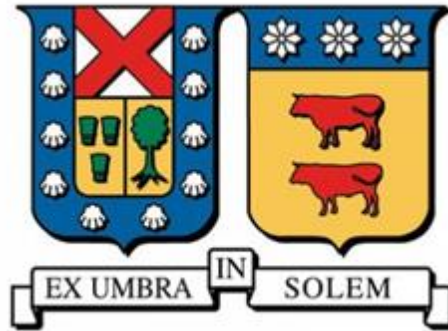


UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES

VALPARAÍSO - CHILE



EFECTO DE LA ESTRUCTURA BIMODAL Y POROSIDAD SOBRE EL MÓDULO DE ELASTICIDAD Y ESFUERZO DE FLUENCIA EN ESPUMAS DE Ti-Ta-Sn

Memoria presentada por:

TANIA ALEJANDRA AGUIRRE BARRIENTOS

Como requisito para optar el título de:
INGENIERO CIVIL METALÚRGICO

Profesor Guía:
DR. CLAUDIO AGUILAR RAMÍREZ

Marzo 2018

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi mami Ulda por su incondicional apoyo, consejo y cariño todos estos años.

A mi mamá y papá por su paciencia, comprensión y amor.

RESUMEN

A lo largo de los años se han usado diversos materiales metálicos como implantes biomédicos, entre ellos, el acero inoxidable, aleaciones Co-Cr-Mo, aleaciones de titanio y otras aleaciones más especializadas, por ejemplo, Au-Pd. De estas, las aleaciones de titanio, destacan por su alta resistencia, baja densidad, alta resistencia a la corrosión y biocompatibilidad. Sin embargo uno de los mayores problemas que presentan estas aleaciones es la gran diferencia que existe entre el alto módulo elástico del implante metálico y el bajo módulo elástico del hueso, causando un problema de incompatibilidad biomecánica conocida como "apantallamiento de tensiones". En este contexto, el objetivo del presente trabajo de memoria es estudiar el efecto de la microestructura bimodal y porosidad sobre el módulo de elasticidad y esfuerzo de fluencia en espumas de aleación Ti-13%Ta-12%Sn (%atómico) con una porosidad de 0%, 30%, 40% y 50%.

Las espumas metálicas son sintetizadas por vía pulvimetalurgia, contemplando aleado mecánico y posterior sinterización (método space-holder), para después obtener su módulo de elasticidad. Las probetas fueron caracterizadas por medio de microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de energía dispersiva y difracción de rayos X.

Las espumas mostraron una distribución no homogénea de los poros y una buena homogeneización de la estructura, con alta presencia de titanio beta en ambas microestructuras. Los valores de los módulos de Young y esfuerzo de fluencia siguen el comportamiento descrito por las ecuaciones de Gibson y Ashby, obteniéndose una relación lineal inversa respecto a la porosidad, lo cual dio para las espumas con y sin microestructura bimodal. Al comparar los módulos, es posible apreciar que para el caso de la microestructura bimodal se obtuvo valores menores respecto a las espumas sin microestructura bimodal. Y en el caso del esfuerzo de fluencia, las espumas con microestructura bimodal presentan valores significativamente mayores.

Finalmente se corrobora la hipótesis planteada de que la microestructura bimodal y porosidad adecúan el módulo de elasticidad (favorece la disminución) y esfuerzo de fluencia de espumas de aleaciones de Ti-13%Ta-12%Sn (%atómico) necesarias para estar en el cuerpo humano, siendo la porosidad el efecto más influyente.

ABSTRACT

Through the years various metallic materials have been used as biomedical implants, among them, stainless steel, Co-Cr-Mo alloys, titanium alloys and other more specialized alloys, for example, Au-Pd. Among this main metallic materials for biomedical applications, titanium alloys are getting much attention because of their high strength, low density, high resistance to corrosion and biocompatibility. However, this alloys possess high elastic modulus compared with a human bone, and hence can potentially lead to premature failure of bones. This mismatch of elastic modulus causes stress shielding, leading to implant loosening and eventual failure. In this context, the objective of this work is to study the effect of the bimodal microstructure and porosity on the modulus of elasticity and the yield stress in alloy foams Ti-13%Ta-12%Sn (%atomic) with a porosity of 0%, 30%, 40% and 50%.

The metallic foams were synthesized by powder metallurgy, with mechanical alloying and sintering (space-holder method), then modulus of elasticity was obtain. The specimens were characterized by scanning electron microscopy, dispersive energy spectroscopy and X-ray diffraction.

The foams showed an inhomogeneous distribution of the pores and a good homogenization of the structure, with a high presence of beta titanium in both microstructures. The Young's modulus and yield stress, follow the behavior described by the Gibson and Ashby equations, obtaining an inverse linear relation respect the porosity, in both microstructure. Comparing the modules, the bimodal microstructure showed lower values than the foams without bimodal microstructure. In the case of the yield stress, the foams with bimodal microstructure have significantly higher values.

Finally, the hypothesis is corroborated, the bimodal microstructure and porosity adapt the modulus of elasticity (favors the decrease) and yield stress of foams of Ti-13%Ta-12%Sn (%atomic) necessary to be in the human body, porosity being the most influential effect.

GLOSARIO Y ABREVIACIONES

- Microestructura Bimodal: Microestructura en la cual se presentan dos distribuciones de tamaño de grano.
- Espuma metálica: Material poroso que tiene una matriz sólida de metal con huecos vacíos o llenos de líquido.
- Biomaterial: Cualquier sustancia o material que ha sido diseñada para interactuar con sistemas biológicos, con el fin de influir en alguna función del organismo.
- Biocompatibilidad: Capacidad para mantenerse en armonía con los tejidos del huésped.
- Bulk: Material obtenido mediante Pulvimetalurgia el cual no posee porosidad.
SEM: Scanning Electron Microscopy (en español, Microscopia electrónica de barrido, MEB).
- EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (en español, Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, EDX)
- XRD: X Ray Diffraction (en español, Difracción de rayos X, DRX).
- PM: Powder Metallurgy (en español, Metalurgia de polvos).
- MA: Mechanical Alloying (en español, Pulvimetalurgia).

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN	3
ABSTRACT	4
GLOSARIO Y ABREVIACIONES	5
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL	9
1.1 Definición del Problema	11
1.2 Hipótesis	11
1.3 Objetivos	12
CAPÍTULO 2. REVISIÓN DE LITERATURA	13
2.1 Pulvimetalurgia	13
2.2 Titanio	15
2.3 Aplicaciones Biomédicas de Aleaciones de Titanio	21
2.4 Aleaciones Ti-Ta-Sn como implantes biomédicos	23
2.5 Cálculo esfuerzo de fluencia	25
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	27
3.1 Características de Materiales y equipos	27
3.2 Metodologías	37
3.2.1 Limpieza de bolas y contenedores para molienda	38
3.2.2 Acondicionamiento de bolas y contenedores para molienda	38

Efecto de la estructura bimodal y porosidad sobre el módulo de elasticidad y esfuerzo de fluencia en espumas de Ti-Ta-Sn	7
3.2.3 Carga de polvos con atmósfera controlada	39
3.2.4 Aleado mecánico de aleaciones Ti-13%Ta-12%Sn (%atómico)	41
3.2.5 Preparación de probetas en verde	42
3.2.6 Sinterización	44
3.2.7 Medición densidad mediante el método de Arquímedes según Norma ASTM C373	45
3.2.8 Corte y montaje de muestras	48
3.3 Técnicas de Caracterización	49
3.3.1 Microscopía Óptica	49
3.3.2 Difracción de Rayos X (XDR)	49
3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	49
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
4.1 Caracterización de polvos metálicos mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	50
4.2 Caracterización de polvos aleados mecánicamente mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	51
4.3 Caracterización con EDS	51
4.4 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)	52
4.5 Caracterización óptica de las probetas sinterizadas	53
4.6 Procesamiento de imágenes mediante microscopía óptica	54
4.7 Caracterización de espumas metálicas mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	56
4.8 Caracterización mediante EDS espumas	61
4.9 Caracterización mediante DRX	63
4.10 Medición de Porosidad	64

Efecto de la estructura bimodal y porosidad sobre el módulo de elasticidad y esfuerzo de fluencia en espumas de Ti-Ta-Sn	8
4.11 Módulo de elasticidad	66
4.12 Esfuerzo de fluencia	67
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	69
CAPÍTULO 6. REFERENCIAS	71

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

El envejecimiento de la población constituye uno de los acontecimientos sociales y demográficos más relevantes de las últimas décadas, se caracteriza por el aumento de las personas que tienen 60 años o más [1]. Su relevancia se debe a que este proceso tiene múltiples impactos en la sociedad, no sólo en los ámbitos de educación y salud, sino también en la economía y en la composición de la fuerza de trabajo [2].

Se estima, de acuerdo a proyecciones realizadas por el Instituto Nacional de Estadística (INE), que las personas mayores de 40 años en Chile alcanzarían un 44,1% y 54% del total de la población para los años de 2020 y 2050, respectivamente [3]. Para el período 2010-2050, la esperanza de vida de la población chilena aumentará de 75 a 79 años para los hombres y 81 a 85 años para las mujeres.

Por otro lado, se estima que 90% de la población mayor de 40 años de edad sufre de alguna enfermedad degenerativa, que conduce a la degradación de las propiedades mecánicas del hueso [4]. Teniendo en cuenta esta información, es posible inferir que una gran cantidad de personas padecería problemas musculoesqueléticos como artrosis, artritis y osteoporosis. Estas enfermedades ocupan el segundo lugar (32%) dentro de las enfermedades crónicas reportados por las personas mayores [5].

En la actualidad, Chile no es un productor de biomateriales o implantes, por lo que estos productos deben ser importados principalmente de EE.UU. y Europa, lo que aumenta su costo final. Por esta razón, es muy importante para el país desarrollar materiales que posean alta longevidad, apropiadas propiedades mecánicas y excelente biocompatibilidad, para así reducir el costo económico.

Durante las últimas décadas, un gran número de metales y materiales se han desarrollado para ser utilizados en una amplia gama de aplicaciones médicas. Sin embargo, los implantes óseos metálicos tradicionales tienen un alto módulo de elasticidad comparado con el hueso humano, por ello los pacientes sufren problemas de reacciones adversas tales como desgaste prematuro del implante que conlleva a cirugía de reemplazo [6].

Los biomateriales pueden ser adecuados para resolver estos problemas (servir como implantes), se espera que exhiban propiedades apropiadas como: excelente resistencia a la corrosión en el medio fluido corporal, resistencia mecánica y a la fatiga, bajo módulo de elasticidad, baja densidad y buena resistencia al desgaste, y permanezca más tiempo en servicio sin fallas [7].

Entre los materiales convencionales, se pueden encontrar la aleación Co-Ni, acero inoxidable y aleaciones a base de Ti. Entre ellas, las aleaciones de Ti son reconocidas como los materiales más adecuados para usos biomédicos [8]. La baja densidad de las aleaciones de titanio ($4,7 \text{ [g/cm}^3\text{]}$) comparada con la densidad del acero inoxidable AISI 316 ($7,9 \text{ [g/cm}^3\text{]}$), la aleación CoCrMo ($8,3 \text{ [g/cm}^3\text{]}$) y CoNiCrMo ($9,2 \text{ [g/cm}^3\text{]}$), junto a sus buenas propiedades mecánicas y su excelente resistencia a la corrosión, hacen del titanio un biomaterial de sumo interés para su aplicación en implantes quirúrgicos [9].

Por otro lado, se ha investigado que al comparar las aleaciones de Ti convencionales con los huesos humanos, este último posee una estructura porosa, en cambio los implantes comúnmente utilizados no, lo que conlleva a dos problemas principalmente: i) diferente valor del módulo de Young entre el implante y el hueso, que produce el fenómeno denominado apantallamiento de tensiones, el cual provoca el aflojamiento en la unión y reabsorción ósea alrededor del implante, y ii) la estructura densa del implante dificulta el crecimiento del nuevo tejido óseo, disminuyendo su longevidad. Por lo tanto, se desea combinar las ventajas de una estructura porosa con las de la aleación de Ti [8].

Las espumas metálicas poseen una combinación única de propiedades tales como permeabilidad al aire y agua, capacidad de absorber energía de impacto, baja conductividad térmica y buen aislamiento eléctrico, además se ha comprobado que la rugosidad y la porosidad de los implantes juegan un rol fundamental en la osteointegración, por lo que el uso de espumas metálicas como implante biomédico sería una alternativa sumamente atractiva [10]. Sin embargo la principal desventaja de las espumas es que su límite elástico disminuye a medida que aumenta la porosidad, una posible solución es utilizar una combinación de tamaños de grano (microestructura bimodal) a modo de mejorar la resistencia mecánica de las espumas base Ti [11].

Aleaciones a base de Ti con microestructuras bimodales producen una alta ductilidad y resistencia, compatibilidad con los tejidos y las propiedades mecánicas también varían con el tamaño de grano [12].

A pesar del gran progreso que se ha logrado en los biomateriales ortopédicos, la falta de coincidencia de los módulos de Young entre los biomateriales y el hueso circundante se ha identificado como una de las principales razones para el aflojamiento de los implantes tras la protección contra el estrés del hueso [13]. Sin embargo, el material implantado debe ser lo suficientemente fuerte y duradero para soportar las cargas fisiológicas que se le han aplicado a lo largo de los años. Se debe encontrar un equilibrio adecuado entre la resistencia y módulo elástico para que coincida mejor con el comportamiento del hueso [14], una respuesta a este problema podría ser utilizando una microestructura bimodal.

En el presente trabajo de memoria se presentan los resultados de síntesis y caracterización de espumas metálicas de aleación en base a titanio (Ti-13%Ta-12%Sn, %atómico) con microestructura bimodal y diferentes %porosidad, para posteriormente evaluar su efecto sobre el módulo elástico y esfuerzo de fluencia. El procedimiento experimental se lleva a cabo mediante metalurgia de polvos, el cual consiste en la elaboración de probetas cilíndricas, con técnicas como: aleado mecánico, compactación de polvos y tratamiento térmico (sinterización).

1.1 Definición del Problema

No se conoce la influencia de la microestructura bimodal y porosidad sobre el módulo de elasticidad y esfuerzo de fluencia de espumas de aleación Ti-13%Ta-12%Sn (%atómico).

1.2 Hipótesis

Combinando microestructura bimodal con porosidad se puede obtener una espuma de aleación de Ti-13%Ta-12%Sn (%atómico) con propiedades adecuadas de resistencia mecánica y módulo de elasticidad para ser usada como implante biomédico.

1.3 Objetivos

- **Objetivo general:**

Estudiar la influencia de la microestructura bimodal y porosidad sobre el esfuerzo de fluencia y módulo de elasticidad en las espumas de aleaciones base Ti para aplicaciones biomédicas.

- **Objetivos específicos:**

- a) Sintetizar espumas Ti-13Ta-12Sn (%atómico) mediante método de sinterización convencional.
- b) Analizar el efecto de la porosidad sobre el módulo de elasticidad en espumas de Ti-13%Ta-12%Sn (%atómico).
- c) Analizar el efecto de la microestructura bimodal sobre el esfuerzo de fluencia en espumas de Ti-13%Ta-12%Sn (%atómico).

CAPÍTULO 2. REVISIÓN DE LITERATURA

En este capítulo se revisarán los antecedentes teóricos para la comprensión del tema.

2.1 Pulvimetalurgia

La Pulvimetalurgia (PM) o metalurgia de polvos es un proceso de fabricación que toma polvos metálicos con ciertas características como tamaño, forma y empaquetamiento para crear una figura de alta dureza y precisión [15]. Una de las ventajas de la Pulvimetalurgia es la habilidad de fabricar piezas de formas complejas y dimensiones cercanas a las del producto final, con excelentes tolerancias, alta calidad y a un costo relativamente bajo [16], es decir, se obtienen piezas con una mayor homogeneidad y control del tamaño de los granos, logrando la formación de enlaces fuertes entre las partículas y por ende, incrementos en la dureza y tenacidad de los materiales [17]. Este proceso es adecuado para la fabricación de grandes series de piezas pequeñas con una gran precisión [18], para materiales puros o mezclas poco comunes y para controlar el grado de porosidad o permeabilidad, además existe una reducción en los costos debido a la posibilidad de eliminar los procesos de acabado, en comparación con otros métodos de fabricación como forja o fundición [19].

La Figura 2.1 muestra un esquema general de las etapas del proceso básico de Pulvimetalurgia. La fabricación de los componentes PM comienza con la mezcla de los polvos, aditivos y lubricantes. Esta mezcla es compactada como pieza dentro de un molde que tiene la forma deseada, mediante la aplicación de presiones. Después de la compactación, la mezcla toma las propiedades de un sólido, cuyo estado se denomina “en verde”. Posteriormente, el compacto es sinterizado a temperaturas por debajo del punto de fusión, bajo una atmósfera controlada, logrando una unión metalúrgica entre las partículas [20]. Las operaciones básicas de compactar y calentar pueden combinarse en diversas formas en los procesos para la fabricación de polvos de metal.

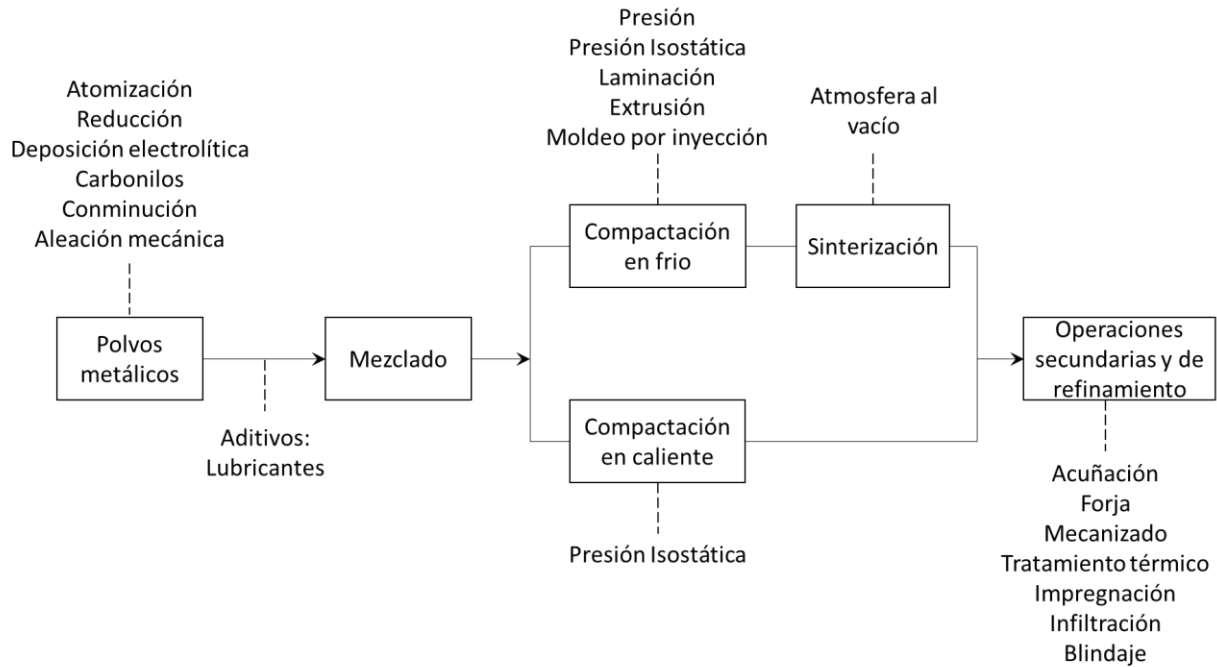


Figura 2.1. Pasos generales del proceso PM [20].

Tal como se mencionó anteriormente algunas de las ventajas de la PM es que permite el procesamiento de determinados materiales que no pueden aplicarse por otros procedimientos, con una alta precisión dimensional, sin necesidad de llevar a cabo operaciones de acabado [21], se pueden fabricar componentes con un nivel específico de porosidad, se producen pocos desperdicios de material (aprovechándose casi el 97% de los materiales) y es un proceso automatizable. Algunas de las desventajas del proceso de PM es que en ocasiones se presentan variaciones de densidad (especialmente en el caso de geometrías complejas), el alto costo de máquinas y equipos, es difícil hacer productos con diseños complicados con pequeño tamaño, el costo del polvo metálico es muy elevado, así como su manipulación y almacenaje, entre otros [22]. A continuación en la Tabla 2.1 se comparan diversos procesos de manufactura con la PM.

Tabla 2.1. Comparación entre diferentes procesos de fabricación [22].

Proceso	%Utilización de material	Energía por kilo de partes	Resistencia mecánica	Posibilidad de realización de geometrías complicadas	Volumen de piezas requeridas para amortizar inversión de herramental
Fundición	90	30-38	Baja	No	Bajo
Forja en caliente	75-80	46-49	Excelente	No	Medio
Extrusión	85	41	Buena	No	Medio
Procesos de maquinado	40-50	66-82	Excelente	Sí	Alto
Sinterizado	97	29	Buena	Sí	Medio

Las espumas metálicas son una clase de materiales que se caracterizan por tener una baja densidad en combinación con sus notables propiedades, tales como absorción de energía al impacto, permeabilidad a diferentes fluidos, propiedades acústicas, por lo que su uso se ha ido incrementando como un nuevo material de ingeniería. En la actualidad las espumas metálicas son comerciales y existen una amplia gama de aplicaciones, por ejemplo: en la industria del transporte, aeroespacial, de la construcción, eléctrica, etc [23].

2.2 Titanio

El titanio (Ti) es un elemento químico de número atómico 22 y peso atómico 47,9 que se sitúa en el grupo 4 de la tabla periódica (parte central). Es un metal de transición que incluye en su configuración electrónica el orbital d, parcialmente lleno de electrones [24]. Algunas de las propiedades que destacan son: elevada dureza, puntos de ebullición y fusión altos, buen conductor de electricidad y calor. El punto de fusión del titanio es de 1668 °C y el punto de ebullición es de 3287°C [25]. El titanio es el noveno elemento más abundante del planeta y el cuarto metal estructural más abundante en la corteza terrestre (aproximadamente 0,5%). Tiene una combinación apropiada de propiedades físicas, químicas (resistencia a la corrosión, baja bioreactividad) y mecánicas que lo hacen atractivo para muchas aplicaciones aeroespaciales, médicas e industriales. El uso temprano del titanio se orientó hacia la industria aeroespacial, pero las aplicaciones posteriores incluyeron industria automotriz, deportiva y médica debido a sus

características únicas. [26] La Tabla 2.2 muestra las propiedades mecánicas y físicas del titanio puro [27].

Tabla 2.2. Algunas propiedades físicas y mecánicas del titanio puro [27].

Propiedad	Valor	
Densidad, g/cm ³ (lb/in. ³)	4,51	(0,163)
Temperatura de fusión, °C (°F)	1660	(3020)
Calor específico, cal/g · °C (J/kg · °K)	519	(0,124)
Conductividad térmica, Btu · ft ² /ft · h · °F		~9
Expansión térmica (0 -315°C, o 32-600°F), μm/m · °C (μin/in · °F)	~3	(~5)
Resistividad eléctrica, μ Ω · cm (circular mil · Ω/ft)	42	(250)
Susceptibilidad magnética, emu/g		3,17
Módulo de tensión, x10 ³ MPa (x10 ⁶ Psi)	~101	(~14,7)
Módulo de compresión, x10 ³ MPa (x10 ⁶ Psi)	~103	(~15)

El titanio es alotrópico, es decir, presenta dos estructuras cristalinas: hexagonal compacta (fase-α) y cúbica centrada en el cuerpo (fase-β). Estas fases permiten al titanio someterse a una transformación reversible; a temperatura ambiente tiende a ser categorizado como fase α y se transforma a fase β cuando la temperatura supera los 883°C [28]. Ambas estructuras le otorgan diferentes propiedades al titanio, un ejemplo de ello es la densidad (ver Figura 2.2), donde el volumen aumenta a medida que la fase alfa hexagonal compacta (hcp) se transforma en beta cúbica centrada en el cuerpo (bcc) a 885°C siendo menor en el caso de una estructura bcc [29].

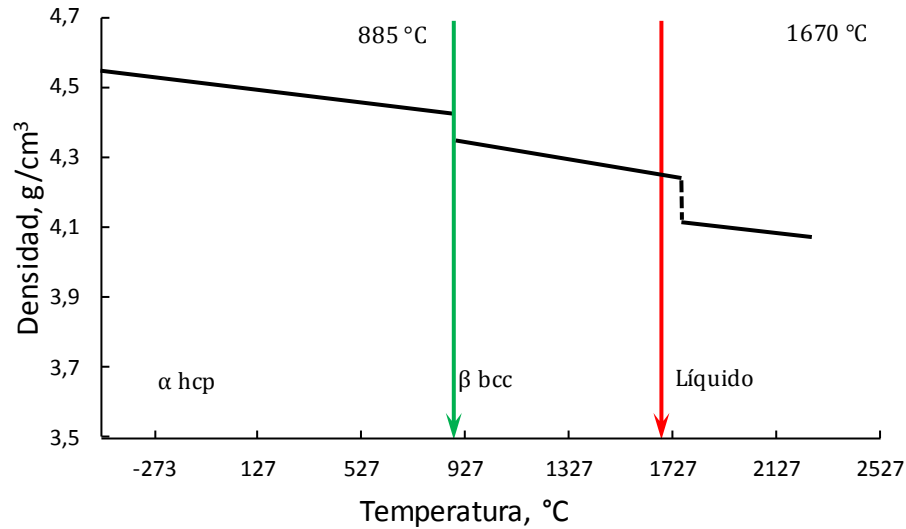


Figura 2.2. Densidad del titanio puro en función de la temperatura [29].

Las adiciones de elementos de aleación al titanio puro producen un rango de posibles microestructuras en aleaciones de titanio [29]. Es decir, la adición de otros elementos al titanio se puede obtener: Aleaciones Alpha (α), Aleaciones Alpha-beta (α - β) y Aleaciones beta (β) [30]. Éstas se caracterizan por las fases (estructuras cristalinas) que existen en la aleación cuando se encuentran cerca a una temperatura ambiente y poseen diferentes propiedades tal como se observa en la Figura 2.3. Las temperaturas a las que pueden existir las fases alfa y beta se alteran a medida que se agregan elementos de aleación al titanio puro. En función de su influencia sobre las proporciones de las fases alfa y beta por debajo del beta trans, los elementos de aleación se dividen en tres grupos:

- Estabilizadores alfa (estabiliza la fase alfa a temperaturas más altas)
- Estabilizadores beta (estabiliza la fase beta a temperaturas más bajas)
- Aditivos neutros (tienen una influencia menor en la estabilización de estas fases) [31]

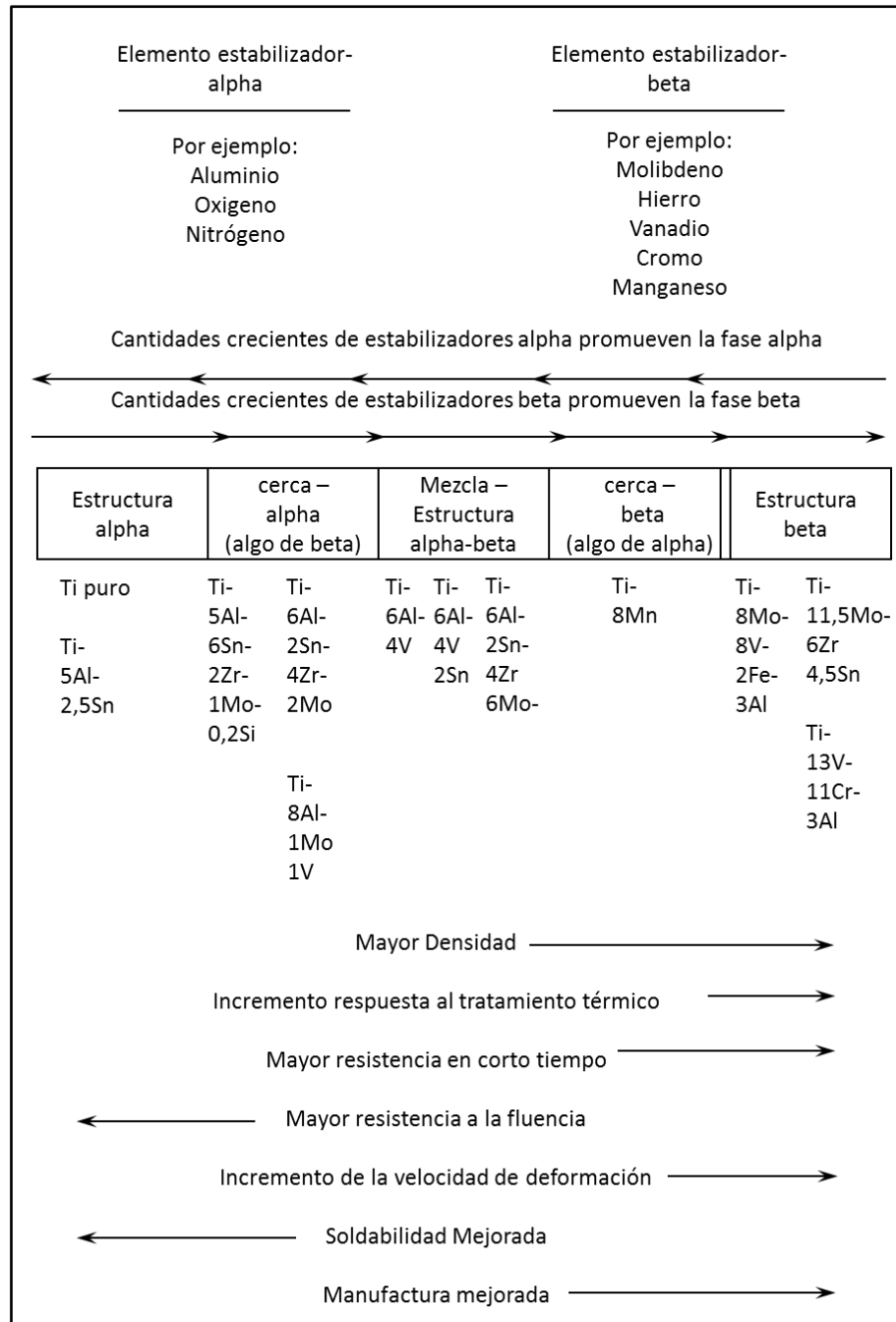


Figura 2.3 Microestructuras en aleaciones de titanio [30].

Las Aleaciones Alpha (α) poseen una estructura hcp a temperatura ambiente, estas aleaciones, se caracterizan por su resistencia, tenacidad, esfuerzo a la fluencia y soldabilidad. Los solutos estabilizadores de alfa son aquellos que, como una función de concentración, elevan la temperatura del $(\alpha + \beta) / \alpha$ transus. Dichos solutos generalmente no son metales de transición (es decir, "metales simples", SM). Una explicación de la

estabilidad α se basa en argumentos de selección de electrones: cuando los metales simples (por ejemplo, aluminio) se disuelven en titanio, muy pocos electrones aparecen en el nivel de Fermi, la mayoría de ellos van a estados dentro de la parte más baja de la banda. Los electrones d de titanio tienden a evitar los átomos de aluminio, que tienen el efecto de diluir la subred de titanio. La consecuencia de esto, es enfatizar cualquier direccionalidad de enlace de Ti-Ti preexistente y así preservar la estructura de hcp característica del cristal de titanio. En general, cuando se añaden metales simples al titanio, los campos de titanio tipo estabilidad α son eventualmente terminados por compuestos intermetálicos, de composiciones tales como Ti_3SM , que también tienen una estructura hexagonal. La clasificación de aleaciones de fase α en sistemas de diagramas de fase exhiben transformaciones peritéticas o peritectoides (ver Figura 2.4) [32].

En el caso de las Aleaciones Beta (β), los solutos de transición (metal) son estabilizadores de la fase bcc. Por lo tanto, todas las aleaciones β generalmente contienen grandes cantidades de uno o más de los llamados " β -isomorfos" formando adiciones: vanadio, niobio, tántalo (grupo V Metales de transición) y molibdeno (grupo VI metales de transición). Las aleaciones beta son metaestables; es decir, tienden a transformarse en un equilibrio o balance de estructuras. Las aleaciones beta generan resistencia a partir de la resistencia intrínseca de la estructura beta y la precipitación de las fases alfa y otras de la aleación a través del tratamiento térmico después del procesamiento. El beneficio más significativo proporcionado por una estructura beta es el incremento de formabilidad de tales aleaciones en relación con los tipos de estructura cristalina hexagonal (alfa y alfa-beta) [28]. La formabilidad puede definirse como una medida de la cantidad de deformación que un material puede experimentar en un proceso de formado sin que falle, tal como adelgazamiento localizado o fractura [33]. Otras características de la aleación beta son: ser tratable térmicamente a niveles de alta resistencia, excelente resistencia a la tracción hasta 370 °C, poca resistencia a la fluencia por encima de 370 °C, buena soldabilidad como solución tratada, buena tenacidad, lenta tasa de crecimiento de grietas por fatiga y contiene suficiente estabilizador beta para retener una estructura completamente beta a temperatura ambiente, la cual aumenta la ductilidad.

Las aleaciones $\alpha + \beta$ son tales que en el equilibrio, generalmente a temperatura ambiente, admiten una mezcla de fases α y β . Aunque muchas aleaciones binarias estabilizadas β

en equilibrio termodinámico son de dos fases, en la práctica las aleaciones $\alpha+\beta$ generalmente contienen mezclas de estabilizadores α y β . Las aleaciones $\alpha+\beta$ generalmente exhiben una buena capacidad de fabricación así como también una alta resistencia a temperatura ambiente y una resistencia moderada a temperatura elevada. Pueden contener entre 10 y 50% de fase β a temperatura ambiente; si contienen más del 20%, no son soldables. Las propiedades de las aleaciones $\alpha+\beta$ pueden controlarse mediante tratamiento térmico, que se utiliza para ajustar los estados microestructurales y precipitaciones del componente β . Las aleaciones están formuladas de modo que tanto la fase alfa hexagonal como la fase beta bcc existen a temperatura ambiente. Estas aleaciones, hasta cierto punto, comprometen algunas de las características de las aleaciones alfa y beta [31].

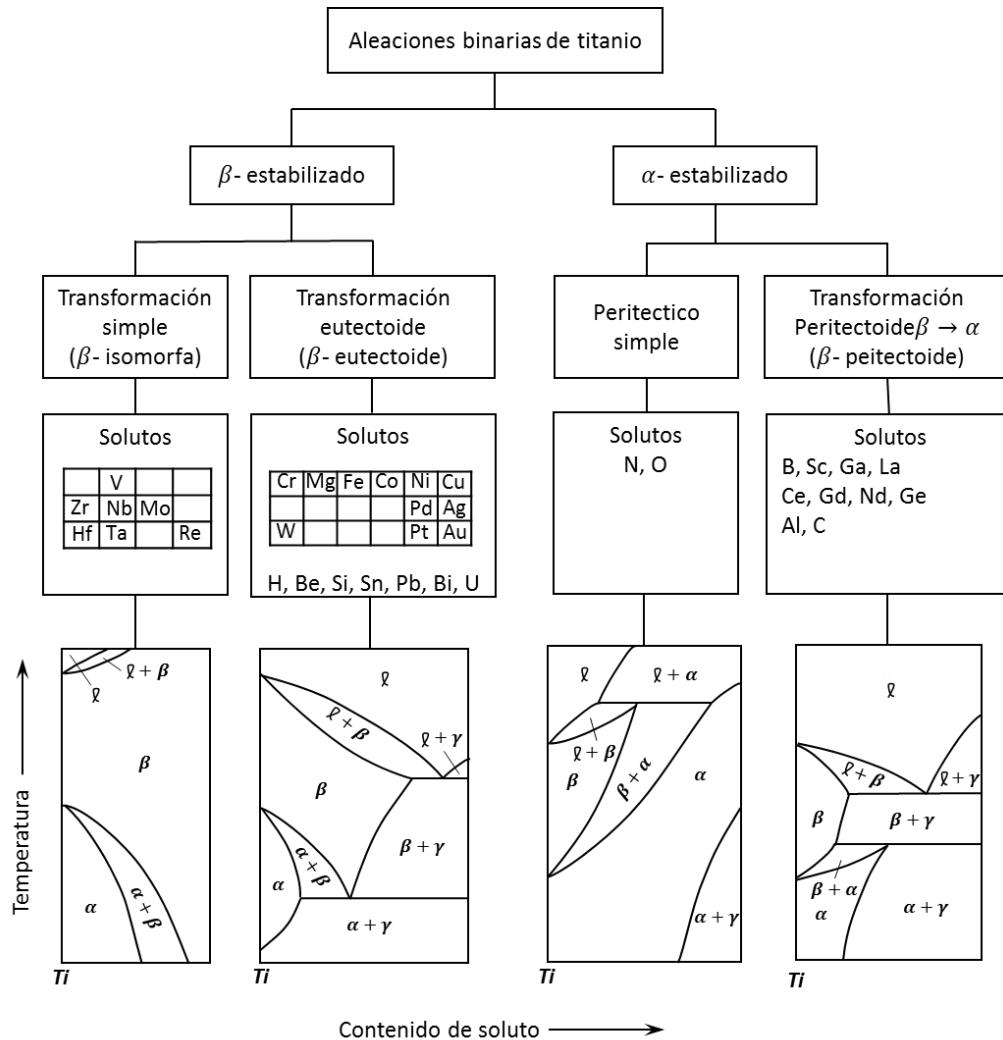


Figura 2.4. Aleaciones alfa y beta [31].

2.3 Aplicaciones Biomédicas de Aleaciones de Titanio

Se han usado diversos materiales metálicos como implantes biomédicos, especialmente para reemplazos totales de cadera así como otras cirugías de reemplazo de articulaciones, como rodillas, hombros, entre otros [34]. Se espera que un biomaterial muestre propiedades tales como alta biocompatibilidad (ver Figura 2.5), tener una densidad tan baja como la del hueso, alta resistencia mecánica y resistencia a la fatiga, bajo módulo elástico y buena resistencia al desgaste [35].

Posición Periodica	Elemento	Biocompatibilidad	Cancerígeno	Genotóxico	Mutagénico	Citotóxico	Alergénico	Propenso a corrosión	Otro
3d	Ti	Sí	No	No	No	Mediano	No	No	No
	V	No	Sí	Sí	Sí	Alto	Cuestionado	No	No
	Cr	No	Cuestionado	Sí	Sí	Alto	Sí	No	No
	Mn	No	No	Sí	No	Alto	No	Sí	No
	Fe	No	No	Sí	Cuestionado	Mediano	No	Sí	No
	Co	No	Sí	Sí	Sí	Alto	Sí	Sí	Sí
	Ni	No	Sí	Sí	Sí	Alto	Sí	Sí	Sí
	Cu	No	No	Sí	Sí	Alto	Sí	Sí	Sí
4d	Zr	Sí	No	No	No	Bajo	No	No	No
	Nb	Sí	No	No	No	Bajo	No	No	No
	Mo	No	Cuestionado	Sí	Sí	Bajo	Sí	Sí	Sí
	Te	No	Radioactivo						
	Ru	Sí	No	No	No	Mediano	No	No	Sí
	Rh	No	Sí	Sí	Sí	Alto	Desconocido	No	No
	Pd	No	Sí	No	Cuestionado	Mediano	Sí	No	No
	Ag	No	No	No	No	Alto	Sí	No	Sí
5d	Hf	Desconocido	Desconocido	Desconocido	Desconocido	Mediano	No	No	Desconocido
	Ta	Sí	No	No	No	Bajo	No	No	No
	W	No	Sí	Sí	No	Mediano	No	Sí	No
	Re	Desconocido	Desconocido	Desconocido	Desconocido	Desconocido	No	No	Desconocido
	Os	No	Desconocido	Sí	Sí	Alto	No	Sí	No
	Ir	No	No	No	Sí	Alto	No	No	Sí
	Pt	No	Sí	Sí	Sí	Alto	Sí	No	No
	Au	Sí	No	No	No	Alto	No	No	No
Otros	Al	No	No	Sí	No	Bajo	No	No	Sí
	Zn	No	No	No	No	Alto	No	No	Sí
	Sn	Sí	No	No	No	Bajo	No	No	Sí

Figura 2.5. Impacto biológico de los elementos de aleación (el rojo indica un índice serio, el amarillo indica un índice moderado y el verde un índice mínimo/sin importancia) [36].

Los implantes óseos convencionales siempre han sido aleaciones base Cobalto, acero inoxidable, aleaciones basadas en Ti y otras aleaciones más especializadas, por ejemplo, Au-Pd [37]. Entre ellos, las aleaciones de Ti han sido reconocidas como los materiales más exitosos [8], debido a su excelente desempeño mecánico, físico y biológico. La

buena combinación de propiedades mecánicas-químicas son características sobresalientes para la aplicación de implantes, además de un menor módulo de elasticidad (comparados a los otros biomateriales), una excelente resistencia a la corrosión y una mayor biocompatibilidad [37].

Se han desarrollado dos generaciones de aleaciones de Ti para aplicaciones biomédicas [38]. La primera generación de aleaciones α y $(\alpha+\beta)$ que tienen un alto módulo de Young (110 [GPa]) y la segunda generación son aleaciones β con módulos de elasticidad más bajos (entre 55-90 [GPa]). Las aleaciones de Ti de bajo modulo, como por ejemplo la aleación $\alpha+\beta$ con la composición Ti-35Nb-7Zr-5Ta se desarrollaron especialmente para el hueso humano (cortical: 3-30 GPa) [39]. Sin embargo, incluso las aleaciones de Ti de bajo módulo son significativamente más rígidas que el hueso esponjoso (ver Figura 2.6) [40]. Para resolver estos problemas y mejorar aún más las propiedades biológicas y mecánicas, se han desarrollado muchas nuevas aleaciones de Ti para la aplicación biomédica. Por ejemplo, el diseño de aleaciones de Ti de fase β única, que permite reducir el módulo elástico. Sin embargo, existe una contradicción entre el módulo elástico y otras propiedades mecánicas en esas aleaciones de Ti. Cuando se reduce el módulo elástico, el esfuerzo de fluencia de la aleación de Ti también disminuye [41].

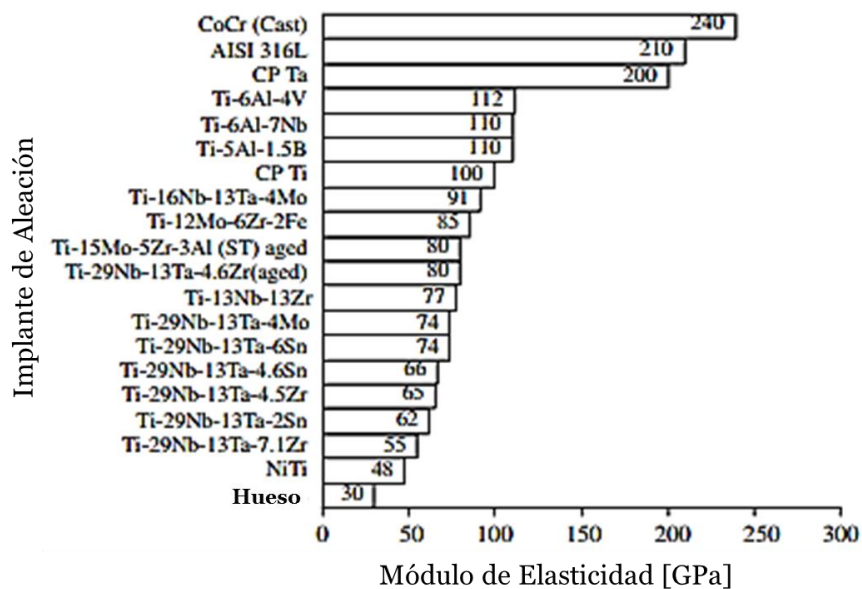


Figura 2.6. Módulo de elasticidad para diversas aleaciones [4].

2.4 Aleaciones Ti-Ta-Sn como implantes biomédicos

A continuación se presentan los trabajos relacionados con la aleación Ti-Ta-Sn y los resultados obtenidos.

- En el trabajo Aleaciones de Ti6Ta4Sn y posterior soporte para la ingeniería de tejidos óseos [42] se realizaron espumas de Ti puro y de aleación Ti6Ta4Sn (%atómico) utilizando el método de sinterización por space holder con una porosidad de 0% y 75%. El módulo elástico de los implantes Ti varía entre 80 a 130 [GPa], que es más alto que el del hueso natural, que varía entre 0,1 a 30 [GPa]. Este desajuste del módulo elástico causa un apantallamiento de tensiones, lo que lleva a un aflojamiento del implante y eventual falla. Se encontró que la resistencia de la espuma de aleación Ti6Ta4Sn con una porosidad del 75% es significativamente mayor que la de Ti puro con la misma porosidad (ver Figura 2.7). Además, la aleación porosa Ti6Ta4Sn exhibía una estructura porosa interconectada, que permitía el crecimiento de nuevos tejidos óseos. La rugosidad de la superficie de la aleación también mostró un efecto significativo sobre el comportamiento de la celda, y el rango óptimo de rugosidad superficial para la adhesión de células óseas.

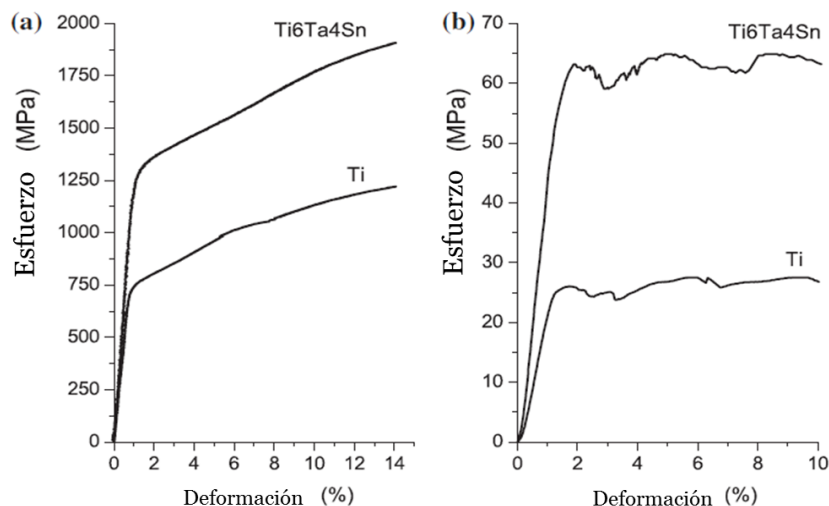


Figura 2.7. Curva esfuerzo-deformación: a) Bulk (0%porosidad) de Ti y Ti6Ta4Sn; y b) Espumas con 75% porosidad de Ti y Ti6Ta4Sn [42].

En conclusión, con este estudio se comprueba que el módulo elástico se puede reducir mediante la introducción de una estructura porosa, donde es posible ajustar el %porosidad de la aleación para que coincida con el módulo elástico del hueso humano. Además esta estructura porosa contribuye al crecimiento del tejido óseo y vascularización. También es posible destacar la viabilidad de utilizar la aleación de Ti-Ta-Sn como un material de implante ortopédico debido a sus excelentes propiedades biomecánicas y biocompatibilidad in vitro con una alta preferencia por células similares al del cuerpo humano.

- En el trabajo Evaluación de la biocompatibilidad de una aleación de Ti-Ta-Sn utilizando cultivos celulares [43], su propósito fue determinar la idoneidad de una aleación de Ti-Ta-Sn para ser utilizada como biomaterial metálico usando técnicas de cultivo celular in vitro. Para ello se comparó esta aleación respecto de otros biomateriales comúnmente utilizados como 316L, aleaciones de Co-Cr-Mo y Ti-Ni. Los resultados de este trabajo muestran que las aleaciones de Ti-23Ta-3Sn (%atómico) presentan la menor citotoxicidad, seguida de la aleación de 316L, Co-Cr-Mo y finalmente la aleación de Ti-Ni (la más tóxica). Además, la tasa de éxito de adhesión celular fue más alta para la aleación de Ti-Ta-Sn para todos los tiempos de cultivo evaluados (6, 12 y 24 [h]) en este estudio. Las pruebas de proliferación celular indicaron que tanto la velocidad como las tasas de proliferación relativa después de 3 días fueron más altas en el caso de la aleación de Ti-Ta-Sn. La formación de colonias es alta en la aleación Ti-Ta-Sn, y baja en las aleaciones Co-Cr-Mo y 316L. Estos resultados sugieren que la aleación de Ti-Ta-Sn es altamente biocompatible a nivel celular y por lo tanto se comprueba la idoneidad de la aleación Ti-Ta-Sn para su uso como biomaterial metálico a nivel celular.
- En el trabajo Efectos de Sn y Zr en las propiedades mecánicas y microestructura de aleaciones en base a Ti-Ta con memoria de forma [44] se muestra que las aleaciones Ti-Ta con memoria de forma, han atraído mucho interés debido a la ausencia de elementos tóxicos y bajo módulo de Young. Sin embargo, no existe claridad los efectos de un tercer elemento en la microestructura y las propiedades

mecánicas. En este trabajo se investigó el efecto de las adiciones de Sn y Zr sobre la microestructura y la propiedad mecánica de las aleaciones Ti-35Ta (%atómico). Los resultados muestran que la microestructura de las aleaciones basadas en Ti-Ta consisten en una fase β y una fase martensita α'' a temperatura ambiente, a excepción de la aleación Ti-30Ta-5Sn que consta únicamente de fase β . Esto se puede deber a la presencia de Sn que proporciona un efecto estabilizador β más fuerte sobre el enfriamiento en comparación con la adición de Zr. En resumen la presencia de fase β aumenta con el incremento en el contenido de Sn y Zr. Además la adición de Sn y Zr causó un aumento en la resistencia a la tracción. Finalmente se concluye que la adición de Sn mejora la resistencia a la corrosión en las aleaciones basadas en Ti-Ta.

- En el trabajo Propiedades mecánicas de las aleaciones binarias Ti-Ta para aplicaciones biomédicas [45] se investigó el efecto del contenido de Ta sobre las propiedades mecánicas en las aleaciones binarias de Ti-Ta. Para ello se utilizaron diferentes porcentajes de masa de Ta (10% a 80%) y de esa manera encontrar el contenido de Ta que ofrezca la mejor combinación respecto a un bajo módulo de elasticidad y alta resistencia para aplicaciones biomédica. Los resultados muestran que las propiedades mecánicas de las aleaciones binarias Ti-Ta dependen fuertemente de las microestructuras causadas por el contenido de Ta. Entre todas las aleaciones Ti-Ta estudiadas, las aleaciones Ti-30%Ta (%masa) y Ti -70% Ta (%masa) tienen el mejor potencial de ser los nuevos candidatos para aplicaciones biomédicas.

2.5 Cálculo esfuerzo de fluencia

Según lo predicho por el modelo de Gibson-Ashby, las relaciones entre las propiedades y la densidad relativa (ρ/ρ_s) para las espumas de poros abiertos son la Ecuación 2.1 y Ecuación 2.2 [11]:

$$\frac{E}{E_s} = C_1 * \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{n_1} \quad 2.1$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_s} = C_2 * \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{n_2} \quad 2.2$$

Donde E corresponde al módulo elástico, σ al esfuerzo de fluencia y ρ la densidad. El subíndice “s” el valor del material sin porosidad. C_1 y C_2 son constantes relacionadas al material y condiciones experimentales y, n_1 y n_2 son constantes relacionadas a la estructura porosa. Las evidencias experimentales sugieren que $n_1 = 2$, $n_2 = \left(\frac{3}{2}\right)$ para espumas metálicas de Ti, y en el caso de $C_1 = 1$ [46], $C_2 = 0,3$ para metales celulares y polímeros.

De las ecuaciones descritas por Gibson y Ashby se aprecia claramente que el módulo elástico y resistencia mecánica de un material poroso disminuye a medida que la porosidad aumenta.

Ahora bien, para obtener el valor de σ_s (ver Ecuación 2.3) existe un factor de correlación de 1/3 entre la microdureza y el esfuerzo de fluencia para metales y aleaciones [11].

$$\sigma_s = \left(\frac{1}{3}\right) HV \quad 2.3$$

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se explicará el procedimiento experimental que se llevó a cabo para obtener las espumas de la aleación a estudiar. Además se detallarán los equipos y materiales que se utilizaron.

3.1 Características de Materiales y equipos

a) Polvos metálicos

Para sintetizar la aleación se utilizó como materia prima polvos metálicos de Titanio, Tantalio y Estaño. Las características de cada uno se presentan en la Tabla 3.1. La morfología de estos polvos fue caracterizada utilizando un microscopio electrónico de barrido.

Tabla 3.1. Características polvos metálicos.

Polvo Metálico	Titanio (Ti)	Tantalio (Ta)	Estaño (Sn)
Marca	NOAH Technologies	ALDRICH	ALDRICH
Pureza	99,5%	99,9%	99,8%
Tamaño máximo	<45 µm (-325 mesh)	<45 µm (-325 mesh)	<150 µm (-100 mesh)

a) Agente controlador proceso de aleado mecánico (molienda)

Como agente controlador del proceso de molienda fue utilizado el Ácido Esteárico triple ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) en escamas para evitar la soldadura de los polvos metálicos en los medios de molienda y el contenedor. Este compuesto corresponde a un ácido graso saturado, con un punto de fusión entre 54,5 y 56,5 °C. Se utilizó Ácido Esteárico en un 2% (%peso).

a) Material espaciador (space holder)

Se utilizó como material espaciador Carbonato de Amonio ((NH₄)HCO₃), fabricado en India y distribuido por la empresa G. A., las características se muestran en la Tabla 3.2 [47]. Una de las ventajas de este material espaciador es que no reacciona con el titanio durante el proceso y se elimina por el aporte del calor durante la sinterización, debido a que se descompone al someterlo a temperatura sobre los 35°C (temperatura de descomposición), produciendo vapores de amoníaco (ver Ecuación 3.1) [48].



Tabla 3.2. Características material espaciador [48].

Pureza	34,8%
Materia Insoluble	<0,005%
Cloruro (Cl)	<5ppm
Compuesto de Azufre (como SO₄)	<0,002%
Metales pesados (como Pb)	<5 ppm
Hierro (Fe)	1ppm

b) Medios de molienda

Como medio de molienda se utilizaron bolas de Óxido de zirconio YSZ (ZrO₂ estabilizado con itria) altamente pulido, con una dureza 60 veces mayor a la de un acero regular, sumamente resistente al desgaste y resistente a ácidos y disolventes [49]. Se usó bolas de 5 y 10 [mm] de diámetro, en una razón en masa de bolas con respecto al polvo de 10:1. Fue utilizada una carga total de bolas de 200[g], la especificación de cantidad y masa se encuentran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Detalle medios de molienda (bolas).

	Molienda 1		Molienda 2	
Diámetro Bolas	Masa[g]	Cantidad [Bolas]	Masa[g]	Cantidad [Bolas]
5 [mm]	100,5	260	99,9	262
10[mm]	100,6	34	99,6	36

c) Contenedores molino planetario

Para la molienda de los polvos se utilizó dos recipientes de Óxido de zirconio YSZ (ZrO_2 estabilizado con itria). Al igual que las bolas de molienda fue fabricado por la Empresa proveedora ACROSS INTERNATIONAL (ver Figura 3.1). El detalle técnico del contenedor se encuentra en la Tabla 3.4 a continuación [49].

Tabla 3.4. Detalle técnico contenedores [49].

Composición		Especificación	
Zr(Hf)O₂	94,48%	Molino Compatible	PQ-N2, PQ-N4
Y₂O₃	5,15%	Diámetro Externo	106 [mm]
TiO₂	0,0018%	Diámetro Interno	90 [mm]
P	<0,035%	Altura Total	105 [mm]
SiO₂	0,007%	Profundidad	87 [mm]
Fe₂O₃	0,0009%	Peso Jarro	5,5 [lb]
S	<0,03%	Peso total con bolas de molienda	11 [lb]
N	<0,25%	Máx. temperatura de trabajo	320 °C
L.O.I (1000°C)	2,78%	Dureza Rockwell	>89HRA
		Densidad	5,95 [g/cm ³]



Figura 3.1. Recipientes de molienda con sus tapas respectivas [49].

d) Gas argón

Se usó Argón (Ar) ultra puro en la cámara de guantes para evitar la oxidación de los polvos, suministrado por la empresa proveedora Linde. El detalle técnico del gas se presenta en la siguiente Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Especificación gas argón [50].

Impurezas	Especificación [ppm]
O ₂	< 3
N ₂	<5
CH ₄	<0,2
H ₂ O	< 3
CO ₂	<0,3

e) Lubricante sólido

Se utilizó estearato de zinc como lubricante sólido en la compactación de la probeta en verde. Corresponde a una sal de zinc de ácidos grasos con una granulometría del 99,5% bajo 325 [µm].

f) Resina para montaje en caliente

Las muestras metalográficas a preparar, por sus dimensiones y forma, no permiten ser pulidas directamente, sino que es necesario montarla. El material que se utilizó para ello es una resina llamada Lucita (resina termoplástica). Este tipo de resina tiene la propiedad de ser clara y transparente si se moldea correctamente [51].

g) Disco de corte

Para el corte de las probetas se empleó un disco de corte de Carburo de Silicio tipo C (de resina con ligante metálico) marca PRESI. Este disco sirve para cortar aluminio, metales no ferrosos, cobre, titanio y aleaciones de estos últimos. Diseñado para trabajar de 30 - 350 Hv. Las dimensiones de los discos son Ø externo 100 [mm], espesor 0,3 [mm] y Ø interno 12,7 [mm]. También se utilizó otro disco de corte CBN Metal Bonded, de marca ALLIED High Tech Products de dimensiones 5" x 0,015" x 0,5" [52] .

h) Balanza digital

Se usó una Balanza Digital marca PCE-Instrument (modelo AB 200-C), con una capacidad máxima de 200 [g]. Determina la masa en un rango de 0,1 [miligramos] con gran precisión. Por medio de la protección contra el viento del envío se reducen al mínimo las influencias externas sobre la balanza, por ejemplo, el aire de la respiración. La carcasa de metal fundido le proporciona solidez y seguridad (ver Figura 3.2).



Figura 3.2. Balanza digital [53].

Las especificaciones se muestran en la siguiente Tabla 3.6 [54].

Tabla 3.6. Especificaciones balanza [54].

Capacidad Máxima	200 [g]
Capacidad Lectura	0,0001 [g] (0,1 [mg])
Valor de verificación	0,001 [g] (1[mg])
Reproducibilidad	0,00015 [g]
Linealidad	±0,2 [mg]
Tiempo de respuesta	<5 [s]
Rango de taraje	Como el rango de pesado
Amortiguación de las vibraciones	Función interna anti vibraciones

i) Cámara de guantes

El manejo, llenado y vaciado de los contenedores se realizó en una cámara de guantes modelo Nitrogen Dry Box 850-NB, fabricado por la empresa Plus Labs, Inc. (ver Figura 3.3). Tiene una capacidad de 489 [l] y con una pre-cámara de transferencia de 18.7 [l].



Figura 3.3. Cámara de guantes Plas-Labs 850-NB [55].

El detalle técnico del equipo se entrega en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Especificaciones cámara de guantes [55].

Marca	PLAS-LABS
Modelo	850-NB
Peso	250 [lb]
Dimensiones (Alto x Ancho x Profundidad)	26 x 41 x 26 [in] (dimensiones internas) 38 x 55 x 35 [in] (dimensiones externas)
Volumen cámara	0,489 [m ³]
Volumen pre-cámara de transferencia	0,018 [m ³]
Gas inerte	Argón, nitrógeno, plasma

j) Molino planetario

Se utilizó un molino planetario RETSCH modelo PM400, los contenedores se disponen en un disco rotatorio de soporte (disco solar) y rotan sobre su eje (ver Figura 3.4).

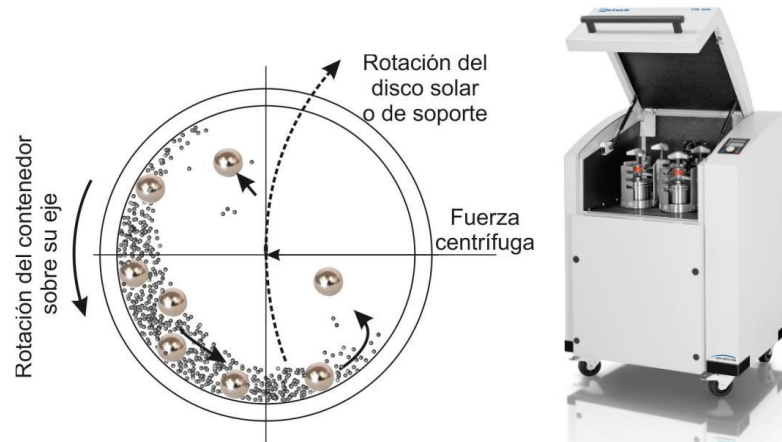


Figura 3.4. Molino planetario RETSCH modelo PM400 [56].

Además las características técnicas se presentan en la siguiente Tabla 3.8:

Tabla 3.8. Especificaciones molino planetario [56].

Potencia de Entrada/Salida del Motor	1500 [W]
Velocidad (rueda principal)	30-400 [min^{-1}]
Estaciones de molienda	4
Tamaño	<10 [mm]
Volúmenes contenedor de molienda	12-500 [ml]
Dimensiones	836 x 780 x 1220 [mm]
Peso Aproximado	285g]

k) Molino mezclador de polvos

Para obtener una estructura homogénea en la probeta, se utiliza el Mezclador de Polvos RETSCH modelo MM 400. Los recipientes de molienda se encuentran en posición horizontal y realizan un movimiento en forma de arco circular, el material apenas se calienta por el tiempo de molienda extremadamente corto. De esta manera se pueden triturar y mezclar la mayoría de los materiales sin la necesidad de ser enfriados. Realiza una homogeneización efectiva, es excelente para mezclar muestras pulverizadas con aglutinantes (ver Figura 3.5) [57].



Figura 3.5. Molino mezclador de polvos [57].

l) Baño de agua termorregulado

Se trabajó con un Baño de agua Memmert Modelo WNB 7. Para la calefacción baños posee una protección contra la corrosión y amplias áreas de calefacción ubicadas en 3 lados (ver Figura 3.6) [58].



Figura 3.6. Baño de agua Memmert [58].

m) Horno eléctrico

Para el secado de las muestras en el proceso de la norma ASTM C373 se utilizó un horno eléctrico de 200 [V] y temperatura máxima de 1000 °C.

n) Horno tubular con atmósfera controlada

Para el proceso de sinterización de las probetas se utilizó el Horno tubular de alta temperatura Nabertherm modelo RHTC 80-450/15 (ver Figura 3.7), con calentamiento de barras de SiC y atmósfera de gas inerte. El aislamiento de fibra de alta calidad facilita el tiempo de calentamiento y enfriamiento reducido, mientras las varillas calefactoras de SiC alineadas en paralelo con el tubo de trabajo garantizan una homogeneidad óptima de la temperatura. Algunas características técnicas se presentan en la Tabla 3.9 [59].



Figura 3.7. Horno tubular [59].

Tabla 3.9. Especificaciones horno tubular [59].

Tmáx	Dimensiones externas			Ø tubo exterior	Longitud zona calefaccionada	Longitud del tubo	Potencia	Peso
°C	Ancho [mm]	Prof. [mm]	Alto [mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[kW]	[kg]
1500	820	430	580	80	450	830	9,5	70

o) Prensa de montaje

Se montaron las muestras metalográficas con una prensa de montaje marca Buehler, modelo Simplimet II.

p) Máquina de compactación

Para obtener las probetas en verde, se utiliza la Máquina de Compactación Zwick/Roell modelo Z030 Universal Mechanical Tester.

q) Baño ultrasónico

Para la limpieza se utilizó el Baño ultrasónico 120HD (ver Figura 3.8), entre las ventajas de este equipo está la limpieza y desengrase sin el uso de disolventes, minimización del uso de mano de obra, limpieza de zonas de difícil acceso y para eliminar todo tipo de suciedad. A continuación la Tabla 3.10 presenta algunas de las características de este equipo [60]:

Tabla 3.10. Especificación Baño ultrasónico [60].

Volumen total de trabajo	2,5 [l]
Termostato regulado	20-80 °C
Dimensiones	320 x 220 x 270 [mm]
Frecuencia de funcionamiento	40 [Hz]
Temporizador digital	1-60 [min]
Peso	5,8



Figura 3.8. Baño ultrasónico [60].

r) Máquina cortadora

Para cortar las probetas se utilizaron las Máquinas cortadoras Mecatome T180 marca PRESI e ISOMET 11-1180 low speed saw, marca BRUEHLER LTD (ver Figura 3.9).

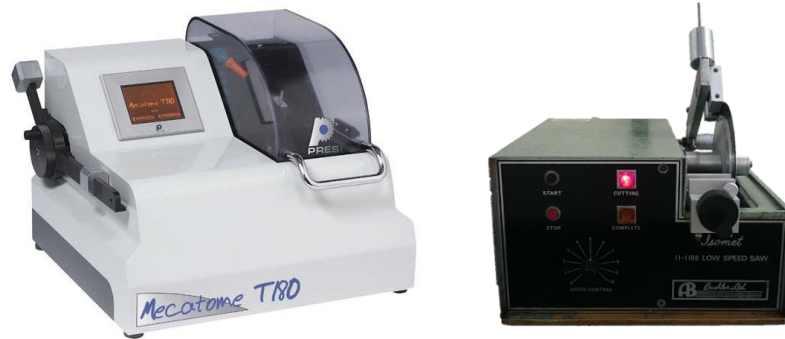


Figura 3.9. Máquina cortadora [61].

3.2 Metodologías

En la presente memoria se desarrolló un material poroso de aleación en base a titanio (Ti-13Ta-12Sn, %atómico), que será producido vía pulvimetalurgia, contemplando aleado mecánico y posterior sinterización con un material espaciador de carbonato de amonio $((\text{NH}_4)\text{HCO}_3)$. Conforme al diseño experimental, se variará el porcentaje de porosidad (0%, 30%, 40% y 50%). Además se utilizará una microestructura bimodal con el objetivo de estudiar la influencia de esta microestructura sobre las propiedades mecánicas en las espumas de aleaciones base Ti. La Tabla 3.11 presenta los parámetros y variables anteriormente mencionados.

Tabla 3.11. Parámetros y variables.

Dimensiones probeta (alto x diámetro)	10[mm] x 8[mm]
Probetas en duplicado	Sí
Microestructura bimodal	Sí
%Microestructura bimodal (%Peso)	50%
%Porosidad probetas (%volumen)	0%, 30%, 40% y 50%

A continuación se detallará el procedimiento experimental realizado:

3.2.1 Limpieza de bolas y contenedores para molienda

Primero se debe realizar la limpieza (y posterior acondicionamiento) tanto de las bolas de molienda (5 y 10 [mm] de diámetro) como de los recipientes a utilizar con el objetivo de evitar la contaminación de los polvos con cualquier otro material presente en el contenedor. A continuación se describe el procedimiento:

- a) Pesar 100 [g] de Bolas de molienda de 5 [mm] de diámetro y 100 [g] de Bolas de molienda de 10 [mm] de diámetro para cada recipiente. Introducir las bolas en los recipientes.
- b) A cada recipiente con bolas agregar 80 [ml] de arena, 60 [ml] de Etanol y 3 pliegos de papel (cortado en trozos de 3 [cm] x 3 [cm]).
- c) Instalar los recipientes en el molino planetario, procurando que quede bien fijado para que no se suelte durante la molienda.
- d) Programar el molino para una limpieza de 30 [min] efectivo (ciclo: 5 [min] de operación y 5 [min] de detención) a una velocidad de 250 [RPM].
- e) Terminado el tiempo de limpieza, retirar los recipientes del molino. Remover la arena y papel (cuidando de no perder ninguna bola de molienda).
- f) Colocar los recipientes (con bolas) en el Baño de Ultrasonido a una temperatura de 40 °C por 20 [min].
- g) Una vez terminada la limpieza, retirar los recipientes del molino. Secar en el Horno (recipientes y bolas de molienda) a una temperatura de 50 °C por 30 [min].

3.2.2 Acondicionamiento de bolas y contenedores para molienda

Luego de la limpieza de los medios de molienda, se procede al acondicionamiento de ellos con polvo de Titanio.

- a) Pesar en la Balanza digital 10 [g] de polvo de Titanio y 0,2 [g] de ácido esteárico (2%) para cada recipiente.
- b) Cargar en la pre-cámara de vacío los recipientes abiertos con los medios de molienda en su interior y los implementos necesarios para la carga de los polvos. (espátula, pincel, vidrio reloj, papel film, cinta adhesiva, tijeras, toallas de papel, polvo de titanio, entre otros).

- c) Realizar 3 purgas en la pre-cámara consistentes cada una de una succión hasta un vacío de -25 [mm de Hg] y el posterior llenado de la total de la cámara utilizando argón extra puro hasta alcanzar la presión atmosférica.
- d) Ingresar los materiales a la pre-cámara a la cámara y posteriormente cerrar la puerta entre la cámara y pre-cámara.
- e) Vaciar el polvo de titanio en cada recipiente, taparlo y sellarlo con cinta adhesiva y papel film.
- f) Abrir la puerta entre cámara y pre-cámara.
- g) Disponer en la pre-cámara los recipientes sellados y los materiales que se usaron.
- h) Cerrar la puerta entre la cámara y pre-cámara.
- i) Retirar de la pre-cámara los recipientes sellados y los materiales.
- h) Instalar los recipientes sellados en el molino planetario, procurando que quede bien fijado para que no se suelte durante la molienda.
- j) Programar el molino con un tiempo de 2 [h] efectivas (ciclo: 30 [min] de operación y 30 [min] de detención) a una velocidad de 250 [RPM], para crear un recubrimiento de los medios de molienda y recipientes para el posterior proceso de aleado mecánico.
- k) Una vez finalizado el proceso, retirar los recipientes del molino y colocarlos en la pre-cámara de vacío junto con los implementos necesarios para el retiro de los polvos de titanio de los recipientes.
- l) Repetir los pasos c) y d), y vaciar los restos de polvo de titanio remanente del proceso de recubrimiento a un frasco previamente etiquetado.
- m) Una vez finalizado el vaciado de los polvos, limpiar el lugar de trabajo y disponer los recipientes y materiales utilizados en la pre-cámara. Repetir los pasos f), g), h) e i).

3.2.3 Carga de polvos con atmósfera controlada

Antes de moler los polvos, son tratados con precaución debido a su alta afinidad con el oxígeno (especialmente el Titanio). Por lo que, tanto los polvos metálicos como el agente controlador del proceso (ácido esteárico), son introducidos en la cámara de vacío para ser trabajados dentro de una atmósfera controlada de Argón ultra puro. El procedimiento es el siguiente:

- a) Pesar los polvos de titanio, estaño, tantalio y ácido esteárico (2%) de acuerdo a la siguiente Tabla 3.12.

Tabla 3.12. Masa polvos.

	Porcentaje Atómico [%at]	Porcentaje en Peso [%wt]	Masa [g]
Titanio	75	48,7	9,74
Tantalio	13	31,9	6,39
Estaño	12	19,3	3,87
	Ácido esteárico	2	0,40

- b) Cargar en la pre-cámara de vacío los polvos metálicos, ácido esteárico, los recipientes abiertos con los medios de molienda en su interior y los implementos necesarios para la carga de los polvos (espátula, pincel, vidrio reloj, embudo, toalla de papel, paño para polvo, cinta adhesiva, papel film, entre otros). Los que tengan tapa o algún sistema se cierre se deben ingresar abiertos.
- c) Cerrar la puerta que comunica la pre-cámara con el exterior.
- d) Realizar tres purgas a la pre-cámara, es decir, se succiona la pre-cámara con una bomba de vacío hasta que la presión baje a -25 [mmHg], luego se introduce gas de Argón hasta llegar a presión atmosférica.
- e) Abrir la puerta que separa la cámara de la pre-cámara e introducir los materiales en la cámara.
- f) Cerrar la puerta entre cámara y pre-cámara.
- g) Cargan los polvos metálicos y ácido esteárico en cada recipiente, disponer de toallas de papel en el área donde se trabaja para limpiar.
- h) Cerrar los recipientes y sellarlos con cinta adhesiva y papel film.
- i) Limpiar el área de trabajo, envolver en toallas de papel los materiales que se usaron en el procedimiento.
- j) Abrir la puerta entre cámara y pre-cámara. Y disponer en la pre-cámara los dos recipientes, los materiales y desechos producidos en el trabajo de la cámara.
- k) Cerrar la puerta entre cámara y pre-cámara.
- l) Retirar de la pre-cámara los dos recipientes, los materiales y desechos producidos.

3.2.4 Aleado mecánico de aleaciones Ti-13%Ta-12%Sn (%atómico)

Instalar los recipientes sellados en posiciones opuestas dentro del molino planetario, procurando que quede bien fijo para que no se suelte durante la molienda. Programar el molino con un tiempo de molienda de 50 [h] efectivas (ciclo: 30 [min] de operación y 30 [min] de detención) a una velocidad de 250 [RPM] (ver Figura 3.10).

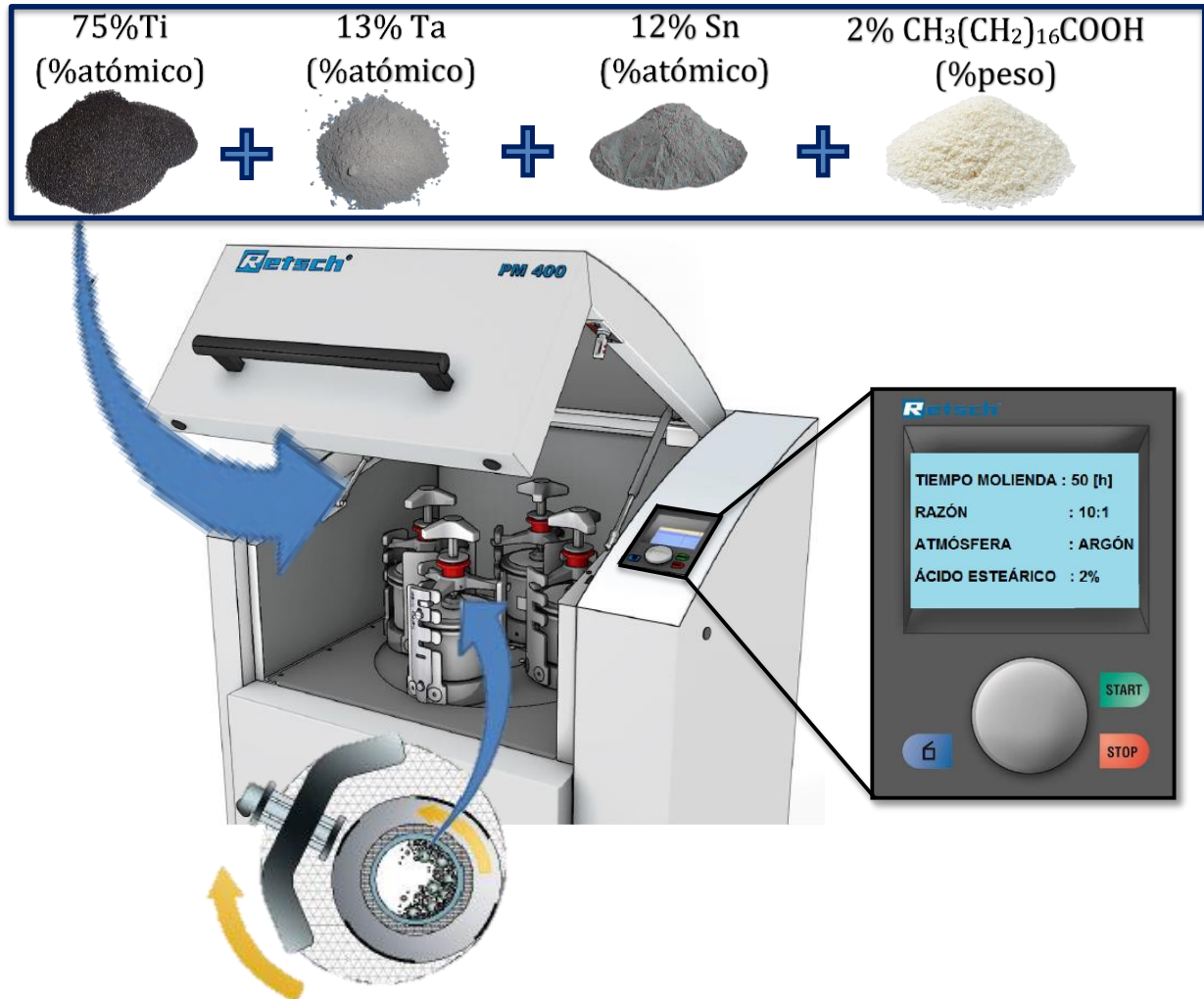


Figura 3.10. Aleado mecánico.

Una vez finalizado el tiempo de molienda, se procede a recuperar los polvos aleados. Para ello se retiran los recipientes del molino planetario y nuevamente se utilizará la Cámara de Vacío.

- Introducir en la pre-cámara los recipientes cerrados e implementos necesarios para la recuperación del polvo (cuchara-espátula, pincel, vidrio reloj, embudo,

toalla de papel, paño para polvo y un portamuestra rotulado con la identificación de la muestra correspondiente a recuperar).

- b) Realizar 3 purgas en la pre-cámara consistentes cada una de una succión hasta un vacío de 25 [mm de Hg] y posterior llenado de la cámara con argón extra puro.
- c) Ingresar los materiales de la pre-cámara a la cámara y cerrar la puerta.
- d) Tarar el frasco de portamuestra.
- e) Abrir el contenedor de molienda y retirar el polvo aleado con espátula y pincel tanto del recipiente como de las bolas de molienda. Disponer (con la ayuda de un embudo) en el frasco rotulado correspondiente y cerrar el frasco.
- f) Masar el conjunto portamuestra-polvo y registrar a cantidad de polvo recuperada.
- g) Limpiar el área de trabajo en la cámara.
- h) Abrir la puerta entre cámara y pre-cámara y disponer en la pre-cámara los recipientes, el frasco con polvo metálico, materiales y desechos del retiro del polvo y limpieza de la cámara.
- i) Cerrar la puerta entre cámara y pre-cámara.
- j) Retirar de la pre-cámara los recipientes, el frasco con polvo metálico, los materiales y desechos.
- k) Limpiar con alcohol etílico y papel absorbente el contenedor y los medios de molienda hasta que el papel no se ensucie más.

3.2.5 Preparación de probetas en verde

En esta etapa se compactan los polvos en la Máquina de Compactación Zwick/Roell (detallada en la sección 3.2.4). Las probetas con microestructura bimodal, se obtendrán mezclando 50% de polvos molidos por 50 [h] efectivas (aleado mecánico) con 50% de polvos sin moler, además se adicionará una cantidad de material espaciador de acuerdo al porcentaje de porosidad que se desee en las probetas (0%, 30%, 40% y 50%). El material espaciador será carbonato de amonio $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$. A continuación se detalla el procedimiento, ejemplificado en la Figura 3.11.

- a) Pesar los polvos para cada probeta en la Balanza digital (detallada en el Capítulo 3, sección 3.1, h)) de acuerdo a la siguiente Tabla 3.13.

Tabla 3.13. Masa polvos.

	Masa Microestructura Bimodal [g]				Masa Microestructura No Bimodal [g]			
Porosidad	0%	30%	40%	50%	0%	30%	40%	50%
Aleación Ti-Ta-Sn	1,6	1,15	0,98	0,82	3,28	2,29	1,96	1,64
Ti	0,80	0,56	0,48	0,40	0	0	0	0
Ta	0,52	0,37	0,32	0,26	0	0	0	0
Sn	0,32	0,22	0,19	0,16	0	0	0	0
(NH₄)HCO₃	0	0,24	0,32	0,40	0	0,24	0,32	0,40

- b) Colocar los polvos en cada recipiente del Mezclador de Polvos RETSCH modelo MM 400 (el Capítulo 3, sección 3.1,k)) para obtener una estructura homogénea en la probeta se mezclarán por 30 [min] con una frecuencia de 30 [Hz].
- c) Previo al llenado de la matriz con los polvos, con la ayuda de un pincel se debe espolvorear la matriz y los punzones con lubricante (Estearato de Zinc) procurando de cubrir toda la superficie que estará en contacto con la mezcla anteriormente preparada. Luego retirar el exceso de lubricante.
- d) Se posiciona el punzón menor bajo la matriz y disponer la matriz verticalmente (con el punzón menor hacia abajo).
- e) Terminado el tiempo de mezclado, llenar con los polvos la matriz cilíndrica de acero Bora (THYRODUR® 2436) [56] fabricado por la empresa Thyssenkrupp, con la ayuda de un pincel y embudo. Las dimensiones de las muestras tendrá un diámetro de 8 [mm] y 10 [mm] de altura aproximadamente.
- f) Una vez que los polvos son introducidos al interior de la matriz, el sistema se dispone en una Máquina de Compactación Zwick/Roell modelo Z030 como se muestra en la Figura 3.11, se aplica una presión de 400[MPa] para obtener por resultado una probeta cilíndrica en calidad de verde.

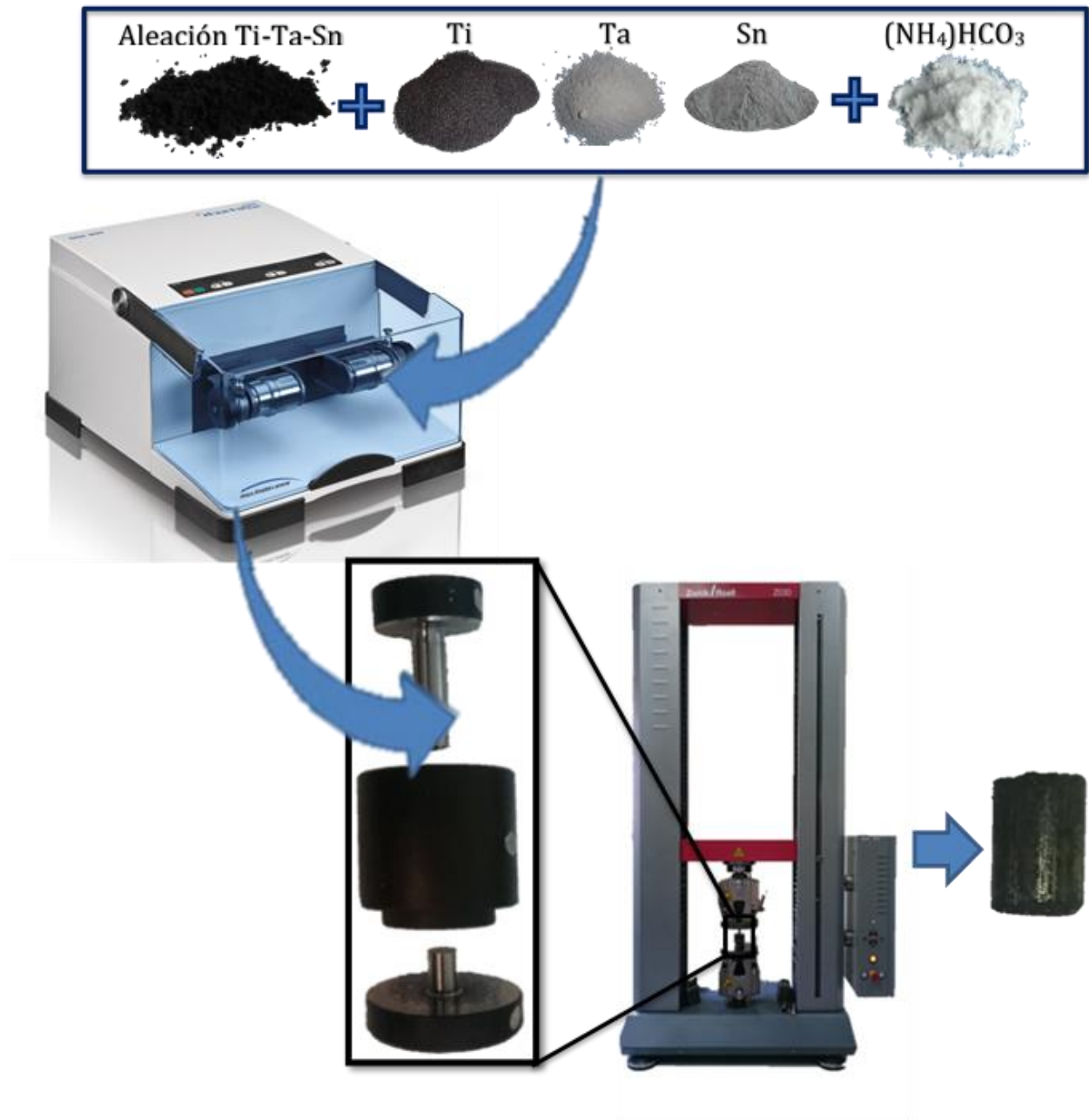


Figura 3.11. Compactación.

3.2.6 Sinterización

Este proceso térmico se lleva a cabo en un horno tubular Nabertherm RHTC 80-450/15 como se observa en Figura 3.12 mediante atmosfera controlada de Argón. Se introducen las probetas en verde a sinterizar por un extremo del tubo, mediante pinzas y sobre una base de material refractario, esto para evitar el contacto directo entre las probetas y el tubo del horno. Una vez en su interior, se abre la válvula de flujo de Argón en 25 [l/h],

para que circule en su interior, mientras se programa el tiempo y temperaturas necesarias de acuerdo al ciclo del tratamiento térmico.

El ciclo posee dos isotermas, la primera corresponde a la volatización del material espaciador el cual se realiza a 180°C por una hora y media. La segunda isoterma corresponde a la sinterización de la aleación metálica, la cual se realiza a 1300°C por 3 [h]. Posterior al proceso de enfriamiento, que tarda alrededor de 8 [h] en alcanzar la temperatura ambiente, las probetas son retiradas del horno.

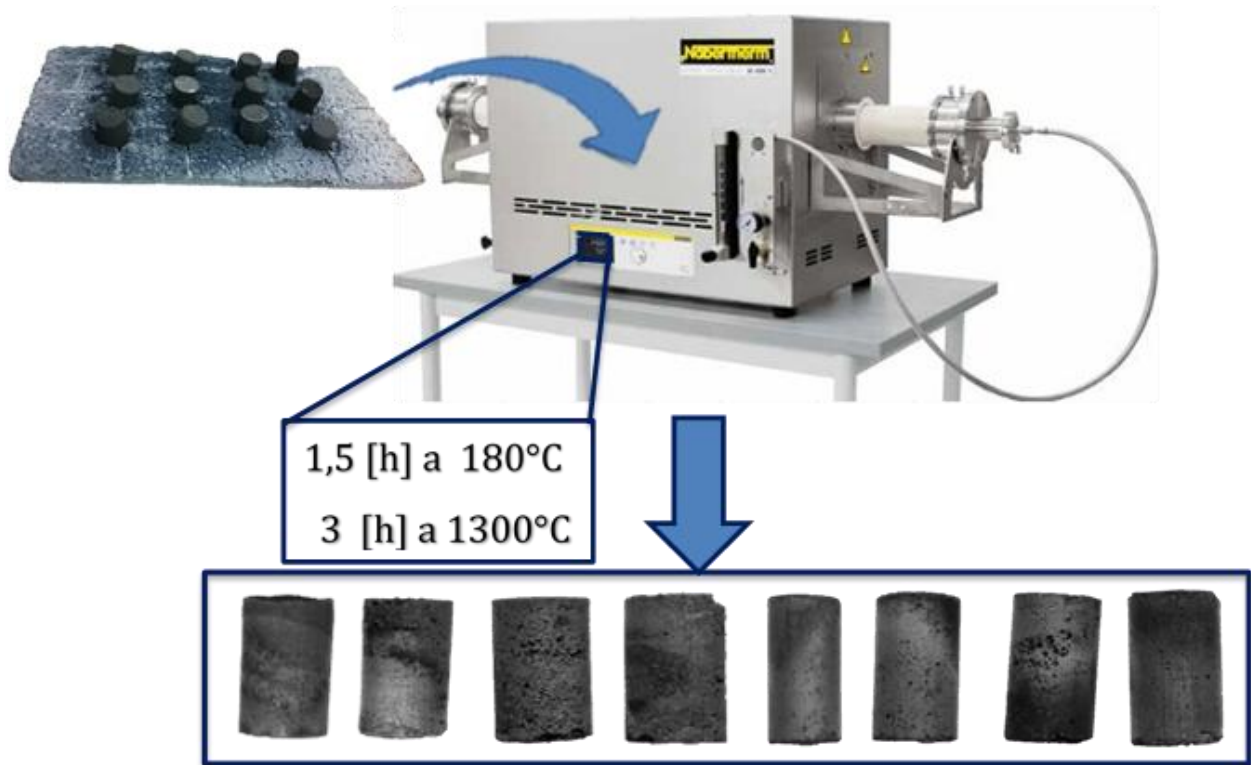


Figura 3.12. Sinterización.

3.2.7 Medición densidad mediante el método de Arquímedes según Norma ASTM C373

Esta metodología se realizó según la norma ASTM C373 (Método de Arquímedes). Las probetas fueron sometidas para determinar la densidad, para ello se obtiene el valor de tres diferentes Masas (Masa Seca, Masa Sumergida y Masa Saturada) de acuerdo al siguiente procedimiento:

a) Masa seca (D) (ver Figura 3.13)

- Masar las probetas en el estado inicial, luego secarlas en el horno eléctrico a una temperatura de 110°C por 2 [h].
- Retirar las probetas del horno y dejar enfriar en el desecador.
- Registrar su masa en la Balanza digital y repetir procedimiento hasta que la diferencia de masa sea menor a 0.01 [g].
- Registrar el último valor masa, correspondiente a la Masa Seca (D).

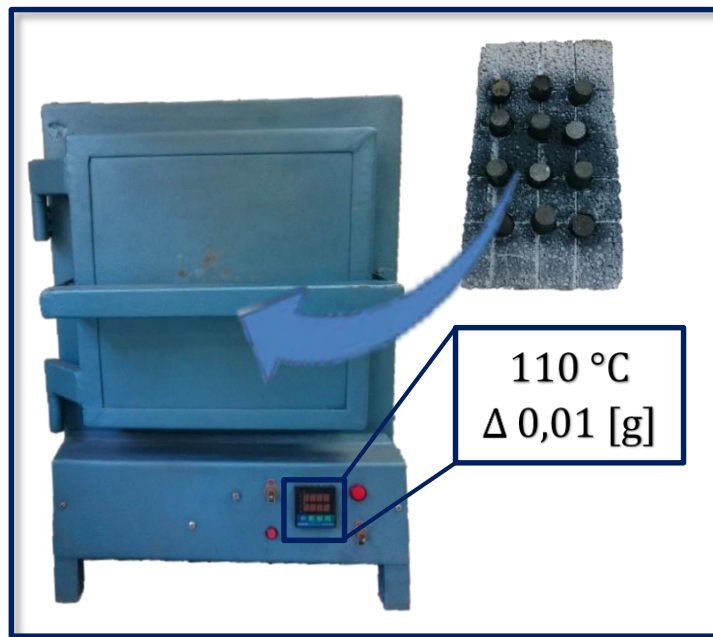


Figura 3.13. Medición masa seca.

Para obtener la Masa sumergida y saturada se debe realizar la saturación de agua (ver Figura 3.14), para ello las probetas son suspendidas en agua destilada mediante un sistema que evite que éstas toquen cualquier superficie del vaso en el cual están sumergidas, y en todo momento se encuentre cubiertas por el agua destilada. Los vasos son ingresados al baño termostático Memmert WNB7 a 95°C por 5 [h] y luego y dejar reposar las probetas sumergidas por 24 [h].



Figura 3.14. Medición masa sumergida y saturada.

b) Masa sumergida (S):

- Terminada la saturación con agua, las probetas son llevadas (sin retirar del agua destilada) a la balanza digital, donde se disponen en un mecanismo como el mostrado en la Figura, Este mecanismo se utiliza para masar sólo el porcentaje de absorción de agua omitiendo el sistema de masa suspendida.
- Registrar esta masa (Masa Sumergida).

c) Masa saturada (M):

- Sacar la probeta del agua destilada mediante pinzas y colocadas sobre la balanza procurando secar la última gota de agua presente en la superficie inferior de esta por medio de un paño húmedo. Se masa al menos tres veces, procurando entre pesaje introducir la probeta nuevamente al agua.
- Registrar este valor (Masa Saturada).

Una vez obtenidas todas las masas se procede al cálculo, asumiendo que 1[cm³] de agua pesa 1[g]. Donde D representa Masa seca, M masa saturada y S masa sumergida.

- Densidad:

$$B \left[\frac{g}{cm^3} \right] = \frac{D}{M-S} \quad 3.1$$

- Porosidad Aparente:

$$P[\%] = \left[\frac{(M-D)}{(M-S)} \right] * 100\% \quad 3.2$$

- Absorción de Agua:

$$A[\%] = \left[\frac{(M-D)}{D} \right] * 100\% \quad 3.3$$

3.2.8 Corte y montaje de muestras

Para realizar la caracterización óptica es necesario preparar una muestra de cada probeta mediante corte, montaje, desbaste y pulido (ver Figura 3.15). Para cortar las probetas de con Estructura Bimodal se utilizó la cortadora MECATOME 180 a una velocidad de 600 [RPM], en cambio para cortar las probetas sin estructura bimodal se utilizó la cortadora ISOMET 11-1180 low speed saw a una velocidad de 500 [RPM] como se muestra en la Figura 3.15. Cabe destacar que se realizó un corte longitudinal de las probetas y la utilización de un lubricante líquido. Una vez realizado el corte, se lava cada muestra con alcohol etílico la sección cortada y se seca con aire caliente. Finalmente se procede a montar las probetas en Lucita en la prensa de montaje Simplimet II de Buhler donde se trabaja con una presión de 3000 [psi] y una temperatura máxima de 125°C.

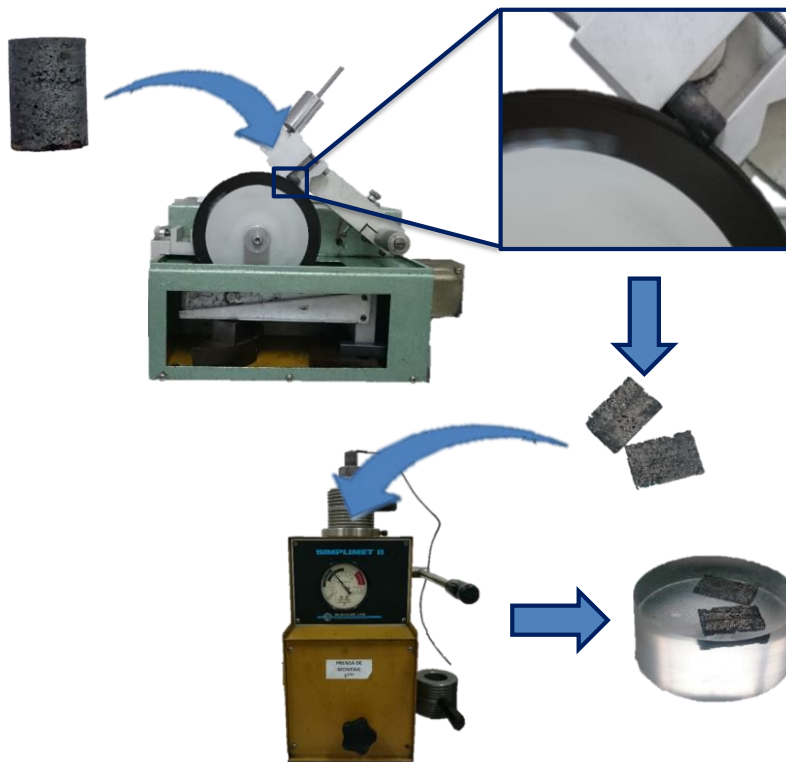


Figura 3.15. Corte y montaje de muestras.

3.3 Técnicas de Caracterización

A continuación se presenta una breve reseña de las técnicas de caracterización empleadas para posteriormente ser analizadas en el siguiente capítulo.

3.3.1 Microscopía Óptica

La Microscopía óptica (MO) se realizó en el Laboratorio de Metalografía del Departamento Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María. El microscopio es de marca Leica modelo DM500, con el software Leica Application Suite (LAS) instalado para el procesamiento de las imágenes.

3.3.2 Difracción de Rayos X (XDR)

Durante las moliendas realizadas se extrajo muestras de 0,2 [g] cada 10 [h] efectivas (finalizando a las 50 [h]). Cada una de las muestras se dispuso en tubos Eppendorf para su envío a difracción de rayos X. Los análisis de DRX para esta memoria fueron realizados en el Laboratorio Difracción de Rayos X del Departamento Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María. El equipo utilizado marca STOESTADI modelo MP está equipado con un detector con DECTRIS MYTHEN 1K y una radiación $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=0,15406$ [nm]). Las difracciones se midieron en un rango angular de 2θ entre 20° y 120° , con un ángulo de paso de $0,03^\circ$ y un tiempo de 1,2 segundos por cada paso.

3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El MEB para esta memoria fue realizado en el Departamento Ingeniería en Metalurgia, de la Universidad de Atacama. El microscopio electrónico de barrido es marca Zeiss, modelo EVO MA10.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de polvos metálicos mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La Figura 4.1 muestra la morfología y tamaño de los polvos metálicos iniciales utilizados en la molienda, donde es posible observar una clara diferencia. En el caso del titanio (ver Figura 4.1. a y b) posee el mayor tamaño de partículas (comparado con el Ta y Sn) sin una distribución de tamaño homogénea, con una morfología irregular, esponjosa con aspecto de aglomeración y algunas con forma de fibra con tamaño menor a 150 μm . Los polvos de Tantalio (ver Figura 4.1. c) exhiben una morfología irregular, aglomerada, con bordes redondeados y un tamaño de partículas relativamente homogéneo (menor a 44 μm). Finalmente los polvos de Estaño (ver Figura 4.1. d) poseen una morfología esférica y una distribución de tamaño heterogénea (menor a 45 μm).

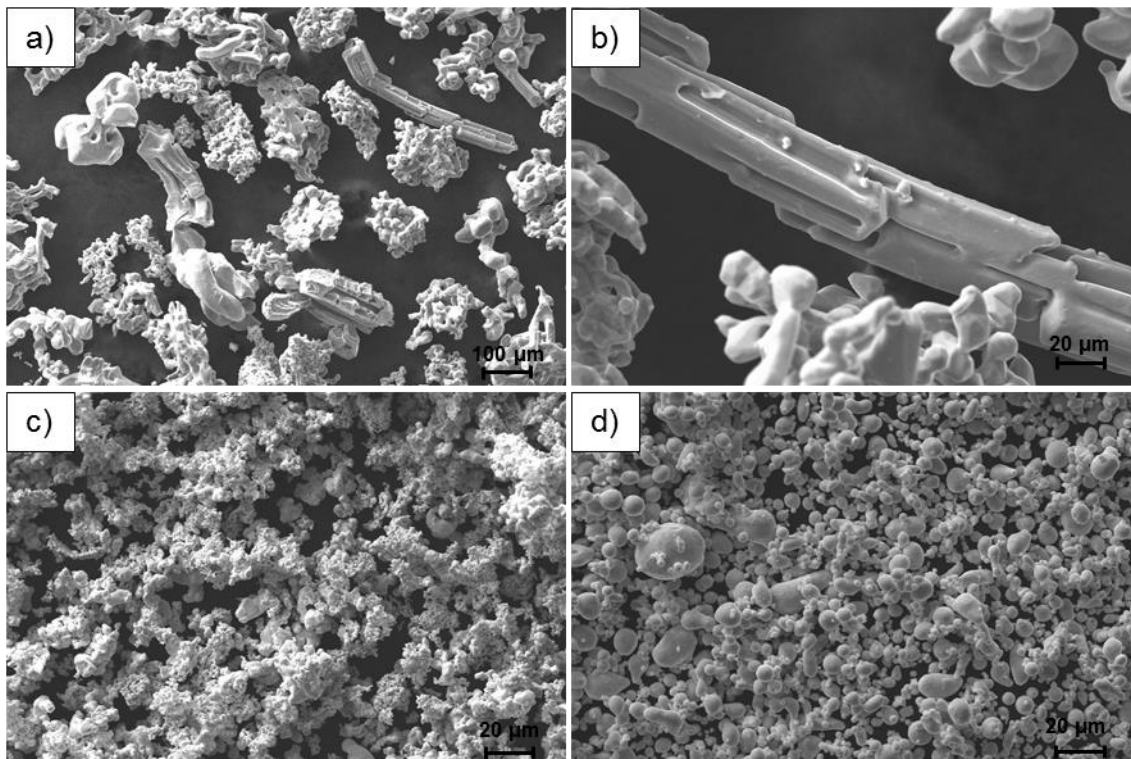


Figura 4.1. Imágenes MEB de polvos metálicos de: a) Ti (100X), b) Ti (500X), c) Ta (500X) y d) Sn (500X).

4.2 Caracterización de polvos aleados mecánicamente mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La Figura 4.2 presenta imágenes tomadas con MEB de la aleación de titanio (Ti-13% Ta-12%Sn (%atómico)) luego de 50[h] de molienda a diferentes magnificaciones. Se observa una morfología irregular, con algunas partículas aglomeradas, bordes redondeados y otras dispersas. Además se aprecia una distribución de tamaño poco homogénea, con formación de una morfología esférica, este proceso de esferoidización de partículas es un comportamiento que ha sido reportado en trabajos anteriores [11], donde se explica que el proceso se debe a que esta morfología minimiza la energía libre de Gibbs durante la molienda. Cabe señalar que los procesos de soldadura en frío y fractura coexisten durante el proceso de molienda, sin embargo, existe la predominancia de soldadura en frío, ya que se observa que las partículas poseen una morfología esférica.

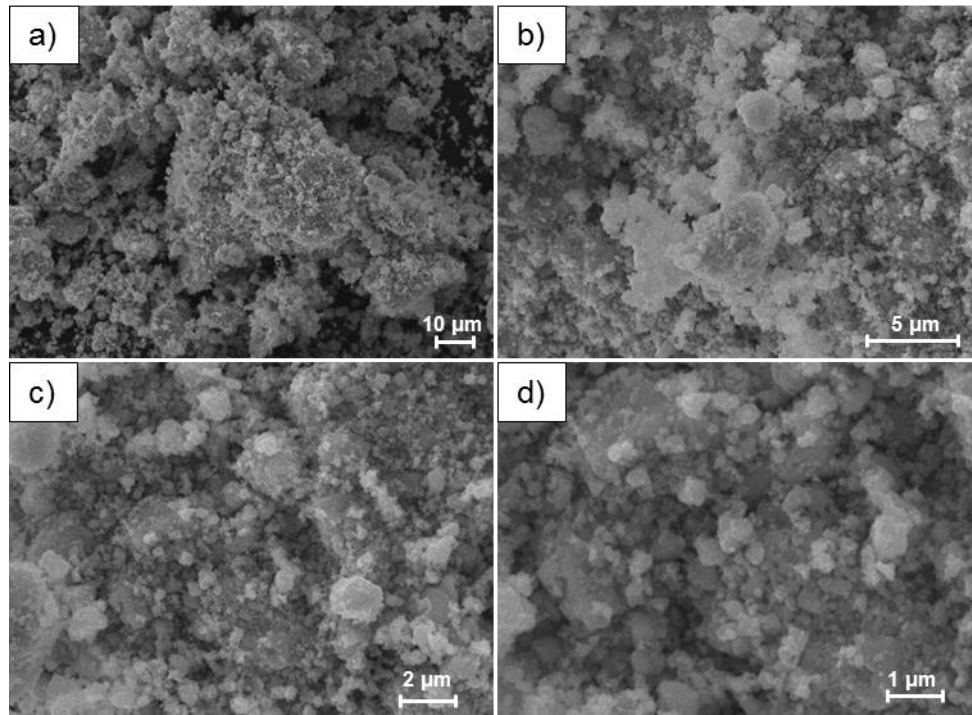


Figura 4.2. Imágenes MEB de polvos aleados mecánicamente durante 50 [h] a magnificación de a) 1000X, b) 5000X, c) 7500X y d) 10000X.

4.3 Caracterización con EDS

Se le realizó un microanálisis por energía dispersiva a los polvos aleados mecánicamente, los resultados se muestran en la Figura 4.3. Se observa que en todas

las áreas la distribución de los elementos es homogénea, como se esperaba los elementos que predominan son el Ti, Ta y Sn, seguido por el oxígeno. A las 50 [h] se observa que cada partícula contiene sustancialmente todos los elementos de partida, en la proporción en que se mezclaron entre sí.

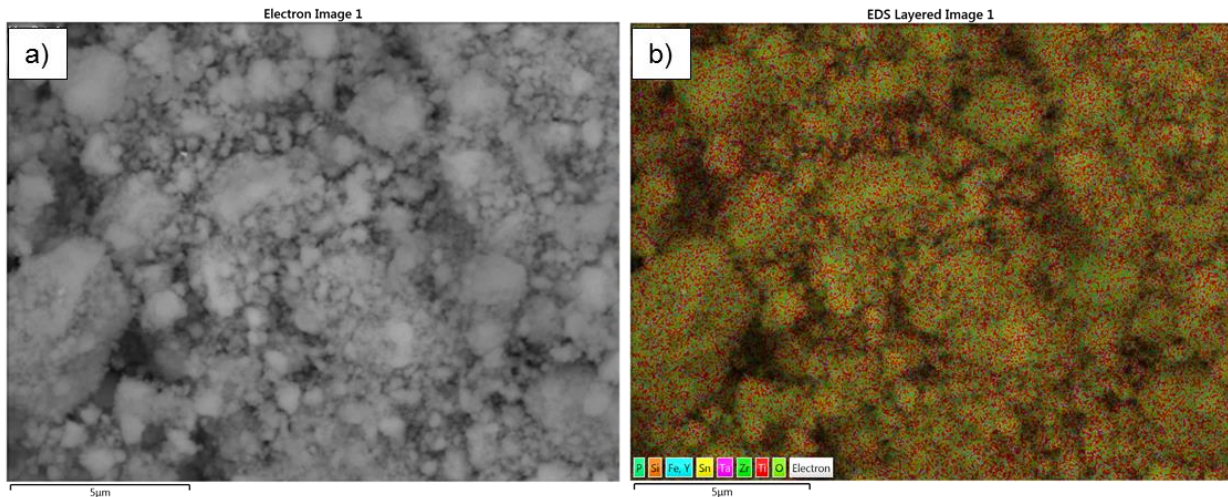


Figura 4.3. EDS de polvos aleados mecánicamente, donde a) corresponde al área de los polvos donde se realizó el EDS y b) los elementos que se encuentran presentes cada uno con un color característico y coloreado en el área donde se encuentra presente.

4.4 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.4 se presentan los patrones de difracción de rayos X de los polvos de aleación Ti-13Ta-12Sn (%atómico) molidos a diferentes horas. Se observa la formación de una fase fcc a medida que pasa el tiempo y simultáneamente la disminución de la fase (Ti-Ta) β con el pasar de las horas. La mayor cantidad de titanio α se reporta a las 5[h], luego, con el transcurso del tiempo su cantidad va disminuyendo hasta las 40[h] donde ya no se encuentra presente esta fase. La formación de fase fcc ha sido reportada en diversos estudios anteriores, por ejemplo, en el trabajo de investigación Esfuerzo triaxial ideal de Ti, Zr y Hf con estructura fcc: un estudio de primeros principios [63] se obtuvieron los parámetros de red y constantes de elasticidad en ausencia de esfuerzo aplicado, este paper indica que a temperatura y presión ambiente el Ti, Zr y Hf cristalizan en la fase hcp, sin embargo se ha reportado que estos elementos son elásticamente metaestables en la estructura cubica centrada en las caras (fcc) [64].

Otros autores afirman el crecimiento expitaxial de películas de Ti fcc sobre monocristales de NaCl [65], Al (011), Ni (001), Al (001) y SiC (0001) [66]. La fuerza motriz para la formación de fcc Ti todavía se encuentra en estudio, pero puede estar asociada con las dimensiones y orientaciones de los granos y la energía libre interfacial de Ti-vapor, basada en la observación de Ti fcc en películas finas Ti independientes [67]. Existen también reportes del crecimiento de Hf fcc sobre multicapas de Hf/Fe [68].

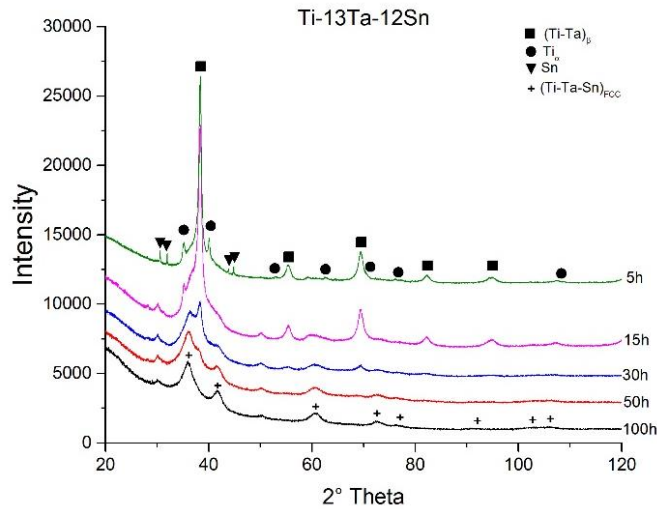


Figura 4.4. Difractograma de la aleación Ti-13Ta-12Sn (%atómico).

4.5 Caracterización óptica de las probetas sinterizadas

Se realizó el dimensionamiento y registro fotográfico de las probetas (ver Figura 4.5) posterior al proceso de sinterización. En todas existe una disminución de tamaño de altura y diámetro de aproximadamente 0,4 y 0,7 [mm] respectivamente, siendo mayor para el caso de las espumas sin microestructura bimodal (0%, 30%, 40% y 50% porosidad). La contracción volumétrica promedio para las probetas con microestructura bimodal es de 5%, en cambio para las probetas sin estructura bimodal es 21%. La contracción volumétrica se obtuvo mediante la Ecuación 4.1, esta relación conlleva el cálculo de volumen inicial y final de las probetas cilíndricas descritas en la Ecuación 4.2 y 4.3.

$$\Delta Volumen = \frac{[Volumen\ final - Volumen\ inicial]}{Volumen\ inicial} * 100[\%] \quad 4.1$$

$$Volumen\ final = \pi * \left(\frac{Diámetro\ final}{2} \right)^2 * Altura\ final \quad 4.2$$

$$Volumen\ inicial = \pi * \left(\frac{Diámetro\ inicial}{2} \right)^2 * Altura\ inicial \quad 4.3$$

Visualmente se aprecia una oxidación no uniforme en la superficie de las probetas, lo cual se pudo deber a la posición de las probetas en verde en el horno tubular (mayor oxidación las ubicadas en los extremos y con mayor área de exposición). En el caso de las probetas con microestructura bimodal, en todas las superficies de área circular hubo un leve desprendimiento de material, una posible causa es que la presión ocupada al momento de compactar no fue suficiente, sin embargo no se observa esta situación en las probetas sin microestructura bimodal, conservando su estructura de manera integral.

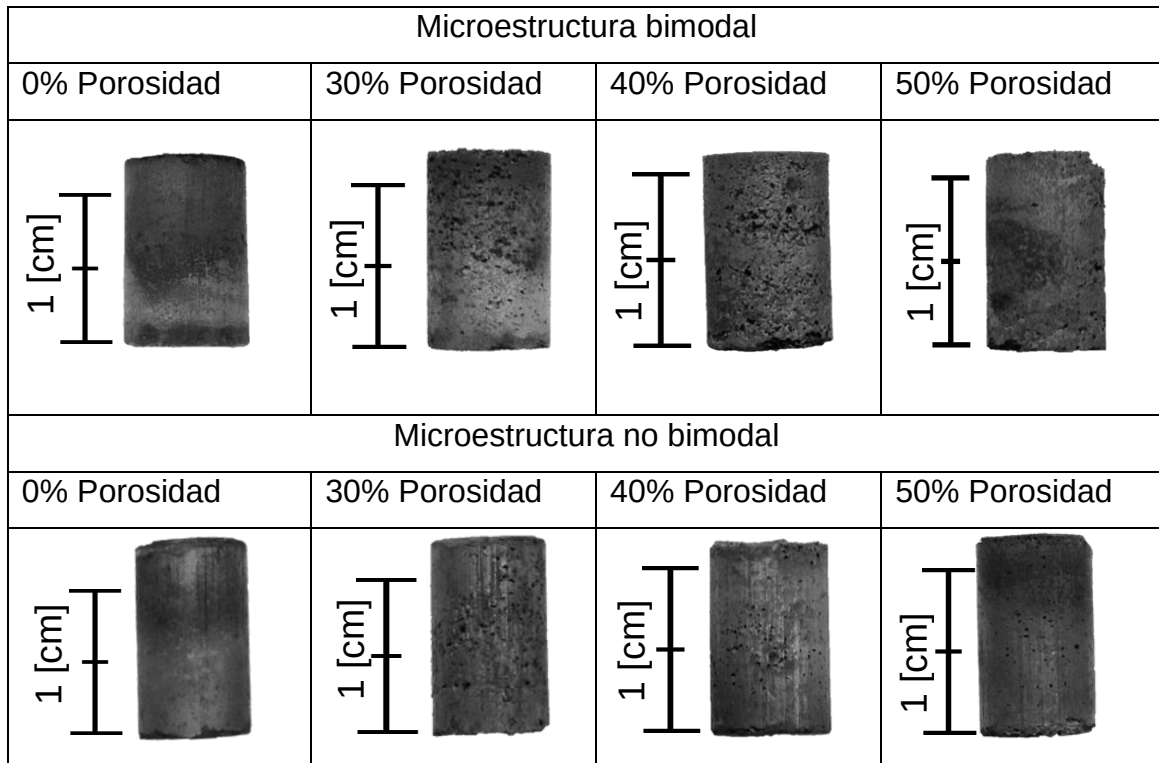


Figura 4.5. Probetas sinterizadas.

4.6 Procesamiento de imágenes mediante microscopía óptica

Las probetas fueron cortadas longitudinalmente, montadas en lucita (como se explica en el Capítulo 3, sección 3.2.8), lijadas y pulidas. Cada una de las muestras presentadas en la siguiente tabla (ver Figura 4.6) se realizó con aproximadamente 50 imágenes tomadas

en el Microscopio Óptico con un aumento de 50X, con las cuales se realizó un collage mediante la superposición de las imágenes en el programa Adobe Illustrator CS6.

En general para ambas estructuras se observa una distribución no homogénea de los poros y constituyentes. Esta distribución no uniforme de los poros se puede explicar mediante la segregación del material espaciador durante el vaciado de los polvos en la matriz de acero en la compactación de los polvos.

Principalmente se observan dos tonalidades en la matriz, una clara y una oscura para ambas estructuras, posteriormente mediante un análisis de EDS se conocerá a qué elementos constituyen estas tonalidades.

En las muestras con microestructura bimodal se observa una tonalidad más oscura (en toda la matriz) respecto a las muestras sin microestructura bimodal, lo cual se atribuye a la adición de polvos aleados mecánicamente.

Finalmente, se aprecia que la distribución de tamaño de los poros varía significativamente, ya que es posible encontrar poros con tamaños de 40 [μm] a 770 [μm], inclusive se observan pequeños puntos negros que corresponden a microporos formados, este fenómeno se aprecia notablemente en el bulk de la muestra con estructura bimodal (0% porosidad). La forma de los poros es completamente irregular, esto se puede explicar por la forma geométrica del material espaciador utilizado (carbonato de amonio).

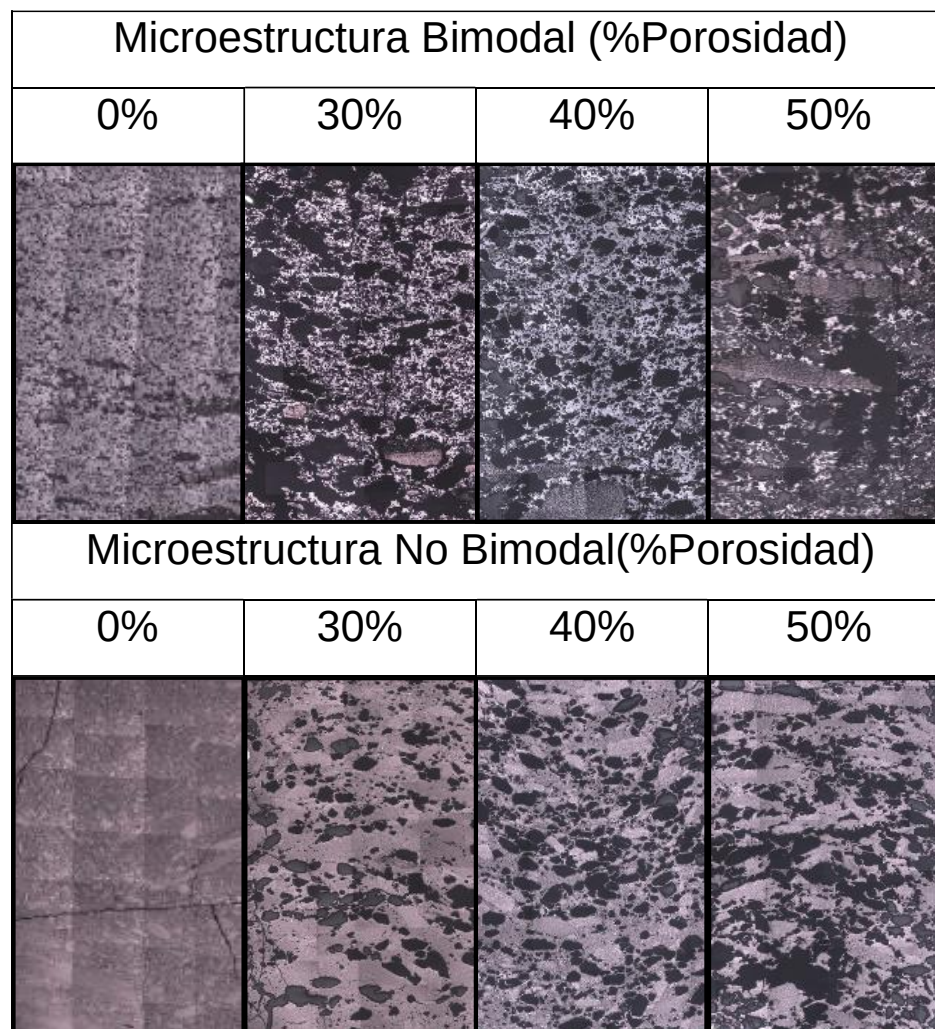


Figura 4.6. Collage de espumas metálicas de aleación Ti-13Ta-12Sn (%atómico).

4.7 Caracterización de espumas metálicas mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Para realizar caracterización de las probetas, en cuanto a la forma de poro, evidencia de sinterización, inspección y análisis de EDS, las probetas son llevadas a microscopia electrónica de barrido (MEB). La Figura 4.7, Figura 4.8, Figura 4.9 y Figura 4.10 están agrupadas por aumento para una mejor comparación.

La Figura 4.7 muestra las imágenes representativas a 50X de magnificación de las muestras. En la figura a) correspondiente a una microestructura bimodal con 0% porosidad es posible observar una clara distribución homogénea de microporos, en las figuras b), c) y d) se aprecian tanto los poros formados por la adición de un material

espaciador como los del proceso de sinterización. Cabe destacar que en las figuras a), b), c) y d) se observa la misma tonalidad uniforme, pero diferente a las figuras e), f), g) y h) debido a la adición de microestructura bimodal. En la figura e) la cantidad de microporos observados es menor respecto a todas las otras imágenes, sin embargo es visiblemente evidente que a medida que aumenta el % de porosidad, aumenta la cantidad de poros formados, esto se ve reflejado en la diferencia entre las figuras f), g) y h).

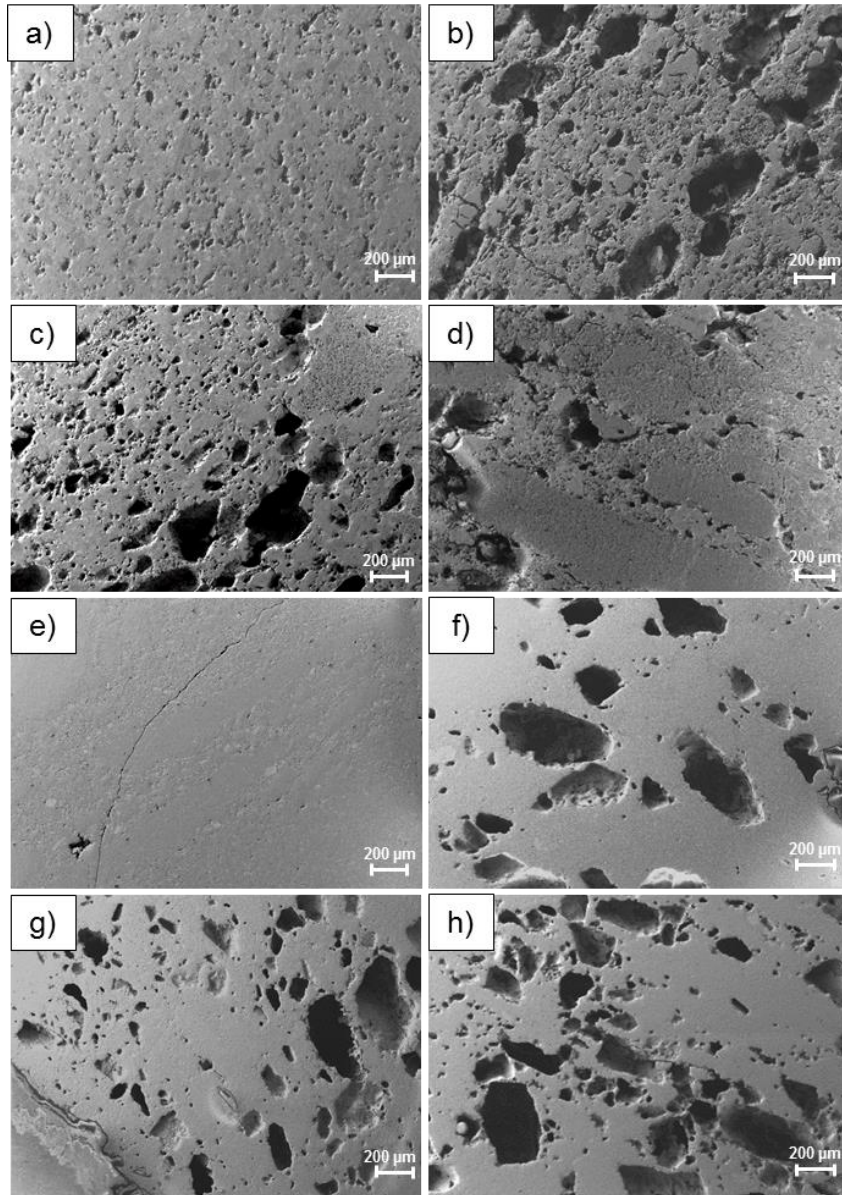


Figura 4.7. Imágenes MEB a 50X de magnificación de las muestras: microestructura bimodal con a) 0% porosidad, b) 30% porosidad, c) 40% porosidad y d) 50% porosidad; y sin microestructura bimodal con e) 0% porosidad, f) 30% porosidad, g) 40% porosidad y h) 50% porosidad.

La Figura 4.8 muestra las imágenes representativas a 100X de magnificación de las muestras. Al comparar las figuras a), b), c) y d) se aprecia claramente el aumento de porosidad e incluso que el tamaño de los poros se va incrementando, en todas se observa principalmente dos tonalidades de color (claro y oscuro). En cambio en las figuras e), f), g) y h) la diferencia de tonalidad no es tan evidente, pero sí existe. En general se observa una buena homogeneización de la estructura alcanzada con el procedimiento de mezcla de polvos utilizado. Por otro lado en todas las figuras se aprecia de mejor manera la interconexión de poros que existe, especialmente entre los poros formados por el material espaciador y los de sinterización.

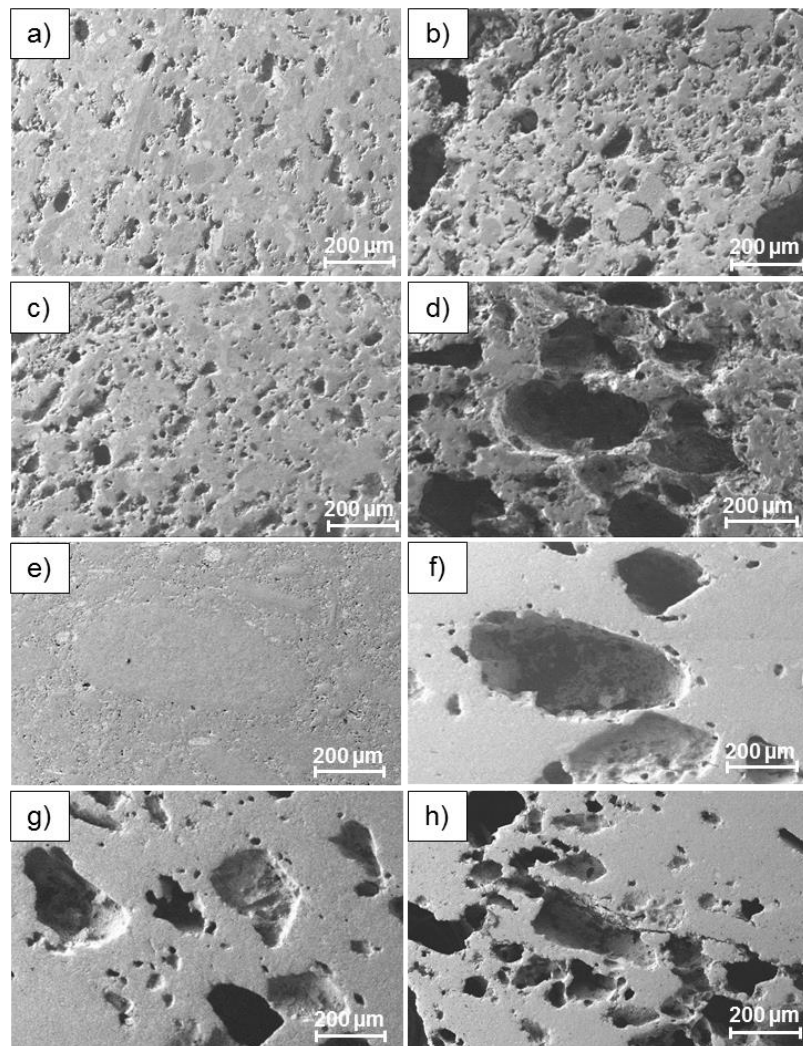


Figura 4.8. Imágenes MEB a 100X de magnificación de las muestras: microestructura bimodal con a) 0% porosidad, b) 30% porosidad, c) 40% porosidad y d) 50% porosidad; y sin microestructura bimodal con e) 0% porosidad, f) 30% porosidad, g) 40% porosidad y h) 50% porosidad.

La Figura 4.9 muestra las imágenes representativas a 200X de magnificación de las muestras. Al igual que la Figura 4.8 con el aumento anterior se observa la interconexión de los poros, la irregularidad de su forma y distinta distribución de tamaño de ellos. Además de la existencia de dos tonalidades diferentes.

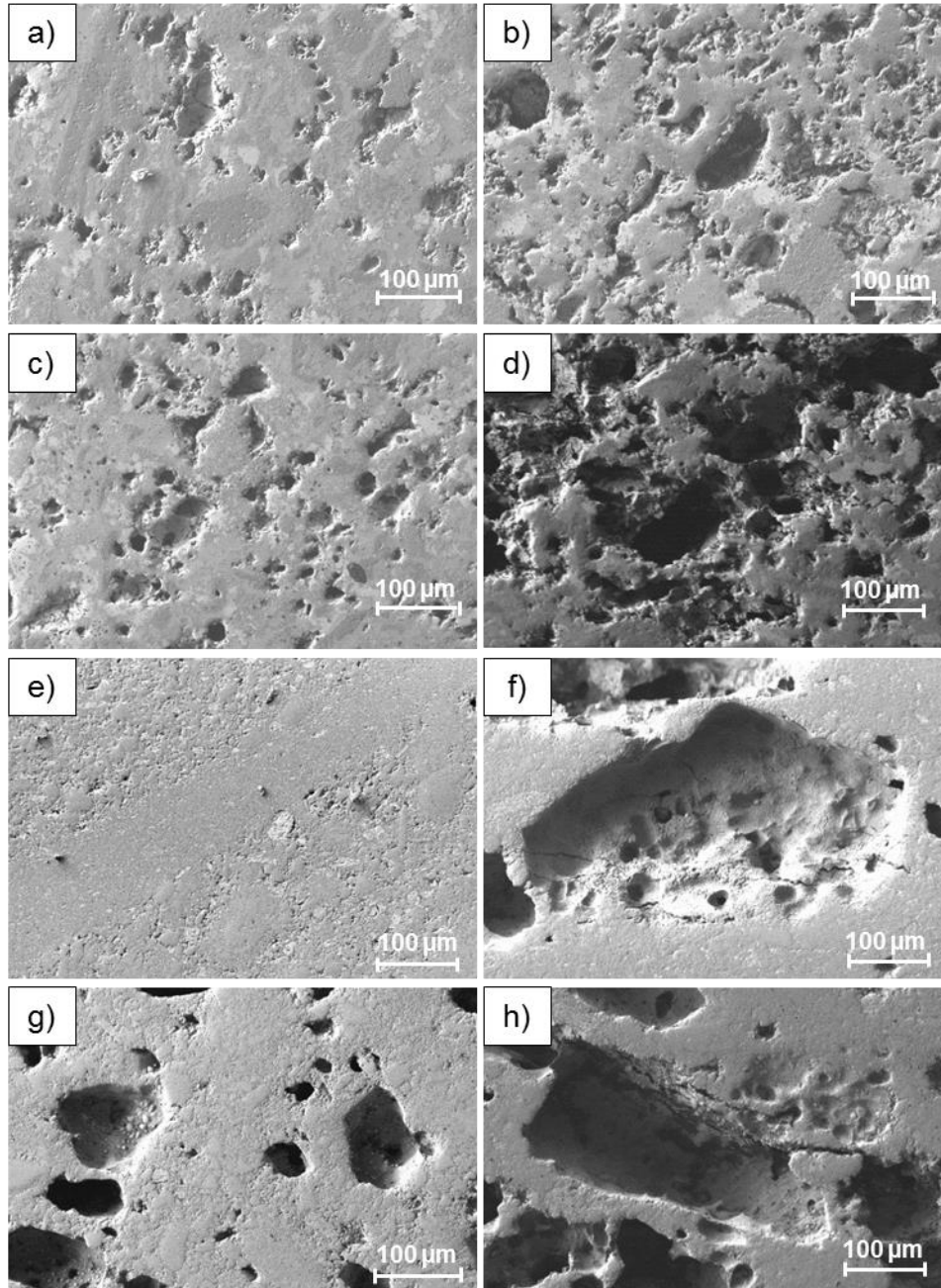


Figura 4.9. Imágenes MEB a 200X de magnificación de las muestras: microestructura bimodal con a) 0% porosidad, b) 30% porosidad, c) 40% porosidad y d) 50% porosidad; y sin microestructura bimodal con e) 0% porosidad, f) 30% porosidad, g) 40% porosidad y h) 50% porosidad.

La Figura 4.10 muestra las imágenes representativas a 500X de magnificación de las muestras. Con este aumento se aprecia claramente las zonas de tono más claras de las oscuras tanto para las muestras con estructura bimodal como las que no poseen estructura bimodal.

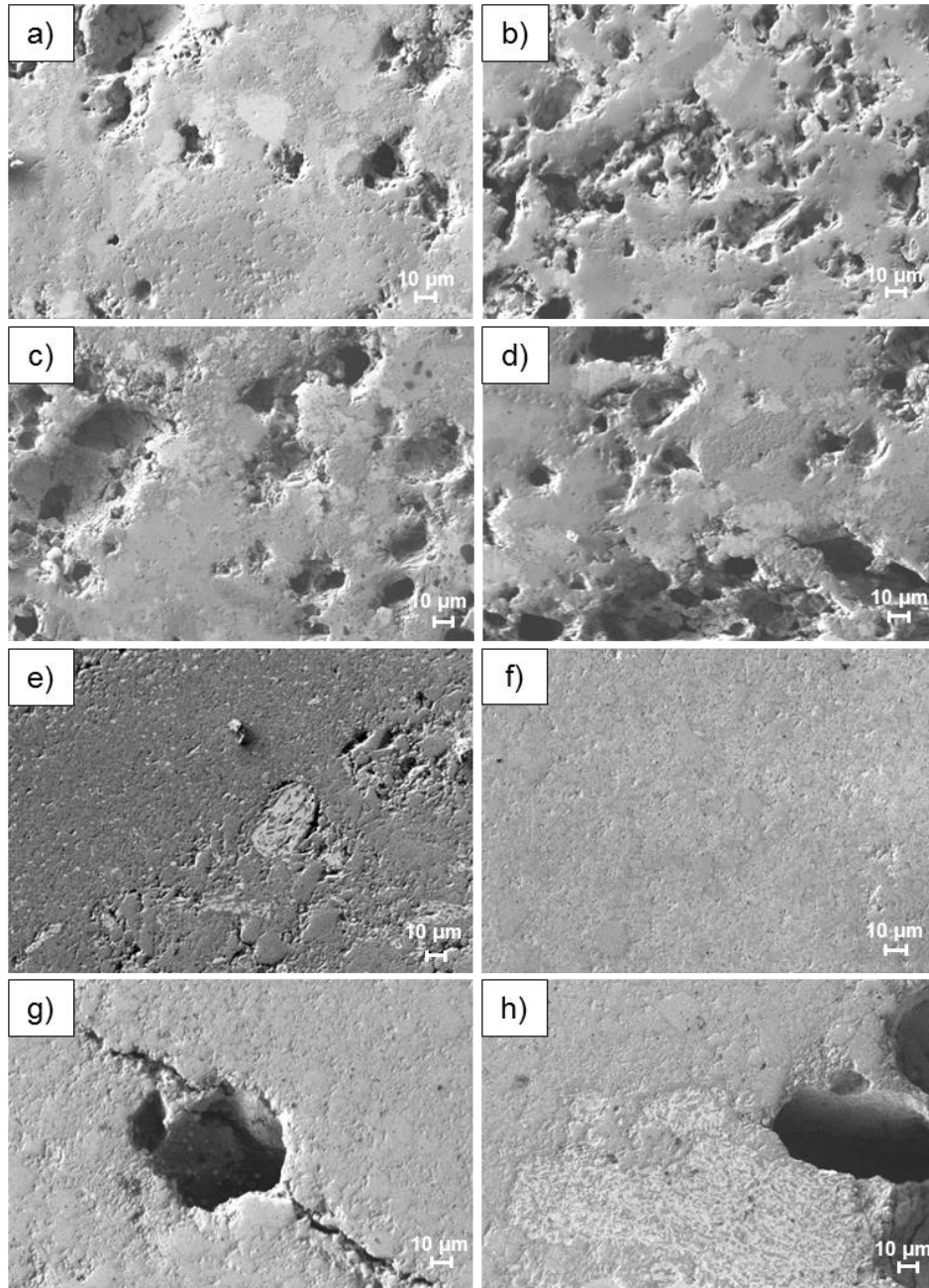


Figura 4.10. Imágenes MEB a 500X de magnificación de las muestras: microestructura bimodal con a) 0% porosidad, b) 30% porosidad, c) 40% porosidad y d) 50% porosidad; y sin microestructura bimodal con e) 0% porosidad, f) 30% porosidad, g) 40% porosidad y h) 50% porosidad.

4.8 Caracterización espumas mediante EDS

A cada una de las probetas se le realizó un microanálisis por energía dispersiva (EDS). La primera imagen de cada grupo corresponde al área de la probeta en donde se realizó el EDS, el resto de las imágenes indican en qué lugar del área analizada se presenta el elemento indicado de acuerdo a un color en específico. Se observa que en todas las áreas la distribución de los elementos aleantes es homogénea. Dado que es una técnica que analiza la superficie, cuando esta no es plana el análisis EDS no distingue ningún elemento por lo que se ven zonas negras, por ende los poros son vistos como zonas negras. La Figura 4.11 y Figura 4.12 muestran los EDS de las espumas con 40% porosidad (sin y con microestructura bimodal respectivamente), y representan los resultados obtenidos en la mayoría de las probetas. Existe la presencia de Si (ver Figura 4.13) en el caso de las probetas de 50% porosidad (microestructura bimodal), 30% porosidad (sin microestructura bimodal) y 40% porosidad (sin microestructura bimodal). Finalmente se evidencia la presencia de Zr (ver Figura 4.14) en las probetas de 0% porosidad (microestructura bimodal), 30% porosidad (microestructura bimodal), 40% porosidad (sin microestructura bimodal) y 50% porosidad (sin microestructura bimodal).

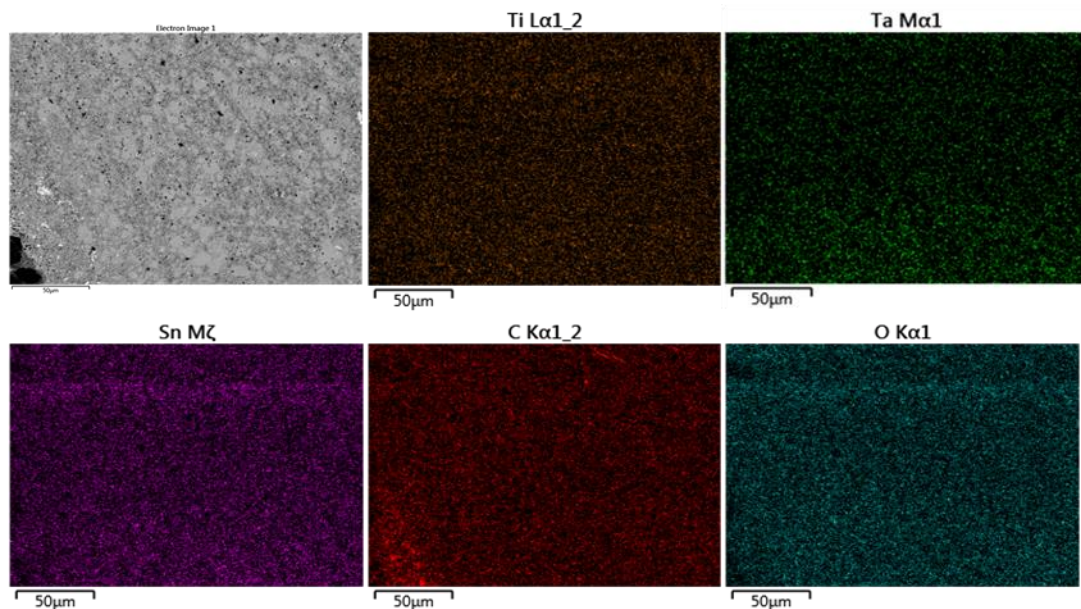


Figura 4.11. Análisis EDS de con 40% porosidad y sin microestructura bimodal.

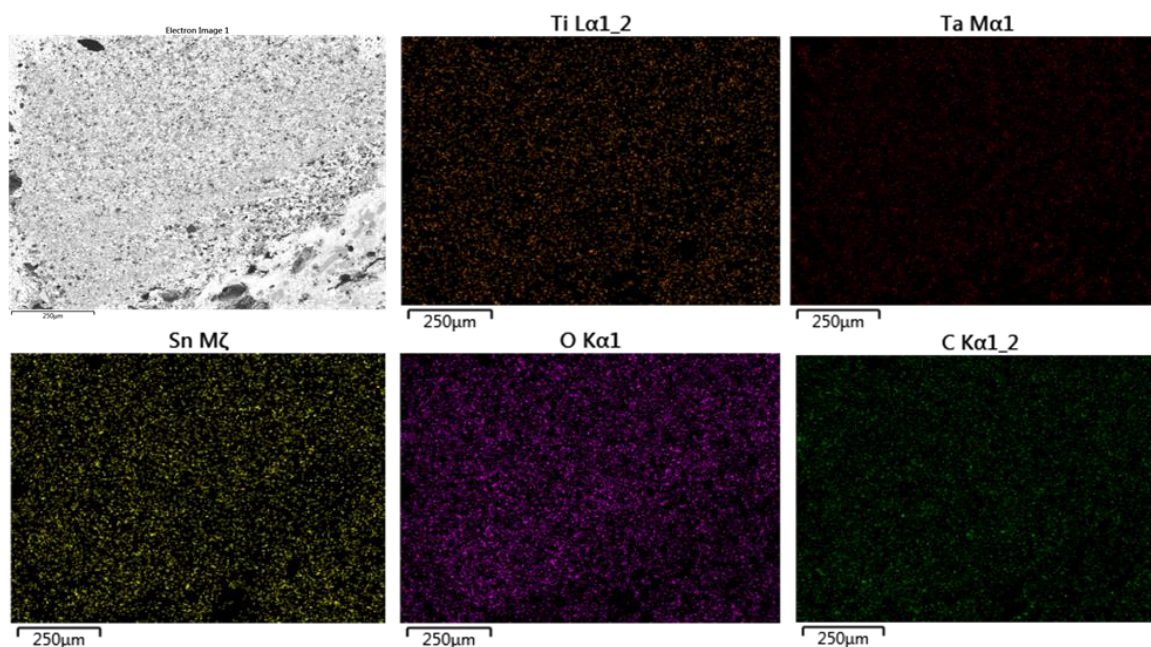


Figura 4.12. Análisis EDS de con 40% porosidad y con microestructura bimodal.

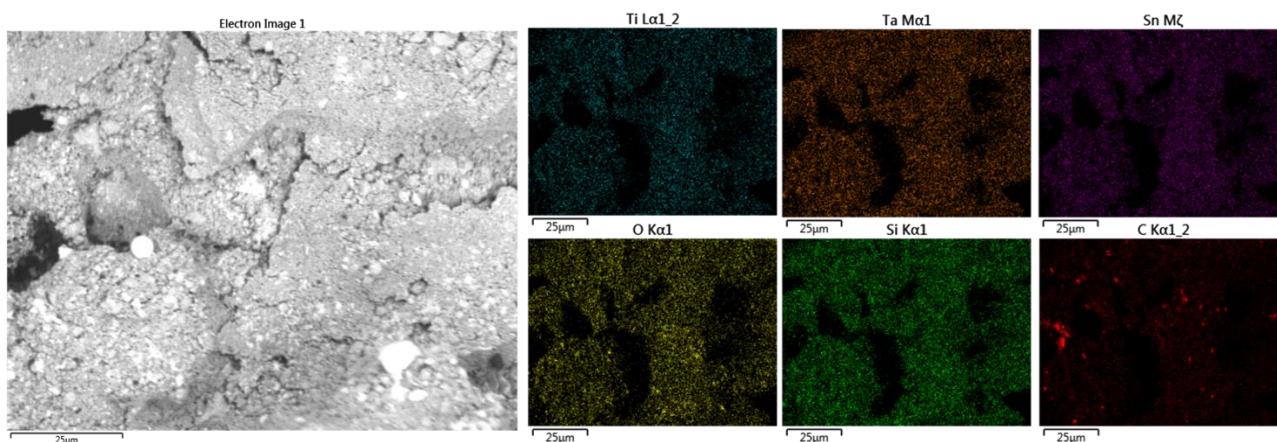


Figura 4.13 Análisis EDS de con 30% porosidad y sin microestructura bimodal.

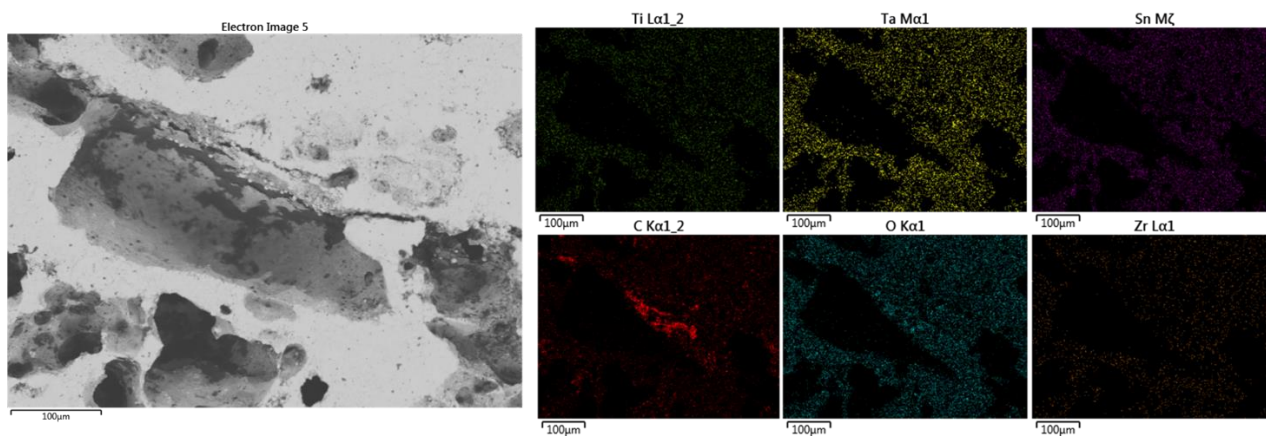


Figura 4.14 Análisis EDS de con 50% porosidad y sin microestructura bimodal.

4.9 Caracterización mediante DRX

Las Figura 4.15 y Figura 4.16 muestran algunos difractogramas de rayos X representativos que se obtuvieron para espumas con y sin microestructura bimodal, respectivamente. Es posible observar que en el caso de las espumas con microestructura bimodal predomina la presencia de Titanio beta, Ti_3O , TiO_2 y $SnTa_3$. Mientras que en el caso de las espumas sin microestructura bimodal predomina la presencia de Titanio beta, ZrO_2 , Sn y Ta.

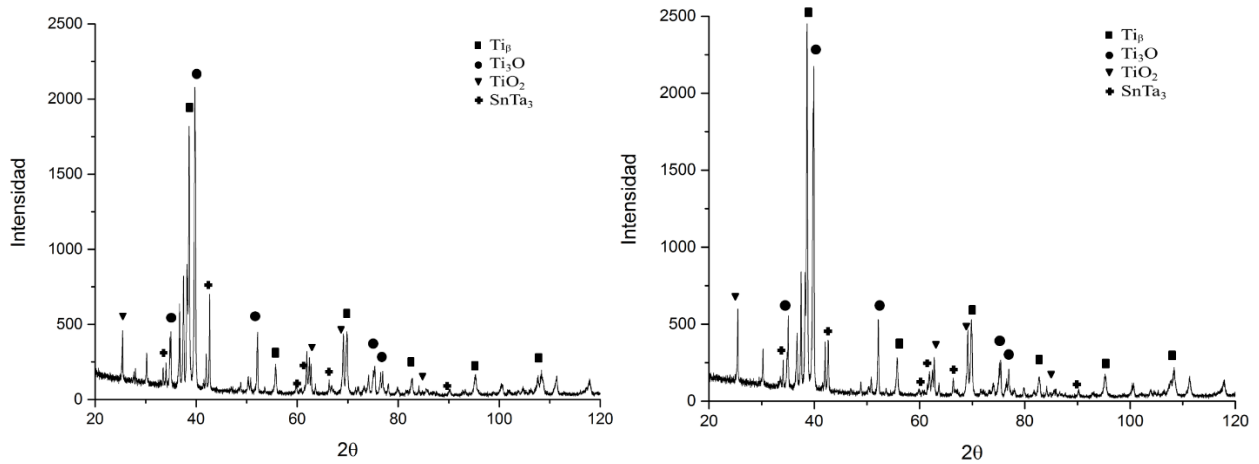


Figura 4.15. Difractogramas de rayos X espuma con 30% y 40% porosidad respectivamente (con microestructura bimodal).

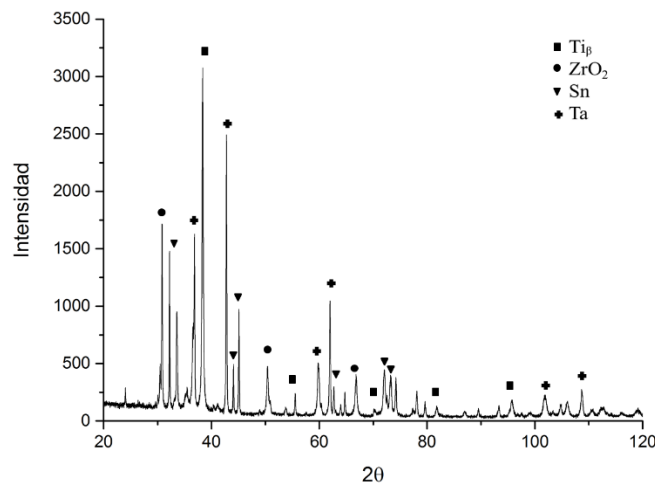


Figura 4.16. Difractograma de rayos X de espuma con 0% (sin microestructura bimodal).

4.10 Medición de Porosidad

Para medir la porosidad se usó el método de Arquímedes de acuerdo a lo descrito en el Capítulo 3, sección 3.2.7, los resultados se presentan en la siguiente tabla (ver Tabla 4.1). En el caso de la porosidad aparente y absorción de agua en valores porcentuales, volúmenes en cm^3 y densidad en g/cm^3 . Una de las ventajas de utilizar este método es que no exige tratamiento superficial, por ende no altera las condiciones de la probeta sometida al análisis debido a que no es un ensayo destructivo.

Tabla 4.1. Resultados método de Arquímedes.

	Estructura Bimodal				Estructura No Bimodal			
	0%	30%	40%	50%	0%	30%	40%	50%
Porosidad aparente %	24%	45%	47%	55%	24%	40%	44%	52%
% error absoluto	24%	15%	7%	5%	24%	10%	4%	2%
%error relativo	100%	33%	15%	9%	100%	25%	10%	4%
Densidad [g/cm^3]	5,07	3,70	3,49	3,01	4,98	3,83	3,53	3,07
Volumen Exterior [cm^3]	0,63	0,61	0,55	0,53	0,61	0,57	0,53	0,51
Volumen de poros [cm^3]	0,15	0,27	0,26	0,29	0,15	0,23	0,24	0,27
Porción impermeable	0,40	0,38	0,31	0,26	0,40	0,38	0,31	0,26
Absorción de agua %	9%	10%	13%	17%	9%	9%	12%	16%
Gravedad específica aparente	6,55	6,71	6,60	6,67	6,57	6,39	6,35	6,46

La porosidad aparente es la relación del volumen de los poros abiertos de la muestra con su volumen exterior y que no considera el volumen de los poros cerrados [69]. En todas las probetas se obtuvo un valor superior respecto a la porosidad teórica (ver Figura 4.17), el aumento de la porosidad se puede explicar no sólo por la porosidad introducida mediante el material espaciador sino que también por la generada con la propia sinterización entre las partículas, es decir, se formaron microporos que aumentan el %porosidad [11].

Sin embargo, cabe señalar que a medida que aumenta la porosidad teórica, disminuye el porcentaje de error absoluto respecto a la porosidad aparente llegando desde un 24% a un 5%. Las probetas con microestructura bimodal presentan valores levemente superiores respecto a las probetas sin microestructura bimodal con la misma tendencia.

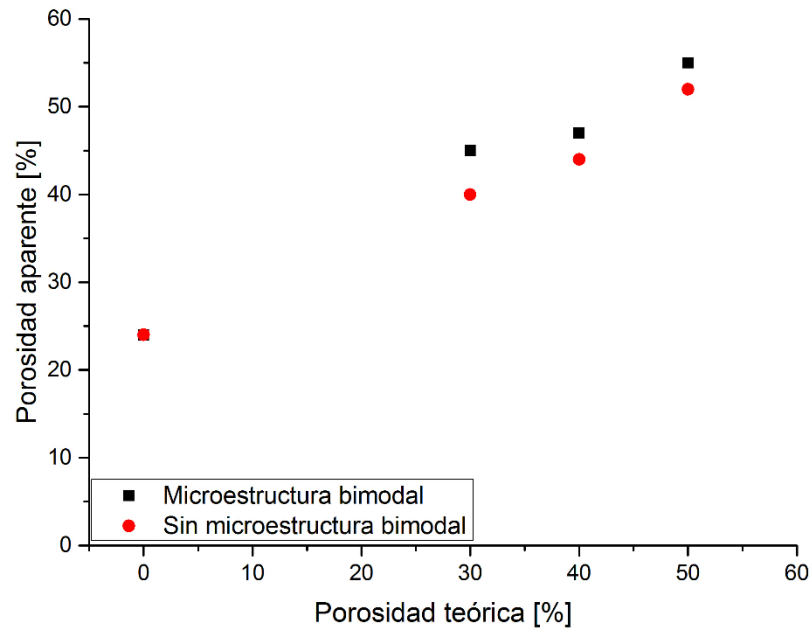


Figura 4.17. Porosidad aparente en función de la porosidad teórica.

Respecto a la densidad (ver Figura 4.18) se obtiene una relación lineal inversa respecto a la porosidad teórica, es decir, a medida que aumenta el %porosidad, disminuye la densidad con un coeficiente de determinación (R^2) de 0,99 aproximadamente. Esta tendencia se observa en ambas microestructuras. Cabe destacar que a partir de 30% porosidad, la densidad de las probetas sin microestructura bimodal es levemente superior.

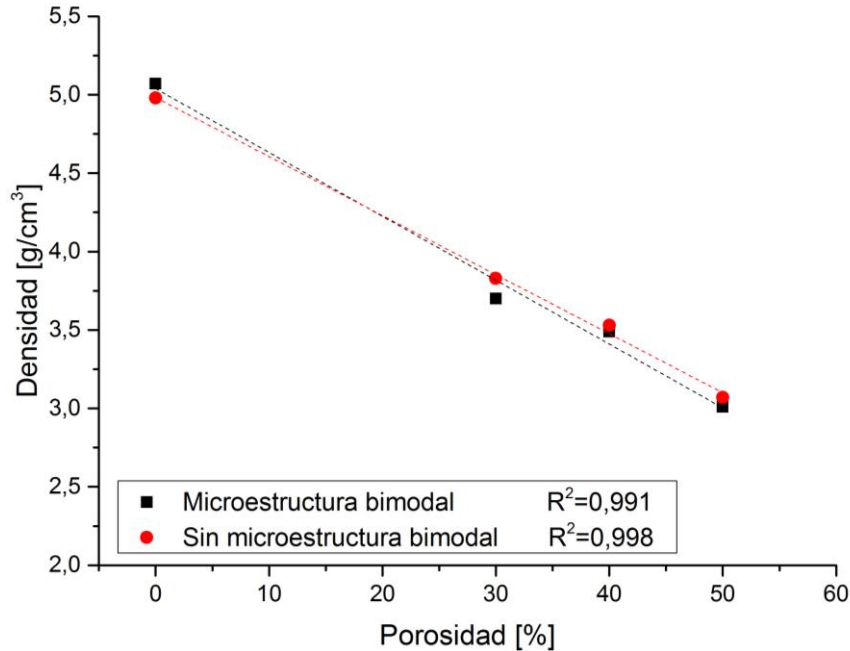


Figura 4.18. Densidad medida en función de la porosidad.

4.11 Módulo de elasticidad

El módulo de elasticidad se obtuvo mediante el ensayo de ultrasonido, los resultados son mostrados en la Tabla 4.2 y graficados en la Figura 4.19. Se obtiene una relación lineal inversa respecto a la porosidad teórica, es decir, a medida que aumenta el %porosidad, disminuye el módulo de elasticidad con un coeficiente de determinación (R^2) de 0,986 para una microestructura bimodal y de 0,983 sin una microestructura bimodal. Esta relación era esperable de acuerdo al comportamiento descrito por las ecuaciones de Gibson y Ashby [46], las cuales predicen que el módulo de elasticidad de un material poroso disminuye a medida que la porosidad aumenta. Por otro lado, si se comparan los módulos obtenidos en ambas estructuras es posible apreciar que en el caso de la microestructura bimodal se obtuvo valores menores respecto a sin microestructura bimodal (excepto con 40% porosidad), sin embargo a medida que aumenta el %porosidad, disminuye la diferencia entre ambas rectas. Los resultados mostrados concuerdan con lo esperado y obtenido en trabajos anteriores, como el trabajo Aleaciones de Ti6Ta4Sn y posterior soporte para la ingeniería de tejidos óseos [42], donde el módulo de elasticidad se modifica de acuerdo al %porosidad.

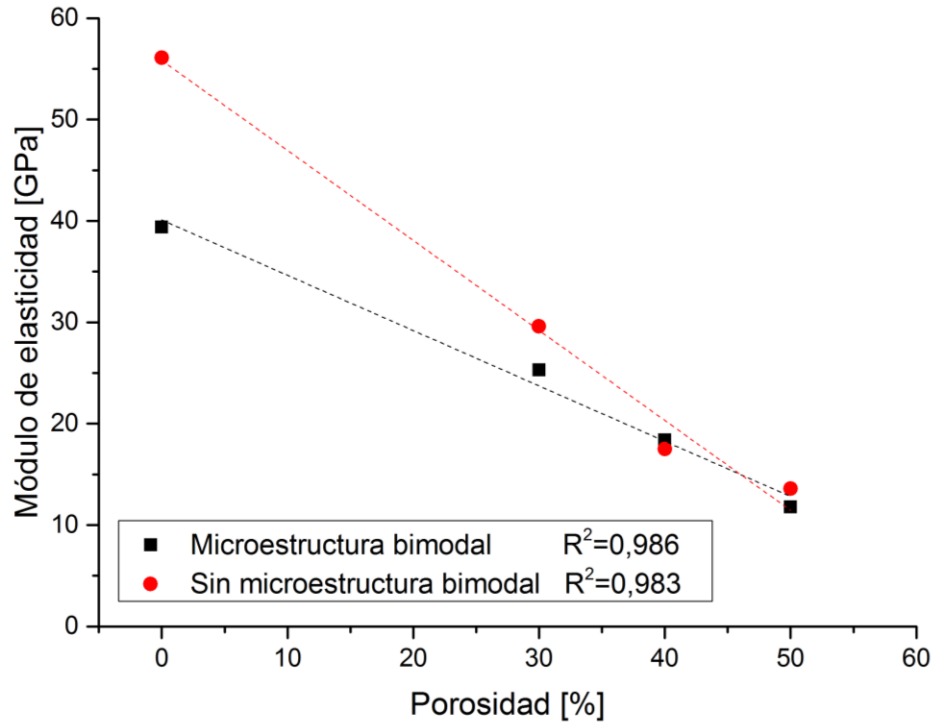


Figura 4.19. Módulo de elasticidad medido en función de la porosidad.

Tabla 4.2. Valores módulo de elasticidad.

Porosidad [%]	Microestructura bimodal [GPa]	Microestructura no bimodal [GPa]	Diferencia [GPa]
0	39,4	56,1	16,7
30	25,3	29,6	4,3
40	18,4	17,5	0,9
50	11,8	13,6	1,8

4.12 Esfuerzo de fluencia

Los valores estimados de límite elástico se calcularon mediante el modelo de Gibson y Ashby (descrito en el Capítulo 2, sección 2.5), donde una de las variables es la microdureza Vickers (ver Figura 4.20). Se evidencia el aumento de los valores de microdureza de las muestras con microestructura bimodal respecto a las muestras sin microestructura bimodal, esto se debe a la presencia de granos finos producidos en la molienda y su endurecimiento por deformación.

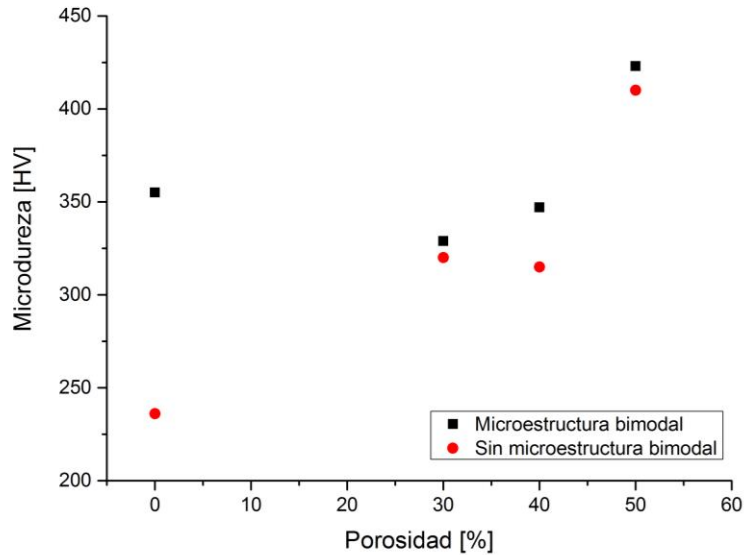


Figura 4.20. Microdureza Vickers en función de la porosidad.

Una vez obtenida la microdureza se calculó el esfuerzo de fluencia (factor de correlación de 1/3 entre la microdureza y el esfuerzo de fluencia para metales y aleaciones) con el modelo de Gibson y Ashby. Los resultados se muestran en la Figura 4.21, donde se obtiene una relación lineal inversa respecto a la porosidad teórica (es decir, a medida que aumenta el %porosidad, disminuye el esfuerzo de fluencia con un coeficiente de determinación (R^2) de 0,983 para una microestructura bimodal y de 0,992 sin una microestructura bimodal.

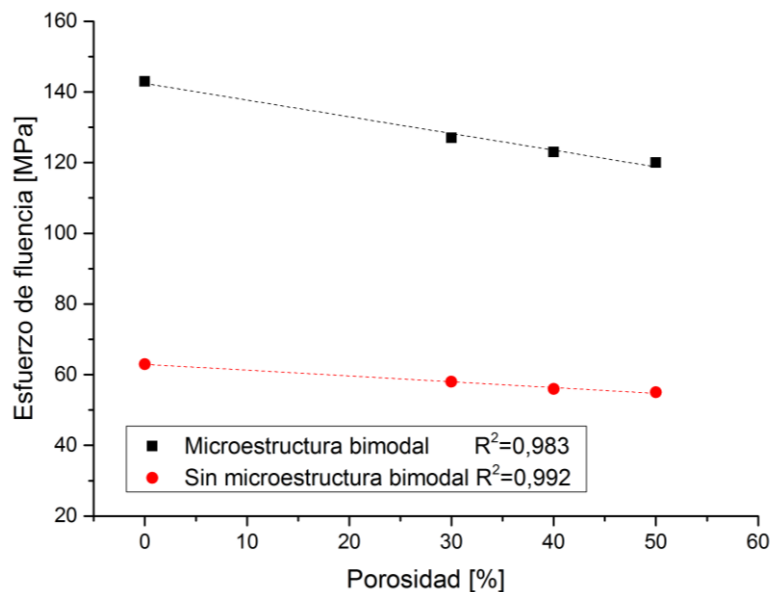


Figura 4.21. Esfuerzo de Fluencia medido en función de la porosidad.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

A partir del trabajo realizado sobre la síntesis de espuma metálica de aleación en base a titanio con microestructura bimodal por método del material espaciador y los resultados obtenidos es posible obtener las siguientes conclusiones:

Respecto a los polvos aleados mecánicamente luego de 50[h] de molienda se encontró la formación de una fase fcc de la aleación de Ti-Ta-Sn.

Todas las probetas sinterizadas experimentaron una contracción volumétrica, las probetas con microestructura bimodal se contraen menos con respecto a las sin microestructura bimodal. Mediante la microscopía óptica se corroboró la presencia de microporos formados en ambas microestructuras con una distribución no homogénea.

Con la caracterización mediante DRX se obtuvo que en el caso de las espumas con microestructura bimodal predomina la presencia de Titanio beta, Ti_3O , TiO_2 y $SnTa_3$. Mientras que en el caso de las espumas sin microestructura bimodal predomina la presencia de Titanio beta, ZrO_2 , Sn y Ta.

Respecto a los resultados de %Porosidad aparente, en todas las probetas se obtuvo un valor superior respecto a la porosidad teórica. Las probetas con microestructura bimodal presentan valores levemente superiores respecto a las probetas sin microestructura bimodal.

Las probetas con microestructura bimodal presentan menor valor de módulo de Young (excepto con 40% porosidad) respecto a las probetas sin microestructura bimodal, sin embargo a medida que aumenta el %porosidad, disminuye la diferencia entre ambas rectas. Al considerar que el módulo de elasticidad reportado, el hueso humano no supera los 30 [GPa], las probetas que cumplen con este valor para su implantación en el cuerpo humano corresponderían a las espumas con una porosidad de 30%, 40% y 50% con y sin microestructura bimodal.

La adición de microestructura bimodal mejora considerablemente la microdureza de las espumas metálicas base Ti sintetizadas. Y por ende, se obtiene mayor esfuerzo de

fluencia en el caso de las probetas con microestructura bimodal, obteniendo valores entre 120 a 140 [MPa].

Finalmente es posible decir que se corrobora la hipótesis planteada de que la microestructura bimodal y porosidad adecúan (favorece la disminución) el módulo de elasticidad y esfuerzo de fluencia de espumas de aleaciones de Ti-13%Ta-12%Sn (%atómico) necesarias para estar en el cuerpo humano, siendo la porosidad la más influyente.

CAPÍTULO 6. REFERENCIAS

- [1] División de Planificación Regional, «Diagnóstico de la situación Económica y Social de los Adultos Mayores,» Julio 2007. [En línea]. Available: http://www.ministeriodesarrollosocial.gob.cl/btca/txtcompleto/mideplan/sit.econ.y.soc_a.mayores.pdf. [Último acceso: 2017].
- [2] Instituto Nacional de Estadísticas (INE), «Estudio estadístico: Adulto mayor en Chile,» Septiembre 2007. [En línea]. Available: <http://www.ine.cl/docs/default-source/FAQ/enfoque-estad%C3%ADstico-adulto-mayor-en-chile.pdf?sfvrsn=2>. [Último acceso: 2017].
- [3] C. Instituto Nacional de Estadísticas, «Demografía,» 2016. [En línea]. Available: <http://www.ine.cl/>. [Último acceso: Octubre 2016].
- [4] Gogia, Geetha, Singh y Asokamani, «Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants,» Elsevier Ltd, India, 2009.
- [5] Ministerio de Salud, «Programa Nacional de Salud de las Personas Adultas Mayores MINSAL,» 2014. [En línea]. Available: <http://web.minsal.cl/>. [Último acceso: Octubre 2016].
- [6] A. Nouri, P. D. Hodgson y C. Wen, «Biomimetic Porous Titanium Scaffolds for Orthopedic and Dental Applications,» Marzo 2010. [En línea]. Available: <http://www.intechopen.com/>. [Último acceso: Octubre 2016].
- [7] A. Nouri, X. Chen, P. Hodgson y C. Wen, «Preparation and Characterisation of New Titanium Based Alloys for Orthopaedic and Dental Applications.,» Trans Tech Publications, Australia, 2007.
- [8] X. Jian, C. Hao, Q. Guibao y Y. Yang, «TITANIUM FOAM FOR CANCELLOUS BONE IMPLANT PREPARED BY SPACE HOLDER TECHNIQUE,» China, 2016.
- [9] F. Gil y J. Planell, «Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones,» Barcelona.
- [10] C. E. Wen, «Novel titanium foam for bone tissue engineering,» Journal of materials research, 2002.

- [11] C. Salvo, «Desarrollo de Espumas Metálicas base de Titanio mediante la ruta Pulvimetalúrgica,» Valparaíso, 2017.
- [12] C. Aguilar, S. Lascano, D. Guzman, P. Rojas y C. Martinez, «285 Synthesis of Ti-nanocrystalline alloys foams for biomedical applications,» Valparaíso, Chile.
- [13] D. M. Robertson, L. Pierre y R. Chahal, «Preliminary observations of bone ingrowth into porous materials,» J Biomed Mater Res, 1976.
- [14] G. Ryan, A. Pandit y D. Panagiotis, «Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications,» National University of Ireland, Galway, Ireland, 2005.
- [15] R. Palma, «Pulvimetalurgia,» Universidad de Chile, 2014. [En línea]. Available: <http://www.cec.uchile.cl/~rhpalma/pulvimetalurgia/>. [Último acceso: 2017].
- [16] Departamento de Ingeniería Metalúrgica, «Capítulo 22: Pulvimetalurgia,» 2014. [En línea]. Available: <http://metalurgia.usach.cl/sites/metalurgica/files/paginas/capitulo22.pdf>. [Último acceso: 2017].
- [17] C. M. Villar, «Pulvimetalurgia: En Busca de Nuevos Materiales,» *Metal Actual*, nº Capítulo 4, pp. 5-9.
- [18] «Pulvimetalurgia,» 2015. [En línea]. Available: http://www.gayatlaacomulco.com/tutorials/materiales/temas_pdf/pulvimet.pdf. [Último acceso: 2017].
- [19] S. K. Lascano, «Obtención y caracterización de Ti c.p. poroso para aplicaciones biomédicas,» 2012.
- [20] R. German, Particle Packing Characteristics, Metal Powder Industries Federation Publishers, 1989.
- [21] Sergio, «Que es la pulvimetalurgia o metalurgia de polvos,» Octubre 2017. [En línea]. Available: <https://aprendecienciaytecnologia.com/>. [Último acceso: Noviembre 2017].
- [22] Revista de Ingeniería, «Una introduccion a la pulvimetalurgia o metalurgia de polvos,» 2016. [En línea]. Available: <http://www.revistadeingenieria.com/>. [Último acceso: Octubre 2017].

- [23] F. Díaz del Castillo Rodríguez, *Lecturas de ingeniería 10: Espumas metálicas*, Cuautitlán Izcalli, 2009.
- [24] «Elementos de la tabla periódica y sus propiedades: Titanio,» 2016. [En línea]. Available: <http://elementos.org.es/titanio>. [Último acceso: 2017].
- [25] Outlet minero, «Titanio, Usos Y Propiedades,» Febrero 2016. [En línea]. Available: <http://outletminero.org/titanio/>. [Último acceso: 2017].
- [26] S. Abkowitz, «The Emergence of the Titanium Industry and the Development of the Ti-6Al-4V Alloy,» JOM Monograph Series, Warrendale, Pennsylvania, 1999.
- [27] ASM Metals Reference Book, ASM International, 1993.
- [28] M. J. Donachie, *Titanium: A Technical Guide*, ASM International, 2000.
- [29] F. Froes, *TITANIUM: Physical Metallurgy Processing and Applications*, Ohio: ASM International, 2015.
- [30] J. Murray, *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, Ohio: ASM International, 1987.
- [31] R. Boyer, G. Welsch y E. W. Codings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM International, 1994.
- [32] R. A. Wood y R. J. Favor, *Materials Properties : Titanium Alloys Handbook*, Battelle Columbus Laboratories, 1972.
- [33] J. Barbosa, I. García y J. Fuentes, «Estimación vía experimental de la formabilidad de láminas de aluminio de pureza comercial,» *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Diciembre 2009. [En línea]. Available: <http://www.scielo.org.ve/>. [Último acceso: 2017].
- [34] M. Long y H. J. Rack, «Biomaterials 19,» 1998.
- [35] A. D. Carlos Oldani, «Titanium as a Biomaterial for Implants,» Department of Materials and Technology, Córdoba, Argentina, 2012.
- [36] A. Biesiekierski, J. Wang y C. Wen, «A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys,» Faculty of Engineering and Industrial Science, Australia, 2012.
- [37] H. J. Rack y J. I. Qazi, «Titanium alloys for biomedical applications,» School of Materials Science and Engineering, Clemson, 2005.

- [38] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani y A. K. Gogia, «Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review,» India, 2009.
- [39] S. Yang, K. F. Leong, Z. Du y C. K. Chua, «The Design of Scaffolds for Use in Tissue Engineering,» Design Research Center, Singapore, 2004.
- [40] R. Singh, P. D. Lee, R. J. Dashwood y T. C. Lindley, «Titanium foams for biomedical applications: a review,» W. S. Maney & Son Ltd, 2010.
- [41] G. He y M. Hagiwara, «Ti alloy design strategy for biomedical applications,» National Institute for Materials Science, Japón, 2005.
- [42] Y. Li, J. Xiong y C. Wong, «Ti6Ta4Sn Alloy and Subsequent Scaffolding for Bone Tissue Engineering,» Institute for Technology Research and Innovation, Victoria, Australia, 2009.
- [43] M. Masahito y M. Morita, «Evaluation of the Biocompatibility of a Ti-Ta-Sn Alloy Using Cell Cultures,» Materials Transactions, Japón, 2015.
- [44] Y. Tong, B. Guo, Y. Zheng, C. Chung y L. Ma, «Effects of Sn and Zr on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Ta-Based Shape Memory Alloys,» Journal of Materials Engineering and Performance, Pacific Grove, California, 2010.
- [45]
- [46] X.-h. Wang, J.-s. Li, R. Hu y H.-c. Kou, «Mechanical properties and pore structure deformation behaviour of biomedical porous titanium,» Trans. Nonferrous Met. Soc. China, China, 2014.
- [47] On-line Cosmos, «Información Técnica y Comercial del Bicarbonato de amonio,» 2016. [En línea]. Available: <https://www.cosmos.com.mx/wiki/bicarbonato-de-amonio-44hv.html>. [Último acceso: Abril 2017].
- [48] Wikipedia, «Bicarbonato de amonio,» Wikipedia, La enciclopedia libre, Julio 2016. [En línea]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/Bicarbonato_de_amonio. [Último acceso: Abril 2017].
- [49] Across International, «Yttrium Stabilized Zirconium Oxide Grinding Jar with Lid,» Material Processing Equipment, 2016. [En línea]. Available: <http://www.acrossinternational.com/500ml-Yttrium-Stabilized-Zirconium-Oxide-Grinding-Jar-with-Lid-ZO500.htm>. [Último acceso: 2017].

- [50] Linde, «Especificaciones gas argón,» [En línea]. Available: <http://www.linde-gas.com>. [Último acceso: 2017].
- [51] Departamento de Ing. Mecánica, «PREPARACION DE LAS PROBETAS PARA LA OBSERVACION MICROSCOPICA,» 2015.
- [52] PRESI, «Catálogo Productos,» 2014. [En línea]. Available: <http://www.presi.com/en/cut-off-wheel/30-boite-de-10-disques-de-tronconnage-resinoides-standards-type-c-o-100-mm.html>. [Último acceso: 2017].
- [53] PCE instruments, «Balanza,» [En línea]. Available: www.pce-instruments.com. [Último acceso: 2017].
- [54] PCE-Instrument, «Manual de instrucciones Balanza,» [En línea]. Available: <https://www.pce-instruments.com/chile/slot/8/download/5830237/manual-pce-ab-c.pdf>.
- [55] Plas labs, INC, «850 Series,» [En línea]. Available: www.plas-labs.com. [Último acceso: 2017].
- [56] Retsch, «Molino planetario de bolas PM 400,» [En línea]. Available: www.retsch.es. [Último acceso: 2017].
- [57] Retsch, «Catálogo general: Trituración, Tamizado y Asistencia,» 2015. [En línea]. Available: http://www.retsch.es/dltmp/www/5835db6f-eca0-411e-9a2f-23918ac9dd60-8282d8cc569d/brochure_catalogue_general_es.pdf. [Último acceso: 2017].
- [58] Memmert, «Especificación de Productos: Baño de agua,» 2017. [En línea]. Available: <https://www.memmert.com/es/el-producto/banos-de-agua-aceite/bano-de-agua/WNB-7/pdf/>. [Último acceso: 2017].
- [59] Nabertherm, «High-Temperature Tube Furnaces with Silicon Carbide Rod Heating Gas Atmosphere or Vacuum,» 2016. [En línea]. Available: <http://www.obsnap.com/laboratory-equipment/nabertherm-universal-high-temperature-tube-furnaces-with-silicon-carbide-rod-heating-gas-atmosphere-or-vacuum.html>. [Último acceso: 2017].

- [60] Medtech, «Suministro de equipo médico: Baño Ultrasónico,» 2016. [En línea]. Available: <https://mtrf.ru/p60089116-vanna-ultrazvukovaya-clean.html>. [Último acceso: 2017].
- [61] Testek, «Mecatome T180 (máquinas de corte),» [En línea]. Available: <http://www.testekndt.net>. [Último acceso: 2017].
- [62] Thyssenkrupp aceros y servicios S.A., «Catálogo comercial TK-2436,» [En línea]. Available: <http://www.thyssenkrupp.cl/producto-especifico.html/producto-esp.index/41>. [Último acceso: 2017].
- [63] A. Bautista, J. H. Camacho, M. Salazar, E. Chigo y A. Macias, «Esfuerzo triaxial ideal de Ti, Zr y Hf con estructura fcc: un estudio de primeros principios,» Revista mexicana de física, México, 2011.
- [64] A. Aguayo, G. Murrieta y R. de Coss, «Phys,» 2002.
- [65] F. Wawner y K. Lawless, «Epitaxial Growth of Titanium Thin Films,» Journal of Vacuum Science and Technology, 1969.
- [66] Y. Sugawara , N. Shibata, S. Hara y Y. Ikuhara, «Interface structure of face-centered-cubic-Ti thin film grown on 6H–SiC substrate,» Materials Research Society, 2011.
- [67] T. Tepper, D. Shechtman, D. van Eleerden y D. Josell, «Allotropic phase formation in TiZr multilayers,» Materials Letters, USA, 1998.
- [68] Z. S. Zhang y F. Pan, «Thin Solid Films,» 2000.
- [69] F. J. Alonso, «www.researchgate.net,» junio 2013. [En línea]. [Último acceso: agosto 2017].
- [70] P. Thiyagasundaram, B. Sankar y N. Arakere, «Elastic Properties of Open-Cell Foams with Tetrakaidecahedral Cells Using Finite Element Analysis.,» 2010.
- [71] M. L.J. Gibson, «Cellular solid: structure and properties.,» Cambridge, 1997.
- [72] A. M. Sibabrata Mohanty, «Synthesis and characterization of Copper-Graphite metal matrix composite by Powder Metallurgy route,» National Institute of Technology, Rourkela, India, 2012.
- [73] Z. J. Wally, W. v. Grunsvén, F. Claeysens, R. Goodall y G. C. Reilly, «Porous Titanium for Dental Implant Applications,» Basel, Suiza, 2015.

- [74] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li y Yuanyuan, «New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications,» Guangdong, China, 2014.
- [75] J. Colton, «Metal Powder Processing,» Georgia Institute of Technology, USA, 2009.
- [76] Retsch, «Molino planetario de bolas PM 400,» [En línea]. Available: <http://www.retsch.es/es/productos/molienda/molinos-de-bolas/molinos-planetarios-bolas-pm-400/funcionamiento-caracteristicas/>. [Último acceso: 2017].
- [77] Z. J. Wally, W. v. Grunsven, F. Claeysens, R. Goodall y G. C. Reilly, «Porous Titanium for Dental Implant Applications,» 2015.
- [78] Hipertextos del Área de la Biología, «Principios de Microscopía,» 2013. [En línea]. Available: <http://www.biologia.edu.ar/microscopia/microscopia1.htm>. [Último acceso: 2017].