 4 h, y b) volumen acumulado.

Con 2 h de molienda el pico principal está centrado en 300 μm , y los dos picos menores en 95 y 11 μm . Con 4 h de molienda el pico principal está centrado en 264 μm , y los dos picos menores en 95 y 11 μm . Similarmente a lo que sucede en el material sin ACP, el pico principal que existe a 15 μm sin molienda disminuye después de ésta, hasta casi desaparecer. De esta manera, en el material molido el tamaño de las partículas pequeñas se incrementa muy gradualmente hasta alcanzar las 95 μm , sin la presencia de picos muy pronunciados en

ese rango de tamaños de partícula, para después aumentar rápidamente hasta alcanzar el tamaño máximo de partícula. Por otra parte, el pico principal presente a ambos tiempos de molienda es más alto que el pico centrado en 264 μm en el material sin moler. Esto puede deberse a un efecto de aglomeración de las partículas en el material molido.

Glicina (GI)

En la Figura 7.11, correspondiente a la composición eutéctica molida por varios tiempos con GI, se puede apreciar que con 0 y 2 h de molienda se tiene una distribución de tamaño de partícula bimodal, en el primer caso con un pico mayor centrado en 14 μm y un pico menor centrado en 260 μm , y en el segundo caso con un pico mayor centrado en 284 μm y un pico menor centrado en 12 μm . Después de 4 h de molienda, la distribución de tamaño de partícula se vuelve trimodal, teniéndose la presencia de un pico mayor centrado en 260 μm , y de dos picos menores, de altura similar entre sí, centrados en 93 y 12 μm . Por lo tanto, el pico principal que existe a 14 μm sin molienda disminuye drásticamente, hasta casi desaparecer, después de 2 o 4 h de molienda. De esta manera, en el material molido el tamaño de las partículas pequeñas se incrementa muy gradualmente hasta alcanzar las 95 μm , sin la presencia de picos muy pronunciados en ese rango de tamaños de partícula, para después aumentar rápidamente hasta alcanzar el tamaño máximo de partícula.

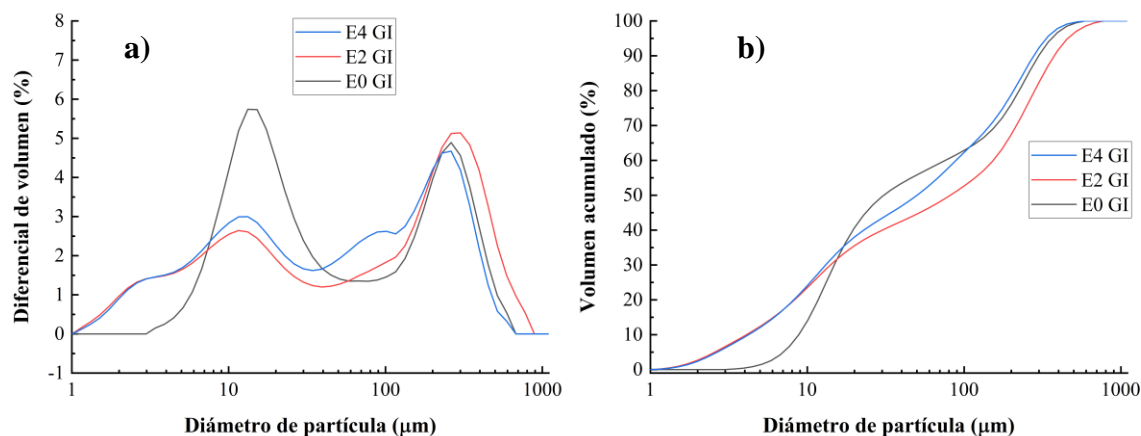


Figura 7.11. a) Distribución de tamaño de partícula de la mezcla eutéctica sin activación mecánica y activada mecánicamente por 2 y 4 h con glicina, y b) volumen acumulado.

Ácido Esteárico (AE)

Solamente se obtuvieron resultados de la distribución de tamaño de partícula para dos mezclas molidas por 4 h con ácido esteárico, debido a que la cantidad de este ACP que se utilizó (5%) evitó la colisión de las partículas, con lo que se evitó también la molienda de los polvos. Adicionalmente, al sinterizar las pastillas hubo una o dos que se fracturaron porque no hubo suficiente tiempo para que el ácido esteárico, que todavía permanecía en el interior de estas, se alcanzara a liberar, por lo que se consideró llevar a cabo el estudio completo usando solamente el ácido oxálico y la glicina.

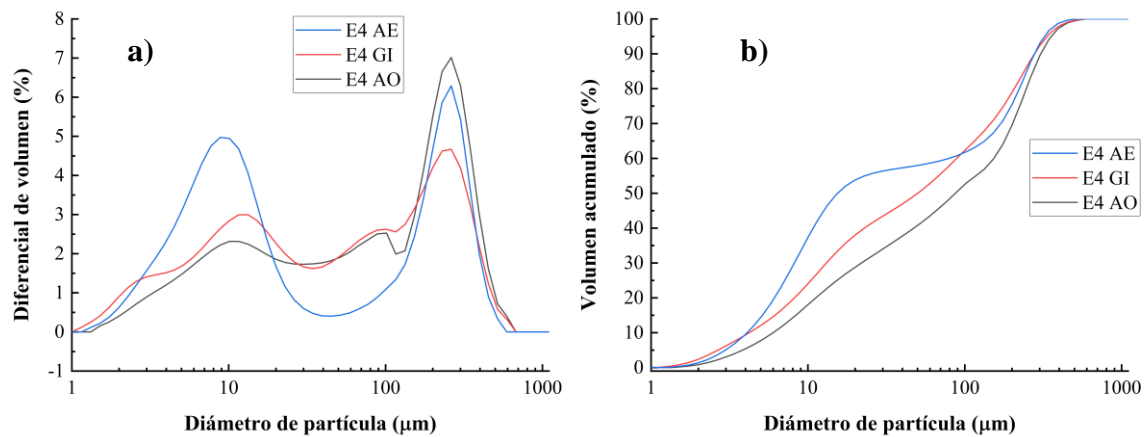


Figura 7.12. a) Distribución de tamaño de partícula de la mezcla eutéctica activada mecánicamente por 4 h con los distintos ACP utilizados: ácido oxálico (AO), glicina (GI) y ácido esteárico (AE), y b) volumen acumulado.

En la Figura 7.12, correspondiente a la composición eutéctica molida por 4 h con varios ACP, se puede apreciar que con AE se obtiene una distribución de tamaño de partícula bimodal, con un pico mayor centrado en 262 μm y un pico un poco menor centrado en 9 μm . Esta distribución de tamaño de partícula es muy diferente a la obtenida después del mismo tiempo de molienda con AO y GI, en los cuales el pico que existe a 11-13 μm es mucho más pequeño que el pico presente a 9 μm en el material con AE. Cuando se usa AO y GI, en el material molido el tamaño de las partículas pequeñas se incrementa muy gradualmente hasta alcanzar las $\sim 100 \mu\text{m}$, sin la presencia de picos muy pronunciados en ese rango de tamaños de partícula, para después aumentar rápidamente hasta alcanzar el tamaño máximo de partícula. Nada de esto sucede en el material con AE molido por 4 h, en el cual todavía existe un pico

importante centrado en 9 μm después de la molienda. Por lo tanto, este es el menos efectivo entre todos los ACP usados, desde el punto de vista de su efecto sobre la reducción del tamaño de partícula durante la molienda.

Composición Hipereutética

a) Mezcla sin ACP

En la Figura 7.13, correspondiente a la composición hipereutética molida por varios tiempos sin ACP, se puede apreciar que sin molienda se tiene una distribución de tamaño de partícula bimodal, con un pico mayor centrado en 15 μm , y un pico menor centrado en 241 μm . Después de 2 o 4 h de molienda, la distribución de tamaño de partícula se vuelve trimodal, teniéndose a ambos tiempos la presencia de un pico mayor y de dos picos menores, estos dos últimos de altura similar.

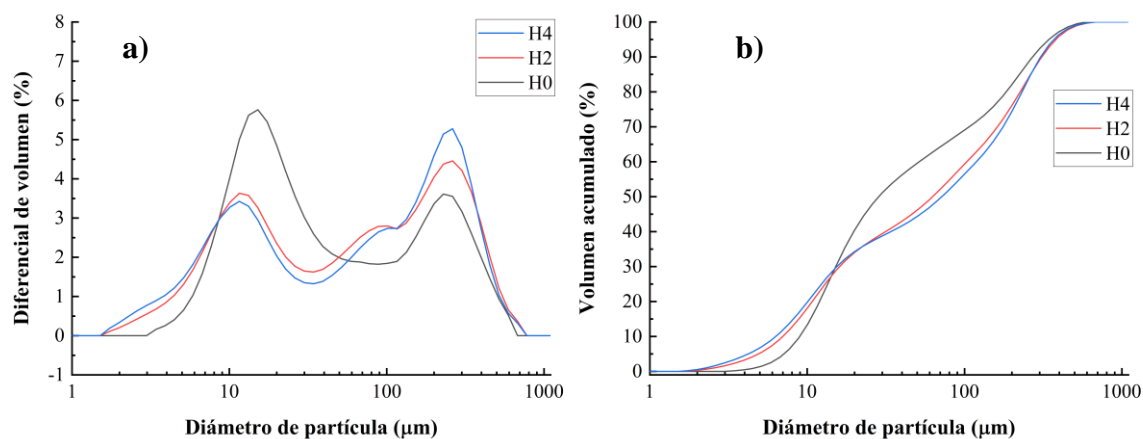


Figura 7.13. a) Distribución de tamaño de partícula de la mezcla hipereutética sin activación mecánica y activada mecánicamente por 2 y 4 h sin ACP, y b) volumen acumulado.

Con 2 h de molienda el pico principal está centrado en 260 μm , y los dos picos menores en 92 y 12 μm . Con 4 h de molienda el pico principal está centrado en 260 μm , y los dos picos menores en 100 y 12 μm . Se observa que el pico principal que existe a 15 μm sin molienda disminuye después de ésta, hasta casi desaparecer. De esta manera, en el material molido el tamaño de las partículas pequeñas se incrementa muy gradualmente hasta alcanzar las ~ 100 μm , sin la presencia de picos muy pronunciados en ese rango de tamaños de partícula, para después aumentar rápidamente hasta alcanzar el tamaño máximo de partícula. Por otra parte,

el pico principal presente a ambos tiempos de molienda a 260 μm es más alto que el pico centrado en 241 μm en el material sin moler. Esto puede deberse a un efecto de aglomeración de las partículas en el material molido.

b) Mezcla con ACP

Ácido Oxálico (AO)

En la Figura 7.14, correspondiente a la composición hipereutética molida por varios tiempos con AO, se puede apreciar que sin molienda se tiene una distribución de tamaño de partícula bimodal, con un pico mayor centrado en 17 μm , y un pico menor centrado en 251 μm . Después de 2 o 4 h de molienda, la distribución de tamaño de partícula se vuelve trimodal, teniéndose a ambos tiempos la presencia de un pico mayor y de dos picos menores, estos dos últimos de altura similar.

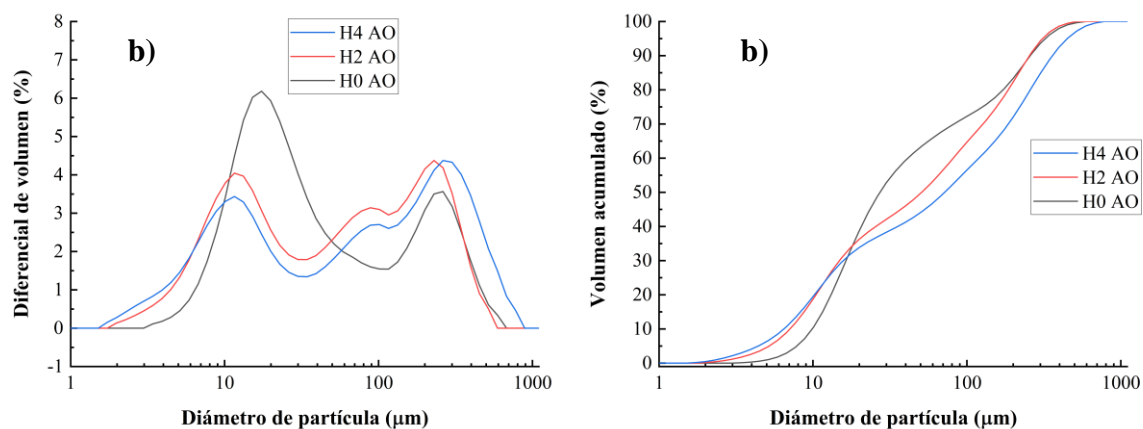


Figura 7.14. a) Distribución de tamaño de partícula de la mezcla hipereutética sin activación mecánica y activada mecánicamente por 2 y 4 h con ácido oxálico, y b) volumen acumulado.

Con 2 h de molienda el pico principal está centrado en 229 μm , y los dos picos menores en 91 y 12 μm . Con 4 h de molienda el pico principal está centrado en 275 μm , y los dos picos menores en 97 y 12 μm . Similarmente a lo que sucede en el material sin ACP, el pico principal que existe a 17 μm sin molienda disminuye bastante después de ésta. Por otra parte, el pico principal presente a ambos tiempos de molienda es más alto que el pico centrado en 251 μm en el material sin moler. Esto puede deberse a un efecto de aglomeración de las partículas en el material molido.

Glicina (GI)

En la Figura 7.15, correspondiente a la composición hipereutética molida por varios tiempos con GI, se puede apreciar que en el material sin molienda se tiene una distribución de tamaño de partícula bimodal, con un pico mayor centrado en 13 μm y un pico menor centrado en 280 μm . Después de 2 o 4 h de molienda, la distribución de tamaño de partícula se vuelve trimodal. A 2 h de molienda se tiene la presencia de un pico mayor centrado en 216 μm , y de dos picos menores centrados en 86 y 13 μm . Similarmente, a 4 h de molienda se tiene la presencia de un pico mayor centrado en 216 μm , y de dos picos menores centrados en 100 y 12 μm . Por lo tanto, el pico principal que existe a 13 μm sin molienda disminuye drásticamente después de 2 o 4 h de molienda. Por otra parte, el pico principal presente a 216 μm a ambos tiempos de molienda tienen una altura similar a la del pico centrado en 280 μm en el material sin moler. De hecho, los tres picos presentes en los materiales molidos tienen una altura similar, lo cual es más evidente después de 4 h de molienda.

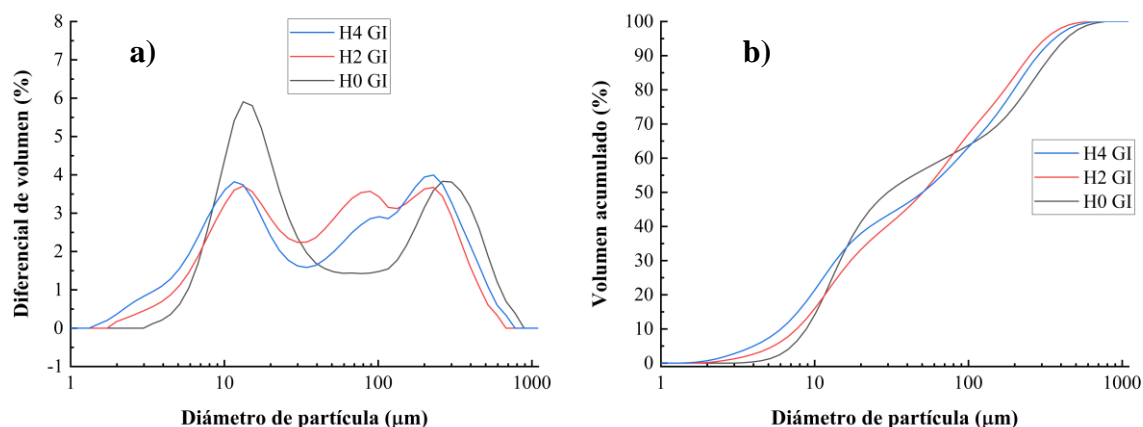


Figura 7.15. a) Distribución de tamaño de partícula de la mezcla hipereutética sin activación mecánica y activada mecánicamente por 2 y 4 h con glicina, y b) volumen acumulado.

Ácido Esteárico (AE)

En la Figura 7.16, correspondiente a la composición hipereutética molida por 4 h con varios ACP, se puede apreciar que con AE se obtiene una distribución de tamaño de partícula bimodal, con un pico mayor centrado en 241 μm y un pico un poco menor centrado en 12 μm . Esta distribución de tamaño de partícula es muy diferente a la obtenida después del mismo tiempo de molienda con AO y GI, en los cuales el pico que existe a 12 μm es más pequeño que el pico presente al mismo tamaño promedio de partícula en el material con AE. Cuando se usa AO y GI, en el material molido el tamaño de las partículas pequeñas se incrementa muy gradualmente hasta alcanzar las $\sim 100 \mu\text{m}$, sin la presencia de picos muy pronunciados en ese rango de tamaños de partícula, para después aumentar rápidamente hasta alcanzar el tamaño máximo de partícula. Nada de esto sucede en el material con AE molido por 4 h, en el cual todavía existe un pico importante centrado en 12 μm después de la molienda. Por lo tanto, este es el menos efectivo entre todos los ACP usados, desde el punto de vista de su efecto sobre la reducción del tamaño de partícula durante la molienda.

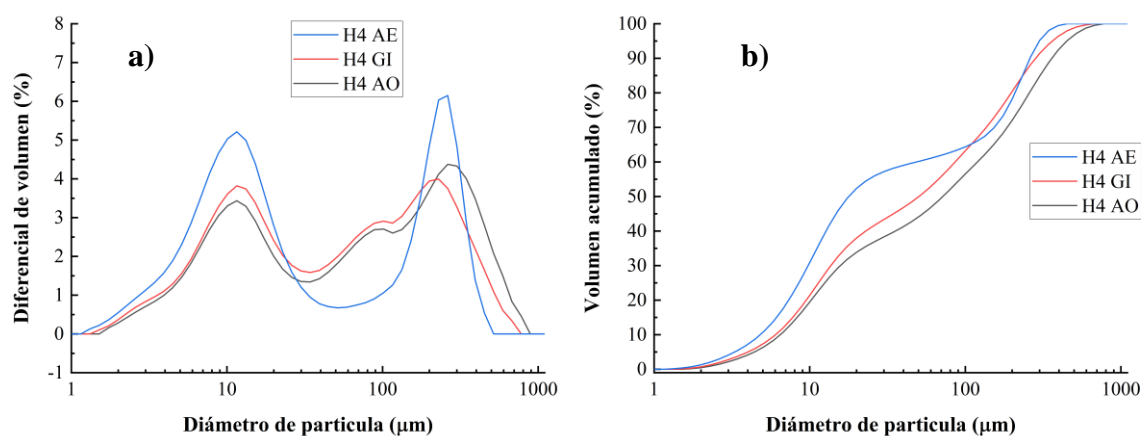


Figura 7.16. a) Distribución de tamaño de partícula de la mezcla hipereutética activada mecánicamente por 4 h con los distintos ACP utilizados: ácido oxálico (AO), glicina (GI), y ácido esteárico (AE), y b) volumen acumulado.

7.2.2 Análisis termogravimétricos

Composición Eutéctica

a) Mezcla sin ACP

En la Figura 7.17 se presentan las curvas de ATG obtenidas para la mezcla eutéctica sin molienda (E0) y molida por 2 y 4 h (E2 y E4, respectivamente), en todos los casos sin ACP adicionado.

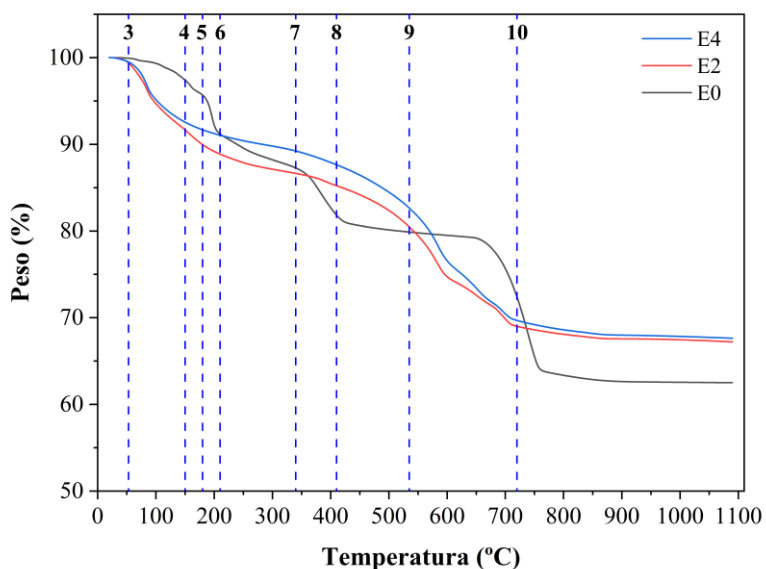
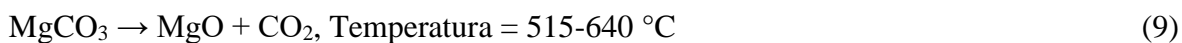
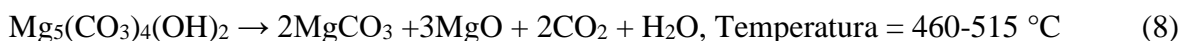
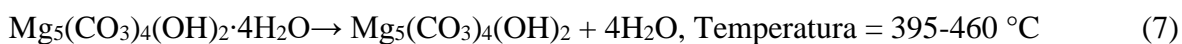
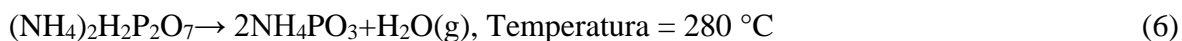
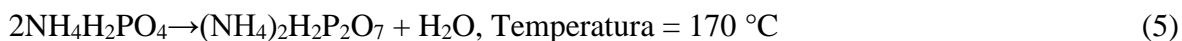
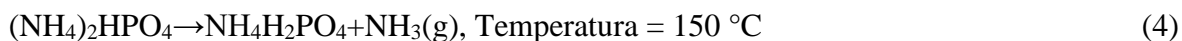
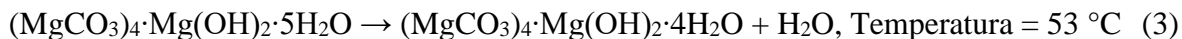
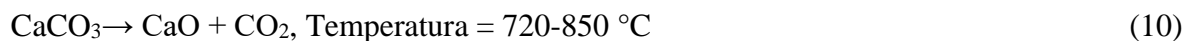


Figura 7.17. Curvas de termogravimetría obtenidas para la mezcla de composición eutéctica activada mecánicamente sin ACP por diferentes tiempos.

En la curva E0 se ha identificado la ocurrencia de las siguientes reacciones (Liodakis et al., 2007; Frost et al., 2008; Hull y Hollingbery, 2010)*:





*Las temperaturas son las reportadas en la literatura, pueden variar en las curvas de ATG obtenidas experimentalmente en este trabajo.

En la Tabla 5 se presentan las pérdidas en peso estimadas para la mezcla eutéctica, con y sin ACP, tanto durante la molienda como durante las pruebas de ATG.

Tabla 5. Pérdidas en peso estimadas durante la molienda y las pruebas de ATG, para la composición eutéctica molida o sin moler, con o sin ACP.

| Figura relacionada | Tiempo de molienda (h) | ACP* | Pérdida de peso en prueba de ATG (%) | Pérdida de peso durante la molienda (%)** |
|--------------------|------------------------|------|--------------------------------------|---|
| 7.17 | 0 | --- | 37.34 | 0 |
| | 2 | --- | 32.75 | 6.87 |
| | 4 | --- | 32.3 | 7.50 |
| 7.18 | 4 | --- | 32.3 | 7.50 |
| | | GI | 32.43 | 12.33 |
| | | AO | 35.81 | 7.08 |
| | | AE | 37.56 | 4.48 |
| 7.19 | 0 | AO | 40.02 | 0 |
| | 2 | | 36.74 | 5.71 |
| | 4 | | 35.86 | 7 |
| 7.20 | 0 | GI | 40.76 | 0 |
| | 2 | | 38.06 | 3.7 |
| | 4 | | 32.43 | 12.33 |

*Solamente se obtuvieron resultados de ATG para dos mezclas molidas por 4 h con ácido esteárico, debido a que este ACP evitó la colisión de los polvos, y, por lo tanto, la molienda de estos. Clave: GI = Glicina, AO = Ácido Oxálico, y AE = Ácido Esteárico.

**Estimada con base en las fórmulas: % de pérdida de peso = $(3737-100*Y)/(100-Y)$ y % de pérdida de peso = $0.95*(4237-105*Y)/(100-Y)$ para el material molido sin ACP y para el material molido con ACP, respectivamente, en donde Y es el % de pérdida de peso determinado a partir de la correspondiente curva de ATG. Estas fórmulas fueron establecidas mediante un balance de masa, considerando que las pérdidas totales en peso en las mezclas deben ser iguales a las teóricas. No se utilizó estas fórmulas para los materiales sin moler, para los cuales % de pérdida de peso durante la molienda = 0.

La pérdida en peso teórica total de las mezclas precursoras de composición eutéctica (la cual es debida a la eliminación de H₂O, NH₃ y CO₂ de los precursores químicos durante las

reacciones en el estado sólido llevadas a cabo para la obtención de la composición final deseada, en términos de los óxidos CaO, SiO₂, MgO y P₂O₅), es:

- Sin molienda y sin ACP: 37.37%
- Sin molienda y con ACP (adicionado en un 5% con respecto al peso de la mezcla precursora): 40.35%

En la Figura 7.17 puede apreciarse que la curva sin molienda (E0) presenta varios cambios súbitos de pendiente, los cuales ocurren a ciertos rangos estrechos de temperatura en los que la muestra pierde peso de una manera rápida, debido a la generación de productos gaseosos que escapan hacia la atmósfera. Dichos productos pueden corresponder a: a) moléculas de agua ligada física o químicamente a los precursores químicos, b) productos de la descomposición parcial o total de los precursores, c) productos de las reacciones 3 a 10 (en la Figura 7.17 se muestra la temperatura aproximada a la que tiene lugar cada una de ellas), y d) productos generados por la evaporación de los precursores. Con la molienda (E2 y E4), las curvas de ATG se vuelven más suaves, de tal manera que las pérdidas en peso son graduales, sin caídas súbitas, en todo el rango de temperaturas de la prueba, y con menores pérdidas totales en peso hacia el final de la misma, con respecto a la muestra no molida; no hay una diferencia significativa entre dichas pérdidas en peso obtenidas para los dos tiempos de molienda empleados (32.75% y 32.3% para 2 y 4 h de molienda, respectivamente, contra 37.34% para la muestra no molida, ver Tabla 5). En todos los casos, se alcanza una meseta final de peso más o menos constante a ~ 750 °C.

En la Tabla 5, además de las pérdidas en peso en función de la temperatura detectadas durante las pruebas de ATG en todas las muestras, también puede verse que las muestras E2 y E4 perdieron parte de su peso durante la molienda, lo cual fue más acentuado al incrementar el tiempo de activación mecánica, siendo dichas pérdidas de 6.87% y 7.5% después de 2 y 4 h, respectivamente. Esto sugiere que durante dicho proceso probablemente ocurrió una descomposición parcial, con generación de productos gaseosos, o una evaporación parcial, de algunos de los precursores químicos empleados. También es muy probable que durante la molienda tuvieran lugar algunas de las reacciones químicas factibles de ocurrir en el sistema,

por ejemplo, las reacciones 3 a 6 mencionadas arriba, las cuales ocurren a las menores temperaturas y también generan productos gaseosos.

El comportamiento de las curvas de ATG correspondientes a los materiales molidos, en el sentido de que en ellas las pérdidas en peso tienen lugar de una manera más lenta y gradual, y con un menor peso total perdido hacia el final de las pruebas de análisis térmicos, con respecto a lo observado para el caso del material no molido, no implica necesariamente que la reactividad química sea menor en los primeros materiales que en el segundo. De hecho, se ha reportado muchas veces que la reactividad química, y la velocidad de las reacciones que ocurren durante el tratamiento térmico posterior, se incrementan como consecuencia de la activación mecánica dada previamente a los polvos. Probablemente lo que sucede en los materiales activados mecánicamente es que a la temperatura de sinterización tanto el mecanismo como la cinética de reacción se modifican debido a los cambios fisicoquímicos sufridos por la mezcla precursora durante la molienda, con respecto a lo que ocurre en el material no molido. Al parecer, estos cambios son más importantes a tiempos de molienda más largos. Esto se deduce del hecho de que las pérdidas en peso fueron mayores hacia el final de la molienda, mientras que estas fueron menores hacia el final de las pruebas de ATG, con el incremento en el tiempo de activación mecánica dada a las muestras. Se observó que estos mismos fenómenos ocurren a las diferentes condiciones de molienda discutidas en el presente trabajo, y debido a las mismas causas, tanto para la mezcla eutéctica (Figuras 7.17 a 7.20) como para la mezcla hipereutéctica (Figuras 7.21 a 7.24).

b) Mezcla con ACP

Molida por 4 h con y sin ACP

En la Figura 7.18 se presentan las curvas de ATG obtenidas para la mezcla eutéctica sin ACP y con los tres ACP empleados, en todos los casos con 4 h de molienda. Se observa que todas las curvas son más o menos suaves, con pérdidas en peso graduales en todo el rango de temperaturas de la prueba, exceptuando al material con ácido esteárico, en cuya curva (E4AE) se observa una caída súbita de peso en el rango de ~700-750 °C, alcanzándose a esta última temperatura una meseta final de peso constante, lo que sucede en los otros tres casos a ~850 °C. Hacia el final de las pruebas de ATG, la curva sin ACP (E4) y la curva con glicina

(E4GI) se encuentran casi traslapadas, lo que indica que ambos materiales sufrieron prácticamente las mismas pérdidas totales en peso hasta ese punto (32.35% y 32.43%, respectivamente; ver Tabla 5). Por otra parte, las otras dos curvas (E4AO y E4AE) se ubican por debajo de las anteriores, con una distancia de separación apreciable entre sí, lo que indica que estos dos materiales sufrieron mayores pérdidas en peso durante las pruebas de ATG (35.81% y 37.56%, respectivamente).

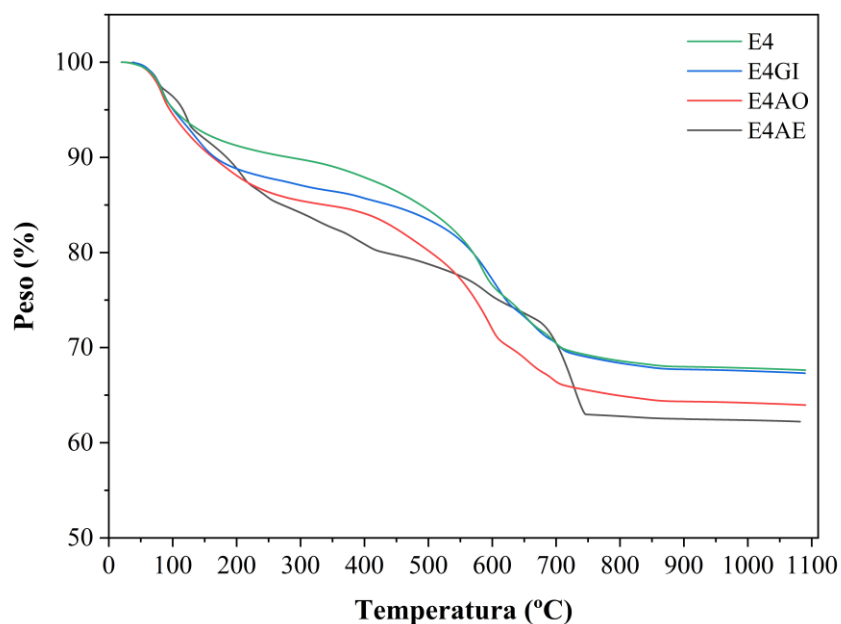


Figura 7.18. Curvas de termogravimetría obtenidas para la mezcla de composición eutéctica activada mecánicamente por 4 h sin ACP, y con glicina (GI), ácido oxálico (AO) y ácido esteárico (AE).

En todos estos casos puede asumirse que durante las pruebas de ATG ocurren los mismos fenómenos fisicoquímicos mencionados en el apartado anterior con respecto a las muestras activadas mecánicamente sin ACP. Sin embargo, en los materiales que contienen algún tipo de ACP, durante las pruebas de análisis térmicos ocurre además la eliminación de lo que resta del mismo en la muestra, suponiendo que se perdió algo de él durante la molienda, lo cual aumenta las pérdidas totales en peso, con respecto al material sin ACP. En la Tabla 5 se puede ver que las pérdidas en peso sufridas por los materiales durante la molienda fueron: 4.5% para E4AE, 7% para E4AO, 7.5% para E4, y 12.33% para E4GI. El hecho de que durante la molienda las muestras con AE y con AO perdieran menos peso que la muestra sin ACP, para

un mismo tiempo de molienda (4 h), sugiere que durante este proceso estos dos aditivos, especialmente el primero de ellos, impidieron el contacto directo entre las partículas del polvo, minimizando la interacción física y química entre las mismas, con lo que en el molino se tuvo una menor ocurrencia de reacciones químicas que generaran productos gaseosos o volátiles, con una consecuente disminución en las pérdidas en peso sufridas por el material durante esta etapa. La mayor pérdida en peso sufrida por la muestra con GI durante la molienda, con respecto a la muestra sin ACP, indica que este aditivo posee una menor capacidad para evitar la interacción física y química entre las partículas del polvo, o que este aditivo favorece dicha interacción o que una gran cantidad de este se pierde durante el proceso de activación mecánica.

Como ya se mencionó, en el caso de los materiales con ACP, se considera que parte de este aditivo se pierde durante la molienda y que el resto es eliminado durante el tratamiento térmico dado al material con el propósito de llevar a cabo las reacciones en el estado sólido y la sinterización del mismo, mediante la generación de diferentes especies químicas gaseosas, dependiendo de la naturaleza del ACP. La mayoría de los ACP tienen bajos puntos de fusión y ebullición, por lo que se funden o se evaporan durante la molienda, debido al aumento de la temperatura. Además, se descomponen durante la molienda, interactuando con el polvo, introduciendo en él elementos químicos tales como C, H y/o O, dependiendo de la composición química del ACP. En el caso del proceso conocido como “aleado mecánico”, en el cual se muele una mezcla de partículas metálicas, es probable que en esta etapa se formen compuestos intersticiales que se incorporan en forma de inclusiones y/o dispersoides en las partículas de polvo, resultando en la formación de carburos y óxidos que se dispersan uniformemente en la matriz del material, probablemente incrementando su resistencia mecánica y su dureza. Durante la molienda, el hidrógeno escapa como gas o se absorbe en la red metálica, contribuyendo a la fragilización y a la fractura de los polvos, produciendo partículas más finas. El gas hidrógeno sirve principalmente como surfactante y generalmente no participa en el proceso de aleación (Neikov, 2019). Por lo anterior, se deduce que el uso de un ACP normalmente introduce algunas impurezas en el polvo, por lo que, para producir un material de alta pureza, se debe evitar el empleo de este tipo de aditivos (Lemoisson y Froyen, 2005; Neikov, 2019). Cabe mencionar que en el presente trabajo no se cuantificó los

elementos químicos que quedaron como remanentes en los materiales molidos y sinterizados, después de la eliminación de los ACP, puesto que se considera que ninguna de esas impurezas es perjudicial para las propiedades de bioactividad de nuestros materiales. Adicionalmente, se sabe que durante la molienda comúnmente los ACP son adsorbidos sobre la superficie de las partículas (Tseng et al., 1999; Chen et al., 2017). En las mezclas precursoras empleadas en el presente trabajo, durante la molienda ocurren muchos de los fenómenos descritos más arriba, además de otros característicos de los ACP particulares usados, lo cual se explicará en detalle a continuación.

La glicina es el aminoácido más simple que carece de propiedades enantioméricas (idénticas propiedades físicas, excepto la de girar el plano de la luz polarizada, con respecto a otros enantiómeros, los cuales son estereoisómeros cuyas imágenes especulares no son superponibles). Además, es hidrosoluble, cristalina y anfotérica, porque contiene tanto un grupo amino ($-\text{NH}_2$, básico) como un grupo carboxilo ($-\text{COOH}$, ácido) (Escamilla-Roa y Moreno, 2012). La glicina tiene tres formas cristalinas polimórficas (γ , α y β). La forma α metaestable es preferida generalmente cuando los cristales de glicina son preparados en solución acuosa, ya que crece más rápido que la forma estable γ . Nanocristales de la forma α , cristales de la forma γ , y una dispersión sólida amorfa, han sido preparados en un molino de bolas libre de solventes, a partir de glicina α . La conversión polimórfica en el estado sólido $\alpha \rightarrow \gamma$ se completa después de una molienda con 0.2% en peso de NaCl por 1 h en el molino de bolas (Chen et al., 2021). Es posible que esta transformación de fase también tenga lugar cuando la glicina se emplea como ACP durante la activación mecánica en seco. Al igual que otros aminoácidos, la glicina exhibe un alto punto de fusión, una baja presión de vapor e inestabilidad térmica, pese a lo cual puede sublimarse antes de que se descomponga durante el calentamiento, por lo que es posible obtenerla en fase gaseosa, lo que permite llevar a cabo el estudio experimental de las interfaces glicina gaseosa/superficie sólida en ausencia de agua (Rimola et al., 2009). Este hecho es de relevancia en el presente trabajo, en donde la activación mecánica es realizada en seco. Por otra parte, considerando que nuestros materiales contienen CaO, MgO, SiO₂ y P₂O₅ en su composición química, es útil discutir la manera en que algunos de estos óxidos pueden interactuar física y químicamente, durante la molienda, con los ACP usados. Por ejemplo, estudios teóricos de la adsorción de glicina

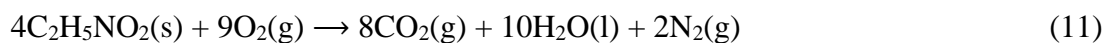
gaseosa en una superficie de sílice hidroxilada, en condiciones anhidras, han determinado que la glicina es poco propensa a ser adsorbida en la superficie de la sílice, por lo que solamente una cantidad limitada de este ACP es adsorbida bajo tales condiciones. Se determinó que la glicina es adsorbida en su forma neutra, a través de enlaces de H entre los grupos silanol (SiOH) de la superficie de la sílice y los grupos COOH y NH₂ de la glicina (Lomenech et al., 2005; Rimola et al., 2009).

Químicamente, el ácido oxálico es un ácido dicarboxílico que se compone de dos grupos funcionales carboxilo (-COOH). El ácido oxálico puede ser adsorbido en solución acuosa sobre la superficie de la sílice (cuarzo). La interacción entre este ACP y el cuarzo se da a través de enlaces de hidrógeno y los grupos funcionales del ácido oxálico (Ndzana et al., 2022). El ácido oxálico también puede ser adsorbido sobre la superficie de la sílice hidratada (Mukherjee, 1925). Adicionalmente, se sabe que en solución acuosa el ácido oxálico es capaz de reaccionar con una gran variedad de minerales y otros materiales inorgánicos, produciendo oxalatos (Verma et al., 2019), lo cual es muy factible durante los procesos de molienda en húmedo en donde se use este compuesto como ACP. Sin embargo, probablemente tanto la adsorción como la reacción química entre el ácido oxálico y las mezclas precursoras empleadas en este trabajo no tuvieron lugar, u ocurrieron únicamente de una manera muy limitada, debido a que la molienda se llevó a cabo en seco.

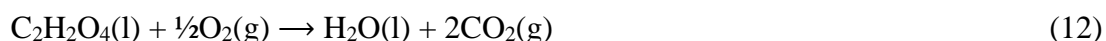
El ácido esteárico es un ejemplo típico de un ácido graso saturado, los cuales son esencialmente largas cadenas de hidrocarburos que contienen un grupo carboxilo (-COOH) en un extremo y un grupo metilo (-CH₃) en el otro y que carecen de dobles enlaces entre átomos de carbono vecinos. El ácido esteárico actúa como dispersante del polvo (Chan et al., 1995; Herranz, 2012), y debido a su naturaleza química (tiene un extremo polar y un extremo no polar) es capaz de crear enlaces químicos con la superficie de este. En el caso del aleado mecánico, el polvo metálico es capaz de interactuar con el extremo polar de la molécula de ácido esteárico. Para que esto pueda ocurrir, es necesario que el ácido esteárico se adsorba primero sobre la superficie del polvo metálico en un tratamiento previo dado al mismo empleando una solución concentrada. Normalmente esta práctica está relacionada con la elaboración de compósitos de matriz polimérica reforzados con partículas de algún material

cerámico, también conocido como “carga” o material de “relleno” (Herranz, 2012). Por ejemplo, el ácido esteárico ha sido usado como “agente de acoplamiento” para la modificación superficial del polvo de relleno durante la preparación de compósitos de matriz de polipropileno reciclado reforzados con ceniza volante (CV, residuo silicoaluminoso resultante de la combustión de carbón mineral en plantas carboeléctricas). Para el uso de la CV como relleno es necesario resolver un problema relacionado con la débil unión interfacial entre dicho material no tratado y el polímero de la matriz. La modificación superficial de las CV se realiza mediante diversas técnicas en las que se han utilizado agentes de acoplamiento o tensoactivos, seguidos de un mezclado mecánico. Las partículas de CV se recubren superficialmente sumergiéndolas en una solución de ácido esteárico en una mezcla de acetona y tolueno bajo agitación constante. Después se deja secar por un par de días a temperatura ambiente y posteriormente al vacío para eliminar completamente los solventes (Sengupta et al., 2013). El ácido esteárico se ha utilizado también como modificador de superficie para cargas como la nanoalúmina en compósitos de Caucho de Etileno Propileno Dieno (EPDM por sus siglas en inglés; Ethylene Propylene Diene Methylene), y para nanopartículas de CaCO_3 en una matriz de polipropileno (Sengupta et al., 2013). También se puede usar una mezcla de etanol y agua para la aplicación de la capa de ácido esteárico sobre la superficie de los polvos (Nguyen et al., 2021). Se ha demostrado que el ácido esteárico se adsorbe físicamente sobre la superficie de nanopartículas mesoporosas de sílice, empleando un método de impregnación por mezclado físico usando una solución de ácido esteárico disuelto en etanol (Chen et al., 2017). Otro método reportado para recubrir superficialmente las partículas del relleno inorgánico seco con ácido esteárico consiste en mezclarlas mecánicamente con el ACP, manteniendo la mezcla por un tiempo suficientemente largo en un horno a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de fusión del ácido esteárico (por ejemplo, por 3 h a $60\text{ }^\circ\text{C}$; la T_m del ácido esteárico es $\sim 69\text{ }^\circ\text{C}$) (Kim et al., 2006). Existen reportes en la literatura acerca de la posibilidad de recubrir las partículas del polvo con una capa de ácido esteárico, por adsorción física, durante la activación mecánica en seco, cuando este compuesto es empleado como ACP (Shaw et al., 2003).

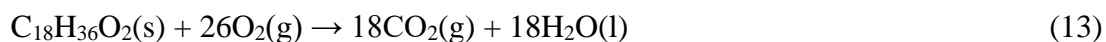
Frecuentemente se considera que la eliminación del ACP durante el tratamiento térmico del material obedece a la ocurrencia de una simple reacción de combustión con el oxígeno del aire. En el caso de la glicina, $C_2H_5NO_2$, dicha reacción de combustión sería:



Para el caso del ácido oxálico, $C_2H_2O_4$, la reacción de combustión sería:



Y, por último, para el caso del ácido esteárico, $C_{18}H_{36}O_2$, la reacción de combustión sería:



Sin embargo, el proceso de eliminación del ACP a alta temperatura puede ser mucho más complejo que eso, ya que este aditivo puede sufrir combustión, evaporación (o sublimación), o descomposición, total o parcial, con la generación de productos gaseosos, durante dicho proceso. Por ejemplo, se ha observado que, durante el proceso de quemado de materiales cerámicos a alta temperatura, el mecanismo de descomposición de los aglomerantes poliméricos adicionados suele ser complejo, involucrando varios pasos de reacción paralelos y secuenciales. La descomposición de los polímeros procede a través de reacciones heterogéneas que involucran la participación de especies químicas sólidas, líquidas y gaseosas. Los polímeros de bajo peso molecular pueden evaporarse antes de alcanzar su temperatura de descomposición. El ácido esteárico es uno de los aditivos que son evaporados durante el proceso de quemado cerámico, fundiéndose primero, pero sin que se descomponga antes (Salehi et al., 2012).

En pruebas de Análisis Termogravimétrico/Calorimetría Diferencial de Barrido (ATG/CDB) llevadas a cabo bajo una atmósfera de aire sintético, se ha reportado que la descomposición térmica de la glicina ($C_2H_5NO_2$) ocurre en dos etapas. En la primera etapa, la cual tiene lugar en el rango de temperaturas de 220-280 °C, se pierde el 50% del peso inicial debido la

evolución de las especies gaseosas NH_3 , H_2O , HCN , NO , NO_2 , CO_2 , e isocianatos. En la segunda etapa, la cual ocurre en el rango de temperaturas de 280-650 °C, se pierde el 100% de la masa restante, debido a la evolución de las especies gaseosas NH_3 , H_2O , HCN , CO , CO_2 , isocianatos y nitrilos. Los primeros, y principales, productos de descomposición son CO_2 , H_2O y NH_3 ; sólo se encuentran trazas de CO , y los óxidos de nitrógeno son aún menos frecuentes, y los isocianatos y nitrilos solamente son encontrados a altas temperaturas (Schaberg et al., 2018).

Estudios teóricos, basados en la Teoría de la Densidad Funcional (Density Functional Theory), indicaron que el ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) se descompone en CO_2 y ácido fórmico (HCOOH) en el rango de temperaturas de 125-175 °C (Higgins et al., 1997). Experimentos en los cuales se hizo pasar vapor de ácido fórmico a través de tubos de reacción de varios materiales, en un rango de temperaturas de 250 - 550 °C, a la salida de los cuales se condensó los productos líquidos y se colectó los gases generados para su análisis, revelaron que el HCOOH se descompone principalmente en $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, y en menor medida en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{formaldehído (HCHO)}$, así como en $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Después, el HCHO se descompone en $\text{CO} + \text{H}_2$. La descomposición del HCOOH se completa en un 90% o más a 450 °C. Sin embargo, esto puede variar, ya que la descomposición de este compuesto es muy sensible a la presencia de catalizadores tales como vidrio pyrex, SiO_2 , Cu , etc. Por ejemplo, en presencia de Cu a 450 °C y 550 °C el HCOOH se descompone en más del 99% casi exclusivamente en $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (Nelson y Engelder, 1926).

En pruebas de ATG/CDB llevadas a cabo bajo una atmósfera de N_2 de alta pureza, se observó que el ácido esteárico ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) se funde a 73 °C, y empieza a evaporarse rápidamente a 206 °C, hasta que se evapora casi por completo a 327 °C, dejando tras de sí un 2% en peso de un residuo no identificado (Chen et al., 2017). Para este mismo ACP, en pruebas de Análisis Térmico Diferencial (ATD)/ATG llevadas a cabo bajo una atmósfera de aire estático, se reportó un punto de fusión de 67 °C y una rápida pérdida en peso en el rango de temperaturas de ~277-478 °C, la cual tiende a 100% a alta temperatura (Jaw et al., 2001). En contraste, en pruebas de pirólisis del ácido esteárico llevadas a cabo en microreactores de acero inoxidable presurizados con una atmósfera de nitrógeno, a menos de 4 h a 350 °C se

detectó la formación de n-heptadecano como producto principal, con una producción concurrente de CO₂, lo cual sugiere que probablemente la reacción inicial fue la decarboxilación del material. Al incrementar el tiempo y la temperatura (430 °C/4 h y 450 °C/1 h), el cracking subsecuente resulta en una mezcla de hidrocarburos con predominio de n-alcenos y α -olefinas. A mayores temperaturas y tiempos (430 °C/8 h, 450 °C/5 h y 500 °C/5 h), la conversión se incrementa y la cantidad de hidrocarburos producidos aumenta, produciéndose compuestos con un menor número de carbonos, y empieza a formarse compuestos aromáticos (principalmente tolueno), además de algo de sólidos insolubles en tolueno. Eventualmente, al aumentar aún más la temperatura y el tiempo (450 °C/4 h y 500 °C/4 h), los hidrocarburos son completamente degenerados, con una formación sustancial de gas y sólidos (Maher et al., 2008).

Ácido oxálico

En la Figura 7.19 se presentan las curvas de ATG obtenidas para la mezcla eutéctica sin molienda o molida por 2 y 4 h, en todos los casos con ácido oxálico como ACP. Como puede verse, estas curvas son similares a las mostradas en la Figura 17 para la mezcla eutéctica sin ACP, sin molienda o molida por 2 o 4 h. Por lo tanto, exceptuando el proceso adicional de eliminación del ACP que tiene lugar en las muestras con ácido oxálico, se puede asumir que en estas ocurrieron también los mismos cambios fisicoquímicos asociados con las pérdidas en peso sufridas por la mezcla sin ACP, tanto durante la molienda (a los mismos tiempos), como durante las pruebas de ATG. Por otra parte, de acuerdo con la Tabla 5, con ácido oxálico la pérdida en peso durante la molienda se incrementó al aumentar el tiempo, siendo de 0% para el material sin molienda, y de 5.71% y 7% para los materiales molidos por 2 o 4 h, respectivamente. En contraste, para las mismas muestras, durante las pruebas de ATG la pérdida total en peso presentó un comportamiento opuesto, disminuyendo al incrementar el tiempo de molienda, siendo de 40% para la muestra sin activación mecánica, y de 36.74% y 35.86% con 2 y 4 h de molienda, respectivamente. Como se mencionó en la sección anterior, durante la molienda el ácido oxálico impide el contacto directo entre las partículas del polvo, minimizando la interacción física y química entre las mismas. Sin embargo, los resultados mostrados en la Figura 7.19 y la Tabla 5, indican que el efecto protector del ácido oxálico sobre las partículas del polvo disminuye al incrementar el tiempo de molienda, quizá debido

a la degradación o a la pérdida parcial de este ACP durante dicha etapa, aunque en presencia de este ACP se pierde menos peso que cuando está ausente, para el mismo tiempo de molienda (ver Figura 7.17).

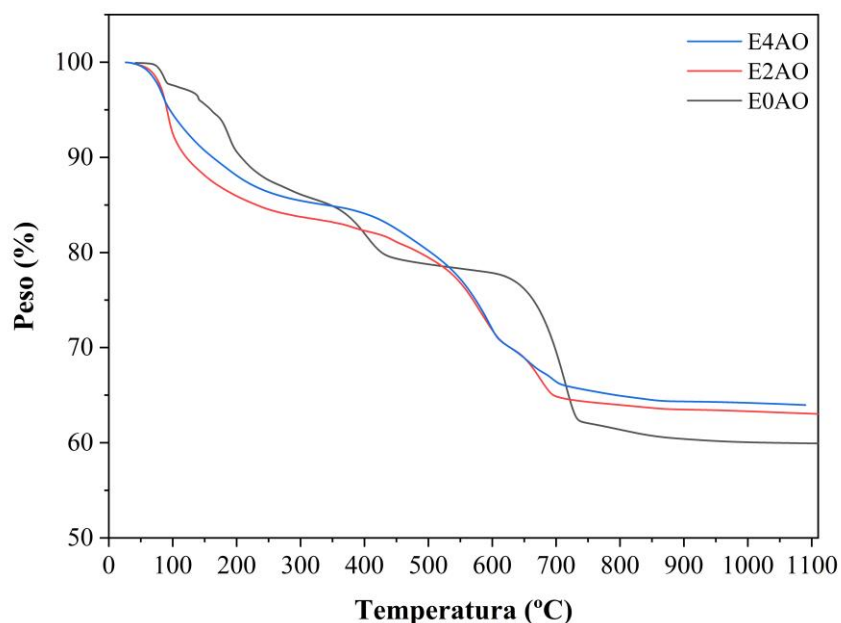


Figura 7.19. Curvas de termogravimetría obtenidas para la mezcla de composición eutéctica activada mecánicamente a diferentes tiempos con ácido oxálico.

Glicina

En la Figura 7.20 se presentan las curvas de ATG obtenidas para la mezcla eutéctica sin molienda y molida por 2 y 4 h, en todos los casos con GI como ACP. La forma de las curvas de esta figura también es similar a la de las mostradas en la Figura 7.17 para la mezcla eutéctica sin ACP, sin molienda o molida por 2 o 4 h. Sin embargo, se aprecian algunas diferencias importantes entre las curvas de las dos figuras. En la Figura 7.17, hacia el final de las pruebas de ATG, se tienen prácticamente las mismas pérdidas totales en peso para las muestras molidas por 2 o 4 h (32.75% y 32.3%, respectivamente), mientras que en la Figura 7.20 es claro que, en el mismo punto, con GI dichas pérdidas disminuyen con el incremento en el tiempo de molienda, teniéndose una pérdida total en peso de 38% y 32.6% para el material molido por 2 o 4 h, respectivamente. Durante la molienda, se tiene un comportamiento opuesto, con una pérdida en peso de 3.7% y 12.33% para el material molido por 2 o 4 h con glicina, respectivamente. Estos resultados apoyan la sugerencia hecha

previamente acerca de que la GI posee una baja capacidad para evitar la interacción física y química entre las partículas del polvo durante la molienda, o que este aditivo favorece dicha interacción o que una gran cantidad del mismo se pierde durante el proceso de activación mecánica, acentuándose todo esto con el incremento en el tiempo de molienda.

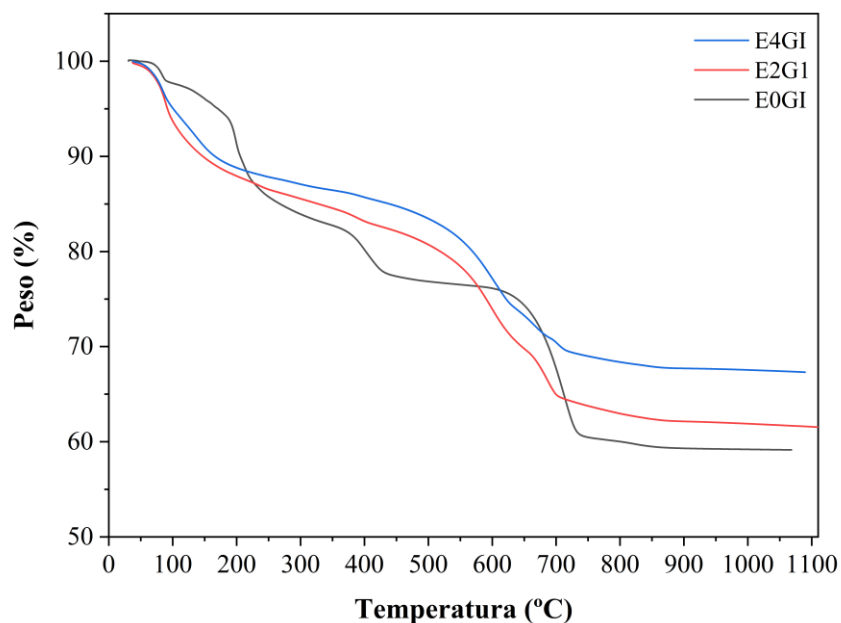


Figura 7.20. Curvas de termogravimetría obtenidas para la mezcla de composición eutéctica activada mecánicamente a diferentes tiempos con glicina.

Los resultados obtenidos con los tres ACP empleados podrían ser explicados con base en las siguientes consideraciones. Como se ha reportado previamente en la literatura, los tres ACP son capaces de adsorberse sobre la superficie de los polvos durante la molienda, sin embargo, tanto la glicina como el ácido oxálico parecen hacerlo de una manera limitada, mientras que el ácido esteárico puede además recubrir las partículas con una capa uniforme, por lo que posee una mayor capacidad para evitar la interacción física y química entre las partículas del polvo. Esto parece estar relacionado con la observación que se hizo en este trabajo acerca de que la cantidad empleada de ácido esteárico pareció ser excesiva, de manera que evitó la colisión de las partículas, con lo que se obstaculizó la molienda de los polvos. Por lo tanto, para el caso de este ACP, durante la molienda se tuvo una menor pérdida de peso asociada con una menor ocurrencia de reacciones químicas (al haber menos interacción, hay menos reacción y menos generación de productos gaseosos). Los resultados obtenidos también

sugieren que la glicina es el ACP que posee la menor capacidad para evitar la interacción física y química entre las partículas del polvo que se está moliendo, por lo que su uso se asocia con las mayores pérdidas en peso obtenidas después de 4 h de molienda.

Composición Hipereutética

a) Mezcla sin ACP

En la Figura 7.21 se presentan las curvas de ATG obtenidas para la mezcla hipereutética sin molienda y molida por 2 y 4 h, en todos los casos sin ACP adicionado. Se ha asumido que en este caso ocurren las mismas reacciones 3-10 mencionadas en la sección 7.2.2., aunque al parecer la reacción 10 tiene lugar a menor temperatura.

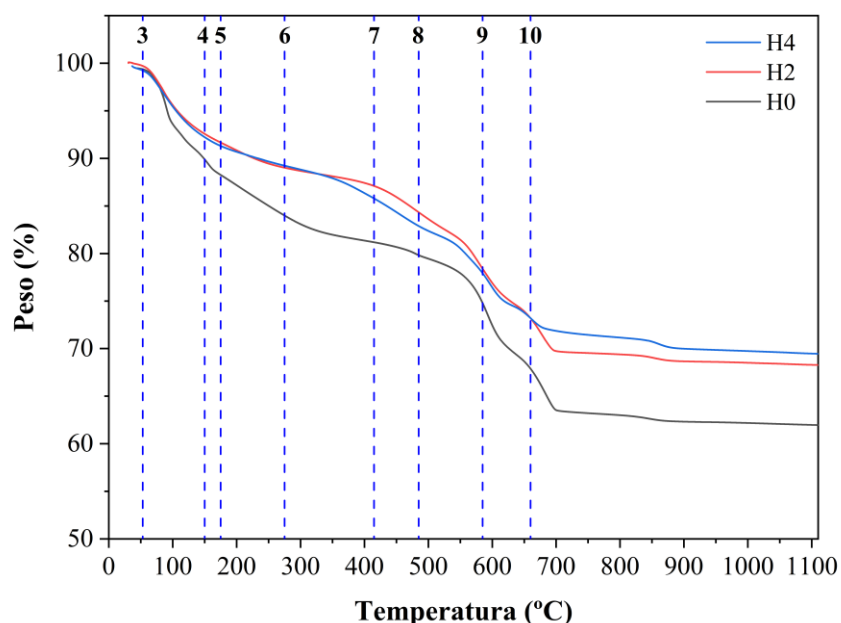


Figura 7.21. Curvas de termogravimetría obtenidas para la mezcla de composición hipereutética activada mecánicamente a diferentes tiempos sin ACP.

La pérdida en peso total teórica de las mezclas precursoras de composición hipereutética (la cual es debida a la eliminación de H_2O , NH_3 y CO_2 de los precursores químicos durante la ocurrencia de las reacciones en el estado sólido para la obtención de la composición final deseada, en términos de los óxidos CaO , SiO_2 , MgO y P_2O_5), es:

- Sin molienda y sin ACP: 40.4%

- Sin molienda y con ACP (adicionado en un 5% con respecto al peso de la mezcla precursora): 43.24%

En el caso de los materiales molidos con ACP, nuevamente se asumió que parte de este aditivo se pierde durante la molienda y que el resto es eliminado durante el tratamiento térmico dado al material, mediante la generación de diferentes especies químicas gaseosas, dependiendo de la naturaleza del ACP, como se explicó en el apartado 7.2.2.

Tabla 6. Pérdidas en peso estimadas durante la molienda y las pruebas de ATG, para la composición hipereutéctica molida o sin moler, con o sin ACP.

| Figura relacionada | Tiempo de molienda (h) | ACP* | Pérdida de peso en prueba de ATG (%) | Pérdida de peso durante la molienda (%)** |
|--------------------|------------------------|------|--------------------------------------|---|
| 7.21 | 0 | --- | 37.82 | 0 |
| | 2 | --- | 31.53 | 12.95 |
| | 4 | --- | 30.33 | 14.45 |
| 7.22 | 4 | --- | 30.33 | 14.45 |
| | | GI | 31.48 | 17.16 |
| | | AO | 33.15 | 15.1 |
| | | AE | 40.38 | 4.79 |
| 7.23 | 0 | AO | 43.72 | 0 |
| | 2 | | 36.8 | 10.2 |
| | 4 | | 33.15 | 15.1 |
| 7.24 | 0 | GI | 43.1 | 0 |
| | 2 | | 38.84 | 7.2 |
| | 4 | | 31.66 | 16.94 |

*Solamente se obtuvieron resultados de ATG para dos mezclas molidas por 4 h con ácido esteárico, debido a que este ACP evitó la colisión de los polvos, y, por lo tanto, la molienda de estos. Clave: GI = Glicina, AO = Ácido Oxálico, y AE = Ácido Esteárico.

**Estimada con base en las fórmulas: % de pérdida de peso = $(4040-100*Y)/(100-Y)$ y % de pérdida de peso = $0.95*(4540-105*Y)/(100-Y)$ para el material molido sin ACP y para el material molido con ACP, respectivamente, en donde Y es el % de pérdida de peso determinado a partir de la correspondiente curva de ATG. Estas fórmulas fueron establecidas mediante un balance de masa, considerando que las pérdidas totales en peso en las mezclas deben ser iguales a las teóricas. No se utilizó estas fórmulas para los materiales sin moler, para los cuales % de pérdida de peso durante la molienda = 0.

En la Tabla 6 se muestran las pérdidas en peso obtenidas a partir de las curvas de ATG de la Figura 7.21, así como las pérdidas en peso durante la molienda estimadas para los mismos materiales. Probablemente parte de estas últimas se debió a la ocurrencia de las reacciones 3

a 6, como se mencionó en el apartado anterior, y también es posible que al menos parte del ACP haya sido eliminado durante la molienda. Como puede verse en la Figura 7.21, durante las pruebas de ATG la pérdida total de peso fue menor para el material molido por 2 o 4 h (31.53% y 30.33%, respectivamente), con respecto al material sin molienda (37.82%). Esto indica que la pérdida en peso disminuyó en las curvas de ATG al incrementar el tiempo de molienda, mientras que a las mismas condiciones la pérdida en peso se incrementó durante la molienda, siendo 0% sin molienda, y 12.95% y 14.45% después de 2 y 4 h de molienda, respectivamente. Esta es la misma tendencia observada para el caso de la mezcla eutéctica, y probablemente se debe a las mismas razones ya explicadas para esta última. La principal diferencia entre ambos materiales es que las pérdidas en peso durante la molienda fueron mayores para la mezcla hipereutéctica que para la mezcla eutéctica, probablemente debido a que la primera contiene una mayor proporción de precursores suaves [CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] que pueden ser afectados más fácilmente, y en mayor medida, por la molienda (86.8% en la mezcla hipereutéctica, contra 78.1% en la mezcla eutéctica).

b) Mezcla con ACP

Molida por 4 h con y sin ACP

En la Figura 7.22 se presentan las curvas de ATG obtenidas para la mezcla hipereutéctica sin ACP y con los tres ACP empleados, en todos los casos con 4 h de molienda. Las curvas obtenidas para el material sin ACP, así como con glicina y con ácido oxálico, son similares y son muy cercanas entre sí desde temperatura ambiente y hasta ~ 575 °C. A partir de ese punto, ocurre una pérdida abrupta de peso en la curva con ácido oxálico, con lo cual ésta se coloca por debajo de las otras dos curvas, las cuales continúan siendo muy cercanas entre sí hasta el final de la prueba. De esta manera, la pérdida total en peso obtenida a partir de las curvas de ATG es muy similar para los materiales sin ACP y con glicina (30.33% y 31.48%, respectivamente), y esta es menor a la obtenida con ácido oxálico y con ácido esteárico (33.15% y 40.38%, respectivamente). Las correspondientes pérdidas en peso durante la molienda fueron: 4.79% con ácido esteárico, 14.45% sin ACP, 15.1% con ácido oxálico, y 17.16% con glicina. La tendencia mostrada por estos resultados es igual a la observada para la mezcla eutéctica bajo las mismas condiciones, con la diferencia de que las pérdidas en peso durante la molienda fueron mayores para la mezcla hipereutéctica molida por 4 h sin

ACP, así como con glicina y con ácido oxálico, con respecto a las observadas para la mezcla eutéctica al mismo tiempo de molienda y empleando los mismos ACP. Sin embargo, cuando se usó el ácido esteárico, las pérdidas en peso durante la molienda fueron prácticamente iguales para ambas mezclas precursoras, siendo mucho menores que las obtenidas sin ACP, así como con glicina y con ácido oxálico, en ambos casos. Este comportamiento también puede ser explicado con base en la suposición de que el ácido esteárico es capaz de evitar en mayor medida la interacción química y física entre las partículas del polvo durante la molienda, en comparación con la ausencia de ACP, o con el uso de glicina o de ácido oxálico. El hecho de que la mezcla hipereutéctica contiene una mayor proporción de precursores suaves [CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y $(\text{MgCO}_3)_4\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$] que pueden ser afectados más fácilmente, y en mayor medida, por la molienda, hace también que en esta etapa ocurra una mayor reacción química, con una consecuente mayor pérdida en peso, con respecto a la mezcla eutéctica.

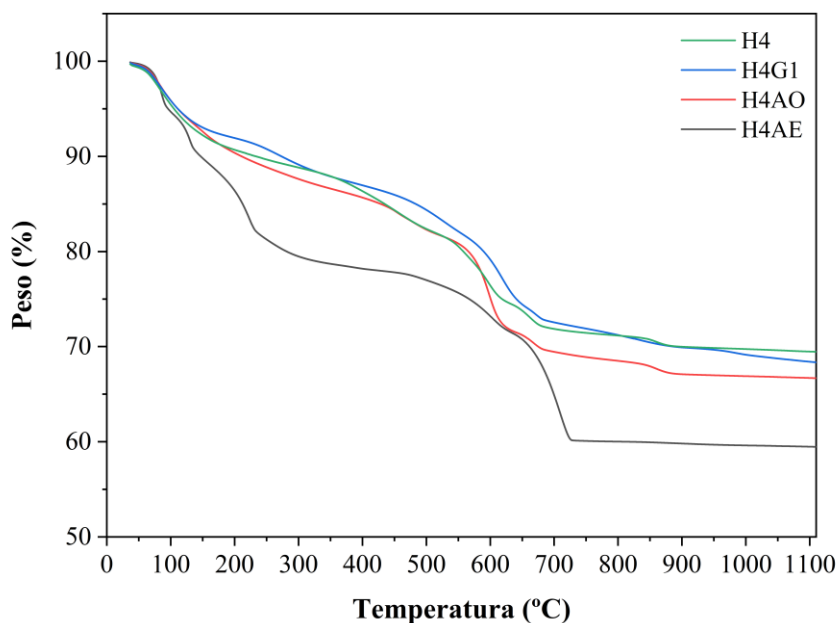


Figura 7.22. Curvas de termogravimetría obtenidas para la mezcla de composición hipereutéctica activada mecánicamente por 4 h sin ACP, y con glicina (GI), ácido oxálico (AO) y ácido esteárico (AE).

Ácido oxálico

En la Figura 7.23 se presentan las curvas de ATG obtenidas para la mezcla hipereutética sin molienda y molida por 2 y 4 h, en todos los casos con ácido oxálico como ACP. Como puede verse, las curvas con 2 y 4 h de molienda son más o menos cercanas entre sí desde temperatura ambiente y hasta ~ 600 °C, temperatura a partir de la cual se separan considerablemente, manteniéndose alejadas hasta el final de la prueba. En contraste, la curva sin molienda, pero con ácido oxálico, se cruza varias veces con las otras dos, y a partir de ~ 725 °C se mantiene por debajo de ellas. Por lo tanto, al llegar al final de la prueba de ATG, las pérdidas totales en peso disminuyen con el incremento en el tiempo de molienda, siendo estas de 43.72% para H0AO, 36.8% para H2AO, y 33.15% para H4AO, mientras que las pérdidas en peso durante la molienda se incrementan bajo las mismas condiciones, siendo estas de 0% para H0AO, 10.2% para H2AO, y 15.1% para H4AO (ver Tabla 6). Por otra parte, para los tiempos de molienda de 2 y 4 h, y para una misma cantidad de ácido oxálico adicionada en ambos casos, las pérdidas en peso durante la molienda son mayores para la mezcla hipereutética (10.2% y 15.1%, respectivamente) con respecto a la mezcla eutética (5.71% y 7%, respectivamente). Esto se debe, nuevamente, al hecho de que la primera mezcla contiene una mayor proporción de precursores suaves [CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] que pueden ser afectados más fácilmente, y en mayor medida, por la molienda, con lo que se tiene una reacción química más extensa, con una consecuente mayor pérdida en peso en los materiales hipereutéticos durante dicho proceso.

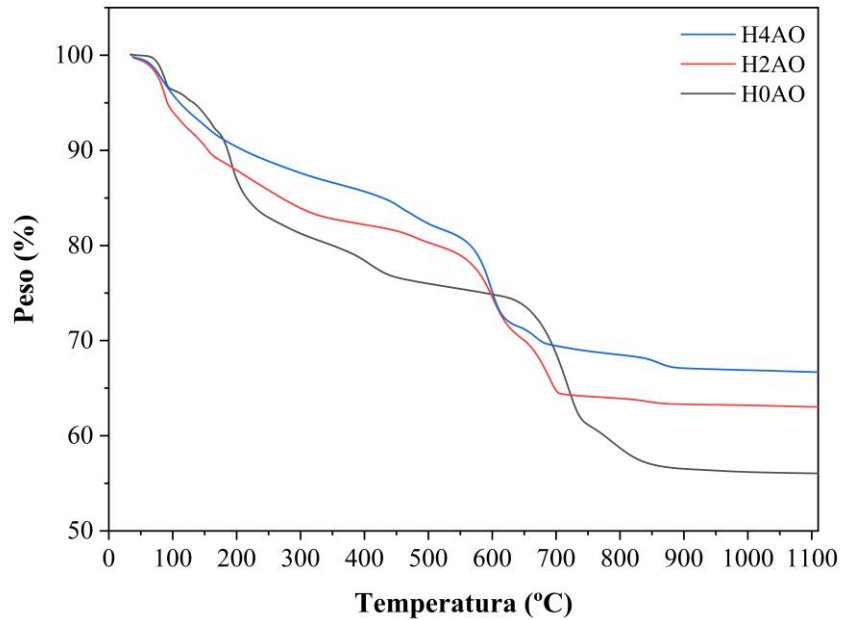


Figura 7.23. Curvas de termogravimetría obtenidas para la mezcla de composición hipereutética activada mecánicamente a diferentes tiempos con ácido oxálico.

Glicina

En la Figura 7.24 se presentan las curvas de ATG obtenidas para la mezcla hipereutética sin molienda y molida por 2 y 4 h, en todos los casos con glicina como ACP. Como puede verse, las curvas con 2 y 4 h de molienda son muy similares entre sí, y son muy cercanas desde temperatura ambiente y hasta ~ 100 °C, separándose a partir de este punto y manteniéndose alejadas una de otra hasta el final de la prueba, en donde la curva H4GI queda ubicada por encima de la curva H2GI. Por otra parte, la curva para el material sin molienda, pero con glicina (H0GI), se cruza una vez con cada una de las curvas H4GI y H2GI en el rango de temperaturas de ~ 150 - 175 °C, y dos veces con la curva H2GI en el rango de temperaturas de ~ 575 - 725 °C, quedando a partir de este punto, y hasta el final de la prueba de ATG, ubicada por debajo de las otras dos curvas. Por lo tanto, al final de las pruebas de ATG, las pérdidas totales en peso disminuyen con el incremento en el tiempo de molienda, siendo estas de 43.1% para H0GI, 38.84% para H2GI, y 31.66% para H4GI, mientras que las pérdidas en peso durante la molienda se incrementan bajo las mismas condiciones, siendo estas de 0% para H0GI, 7.2% para H2GI, y 16.94% para H4GI. Por otra parte, para los tiempos de molienda de 2 y 4 h, y para una misma cantidad de GI adicionada en ambos casos, las pérdidas

en peso durante la molienda son mayores para la mezcla hipereutética (7.2% y 16.94%, respectivamente) con respecto a la mezcla eutética (3.7% y 12.33%, respectivamente). Esto se debe, nuevamente, al hecho de que la primera mezcla contiene una mayor proporción de precursores suaves [CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y $(\text{MgCO}_3)_4\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$] que pueden ser afectados más fácilmente por la molienda.

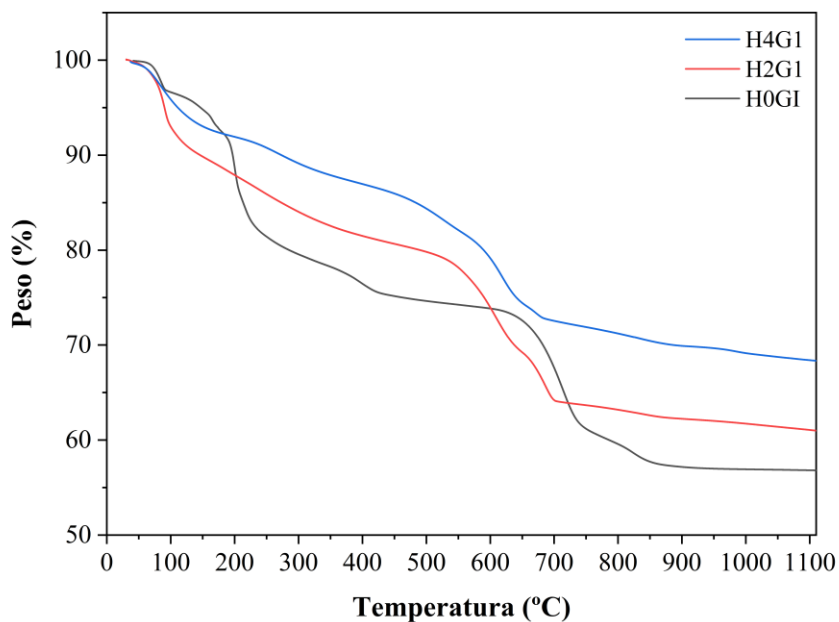


Figura 7.24. Curvas de termogravimetría obtenidas para la mezcla de composición hipereutética activada mecánicamente a diferentes tiempos con GI.

7.2.3 Difracción de Rayos X

Composición Eutéctica

a) Mezcla sin ACP

En la Figura 7.25 se puede ver que sin ACP y sin molienda, en el patrón de DRX se detectan en la muestra solamente los cuatro precursores químicos empleados para prepararla. Sin embargo, después de 2 o 4 h de molienda se detecta solamente la presencia de los compuestos SiO_2 y CaCO_3 .

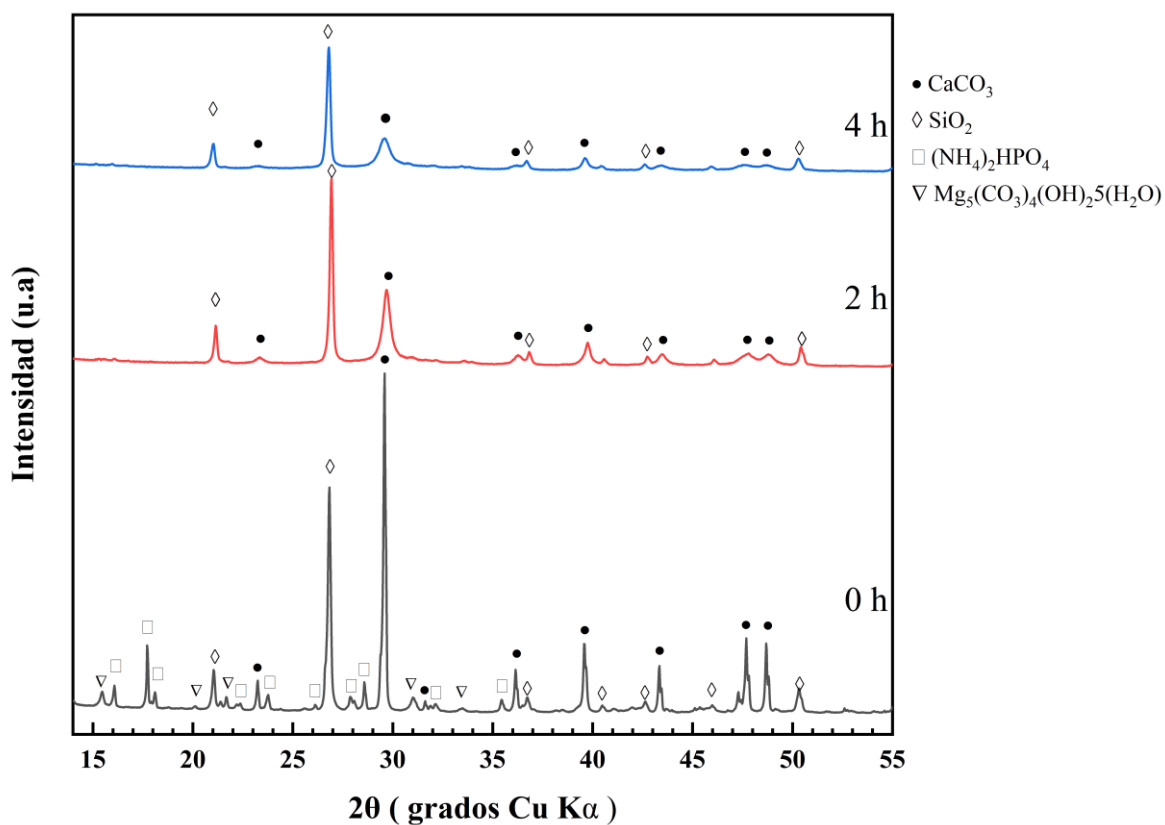


Figura 7.25. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición eutéctica activada mecánicamente a diferentes tiempos sin ACP.

Se observa que con la molienda la intensidad de las reflexiones de SiO_2 y CaCO_3 disminuye considerablemente, con respecto a la muestra no molida, lo cual es más acentuado conforme se incrementa el tiempo, siendo mayor este efecto para el caso del CaCO_3 . Probablemente esto se debe a una disminución en la cantidad de ambos compuestos, o a la amorfización parcial de los mismos, durante la molienda. Esto a su vez parece deberse a la ocurrencia de

algunas reacciones químicas durante la molienda, en las que participan todos los precursores químicos presentes en la mezcla original. Durante dichas reacciones, los compuestos SiO_2 y CaCO_3 son consumidos y/o amorfizados parcialmente, mientras que los compuestos $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y $(\text{MgCO}_3)_4\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ son consumidos totalmente, formándose productos gaseosos que escapan a la atmósfera, así como productos sólidos amorfos que no son detectados en los patrones de DRX obtenidos para las muestras molidas.

b) Mezcla con ACP

Ácido oxálico vs. Glicina vs. Ácido esteárico

Como se observó en la Figura 7.25, en la Figura 7.26 se puede ver que sin ACP y con 4 h de molienda se detecta solamente la presencia de los compuestos SiO_2 y CaCO_3 , correspondiendo la menor intensidad a las reflexiones de este último compuesto.

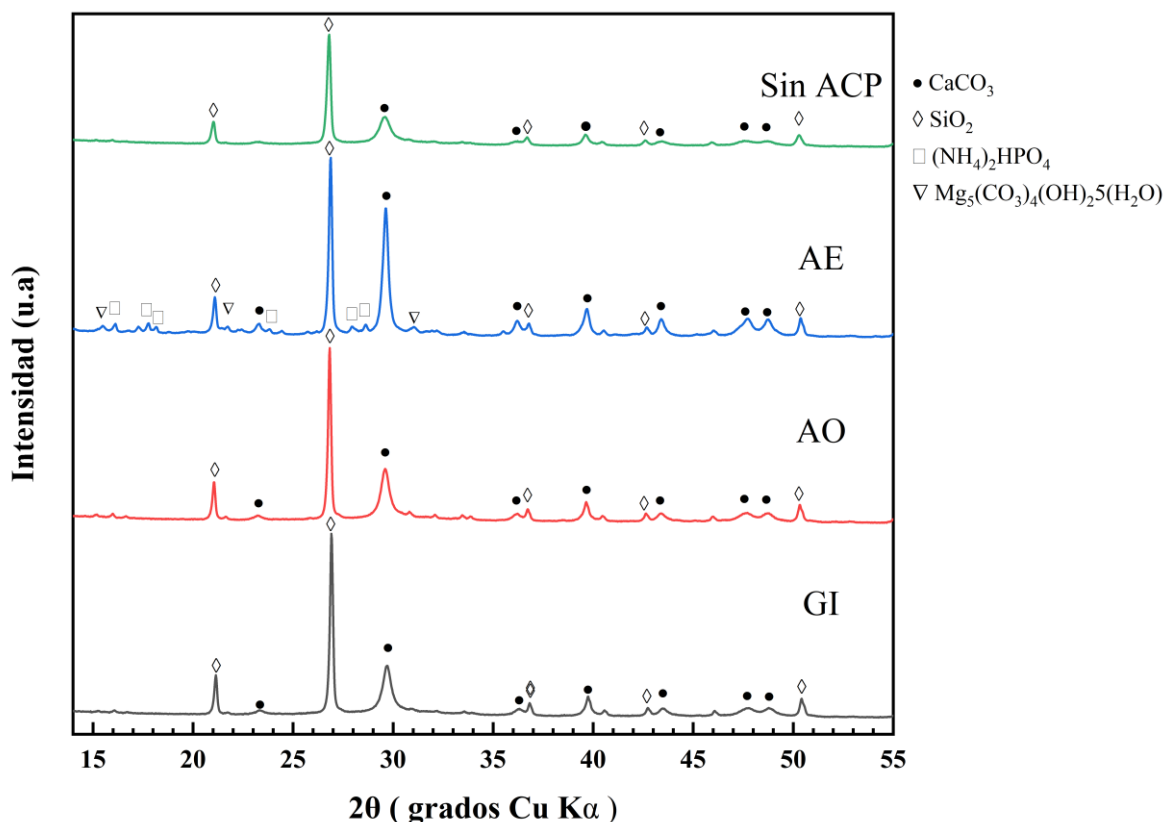


Figura 7.26. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición eutéctica activada mecánicamente por 4 h sin ACP y con ácido oxálico (AO), glicina (GI), y ácido esteárico (AE).

En el apartado anterior se explicó la probable razón de esto. Para el mismo tiempo de molienda, se observa algo similar en las muestras molidas con ácido oxálico y glicina. En el caso de estos dos ACP, los patrones de DRX son muy similares entre sí, y ambos difieren del obtenido para la muestra sin ACP solamente en el hecho de que en esta última las intensidades de las reflexiones de las dos fases detectadas son menores que en las muestras con ACP. Esto indica que la presencia del ácido oxálico y de la glicina ejerce un efecto hasta cierto punto inhibitorio sobre las reacciones que ocurren durante la molienda, de tal manera que mientras sigue consumiéndose por completo los compuestos $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y $(\text{MgCO}_3)_4\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ presentes en las muestras, se consume una menor cantidad de los compuestos SiO_2 y CaCO_3 presentes en las mismas, o una menor cantidad de estos compuestos se amorfiza. Por otra parte, en la muestra con ácido esteárico, además de la presencia de los compuestos SiO_2 y CaCO_3 , se detecta también la presencia de los compuestos $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y $(\text{MgCO}_3)_4\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Las dos primeras fases son las mayoritarias, correspondiendo nuevamente las mayores intensidades a las reflexiones del SiO_2 , seguidas por las reflexiones del CaCO_3 , mientras que los otros dos compuestos se encuentran presentes solamente en cantidades muy pequeñas. En esta muestra se aprecian las mayores intensidades para las reflexiones correspondientes al CaCO_3 , en comparación con los otros tres patrones de DRX. Por lo tanto, el efecto inhibitorio sobre las reacciones que ocurren durante la molienda es mucho mayor para el caso del ácido esteárico, con respecto al observado con el uso del ácido oxálico y de la glicina, lo cual concuerda con lo observado a partir de las curvas de análisis térmicos.

Ácido Oxálico

En la Figura 7.27 puede apreciarse que con ácido oxálico y sin molienda el patrón de DRX es idéntico al obtenido sin ACP y sin molienda (Figura 7.25), detectándose en ambos casos solamente los cuatro precursores químicos empleados para preparar la mezcla. En contraste, como se vio en la Figura 7.26, se detecta solamente la presencia de los compuestos SiO_2 y CaCO_3 cuando se muele la muestra con ácido oxálico. La única diferencia existente al incrementar el tiempo de molienda de 2 a 4 h, en presencia de este ACP, es que ocurre una disminución en la intensidad de las reflexiones de ambas fases, lo cual es más acentuado para el caso de la fase CaCO_3 .

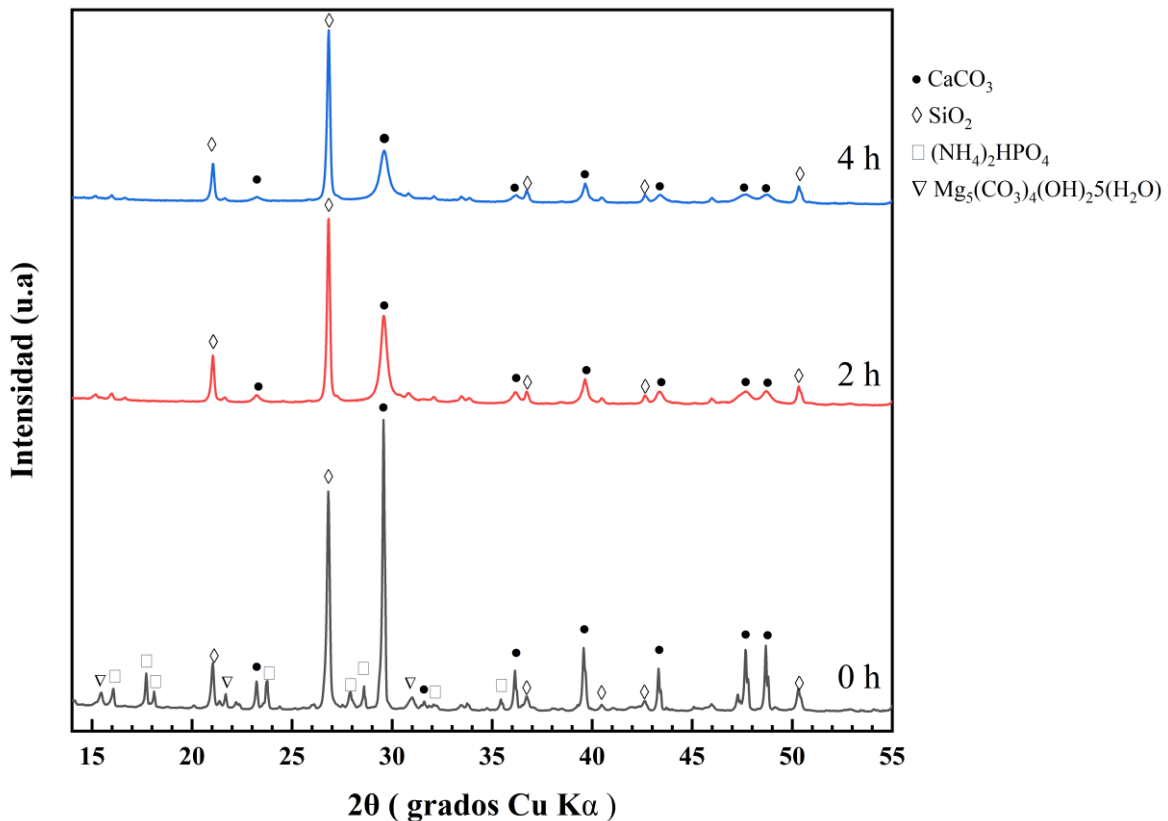


Figura 7.27. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición eutéctica activada mecánicamente a diferentes tiempos con ácido oxálico.

Glicina

En la Figura 7.28 puede apreciarse que, con GI, y con y sin molienda, ocurre exactamente lo mismo que lo explicado con respecto a las muestras con AO (Figura 7.27).

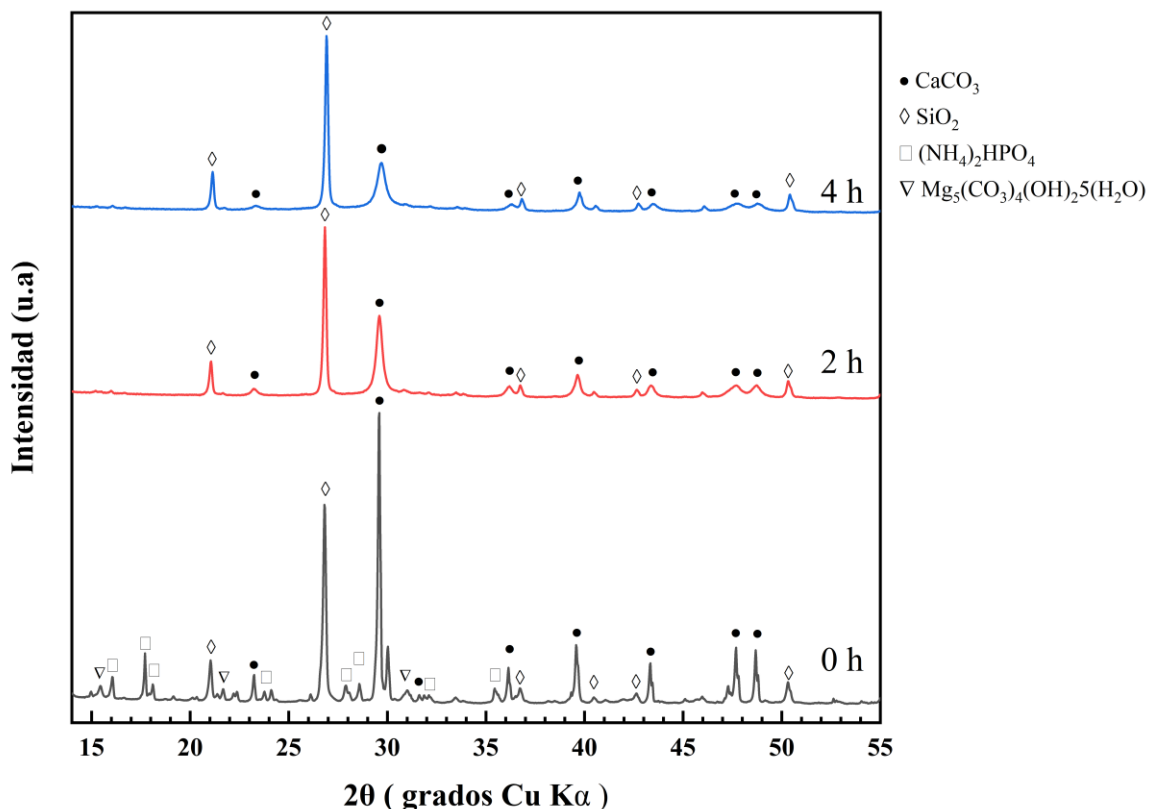


Figura 7.28. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición eutéctica activada mecánicamente a diferentes tiempos con GI.

Composición hipereutéctica

a) Mezcla sin ACP

En la Figura 7.29 puede apreciarse que la mezcla hipereutéctica sin ACP, sin moler o molida por 2 o 4 h, presenta un comportamiento muy similar al observado para la mezcla eutéctica bajo las mismas condiciones (Figura 7.25), con la diferencia de que después de 2 h de molienda en el patrón de DRX de la primera composición se detecta, además de la presencia de los compuestos SiO_2 y CaCO_3 , una pequeña cantidad del compuesto $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, el cual ya no aparece después de 4 h de molienda.

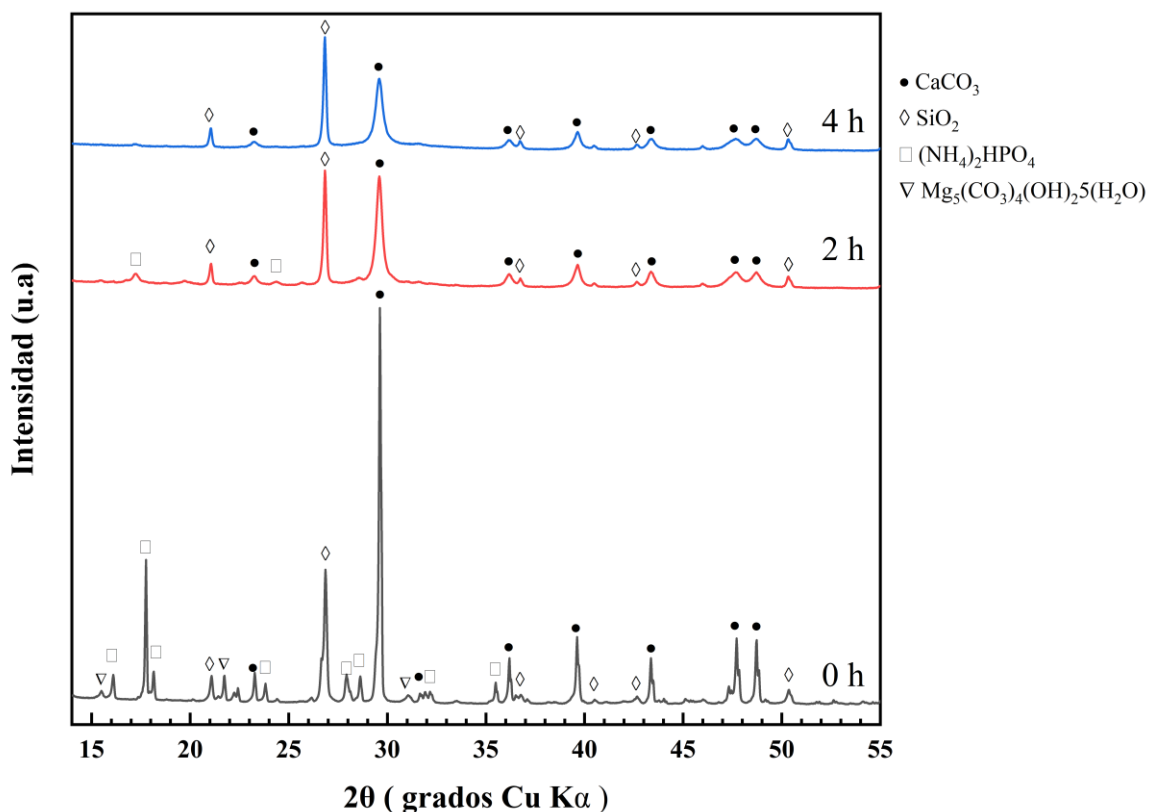


Figura 7.29. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición hipereutéctica activada mecánicamente a diferentes tiempos sin ACP.

b) Mezcla con ACP

Ácido Oxálico vs. Glicina vs. Ácido Esteárico

En la Figura 7.30 se puede ver que para la composición hipereutéctica sin ACP y con 4 h de molienda se detecta solamente la presencia de los compuestos SiO_2 y CaCO_3 , correspondiendo las menores intensidades a las reflexiones de este último. Esto es similar a lo observado en la Figura 7.26 para la composición eutéctica, con la diferencia de que en el patrón de DRX de esta composición la intensidad de las reflexiones del compuesto CaCO_3 es mucho menor a la observada en la Figura 7.30 para el mismo compuesto. Para el mismo tiempo de molienda, los patrones de DRX obtenidos para las muestras de composición hipereutéctica molidas con ácido oxálico y glicina son muy similares entre sí, y ambos también son muy parecidos al obtenido para la misma mezcla sin ACP. Los patrones de DRX obtenidos con glicina y ácido oxálico difieren entre sí solamente en el hecho de que en este último aparece, además de los compuestos SiO_2 y CaCO_3 , una pequeña cantidad del

compuesto $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. El patrón de DRX obtenido sin ACP es muy similar al obtenido con glicina, con la diferencia de que las reflexiones correspondientes al compuesto CaCO_3 son más intensas en el segundo que en el primero. Por otra parte, en la muestra con ácido esteárico, además de la presencia de los compuestos SiO_2 y CaCO_3 , se detecta también la presencia de una pequeña cantidad de los compuestos $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Las dos primeras fases son las mayoritarias en dicha muestra, correspondiendo las mayores intensidades a las reflexiones del compuesto CaCO_3 , seguidas por las reflexiones del compuesto SiO_2 . De hecho, en esta muestra se aprecian las mayores intensidades para las reflexiones correspondientes al CaCO_3 , en comparación con los otros tres patrones de DRX. Por lo tanto, para la mezcla hipereutética, al igual que para la muestra eutética, se observa que el efecto inhibitor sobre las reacciones que ocurren durante la molienda es mucho mayor para el caso del ácido esteárico, con respecto al observado con el uso del ácido oxálico y de la glicina, lo cual concuerda con lo observado a partir de las curvas de análisis térmicos.

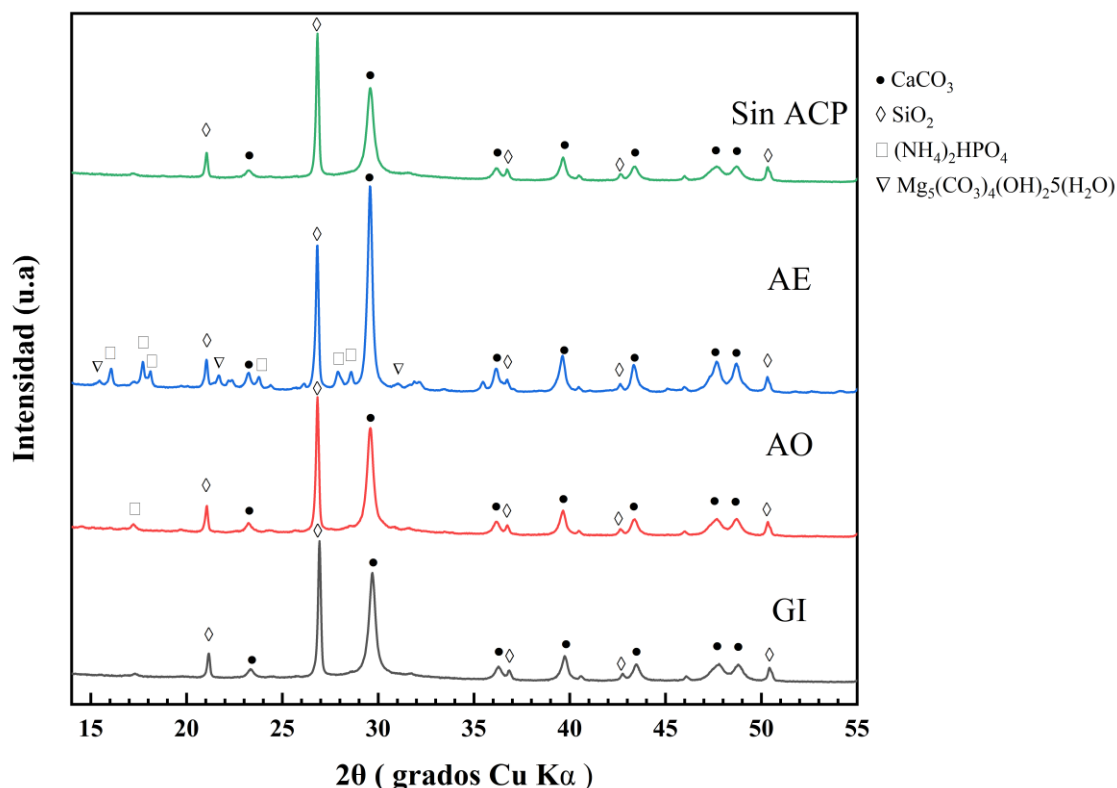


Figura 7.30. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición hipereutética activada mecánicamente por 4 h sin ACP y con ácido oxálico (AO), glicina (GI), y ácido esteárico (AE).

Ácido Oxálico

En la Figura 7.31 puede apreciarse que para la composición hipereutética con ácido oxálico y sin molienda, el patrón de DRX es muy parecido al obtenido para la misma mezcla sin ACP y sin molienda (Figura 7.29), detectándose en ambos casos solamente los cuatro precursores químicos iniciales. Sin embargo, con ácido oxálico la intensidad de las reflexiones correspondientes al compuesto $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ es menor que sin la adición de ACP. En contraste, cuando se muele por 2 h la muestra con ácido oxálico se detecta principalmente la presencia de los compuestos SiO_2 y CaCO_3 , ambos en proporciones similares, además de una pequeña cantidad del compuesto $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Al incrementar el tiempo de molienda a 4 h en presencia del mismo ACP, deja de detectarse dicho compuesto y ocurre una disminución en la intensidad de las reflexiones de las otras dos fases, lo cual es más acentuado para el caso del CaCO_3 , de tal manera que ahora la proporción de la fase SiO_2 es ligeramente mayor.

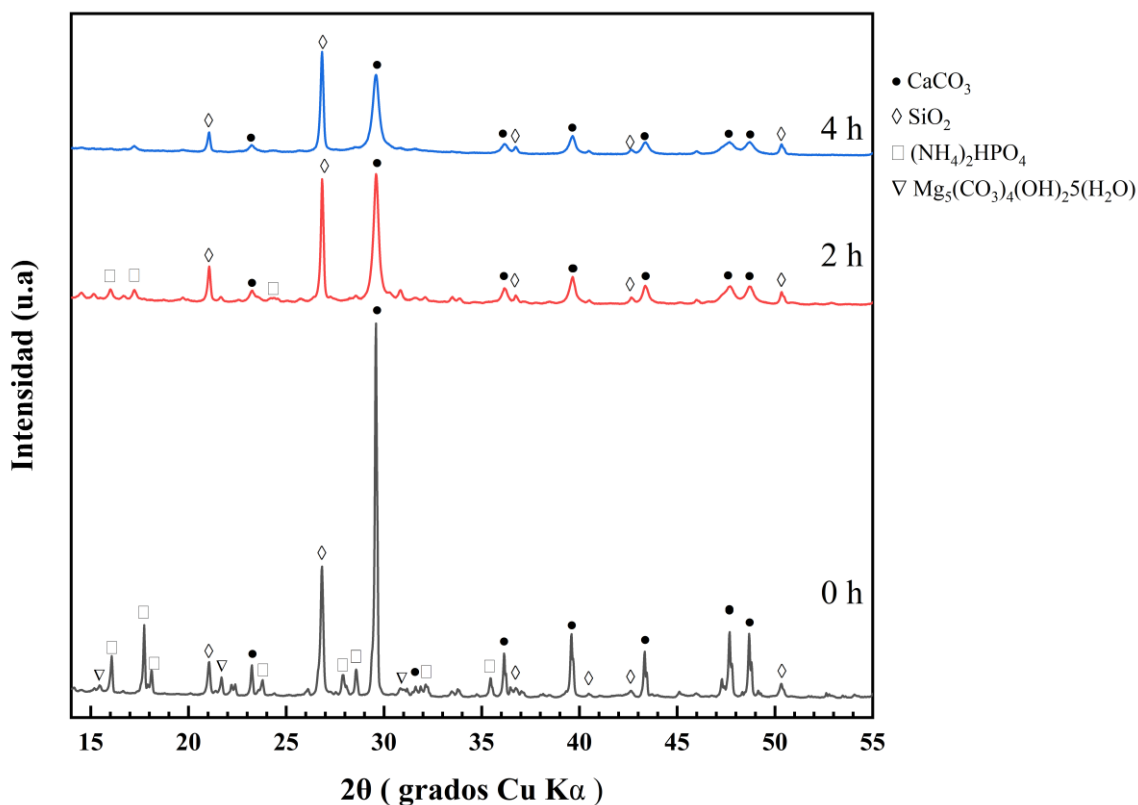


Figura 7.31. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición hipereutética activada mecánicamente a diferentes tiempos con ácido oxálico.

Glicina

En la Figura 7.32 puede apreciarse que, con glicina, y con y sin molienda, en general ocurre algo muy similar a lo observado para la mezcla hipereutética con ácido oxálico bajo las mismas condiciones experimentales (Figura 7.31). Sin embargo, con glicina y sin molienda la intensidad de las reflexiones correspondientes a la fase SiO_2 es ligeramente menor que en la misma mezcla sin molienda y sin ACP, lo que significa que la glicina protege un poco más al compuesto $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ de la composición hipereutética, con respecto al ácido oxálico, de que participe en las reacciones que tienen lugar durante la molienda.

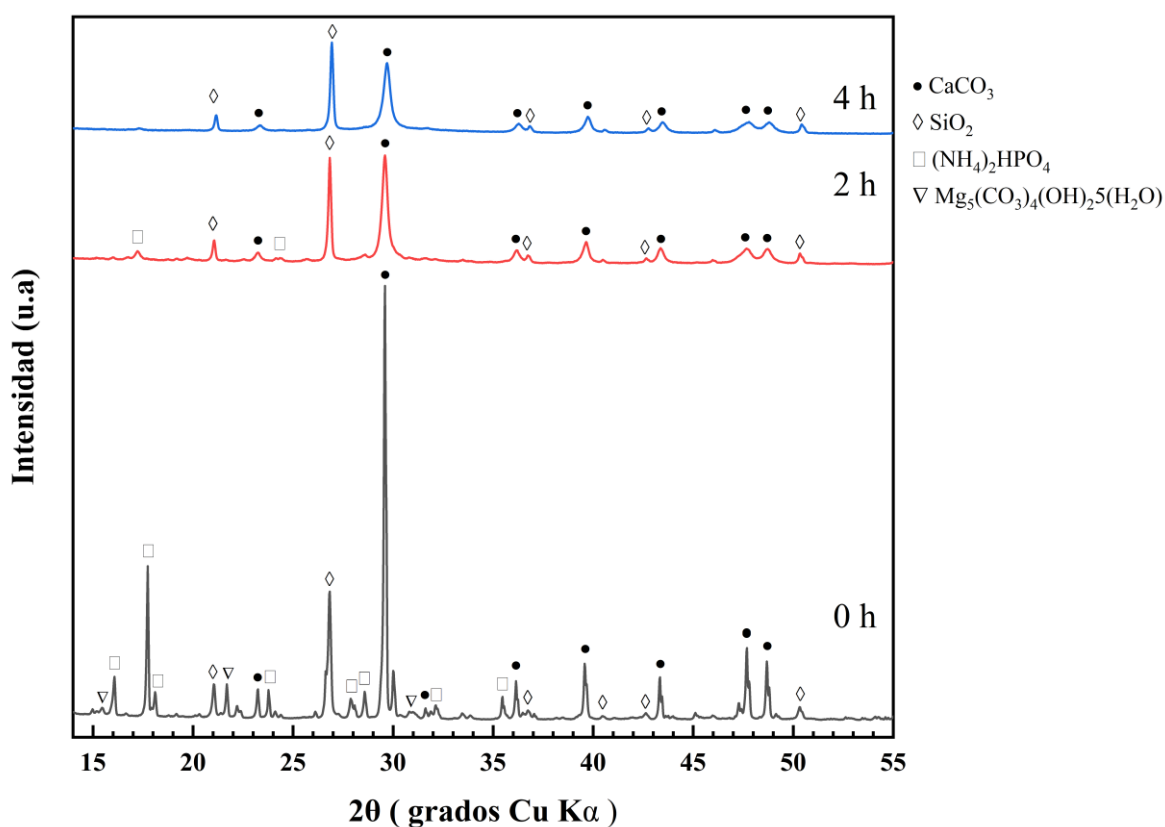


Figura 7.32. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición hipereutética activada mecánicamente a diferentes tiempos con glicina.

7.2.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Composición Eutéctica

a) Mezcla sin ACP

En la Figura 7.33 se presentan los espectros de FT-IR obtenidos para la composición eutéctica con distintos tiempos de molienda sin ACP. En dichos espectros se pueden distinguir las bandas características del grupo funcional CO_3^{2-} pertenecientes a la fase CaCO_3 , ubicadas a los números de onda de 1423, 871 y 713 cm^{-1} . También se aprecian las bandas características del SiO_2 ubicadas a 1085 y 796 cm^{-1} , correspondiendo a los modos de estiramiento y doblamiento de los enlaces Si-O, y a 460 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace Si-O-Si (Catauro et al., 2020; Lu & Yan, 2004). Con respecto al precursor $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, las señales ubicadas a 2500 y 2850 cm^{-1} corresponden al modo de vibración del enlace N-H; la ubicada a 1100 cm^{-1} corresponde al modo de estiramiento del grupo funcional P-O-H y las ubicadas a 1050, 995, 660, 520 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración de los iones de fosfato (PO_4) (Abdel-Kader et al., 1991; Akhtar & Podder, 2011). Las bandas del compuesto $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ son más complicadas de distinguir, sin embargo, se observa su presencia a 3650w, 3510, 3440s, 2920sh, 1660sh, 1645sh, 1480s, 1422s, 1112w, 881, 850, 800, 740sh, 715, 665, 600, 475sh, 410s y 375sh (Chukanov & Chervonnyi, 2016).

En la Figura 7.33 puede apreciarse que el principal efecto de la molienda es causado sobre las bandas características del grupo funcional CO_3^{2-} pertenecientes a la fase CaCO_3 , especialmente en las ubicadas a los números de onda cercanos a $\sim 1423 \text{ cm}^{-1}$. Conforme se incrementa el tiempo de molienda, dichas bandas se combinan en una sola señal y su intensidad aumenta. Esto podría estar relacionado con la re-carbonatación de los polvos después de la molienda, debido a la re-absorción de CO_2 del aire.

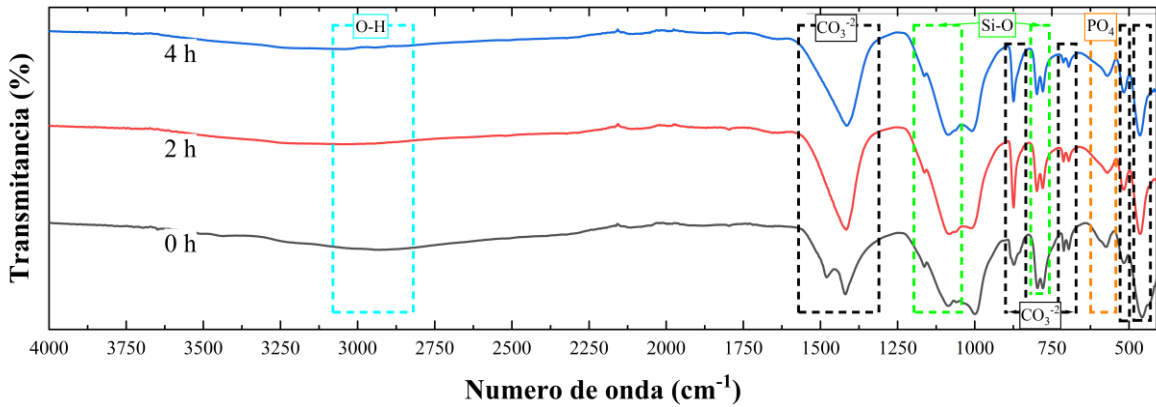


Figura 7.33. Espectros de FT-IR de la mezcla con composición eutéctica sin activación mecánica (0 h) y sometida a distintos tiempos de activación mecánica (2 y 4 h), en todos los casos sin ACP.

b) Mezcla con ACP

Ácido Oxálico

Para el caso de la mezcla eutéctica con ácido oxálico como ACP, en la Figura 7.34 nuevamente puede notarse que el principal efecto de la molienda es causado sobre las bandas características del grupo funcional CO_3^{2-} pertenecientes a la fase CaCO_3 , especialmente en las ubicadas a los números de onda cercanos a $\sim 1423 \text{ cm}^{-1}$. De nuevo, conforme se incrementa el tiempo de molienda, dichas bandas se combinan en una sola señal y su intensidad aumenta, lo cual probablemente es debido a la re-absorción de CO_2 del aire.

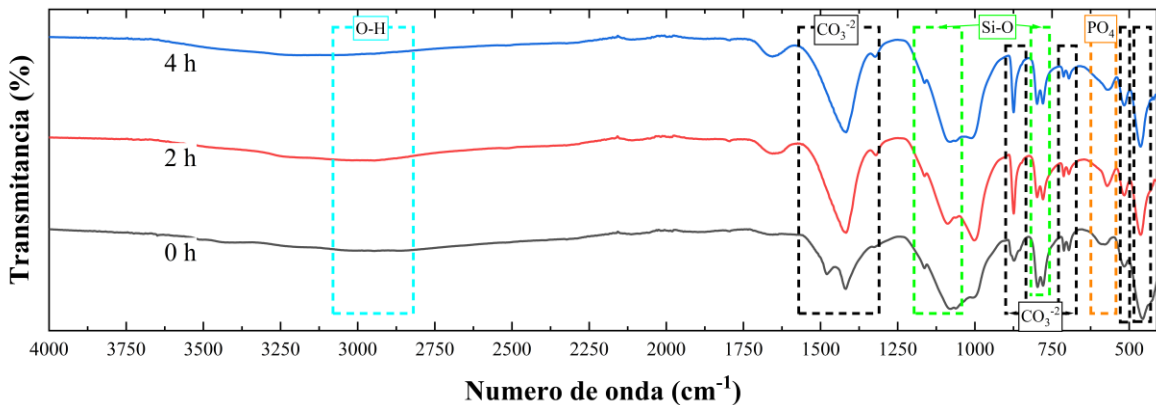


Figura 7.34. Espectros de FT-IR de la mezcla con composición eutéctica sin activación mecánica (0 h) y sometida a distintos tiempos de activación mecánica (2 y 4 horas), en todos los casos con ácido oxálico como ACP.

Se observa también una señal adicional ubicada a $\sim 1725\text{ cm}^{-1}$, la cual es más evidente en las muestras molidas por 2 y 4 h, y que podría ser atribuida a la presencia del ácido oxálico, correspondiendo a la vibración de estiramiento $\text{C}=\text{O}$ en los espectros de los ácidos carboxílicos (Muthuselvi et al., 2016).

Glicina

Para el caso de la mezcla eutéctica con glicina como ACP, en la Figura 7.35 nuevamente puede notarse que el principal efecto de la molienda es causado sobre las bandas características del grupo funcional CO_3^{2-} pertenecientes a la fase CaCO_3 , especialmente en las ubicadas a los números de onda cercanos a $\sim 1423\text{ cm}^{-1}$, lo cual se debe a las razones ya explicadas. En este caso se observa una tenue señal adicional ubicada a $\sim 1625\text{ cm}^{-1}$, con respecto a las señales observadas en la Figura 7.33 para la misma mezcla sin ACP, la cual es más evidente en las muestras molidas por 2 y 4 h, y que podría ser atribuida a la presencia de la glicina, correspondiendo en las muestras molidas probablemente al estiramiento asimétrico del grupo funcional COO^- de la γ -glicina (Kumar et al., 2012). Para esta asignación se ha asumido que inicialmente se tenía α -glicina en la mezcla, la cual se transformó en γ -glicina durante la molienda (Chen et al., 2021). En la muestra sin molienda probablemente en esa misma región del espectro se tenía una banda de baja intensidad correspondiente al estiramiento $\text{C}=\text{O}$ de la α -glicina (Damodaran et al., 2017).

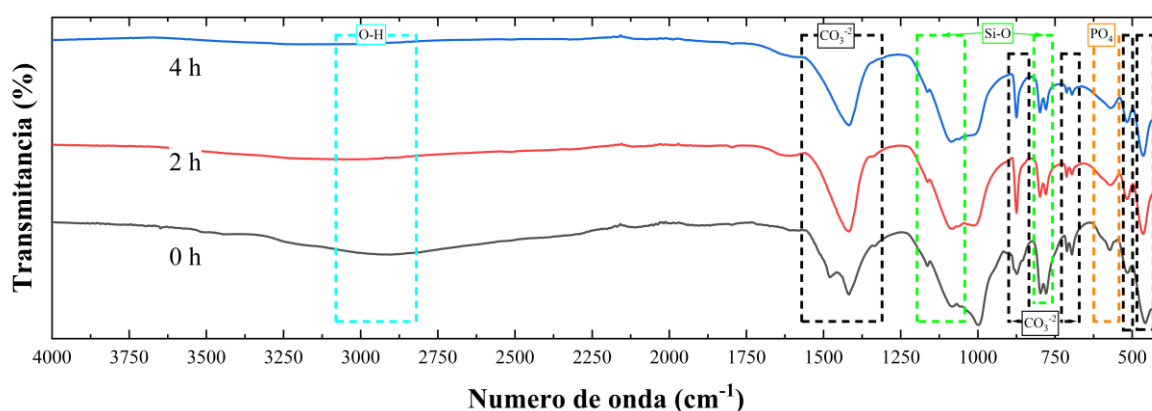


Figura 7.35. Espectros de FT-IR de la mezcla con composición eutéctica sin activación mecánica (0 h) y sometida a distintos tiempos de activación mecánica (2 y 4 h), en todos los casos con glicina como ACP.

Ácido Oxálico vs. Glicina vs. Ácido Esteárico

Como se puede ver en la Figura 7.36, los espectros de FT-IR de la mezcla eutéctica son similares entre sí después de 4 h de molienda, sin ACP y con los tres aditivos utilizados (GI, AO y AE). Las dos principales diferencias observadas entre ellos son las siguientes: 1) la intensidad de las bandas correspondientes al CO_3^{2-} se incrementa en el orden GI \rightarrow AO \rightarrow Sin ACP \rightarrow AE, lo cual significa que la re-carbonatación sufrida por los polvos después de la molienda se incrementa en ese mismo orden, y 2) para el mismo tiempo de molienda, las bandas características del SiO_2 ubicadas a $\sim 1085 \text{ cm}^{-1}$, correspondientes al modo de estiramiento de los enlaces Si-O, pasan gradualmente de presentarse como un solo pico fusionado para el caso del GI, para presentarse, en el caso del AE, como los dos picos cercanos bien definidos observados normalmente alrededor de dicho número de onda en muestras sin ACP e independientemente del tiempo de molienda a la que hayan sido sometidas, ver Figura 41, pasando por la situación en la cual la presencia de ambos picos empieza a percibirse con AO y sin ACP. Esto significa que el grado de amorfización del SiO_2 también disminuye en el orden GI \rightarrow AO \rightarrow Sin ACP \rightarrow AE. Adicionalmente, en el caso del AO, el pico ubicado a $\sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ puede ser atribuido a la vibración de estiramiento del grupo funcional C=O del ACP (Muthuselvi et al., 2016).

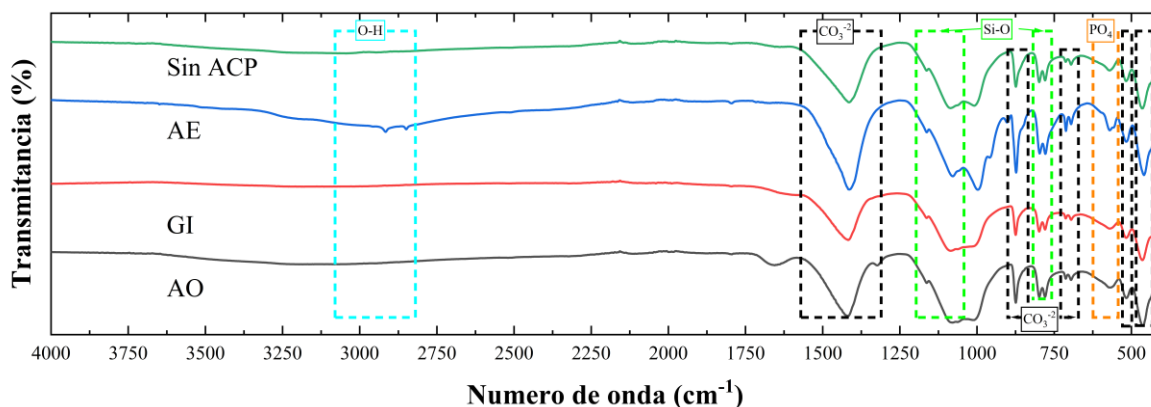


Figura 7.36. Espectros de FT-IR de la mezcla con composición eutéctica activada mecánicamente por 4 h sin ACP y con ácido oxálico (AO), glicina (GI) y ácido esteárico (AE).

Composición Hipereutética

a) Mezcla sin ACP

En la Figura 7.37 se presentan los espectros de FT-IR obtenidos para la composición hipereutética con distintos tiempos de molienda sin ACP. Al igual que en la composición eutética, Figura 7.33, puede apreciarse que la molienda causa que las bandas características del grupo funcional CO_3^{2-} pertenecientes a la fase CaCO_3 , ubicadas a números de onda cercanos a $\sim 1423 \text{ cm}^{-1}$, se combinen en una sola señal y su intensidad aumente, lo cual es un poco más acentuado para 2 h de molienda. Lo anterior puede ser atribuido a la re-carbonatación de la mezcla molida. Así mismo, se aprecia que las bandas características del SiO_2 ubicadas a alrededor de $\sim 1085 \text{ cm}^{-1}$, correspondientes al modo de estiramiento de los enlaces Si-O (Catauro et al., 2020; Lu & Yan, 2004), también se combinan gradualmente en una sola señal al incrementar el tiempo de molienda. Esto puede ser atribuido a una probable amorfización gradual del SiO_2 .

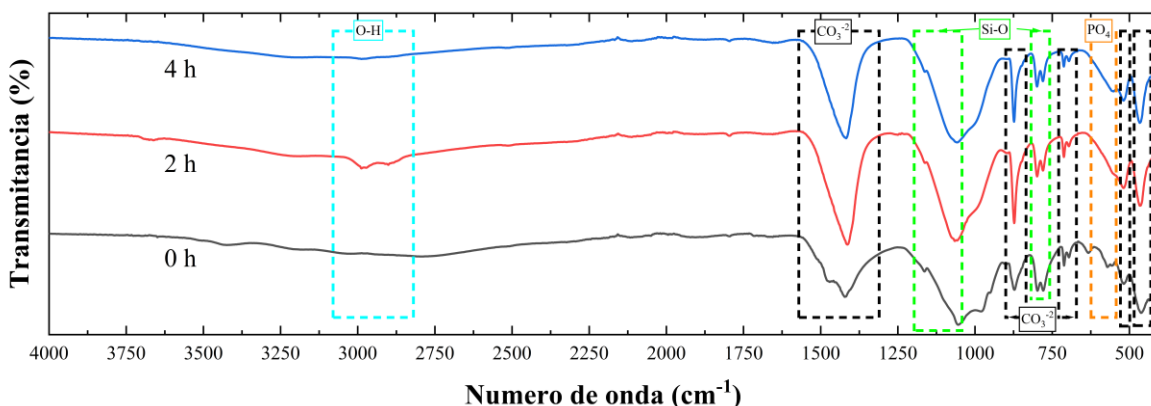


Figura 7.37. Espectros de FT-IR de la mezcla con composición hipereutética sin activación mecánica (0 h) y sometida a distintos tiempos de activación mecánica (2 y 4 h), en todos los casos sin ACP.

b) Mezcla con ACP

Ácido Oxálico

Para el caso de la mezcla hipereutética con ácido oxálico como ACP, en la Figura 7.38 puede notarse que la molienda causa el mismo efecto descrito para la Figura 7.37 con respecto al comportamiento de las bandas características del grupo funcional CO_3^{2-} pertenecientes a la fase CaCO_3 , especialmente en las ubicadas a los números de onda cercanos a $\sim 1423 \text{ cm}^{-1}$. Se observa que la molienda también modifica una banda ubicada a $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, la cual se puede atribuir al SiO_2 , correspondiendo al modo de doblamiento de los enlaces Si-O (Catauro et al., 2020; Lu & Yan, 2004). En este caso, sin molienda se tiene en ese número de onda la presencia de un solo pico agudo, el cual con 2 y 4 h de molienda se convierte en una señal más ancha con dos pequeños picos muy cercanos entre sí en la punta. Este comportamiento también podría ser atribuido a la probable amorfización gradual del SiO_2 . Nuevamente, se observa una pequeña señal ubicada a $\sim 1715 \text{ cm}^{-1}$, la cual es más evidente en las muestras molidas por 2 y 4 h, y que podría ser atribuida a la presencia del ácido oxálico, correspondiendo a la vibración de estiramiento C=O en los espectros de los ácidos carboxílicos (Muthuselvi et al., 2016).

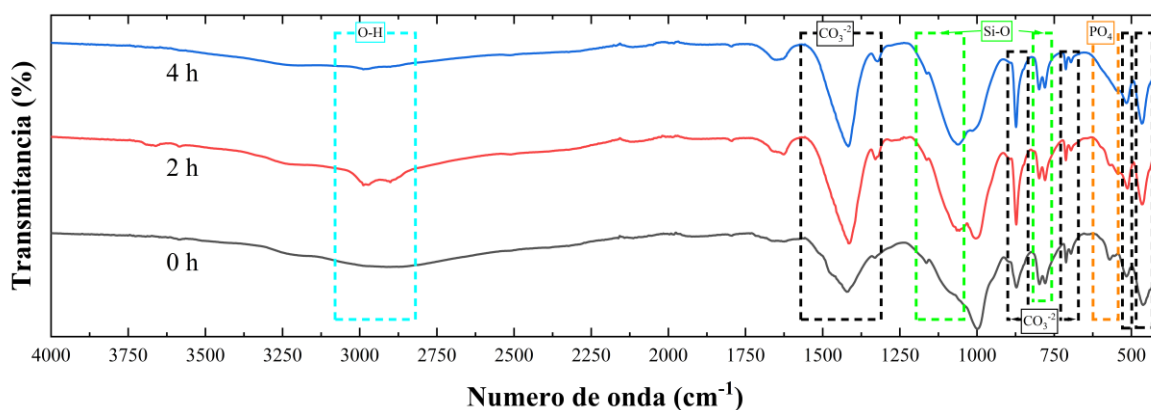


Figura 7.38. Espectros de FT-IR de la mezcla con composición hipereutética sin activación mecánica (0 h) y sometida a distintos tiempos de activación mecánica (2 y 4 h), en todos los casos con ácido oxálico como ACP.

Glicina

Para el caso de la mezcla hipereutética con glicina como ACP, en la Figura 7.39 nuevamente puede notarse que las bandas características del grupo funcional CO_3^{2-} pertenecientes a la fase CaCO_3 , especialmente las ubicadas a números de onda de $\sim 1423 \text{ cm}^{-1}$, son modificadas por la molienda. El cambio principal que ocurre en estas bandas es que su forma se vuelve mucho más definida y su intensidad aumenta; esto último es más pronunciado después de 2 h de molienda. Nuevamente, la molienda también modifica una banda ubicada a $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, la cual es atribuida al modo de doblamiento de los enlaces Si-O del SiO_2 (Catauro et al., 2020; Lu & Yan, 2004). En este caso, se pasa de tener a ese número de onda un solo pico agudo intenso en el material no molido, a tener una señal más ancha, pero de intensidad similar a la del pico anterior, la cual presenta un pequeño “hombro” en su costado derecho, después de 2 o 4 h de molienda. En las muestras molidas por estos tiempos se observa también una tenue señal ubicada a $\sim 1625 \text{ cm}^{-1}$, la cual es atribuida al estiramiento asimétrico del grupo funcional COO^- de la γ -glicina (Kumar et al., 2012).

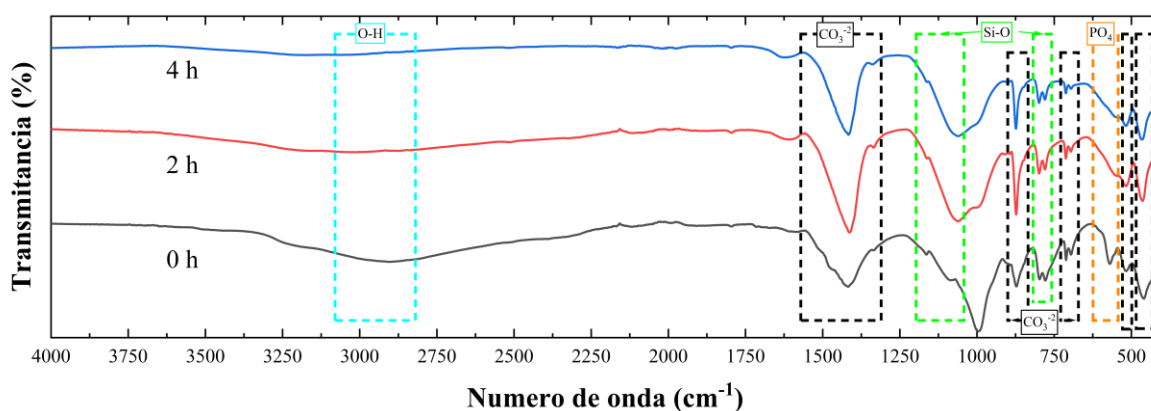


Figura 7.39. Espectros de FT-IR de la mezcla con composición hipereutética sin activación mecánica (0 h) y sometida a distintos tiempos de activación mecánica (2 y 4 h), en todos los casos con glicina como ACP.

Ácido Oxálico vs. Glicina vs. Ácido Esteárico

Al igual que para la mezcla eutéctica, Figura 7.36, para la mezcla hipereutéctica, Figura 7.40, se puede apreciar que la intensidad de las bandas correspondientes al CO_3^{2-} se incrementa en el orden $\text{GI} \rightarrow \text{AO} \rightarrow \text{Sin ACP} \rightarrow \text{AE}$, lo cual significa que la re-carbonatación sufrida por los polvos después de la molienda se incrementa en ese mismo orden. Para el mismo tiempo de molienda, las bandas características del SiO_2 ubicadas a $\sim 1085 \text{ cm}^{-1}$, correspondientes al modo de estiramiento de los enlaces Si-O, pasan de presentarse como un solo pico fusionado para el caso del GI, para presentarse como una banda ancha con un pequeño “hombro” en su costado derecho en el caso de las muestras con AO y sin ACP, así como a una banda ancha con dos picos muy cercanos entre sí en el caso de la muestra con AE. Nuevamente, esto es atribuido a una disminución en el grado de amorfización del SiO_2 en el orden $\text{GI} \rightarrow \text{AO} \rightarrow \text{Sin ACP} \rightarrow \text{AE}$, después de 4 h de molienda. En el caso del AO, el pico ubicado a $\sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ puede ser atribuido a la vibración de estiramiento del grupo funcional C=O del ACP (Muthuselvi et al., 2016). Así mismo, la tenue señal observada a $\sim 1625 \text{ cm}^{-1}$ en la muestra con glicina, es atribuida al estiramiento asimétrico del grupo funcional COO^- de la γ -glicina (Kumar et al., 2012).

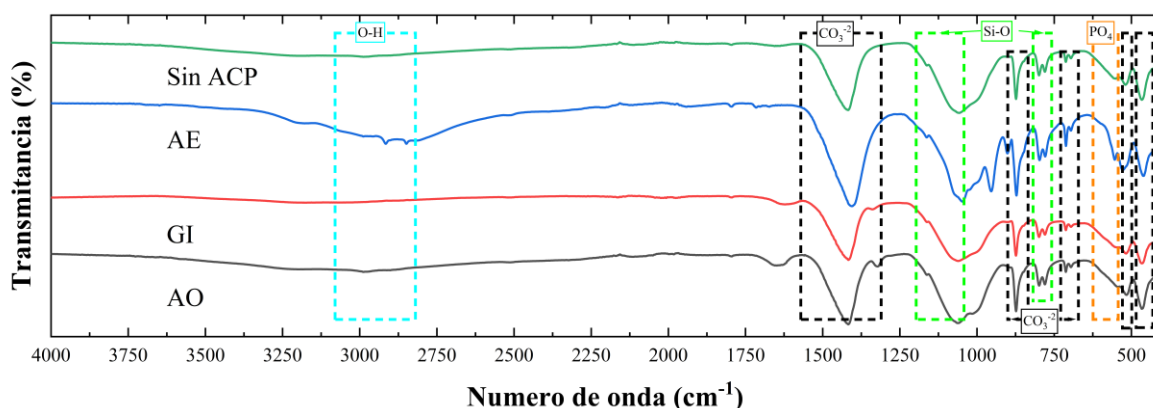


Figura 7.40. Espectros de FT-IR de la mezcla con composición hipereutéctica activada mecánicamente por 4 h sin ACP y con ácido oxálico (AO), glicina (GI), y ácido esteárico (AE).

7.3 Caracterización de los materiales sinterizados

7.3.1 Difracción de Rayos X

Composición Eutéctica

a) Mezclas sin ACP

En los materiales sinterizados de las mezclas eutéctica e hipereutéctica del sistema pseudo-binario dióxido [CMS₂, CaMg(SiO₃)₂] - fosfato tricálcico [C₃P, Ca₃(PO₄)₂], con o sin molienda de alta energía, y con y sin adición de ACP, solamente se esperaba obtener como fases de equilibrio una mezcla de una solución sólida de CMS₂ en β-C₃P, la cual comúnmente es denominada como β-C₃Pss, más CMS₂ (García-Carrodeguas et al., 2010). Se esperaba obtener más CMS₂ y menos C₃P en la mezcla eutéctica (63%CMS₂-37%C₃P), así como menos CMS₂ y más C₃P en la mezcla hipereutéctica (40%CMS₂-60%C₃P).

En esta sección de la tesis se ha verificado lo anterior, de una manera cualitativa, a partir de los patrones de DRX obtenidos para las dos mezclas mencionadas anteriormente, las cuales fueron sometidas a diferentes condiciones de procesamiento. Para la realización de dicho análisis cualitativo se consideró que la intensidad de las reflexiones, es decir, la altura de los picos, que aparecen en los patrones de DRX es proporcional a la concentración de las fases presentes en la mezcla. Por ejemplo, se consideró que la fase presente de una manera mayoritaria en una muestra en particular es la que presenta los picos más altos en el correspondiente patrón de DRX.

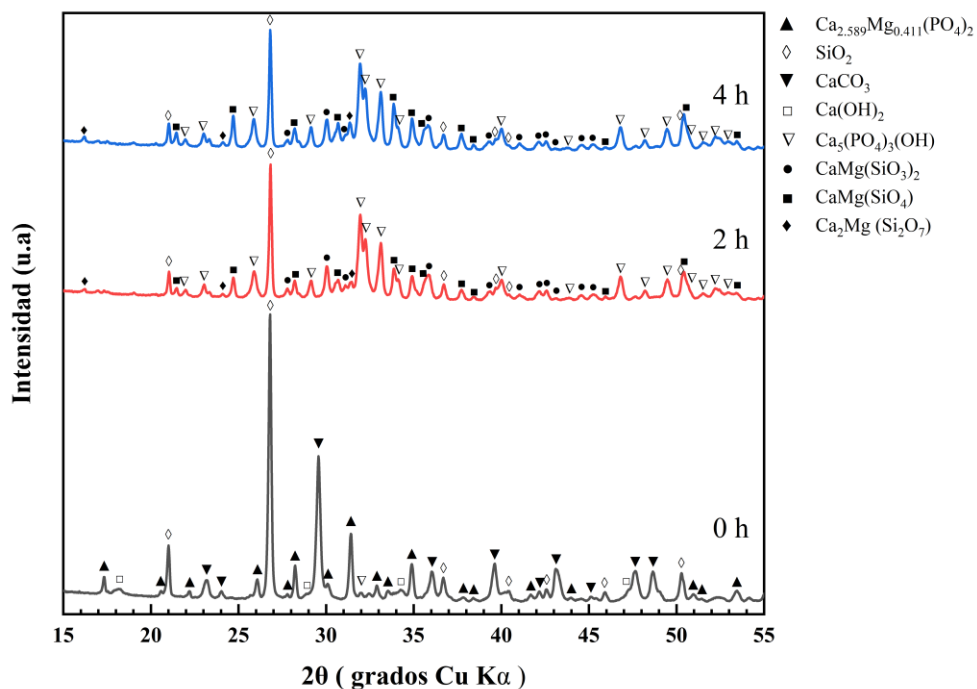


Figura 7.41. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición eutéctica activada mecánicamente a diferentes tiempos sin ACP y sinterizada después a 1000 °C/2 h.

Como puede verse en la Figura 7.41, correspondiente a la mezcla eutéctica sin ACP y sinterizada a 1000 °C/2 h con o sin molienda previa, el análisis cualitativo basado en las intensidades de los picos del patrón de DRX reveló que para el material sin moler (0 h) se obtuvo solamente una pequeña proporción de una de las fases deseadas [$\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, fase $\beta\text{-C}_3\text{Pss}$] después de la sinterización, correspondiendo el resto de las fases obtenidas a remanentes de algunos de los precursores químicos iniciales (SiO_2 y CaCO_3 , las cuales fueron las fases mayoritarias presentes en la muestra, con la mayor proporción correspondiendo a la primera de ellas), así como a fases intermedias o transitorias [$\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (oxiapatita)], las cuales aparecen en muy pequeñas cantidades en la muestra, y que deberían desaparecer por completo al formarse las verdaderas fases de equilibrio al incrementar la temperatura y/o el tiempo de reacción. Por otra parte, los patrones de DRX de la misma figura obtenidos para las muestras molidas por 2 o 4 h y posteriormente sinterizadas a las condiciones mencionadas, son muy similares entre sí. Con 2 h de molienda, las dos fases mayoritarias fueron SiO_2 y $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, correspondiendo la mayor proporción en la

muestra a la primera de ellas. En esta muestra se detectó también cantidades relativamente pequeñas de las fases $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$ y $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, así como trazas de la fase $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$. Con 4 h de molienda, se detectaron las mismas fases observadas con 2 h de activación mecánica, con la diferencia de que con el incremento en el tiempo ocurrió una disminución en la proporción de la sílice, así como un incremento en la proporción de todas las demás fases presentes en la muestra. Estos resultados indican que, bajo las mismas condiciones de sinterización, el incremento en el tiempo de molienda sin ACP resulta en una menor proporción de precursores químicos iniciales remanentes en las muestras, aunque sin que dichos precursores lleguen a desaparecer por completo, observándose también un incremento en la variedad y proporción de fases transitorias formadas. La composición química de estas últimas fases sugiere que las muestras molidas estuvieron más cerca de lograr la formación de las fases de equilibrio deseadas durante la sinterización, con respecto a la muestra no molida, aunque el tiempo de molienda hizo muy poca diferencia a este respecto.

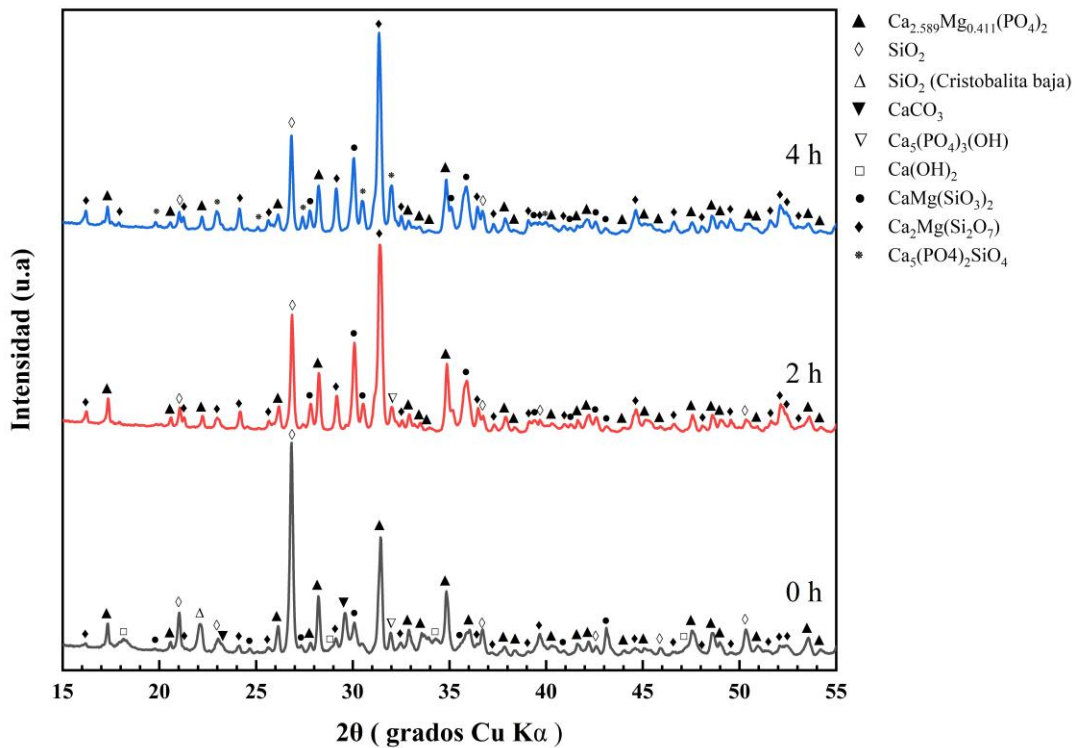


Figura 7.42. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición eutéctica activada mecánicamente a diferentes tiempos sin ACP y sinterizada después a 1100 °C por 2 h.

En la Figura 7.42 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición eutéctica sin ACP y sin y con molienda por 2 o 4 h, y sinterizada posteriormente a 1100 °C/2 h. Como puede verse, en la muestra sin molienda se obtienen cantidades apreciables de una de las fases de equilibrio esperadas [$\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, fase $\beta\text{-C}_3\text{Pss}$] y cantidades menores de la otra fase deseada [$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, fase CMS_2], además de cantidades considerables de algunos de los precursores iniciales remanentes (SiO_2 y CaCO_3 ; el primero de ellos es la fase mayoritaria presente en la muestra), así como cantidades menores de algunas fases intermedias o transitorias [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{O}_{11}$ (oxiapatita), $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$]. Después de 2 o 4 h de molienda, disminuye el número de fases detectadas y la proporción y el número de los precursores remanentes, y se incrementa la proporción de algunas de las fases transitorias y de las fases deseadas. En ambos casos, se detectan las siguientes cuatro fases, cuya proporción disminuye en el orden en que se les menciona: $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, SiO_2 , $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ y $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$. En ambos casos se detectó también la presencia de una

quinta fase presente en muy pequeña proporción, la cual es $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ para 2 h de molienda, y $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ para 4 h de molienda. Una diferencia importante entre los dos tiempos de molienda es que después de 2 h se tiene una mayor proporción de las dos fases deseadas que después de 4 h. Por último, otra diferencia con respecto al material no molido, es que con 2 y 4 h de molienda existe una mayor cantidad de $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ que de $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, lo cual se acerca más a lo esperado.

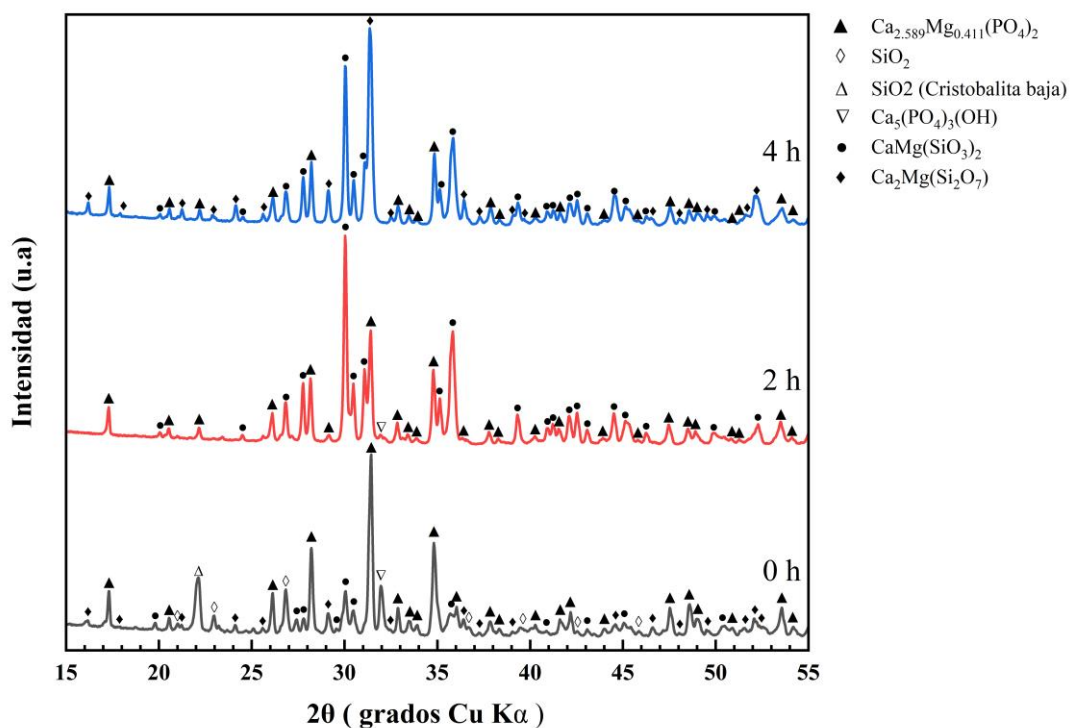


Figura 7.43. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición eutéctica activada mecánicamente a diferentes tiempos sin ACP y sinterizada después a 1200 °C por 2 h.

En la Figura 7.43 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición eutéctica sin ACP y sin y con molienda por 2 o 4 h, y sinterizada posteriormente a 1200 °C/2 h. En la muestra sin molienda se obtiene como fase mayoritaria una de las fases de equilibrio esperadas [$\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, fase $\beta\text{-C}_3\text{Pss}$], más una baja proporción de la otra fase deseada [$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, fase CMS_2], además de una proporción considerable de un precursor inicial remanente (SiO_2) y cantidades menores de algunas fases intermedias o transitorias

[$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{O}_{11}$ (oxiapatita) y $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$]. Después de 2 o 4 h de molienda, disminuye considerablemente el número de fases detectadas y ya no se detecta la presencia de precursores iniciales remanentes, además de que se incrementa la proporción de las fases deseadas, así como de alguna de las fases transitorias. Con 2 h de molienda se detectan las siguientes tres fases, cuya proporción disminuye en el orden en que se les menciona: $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ y $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. En contraste, con 4 h de molienda se detectan las siguientes tres fases, cuya proporción también disminuye en el orden en que se les menciona: $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ y $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. Por lo tanto, los resultados obtenidos con 2 h de molienda se acercan más a lo esperado, ya que con 4 h de molienda se tiene una mayor proporción de $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ que de $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, además de que en este caso una fase transitoria [$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$] es la mayoritaria.

b) Mezclas con ACP

Ácido Oxálico vs. Glicina vs. Ácido esteárico

En la Figura 7.44 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición eutéctica activada mecánicamente por 4 h y sinterizada posteriormente a 1000 °C por 2 h sin ACP o con ácido oxálico (AO), glicina (GI) o ácido esteárico (AE).

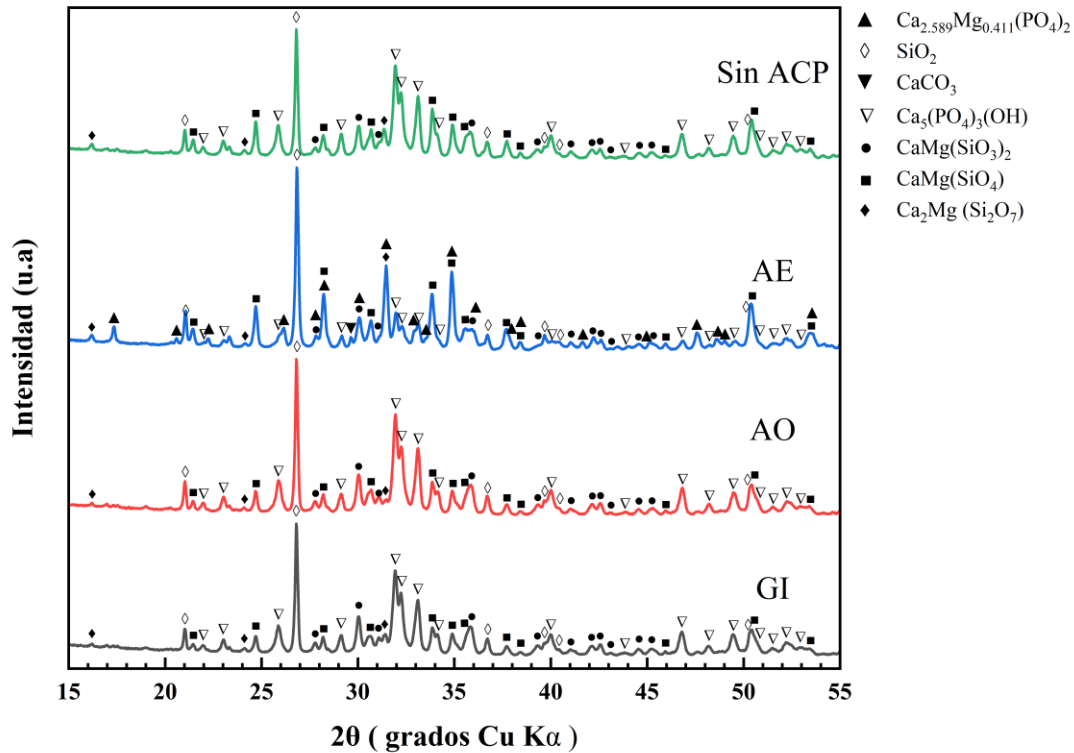


Figura 7.44. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición eutéctica activada mecánicamente por 4 h y sinterizada posteriormente a 1000 °C por 2 h sin ACP y con ácido oxálico (AO), glicina (GI) y ácido esteárico (AE).

Puede apreciarse que en las muestras sin ACP y con AO y GI se obtienen las mismas cinco fases. En estos tres casos, la fase mayoritaria es SiO_2 , que es un precursor inicial remanente, y el cual es seguido en proporción por la oxiapatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$], la cual es una fase intermedia o transitoria. Las otras tres fases presentes son: $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ y $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, la segunda de las cuales es una de las fases deseadas [CMS_2] y las otras dos son fases transitorias. En la muestra sin ACP, la proporción de dichas fases disminuye en el

mismo orden en el que se les acaba de mencionar, mientras que en las mezclas con AO y GI, la proporción de estas fases disminuye en el orden: $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2 \rightarrow \text{CaMg}(\text{SiO}_4) \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$. Por lo tanto, en estos tres casos, solamente una de las fases deseadas es obtenida, y en una proporción relativamente pequeña, la cual es algo mayor en los materiales con AO y GI, en comparación con la mezcla sin ACP. La diferencia más notoria entre la mezcla con AO y la mezcla con GI es que en la primera se tiene una mayor proporción de SiO_2 remanente. Por otra parte, en la mezcla con AE se detecta la formación de un mayor número de fases, con respecto a las otras tres mezclas. En este caso se observa la presencia de una cantidad apreciable de las fases $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ y $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, las cuales son las dos fases deseadas. También se observa la presencia de una proporción considerable de uno de los precursores iniciales remanentes y de trazas de otro de ellos (SiO_2 y CaCO_3 , respectivamente; la SiO_2 es la fase mayoritaria presente en la muestra), además de la presencia de cantidades menores de las fases transitorias $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$ y $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Por lo tanto, aunque en la mezcla con AE se detecta la formación de las dos fases deseadas, todavía se encuentra lejos de la composición de fases de equilibrio deseada, al igual que las otras tres mezclas estudiadas, debido a la presencia de un número considerable de fases precursoras remanentes y de fases transitorias después de la sinterización.

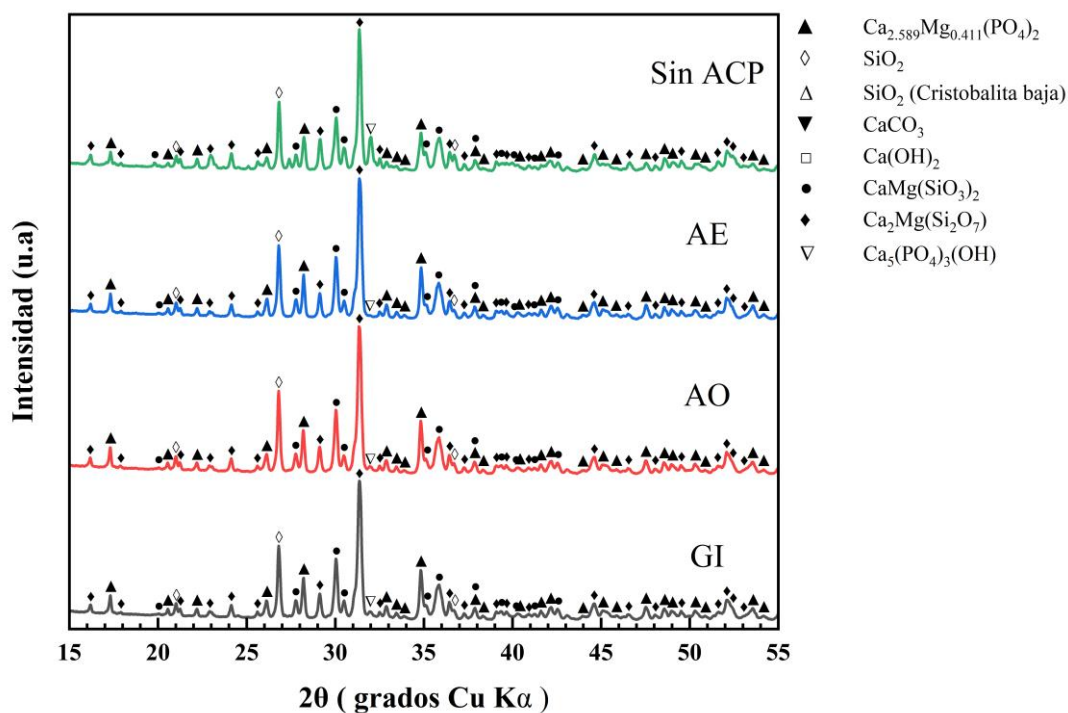


Figura 7.45. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición eutéctica activada mecánicamente por 4 h sin ACP y con ácido oxálico (AO), glicina (GI), y ácido esteárico (AE), y sinterizada posteriormente a 1100 °C por 2 h.

En la Figura 7.45 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición eutéctica activada mecánicamente por 4 h, ya sea sin ACP o con AO, GI o AE, y sinterizada posteriormente a 1100 °C/2 h. Puede apreciarse que en todos los casos se detectó la presencia de las mismas cinco fases, las cuales son (la proporción de las mismas disminuye en el orden en el que se les menciona): $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, SiO_2 , $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ y $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Por lo tanto, una fase intermedia o transitoria [$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$] es la mayoritaria en todas esas muestras, seguida por la presencia en ellas de una cantidad considerable de SiO_2 , el cual es un precursor inicial remanente, más una cantidad apreciable pero menor de las fases $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ y $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, las cuales son las deseadas, con una proporción ligeramente mayor para la primera con respecto a la segunda, aunque sin que exista una diferencia significativa a este respecto entre las diferentes mezclas. Por último, mientras que en la mezcla sin ACP se observa una cantidad relativamente pequeña de la fase intermedia o transitoria $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, en todas las mezclas con ACP añadido se detectan

únicamente trazas de esta fase. Es con base en estos resultados que se puede afirmar que todas las muestras con ACP se acercan un poco más a lo esperado que la muestra sin ACP, aunque el tipo de aditivo empleado no hace prácticamente ninguna diferencia a las condiciones de procesamiento usadas. Sin embargo, aun cuando en todos los casos se observa la formación de cantidades apreciables de las fases deseadas, en todas las mezclas aún existe una proporción considerable de precursores iniciales remanentes y de fases transitorias no esperadas.

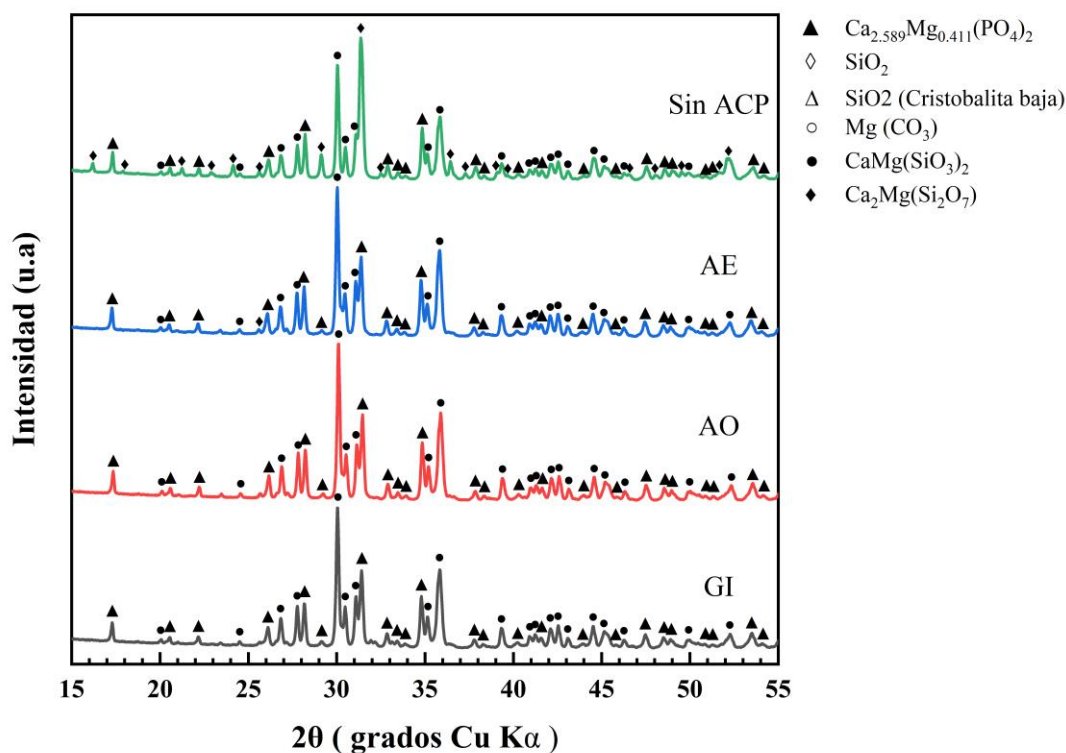


Figura 7.46. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición eutéctica activada mecánicamente por 4 h sin ACP y con ácido oxálico (AO), glicina (GI), y ácido esteárico (AE), y sinterizada posteriormente a 1200 °C por 2 h.

En la Figura 7.46 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición eutéctica activada mecánicamente por 4 h, ya sea sin ACP o con AO, GI o AE, y sinterizada posteriormente a 1200 °C/2 h. Puede apreciarse que no se observa la presencia de precursores iniciales remanentes en ninguna de las muestras, y en todos los casos se detecta la presencia de las mismas tres fases formadas, las cuales son: $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ y

$\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$. En la mezcla sin ACP, la proporción de estas fases disminuye en el orden en el que se les acaba de mencionar, con la presencia de la fase transitoria $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ como mayoritaria en la muestra, más una cantidad considerable en la misma de las dos fases deseadas $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ y $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, con una proporción mucho mayor de la primera que de la segunda. En contraste, en las mezclas con ACP la proporción de estas tres fases disminuye en el orden: $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$. Como puede verse, en todas estas muestras las fases principales son las deseadas, con una proporción apreciablemente mayor de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ que de la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, y con la presencia en todas ellas solamente de trazas de la fase transitoria $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$. Esto sugiere que todas las mezclas con ACP prácticamente alcanzaron la composición de fases deseada, o ya están muy cerca de ella, a las condiciones de procesamiento empleadas, aunque no se verificó si la proporción de las fases principales obtenidas correspondía efectivamente a la composición eutéctica del sistema pseudo-binario estudiado (63% CMS_2 -37% C_3P , en porcentajes en peso), que es la que se deseaba obtener.

Ácido Oxálico

En la Figura 7.47 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición eutéctica activada mecánicamente por diferentes tiempos con la adición de AO como ACP, y sinterizada posteriormente a 1000 °C/2 h. Puede apreciarse que en la muestra sin molienda se detecta la presencia de SiO_2 y CaCO_3 , los cuales son precursores iniciales remanentes, siendo el primero de ellos la fase mayoritaria en el material sinterizado, mientras que el segundo aparece como trazas solamente. En la misma muestra se detectan también cantidades mucho menores de las fases $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$, con respecto a la fase mayoritaria (la proporción de estas fases disminuye en la muestra en el orden en el que se les acaba de mencionar), correspondiendo la primera de ellas a una de las fases deseadas, mientras que las otras dos son fases transitorias formadas ya sea durante la sinterización o durante el enfriamiento subsiguiente. Por último, también se detecta en la mezcla sin molienda la presencia de trazas de la fase transitoria MgCO_3 , la cual probablemente se formó debido a la carbonatación de la muestra durante el enfriamiento de esta en contacto con la atmósfera medioambiental después de la sinterización.

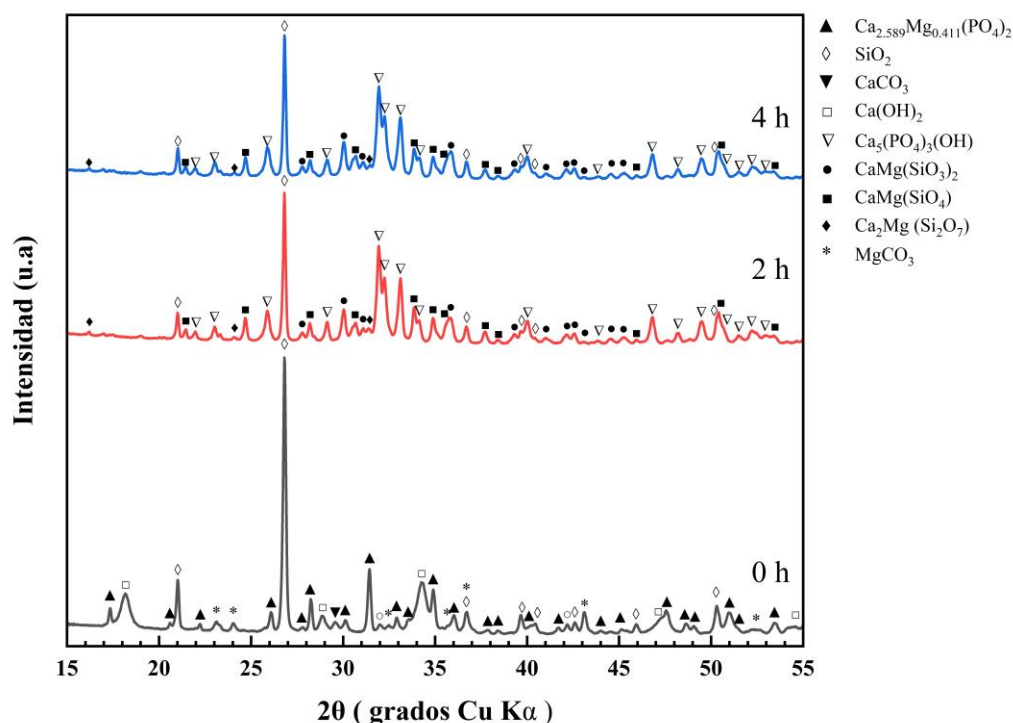


Figura 7.47. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición eutéctica activada mecánicamente a diferentes tiempos con ácido oxálico y sinterizada posteriormente a 1000 °C por 2 h.

En contraste, en las mezclas molidas por 2 o 4 h, después de la sinterización se detectó la presencia de las siguientes cinco fases (la proporción de las mismas disminuye en el orden en el que se les menciona): SiO_2 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ y $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$. En ambos casos, en el material sinterizado se detectó la presencia del precursor inicial remanente SiO_2 como fase mayoritaria, además de una cantidad algo menor de la fase transitoria $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, más pequeñas cantidades de las fases $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$ y $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, siendo la primera de estas una fase transitoria y la segunda una de las dos fases deseadas. Por último, en los dos materiales molidos se detectó también la presencia de trazas de la fase transitoria $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$. Con respecto a la obtención de las fases deseadas, estos resultados indican que la sinterización a 1000 °C/2 h de la mezcla con AO como ACP pero sin molienda, favorece solamente la formación de una cantidad apreciable de la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, mientras que cuando se emplea AO como ACP durante la molienda por 2 o 4 h, la sinterización a las condiciones mencionadas del material molido favorece solamente la

formación de una cantidad relativamente pequeña de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, sin que el tiempo de molienda haga una diferencia significativa sobre la cantidad formada de esta fase, obteniéndose además en ambos casos cantidades considerables de uno de los precursores iniciales remanentes y cantidades apreciables de varias fases transitorias. Por lo tanto, en esta parte del trabajo no se logró obtener la composición de fases deseada en ninguna de las mezclas estudiadas, a ninguna de las condiciones de procesamiento empleadas.

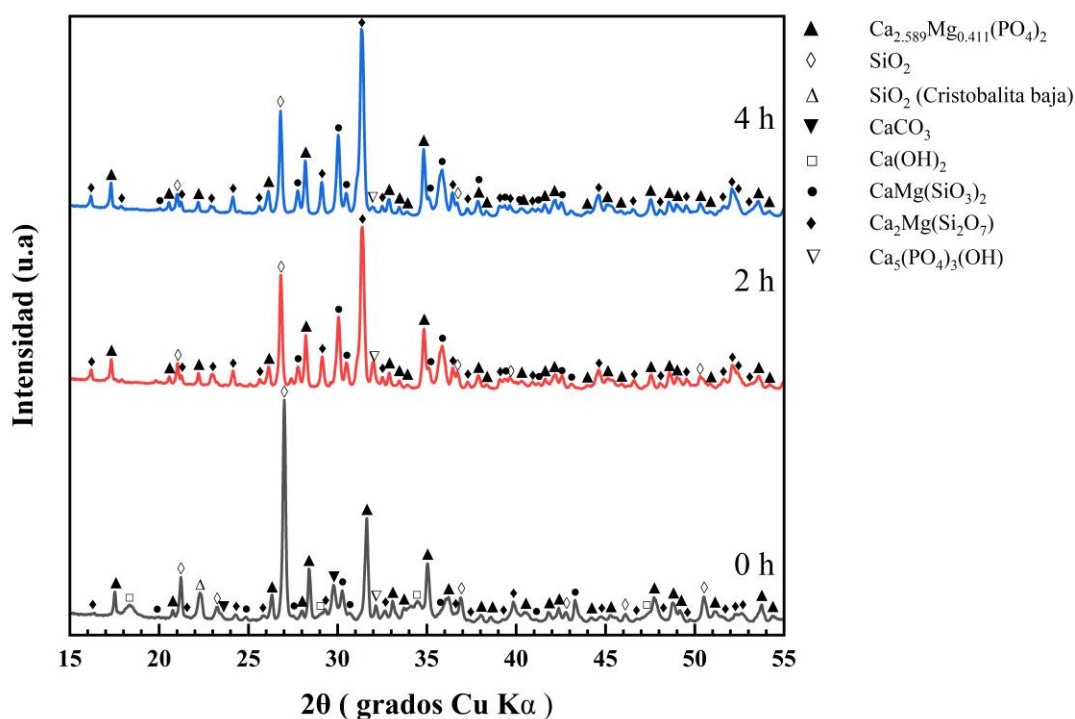


Figura 7.48. . Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición eutéctica activada mecánicamente a diferentes tiempos con ácido oxálico y sinterizada posteriormente a 1100 °C por 2 h.

En la Figura 7.48 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición eutéctica activada mecánicamente por diferentes tiempos con la adición de AO como ACP, y sinterizada posteriormente a 1100 °C/2 h. Puede apreciarse que en la muestra sin molienda se detecta la presencia de las siguientes siete fases (la proporción de las mismas disminuye en el orden en el que se les menciona): SiO_2 , $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ y CaCO_3 . De esta manera, en esta muestra se detecta la

presencia de SiO_2 y CaCO_3 , los cuales son precursores iniciales remanentes, el primero como fase mayoritaria, y el segundo en una cantidad muy pequeña. También se detecta una cantidad algo menor de la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, así como una cantidad relativamente pequeña de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, con respecto a la fase mayoritaria en ambos casos, siendo estas dos las fases deseadas. Por último, se detectan también cantidades muy pequeñas de las fases transitorias $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$. Por otra parte, en las mezclas molidas por 2 o 4 h, después de la sinterización se detectó la presencia de cinco fases solamente, las cuales son (sus proporciones relativas disminuyen en el orden en el que se les menciona): $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, SiO_2 , $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ y $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. En estas muestras se observa una disminución en la cantidad de los precursores iniciales remanentes (ahora el SiO_2 es la segunda fase más abundante en las muestras, con una concentración que disminuye con el incremento en el tiempo de molienda, mientras que la fase CaCO_3 desaparece de ellas). Así mismo, en ambas mezclas la fase transitoria $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ es la mayoritaria, observándose también en ellas la presencia de cantidades considerables, y similares entre sí, de las fases deseadas $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ y $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, además de una cantidad relativamente pequeña de la fase transitoria $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, la cual es mucho menor para el tiempo de molienda de 4 h (trazas solamente), con respecto a lo observado en el material molido por 2 h (cantidad relativamente pequeña). Por lo tanto, en esta parte del trabajo tampoco se logró obtener la composición de fases deseada en ninguna de las mezclas estudiadas, a ninguna de las condiciones de procesamiento empleadas.

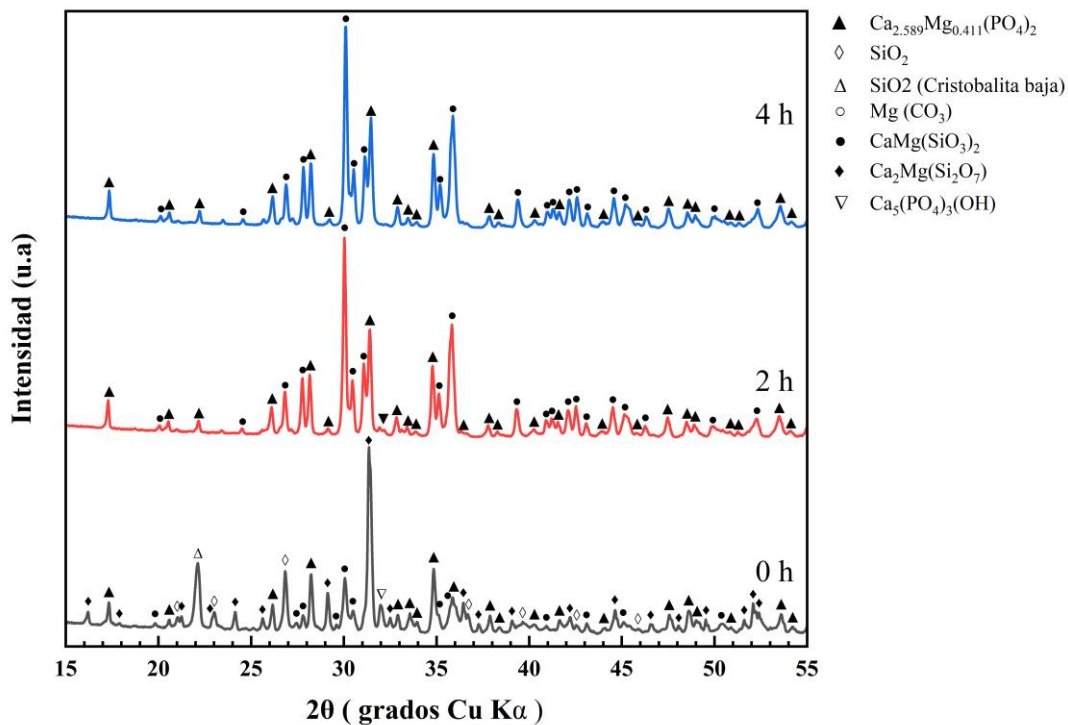


Figura 7.49. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición eutéctica activada mecánicamente a diferentes tiempos con ácido oxálico y sinterizada posteriormente a 1200 °C por 2 h.

En la Figura 7.49 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición eutéctica activada mecánicamente por diferentes tiempos con la adición de AO como ACP, y sinterizada posteriormente a 1200 °C/2 h. Puede apreciarse que en la muestra sin molienda se detecta la presencia de las siguientes cinco fases (la proporción de estas disminuye en el orden en el que se les menciona): $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, SiO_2 , $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ y $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Como puede verse, la fase transitoria $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ es la mayoritaria en la muestra, seguida por la presencia en esta de cantidades apreciables de uno de los precursores iniciales remanentes, SiO_2 , así como de las dos fases deseadas, $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ y $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, con proporciones similares entre sí en el caso de estas dos últimas fases. Se detecta además una cantidad relativamente pequeña de la fase transitoria $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. En contraste, en el caso de las muestras molidas por 2 o 4 h se detecta únicamente la presencia de las dos fases deseadas, con una proporción apreciablemente mayor de la fase

$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, con respecto a la proporción observada para la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$. Por lo tanto, en las mezclas molidas por 2 o 4 h con AO como ACP, y sinterizadas posteriormente a $1200\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$, aparentemente se alcanzó la composición de fases deseada, o una muy cercana a ella, sin que el tiempo de molienda hiciera diferencia alguna. Aunque no se verificó si la composición de fases de estas muestras correspondía a la composición eutéctica del sistema pseudo-binario estudiado (63% CMS_2 -37% C_3P , en porcentajes en peso), la cual era la deseada, con base en los resultados obtenidos se asumió que sí fue ese el caso.

Glicina

En la Figura 7.50 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición eutéctica activada mecánicamente por diferentes tiempos con la adición de GI como ACP, y sinterizada posteriormente a $1000\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$.

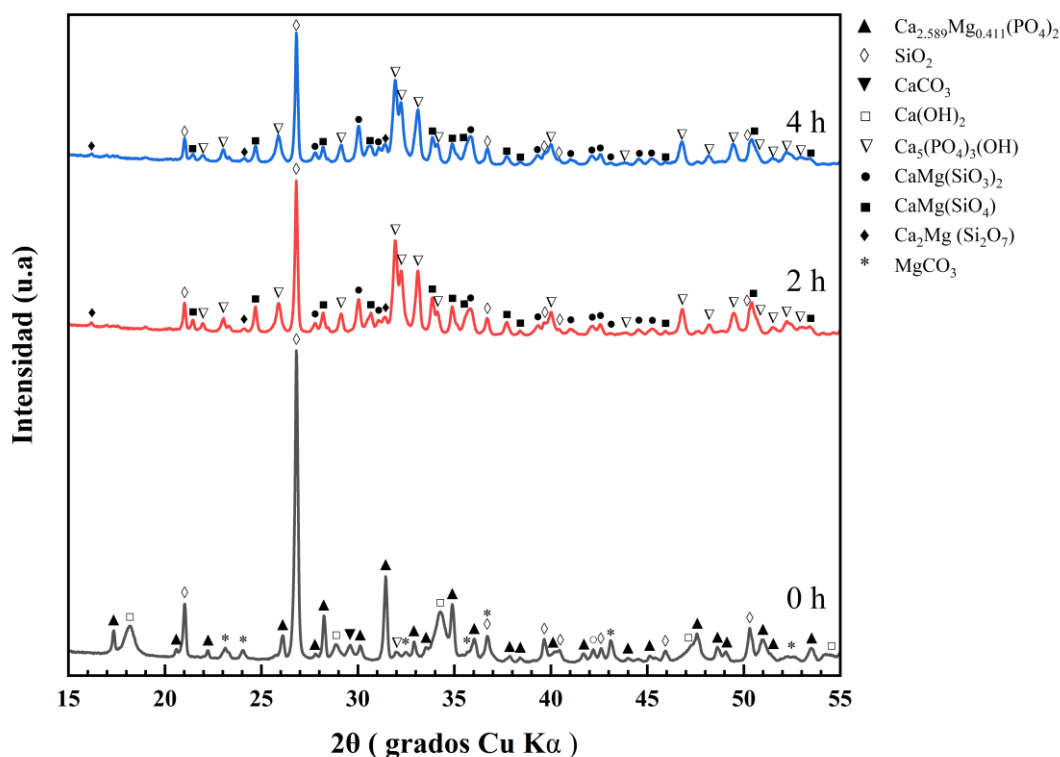


Figura 7.50. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición eutéctica activada mecánicamente a diferentes tiempos con glicina y sinterizada posteriormente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.

Puede apreciarse que en la muestra sin molienda se detecta la presencia de las siguientes siete fases (la proporción de estas disminuye en el orden en el que se les menciona): SiO_2 , $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y MgCO_3 . Como puede verse, en la muestra se detecta la presencia de dos de los precursores iniciales remanentes, SiO_2 y CaCO_3 , siendo el primero de ellos la fase mayoritaria, mientras que se observan solamente trazas del segundo. Se detecta también la presencia de solamente una de las fases deseadas, $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, la cual es la que sigue en proporción al SiO_2 , aunque en la muestra la cantidad de esta fase es considerablemente mayor a la de la primera. Por último, se detecta la presencia de tres fases transitorias: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y MgCO_3 . La primera de ellas está presente en una cantidad apreciable, la segunda en una cantidad relativamente pequeña, y la última únicamente como traza. En contraste, en las muestras molidas por 2 o 4 h se detecta la presencia de las siguientes cinco fases (la proporción de las mismas disminuye en el orden en el que se les menciona): SiO_2 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ y $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$. Nuevamente, en ambos casos la fase mayoritaria es uno de los precursores iniciales remanentes, SiO_2 , y se detecta solamente una cantidad relativamente pequeña de una de las fases deseadas, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. Las otras tres fases son transitorias, observándose una cantidad considerable de la fase $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, la cual se encuentra únicamente por debajo de la cantidad de SiO_2 presente en la muestra, así como cantidades relativamente pequeñas de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$ y trazas de la fase $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$. No hay diferencia entre los dos tiempos de molienda con respecto a las fases formadas y las proporciones relativas de las mismas en las muestras. Estos resultados indican que la sinterización a $1000\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ de la mezcla con GI como ACP pero sin molienda, favorece solamente la formación de una cantidad apreciable de la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, mientras que cuando se emplea el mismo ACP durante la molienda por 2 o 4 h, la sinterización del material molido a las condiciones mencionadas favorece solamente la formación de una cantidad relativamente pequeña de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, sin que el tiempo de molienda haga una diferencia significativa sobre la cantidad formada de esta fase, obteniéndose además cantidades considerables de uno de los precursores iniciales remanentes y cantidades apreciables de varias fases transitorias, con o sin molienda previa a la sinterización. Por lo tanto, en esta parte del trabajo tampoco se logró obtener la composición de fases deseada en ninguna de las mezclas estudiadas, a ninguna de las condiciones de procesamiento empleadas.

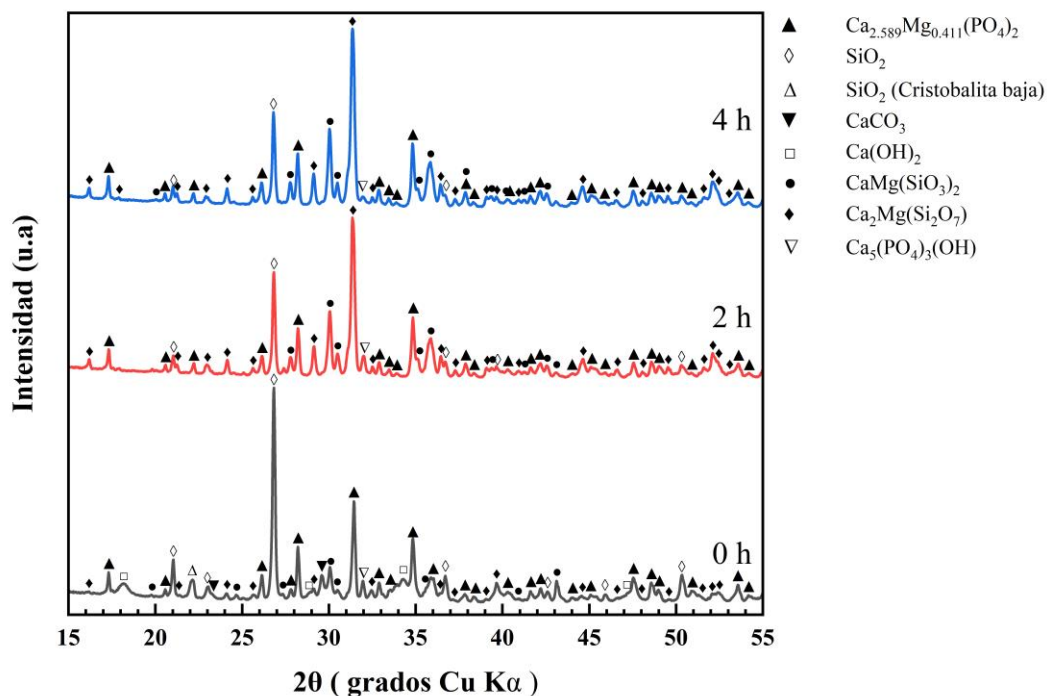


Figura 7.51. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición eutéctica activada mecánicamente a diferentes tiempos con glicina y sinterizada posteriormente a 1100 °C por 2 h.

En la Figura 7.51 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición eutéctica activada mecánicamente por diferentes tiempos con la adición de GI como ACP, y sinterizada posteriormente a 1100 °C/2 h. Puede apreciarse que en la muestra sin molienda se detecta la presencia de las siguientes siete fases (la proporción de estas disminuye en el orden en el que se les menciona): SiO_2 , $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$. Como puede verse, en esta muestra se detecta la presencia de dos de los precursores iniciales remanentes, SiO_2 y CaCO_3 , siendo el primero de ellos la fase mayoritaria, y observándose solamente una pequeña cantidad del segundo. Se detecta también la presencia de las dos fases deseadas, $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ y $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. La primera de ellas se encuentra presente en una proporción considerable en la muestra, siendo la segunda fase más abundante después del SiO_2 , aunque esta se encuentra en una proporción considerablemente mayor. Sin embargo, solamente se observa la presencia de una cantidad relativamente pequeña de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. Se observa también la presencia en la muestra

de las siguientes tres fases transitorias: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, las primeras dos en pequeñas cantidades, y la tercera como trazas solamente. En contraste, en las mezclas molidas por 2 o 4 h, después de la sinterización se detectó solamente la presencia de cinco fases, las cuales son (sus proporciones relativas disminuyen en el orden en el que se les menciona): $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, SiO_2 , $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ y $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Las dos fases más abundantes en ambas muestras son $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ y SiO_2 , siendo la primera de ellas una fase transitoria y la segunda uno de los precursores iniciales remanentes, el cual ahora se encuentra presente en una cantidad mucho menor que la observada en la muestra sin molienda. Se observa también la presencia de cantidades apreciables, similares entre sí, de las dos fases deseadas $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ y $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ en ambas muestras, así como de una pequeña cantidad de la fase transitoria $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ en la muestra molida por 2 h, y trazas de esta misma fase en la muestra molida por 4 h. Estos resultados indican que con la adición de GI como ACP, y con o sin molienda seguida por sinterización a $1100\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$, es posible obtener las dos fases deseadas. Esto es más evidente en las muestras molidas, siendo ligeramente más favorable el tiempo de molienda de 4 h con respecto a la cantidad formada de dichas fases. No obstante lo anterior, es claro que en esta parte del trabajo no se logró obtener la composición de fases deseada en ninguna de las mezclas estudiadas, a ninguna de las condiciones de procesamiento empleadas, puesto que aunque en todos los casos se logró obtener las fases deseadas, la cantidad formada de éstas nunca fue la requerida, además de que en todos los casos se obtuvieron cantidades considerables de uno de los precursores iniciales remanentes y cantidades apreciables de varias fases transitorias no esperadas. Por lo tanto, en ningún caso se logró alcanzar la composición de fases de equilibrio en las muestras a las condiciones de procesamiento empleadas.

En la Figura 52 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición eutéctica activada mecánicamente por diferentes tiempos con la adición de GI como ACP, y sinterizada posteriormente a $1200\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$. Puede apreciarse que en la muestra sin molienda se detecta la presencia de las siguientes cinco fases (la proporción de estas disminuye en el orden en el que se les menciona): $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, SiO_2 , $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ y $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. En esta muestra la fase transitoria $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ es la mayoritaria, detectándose también la presencia en ella de cantidades apreciables de las dos fases deseadas,

$\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ y $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, así como de la fase SiO_2 , la cual es uno de los precursores iniciales remanentes. En esta muestra se detecta también una cantidad relativamente pequeña de la fase transitoria $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. En contraste, en las mezclas molidas por 2 o 4 h, después de la sinterización se detectó solamente la presencia de las dos fases deseadas como fases principales, además de trazas de la fase transitoria $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. En ambas muestras se tiene una proporción apreciablemente mayor de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, con respecto a la cantidad observada de la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, lo cual concuerda con el resultado deseado. El tiempo de molienda no hizo diferencia alguna con respecto a las fases obtenidas y la cantidad formada de ellas. Esto sugiere que todas las mezclas molidas ya están muy cerca de alcanzar la composición de fases deseada, a las condiciones de procesamiento empleadas en esta parte del trabajo, aunque no se verificó si la proporción de las fases principales obtenidas corresponde efectivamente a la composición eutéctica del sistema pseudo-binario estudiado (63% CMS_2 -37% C_3P , en porcentajes en peso), que es la que se deseaba obtener.

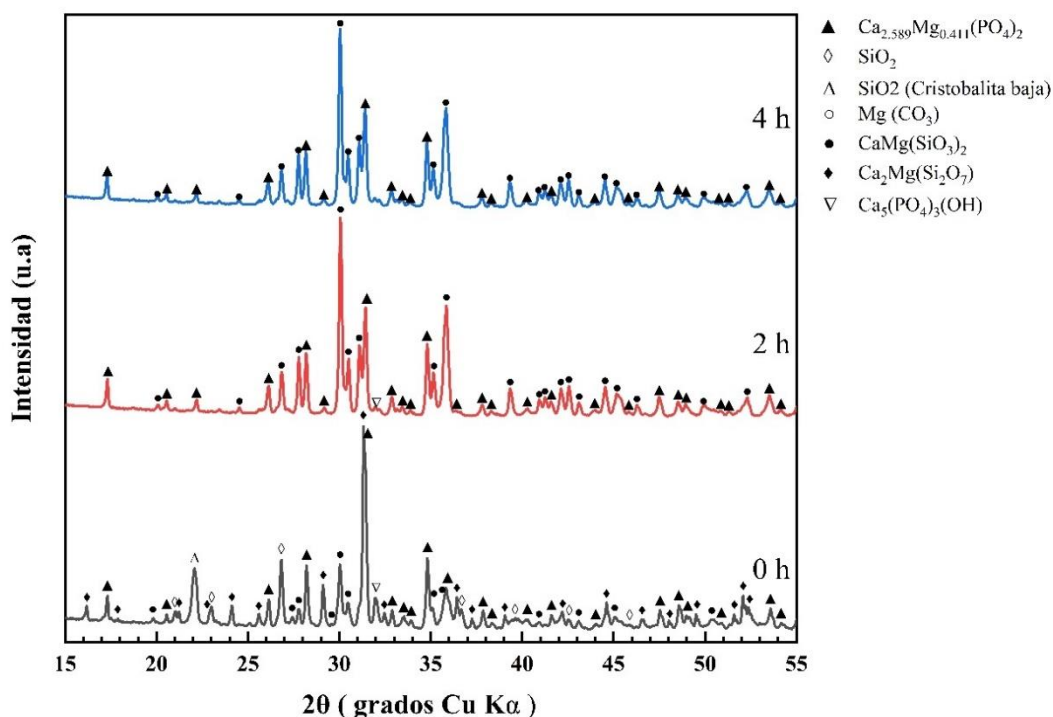


Figura 7.52. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición eutéctica activada mecánicamente a diferentes tiempos con glicina y sinterizada posteriormente a 1200 °C por 2 h.

Composición Hipereutética

a) Mezclas sin ACP

En la Figura 7.53 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición hipereutética sinterizada a 1000 °C/2 h, con o sin activación mecánica previa por diferentes tiempos sin la adición de ACP.

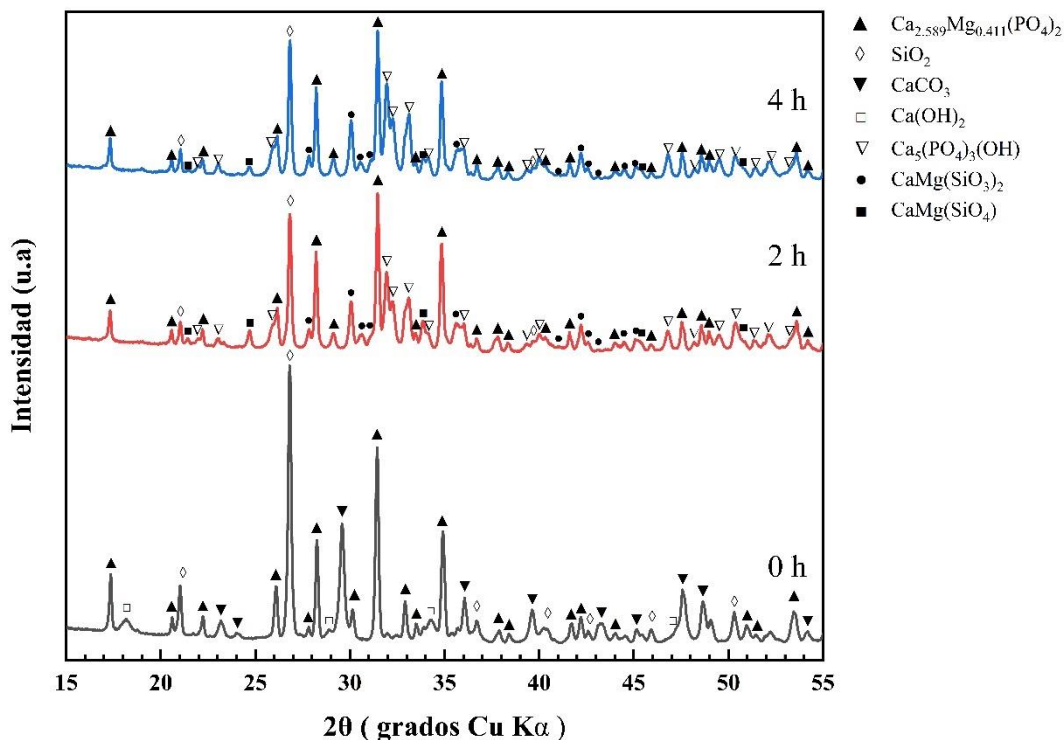


Figura 7.53. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición hipereutética activada mecánicamente a diferentes tiempos sin ACP y sinterizada posteriormente a 1000 °C por 2 h.

Puede apreciarse que en la muestra sin molienda se detecta la presencia de las siguientes cuatro fases (la proporción de estas disminuye en el orden en el que se les menciona): SiO_2 , $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Como puede verse, en esta muestra se detecta la presencia de dos de los precursores iniciales remanentes, SiO_2 y CaCO_3 , siendo el primero de ellos la fase mayoritaria, y observándose una cantidad relativamente pequeña del segundo, en la misma. Se detecta también la presencia de una cantidad considerable de una de las dos

fases deseadas, $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, la cual es la segunda fase más abundante en la muestra, solo por detrás del SiO_2 . Por último, en esta muestra se observa también la presencia de una pequeña cantidad de la fase transitoria $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En cuanto a las muestras molidas por 2 o 4 h, a diferencia de lo observado en muchas de las muestras de la composición eutéctica, en el caso de la composición hipereutéctica se observa un incremento en el número de fases detectadas, con respecto a lo observado en la muestra sin molienda. En este caso, a los dos tiempos de molienda se detecta la presencia de las siguientes cinco fases (la proporción relativa de las mismas disminuye en el orden en el que se les menciona): $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, SiO_2 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ y $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$. Por lo tanto, en las muestras molidas se detecta la presencia de las dos fases deseadas, de las cuales la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ es la mayoritaria, y con una cantidad apreciable de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. En ambas muestras se observa también la presencia de una gran cantidad del precursor inicial remanente SiO_2 , la cual es solo un poco menor que la proporción de la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ en ambos casos. Las otras tres fases detectadas en las muestras molidas son transitorias, observándose una cantidad considerable de la fase $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, la cual es algo mayor en la muestra molida por 4 h, así como una cantidad relativamente pequeña de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$, la cual es mayor en la muestra molida por 2 h. Por lo tanto, en esta parte del trabajo tampoco se logró obtener la composición de fases deseada en ninguna de las mezclas estudiadas, a ninguna de las condiciones de procesamiento empleadas, puesto que, aunque en todas las muestras molidas se logró obtener las dos fases deseadas, la cantidad formada de éstas no fue la requerida, además de que en ambos casos se obtuvieron cantidades considerables de uno de los precursores iniciales remanentes y cantidades apreciables de algunas fases transitorias no esperadas.

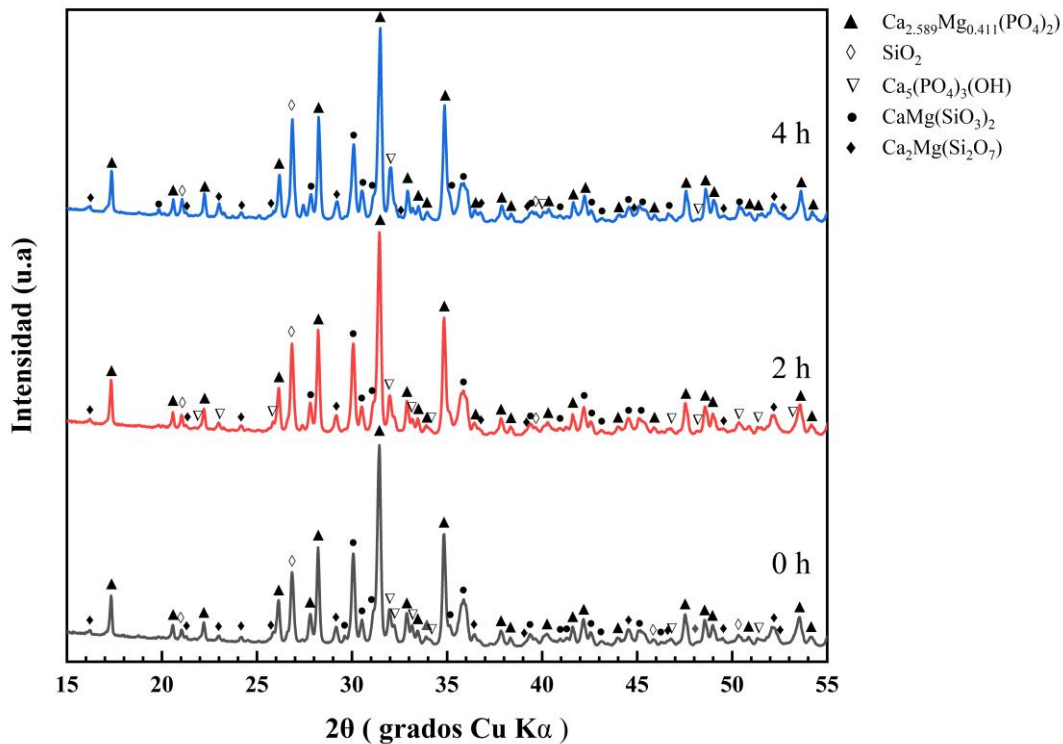


Figura 7.54. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición hipereutética activada mecánicamente a diferentes tiempos sin ACP y sinterizada posteriormente a 1100 °C por 2 h.

En la Figura 7.54 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición hipereutética sinterizada a 1100 °C/2 h, con o sin activación mecánica previa por diferentes tiempos sin la adición de ACP. Como puede verse, en la muestra sin molienda se detecta la presencia de las siguientes cinco fases (la proporción de estas disminuye en el orden en el que se les menciona): $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, SiO_2 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$. Por lo tanto, en esta muestra las dos fases principales son las fases deseadas, siendo la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ la mayoritaria, seguida por una cantidad algo menor de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. Sin embargo, en esta muestra se observa también la presencia de una proporción apreciable de uno de los precursores iniciales remanentes, SiO_2 , y pequeñas cantidades de las fases transitorias $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$. En cuanto a las muestras molidas por 2 o 4 h, en ambos casos se detecta también la presencia de cinco fases (la proporción de estas disminuye en el orden en el que se les menciona): $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$,

SiO_2 , $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$. Por lo tanto, en las muestras molidas se detecta la presencia de las dos fases deseadas, siendo la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ la mayoritaria, con una cantidad considerable de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, la cual es menor en la muestra molida por 4 h. Sin embargo, en ambas muestras se observa también la presencia de una gran cantidad del precursor inicial remanente SiO_2 , la cual es similar a la proporción de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ en la muestra molida por 2 h, mientras que es bastante mayor a la proporción de dicha fase en la muestra molida por 4 h. Las otras dos fases detectadas en las muestras molidas son transitorias, observándose una cantidad considerable de la fase $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, la cual es algo mayor en la muestra molida por 4 h, así como una pequeña cantidad de la fase $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ en ambas muestras. Por lo tanto, en esta parte del trabajo tampoco se logró obtener la composición de fases deseada en ninguna de las mezclas estudiadas, a ninguna de las condiciones de procesamiento empleadas, puesto que, aunque en todas las muestras se logró obtener las dos fases deseadas, la cantidad formada de éstas no fue la requerida, además de que en todos los casos se obtuvieron cantidades considerables de uno de los precursores iniciales remanentes y cantidades apreciables de algunas fases transitorias no esperadas.

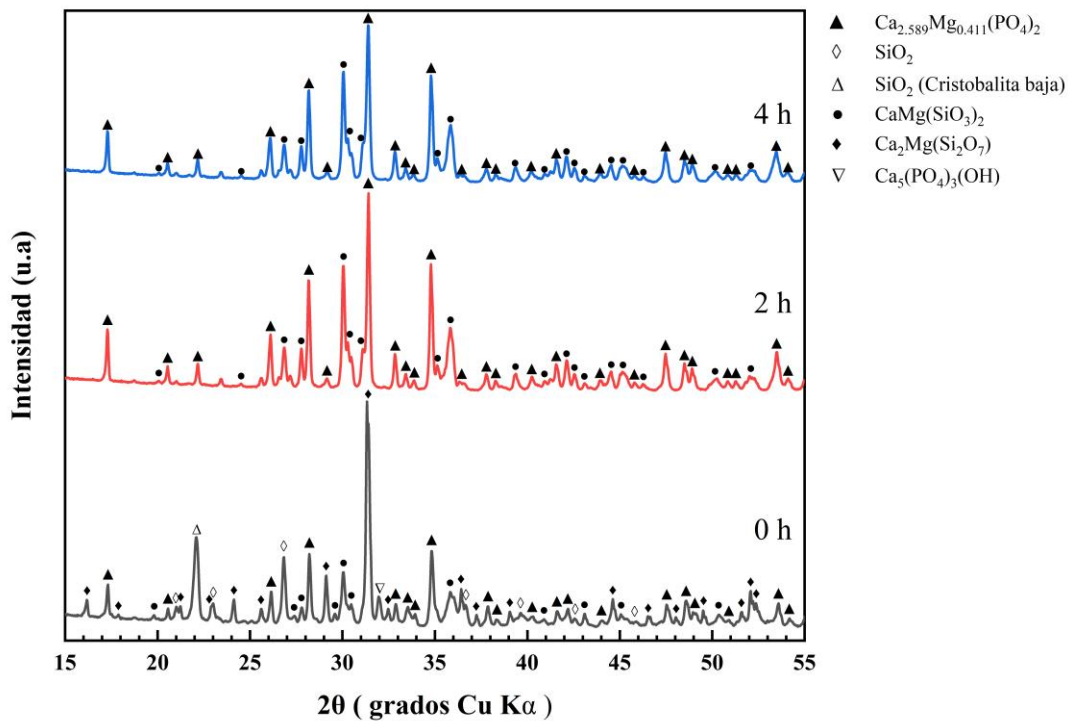


Figura 7.55. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición hipereutética activada mecánicamente a diferentes tiempos sin ACP y sinterizada posteriormente a 1200 °C por 2 h.

En la Figura 7.55 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición hipereutética sinterizada a 1200 °C/2 h, con o sin activación mecánica previa por diferentes tiempos sin la adición de ACP. Como puede verse, en la muestra sin molienda se detecta la presencia de las siguientes cinco fases (la proporción de estas disminuye en el orden en el que se les menciona): $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, SiO_2 , $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ y $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Por lo tanto, en esta muestra se detecta la presencia de las dos fases deseadas, con una cantidad apreciable de la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, y una cantidad algo menor de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. Sin embargo, en esta muestra la fase mayoritaria es una fase transitoria, $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, observándose también una proporción apreciable de uno de los precursores iniciales remanentes, SiO_2 , y una pequeña cantidad de la fase transitoria $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. En cuanto a las muestras molidas por 2 o 4 h, en ambos casos se detecta únicamente la presencia de las dos fases deseadas, con una mayor proporción de la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ que de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, lo cual concuerda con lo esperado. Esto sugiere que todas las mezclas

molidas ya están muy cerca de alcanzar la composición de fases deseada, a las condiciones de procesamiento empleadas en esta parte del trabajo, aunque no se verificó si la proporción de las fases principales obtenidas corresponde efectivamente a la composición hipereutéctica estudiada (40% CMS₂-60% C₃P, en porcentajes en peso) en el sistema pseudo-binario CMS₂-C₃P, que es la que se deseaba obtener.

b) Mezclas con ACP

Ácido Oxálico vs. Glicina vs. Ácido esteárico

En la Figura 7.56 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición hipereutéctica activada mecánicamente por 4 h, ya sea sin ACP o con AO, GI o AE, y sinterizada posteriormente a 1000 °C/2 h.

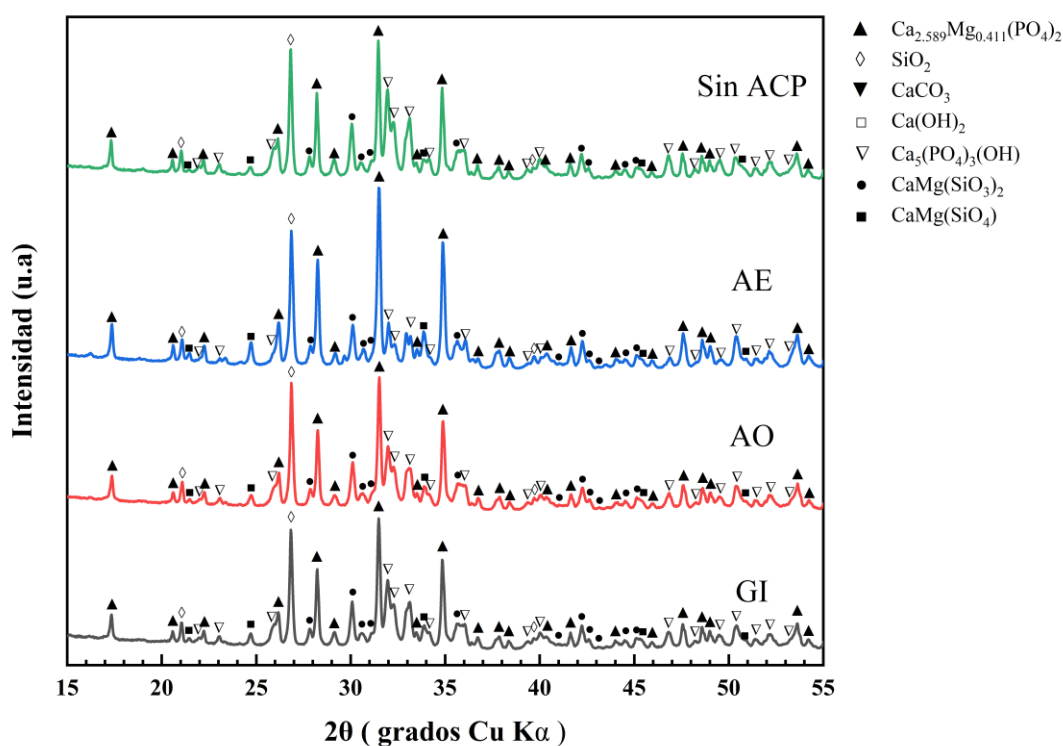


Figura 7.56. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición hipereutéctica activada mecánicamente por 4 h sin ACP y con ácido oxálico (AO), glicina (GI), y ácido esteárico (AE), y sinterizada posteriormente a 1000 °C por 2 h.

Puede apreciarse que en todos los casos se obtienen las mismas cinco fases, cuya proporción relativa disminuye en el mismo orden en todas las muestras (el cual corresponde al orden en el que se les menciona a continuación): $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, SiO_2 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ y $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$. Por lo tanto, en todos los casos se obtienen las dos fases deseadas, siendo la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ la mayoritaria, y con una cantidad bastante menor de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, en todas las muestras. Sin embargo, en todos los casos se observa también la presencia de una proporción apreciable de uno de los precursores iniciales remanentes, SiO_2 , la cual es muy similar a la proporción de la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, especialmente en las muestras sin ACP, y con AO y GI, puesto que en la muestra con AE la proporción de la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ es claramente mayor que la proporción de la fase SiO_2 . En todas las muestras se observa también la presencia de las fases transitorias $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$, la primera de ellas en una cantidad considerable en las muestras sin ACP, y con AO y GI, y en una cantidad relativamente pequeña en la muestra con AE, mientras que la segunda fase se encuentra en una pequeña cantidad en todos los casos, la cual es apreciablemente mayor para la muestra con AE. Estos resultados indican que en esta parte del trabajo tampoco se logró obtener la composición de fases deseada en ninguna de las mezclas estudiadas, a ninguna de las condiciones de procesamiento empleadas, puesto que, aunque en todas las muestras se logró obtener las dos fases deseadas, la cantidad formada de éstas no fue la requerida, además de que en todos los casos se obtuvieron cantidades considerables de uno de los precursores iniciales remanentes y cantidades apreciables de algunas fases transitorias no esperadas.

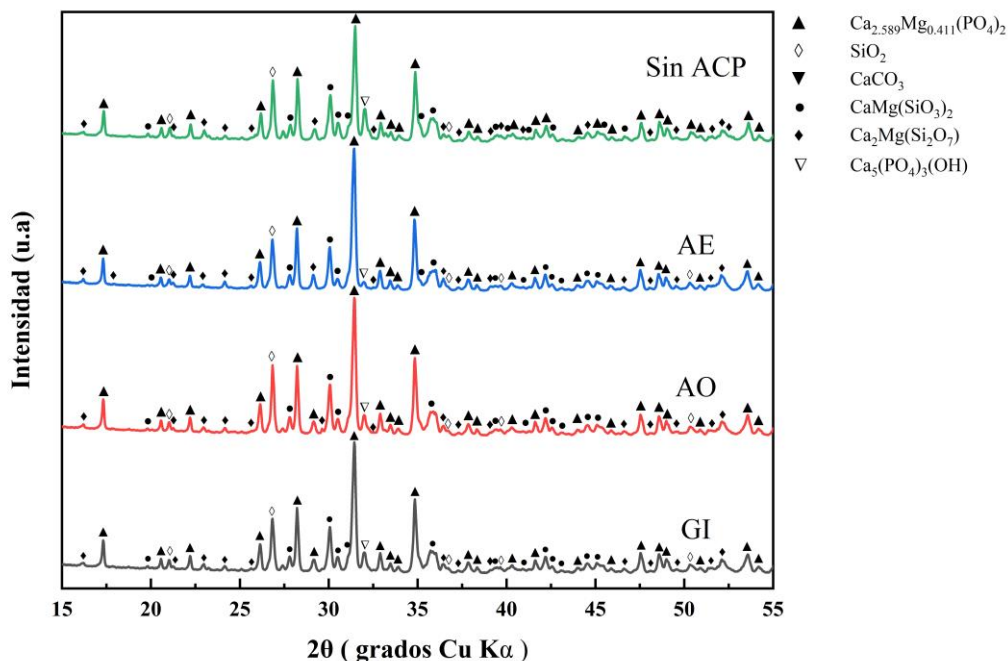


Figura 7.57. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición hipereutéctica activada mecánicamente por 4 h sin ACP y con ácido oxálico (AO), glicina (GI), y ácido esteárico (AE), y sinterizada posteriormente a 1100 °C por 2 h.

En la Figura 7.57 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición hipereutéctica activada mecánicamente por 4 h, ya sea sin ACP o con AO, GI o AE, y sinterizada posteriormente a 1100 °C/2 h. Puede apreciarse que en todos los casos se obtienen las mismas cinco fases. En las muestras sin ACP, y con AO y GI, la proporción relativa de dichas fases disminuye en el orden: $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, SiO_2 , $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, mientras que en las muestras con AE, lo hace en el orden: $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, SiO_2 , $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ y $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Por lo tanto, en todos los casos se obtienen las dos fases deseadas, siendo la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ la mayoritaria, y con una cantidad bastante menor de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. Sin embargo, en todos los casos se observa también la presencia de una proporción apreciable de uno de los precursores iniciales remanentes, SiO_2 , la cual es mayor que la proporción de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. En todas las muestras se observa también la presencia de las fases transitorias $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, la primera de ellas en una cantidad relativamente considerable en la muestra sin ACP, en una cantidad menor en las muestras con AO y GI, y

como trazas en la muestra con AE, mientras que la segunda fase se encuentra en una pequeña cantidad en todos los casos, la cual es ligeramente mayor para la muestra con AE. Estos resultados indican que en esta parte del trabajo tampoco se logró obtener la composición de fases deseada en ninguna de las mezclas estudiadas, a ninguna de las condiciones de procesamiento empleadas, puesto que, aunque en todas las muestras se logró obtener las dos fases deseadas, la cantidad formada de éstas no fue la requerida, además de que en todos los casos se obtuvieron cantidades considerables de uno de los precursores iniciales remanentes y cantidades apreciables de algunas fases transitorias no esperadas.

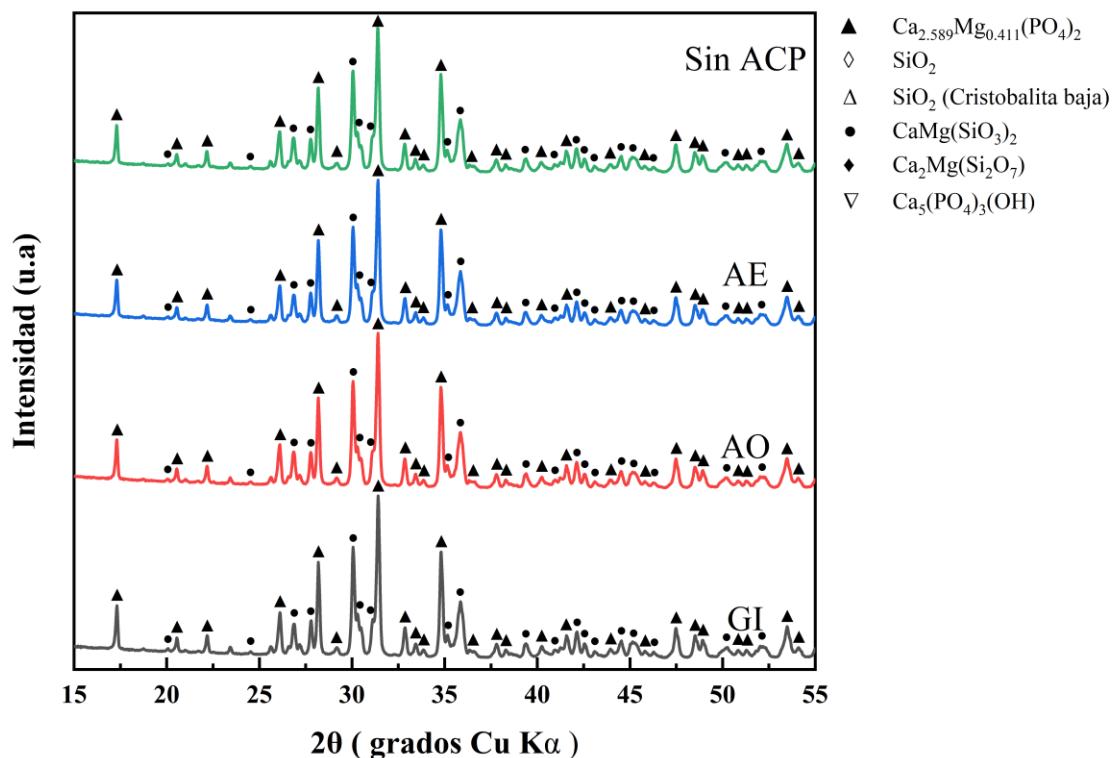


Figura 7.58. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición hipereutética activada mecánicamente por 4 h sin ACP y con ácido oxálico (AO), glicina (GI), y ácido esteárico (AE), y sinterizada posteriormente a 1200 °C por 2 h.

En la Figura 7.58 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición hipereutética activada mecánicamente por 4 h, ya sea sin ACP o con AO, GI o AE, y sinterizada posteriormente a 1200 °C/2 h. Puede apreciarse que en todas las muestras se

detecta únicamente la presencia de las dos fases deseadas, con una mayor proporción de la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ que de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, lo cual concuerda con lo esperado. No se observaron diferencias significativas, en ningún aspecto, con o sin ACP durante la molienda. Esto sugiere que en todos los casos se está muy cerca de alcanzar la composición de fases deseada, a las condiciones de procesamiento empleadas en esta parte del trabajo, aunque no se verificó si la proporción de las fases obtenidas corresponde efectivamente a la composición hipereutéctica estudiada (40% CMS_2 -60% C_3P , en porcentajes en peso) en el sistema pseudo-binario CMS_2 - C_3P , que es la que se deseaba obtener.

Ácido Oxálico

En la Figura 7.59 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición hipereutéctica activada mecánicamente por diferentes tiempos con la adición de AO como ACP, y sinterizada posteriormente a $1000\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$. Puede apreciarse que en la muestra sin molienda se detecta la presencia de las siguientes cuatro fases (la proporción de estas disminuye en el orden en el que se les menciona): SiO_2 , $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Como puede verse, en esta muestra se detecta solamente la presencia de una de las dos fases deseadas, $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, la cual se encuentra en una cantidad considerable, solamente menor que la proporción de la fase mayoritaria SiO_2 . Esta última fase, así como la fase CaCO_3 , son dos de los precursores iniciales remanentes, observándose en la muestra una cantidad apreciable del segundo. Por último, en esta muestra se observa también la presencia de una cantidad apreciable de la fase transitoria $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En cuanto a las muestras molidas por 2 o 4 h, se observa un incremento en el número de fases detectadas, con respecto a lo observado en la muestra sin molienda. A los dos tiempos de molienda empleados se detecta la presencia de las mismas cinco fases. En el caso de la muestra molida por 2 h, la proporción relativa de dichas fases disminuye en el orden siguiente: SiO_2 , $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ y $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$. En el caso de la muestra molida por 4 h, se sigue el orden: $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, SiO_2 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ y $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$. Por lo tanto, en ambos casos se detecta la presencia de las dos fases deseadas, con una cantidad considerable de la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, especialmente en la muestra molida por 4 h, en la cual esta fase es la mayoritaria, y con cantidades considerables de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, la cual es ligeramente mayor en la muestra con 4 h de molienda. En ambas muestras se observa

también la presencia de una gran cantidad del precursor inicial remanente SiO_2 , especialmente en la muestra molida por 2 h, en la cual es la fase mayoritaria. Las otras dos fases detectadas en las muestras molidas son transitorias, observándose una cantidad considerable de la fase $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, la cual es mayor en la muestra molida por 2 h, así como una cantidad relativamente pequeña de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$, la cual es mayor en la muestra molida por 2 h. Por lo tanto, en esta parte del trabajo tampoco se logró obtener la composición de fases deseada en ninguna de las mezclas estudiadas, a ninguna de las condiciones de procesamiento empleadas, puesto que, aunque en las muestras molidas se logró obtener las dos fases deseadas, la cantidad formada de éstas no fue la requerida, además de que en todos los casos, con o sin molienda, se obtuvieron cantidades considerables de los precursores iniciales remanentes y cantidades apreciables de algunas fases transitorias no esperadas.

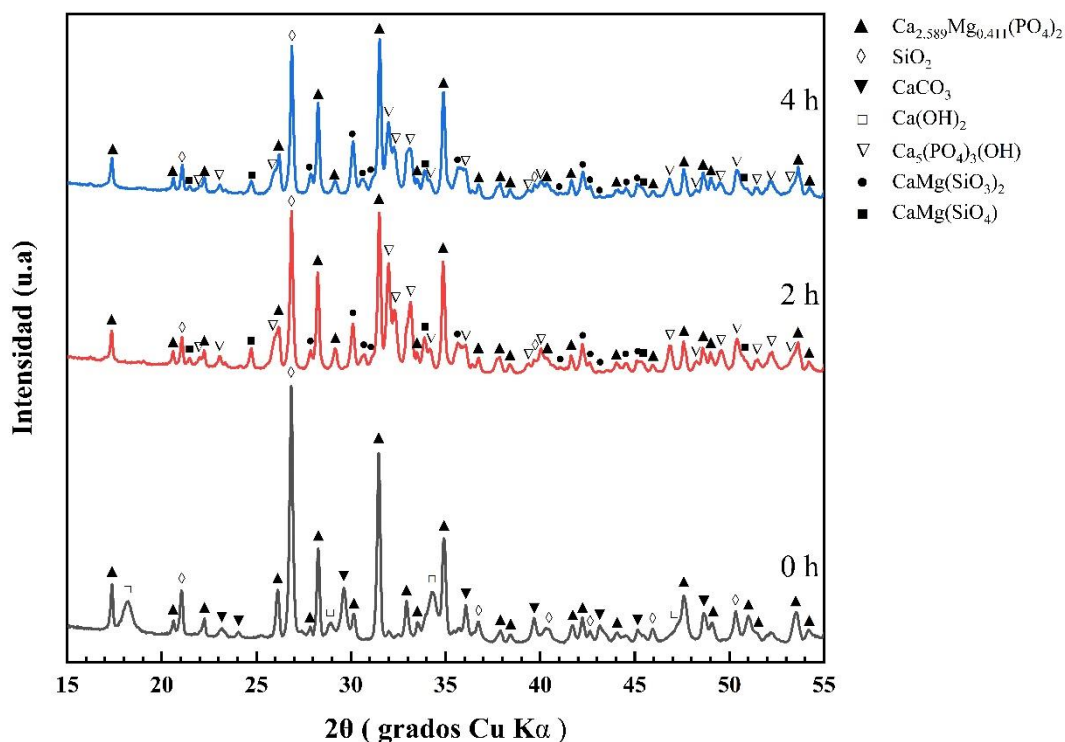


Figura 7.59. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición hipereutética activada mecánicamente a diferentes tiempos con ácido oxálico y sinterizada posteriormente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.

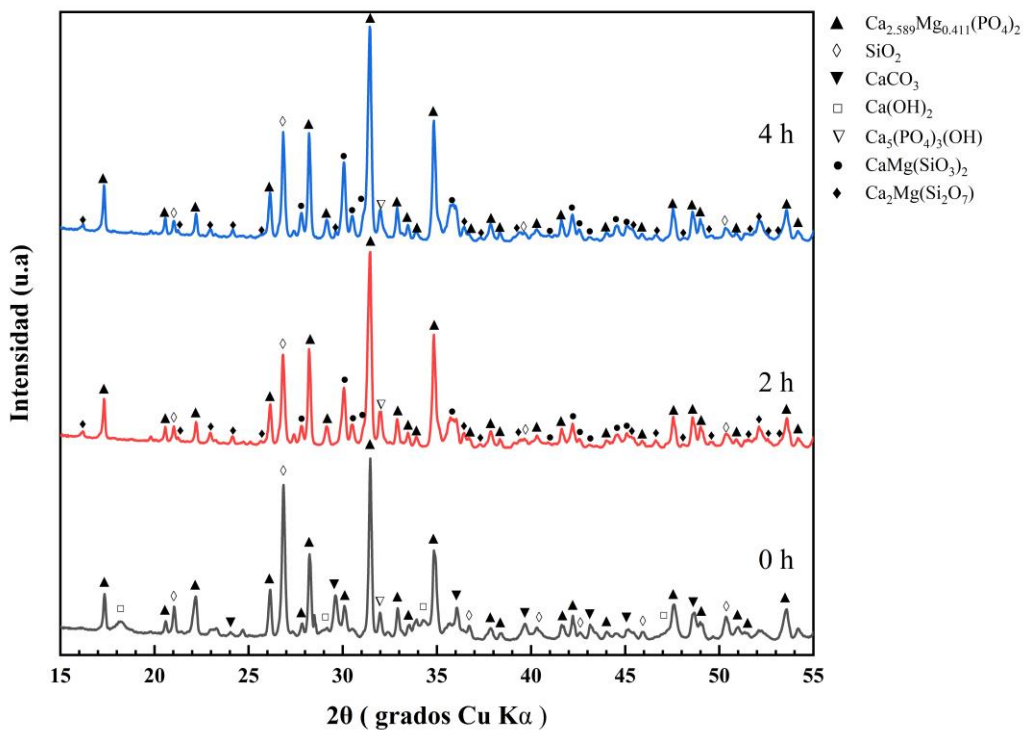


Figura 7.60. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición hipereutética activada mecánicamente a diferentes tiempos con ácido oxálico y sinterizada posteriormente a 1100 °C por 2 h.

En la Figura 7.60 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición hipereutética activada mecánicamente por diferentes tiempos con la adición de AO como ACP, y sinterizada posteriormente a 1100 °C/2 h. Puede apreciarse que en la muestra sin molienda se detecta la presencia de las siguientes cinco fases (la proporción de estas disminuye en el orden en el que se les menciona): $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, SiO_2 , CaCO_3 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Como puede verse, en esta muestra se detecta solamente la presencia de una de las dos fases deseadas, $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, la cual se encuentra en una cantidad considerable, siendo la fase mayoritaria. Se detecta también la presencia de dos de los precursores iniciales remanentes, SiO_2 y CaCO_3 , observándose en la muestra una cantidad considerable del primero, solamente por debajo de la fase mayoritaria, así como una cantidad apreciable del segundo. Por último, en esta muestra se detecta también la presencia de las fases transitorias $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, observándose una cantidad apreciable del

primero y una cantidad muy pequeña del segundo. En cuanto a las muestras molidas por 2 o 4 h, en ambos casos se observa la presencia de las mismas cinco fases, cuyas proporciones relativas disminuyen en el orden: $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, SiO_2 , $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$. Por lo tanto, en las muestras molidas se detecta la presencia de las dos fases deseadas, con una gran cantidad de la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, la cual es la fase mayoritaria, y con una cantidad considerable de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, la cual es mayor en la muestra con 4 h de molienda. En ambas muestras se observa también la presencia de una gran cantidad del precursor inicial remanente SiO_2 , la cual se encuentra únicamente por debajo de la proporción de la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, y la cual es ligeramente mayor en la muestra molida por 4 h. Las otras dos fases detectadas en las muestras molidas son transitorias, observándose una cantidad considerable de la fase $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, así como trazas de la fase $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$. Por lo tanto, en esta parte del trabajo tampoco se logró obtener la composición de fases deseada en ninguna de las mezclas estudiadas, a ninguna de las condiciones de procesamiento empleadas, puesto que, aunque en las muestras molidas se logró obtener las dos fases deseadas, la cantidad formada de éstas no fue la requerida, además de que en todos los casos, con o sin molienda, se obtuvieron cantidades considerables de los precursores iniciales remanentes y cantidades apreciables de algunas fases transitorias no esperadas.

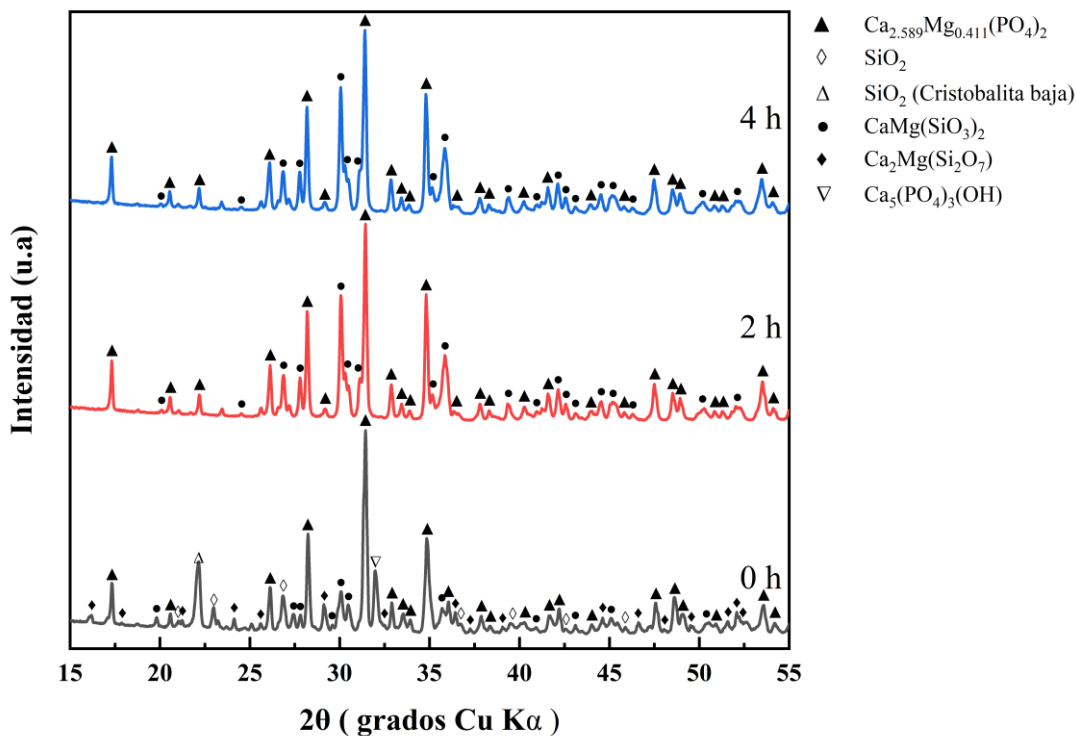


Figura 7.61. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición hipereutéctica activada mecánicamente a diferentes tiempos con ácido oxálico y sinterizada posteriormente a 1200 °C por 2 h.

En la Figura 7.61 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición hipereutéctica activada mecánicamente por diferentes tiempos con la adición de AO como ACP, y sinterizada posteriormente a 1200 °C/2 h. Puede apreciarse que en la muestra sin molienda se detecta la presencia de las siguientes cinco fases (la proporción de estas disminuye en el orden en el que se les menciona): $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, SiO_2 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ y $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$. Por lo tanto, en esta muestra se detectan las dos fases deseadas, siendo la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ la mayoritaria, y con una cantidad bastante menor de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. En esta muestra se observa también la presencia de una proporción apreciable de uno de los precursores iniciales remanentes, SiO_2 , la cual es bastante menor que la proporción de la fase mayoritaria, así como la presencia de las fases transitorias $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, la primera de ellas en una cantidad muy similar a la proporción de la fase SiO_2 , y la segunda en una pequeña cantidad. En cuanto a las muestras

molidas por 2 o 4 h, en ambos casos se detecta únicamente la presencia de las dos fases deseadas, con una mayor proporción de la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ que de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, lo cual concuerda con lo esperado. Esto sugiere que todas las mezclas molidas ya están muy cerca de alcanzar la composición de fases deseada, a las condiciones de procesamiento empleadas en esta parte del trabajo, aunque no se verificó si la proporción de las fases principales obtenidas corresponde efectivamente a la composición hipereutéctica estudiada (40% CMS_2 -60% C_3P , en porcentajes en peso) en el sistema pseudo-binario CMS_2 - C_3P , que es la que se deseaba obtener.

Glicina

En la Figura 7.62 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición hipereutéctica activada mecánicamente por diferentes tiempos con la adición de GI como ACP, y sinterizada posteriormente a 1000 °C/2 h. Puede apreciarse que en la muestra sin molienda se detecta la presencia de las siguientes cuatro fases (la proporción de estas disminuye en el orden en el que se les menciona): SiO_2 , $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 . Como puede verse, en esta muestra se detecta solamente la presencia de una de las dos fases deseadas, $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, la cual se encuentra en una cantidad considerable, solamente por debajo de la proporción de la fase mayoritaria SiO_2 . Esta última fase, así como la fase CaCO_3 , son dos precursores iniciales remanentes, observándose en la muestra una pequeña cantidad del segundo. Por último, en esta muestra se observa también la presencia de una cantidad considerable de la fase transitoria $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En cuanto a las muestras molidas por 2 o 4 h, se observa un incremento en el número de fases detectadas, con respecto a lo observado en la muestra sin molienda. A los dos tiempos de molienda empleados se detecta la presencia de las mismas cinco fases, cuyas proporciones relativas disminuyen en el orden siguiente: $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, SiO_2 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ y $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$. Por lo tanto, en ambos casos se detecta la presencia de las dos fases deseadas, siendo la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ la mayoritaria, y con cantidades bastante menores de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. En ambas muestras se observa también la presencia de una gran cantidad del precursor inicial remanente SiO_2 , la cual es solamente algo menor que la proporción de la fase mayoritaria. Las otras dos fases detectadas en las muestras molidas son transitorias, observándose una gran cantidad de la fase $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, la cual es mayor en la muestra molida por 2 h, así como una pequeña cantidad de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)$, la cual es ligeramente

menor en la muestra molida por 2 h. Por lo tanto, en esta parte del trabajo tampoco se logró obtener la composición de fases deseada en ninguna de las mezclas estudiadas, a ninguna de las condiciones de procesamiento empleadas, puesto que, aunque en las muestras molidas se logró obtener las dos fases deseadas, la cantidad formada de éstas no fue la requerida, además de que en todos los casos, con o sin molienda, se obtuvieron cantidades considerables de los precursores iniciales remanentes y cantidades apreciables de algunas fases transitorias no esperadas.

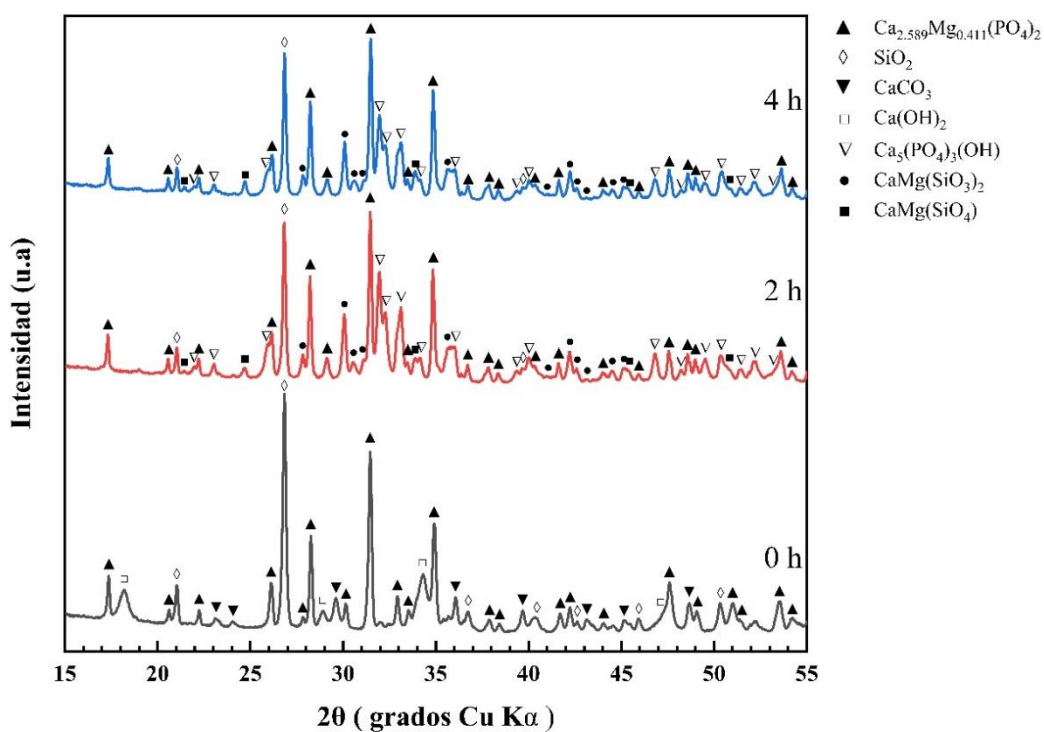


Figura 7.62. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición hipereutética activada mecánicamente a diferentes tiempos con glicina y sinterizada posteriormente a 1000 °C por 2 h.

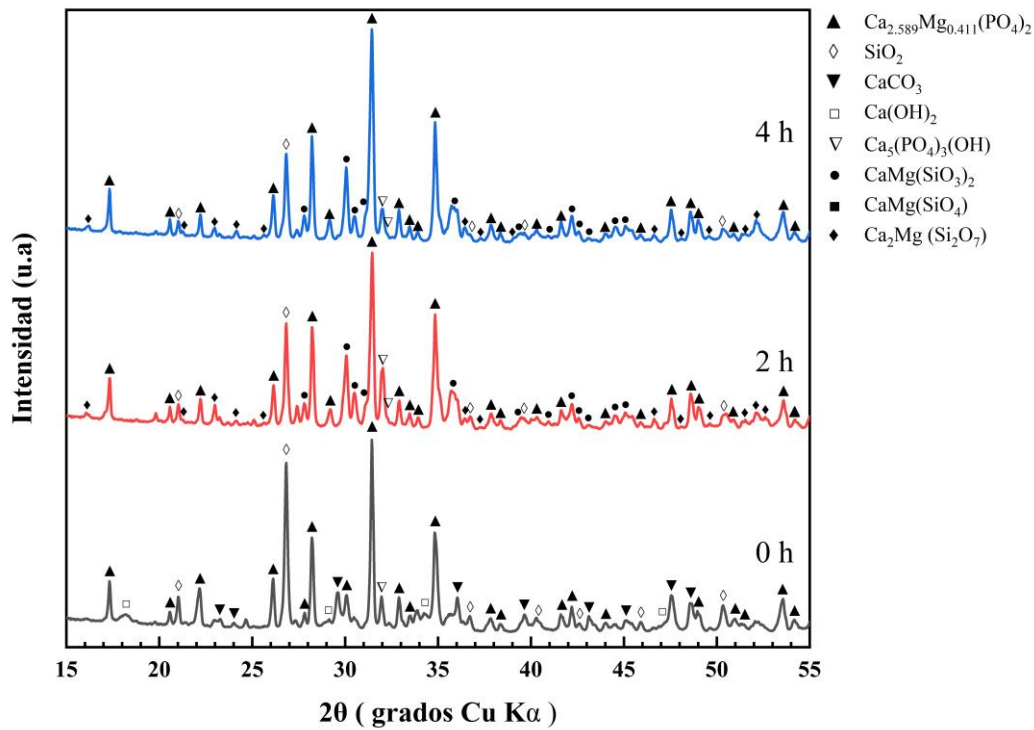


Figura 7.63. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición hipereutéctica activada mecánicamente a diferentes tiempos con glicina y sinterizada posteriormente a 1100 °C por 2 h.

En la Figura 7.63 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición hipereutéctica activada mecánicamente por diferentes tiempos con la adición de GI como ACP, y sinterizada posteriormente a 1100 °C/2 h. Puede apreciarse que en la muestra sin molienda se detecta la presencia de las cinco fases siguientes (la proporción de estas disminuye en el orden en el que se les menciona): $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, SiO_2 , CaCO_3 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Por lo tanto, en esta muestra se detecta solamente la presencia de una de las dos fases deseadas, $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, la cual se encuentra en una cantidad considerable, siendo la fase mayoritaria. Se detecta también la presencia de dos de los precursores iniciales remanentes, SiO_2 y CaCO_3 , observándose una cantidad considerable del primero, la cual es solamente un poco menor que la proporción de la fase mayoritaria, así como una cantidad apreciable del segundo. Por último, en esta muestra se observa también la presencia de las fases transitorias $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la primera de ellas en una

cantidad apreciable y la segunda en una pequeña cantidad. En cuanto a las muestras molidas por 2 o 4 h, se observa la presencia de las mismas cinco fases, cuyas proporciones relativas disminuyen en el siguiente orden en los dos casos: $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, SiO_2 , $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$. Por lo tanto, en ambos casos se detecta la presencia de las dos fases deseadas, siendo la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ la mayoritaria, y con cantidades bastante menores de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. En ambas muestras se observa también la presencia de una gran cantidad del precursor inicial remanente SiO_2 , la cual es solamente algo menor que la proporción de la fase mayoritaria, y lo cual es más evidente en la muestra molida por 4 h. Las otras dos fases detectadas en las muestras molidas son transitorias, observándose una cantidad considerable de la fase $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, la cual es mayor en la muestra molida por 2 h, así como una pequeña cantidad de la fase $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, la cual es ligeramente mayor a las 2 h de molienda. Por lo tanto, en esta parte del trabajo tampoco se logró obtener la composición de fases deseada en ninguna de las mezclas estudiadas, a ninguna de las condiciones de procesamiento empleadas, puesto que, aunque en las muestras molidas se logró obtener las dos fases deseadas, la cantidad formada de éstas no fue la requerida, además de que en todos los casos, con o sin molienda, se obtuvieron cantidades considerables de los precursores iniciales remanentes y cantidades apreciables de algunas fases transitorias no esperadas.

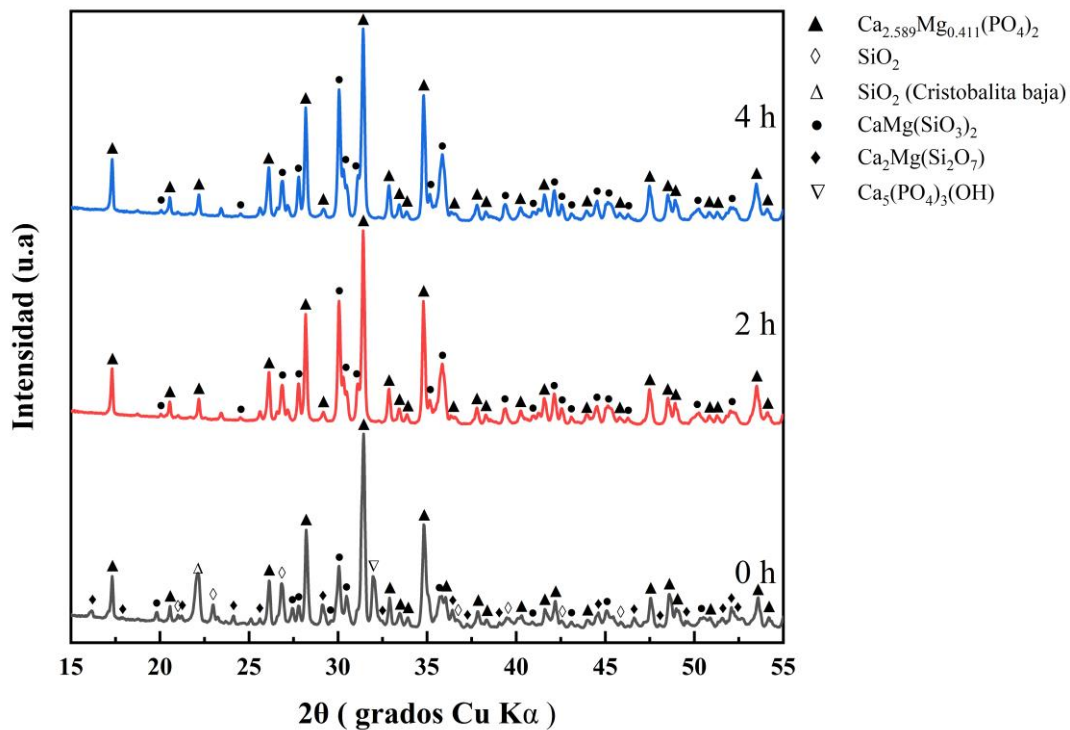


Figura 7.64. Patrones de DRX obtenidos para la mezcla con composición hipereutéctica activada mecánicamente a diferentes tiempos con glicina y sinterizada posteriormente a 1200 °C por 2 h.

En la Figura 7.64 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la composición hipereutéctica activada mecánicamente por diferentes tiempos con la adición de GI como ACP, y sinterizada posteriormente a 1200 °C/2 h. Puede apreciarse que en la muestra sin molienda se detecta la presencia de las cinco fases siguientes (la proporción de estas disminuye en el orden en el que se les menciona): $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, SiO_2 y $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$. Por lo tanto, en esta muestra las dos fases principales obtenidas son las fases deseadas, siendo la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ la mayoritaria, y con una cantidad bastante menor de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$. En esta muestra se observa también la presencia de una proporción apreciable de uno de los precursores iniciales remanentes, SiO_2 , la cual es bastante menor que la proporción de la fase mayoritaria, así como la presencia de las fases transitorias $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, la primera de ellas en una cantidad ligeramente mayor que la proporción de la fase SiO_2 , y la segunda en una pequeña cantidad.

En cuanto a las muestras molidas por 2 o 4 h, en ambos casos se detecta únicamente la presencia de las dos fases deseadas, con una mayor proporción de la fase $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$ que de la fase $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, lo cual concuerda con lo esperado. Esto sugiere que todas las mezclas molidas ya están muy cerca de alcanzar la composición de fases deseada, a las condiciones de procesamiento empleadas en esta parte del trabajo, aunque no se verificó si la proporción de las fases principales obtenidas corresponde efectivamente a la composición hipereutética estudiada (40% CMS_2 -60% C_3P , en porcentajes en peso) en el sistema pseudo-binario CMS_2 - C_3P , que es la que se deseaba obtener.

7.3.2 Densidad en masa (bulk density), absorción de agua y porosidad aparente de las muestras sinterizadas

Composición Eutéctica

En las Figuras 7.65 a 7.67 se grafican la densidad en masa (bulk density), la absorción de agua y la porosidad aparente determinadas para la mezcla eutéctica molida por diferentes tiempos sin o con ACP, y sinterizada posteriormente a 1000, 1100 o 1200 °C por 2 h. En ningún caso se pudo determinar estas propiedades en las muestras sin molienda (sin o con ACP) y sinterizadas después a 1000 o 1100 °C/2 h, debido a sus bajas propiedades mecánicas adicionalmente la presencia de la fase de oxiapatita pudo haber afectado la medición de las propiedades debido a ser hidrofílica. A esas dos temperaturas de sinterización, en la muestra sin ACP (Figura 7.65) y en la muestra con ácido oxálico como ACP (Figura 7.66), la densidad en masa aumenta ligeramente de ~ 1.4 a ~ 1.5 g/cm³ con el incremento en el tiempo de molienda de 2 a 4 h, aunque obteniéndose valores ligeramente mayores para las muestras sinterizadas a 1000 °C/2 h a ambos tiempos de molienda. En cambio, en las muestras con glicina como ACP (Figura 7.67) la densidad en masa aumenta de ~ 1.5 a ~ 1.6 g/cm³ con el incremento en el tiempo de molienda de 2 a 4 h, aunque los valores de esta propiedad son prácticamente los mismos para un mismo tiempo de molienda, sin que la temperatura de sinterización haga diferencia alguna en el rango de 1000-1100 °C. En contraste, en las muestras molidas sin y con ACP y sinterizadas posteriormente a 1200 °C/2 h, la densidad en masa aumenta considerable y continuamente con el incremento en el tiempo de molienda de 0 a 4 h, desde un valor inicial de ~ 1.0 g/cm³ hasta un valor final de ~ 1.9 g/cm³ para la muestra sin ACP (Figura 7.65), y desde un valor inicial de ~ 1.0 g/cm³ hasta un valor final de ~ 1.8 g/cm³ para las muestras con ácido oxálico (Figura 7.66) o con glicina (Figura 7.67) como ACP. En las Figuras 7.65 a 7.67 se puede observar que los valores de la densidad en masa alcanzados con 2 o 4 h de molienda seguida por sinterización a 1200 °C/2 h son mucho mayores a los alcanzados a los mismos tiempos de activación mecánica, pero con sinterización a una temperatura menor. Los resultados indican también que la mayor densidad en masa es obtenida para la composición eutéctica molida por 4 h sin ACP y sinterizada posteriormente a 1200 °C/2 h, lo cual sugiere que la presencia de ácido oxálico o de glicina como ACP favorece una mayor cantidad de porosidad residual en las muestras de la misma composición molidas por el mismo tiempo y sinterizadas a esa misma temperatura.

Con respecto a la absorción de agua y la porosidad aparente, en las Figuras 7.65 a 7.67 puede apreciarse que en las muestras sinterizadas a 1000 y 1100 °C/2 h ambas propiedades disminuyen ligeramente con el incremento en el tiempo de molienda de 2 o 4 h, aunque manteniéndose en valores cercanos a ~33% y ~51%, respectivamente, en el caso de las muestras molidas sin ACP (Figura 7.65), así como en valores cercanos a ~33% y ~50%, respectivamente, tanto en las muestras molidas con ácido oxálico (Figura 7.66) como con glicina (Figura 7.67) como ACP. En la muestra molida sin ACP y en la molida con ácido oxálico como ACP se obtienen valores ligeramente mayores para ambas propiedades en los materiales sinterizados a 1100 °C/2 h que en los sinterizados a 1000 °C/2 h, para ambos tiempos de molienda. En cambio, en las muestras con glicina como ACP, los valores de estas propiedades son prácticamente iguales a un tiempo de molienda dado, sin que la temperatura de sinterización haga diferencia alguna en el rango de 1000-1100 °C. En contraste, en las muestras sinterizadas a 1200 °C/2 h tanto la absorción de agua como la porosidad aparente disminuyen considerable y continuamente con el incremento en el tiempo de molienda desde 0 hasta 4 h, desde valores iniciales de ~60% y ~65%, respectivamente, hasta valores finales de ~20% y ~40%, respectivamente, para las muestras molidas sin ACP (Figura 7.65), mientras que en las muestras molidas con ácido oxálico como ACP (Figura 7.66) ambas propiedades disminuyen desde los valores iniciales de ~60% y ~65%, respectivamente, hasta los valores finales de ~25% y ~43%, respectivamente; por último, en las muestras molidas con glicina como ACP (Figura 7.67), dichas propiedades disminuyen desde los valores iniciales de ~60% y ~65%, respectivamente, hasta los valores finales de ~25% y ~45%, respectivamente. Como puede verse, en todos los casos los valores de ambas propiedades alcanzados en los materiales con 2 o 4 h de molienda y sinterizados a 1200 °C/2 h son mucho menores a los alcanzados con los mismos tiempos de activación mecánica y menores temperaturas de sinterización. Los resultados indican que la menor absorción de agua y la menor porosidad aparente se obtienen en las muestras molidas sin ACP por 4 h y sinterizadas a 1200 °C/2 h. Esto confirma lo que se afirmó anteriormente acerca de que la presencia de ácido oxálico o de glicina como ACP favorece una mayor cantidad de porosidad residual en las muestras de la misma composición molidas por el mismo tiempo (4 h) y sinterizadas a las mismas condiciones (1200 °C/2 h).

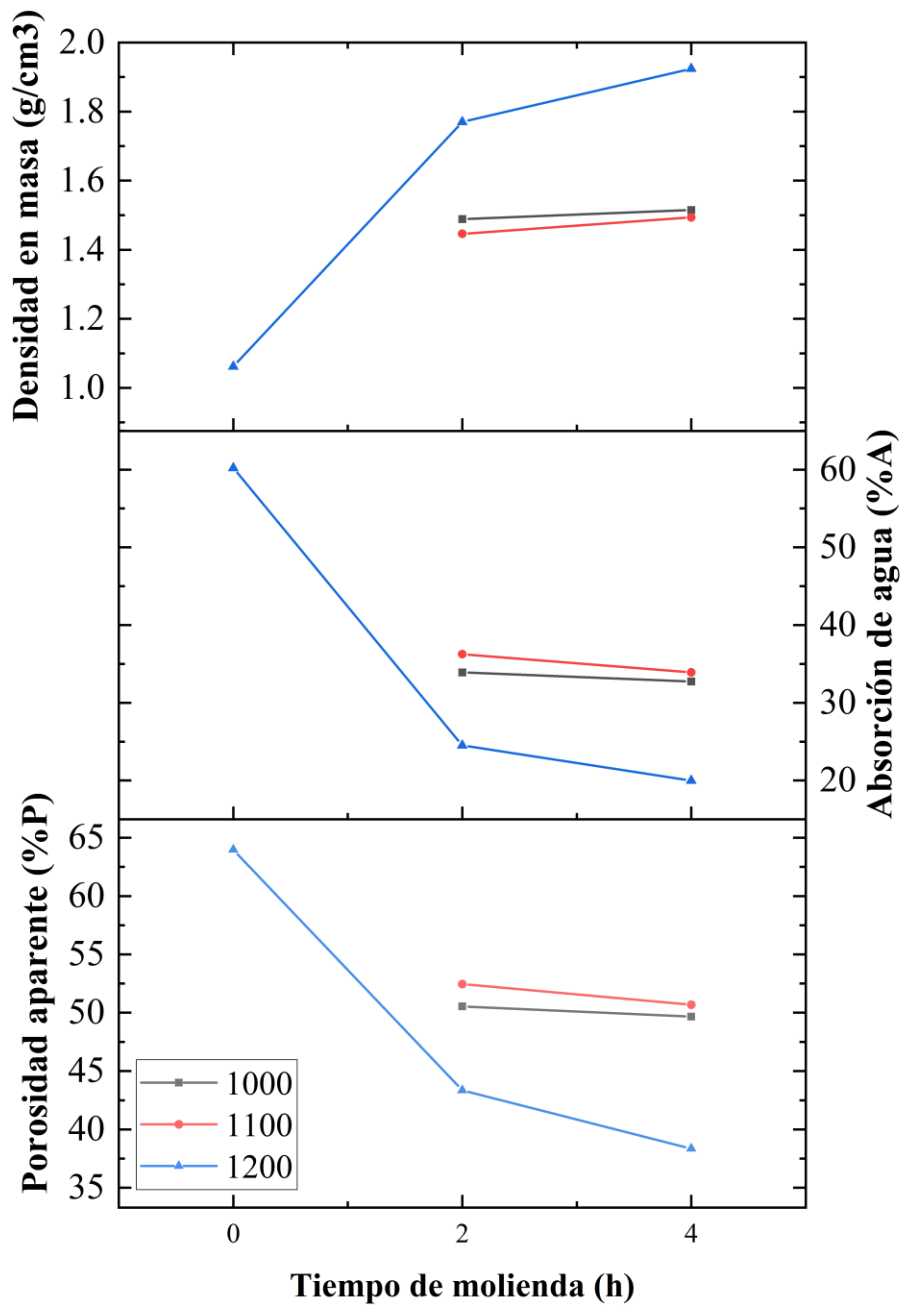


Figura 7.65. Propiedades físicas de la mezcla eutéctica con diferentes tiempos de molienda sin ACP y sinterizada posteriormente a 1000, 1100 y 1200 °C por 2 h.

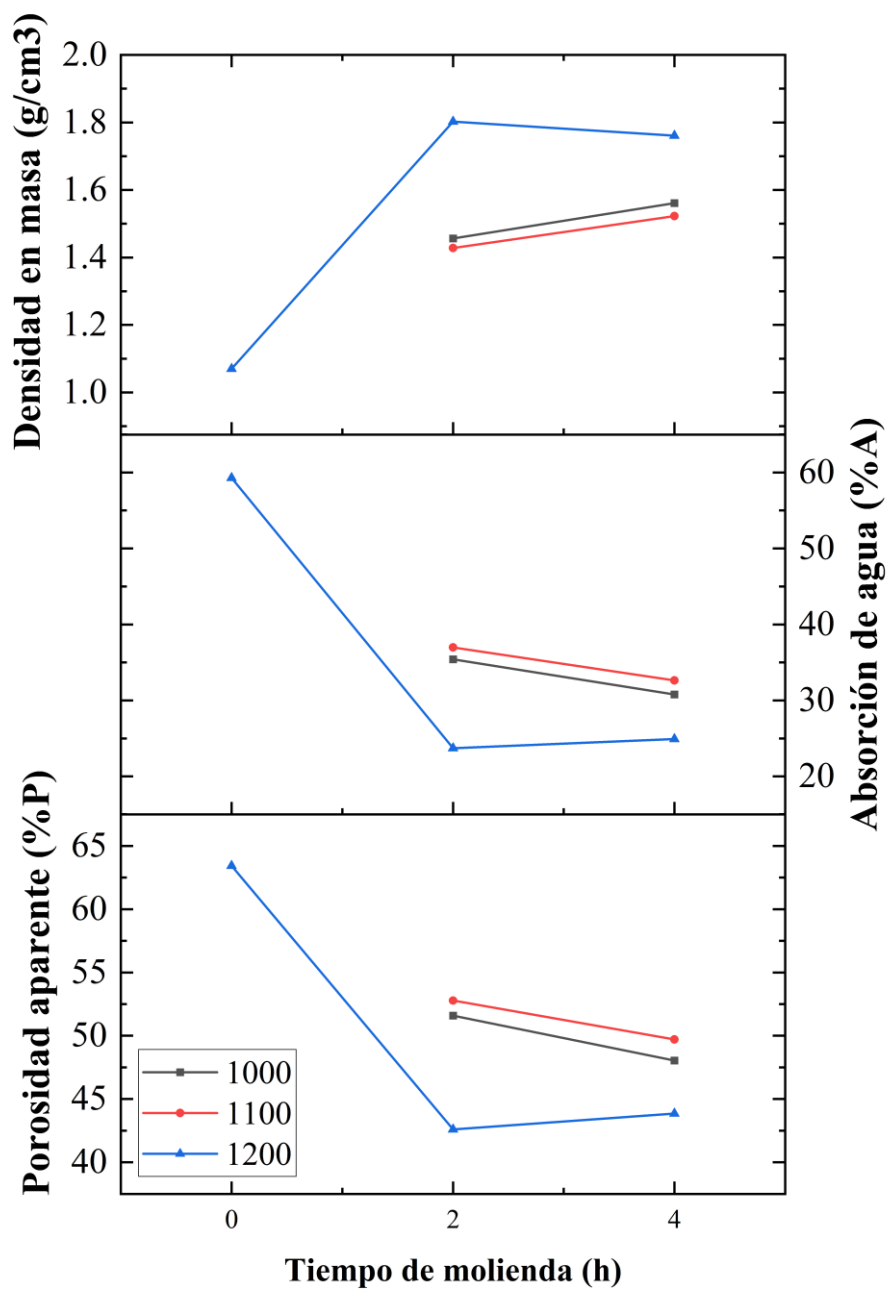


Figura 7.66. Propiedades físicas de la mezcla eutéctica con diferentes tiempos de molienda con ácido oxálico como ACP y sinterizada posteriormente a 1000, 1100 y 1200 °C por 2 h.

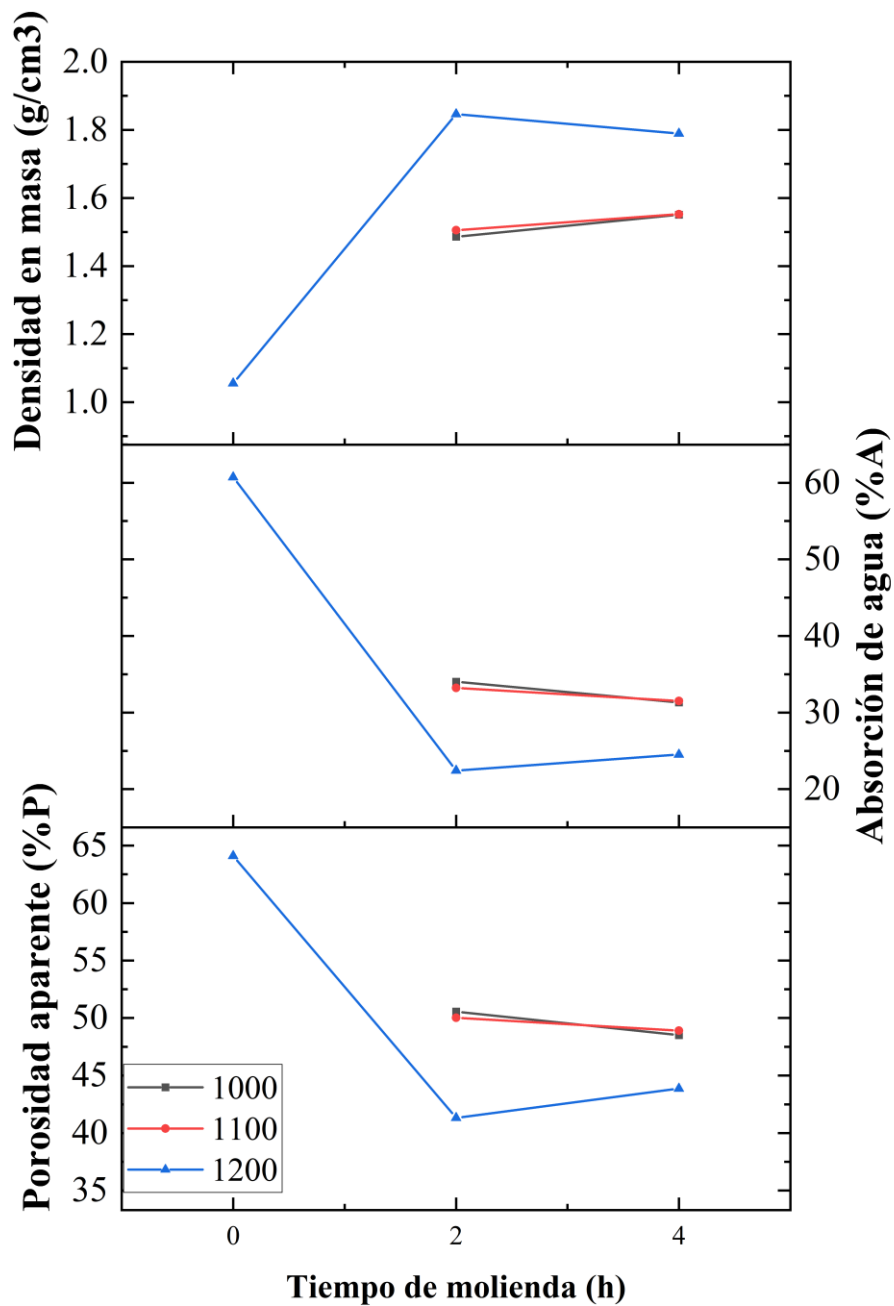


Figura 7.67. Propiedades físicas de la mezcla eutéctica con diferentes tiempos de molienda con glicina como ACP y sinterizada posteriormente a 1000, 1100 y 1200 °C por 2 h.

Composición Hipereutética

En las Figuras 7.68 a 7.70 se grafican la densidad en masa (bulk density), la absorción de agua y la porosidad aparente determinadas para la mezcla hipereutética molida por diferentes tiempos sin o con ACP, y sinterizada posteriormente a 1000, 1100 o 1200 °C por 2 h. Estas propiedades no pudieron ser determinadas en las muestras sin molienda y sin ACP, y después sinterizadas a 1000 °C/2 h, debido a sus bajas propiedades mecánicas. Tampoco pudieron ser determinadas en las muestras sin molienda y con ácido oxálico o con glicina como ACP, y después sinterizadas a 1000 o 1100 °C/2 h, por la misma causa. En todos los casos, la densidad en masa aumenta con el incremento en el tiempo de molienda de 0 a 4 h, lo cual es evidente para la mezcla molida sin ACP y sinterizada posteriormente a 1100 o 1200 °C/2 h (Figura 7.68), y en la mezcla molida con ácido oxálico (Figura 7.69) o con glicina (Figura 7.70) como ACP y sinterizada posteriormente a 1200 °C/2 h. En la mezcla sin ACP y sinterizada a 1200 °C/2 h después de la molienda, la densidad en masa se incrementa desde un valor inicial de $\sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ sin molienda, hasta un valor final de $\sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ después de 4 h de molienda. Para la misma mezcla sinterizada a 1100 °C/2 h, la densidad en masa se incrementa desde un valor inicial de $\sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ sin molienda, hasta un valor final de $\sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ después de 4 h de molienda. Para el mismo material, pero sinterizado a 1000 °C/2 h, al incrementar el tiempo de molienda de 2 a 4 h, la densidad en masa se incrementa desde un valor inicial de $\sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ hasta un valor final de $\sim 1.5 \text{ g/cm}^3$. Por otra parte, en la mezcla con ácido oxálico como ACP y sinterizada a 1200 °C/2 h, la densidad en masa se incrementa desde un valor inicial de $\sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ sin molienda, hasta un valor final de $\sim 2.4 \text{ g/cm}^3$ después de 4 h de molienda. Para la misma mezcla sinterizada a 1100 °C/2 h, la densidad en masa se incrementa desde un valor inicial de $\sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ con 2 h de molienda, hasta un valor final de $\sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ con 4 h de molienda. Con sinterización a 1000 °C/2 h, la densidad en masa se incrementa desde un valor inicial de $\sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ con 2 h de molienda, hasta un valor final de $\sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ con 4 h de molienda. Por último, en la mezcla con glicina como ACP y sinterizada a 1200 °C/2 h, la densidad en masa se incrementa desde un valor inicial de $\sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ sin molienda, hasta un valor final de $\sim 2.4 \text{ g/cm}^3$ después de 4 h de molienda. Para la misma mezcla sinterizada a 1100 °C/2 h, la densidad en masa se incrementa desde un valor inicial de $\sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ con 2 h de molienda, hasta un valor final de $\sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ con 4 h de molienda. Con sinterización a 1000 °C/2 h, la densidad en masa se incrementa desde un valor inicial de

~ 1.5 g/cm³ con 2 h de molienda, hasta un valor final de ~ 1.6 g/cm³ con 4 h de molienda. Estos resultados indican que la composición hipereutéctica molida por 4 h sin ACP y sinterizada posteriormente a 1200 °C/2 h alcanza una densidad en masa mayor que la lograda por el resto de los materiales molidos por el mismo tiempo en presencia de algún ACP y sinterizados después a la misma temperatura, lo cual sugiere que el ácido oxálico o la glicina empleados como ACP favorecen la obtención de una mayor cantidad de porosidad residual en muestras de la composición hipereutéctica.

Con respecto a la absorción de agua y la porosidad aparente, en la Figura 7.68 puede apreciarse que en las muestras molidas sin ACP y sinterizadas posteriormente a 1100 o 1200 °C/2 h ambas propiedades disminuyen abruptamente con el incremento en el tiempo de molienda de 0 a 4 h, pasando de valores iniciales de ~60% y ~62%, respectivamente, a valores finales de ~10% y ~22%, respectivamente, para el caso de los materiales sinterizados a 1200 °C/2 h, y de valores iniciales de ~60% y ~62%, respectivamente, a valores finales de ~25% y ~45%, respectivamente, para el caso de los materiales sinterizados a 1100 °C/2 h. En el caso de los materiales sinterizados a 1000 °C/2 h, cuando el tiempo de molienda se incrementa de 2 a 4 h, ambas propiedades disminuyen ligeramente desde valores iniciales de ~40% y ~55%, respectivamente, hasta valores finales de ~35% y ~51%, respectivamente. Por otra parte, en las muestras molidas con ácido oxálico como ACP (Figura 7.69), con sinterización a 1200 °C/2 h ambas propiedades disminuyen abruptamente con el incremento en el tiempo de molienda de 0 a 4 h, pasando de valores iniciales de ~61% y ~66%, respectivamente, a valores finales de ~10% y ~22%, respectivamente. Con sinterización a 1100 °C/2 h, cuando el tiempo de molienda se incrementa de 2 a 4 h, ambas propiedades disminuyen ligeramente desde valores iniciales de ~30% y ~47%, respectivamente, hasta valores finales de ~20% y ~35%, respectivamente. Con sinterización a 1000 °C/2 h, cuando el tiempo de molienda se incrementa de 2 a 4 h, ambas propiedades disminuyen ligeramente desde valores iniciales de ~37% y ~51%, respectivamente, hasta valores finales de ~33% y ~50%, respectivamente. Por último, en las muestras molidas con glicina como ACP (Figura 7.70), con sinterización a 1200 °C/2 h ambas propiedades disminuyen abruptamente con el incremento en el tiempo de molienda de 0 a 4 h, pasando de valores iniciales de ~61% y ~65%, respectivamente, a valores finales de ~10% y ~22%, respectivamente. Con

sinterización a 1100 °C/2 h, cuando el tiempo de molienda se incrementa de 2 a 4 h, ambas propiedades disminuyen ligeramente desde valores iniciales de ~27% y ~46%, respectivamente, hasta valores finales de ~26% y ~45%, respectivamente. Con sinterización a 1000 °C/2 h, cuando el tiempo de molienda se incrementa de 2 a 4 h, ambas propiedades disminuyen ligeramente desde valores iniciales de ~33% y ~50%, respectivamente, hasta valores finales de ~31% y ~48%, respectivamente. Estos resultados indican que la menor absorción de agua y la menor porosidad aparente se obtienen en las muestras molidas sin ACP por 4 h y sinterizadas a 1200 °C/2 h. Esto confirma lo que se afirmó anteriormente acerca de que la presencia de ácido oxálico o de glicina como ACP favorece una mayor cantidad de porosidad residual en las muestras de la misma composición hipereutéctica molidas por el mismo tiempo (4 h) y sinterizadas a las mismas condiciones (1200 °C/2 h).

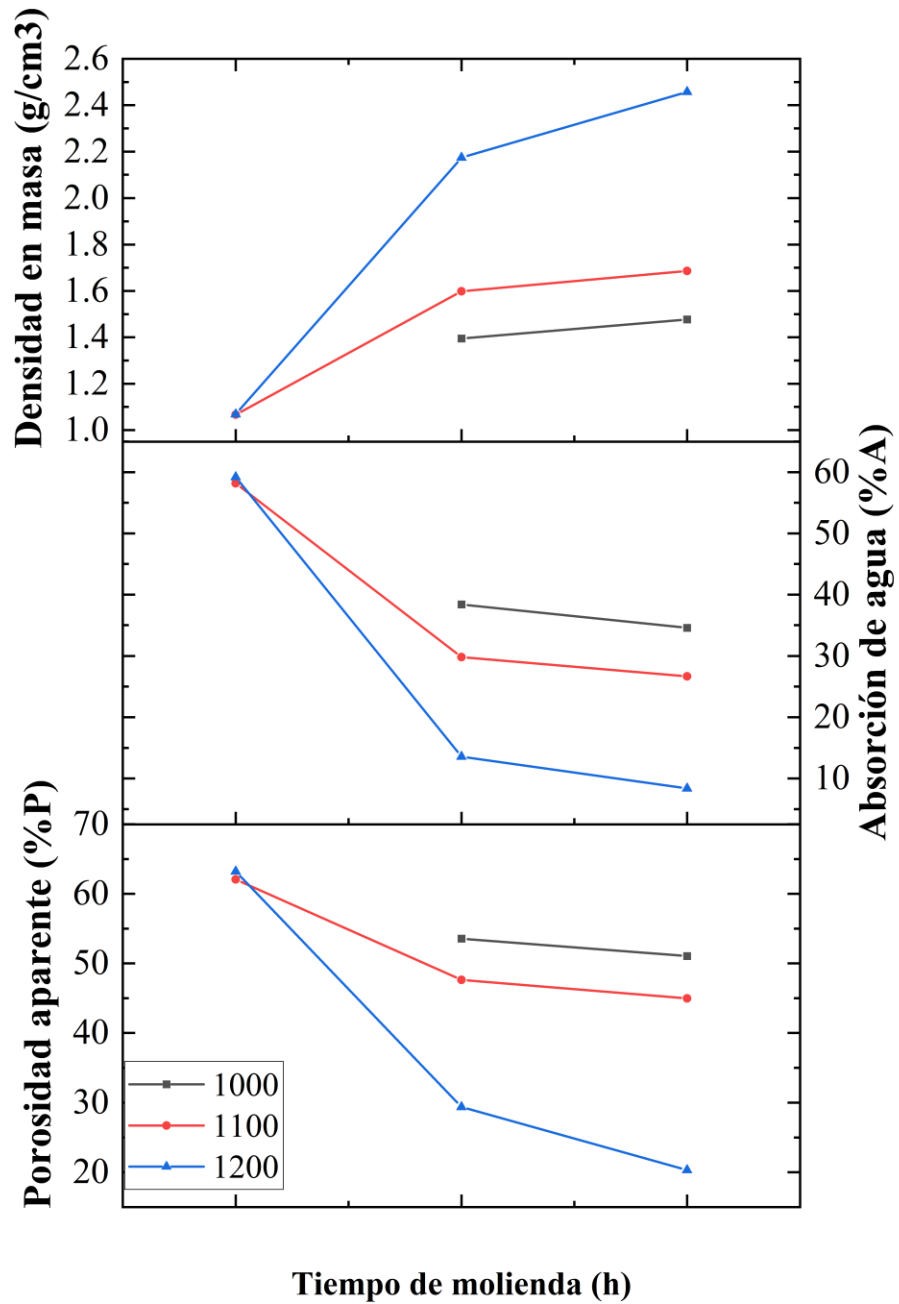


Figura 7.68. Propiedades físicas de la mezcla hipereutética con diferentes tiempos de molienda sin ACP y sinterizada posteriormente a 1000, 1100 y 1200 °C por 2 h.

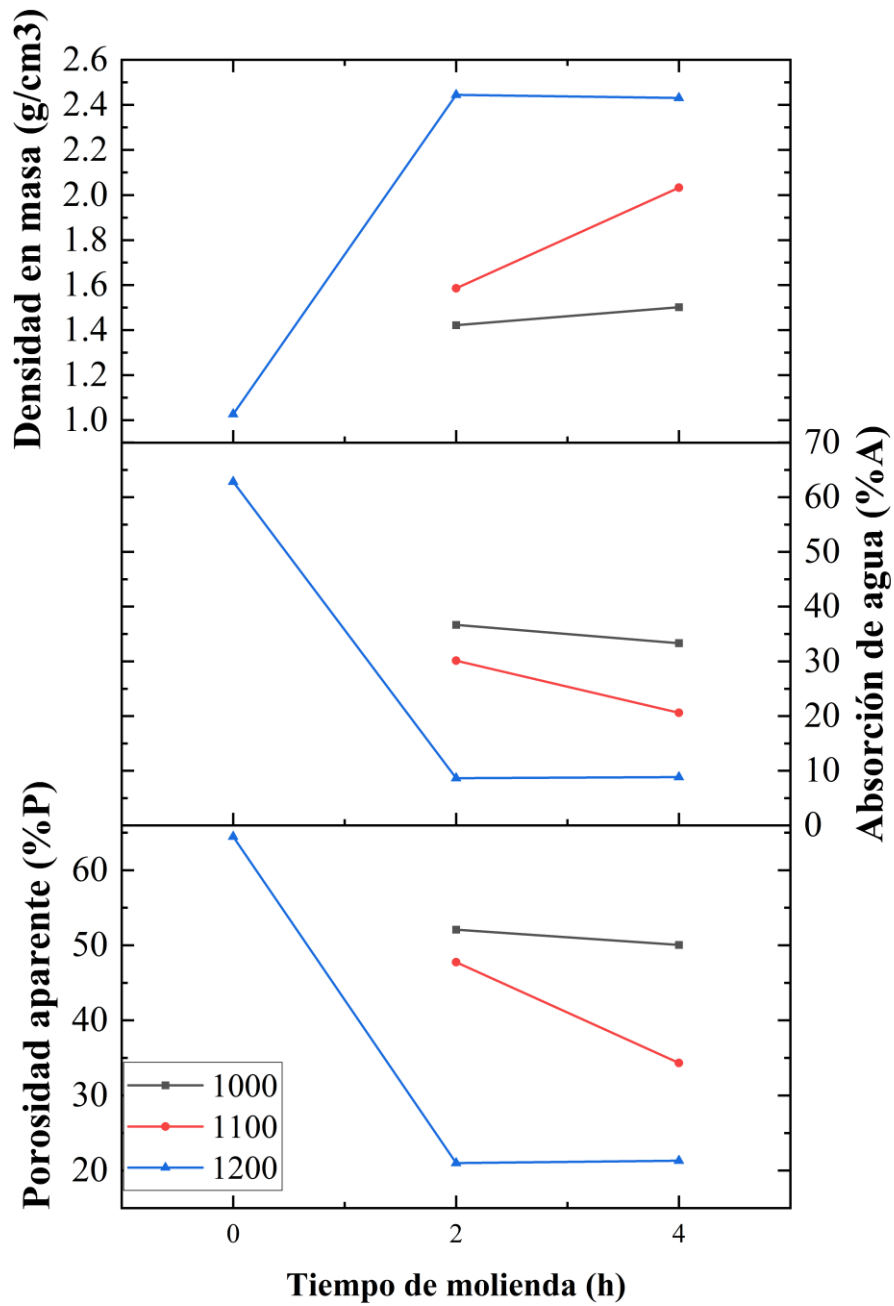


Figura 7.69. Propiedades físicas de la mezcla hipereutéctica con diferentes tiempos de molienda con ácido oxálico como ACP y sinterizada posteriormente a 1000, 1100 y 1200 °C por 2 h.

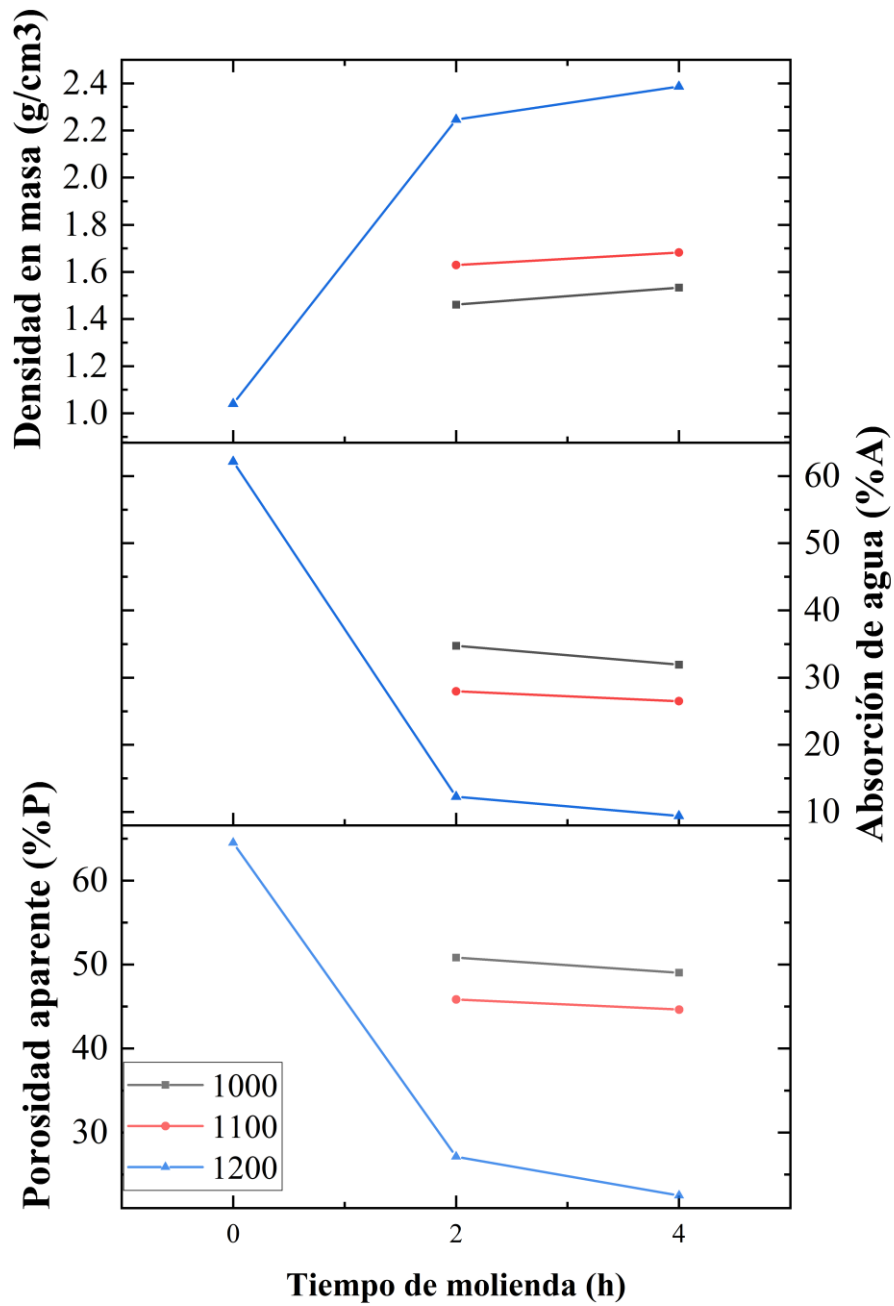


Figura 7.70. Propiedades físicas de la mezcla hipereutéctica con diferentes tiempos de molienda con glicina como ACP y sinterizada posteriormente a 1000, 1100 y 1200 °C por 2 h.

7.3.3 Contracción

Composición Eutéctica

En la Figura 7.71 se presenta el porcentaje de contracción obtenido para la composición eutéctica molida por diferentes tiempos sin y con ACP, y sinterizada posteriormente a 1000, 1100 o 1200 °C por 2 h. En general, en todos los casos, después de la sinterización, independientemente de la temperatura a la que se realizó esta operación e independientemente de si se usó o no ACP durante la molienda, el porcentaje de contracción obtenido fue considerablemente mayor en las muestras molidas que en las muestras sin molienda. Así mismo, el porcentaje de contracción se incrementó tanto con el aumento en el tiempo de molienda como con el aumento en la temperatura de sinterización.

Para los materiales sin ACP y sinterizados a 1000 °C/2 h, sin molienda se obtuvo un porcentaje de contracción de -5%, mientras que en las muestras con 2 o 4 h de molienda el porcentaje de contracción obtenido fue de ~22.5%, por lo que en este material el tiempo de molienda no hizo diferencia alguna a este respecto. En las muestras sin ACP y sinterizadas a 1100 °C/2 h, sin molienda se obtuvo un porcentaje de contracción de ~2.5%, mientras que con 2 h de molienda este fue de ~17.5%, aumentando después a ~19% con 4 h de activación mecánica. Por último, en las muestras sin ACP y sinterizadas a 1200 °C/2 h, sin molienda se obtuvo un porcentaje de contracción de -2.5%, mientras que con 2 h de molienda este fue de ~31%, aumentando después a ~35% con 4 h de activación mecánica. Por otra parte, en los materiales con glicina como ACP y sinterizados a 1000 °C/2 h, sin molienda se obtuvo un porcentaje de contracción de ~2.5%, mientras que con 2 h de molienda este fue de ~17.5%, aumentando después a ~24% con 4 h de activación mecánica. En las muestras con glicina como ACP y sinterizadas a 1100 °C/2 h, sin molienda se obtuvo un porcentaje de contracción de ~2.5%, mientras que con 2 h de molienda este fue de ~19%, aumentando después a ~24% con 4 h de activación mecánica. En las muestras con glicina como ACP y sinterizadas a 1200 °C/2 h, sin molienda se obtuvo un porcentaje de contracción de ~1.3%, mientras que con 2 h de molienda este fue de ~34%, aumentando después a ~42% con 4 h de activación mecánica. Por último, en los materiales con ácido oxálico como ACP y sinterizados a 1000 °C/2 h, sin molienda se obtuvo un porcentaje de contracción de ~1.0%, mientras que con 2 h de molienda este fue de ~19%, aumentando después a ~26.3% con 4 h de activación mecánica. En las

muestras con ácido oxálico como ACP y sinterizadas a 1100 °C/2 h, sin molienda se obtuvo un porcentaje de contracción de ~5%, mientras que con 2 h de molienda este fue de ~21%, aumentando después a ~24% con 4 h de activación mecánica. En las muestras con ácido oxálico como ACP y sinterizadas a 1200 °C/2 h, sin molienda se obtuvo un porcentaje de contracción de ~1.3%, mientras que con 2 h de molienda este fue de ~32.5%, aumentando después a ~35% con 4 h de activación mecánica.

Estos resultados indican que el mayor porcentaje de contracción correspondió a la mezcla eutéctica molida por 4 h con glicina como ACP y sinterizada posteriormente a 1200 °C/2 h. Por lo tanto, en este sentido este ACP produce mejores resultados que el ácido oxálico.

En la Figura 7.72 se presenta el porcentaje de contracción obtenido para la composición eutéctica molida por 4 h con ácido esteárico, ácido oxálico o glicina como ACP, y sinterizada posteriormente a 1000, 1100 o 1200 °C por 2 h. En los materiales molidos por 4 h con ácido esteárico como ACP y sinterizados posteriormente a 1000 °C/2 h, se obtuvo un porcentaje de contracción de ~9%, mientras que con sinterización a 1100 y 1200 °C/2 h, dicho porcentaje fue de ~12.5% y ~39%, respectivamente. En los materiales molidos por 4 h con glicina como ACP y sinterizados posteriormente a 1000 o 1100 °C/2 h, se obtuvo un porcentaje de contracción de ~24%, mientras que con sinterización a 1200 °C/2 h, dicho porcentaje fue de ~42%. En los materiales molidos por 4 h con ácido oxálico como ACP y sinterizados a 1000 °C/2 h, se obtuvo un porcentaje de contracción de ~26.3%, mientras que con sinterización a 1100 y 1200 °C/2 h, dicho porcentaje fue de ~24% y ~35%, respectivamente. Estos resultados indican que, con 4 h de molienda y sinterización a 1200 °C/2 h, la glicina también produce un mayor porcentaje de contracción que el ácido esteárico, lo que indica que la glicina produce materiales sinterizados con mayor densidad y menos porosidad remanente.

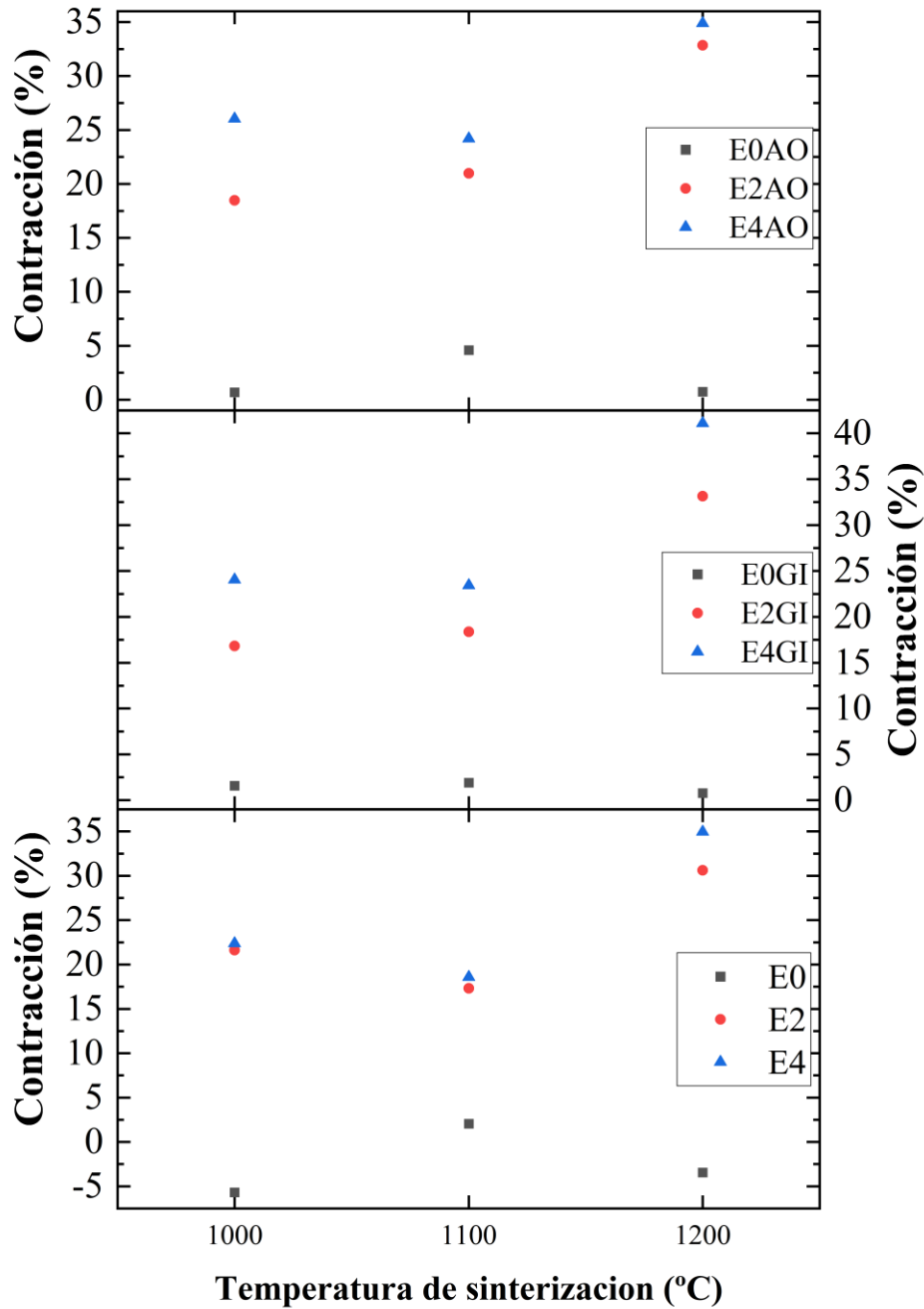


Figura 7.71. Porcentaje de contracción de la composición eutéctica sin molienda (E0) o molida por 2 h (E2) o por 4 h (E4) con ácido oxálico (AO) o glicina (GI) como ACP y sinterizada posteriormente a 1000, 1100 y 1200 °C por 2 h.

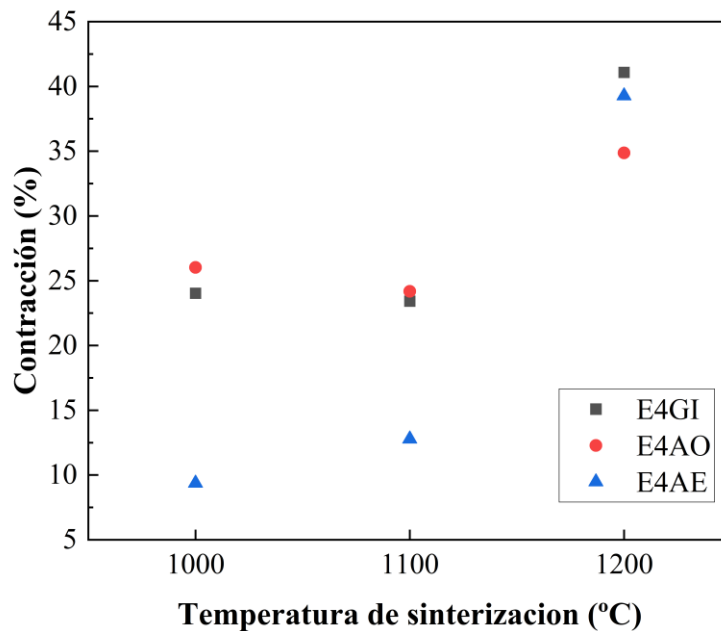


Figura 7.72. Porcentaje de contracción obtenido para la composición eutéctica molida por 4 h (E4) con ácido esteárico (AE), ácido oxálico (AO) o glicina (GI) como ACP, y sinterizada posteriormente a 1000, 1100 y 1200 °C por 2 h.

Composición Hipereutéctica

En la Figura 7.73 se presenta el porcentaje de contracción obtenido para la composición hipereutéctica molida por diferentes tiempos sin y con ACP, y sinterizada posteriormente a 1000, 1100 o 1200 °C por 2 h. En esta mezcla después de la sinterización también se observó que, independientemente de la temperatura a la que se realizó esta operación e independientemente de si se usó o no ACP durante la molienda, en todos los casos el porcentaje de contracción obtenido fue considerablemente mayor en las muestras molidas que en las muestras sin molienda. El porcentaje de contracción se incrementó también tanto con el aumento en el tiempo de molienda como con el aumento en la temperatura de sinterización.

Para los materiales sin ACP y sinterizados a 1000 °C/2 h, sin molienda se obtuvo un porcentaje de contracción de -2.5%, mientras que en las muestras con 2 o 4 h de molienda el porcentaje de contracción obtenido fue de ~20%, por lo que en este material el tiempo de

molienda tampoco hizo diferencia alguna a este respecto. En las muestras sin ACP y sinterizadas a 1100 °C/2 h, sin molienda se obtuvo un porcentaje de contracción de ~1.7%, mientras que con 2 h de molienda este fue de ~24%, aumentando después a ~26% con 4 h de activación mecánica. Por último, en las muestras sin ACP y sinterizadas a 1200 °C/2 h, sin molienda se obtuvo un porcentaje de contracción de ~6%, mientras que con 2 h de molienda este fue de ~48%, aumentando después a ~52% con 4 h de activación mecánica. Por otra parte, en los materiales con glicina como ACP y sinterizados a 1000 °C/2 h, sin molienda se obtuvo un porcentaje de contracción de -24%, mientras que con 2 h de molienda este fue de -3.0%, aumentando después a ~28% con 4 h de activación mecánica. En las muestras con glicina como ACP y sinterizadas a 1100 °C/2 h, sin molienda se obtuvo un porcentaje de contracción de -18%, mientras que con 2 h de molienda este fue de ~30%, aumentando después a ~35% con 4 h de activación mecánica. En las muestras con glicina como ACP y sinterizadas a 1200 °C/2 h, sin molienda se obtuvo un porcentaje de contracción de -50%, mientras que con 2 h de molienda este fue de ~48%, aumentando después a ~53% con 4 h de activación mecánica. Por último, en los materiales con ácido oxálico como ACP y sinterizados a 1000 °C/2 h, sin molienda se obtuvo un porcentaje de contracción de -15%, mientras que con 2 h de molienda este fue de ~17.5%, aumentando después a ~25% con 4 h de activación mecánica. En las muestras con ácido oxálico como ACP y sinterizadas a 1100 °C/2 h, sin molienda se obtuvo un porcentaje de contracción de -5%, mientras que con 2 h de molienda este fue de ~27.5%, aumentando después a ~32.5% con 4 h de activación mecánica. En las muestras con ácido oxálico como ACP y sinterizadas a 1200 °C/2 h, sin molienda se obtuvo un porcentaje de contracción de -5%, mientras que con 2 h de molienda este fue de ~46%, aumentando después a ~52.5% con 4 h de activación mecánica.

Como puede verse, los mayores valores del porcentaje de contracción fueron obtenidos para la mezcla hipereutéctica molida por 4 h sin ACP o utilizando cualquiera de los dos ACP considerados, y sinterizando posteriormente el material molido a 1200 °C/2 h. Bajo estas condiciones, el máximo porcentaje de contracción obtenido sin ACP fue de ~52%, mientras que usando glicina como ACP fue de ~53%, y usando ácido oxálico como ACP fue de

~52.5%. Por lo tanto, en este sentido, para el caso de la mezcla hipereutética no hace ninguna diferencia si se utiliza o no ACP, o si se usa glicina o ácido oxálico como ACP.

Cabe mencionar que los porcentajes de contracción negativos que fueron obtenidos en algunos de los casos probablemente estuvieron asociados con el hinchamiento de esas muestras debido a la generación de productos de reacción gaseosos durante la sinterización. Es probable que esas pastillas hayan tenido un alto grado de compactación previamente a la sinterización, de tal manera que durante ésta los productos de reacción gaseosos no pudieron escapar fácilmente hacia el medio ambiente, incrementando la presión interna en las muestras, y haciendo que éstas se hincharan. Esto podría corregirse fácilmente disminuyendo el grado de compactación de las pastillas, así como la velocidad de calentamiento usada para llegar a la etapa de calcinación de los carbonatos e hidróxidos presentes en la mezcla inicial de reactivos, incluida en el tratamiento térmico de sinterización reactiva empleado (para la calcinación de los carbonatos e hidróxidos se usó una velocidad de calentamiento de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900 °C, manteniendo las pastillas a esta temperatura por 1 h). Esto permitiría el fácil escape de los gases generados, antes de que las muestras se volvieran más compactas y resistentes mecánicamente durante la sinterización.

En la Figura 7.74 se presenta el porcentaje de contracción obtenido para la composición hipereutética molida por 4 h con ácido esteárico, ácido oxálico o glicina como ACP, y sinterizada posteriormente a 1000, 1100 o 1200 °C por 2 h. En los materiales molidos por 4 h con ácido esteárico como ACP y sinterizados posteriormente a 1000 °C/2 h, se obtuvo un porcentaje de contracción de ~12.5%, mientras que con sinterización a 1100 y 1200 °C/2 h, dicho porcentaje fue de ~25% y ~50%, respectivamente. En los materiales molidos por 4 h con glicina como ACP y sinterizados posteriormente a 1000 °C/2 h, se obtuvo un porcentaje de contracción de ~28%, mientras que con sinterización a 1100 o 1200 °C/2 h, dicho porcentaje fue de ~35% y ~53%, respectivamente. En los materiales molidos por 4 h con ácido oxálico como ACP y sinterizados a 1000 °C/2 h, se obtuvo un porcentaje de contracción de ~25%, mientras que con sinterización a 1100 y 1200 °C/2 h, dicho porcentaje fue de ~32.5% y ~52.5%, respectivamente.

Estos resultados también indican que los mayores valores del porcentaje de contracción fueron obtenidos para la mezcla hipereutéctica molida por 4 h utilizando cualquiera de los tres ACP considerados, y sinterizando posteriormente el material molido a 1200 °C/2 h. Bajo estas condiciones, el máximo porcentaje de contracción obtenido usando ácido esteárico como ACP fue de ~50%, mientras que usando glicina como ACP fue de ~53%, y usando ácido oxálico como ACP fue de ~52.5%. Por lo tanto, en este sentido, para el caso de la mezcla hipereutéctica, no hace ninguna diferencia el tipo de ACP que se utilice.

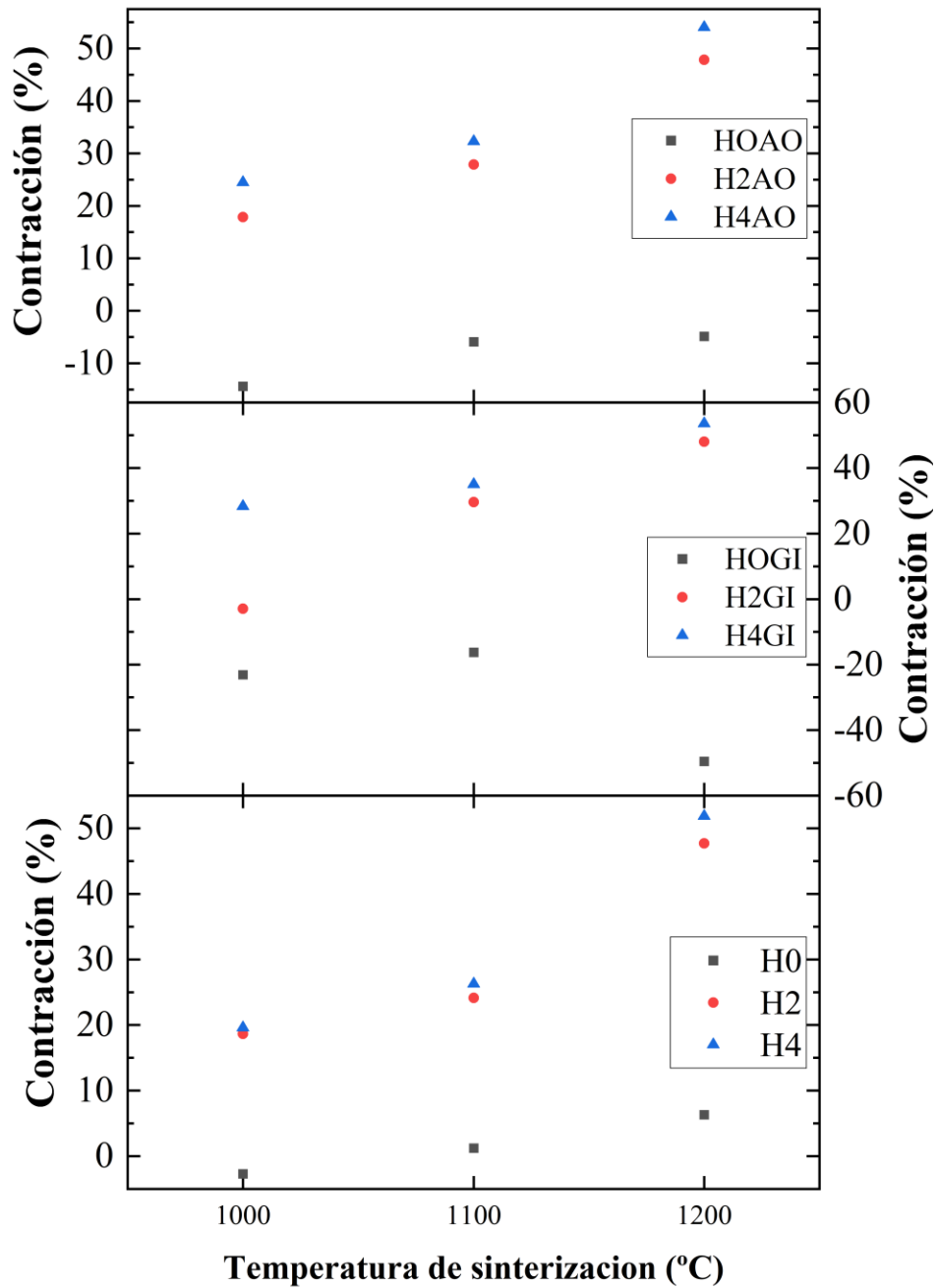


Figura 7.73. Porcentaje de contracción obtenido para la composición eutéctica molida por 4 h (E4) con ácido esteárico (AE), ácido oxálico (AO) o glicina (GI) como ACP, y sinterizada posteriormente a 1000, 1100 y 1200 °C por 2 h.

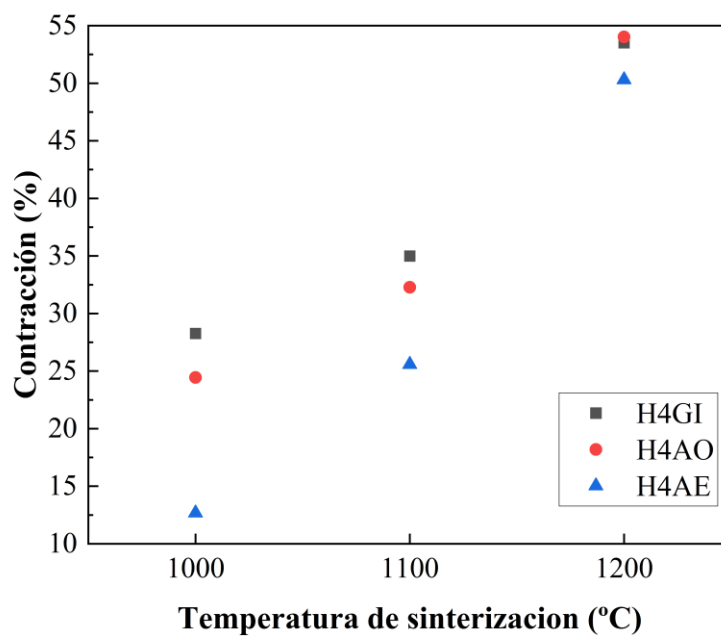


Figura 7.74. Porcentaje de contracción obtenido para la composición hipereutética molida por 4 h (H4) con ácido esteárico (AE), ácido oxálico (AO) o glicina (GI) como ACP, y sinterizada posteriormente a 1000, 1100 y 1200 °C por 2 h.

8. CONCLUSIONES

En ambas composiciones estudiadas (eutéctica e hipereutéctica), ya sea sin ACP o con AO y GI, sin molienda se tiene una distribución de tamaño de partícula bimodal, con un pico mayor correspondiente a un tamaño promedio de partícula de entre $\sim 13-17 \mu\text{m}$, y un pico menor correspondiente a un tamaño promedio de partícula de entre $\sim 240-340 \mu\text{m}$, siendo los valores del tamaño de partícula para el primer pico un poco mayores para la composición hipereutéctica, y los valores para el segundo pico un poco mayores para la composición eutéctica. En todos estos casos, al moler el material por 2 o 4 h, la distribución de tamaño de partícula se vuelve trimodal. El pico correspondiente a un tamaño promedio de partícula de entre $\sim 13-17 \mu\text{m}$ observado en las muestras sin molienda casi desaparece, y el pico secundario observado en las mismas muestras, correspondiente a un tamaño promedio de partícula de entre $\sim 240-340 \mu\text{m}$, es sustituido por dos nuevos picos, el primero de ellos correspondiente a un tamaño promedio de partícula de entre $\sim 90-100 \mu\text{m}$ y el segundo a un tamaño promedio de partícula de entre $\sim 216-300 \mu\text{m}$, siendo los valores del tamaño de partícula correspondientes al último pico un poco mayores para la composición eutéctica. Este último pico es el más alto en todas las muestras molidas. Se atribuye este comportamiento a una elevada tendencia hacia la aglomeración mostrada por las muestras molidas, con o sin ACP, sin que haya una diferencia significativa en este sentido entre las diferentes mezclas estudiadas.

Las pruebas de termogravimetría revelaron que ambas mezclas estudiadas perdieron peso tanto durante la molienda como durante la sinterización reactiva. La primera pérdida de peso se debió probablemente a la ocurrencia de algunas de las reacciones químicas posibles entre los componentes de las mezclas, al entrar éstos en contacto íntimo durante la molienda, así como debido a la energía suministrada a los mismos por el medio de molienda. Se estima que ocurrieron particularmente algunas de las reacciones factibles a baja temperatura, con la generación de algunos compuestos volátiles o gaseosos que escaparon hacia la atmósfera. Esto ocasionó cambios fisicoquímicos en las mezclas, lo que a su vez modificó tanto el mecanismo como la cinética de las reacciones que ocurrieron posteriormente durante la sinterización reactiva, lo que resultó en diferencias en los productos finales de reacción producidos y en las proporciones relativas de los mismos, con respecto a lo observado en los materiales no molidos. Este efecto fue más importante a tiempos de molienda más

prolongados. Estos resultados también sugieren que en los materiales que contenían algún tipo de ACP, parte de éste se perdió durante la molienda, y el resto durante la sinterización reactiva. La mayoría de los ACP tienen bajos puntos de fusión y ebullición, por lo que se funden o se evaporan durante la molienda, debido al aumento de la temperatura. Además, se descomponen durante la molienda, interactuando con el polvo, introduciendo en él elementos químicos tales como C, H y/o O, dependiendo de la composición química del ACP. En el presente trabajo no se cuantificó los elementos químicos que quedaron como remanentes por esta causa en los materiales molidos y sinterizados, puesto que se considera que ninguna de esas impurezas es perjudicial para las propiedades de bioactividad de los materiales.

Durante la molienda por 4 h, las muestras con AE o AO perdieron menos peso que la muestra sin ACP, lo cual sugiere que estos dos aditivos, especialmente el primero de ellos, impidieron el contacto directo entre las partículas del polvo, minimizando la interacción física y química entre las mismas, con lo que en el molino se tuvo una menor ocurrencia de reacciones químicas que generaran productos gaseosos o volátiles, con una consecuente disminución en las pérdidas en peso sufridas por el material durante esta etapa. La mayor pérdida en peso sufrida por la muestra con GI durante la molienda, con respecto a la muestra sin ACP, indica que este aditivo posee una menor capacidad para evitar la interacción física y química entre las partículas del polvo, o que este aditivo favorece dicha interacción o que una gran cantidad de este se pierde durante el proceso de activación mecánica, acentuándose lo anterior con el incremento en el tiempo de molienda. Los tres ACP son capaces de adsorberse sobre la superficie de los polvos durante la molienda, sin embargo, tanto la GI como el AO parecen hacerlo de una manera limitada, mientras que el AE puede además recubrir las partículas con una capa uniforme, por lo que posee una mayor capacidad para evitar la interacción física y química entre las partículas del polvo.

Las pérdidas en peso durante la molienda sin ACP y con GI y AO fueron mayores para la mezcla hipereutéctica que para la mezcla eutéctica, probablemente debido a que la primera contiene una mayor proporción de precursores suaves [CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] que pueden ser afectados más fácilmente, y en mayor medida, por la molienda (86.8% en la mezcla hipereutéctica, contra 78.1% en la mezcla eutéctica). En contraste, el AE estuvo asociado con menores pérdidas en peso durante la molienda de ambas mezclas precursoras, lo cual se atribuye a su capacidad para evitar en mayor medida

la interacción química y física entre las partículas del polvo durante la molienda, en comparación con la ausencia de ACP, o el uso de GI o AO.

Para ambas mezclas molidas solamente, los análisis de DRX revelaron que durante las reacciones químicas que ocurren durante la molienda en presencia de GI o AO, los compuestos SiO_2 y CaCO_3 son consumidos y/o amorfizados parcialmente, mientras que los compuestos $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ son consumidos totalmente, formándose productos gaseosos que escapan a la atmósfera, así como productos sólidos amorfos que no son detectados en los patrones de DRX obtenidos para las muestras molidas. En contraste, en la muestra con AE, además de la presencia de los compuestos SiO_2 y CaCO_3 , se detecta también la presencia de los compuestos $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Por lo tanto, el efecto inhibitorio sobre las reacciones que ocurren durante la molienda es mucho mayor para el caso del AE, con respecto al observado con el uso del AO y de la GI, lo cual concuerda con lo revelado por los análisis termogravimétricos.

Los estudios de FT-IR realizados para ambas mezclas estudiadas con distintos tiempos de molienda sin ACP, sugieren que el principal efecto de esta es causado sobre las bandas características del grupo funcional CO_3^{-2} pertenecientes a la fase CaCO_3 , especialmente en las ubicadas a los números de onda cercanos a $\sim 1423 \text{ cm}^{-1}$. Conforme se incrementa el tiempo de molienda, dichas bandas se combinan en una sola señal y su intensidad aumenta. Esto podría estar relacionado con la re-carbonatación de los polvos después de la molienda, debido a la re-absorción de CO_2 del aire. También se observó que las bandas características del SiO_2 ubicadas a alrededor de $\sim 1085 \text{ cm}^{-1}$, correspondientes al modo de estiramiento de los enlaces Si-O, se combinan gradualmente en una sola señal al incrementar el tiempo de molienda. Esto puede ser atribuido a una probable amorfización gradual del SiO_2 . Con 4 h de molienda, sin ACP y con los tres aditivos utilizados, la intensidad de las bandas correspondientes al CO_3^{-2} se incrementa en el orden $\text{GI} \rightarrow \text{AO} \rightarrow \text{Sin ACP} \rightarrow \text{AE}$, lo cual significa que la re-carbonatación sufrida por los polvos después de la molienda se incrementa en ese mismo orden. El grado de amorfización del SiO_2 también disminuye en ese mismo orden.

Los estudios cualitativos de DRX revelaron que las muestras de la composición eutéctica molidas en presencia de AO o GI, independientemente del tiempo de molienda, y sinterizadas posteriormente a $1200 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$, alcanzaron prácticamente la composición de fases deseada, o ya estaban muy cerca de alcanzarla. Por otra parte, la composición hipereutéctica molida sin

ACP por 2 o 4 h y sinterizada a 1100 °C/2 h, o molida por 4 h, ya sea sin ACP o con AO, GI o AE, y sinterizada posteriormente a 1200 °C/2 h, también ya estaban muy cerca de alcanzar la composición de fases deseada. Sin embargo, en ningún caso se verificó si la proporción de las fases obtenidas corresponde efectivamente a las composiciones eutéctica (63% CMS₂-37% C₃P) o hipereutéctica (40% CMS₂-60% C₃P) deseadas en el sistema pseudo-binario CMS₂-C₃P. Sin embargo, con base en los resultados obtenidos, se asumió que ese fue el caso para ambas mezclas estudiadas.

Para ambas composiciones estudiadas, la mayor densidad es obtenida con 4 h de molienda sin ACP y sinterización posterior a 1200 °C/2 h. Estos resultados indican que, en ambas mezclas, la presencia de AO o de GI favorece una mayor cantidad de porosidad residual para el mismo tiempo de molienda y la misma temperatura de sinterización. Lo anterior fue confirmado por el hecho de que, nuevamente para ambas mezclas, la menor absorción de agua y la menor porosidad aparente fueron obtenidas a las mismas condiciones de molienda y sinterización que se acaban de mencionar.

Por último, el mayor porcentaje de contracción correspondió a la mezcla eutéctica molida por 4 h con GI y sinterizada posteriormente a 1200 °C/2 h. Por lo tanto, para esta mezcla el GI produce materiales sinterizados con mayor densidad y menos porosidad remanente que el AO y el AE. En contraste, para la mezcla hipereutéctica los mayores valores del porcentaje de contracción fueron obtenidos con 4 h de molienda, sin que hiciera diferencia alguna si se utilizaba o no ACP, o si se usaba GI o AO como ACP, y sinterizando posteriormente el material molido a 1200 °C/2 h. Los porcentajes de contracción negativos que fueron obtenidos en algunos casos para la composición hipereutéctica probablemente estuvieron asociados con el hinchamiento de las muestras debido a la generación de productos de reacción gaseosos durante la sinterización que no pudieron escapar hacia la atmósfera, debido al alto grado de compactación inicial de las pastillas. Esto podría corregirse disminuyendo este último, así como la velocidad de calentamiento durante la sinterización.

9. REFERENCIAS

- Abdel-Kader, A., Ammar, A. A., & Saleh, S. I. (1991). Thermal behaviour of ammonium dihydrogen phosphate crystals in the temperature range 25–600° C. *Thermochimica Acta*, 176, 293–304. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80285-Q](https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)80285-Q)
- Akhtar, F., & Podder, J. (2011). Structural, Optical, Electrical and Thermal Characterizations of Pure and L-alanine Doped Ammonium Dihydrogen Phosphate Crystals. *Journal of Crystallization Process and Technology*, 01(02), 18–25. <https://doi.org/10.4236/jcpt.2011.12004>
- Ashizuka, M., & Ishida, E. (1997). Mechanical properties of silicate glass–ceramics containing tricalcium phosphate. *Journal of Materials Science*, 32(1), 185–188. <https://doi.org/10.1023/A:1018551905292>
- ASTM C20-00. (2000). *Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water*. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/C0020-00R15>
- Baláz, P. (2008). High-Energy Milling. En *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering* (pp. 103–132). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-74855-7_2
- Boldyrev, V. V., & Tkáčová, K. (2000). Mechanochemistry of Solids: Past, Present, and Prospects. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 8(3), 121–132. <https://doi.org/10.1023/A:1011347706721>
- Butyagin, P. Y. (1984). Structural Disorder and Mechanochemical Reactions in Solids. *Russian Chemical Reviews*, 53(11), 1025. <https://doi.org/10.1070/RC1984v053n11ABEH003138>
- Carrodegua, R. G., De Aza, A. H., García-Páez, I., De Aza, S., & Pena, P. (2010). Revisiting the Phase-Equilibrium Diagram of the $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ System. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(2), 561–569. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03425.x>
- Catauro, M., Barrino, F., Dal Poggetto, G., Crescente, G., Piccolella, S., & Pacifico, S. (2020). New SiO_2 /Caffeic Acid Hybrid Materials: Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Bioactivity. *Materials*, 13(2), 394. <https://doi.org/10.3390/ma13020394>
- Chan, T. Y., & Lin, S. T. (1995). Effects of stearic acid on the injection molding of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(10), 2746–2752. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08050.x>
- Chen, F., Man, N., Yang, C., Cao, R., Lian, Y., Zhang, J.-H., Lai, W., Xue, R., & Ma, Y. (2021). Synthesis of γ Phase and Amorphous Solid Dispersion of Glycine from α -

Glycine During the Solvent-Free Ball Milling Process. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 110(9), 3171-3175. <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2021.06.023>

- Chen, Y., Zhang, X., Wang, B., Lv, M., Zhu, Y., & Gao, J. (2017). Fabrication and characterization of novel shape-stabilized stearic acid composite phase change materials with tannic-acid-templated mesoporous silica nanoparticles for thermal energy storage. *RSC Advances*, 7, 15625-15631. <https://doi.org/10.1039/C7RA00964J>
- Cheng, P. T., Grabher, J. J., & LeGeros, R. Z. (1998). Effects of magnesium on calcium phosphate formation. *Magnesium*, 7(3), 123-132.
- Chukanov, N. V., & Chervonnyi, A. D. (2016). *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25349-7>
- Damodaran, P., Mahadevan, M., Anandan, P., Shanmugha Sundaram, P., & Rajasekaran, R. (2017). Growth, structural, thermal and dielectric studies of α -glycine single crystals grown under the influence of potassium iodide for nonlinear optical applications. *Advanced Materials Proceedings*, 2(2), 80-85. <https://doi.org/10.5185/amp.2017/204>
- Dorozhkin, S. V. (2016). Calcium Phosphates. En Antoniac, I. V. (Editor), *Handbook of Bioceramics and Biocomposites* (pp. 91-118). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-12460-5>
- El-Eskandarany, M. S. (2015). Controlling the powder milling process. En *Mechanical Alloying* (pp. 48-83). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-7752-5.00003-6>
- Escamilla-Roa, E., & Moreno, F. (2012). Adsorption of glycine by cometary dust: Astrobiological implications. *Planetary and Space Science*, 70(1), 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2012.06.007>
- Frost, R. I., Bahfenne, S., Graham, J., Martens, W. N. (2008). Thermal stability of artinite, dypingite and brugnatellite-implications for the geosequestration of green house gases. *Thermochimica Acta*, 475(1-2), 39-43. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.06.007>
- García-Páez, I. H., Pena, P., Baudin, C., Rodríguez, M. A., Cordoba, E., & De Aza, A. H. (2016). Processing and in vitro bioactivity of a β -Ca₃(PO₄)₂-CaMg(SiO₃)₂ ceramic with the eutectic composition. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 55(1), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2015.10.004>
- German, R. M. (1994). *Powder metallurgy science* (2nd ed). Metal Powder Industries Federation.
- Herranz, G. (2012). Control of carbon content in metal injection molding (MIM). Capítulo 12 en Heaney, D. F. (Editor), *Handbook of Metal Injection Molding* (pp. 265-304),

Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Woodhead Publishing. ISBN 9780857090669, <https://doi.org/10.1533/9780857096234.2.265>

- Higgins, J., Zhou, X., Liu, R., & Huang, T.T.-S. (1997). Theoretical Study of Thermal Decomposition Mechanism of Oxalic Acid. *Journal of Physical Chemistry A*, *101(14)*, 2702-2708. <https://doi.org/10.1021/jp9638191>
- Hull, L.A., & Hollingbery, T.R. (2010). The thermal decomposition of Huntite and Hydromagnesite - A Review. *Thermochimica Acta*, *509(1-2)*, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.06.012>
- Jang, H. L., Jin, K., Lee, J., Kim, Y., Nahm, S. H., Hong, K. S., & Nam, K. T. (2013). Revisiting Whitlockite, the Second Most Abundant Biomineral in Bone: Nanocrystal Synthesis in Physiologically Relevant Conditions and Biocompatibility Evaluation. *ACS Nano*, *8(1)*, 634–641. <https://doi.org/10.1021/nn405246h>
- Jang, H. L., Lee, H. K., Jin, K., Ahn, H.-Y., Lee, H.-E., & Nam, K. T. (2015). Phase transformation from hydroxyapatite to the secondary bone mineral, whitlockite. *Journal of Materials Chemistry B*, *3(7)*, 1342–1349. <https://doi.org/10.1039/C4TB01793E>
- Jaw, K.-S., Hsu, C.-K., & Lee, J.-S. (2001). The thermal decomposition behaviors of stearic acid, paraffin wax and polyvinyl butyral. *Thermochimica Acta*, *367-368*, 165-168. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00680-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00680-8)
- Jeong, J., Kim, J. H., Shim, J. H., Hwang, N. S., & Heo, C. Y. (2019). Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration. *Biomaterials Research*, *23(1)*, 4. <https://doi.org/10.1186/s40824-018-0149-3>
- Juhasz, A. Z., & Kollath, B. (1993). Mechanochemical Reactions of OH-Containing Crystals. *Acta chimica hungarica*, *130(6)*, 725.
- Juhász, Z. A. (1998). COLLOID-CHEMICAL ASPECTS OF MECHANICAL ACTIVATION. *Particulate Science and Technology*, *16(2)*, 145–161. <https://doi.org/10.1080/02726359808906792>
- Kamitakahara, M., Ohtsuki, C., Kozaka, Y., Ogata, S., Tanihara, M., & Miyazaki, T. (2006). Preparation of Porous Glass-Ceramics Containing Whitlockite and Diopside for Bone Repair. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, *114(1325)*, 82–86. <https://doi.org/10.2109/jcersj.114.82>
- Kanazawa, T., Umegaki, T., & Uchiyama, N. (2007). Thermal crystallisation of amorphous calcium phosphate to α -tricalcium phosphate. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, *32(2)*, 399–406. <https://doi.org/10.1002/jctb.5030320206>
- Kapoor, S., Semitela, Â., Goel, A., Xiang, Y., Du, J., Lourenço, A. H., Sousa, D. M., Granja, P. L., & Ferreira, J. M. F. (2015). Understanding the composition–structure–bioactivity relationships in diopside (CaO·MgO·2SiO₂)–tricalcium phosphate

- (3CaO·P₂O₅) glass system. *Acta Biomaterialia*, 15, 210–226. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.01.001>
- Kim, H., Biswas, J., & Choe, S. (2006). Effects of stearic acid coating on zeolite in LDPE, LLDPE, and HDPE composites. *Polymer*, 47(11), 3981–3992. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.068>
- Kuffner, B. H. B., Facci, A. D., Sachs, D., & Silva, G. (2017). Study of the microstructure and mechanical properties of beta tricalcium phosphate-based composites with alumina addition produced by powder metallurgy. *REM - International Engineering Journal*, 70(4), 459–464. <https://doi.org/10.1590/0370-44672017700082>
- Kumar, R. A., Vizhi, R. E., Sivakumar, N., Vijayan, N., & Babu, D. R. (2012). Crystal growth, optical and thermal studies of nonlinear optical γ -glycine single crystal grown from lithium nitrate. *Optik*, 123(5), 409–413. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2011.04.019>
- Lemoisson, F., & Froyen, L. (2005). Understanding and improving powder metallurgical processes. Capítulo 12, en Seetharaman, S. (Ed.), *Fundamentals of Metallurgy* (pp. 471–502), Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Woodhead Publishing. ISBN 9781855739277, <https://doi.org/10.1533/9781855690946.2.471>.
- Lioudakis, S., Katsigiannis, G., & Lymperopoulou, T. (2007). Ash properties of Pinus halepensis needles treated with diammonium phosphate. *Thermochimica Acta*, 453(2), 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.11.022>
- Lomenech, C., Bery, G., Costa, D., Stievano, L., & Lambert, J. F. (2005). Theoretical and experimental study of the adsorption of neutral glycine on silica from the gas phase. *ChemPhysChem*, 6(6), 1061–1070. <https://doi.org/10.1002/cphc.200400608>
- López-Cuevas, J., López-Badillo, C. M., & Méndez-Nonell, J. (2021). In vitro bioactivity of a glass-ceramic biomaterial with near-eutectic composition of the pseudo-binary system diopside–tricalcium phosphate. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 60, 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.01.009>
- Lü, L., & Lai, M. O. (1998). Introduction to Mechanical Alloying. En L. Lü & M. O. Lai (Eds.), *Mechanical Alloying* (pp. 1–9). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5509-4_1
- Lu, Y.-K., & Yan, X.-P. (2004). An Imprinted Organic–Inorganic Hybrid Sorbent for Selective Separation of Cadmium from Aqueous Solution. *Analytical Chemistry*, 76(2), 453–457. <https://doi.org/10.1021/ac0347718>
- Maher, K. D., Kirkwood, K. M., Gray, M. R., & Bressler, D. C. (2008). Pyrolytic decarboxylation and cracking of stearic acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(15), 5328–5336. <https://doi.org/10.1021/ie0714551>

- Mukherjee, J. N. (1925). The Interaction between Silica and Electrolytes in its Relation to Theories of Soil Acidity. *Nature*, 115(2883), 157-158. <https://doi.org/10.1038/115157b0>
- Muthuselvi, C., Arunkumar, A., & Rajaperumal, G. (2016). Growth and Characterization of Oxalic Acid Doped with Tryptophan Crystal for Antimicrobial Activity. *Pelagia Research Library Der Chemica Sinica*, 7(4):55-62.
- Ndzana, G. M., Zhang, Y., Yao, S., Hamer, U., & Zhang, B. (2022). The adsorption capacity of root exudate organic carbon onto clay mineral surface changes depending on clay mineral types and organic carbon composition. *Rhizosphere*, 23, 100545. <https://doi.org/10.1016/j.rhisph.2022.100545>
- Neikov, O. D. (2019). Mechanical Alloying. Capítulo 3 en Neikov, O. D., Naboychenko, S. S., & Yefimov, N. A. (Editores), *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders* (pp. 91–124), Segunda Edición. Elsevier. ISBN 9780081005439, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100543-9.00003-8>
- Nelson, W. L., & Engelder, C. J. (2002). The thermal decomposition of formic acid. *The Journal of Physical Chemistry*, 30(4), 470-475. <https://doi.org/10.1021/j150262a003>
- Nguyen, D. M., Vu, T. N., Nguyen, T. M. L., Nguyen, T. D., Thuc, C. N. H., Bui, Q. B., Colin, J., & Perré, P. (2020). Synergistic influences of stearic acid coating and recycled PET microfibers on the enhanced properties of composite materials. *Materials*, 13(6), 1461. <https://doi.org/10.3390/ma13061461>
- Nonami, T. (1991). Developmental Study of Diopside for Use as Implant Material. *MRS Proceedings*, 252, 87. <https://doi.org/10.1557/PROC-252-87>
- Nonami, T., & Tsutsumi, S. (1999). Study of diopside ceramics for biomaterials. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 10(8), 475–479. <https://doi.org/10.1023/A:1008996908797>
- Nouri, A., & Wen, C. (2014). Surfactants in Mechanical Alloying/Milling: A Catch-22 Situation. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 39(2), 81–108. <https://doi.org/10.1080/10408436.2013.808985>
- Rahaman, M. N. (2017, diciembre 19). *Powder Consolidation and Forming of Ceramics. Ceramic Processing and Sintering*; CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315274126-6>
- Ramakrishna, S., Huang, Z., Kumar, G. V., Mayer, J., & Batchelor, A. W. (2004). *An Introduction To Biocomposites*. Imperial College Press.
- Rimola, A., Sodupe, M., & Ugliengo, P. (2009). Affinity scale for the interaction of amino acids with silica surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(14), 5741-5750. <https://doi.org/10.1021/jp811193f>

- Salehi, M., Clemens, F., Graule, T., & Grobéty, B. (2012). Kinetic analysis of the polymer burnout in ceramic thermoplastic processing of the YSZ thin electrolyte structures using model free method. *Applied Energy*, 95, 147-155. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.02.025>
- Sengupta, S., Maity, P., Ray, D., & Mukhopadhyay, A. (2013). Stearic acid as coupling agent in fly ash reinforced recycled polypropylene matrix composites: Structural, mechanical, and thermal characterizations. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(3), 1996-2004. <https://doi.org/10.1002/app.39413>
- Sata, T. (1959). Phase Relationship in the System $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 - \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 32(2), 105-108. <https://doi.org/10.1246/bcsj.32.105>
- Schaberg, A., Wroblowski, R., & Goertz, R. (2018). Comparative study of the thermal decomposition behaviour of different amino acids and peptides. *Journal of Physics: Conference Series*, 1107(3), 032013. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1107/3/032013>
- Shaw, L., Villegas, J., Luo, H., Zawrah, M., & Miracle, D. (2003). Effects of process-control agents on mechanical alloying of nanostructured aluminum alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34(1), 159-170. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0217-7>
- Shyu, J.-J., & Wu, J.-M. (1991). Effects of Composition Changes on the Crystallization Behavior of $\text{MgO}\text{-CaO}\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ Glass-Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(9), 2123-2130. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb08270.x>
- Soni, P. R. (2001). *Mechanical alloying fundamentals and applications*. Cambridge International Science Publishing. <http://site.ebrary.com/id/10064335>
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(1-2), 1-184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
- Suryanarayana, C. (2004). *Mechanical alloying and milling*. Marcel Dekker.
- Tseng, W. J., Liu, D. M., & Hsu, C. K. (1999). Influence of stearic acid on suspension structure and green microstructure of injection-molded zirconia ceramics. *Ceramics International*, 25(2), 191-195. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(98\)00024-8](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(98)00024-8)
- Verma, A., Kore, R., Corbin, D. R., & Shiflett, M. B. (2019). Metal recovery using oxalate chemistry: a technical review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(34), 15381-15393. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02598>
- Williams, D. F. (1987). *Definitions in Biomaterials: Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials, Chester, England, March 3-5, 1986* (Vol. 4). Elsevier.

- Wu, C., & Chang, J. (2007). Degradation, bioactivity, and cytocompatibility of diopside, akermanite, and bredigite ceramics. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 83B(1), 153–160. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30779>
- Wu, C., Ramaswamy, Y., & Zreiqat, H. (2010). Porous diopside (CaMgSi₂O₆) scaffold: A promising bioactive material for bone tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 6(6), 2237–2245. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.12.022>
- Xue, J. M., Zhou, Z. H., & Wang, J. (2004). Nanocrystalline Ceramics by Mechanical Activation. En *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Vol. 6, pp. 417–433). American Scientific Publishers.

10. ANEXOS

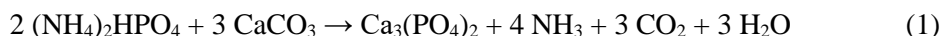
Cálculo de cantidad de precursores en % en peso

Para el cálculo de los precursores en peso se utilizó el siguiente procedimiento:

PASO 1. El cálculo se empieza determinando la masa de cada uno de los reactivos y productos de interés de la siguiente forma:

$$\text{Masa} = n(\text{número de moles}) * \text{masa molar (g/mol)}$$

Empezando con la ecuación 1 para obtener fosfato tricálcico:



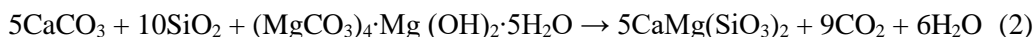
Como la ecuación 1 ya está balanceada solo se realizó la multiplicación obteniendo los siguientes datos para cada reactivo y producto:

$$\text{Gramos de } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 2 * 132.0562 \text{ g/mol} = 264.1124 \text{ g}$$

$$\text{Gramos de } \text{CaCO}_3 = 3 * 100.0869 \text{ g/mol} = 300.2607 \text{ g}$$

$$\text{Gramos de } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 1 * 310.1767 \text{ g/mol} = 310.1767 \text{ g}$$

En el caso de la ecuación 2 para obtener diópsido:



Al igual que la primera, esta reacción ya está balanceada, así que solo se realiza la multiplicación, obteniendo lo siguiente:

$$\text{Gramos de } \text{CaCO}_3 = 5 * 100.0869 \text{ g/mol} = 500.4345 \text{ g}$$

$$\text{Gramos de } \text{SiO}_2 = 10 * 60.0843 \text{ g/mol} = 600.843 \text{ g}$$

$$\text{Gramos de } (\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 1 * 485.6517 \text{ g/mol} = 485.6517 \text{ g}$$

$$\text{Gramos de } \text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2 = 5 * 216.5504 \text{ g/mol} = 1082.752 \text{ g}$$

PASO 2. Se determina la razón en gramos entre los reactivos y productos. Es decir, por ejemplo, para la ecuación 1 serían los gramos de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y CaCO_3 necesarios para obtener un gramo de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Para la ecuación 1 quedaría de la siguiente forma:

$$\text{Razón de } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = \frac{\text{Gramos de } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4}{\text{Gramos de } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 0.8515$$

$$\text{Razón de CaCO}_3 = \frac{\text{Gramos de CaCO}_2}{\text{Gramos de Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 0.9680$$

Para la ecuación 2 sería:

$$\text{Razón de CaCO}_3 = \frac{\text{Gramos de CaCO}_2}{\text{Gramos de CaMg(SiO}_3)_2} = 0.4622$$

$$\text{Razón de SiO}_2 = \frac{\text{Gramos de SiO}_2}{\text{Gramos de CaMg(SiO}_3)_2} = 0.5549$$

$$\text{Razón de (MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg (OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \frac{\text{Gramos de (MgCO}_3)_2 \cdot \text{Mg (OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{\text{Gramos de CaMg(SiO}_3)_2} = 0.4485$$

PASO 3. Una vez obtenida la razón de los reactivos para ambas ecuaciones, se calcula la cantidad de reactivo necesario para 1g de la composición deseada, de la siguiente forma:

$$\text{Cantidad de reactivo} = \text{Razón de reactivo} * \% \text{ de composición para 1 g}$$

Para la composición eutéctica que es 63% CaMg(SiO₃)₂ y 37% Ca₃(PO₄)₂ sería:

$$\text{Cantidad de SiO}_2 = 0.5549 * .63 = 0.3496 \text{ g}$$

$$\text{Cantidad de (MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg (OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 0.4485 * .63 = 0.2825 \text{ g}$$

$$\text{Cantidad de (NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 0.8515 * .37 = 0.3151 \text{ g}$$

En el caso del CaCO₃ se suman las cantidades necesarias para el dióxido, así para el fosfato tricálcico:

$$\text{Cantidad de CaCO}_3 = (0.4622 * .63) + (0.9680 * .37) = 0.6493 \text{ g}$$

Para la composición hipereutéctica, 40% CaMg(SiO₃)₂ y 60% Ca₃(PO₄)₂, sería:

$$\text{Cantidad de SiO}_2 = 0.5549 * .4 = 0.2220 \text{ g}$$

$$\text{Cantidad de (MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg (OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 0.4485 * .4 = 0.1794 \text{ g}$$

$$\text{Cantidad de (NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 0.8515 * .6 = 0.5109 \text{ g}$$

En el caso del CaCO₃, se consideran las cantidades necesarias para el dióxido así como para el fosfato tricálcico:

$$\text{Cantidad de CaCO}_3 = (0.4622 * .4) + (0.9680 * .6) = 0.7657 \text{ g}$$

PASO 4. El último paso consiste en determinar el porcentaje en peso de cada reactivo, dividiendo la cantidad de reactivo entre la cantidad total por composición.

Para la composición eutéctica quedaría:

$$\% \text{ en peso de SiO}_2 = \frac{0.3496}{1.5966} = 0.1323 = 13.23 \%$$

$$\% \text{ en peso de (MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg (OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \frac{0.2825}{1.5966} = 0.1770 = 17.70 \%$$

$$\% \text{ en peso de (NH}_4)_2\text{HPO}_4 = \frac{0.3151}{1.5966} = 0.1973 = 19.73 \%$$

$$\% \text{ en peso de CaCO}_3 = \frac{0.6493}{1.5966} = 0.4067 = 40.67 \%$$

Para la composición hipereutética quedaría:

$$\% \text{ en peso de SiO}_2 = \frac{0.2220}{1.6780} = 0.1323 = 13.23 \%$$

$$\% \text{ en peso de (MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg (OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \frac{0.1794}{1.6780} = 0.1069 = 10.69 \%$$

$$\% \text{ en peso de (NH}_4)_2\text{HPO}_4 = \frac{0.5109}{1.6780} = 0.3045 = 30.45 \%$$

$$\% \text{ en peso de CaCO}_3 = \frac{0.7657}{1.6780} = 0.4563 = 45.63 \%$$