

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA



“Implementación y caracterización de HEAs de TNTH-Mo con
gradiente funcional de porosidad sinterizadas por FAST/SPS para
aplicaciones biomédicas”

Nicolás Leonardo Acevedo Gaete

MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL
MECÁNICO

Profesor Guía: Dr. Ing. Sheila Lascano Farak

Profesor Co-Referente: Dr(c). Ing. Ricardo Chávez Vásconez

Marzo de 2024

Agradecimiento

El trabajo presente concluye un largo camino en mi vida, por ello en esta instancia quiero agradecer a todas las personas e instituciones que han creído en mí y me han apoyado en distintas instancias de este viaje.

Agradezco a mis profesores de tesis Sheila Lascano F. y Ricardo Chávez V. por su experiencia, compromiso, motivación, consejos, enseñanzas y la confianza depositada para poder trabajar con ellos y con el equipo de GRIM3A. Por otro lado, también quiero expresar mi agradecimiento a las instituciones educativas, como la UTFSM, al laboratorio de nanobiomateriales, al laboratorio de manufactura avanzada, a la universidad de Sevilla, al departamento de ingeniería mecánica e ingeniería en minas de la USM.

De igual forma agradezco a mi familia; padres, abuelos, tíos, primas y herma, por estar siempre presentes y creer en mí, a pesar de mi ausencia la mayor parte del tiempo y mi carácter después de largas trasnochadas, sin su apoyo no hubiera podido llegar tan lejos.

Agradezco a mis amigos que siempre han estado ahí y que me han demostrado que hasta en las situaciones más estresantes uno se puede reír, agradecer por los buenos momentos y compañía, como los partidos, los almuerzos, las pizzas y las cervezas después de clases, dando una mención especial a Felipe Donoso, en conjunto con Sara Núñez que me enseñó a determinar estructuras cristalinas. Por último, quiero agradecer a las personas que me han apoyado incondicionalmente y que por circunstancias del destino ya no están presentes en mi vida, a todos ustedes les agradezco de corazón por formar parte de mi historia.

Dedicatoria

A mi madre por enseñarme a no rendirme mediante su ejemplo y esfuerzo, te admiro.

Resumen

En esta investigación se desarrollaron y caracterizaron aleaciones de titanio de alta entropía ($Ti_{0.30}Nb_{0.25}Ta_{0.25}Hf_{0.10}Mo_{0.10}$) con gradientes de porosidad funcionales, las cuales fueron sinterizadas mediante FAST/SPS, para buscar nuevos biomateriales para implantes de tejido óseo. En la actualidad, no existe un material que tenga las propiedades similares a las del tejido óseo humano sano en conjunto con una biocompatibilidad alta. Los materiales más utilizados corresponden a aleaciones de titanio, las cuales presentan un elevado módulo de elasticidad, lo que puede producir apantallamiento de tensiones, fracturas y otros problemas. El escenario actual y futuro indica un aumento en la población global de personas mayores de 60 años, las cuales son más propensas a necesitar trasplantes óseos, por lo que es necesario desarrollar aleaciones de titanio beta que cuenten con un menor módulo de elasticidad; por ello, el objetivo de este trabajo fue desarrollar aleaciones de alta entropía de $Ti_{0.30}Nb_{0.25}Ta_{0.25}Hf_{0.10}Mo_{0.10}$ con gradientes funcionales de porosidad longitudinal y radial. Se fabricaron ocho estructuras porosas mediante metalurgia de polvos, cuatro con gradientes longitudinales y cuatro radiales, cada una con tres capas porosas discretas formadas mediante la técnica de espaciadores con un volumen de 20 %, 40 % y 60 % de espaciador, las cuales, se sinterizaron mediante FAST/SPS con argón y sin presión a 1350 [°C] y 1450 [°C]. Los resultados del ensayo de Arquímedes indicaron un aumento en la porosidad total sobre el volumen del espaciador colocado con un valor de $(48\pm 2)\%$ y $(45\pm 2)\%$ para el gradiente longitudinal y radial respectivamente, la porosidad cerrada corresponde a menos del 1 % del volumen total. Por otro lado, los ensayos de microscopía óptica indican que la capas no presentan variaciones según geometría y temperatura de sinterización con una porosidad para la capa densa de $(27\pm 3)\%$, de un $(47\pm 3)\%$ para la capa intermedia y de $(86\pm 3)\%$ para la capa porosa, además, el diámetro medio de los poros indica que solo el 31 % y 33 % de los poros formados para el gradiente longitudinal y radial, respectivamente, está en un rango adecuado para la osteointegración y vascularización. La evaluación de las muestras mediante difracción de rayos X, indicó que, la mayoría de los componentes encontrados corresponden a aleaciones beta, además, se encontró óxidos de tántalo y carburo de hafnio producto del proceso de sinterización. Mediante indentación instrumentada se determinó que la dureza de la capa densa e intermedia se encuentra en un rango similar al tejido óseo para diferentes zonas del cuerpo, aunque el módulo de elasticidad está por debajo de los parámetros normales del tejido óseo.

Palabras claves: Aleaciones de titanio beta ($Ti_{0.30}Nb_{0.25}Ta_{0.25}Hf_{0.10}Mo_{0.10}$), aleaciones de alta entropía (HEAs), pulvimetalurgia, biomateriales, FAST/SPS, estructuras porosas.

Abstract

In this research, high entropy titanium alloys ($\text{Ti}_{0.30}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Hf}_{0.10}\text{Mo}_{0.10}$) with functional porosity gradients were developed and characterized and sintered by FAST/SPS to search for new biomaterials for bone tissue implants. At present, doesn't exist a material that has the properties similar to those of healthy human bone tissue in connection with high biocompatibility. The most commonly used materials are titanium alloys, which have a high modulus of elasticity, which can lead to stress shielding, fractures and other problems. The present and future situation indicates an increase in the global population of people over 60 years of age who are more likely to need bone transplants, so it is necessary to develop beta titanium alloys with a lower modulus of elasticity; therefore, the objective of this work was to develop high entropy $\text{Ti}_{0.30}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Hf}_{0.10}\text{Mo}_{0.10}$ alloys with functional gradients of longitudinal and radial porosity. Eight porous structures were fabricated by powder metallurgy, four with longitudinal and four radial gradients, each with three discrete porous layers formed by the spacer technique with a spacer volume of 20 %, 40 % and 60 %, which were sintered by FAST/SPS with argon at temperatures of 1350 [°C] and 1450 [°C] under vacuum conditions. The Archimedes test results indicated an increase in the overall porosity over the volume of the spacer placed with a measured value of (48 ± 2) % and (45 ± 2) % for the longitudinal and radial gradient respectively, the closed porosity corresponds less than 1 % of the total volume. On the other hand, the optical microscopy tests indicate that the layers do not present variations according to geometry and sintering temperature with a porosity for the dense layer of (27 ± 3) %, of (47 ± 3) % for the intermediate layer and of (86 ± 3) % for the porous layer, moreover, the average diameter of the pores indicates that only 31 % and 33 % of the pores formed for the longitudinal and radial gradient, respectively, are in a suitable range for osseointegration and vascularization. The evaluation of the samples by X-ray diffraction indicated that most of the components found correspond to beta alloys, moreover, tantalum oxides and hafnium carbide were found as a result of the sintering process. By means of instrumented indentation, it was determined that the hardness of the dense and intermediate layer is in a similar range to bone tissue for different areas of the body, although the modulus of elasticity is below the normal parameters of bone tissue.

Keywords: *Beta titanium alloys ($\text{Ti}_{0.30}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Hf}_{0.10}\text{Mo}_{0.10}$), high entropy alloys (HEAs), powder metallurgy, biomaterials, FAST/SPS, porous structures.*

Glosario

<i>BCC:</i>	estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, por sus siglas en inglés Body-Centered Cubic.
<i>Biocompatibilidad:</i>	capacidad de un material para funcionar de manera efectiva en un entorno biológico causando la menor respuestas adversas o daño al organismo, tiene por principio la bioseguridad y la biofuncionalidad.
<i>BSD:</i>	detector de electrones retrodispersados, por sus siglas en inglés Backscattered Electron Detector.
<i>Capa densa:</i>	parte de la estructura porosa diseñada con menor porosidad, con un volumen de espaciador del 20%.
<i>Capa intermedia:</i>	parte de la estructura porosa diseñada con una porosidad intermedia, con un volumen de espaciador del 40%.
<i>Capa porosa:</i>	parte de la estructura porosa diseñada con mayor porosidad, con un volumen de espaciador del 60%.
<i>CBS:</i>	detector de retrodispersión circular, por sus siglas en inglés Circular Backscatter Detector.
<i>CC:</i>	corriente eléctrica continúa.
<i>Compacto en verde:</i>	compactación que se le realiza a un polvo con el objetivo de que este se pueda manipular, el cual no resiste cargas elevadas, por ello es necesario un post proceso de sinterización.
<i>DRX:</i>	técnica de difracción de rayos X, por sus siglas en inglés X-ray Diffraction.
<i>EDS:</i>	espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, por sus siglas en inglés Energy dispersive X-ray spectroscopy.
<i>ETD:</i>	detector Everhart-Thornley, por sus siglas en inglés Everhart–Thornley detector.
<i>FAST:</i>	tecnología de sinterización asistida por campo, por sus siglas en inglés Field Assisted Sintering Technology.
<i>FCC:</i>	estructura cristalina cúbica centrada en las caras, por sus siglas en inglés Body-Centered Cubic.
<i>GL:</i>	abreviatura de gradiente longitudinal.
<i>GR:</i>	abreviatura de gradiente radial.
<i>HCP:</i>	estructura cristalina hexagonal compacta, por sus siglas en inglés Hexagonal Tightly Packed.
<i>HEAs:</i>	aleaciones de alta entropía, por sus siglas en inglés High-Entropy Alloys.
<i>Implante:</i>	corresponde a un dispositivo médico diseñado para ser colocado dentro del cuerpo con el fin de reemplazar, soportar o mejorar una función biológica específica.

- Osteoinducción:* capacidad del material de inducir y estimular la formación de nuevo tejido óseo.
- Osteointegración:* el proceso de unión entre el hueso circundante y un implante o material biomédico.
- Porosidad abierta:* porcentaje del volumen ocupado por los poros que están en comunicación con la superficie con respecto al volumen total que ocupa la pieza.
- Porosidad Cerrada:* porcentaje del volumen ocupado por los poros que no está en comunicación con la superficie con respecto al volumen total que ocupa la pieza.
- Porosidad:* porcentaje del volumen utilizado por los poros tanto abiertos como cerrados con respecto al volumen total que ocupa la pieza.
- SC:* estructura cristalina cúbica simple, por sus siglas en inglés Simple Cubic.
- SED:* detector de electrones secundarios, por sus siglas en inglés Secondary Electron Detector.
- SEM:* microscopía electrónica de barrido, por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy.
- Sólidos cristalinos:* los sólidos cristalinos tienen una disposición tridimensional ordenada y repetitiva dentro de las cuales se encuentran las estructuras BCC, FCC, HCP, entre otros.
- SPS:* sinterización por chispa de plasma, por sus siglas en inglés Spark Plasma Sintering.
- TNTH-Mo:* notación abreviada de la aleación $\text{Ti}_{0.30}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Hf}_{0.10}\text{Mo}_{0.10}$, cuya proporción molar se indica en el subíndice.
- λ : distancia media entre poros, camino libre medio o tamaño medio de los cuellos entre poros.
- C_{poro} : interconectividad de poros o contigüidad de poros.

Contenido

1	Introducción	xv
1.1	Motivación	xv
1.2	Objetivos	xvi
1.3	Descripción de capítulos	xvii
2	Marco teórico	1
2.1	Introducción	1
2.2	Sistema óseo	1
2.2.1	Trastornos óseos	4
2.2.2	Propiedades mecánicas del tejido óseo	7
2.3	Implantes	10
2.4	Aleaciones de alta entropía (HEAs)	16
2.4.1	Aleación de alta entropía refractarias: Ti-Ni-Ta-Hf-Mo	23
2.4.2	Procesos de manufactura para las HEAs	24
2.4.3	<i>Proceso de fabricación en estado líquido</i>	24
2.4.4	<i>Proceso de fabricación en estado sólido</i>	25
2.4.5	<i>Proceso de sinterización mediante FAST/SPS</i>	28
2.5	Fabricación de gradientes porosos	32
2.5.1	Técnicas de formación de estructuras porosas	34
2.5.2	<i>Técnica de pulvimetalurgia convencional</i>	34
2.5.3	<i>Técnica de espaciadores</i>	34
2.5.4	<i>El moldeo por inyección de metales (MIM)</i>	36
2.5.5	<i>Técnicas de manufactura aditiva</i>	36
2.5.6	Alcance y limitaciones de las técnicas formación de estructuras porosas	37
2.5.7	Técnicas para la formación de gradientes	39
2.5.8	Diseño de gradientes funcionales de porosidad para pulvimetalurgia	39
2.6	Técnicas de caracterización de las propiedades físicas, microestructurales y mecánicas de las estructuras porosas sinterizadas	40
2.6.1	Determinación de la densidad mediante el ensayo de Arquímedes	40
2.6.2	Caracterización de poros	41
2.6.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	43
2.6.4	Difracción de rayos de X (DRX)	46
2.6.5	<i>Determinación de estructuras cristalinas</i>	48
2.6.6	Determinación de propiedades mecánicas mediante indentación instrumentada	51
3	Metodología	54

3.1	Introducción	54
3.2	Diseño de gradientes	54
3.3	Mezclado elemental	57
3.4	Conformación de piezas en verde	58
3.5	Sinterización de estructuras porosas mediante FAST/SPS.	60
3.6	Procedimientos de caracterización de las propiedades físicas, microestructurales y mecánicas de las estructuras porosas sinterizadas	62
3.6.1	Procedimiento para el ensayo de Arquímedes	62
3.6.2	Preparación metalográfica	64
3.6.3	Procedimiento de microscopía óptica.....	68
3.6.4	Procedimiento de microscopía electrónica de barrido (SEM)	70
3.6.5	Procedimiento de difracción de rayos X (DRX).....	71
3.6.6	Evaluación de las propiedades mecánicas mediante microdureza y microindentación instrumentada	72
4	Resultados y análisis	74
4.1	Introducción	74
4.2	Resultados de fabricación de las estructuras porosas.....	74
4.3	Resultados del ensayo de Arquímedes.....	77
4.4	Resultados de microscopía óptica	79
4.4.1	Análisis de la porosidad obtenida	87
4.5	Resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM)	90
4.6	Resultados obtenidos de difracción de rayos X (DRX)	97
4.6.1	Análisis de estructuras obtenidas.....	107
4.7	Resultados de las propiedades mecánicas mediante microdureza y microindentación instrumentada	109
4.7.1	Análisis de las propiedades mecánicas obtenidas.....	111
5	Conclusiones	113
6	Bibliografía.....	115
7	Anexos.....	120

Índice de Figuras

Figura 2.1 Esqueleto de un adulto, los huesos en color verde corresponden a los huesos de las extremidades [5].	2
Figura 2.2 Partes del hueso largo, a la izquierda se observa el fémur vivo con sus tejidos blandos, a la derecha se muestra un fémur seco en corte longitudinal [5].	3
Figura 2.3 . Representación de los diferentes niveles de estructura jerárquica del hueso [8].	4
Figura 2.4 Ejemplos de fracturas registradas en radiografías a seres humanos [5].	4
Figura 2.5 Proceso de recuperación de una fractura del hueso humano [5].	5
Figura 2.6 Evolución de la masa ósea a través de los años para hombres y mujeres considerando el efecto de factores subóptimos [7].	6
Figura 2.7 Proyecciones del crecimiento poblacional de personas mayores a 65 años en el mundo [12].	7
Figura 2.8 Curva esfuerzo-deformación característico para el hueso cortical y trabecular [8].	8
Figura 2.9 Esquema de opciones utilizadas para el desarrollo implantes ortopédicas [2].	11
Figura 2.10 Modulo elástico del hueso y de biomateriales metálicos [18].	15
Figura 2.11: (a) Cromo con estructura cristalina BCC. (b) Aleación convencional de cromo-vanadio. (c) HEAs de Al-CoCrFeNiTi [29].	17
Figura 2.12 Curvas de límite elástico versus temperatura para HEAs y superaleaciones [31].	18
Figura 2.13 Diagrama de fases para resultados de HEAs para la entropía mezcla ΔS_{mix} , la diferencia de tamaño atómico δ y la entalpía de mezcla ΔH_{mix} [29].	21
Figura 2.14 Procesos de manufactura en estado líquido para HEAs [30].	25
Figura 2.15 Procesos de manufactura en estado sólido para HEAs [30].	26
Figura 2.16 (a) Configuración equipo FAST/SPS (b) Configuración de la matriz, punzón y muestra en el equipo [43].	30
Figura 2.17 (a) Transferencia de masa para el proceso de sinterización (b) Formación de cuellos y poros durante la sinterización [43].	30
Figura 2.18 (a) Configuración de matriz estándar. (b) Matriz pressure-less que forma un crisol. (c) Matriz pressure-less. [48].	32
Figura 2.19 (a) Carga de polvo (b) Resultado luego de la sinterización por SPS (c) liberación de la rueda dentada (d) Piezas obtenidas después del pulido [51].	32
Figura 2.20 (a) Gradiente de porosidad radial para discos intervertebrales (b) Gradiente de porosidad lineal para implantes dentales [56].	34
Figura 2.21: Dibujo ilustrativo para una estructura sinterizada porosa.	40
Figura 2.22 (a) Factores de forma para distintas geometrías (b) Valores de convexidad para distintas geometrías [52].	42
Figura 2.23 Ejemplos de parámetros de evaluación (a) Aspecto (b) diámetro principal (c) Perímetro (d) Perímetro convexo [52].	43

Figura 2.24 Esquema general de un microscopio electrónico de barrido [68].	44
Figura 2.25 Representación de la interacción de una muestra con un haz de electrones [63].	45
Figura 2.26 Refracción de un frente de onda por los planos (hkl) de un cristal. (a) Para ángulos arbitrarios sin refracción (b) Para ángulo de Bragg [65].	47
Figura 2.27 Esquema para el ensayo DRX. Donde T representa al transmisor de rayos X, D el detector, O el punto de incidencia en la superficie de la muestra C, tanto T como D Se mueven en función del ángulo de incidencia θ [64].	48
Figura 2.28 Difractogramas del mismo material a distintas temperaturas [67].	48
Figura 2.29 La estructura de los sólidos cristalinos cúbicos (A) Cúbica simple. (B) Cúbica centrada en el cuerpo. (C) Cúbica centrada en las caras [66].	50
Figura 2.30 (a) Representación esquemática de la formación de una huella en una pieza (b) curva de carga versus desplazamiento para la indentación [69].	52
Figura 3.1 Configuración para estructuras con gradiente de porosidad funcional para una geometría cilíndrica.	55
Figura 3.2 Esquema para el proceso tamizado.	57
Figura 3.3 Agitador-mezclador modelo T2F Turbula Heavy-Duty de la marca WAB.	58
Figura 3.4 Matriz de 19,9 [mm] de diámetro cubierta por estearato de zinc.	58
Figura 3.5 Partes de la prensa en seco, montaje para el prensado y retiro de la estructura.	59
Figura 3.6 (a) Punzones y sufrideras para formar un gradiente radial. (b) Embudos para verter polvos mezclados en las capas intermedia y externa. (c) Montaje del cono para colocar en la matriz.	59
Figura 3.7 (a) Equipo de sinterización FAST/SPS. (b) Cámara en proceso de sinterización. (c) Montaje de la estructura porosa. (d) Componentes de la matriz pressureless.	60
Figura 3.8: Curva de temperatura vs tiempo para sinterizar estructuras porosas de TNTH-Mo a 1350 [°C] y a 1450 [°C].	62
Figura 3.9 Montaje del plato caliente para realizar el ensayo de Arquímedes.	63
Figura 3.10(a) Medición masa sumergida. (b) retiro de exceso de agua para obtener la muestra saturada.	64
Figura 3.11 Planos de corte para obtener muestras de las estructuras porosas. (a) Gradiente longitudinal. (b) Gradiente radial.	65
Figura 3.12 Materiales y pasos para el empastillado de muestras con resina en frío.	66
Figura 3.13 Equipo pulidor desbastador automático/manual ECOMET 30 de la marca Buehler indicando el soporte de muestras [83].	67
Figura 3.14 Resultado de pulido en muestras de TNTH-Mo en microscopio óptico con lentes: (a) 20x (b) 50x (c) 100x.	68
Figura 3.15 (a) Microfotografía de una estructura porosa (b) Microfotografía pasada a escala de grises (c) Selección para el conteo de poros (d) Filtro para el conteo de poros.	69
Figura 3.16 Filtro de datos mediante el diámetro principal para una muestra.	69
Figura 3.17 Configuración a utilizar para el cálculo de la distancia media entre poros para una micrografía.	70
Figura 3.18 Muestra de estructura porosa gradiente y longitudinal montada en el equipo de SEM.	71
Figura 3.19 Procedimiento de análisis (a) Difractograma original de una muestra GL sinterizada a 1450 [°C]. (b) Ajuste de línea base. (c) Candidatos encontrados.	72

Figura 3.20 Microindentadura instrumentada Vickers para TNTH-Mo con porosidades de (a) 20%. (b) 40%. (c) 60%.	73
Figura 4.1 Perfil granulométrico del carbonato de amonio utilizado.	74
Figura 4.2 Comparación entre la curva sinterizada real (AV) y la seteada (SV) en el equipo para la estructura porosa GL2 sinterizada a 1350 [°C].	75
Figura 4.3 Comparación entre la curva sinterizada real (AV) y la seteada (SV) en el equipo para la estructura porosa GR4 sinterizada a 1450 [°C].	75
Figura 4.4 Registro fotográfico de las estructuras porosas con gradiente longitudinal sinterizadas a 1350 [°C] y a 1450 [°C].	76
Figura 4.5 Registro fotográfico de las estructuras porosas con gradiente radial sinterizadas a 1350 [°C] y a 1450 [°C].	77
Figura 4.6 Gráfico de porosidad total, abierta, cerrada y densificación de las muestras sinterizadas a 1350 [°C] y a 1450[°C. (a) Longitudinal. (b) Radial.	78
Figura 4.7 Micrografías en "collage" para una estrcutura porosa (a) Con gradiente longitudinal. (b) Con gradiente radial.	79
Figura 4.8 Microscopía óptica de la capa densa a un aumento de 10x para el gradiente: (a) Longitudinal a 1350 [°C]. (b) Longitudinal a 1450 [°C]. (c) Radial a 1350 [°C]. (d) Radial a 1450 [°C].	80
Figura 4.9 Microscopía óptica de la capa intermedia a un aumento de 10x para el gradiente: (a) Longitudinal a 1350 [°C]. (b) Longitudinal a 1450 [°C]. (c) Radial a 1350 [°C]. (d) Radial a 1450 [°C].	81
Figura 4.10 Microscopía óptica de la capa porosa a un aumento de 10x para el gradiente: (a) Longitudinal a 1350 [°C]. (b) Longitudinal a 1450 [°C]. (c) Radial a 1350 [°C]. (d) Radial a 1450 [°C].	82
Figura 4.11 Microscopia de estructuras porosas a 100x para la capa (a) Densa. (b) Intermedia. (c) Porosa. ...	83
Figura 4.12 Gráfico de la porosidad de cada capa para los gradientes longitudinales y radiales a 1350 [°C] y 1450 [°C].	84
Figura 4.13 Distribución del tamaño de poro para gradientes longitudinales sinterizados a 1350 [°C] y a 1450 [°C].	85
Figura 4.14 Distribución del tamaño de poro para gradientes longitudinales sinterizados a 1350 [°C] y a 1450 [°C].	85
Figura 4.15 Ajuste cuadrático para el volumen de espaciador en base a la porosidad registrada.	90
Figura 4.16 Área 1 de la estructura porosa GR4 con los puntos (EDS Spot) seleccionados para análisis por EDS.	90
Figura 4.17 Área 2 de la estructura porosa GR4 con los puntos (EDS SPOT) seleccionados para análisis por EDS.	92
Figura 4.18 Imágenes obtenidas mediante SEM con un aumento de 250x de la estructura porosa GL4 para la capa densa (a) Mediante sensor CBS. (B) Por medio de sensor ETD.	93
Figura 4.19 Imágenes obtenidas mediante SEM con un aumento de 500x de la estructura porosa GL4 para la capa intermedia (a) Mediante sensor CBS. (B) Por medio de sensor ETD.	94
Figura 4.20 Imágenes obtenidas mediante SEM con un aumento de 500x de la estructura porosa GL4 para la capa porosa (a) Mediante sensor CBS. (B) Por medio de sensor ETD.	94
Figura 4.21 Imágenes obtenidas mediante sensor ETD con un aumento de 100x para el gradiente longitudinal (a) Interfaz capa densa-intermedia. (b) Interfaz capa intermedia-porosa.	95

Figura 4.22 Imágenes obtenidas mediante SEM con un aumento de 250x de la estructura porosa GR4 para la capa densa (a) Mediante sensor CBS. (B) Por medio de sensor ETD.....	95
Figura 4.23 Imágenes obtenidas mediante SEM con un aumento de 500x de la estructura porosa GR4 para la capa intermedia (a) Mediante sensor CBS. (B) Por medio de sensor ETD.....	96
Figura 4.24 Imágenes obtenidas mediante SEM con un aumento de 250x de la estructura porosa GR4 para la capa porosa (a) Mediante sensor CBS. (B) Por medio de sensor ETD.	96
Figura 4.25 Imágenes obtenidas mediante sensor ETD con un aumento de 50x para el gradiente radial (a) Interfaz capa densa-intermedia. (b) Interfaz capa intermedia-porosa.	97
Figura 4.26 Puntos de evaluación de la estructura porosa GL4 a ensayar mediante DRX para la capa (a) Densa. (b) Intermedia. (c) Porosa.....	97
Figura 4.27 Difractograma de la estructura porosa GL4 para la capa densa.....	98
Figura 4.28 Difractograma de la estructura porosa GL4 para la capa intermedia.....	99
Figura 4.29 Difractograma de la estructura porosa GL4 para la capa porosa.	101
Figura 4.30 Puntos de evaluación de la estructura porosa GL4 a ensayar mediante DRX para la capa (a) Densa. (b) Intermedia. (c) Porosa.....	103
Figura 4.31 Difractograma de la estructura porosa GR4 para la capa densa.....	104
Figura 4.32 Difractograma de la estructura porosa GR4 para la capa intermedia.....	105
Figura 4.33 Difractograma de la estructura porosa GR4 para la capa porosa.	106
Figura 4.34 Curvas P-h obtenidas mediante microindentación instrumentada para el gradiente longitudinal y radial, derecha e izquierda, respectivamente, para la capa densa, porosa e intermedia.	109
Figura 4.35 Ajuste cuadrático para el módulo de elasticidad en base a la porosidad registrada.....	112

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Algunos trastornos óseos frecuentes [5].....	6
Tabla 2.2 Valores de resistencia máxima y modulo elástico para muestra representativas del hueso cortical humanos en distintos ensayos [8].....	8
Tabla 2.3 Estudios de propiedades mecánicas del tejido óseo cortical en distintos huesos considerando grupos etarios y sexuales [18].	9
Tabla 2.4 Propiedades compresivas de los huesos corticales humanos [18].....	9
Tabla 2.5 Dureza para distintos huesos [21, 22].	9
Tabla 2.6 Respuesta biológicas de elementos metálicos [23].	12
Tabla 2.7 Aplicaciones biomédicas, ventajas y desventajas de distintos materiales [20].	13
Tabla 2.8 Propiedades mecánicas para los materiales metálicos más utilizados para implantes y el tejido cortical [8, 20].	15
Tabla 2.9 Método de fabricación para estructuras porosas metálicas para implantes [20, 25, 26].	15
Tabla 2.10 Criterios para encontrar soluciones sólidas y estructuras BCC según distintos autores [28].....	22
Tabla 2.11 Respuestas biológicas de los elementos que componen la aleación TNTH-Mo [23,36-40].	23
Tabla 2.12 Propiedades de los elementos constituyentes de la aleación [35, 41].	24
Tabla 2.13 Extracto de en las tablas de entropía de mezcla en [kJ/mol] calculados por el modelo de Miedema por Takeuchi e Inoue [42].	24
Tabla 2.14 Lista de espaciadores temporales utilizado en algunos estudios para la producción de espumas de Ti y andamios porosos [25].	35
Tabla 2.15 Aleaciones de alta entropía de elementos refractarios obtenidos por manufactura aditiva [29].	37
Tabla 2.16 Comparación de las distintas metodologías de procesamiento de implantes de Ti poroso [25].	38
Tabla 2.17 Índices de reflexión de los diez primeros planos indicando su posible estructura cristalina [66]...51	
Tabla 2.18 Coeficiente de Poisson para los elementos de la aleación de TNTH-Mo [72-74].	53
Tabla 3.1 Parámetros de clasificación para una aleación de alta entropía TNTH-Mo [4, 28].	54
Tabla 3.2 Polvos empleados para la fabricación de estructuras porosas.	55
Tabla 3.3 Masa de TNTH-Mo y carbonato de amonio para cada capa y gradiente.	56
Tabla 3.4 Tamaño máximo de partícula según tamiz.....	56
Tabla 3.5 Datos técnicos equipo HP D 10-SD [47].....	61
Tabla 3.6 Tiempos y numeración para el tercer paso.....	66
Tabla 4.1 Valores para las medidas geométricas de las estructuras sinterizadas y porcentaje de contracción. 77	
Tabla 4.2 Condiciones de laboratorio.....	77
Tabla 4.3 Valores máxicos y de densidad obtenidos en el ensayo de Arquímedes.	78
Tabla 4.4 Resultados promedios de porosidad para distintos gradientes y temperaturas.....	79

Tabla 4.5 Parámetros obtenidos mediante el análisis de imagen de las muestras dependiendo del tipo de gradiente y capa estudiada.....	87
Tabla 4.6 Porcentaje del volumen de cada capa con respecto al volumen total según gradiente.....	88
Tabla 4.7 Porosidad total de las estructuras según distintos métodos.	88
Tabla 4.8 Porcentaje de poros con un diámetro medio dentro de rangos de interés.	89
Tabla 4.9 Resultados software Edax Team para los EDS SPOT 1,2 y 3, indicando los elementos detectados, el porcentaje en peso y atómico del área 1.	91
Tabla 4.10 Resultados software Edax Team para los EDS SPOT 4,5 y 6, indicando los elementos detectados, el porcentaje en peso y atómico del área 1.	91
Tabla 4.11 Resultados software Edax Team para los EDS SPOT 1,2 y 3, indicando los elementos detectados, el porcentaje en peso y atómico del área 2.	92
Tabla 4.12 Resultados software Edax Team para los EDS SPOT 4 y 5, indicando los elementos detectados, el porcentaje en peso y atómico del área 2.	92
Tabla 4.13 Parámetros de emparejamiento y cristalográficos de la estructura porosa GL4 para la capa densa.	98
Tabla 4.14 Parámetros de emparejamiento y cristalográficos de la estructura porosa GL4 para la capa intermedia.	100
Tabla 4.15 Parámetros de emparejamiento y cristalográficos de la estructura porosa GL4 para la capa porosa.	101
Tabla 4.16 Parámetros cristalográficos de la estructura porosa GL4 obtenidos mediante el software HighScore Plus.	101
Tabla 4.17 Parámetros de emparejamiento y cristalográficos de la estructura porosa GR4 para la capa densa.	104
Tabla 4.18 Parámetros de emparejamiento y cristalográficos de la estructura porosa GR4 para la capa intermedia.	105
Tabla 4.19 Parámetros de emparejamiento y cristalográficos de la estructura porosa GR4 para la capa porosa.	106
Tabla 4.20 Parámetros cristalográficos de la estructura porosa GR4 obtenidos mediante el software HighScore Plus.	106
Tabla 4.21 Resultado de estructuras cristalinas registradas.	107
Tabla 4.22 Tabla de elementos encontrados y sus respectivas estructuras cristalinas.	108
Tabla 4.23 Comportamiento elástico para los distintos gradientes y capas examinados.	110
Tabla 4.24 Resultados de dureza y modulo elástico para los distintos gradientes y capas.	111
Tabla 4.25 Tejido óseo con un valor de dureza compatible según capa.	111

1 Introducción

1.1 Motivación

El avance en el desarrollo de nuevos materiales es fundamental para el progreso tecnológico, actualmente se está viviendo un cambio de paradigma debido al desarrollo de las aleaciones de alta entropía (HEAs), las cuales comenzaron a estudiarse en el año 2004 y actualmente están siendo analizadas conforme a sus propiedades físicas, químicas y mecánicas que pueden revolucionar la industria aeroespacial, energética, biomédica, entre otras [1].

Por otro lado, las necesidades humanas requieren en algunos casos de la implementación de injertos sintéticos para el sistema óseo, ya sea por accidentes o enfermedades. Hasta la fecha no existe un material que sea biocompatible y tenga las mismas propiedades mecánicas de modulo elástico y resistencia del hueso. Una alternativa de investigación son las aleaciones beta de titanio las cuales mantienen una resistencia mecánica alta y tienen un bajo módulo de elasticidad, las cuales pueden convencionales o HEAs, otra alternativa de investigación es la adición de porosidad lo que permite una mejor osteointegración [2, 3].

En este trabajo se busca desarrollar una aleación de alta entropía de titanio, niobio, tántalo, hafnio y molibdeno ($\text{Ti}_{0.30}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Hf}_{0.10}\text{Mo}_{0.10}$, cuya proporción molar se indica en el subíndice y se abrevia como TNTH-Mo) con un gradiente funcional de porosidad, el cual consiste en el desarrollo de gradientes longitudinales y radiales, formados por tres capas con distinto porcentaje de porosidad, mediante la técnica de espaciadores para la pulvimetalurgia y sinterizados mediante FAST/SPS. Por lo anterior, se pretende evaluar propiedades físicas, microestructurales y mecánicas de las estructuras porosas resultantes, para aplicaciones biomédicas relacionadas al reemplazo de tejidos óseos, puesto que, se espera formar aleaciones de titanio beta las cuales presentan propiedades mecánicas similares al hueso y presentan un nivel de biocompatibilidad adecuado [1-4].

1.2 Objetivos

A continuación, se presenta el objetivo general y los objetivos específicos a desarrollar para la consecución de este trabajo, el cual consiste en implementación y caracterización de HEAs de TNTH-Mo con gradiente funcional de porosidad sinterizadas por FAST/SPS para aplicaciones biomédicas.

Objetivo general:

- Desarrollar aleaciones de alta entropía de TNTH-Mo con gradiente funcional de porosidad mediante la técnica de espaciadores y sinterizadas mediante FAST/SPS.

Objetivos específicos:

1. Definir el diseño de las muestras con gradiente funcional de porosidad para potenciales aplicaciones de reemplazo óseo.
2. Determinar las condiciones de síntesis para obtener estructuras de HEAs de TNTH-Mo con gradiente funcional de porosidad.
3. Evaluar las propiedades físicas y mecánicas de las estructuras obtenidas en las distintas condiciones de síntesis.
4. Diseñar un protocolo de fabricación de estructuras de HEAs con gradiente funcional de porosidad mediante la técnica de espaciadores y FAST/SPS.

1.3 Descripción de capítulos

El capítulo 2 se describe el marco teórico del trabajo, en él se aborda la descripción general del sistema óseo como sus funciones y su estructura, posteriormente se indican los trastornos óseos producto de un traumatismo anormal o producto de una enfermedad y la respuesta del cuerpo para la recuperación, luego se indican las propiedades mecánicas del tejido óseo para diferentes condiciones, la última sección de la parte biomédica abarca sobre las opciones de implantes existentes en el mercado tanto naturales como sintéticas y las líneas de investigación para el desarrollo de biomateriales. Después se realiza una revisión general de las aleaciones de alta entropía explorando sus características, propiedades y parámetros de evaluación en conjunto con criterios empíricos para la formación de soluciones sólidas con estructura cristalina BCC, posteriormente se habla sobre la aleación de TNTH-Mo, revisando características físicas y biomédicas de los distintos elementos que la componen, posteriormente se indican las principales técnicas de manufactura utilizadas, haciendo una revisión exhaustiva en la manufactura en estado sólido, líquido y sinterización mediante FAST/SPS. Luego se describe la caracterización de poros continuando con las consideraciones necesarias para la formación de gradientes funcionales de porosidad.

Finalmente se explican los fundamentos físicos y teóricos para los ensayos y pruebas a modo de caracterizar la porosidad de las estructuras mediante el ensayo de Arquímedes, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, por otro lado, se describen métodos para determinar la estructura cristalina de un compuesta mediante difracción de rayos X (DRX), en conjunto con las propiedades mecánicas mediante ensayos de indentación instrumentada.

El capítulo 3 detalla la metodología para realizar aleaciones de alta entropía de TNTH-Mo, con gradiente funcional de porosidad mediante la técnica espaciadores, para ello se describen los equipos, materiales e instrumentos necesarios, posteriormente se indica el procedimiento para el desarrollo de capas porosas mediante tamizado, mezclado elemental; tanto del espaciador como de los polvos metálicos, los cuales se usan para la formación de las distintas capas que conforman las estructuras porosas en verde con los gradientes longitudinales y radiales, mediante el proceso de prensado en frío y posterior retiro del espaciador por aplicación de calor, luego se explican los parámetros y procedimientos de sinterización para el equipo de FAST/SPS.

Luego se describe la metodología para realizar el ensayo de Arquímedes, cortes y preparación metalográfica para las estructuras porosas, posteriormente se describe el procedimiento de análisis de imagen mediante microscopía óptica para poder comparar con los resultados del ensayo de Arquímedes, luego se describe el procedimiento para la microscopía electrónica de barrido, se continúa explicando la metodología del ensayo de difracción de rayos X en conjunto con el tratamiento de datos, finalmente se describe el procedimiento para la indentación instrumentada.

El capítulo 4 presenta los resultados y análisis tanto para las estructuras obtenidas mediante metalurgia de polvo sinterizadas por FAST/SPS como para los distintos ensayos realizados en donde se comparan con los valores del tejido óseo a modo de evaluar su eficacia como potencial implante sintético. Finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones de los resultados haciendo énfasis en los objetivos descritos en la sección 1.2, además se presentan recomendaciones para el desarrollo de nuevas estructuras porosas para aplicaciones biomédicas y nuevas líneas de investigación para esta aleación.

2 Marco teórico

2.1 Introducción

En este capítulo, se presenta una revisión acerca del tejido óseo, aleaciones de alta entropía, la aleación de TNTH-Mo, procesos de manufactura para las HEAs, caracterización de poros y formación de estos, fundamentos del ensayo de Arquímedes, determinación de propiedades mecánicas mediante indentación instrumentada, la obtención de estructuras cristalinas mediante la difracción de rayos X (DRX) y los fundamentos de la microscopía electrónica de barrido, con ello poder tener las bases para el desarrollo de estructuras con gradiente funcional de porosidad de TNTH-Mo y evaluar sus propiedades.

2.2 Sistema óseo

El sistema óseo o esquelético está compuesto por huesos, cartílagos, ligamentos y tendones unidos para formar una estructura fuerte y flexible para el cuerpo humano, los cuales cuentan con nervios y vasos sanguíneos que le entregan más funciones que solo la estructural. Si nos centramos en los huesos este suele referirse al tejido óseo, aunque también puede referirse al órgano conformado por tejido óseo, sangre, médula ósea, tejido adiposo, nervioso, conjuntivo fibroso, entre otros [5, 6].

Las funciones estructurales del sistema óseo corresponden a las de soporte, la cual le permite mantener los tejidos blandos, además los huesos generan una conexión con los músculos lo que permite generar distintos movimientos, la estructura ósea tiene el rol de proteger los órganos vitales como la caja torácica que resguarda los pulmones y el corazón, el cráneo, que protegen al cerebro, entre otros. Otras funciones están relacionadas con mantener el equilibrio hidroelectrolítico y ácido básico mediante iones de calcio y fosfato que se almacenan en los huesos, los cuales son liberados en la sangre y tejidos ante necesidades fisiológicas del cuerpo o como respuesta ante al aumento de PH. Por otra parte, la médula ósea roja presente en los huesos produce eritrocitos y plaquetas, la que va siendo reemplazada en los adultos por médula ósea amarilla, la cual contiene células adiposas que contribuyen a almacenar triglicéridos [5, 6].

El cuerpo humano tiene 206 huesos en la etapa adulta los cuales tienen una amplia variedad de formas y tamaños, los huesos se catalogan según su forma, función y movimiento, en la Figura 2.1 se muestra el esqueleto de un adulto. Los huesos largos son importantes para el movimiento y se distinguen por tener una sección tubular alargada conocida como diáfisis y dos externos de mayor área (epífisis) ejemplos de este son el húmero, las falanges y el fémur. Por su parte, los huesos cortos se diferencian del anterior por tener un ancho similar a su largo, estos permiten movimientos de desplazamiento limitados, entre ellos se encuentran los huesos carpianos de las manos y los tarsianos de los pies. Los huesos planos son delgados y su función principal es de protección como el hueso parietal, frontal, huesos del cráneo, esternón, entre otros. Los huesos sesamoideos se encuentran en tendones o en capsulas fibrosas de algunas articulaciones, suelen ser de unos pocos milímetros y su función es proteger contra el desgaste, entre ellos se encuentra la patela y el pisiforme. Los huesos irregulares son los que no se pueden clasificar en las categorías anteriores como la rótula, la vertebra y

el calcáneo [5, 6].

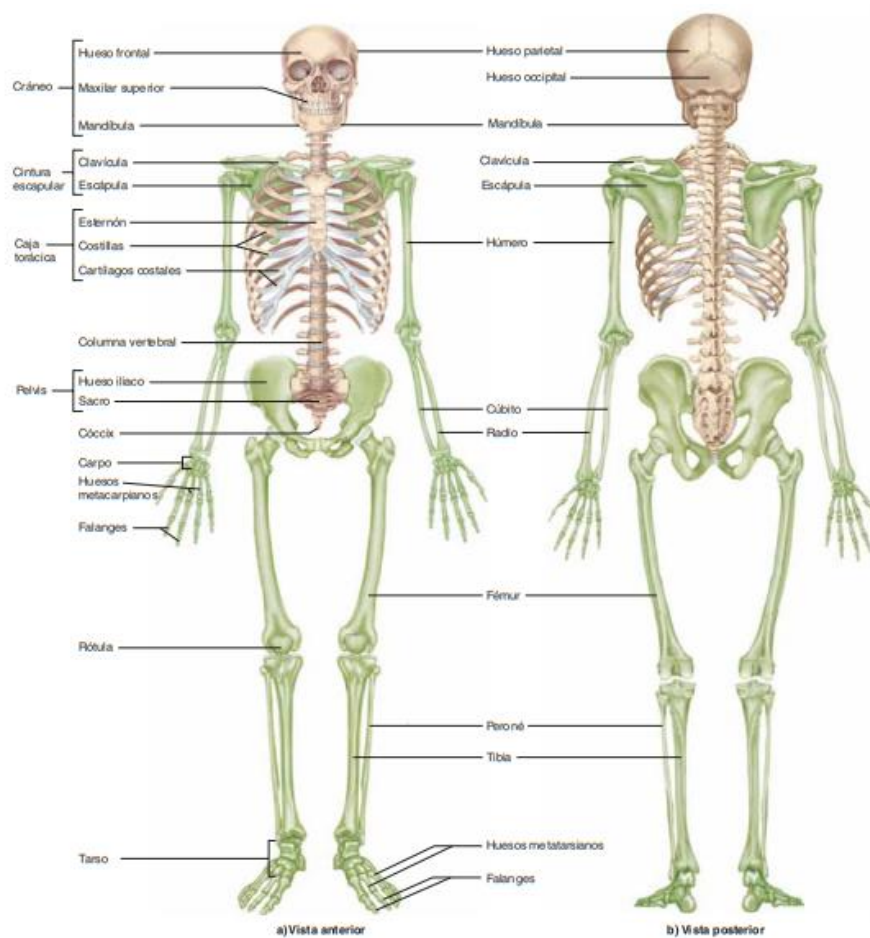


Figura 2.1 Esqueleto de un adulto, los huesos en color verde corresponden a los huesos de las extremidades [5].

A continuación, se mencionan las partes del hueso las cuales pueden estar ausentes en algunos, pero están casi siempre presentes en los huesos largos como en el fémur que se muestra en la Figura 2.2. El hueso está compuesto por una capa externa de tejido denso y blanco el cual se conoce como tejido compacto, denso o hueso cortical, este envuelve la cavidad medular en capas cilíndricas, la capa que se encuentra en el interior es denominada como hueso esponjoso o trabecular que corresponde a una red de huesos que contiene estructuralmente a la medula ósea, pero, que no contiene vasos sanguíneos, este hueso esponjoso está presente en los huesos largos y en la mayoría de los huesos planos, irregulares y cortos. Si consideramos la masa del sistema esquelético el 75% corresponde al hueso denso y el restante al esponjoso. El lado derecho de la Figura 2.2 corresponde a un hueso seco en donde se distinguen dos partes, la diáfisis que corresponde a la parte central y es la que permite el apalancamiento; en su interior contiene la cavidad ósea y es la que alberga la medula ósea amarilla, en los extremos proximal y distal se encuentra la epífisis la cual almacena la medula ósea roja y se distingue de la diáfisis puesto que es más ancha para fortalecer la articulación y tener una mayor área para la unión de ligamentos y tendones. Además, esta zona está recubierta por un cartílago hialino conocido como cartílago articular que permite reducir el roce. Entre la diáfisis y la epífisis se encuentra la metáfisis que corresponde a la zona en donde el hueso crece durante la infancia y la adolescencia. Los vasos sanguíneos se conectan con el hueso mediante agujeros nutricios. Por fuera, el hueso está

cubierto por dos capas una capa externa fibrosa de colágeno y una osteogénica interna las cuales forman el periostio, por dentro cuenta con una capa que se encarga de revestir la cavidad medular la cual recibe el nombre de endostio y contiene a las células que forman el hueso. Las células principales del hueso corresponden a los osteoblastos que construyen el hueso fijando minerales, los osteoclastos realizan la resorción ósea y los osteocitos son las células que constituyen el hueso [5-7].

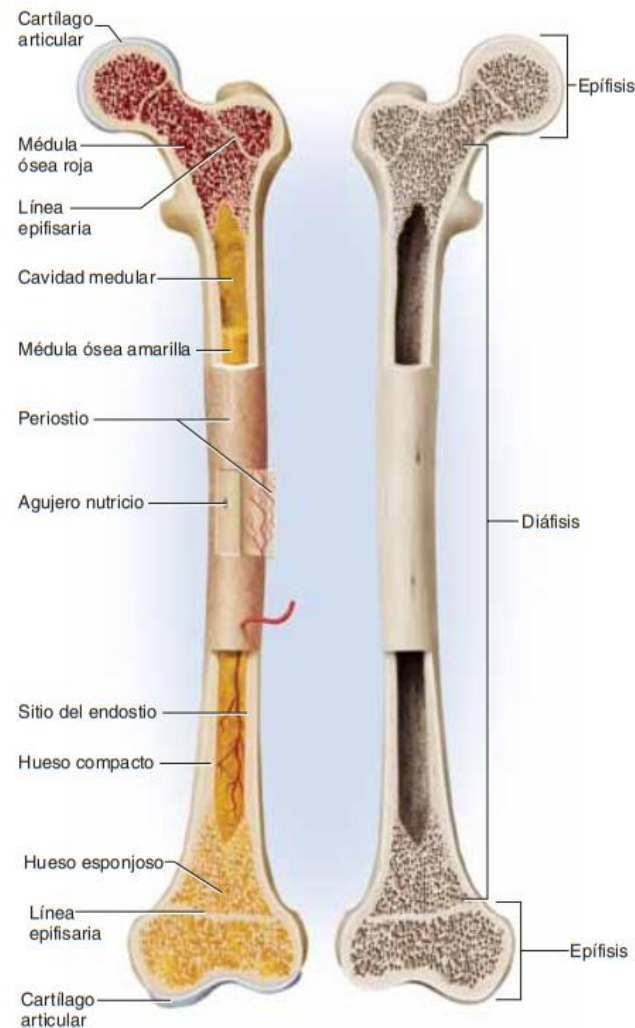


Figura 2.2 Partes del hueso largo, a la izquierda se observa el fémur vivo con sus tejidos blandos, a la derecha se muestra un fémur seco en corte longitudinal [5].

La microestructura del tejido óseo está conformada por una unidad estructural básica la cual recibe el nombre de osteonas, constituida por el canal de Havers y las láminas circundantes, en el hueso cortical tiene un diámetro aproximado de 200 μm , este cilindro es paralelo al eje longitudinal del hueso, para el hueso esponjoso se tiene una estructura formada por varillas y placas trabeculares que oscilan entre los 50 y 300 μm de diámetro y estas se adecuan en función de los esfuerzos mecánicos. La submicroestructura está compuesta por láminas de colágeno mineralizado, en la Figura 2.3 se muestran los niveles jerárquicos de la estructura de un hueso largo tanto para el tejido óseo cortical como el trabecular [2, 8].

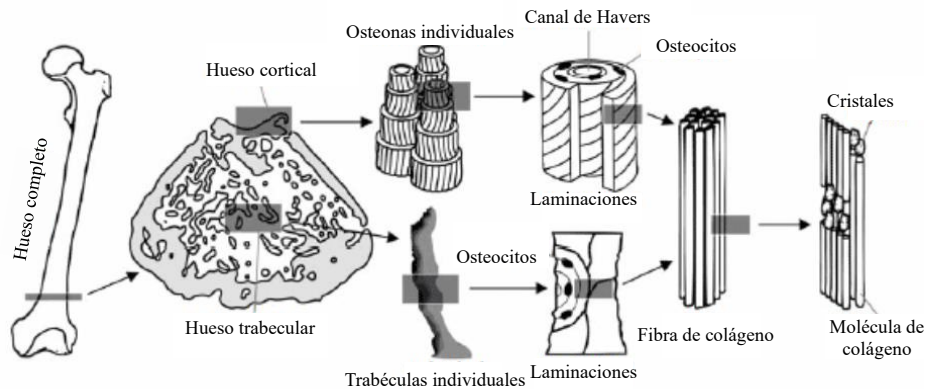


Figura 2.3 . Representación de los diferentes niveles de estructura jerárquica del hueso [8].

2.2.1 Trastornos óseos

Una fractura corresponde a la rotura del hueso, esta puede deberse a una sobrecarga por un traumatismo anormal o puede suceder de forma espontánea debido al debilitamiento óseo por alguna enfermedad. Estas se pueden clasificar según la dirección de la línea de fractura; oblicua o en espiral, si la fractura es abierta o cerradas; si se rompe la piel se considera abierta. Una fractura conminuta significa que el hueso se partió en más de dos fragmentos, un deslizamiento corresponde a una fractura en la que los ejes del hueso roto no quedan colineales, se dice que una fractura es en tallo verde cuando hay una rotura parcial del hueso y una deformación en el lado restante. La Figura 2.4 muestra algunos ejemplos de fracturas visualizadas mediante radiografías [5].



Figura 2.4 Ejemplos de fracturas registradas en radiografías a seres humanos [5].

El tratamiento médico de las fracturas se dividen en dos categorías las cuales corresponden a reducción cerrada o abierta, la primera corresponde al procedimiento en el que los huesos se manipulan sin cirugía para vuelva a su posición original y sane naturalmente, la segunda corresponde a la aplicación de procedimientos quirúrgicos en el hueso mediante el uso de placas, tornillos o alfileres para unir y realinear el hueso a modo de facilitar que este pueda sanar por su cuenta de manera correcta, el proceso de sanación del hueso depende del nivel de la fractura y de factores como la edad, alimentación, tratamiento, entre otros. El proceso de recuperación por parte del sistema óseo consiste en cuatro etapas, en la primera se produce la formación de un hematoma alrededor de la parte dañada. Este coágulo contiene células que permite formar un tejido de granulación. En la segunda etapa, las células depositan colágeno en el tejido formado anteriormente, produciendo un callo blando en la zona lastimada, en la tercera etapa el callo blando se transforma en un callo duro, en la última etapa se genera hueso esponjoso entre los huesos rotos, con el tiempo se sigue rellenando hasta volverse hueso cortical, tal como se muestra en la Figura 2.5, en donde se observa que la zona dañada queda más resistente que antes de la lesión [5, 7].

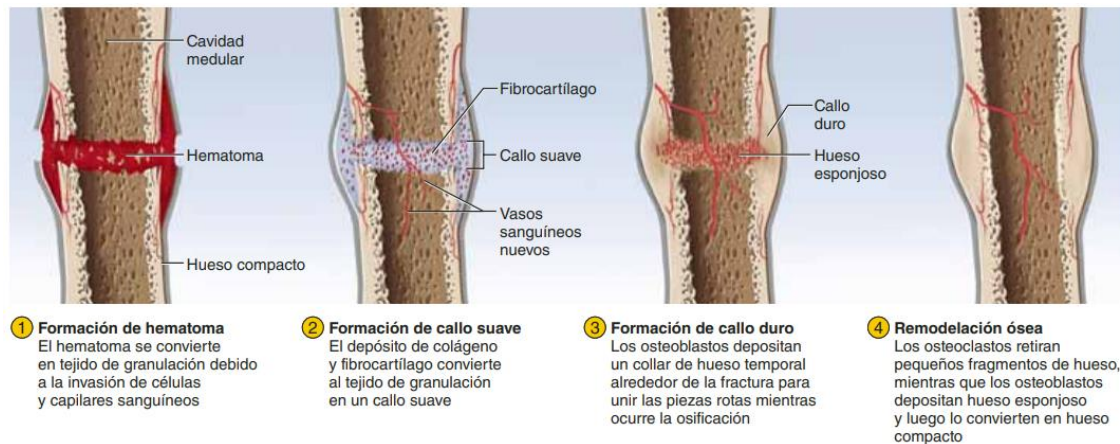


Figura 2.5 Proceso de recuperación de una fractura del hueso humano [5].

La estructura ósea está fuertemente predominada por la genética, alrededor del 70%, al igual que la densidad mineral ósea (DMO), la cual está restringida hasta en un 85% por factores genéticos y se ve afectada por factores exógenos como alimentación, actividad física, tabaquismo y consumo de alcohol. El nivel de masa ósea varía a lo largo de la vida, la cual aumenta en las primeras etapas, se mantiene estable durante la adultez y disminuye durante la vejez, tal y como se mencionó la sección 2.2, existen células encargadas de la generación y resorción ósea, este sistema se mantiene en equilibrio una vez alcanzada la madurez esquelética con el envejecimiento se genera un desequilibrio, en donde aumenta la resorción ósea, lo que disminuye la masa ósea como se muestra en la Figura 2.6, niveles por debajo del óptimo pueden crear fragilidad ósea y enfermedades como la osteoporosis, la cual es definida por una disminución en la cantidad y calidad de masa ósea lo que provoca un deterioro en la microestructura del tejido óseo, lo que disminuye sus propiedades mecánicas siendo más propenso a fracturas. En la Tabla 2.1, se describen y se presentan otros tipos de trastornos óseos [5,7,9-11].

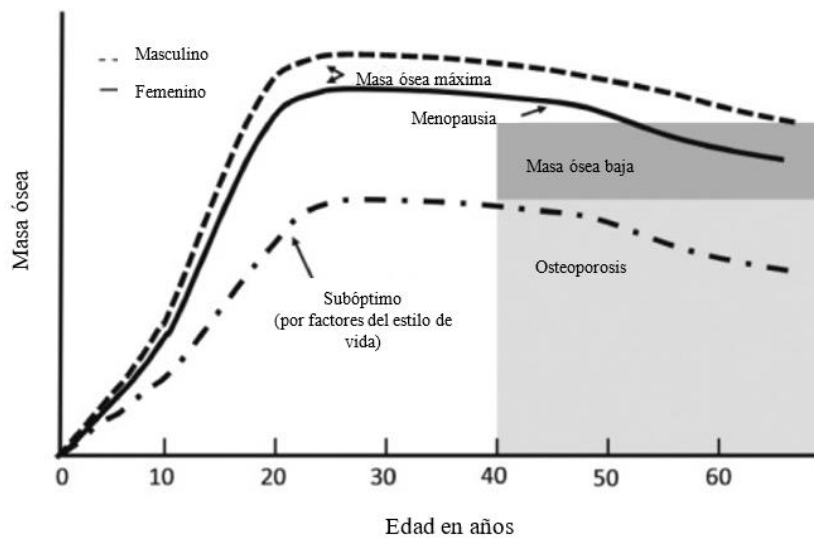


Figura 2.6 Evolución de la masa ósea a través de los años para hombres y mujeres considerando el efecto de factores subóptimos [7].

Tabla 2.1 Algunos trastornos óseos frecuentes [5].

Enfermedades óseas	Descripción
Osteogénesis imperfecta	Se debe a que el colágeno es distribuido en el hueso de manera ineficiente lo que provoca que el hueso sea frágil.
Osteítis deformante	Se produce por una mayor aparición de osteoclastos, en compensación a la resorción ósea los osteoblastos regeneran la masa perdida de forma rápida y desordenada debilitando y deformando el hueso.
Osteosarcoma	Es el cáncer más común en huesos.
Artritis	Inflamación de las articulaciones, lo que genera dolor y rigidez en las mismas.
Osteomalacia	Los huesos no se endurecen como deberían por lo cual se vuelven más blandos se debe principalmente a la ausencia de vitamina D.
Otros	Osificación ectópica, pies planos, enfermedades articulares, mastoiditis, lordosis, escoliosis, entre otros.

Las proyecciones de población mundial indican un aumento en el número de habitantes producto de una disminución de la mortalidad, debido a las mejores condiciones de vida, a nivel global el 9% de los habitantes tiene más de 65 años, las proyecciones indican que para el 2050 estos llegaran a ser el 16% de la población, para el caso de Chile las personas mayores a 60 años equivalen al 18% de la población y se estima que para el año 2050 llegara a el 32%. Este comportamiento se refleja en la proyección de curva tipo “S” que se muestra en la Figura 2.7, en la cual la pendiente de crecimiento se reduce para años posteriores al 2080, fecha para la cual habrá más de 2,3 mil millones de habitantes, lo que triplica a la población actual. En el presente, una de las principales causas de hospitalización en la vejez es debido a fracturas por fragilidad del sistema óseo, un aumento en la población adulta significará un mayor gasto en áreas de salud si es que los estándares de vida se mantienen, ya que existirá más gente propensa a la osteoporosis y otras enfermedades [7,12-14].

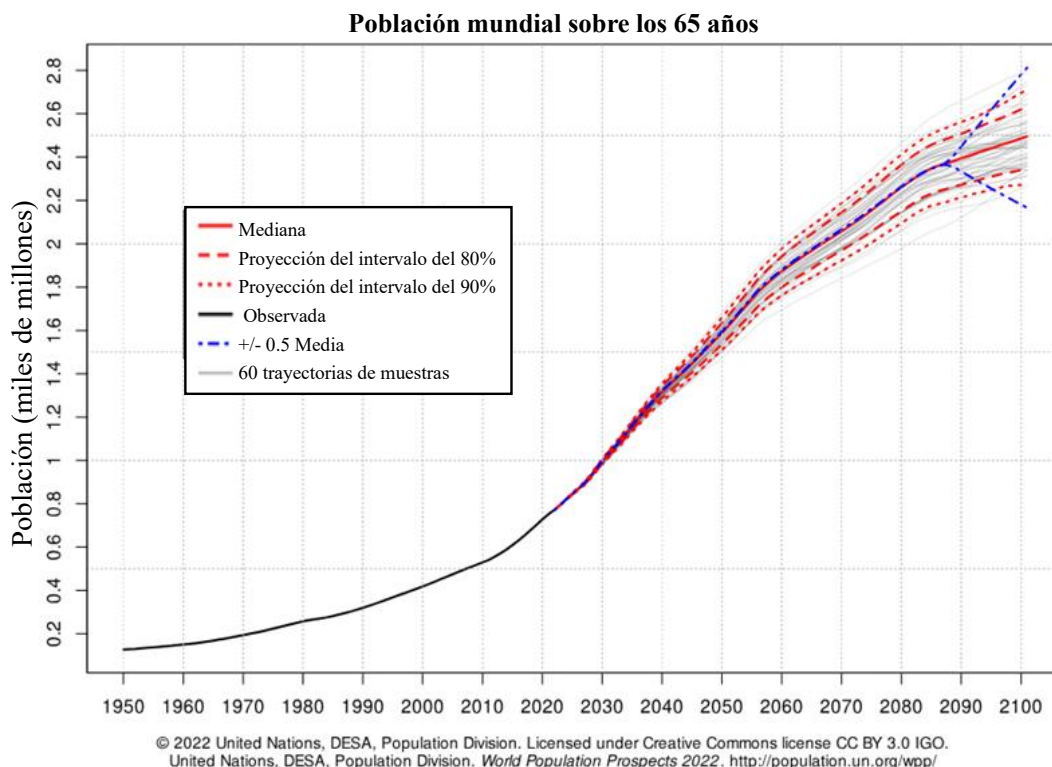


Figura 2.7 Proyecciones del crecimiento poblacional de personas mayores a 65 años en el mundo [12].

2.2.2 Propiedades mecánicas del tejido óseo

El sistema óseo cumple con funciones estructurales tal como se mencionó en la sección 2.2, el cual está compuesto por materiales cerámicos y poliméricos, al ser este el soporte del cuerpo está sujeto a constantes fuentes de estrés por ello se requiere que el hueso sea resistente, elástico, rígido y ligero, si bien los huesos están sometidos principalmente a compresión, cada hueso es distinto y tiene distintas funciones dentro del cuerpo, por lo cual también está sometido a distintos esfuerzos, por ejemplo las vértebras resisten grandes cargas de compresión con respecto a cargas de corte, por otro lado el húmero proximal, está sujeto principalmente a esfuerzos de corte y flexión. El sistema óseo tiene dos mecanismos principales de respuesta para soportar cargas, estos consisten en alterar la densidad ósea o cambiar el grado de orientación estructural del hueso, lo cual se conoce por anisotropía, esta tiene la cualidad de adaptarse a la dirección e intensidad de la fuerza que recorre el tejido óseo, estas respuestas son controladas mediante la generación y resorción ósea [2, 7, 10].

Lo mencionado anteriormente es relevante puesto que los valores de resistencia mecánica que presenta el tejido óseo pueden variar según el tipo de hueso, persona, localidad, edad, sexo, entre otros. Los ensayos mecánicos permiten conocer la respuesta del material en base a distintas condiciones de carga, si se busca analizar el hueso completo el ensayo deja de ser estandarizado puesto que estos tienen una geometría no simétrica, para tener un resultado representativo se deben tomar muestras de hueso cortical y trabecular en formatos estandarizados, que contenga una cantidad suficiente de sistemas de Havers y huecos intersticiales por muestra. En la Figura 2.8 se muestra el gráfico de esfuerzo-deformación o (carga-desplazamiento) para el hueso cortical y trabecular, de las curvas se puede observar que el hueso cortical puede soportar una mayor carga por lo cual es más rígido, en consecuencia, este puede resistir mayores esfuerzos, pero también es más frágil puesto que la

deformación que es capaz de experimentar es menor a la del hueso trabecular, de hecho los resultados del hueso trabecular in vitro indican que este puede soportar deformaciones de hasta un 30% mientras que el hueso cortical apenas el 2%, se debe tener en cuenta que el hueso cortical es más uniforme por lo cual sus propiedades tienden a mantenerse uniforme a lo largo de este, por el contrario el trabecular es una red porosa por lo cual puede variar según la zona del hueso de la que se haya obtenido la muestra. En la Figura 2.3, se observa la representación en corte de un hueso largo, si bien se distinguen 2 zonas del hueso (cortical y trabecular), la interfase entre estas no es abrupta a modo de evitar fuertes cambios en la energía que debe ser absorbida por los impactos producidos en el hueso, a su vez esto forma un gradiente radial discreto, pero no uniforme que le otorga una mejor transición y conexión entre capas [8, 15, 16].

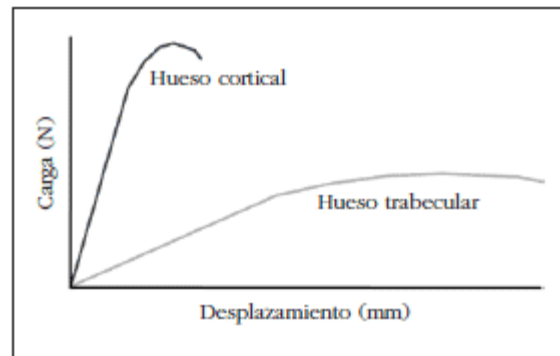


Figura 2.8 Curva esfuerzo-deformación característico para el hueso cortical y trabecular [8].

Los resultados biomecánicos para distintos ensayos realizados en el hueso cortical se muestran en la Tabla 2.2, en donde se indica la resistencia máxima, equivalente al UTS para el ensayo de tracción y el módulo de Young o de elasticidad que corresponde a la pendiente para la zona de comportamiento lineal. La tenacidad de fractura (K_{Ic}) para el hueso cortical esta entre 2-12 [17, 18]. El hueso trabecular al igual que el cortical tiene una mayor resistencia a la compresión que a cualquier otro tipo de esfuerzo, este tiene un valor que oscila entre los 1,5 [MPa] y 9,3 [MPa] para el hueso trabecular y tiene un módulo de elasticidad que oscila entre los 1,06 [MPa] y 10 [MPa] [8]. El esfuerzo de fluencia para el hueso cortical también es superior al del hueso trabecular, con valores entre 120-160 [MPa] para el primero y 1,75 [MPa] para el segundo. La densidad del hueso cortical de 1,9 [g/cm³] y la del hueso trabecular es de 0,43 [g/cm³], además este es más poroso, con un porcentaje entre el 40% y el 95% [2, 15, 19, 20].

Tabla 2.2 Valores de resistencia máxima y modulo elástico para muestra representativas del hueso cortical humanos en distintos ensayos [8].

Ensayo de compresión	Resistencia máxima [MPa]	167-213
	Módulo de Young [GPa]	14,7-34,3
Ensayo de tracción	Resistencia máxima [MPa]	107-170
	Módulo de Young [GPa]	11,4-29,2
Ensayo de flexión	Resistencia máxima [MPa]	103-238
	Módulo de Young [GPa]	9,8-15,7

En la Tabla 2.3 se presentan los resultados de las propiedades mecánicas del hueso cortical para el peroné, humero, tibia y fémur obtenidos de diversos estudios realizados a distintos grupos etarios y sexuales (masculinos, femeninos y mixtos), para los grupos etarios se especifica el rango o la edad promedio, un estudio similar para el hueso cortical se presenta en la Tabla 2.4, en donde se analiza la respuesta en compresión [18].

Tabla 2.3 Estudios de propiedades mecánicas del tejido óseo cortical en distintos huesos considerando grupos etarios y sexuales [18].

Hueso	Edad	N° Huesos ensayados	N° de muestras extraídas	Resistencia última a la tracción [MPa]	Módulo de Young [GPa]	Deformación última a la tracción [%]	Densidad [g/cm ³]
Peroné	41.5	17	20	100	19.2	2.10	1.91
Peroné	71	17	16	80	15.2	1.19	1.73
Humero (Hombres)	15–89	64	27	149	15.6	2.20	1.77
Humero (Mujeres)	15–89	64	16	151	16.1	1.90	1.72
Tibia	41.5	17	67	106	18.9	1.76	1.96
Tibia	71	17	34	84	16.2	1.56	1.83
Tibia	20–89	28	123	156	23.8	3.09	–
Fémur	41.5	17	35	102	14.9	1.32	1.91
Fémur	71	17	35	68	13.6	1.07	1.85
Fémur (Hombres)	15–89	64	29	141	15.2	2.00	1.90
Fémur (Mujeres)	15–89	64	30	134	15.0	1.80	1.80
Fémur	20–89	33	178	132	16.8	2.83	–

Tabla 2.4 Propiedades compresivas de los huesos corticales humanos [18].

Fuente del tejido	Edad	N° de huesos ensayados	N° de Muestras extraídas	Resistencia última a la tracción [MPa]	Módulo de Young [GPa]	Dureza [MPa]
Osteonas tibiales (longitudinales)	57/61	2	2	–	22.5	614
Lamelas intersticiales de la tibia (longitudinales)	57/61	2	2	–	25.8	736
Fémur	20–89	19	95	194	17.6	–
Tibia	30–89	11	38	195	28.0	–

En la Tabla 2.5 se presentan algunos resultados de dureza para distintos huesos según dos estudios realizados donde el rango oscila entre los 240 [MPa] y los 522 [MPa], además los resultados indican que no hay una diferencia significativa en la dureza entre el tejido óseo trabecular y cortical para algunos sectores anatómicos, como lo indican los resultados de microindentación Vickers para la vértebra lumbar, con un valor 32,86 [HV] y 31,25 [HV] para el hueso cortical y trabecular, respectivamente [21, 22].

Tabla 2.5 Dureza para distintos huesos [21, 22].

Zona de estudio	Dureza [MPa]	Metodología
Epífisis del radio	327	Huesos de radios frescos de 3 cadáveres mediante pruebas de dureza de microindentación Vickers [21].
Diáfisis del radio	430	
Metáfisis distal del radio	335	
Metáfisis proximal del radio	346	
Sacro	240	Huesos de tres cadáveres frescos dos hombres de 62 y 48 años y una mujer de 45 años, sin patologías esqueléticas, mediante pruebas de
Diáfisis de la tibia	522	
Metáfisis de la tibia	476	
Epífisis proximal y distal de la tibia	311	

Tabla 2.5 Continuación.

Zona de estudio	Dureza [MPa]	Metodología
Parte más dura huesos largos cortical de la tibia	502	dureza de microindentación Vickers [22].
Húmero	463	
Cúbito	424	
Radio	417	
Fémur	466	
Vertebra lumbar tejido cortical	322	
Vertebra lumbar tejido trabecular	306	
Vertebra lumbar	322	
Vertebra cervical	280	
Vertebra torácica	285	

2.3 Implantes

Los trastornos óseos afectan a millones de personas en todo el mundo, además hay un aumento en las demandas de cirugías relacionadas al remplazo y reparación de trastornos óseos, como se mencionó en la sección 2.2.1; estos pueden deberse a lesiones traumáticas, edad avanzada, enfermedades degenerativas, entre otras causas. Cuando el sistema óseo no puede reparar el daño por una de estas afecciones se vuelve necesario el uso de implantes, ellos deben asegurar la biocompatibilidad la cual tiene por principio la bioseguridad y la biofuncionalidad o promoción de la función corporal. Estos principios buscan asegurar que el cuerpo presente el menor efecto adverso debido al implante o la interacción de este con el cuerpo. La biocompatibilidad se puede subclasificar en biocompatibilidad mecánica; relacionado al uso y estabilidad del implante, compatibilidad biológica; que relaciona la interacción entre el material y el cuerpo, e histocompatibilidad; aceptación del cuerpo a un implante de origen natural. En resumen, se busca que el implante pueda unirse al tejido del huésped teniendo un funcionamiento mecánico similar al que tendría el tejido óseo sano en el huésped y que pueda ser colonizados por células de forma que el funcionamiento biológico no se comprometa [20].

El desarrollo y uso de prótesis se remonta hace 9000 años atrás y hasta la fecha no se tiene un implante que reemplace en su totalidad al hueso funcional de un huésped, aunque con el avance de la tecnología cada vez se tienen mejores resultados. El mercado de los implantes se divide en implantes ortopédicos, stents, dentales, oftalmológicas, entre otros, también por el tipo de implante si es de origen natural o sintético. Los implantes ortopédicos se dividen en dos categorías los implantes de cargas e implantes personalizados para superficies articulares. Los primeros corresponden a implantes con una mayor resistencia mecánica en comparación con su peso a modo de ser similar al hueso humano, resistencia a la fatiga, ejemplo de ellos son las aleaciones Ti6Al4V o CoCrMo las cuales se utilizan en artropatías totales de rodilla y cadera. Los segundos igual que el primero deben soportar cargas, pero están desarrollados principalmente para soportar el desgaste y la corrosión [2, 3, 20].

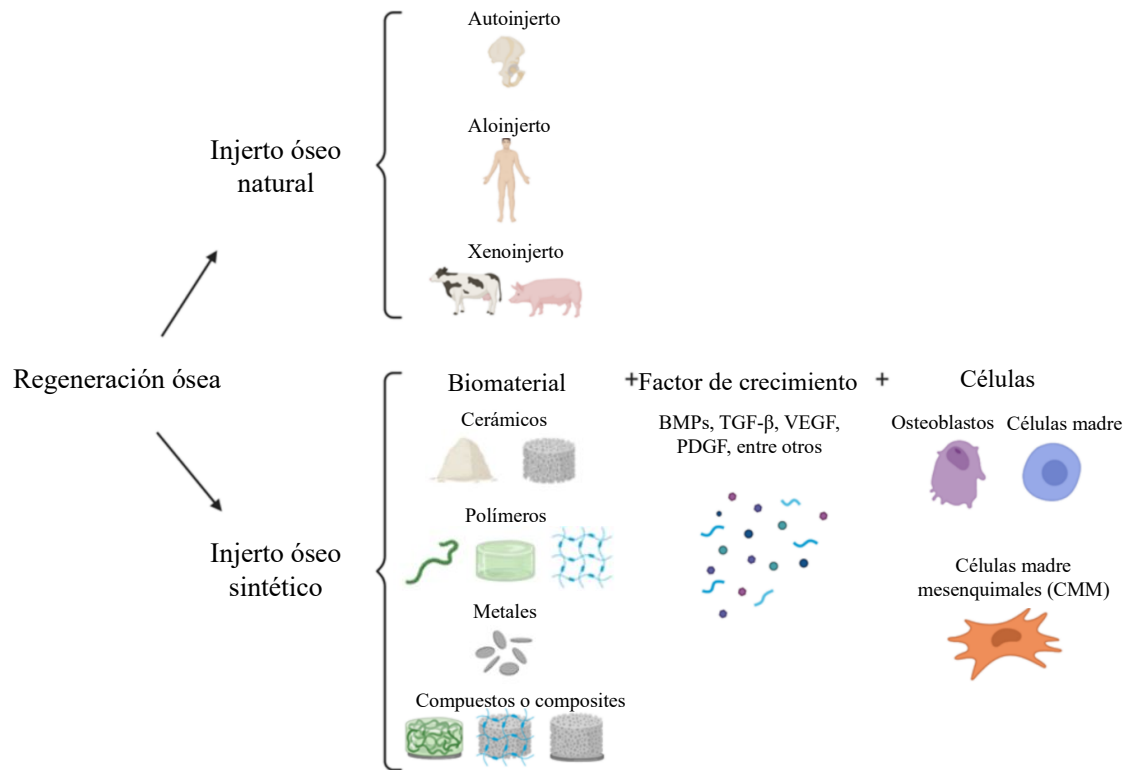


Figura 2.9 Esquema de opciones utilizadas para el desarrollo implantes ortopédicas [2].

La biofabricación consiste en el desarrollo de productos vivos y no vivos mediante el uso de elementos naturales o sintéticos. Esto también está presente para el desarrollo de implantes ortopédicos, entre los injertos óseos naturales se encuentran los autoinjertos, aloinjertos y xenoinjertos. El autoinjerto es cuando el tejido utilizado como injerto proviene del mismo huésped, de este solo puede utilizar una cantidad limitada ya que puede generar otros problemas como infección, fracturas, hematomas, lesiones nerviosas, vasculares, entre otras. Como ventaja este injerto no genera una respuesta de rechazo por parte del sistema inmune. El aloinjerto es cuando se utiliza como implante el tejido óseo de un donante, con ello se tiene un bajo riesgo de transmisión de enfermedades, existe una posibilidad de respuesta de rechazo, además la osteointegración es más lenta que para el autoinjerto, pero se puede utilizar una mayor cantidad. El xenoinjerto es cuando se utilizan tejidos de animales generalmente bovinos o porcinos, estos deben ser procesados y acelularizados para evitar la generación de antígenos. Los xenoinjertos y aloinjertos tienen una menor limitación en cantidad de injerto que el autoinjerto, pero pueden generar una respuesta de rechazo por parte del huésped [2].

Por otro lado, también se pueden utilizar injertos sintéticos como metales, cerámicos, polímeros y composites, siendo los primeros los más utilizados, los cuales reciben el nombre de biomateriales. Cuando estos materiales cumplen un rol de soporte, se denominan *scaffolds* cuya traducción significa andamios. Uno de los objetivos más importantes de estos tiene relación con la colonización celular y las propiedades mecánicas. Por otro lado los injertos sintéticos presentan mayor facilidad para la personalización pero generan un transporte de nutrientes más ineficiente al interior de estos, aunque se pueden complementar mediante factores de crecimiento, los cuales estimulan la colonización, diferenciación y función de las células del huésped para la regeneración de tejidos, como lo son las proteínas morfogénicas óseas BMPs (por sus siglas en inglés), factor de crecimiento transformante beta (TGF-β), factor de crecimiento derivado de plaquetas (PDGF) y factor de crecimiento endotelial

vascular (VEGF). El tejido sintético se puede colonizar con células para estimular la formación de tejidos biológicos en su interior y exterior mediante osteoblastos, células madre y células mesenquimales (CMM). La Figura 2.9 esquematiza las opciones mencionadas anteriormente. La regeneración ósea consta de la osteoconducción, osteoinducción y la osteointegración. La primera se refiere a que el material proporciona un ambiente adecuado para la formación de hueso nuevo, la segunda se refiere a la capacidad de producir osteogénesis mediante la aparición, crecimiento y diferenciación de CMM y la última se refiere al anclaje formado entre la interfaz hueso-implante mediante tejido óseo sin aparición de tejido fibroso [2, 20].

Los biomateriales cerámicos son no metálicos, los cuales tienen un comportamiento similar al mineral del hueso, lo que entrega una mejor superficie para la formación de tejido óseo, estos materiales suelen ser más duros y menos dúctiles que los metales, además presentan una resistencia y módulo elástico superior al hueso cortical. Dentro de los biomateriales cerámicos por un lado se encuentran las cerámicas de fosfato cálcico (CaPs) como lo son la hidroxiapatita y el fosfato tricálcico (TCP) que en conjunto forman fosfato cálcico bifásico (BCP), el cual es similar al hueso cortical y por otro lado están los vidrios bioactivos (BG) que toman como material base al vidrio de silicato el cual puede unirse tanto al hueso como a tejidos blandos [2].

Los polímeros pueden ser naturales o sintéticos, donde, dentro de los naturales se encuentra el colágeno, quitosano, la celulosa, entre otros, siendo el primero el más estudiado ya que se encuentra de forma natural y abundante en el hueso, son materiales son biodegradables y permiten ser sustituidos completamente por hueso nuevo. Los polímeros sintéticos tienen propiedades fisicoquímicas, mecánicas, y de toxicidad adecuadas, dentro de los cuales se encuentran el ácido poliláctico (PLA), ácido poliglicólico (PGA), ácido coglicólico poliláctico (PLGA), polietilenglicol (PEG), tereftalato de polietileno (PET), entre otros. Algunos de ellos son biodegradables, apoyan la colonización celular, biocompatibles no inflamatorios y resistentes a impactos. Los polímeros son una buena alternativa para el desarrollo de estructuras personalizadas, aunque tienen un amplio rango de propiedades mecánicas, pero suelen tener un módulo de elasticidad más bajo que las cerámicas y metales, estos además tienen un mayor grado de biodegradabilidad [2].

Los elementos metálicos son los biomateriales más utilizados en el mercado, debido a sus altas propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y resistencia a la fatiga. En la Tabla 2.6 se muestran metales y su respuesta en el cuerpo indicando si son biocompatibles, la posibilidad de provocar cáncer (cancerígeno), de dañar el ADN (genotóxico), de generar mutaciones en el ADN (mutagénico), que puede matar a las células (citotóxico), entre otros [2, 20].

Tabla 2.6 Respuesta biológicas de elementos metálicos [23].

	Elemento	Biocompatible	Carcinogénico	Genotóxico	Mutagénico	Citotoxicidad	Alergénico	Corrosivo
Recomendado	Ti	Si	No	No	No	Media	No	No
	Zr	Si	No	No	No	No	No	No
	Nb	Si	No	No	No	No	No	No
	Ru	Si	No	No	No	Media	No	No
	Ta	Si	No	No	No	No	No	No
	Au	Si	No	No	No	Si	No	No
	Mo	Si	Disputado	No	No	No	Si	No

Tabla 2.6 Continuación.

	Elemento	Biocompatible	Carcinogénico	Genotóxico	Mutagénico	Citotoxicidad	Alergénico	Corrosivo
	Sn	Si	No	No	No	No	No	No
Aceptable	Al	No	No	Si	No	No	No	No
	Ag	No	No	No	No	Si	Si	No
	Mn	No	No	Si	No	Si	No	Si
	Fe	No	No	Si	Disputado	Medio	No	Si
	W	No	Si	Si	No	Medio	No	Si
	Zn	No	No	No	No	Si	No	No
	Ir	No	No	No	Si	Si	No	No
Evitar	Cu	No	No	Si	Si	Si	Si	Si
	Pd	No	Si	No	Disputado	Medio	Si	No
	V	No	Si	Si	Si	Si	Disputado	No
	Cr	No	Disputado	Si	Si	Si	Si	No
	Co	No	Si	Si	Si	Si	Si	Si
	Ni	No	Si	Si	Si	Si	Si	Si
	Pt	No	Si	Si	Si	Si	Si	No

Los implantes ortopédicos metálicos mayormente comercializados en odontología y ortopedia corresponden a aleaciones de titanio, siendo Ti6Al4V el más utilizado, otras aleaciones incluyen como elementos aleantes al acero inoxidable, tántalo, magnesio, cromo, cobalto, entre otros. En la Tabla 2.7, se indican aleaciones comúnmente utilizadas en conjunto con su área de aplicación mostrando además ventajas y desventajas del material. Los procesos de manufactura para los implantes han ido cambiando a medida que surgen los avances tecnológicos, ya que las estructuras óseas requieren de personalización cada vez son más utilizadas las técnicas de manufactura aditiva como la fusión selectiva por láser (SLM) y la fusión por haz de electrones (EBM) [20].

Tabla 2.7 Aplicaciones biomédicas, ventajas y desventajas de distintos materiales [20].

Materiales metálicos	Áreas de aplicación		Ventajas	Desventajas
SS 316L	Martensítico	Curetas para huesos, alicates de ortodoncia, bisturios, elevadores de raíces, fresas dentales.	Buena resistencia a la corrosión a corto plazo. Bajo costo de fabricación. Fácil mecanizado.	Puede corroerse en aplicaciones a largo plazo. Puede provocar reacciones alérgicas e inflamaciones.
	Ferrítico	Mangos, pasadores y sujetadores de instrumentos sólidos.		
	Austenítico	Agujas hipodérmicas, unidades esterilizadoras, retractores torácicos, cánulas.		
Ti6Al4V	Artroplastia total de cadera Artroplastia total de rodilla Vástagos femorales Dispositivos de fijación de fracturas (placas y tornillos)		Aplicación de soporte de carga. Puede reforzarse mediante tratamiento térmico. Módulo de Young relativamente bajo.	Menor biocompatibilidad que CpTi. Menor resistencia a la corrosión que CpTi. Baja resistencia al desgaste.

Tabla 2.7 Continuación.

Materiales metálicos	Áreas de aplicación	Ventajas	Desventajas
cp-Ti	Marcapasos Dispositivos de asistencia ventricular Implantes dentales Implantes maxilofaciales y craneofaciales Tornillos para aplicaciones de columna	Excelente resistencia a la corrosión. Excelente biocompatibilidad. Fácil de soldar y mecanizar. Módulo de Young relativamente bajo.	Baja resistencia a temperatura ambiente. Baja resistencia al corte.
Aleaciones de cobalto-cromo	Implantes permanentes Cabezas femorales	Mayor resistencia a la corrosión a largo plazo. Mayor resistencia a la fatiga Mayor resistencia al desgaste	Procesamiento costoso debido a dificultades de mecanizado. Módulo de Young relativamente alto. Toxicidad de Ni y Cr.
Aleaciones de magnesio	Endoprótesis vascular Implantes reabsorbibles	Módulo cercano al hueso humano ~ 40 GPa. Elemento natural en el cuerpo humano. Resistencia a la tracción similar a la del hueso humano.	Metal reabsorbible no apto para aplicaciones de carga.
Tantalo	Alambres de sutura para tendones Clips para ligadura de anastomosis Grapas para cirugía abdominal Cirugía craneofacial reconstructiva Recubrimiento de otros metales	Excelente resistencia a la corrosión. Excelente biocompatibilidad.	Metal comparativamente más pesado. Metal blando y dúctil.

En la Tabla 2.8 se muestran las propiedades mecánicas de las aleaciones metálicas comúnmente utilizadas para implantes, estos se caracterizan por poseer un alto módulo de Young comparado con el hueso humano, si se comparan éstos con los valores del tejido óseo (Tabla 2.2 o Figura 2.10), se observa que la mayoría de estos elementos tienen al menos el doble del módulo elástico del hueso. Esto puede generar una distribución desigual de cargas por lo que el tejido óseo que esté circundante soportará menos carga puesto que la mayoría será absorbida por el implante debido a su mayor capacidad de absorber energía mecánica. Como la creación de tejido óseo se estimula en base a las cargas a la cual está sometido, si estas disminuyen el efecto de reabsorción ósea será predominante por lo que la zona con tejido óseo próxima al implante perderá densidad, lo que puede provocar distintas reacciones en el tejido como grietas, atrofia, aflojamiento de implante, lo que puede aumentar el riesgo de corrosión, liberaciones de iones, entre otros. Este efecto es conocido como apantallamiento de tensiones (stress-shielding). Algunos estudios han evaluado el modo de disminuir el módulo de Young y evitar el efecto de apantallamiento de tensiones mediante la optimización de la geometría del implante. La reducción de la densidad del material por medio del aumento de la porosidad de la pieza de implante, optimizando su densidad en la interfaz entre el hueso y el implante, también cabe mencionar que la forma del poro es un factor influyente, siendo más conservador el uso de poros redondeados. Por otro lado, está el desarrollo y estudio de nuevas aleaciones de titanio con estructuras cúbicas centrada en las caras FCC (conocidas como aleación beta de titanio) estas tienen la característica de tener un bajo módulo elástico sin perder resistencia mecánica. Entre ellas han tenido un gran interés las aleaciones de alta entropía (HEAs) de elementos refractarios que contengan titanio, los cuales ocupan elementos estabilizadores de la fase beta en proporciones atómicas similares [1, 2, 8, 18, 20, 24].

Tabla 2.8 Propiedades mecánicas para los materiales metálicos más utilizados para implantes y el tejido cortical [8, 20].

Materiales metálicos	Módulo de Young [GPa]	UTS [MPa]	Tenacidad a la fractura
SS 316L	200	500—1000	~100
Ti6Al4V	104 —113	900	~80
cp-Ti	110		
CoCrMo	240	900 —1500	~100
Tejido cortical	11,4-29,2	107-170	2-12

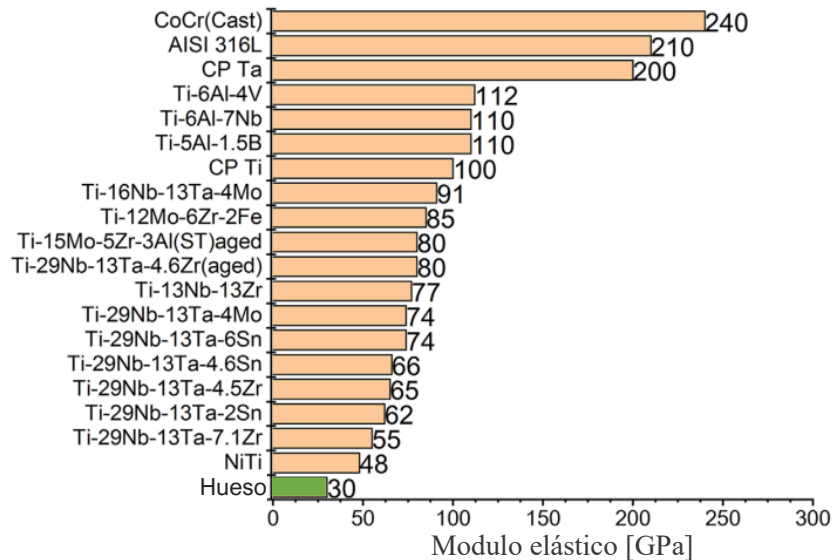


Figura 2.10 Modulo elástico del hueso y de biomateriales metálicos [18].

Otro aspecto a considerar además del material está relacionado al volumen y superficie que tenga el implante ya que estos pueden influir en la distribución de cargas, la colonización y proliferación celular para la formación de tejido óseo nuevo, dentro de las alternativas desarrolladas se encuentra la modificación de superficies mediante recubrimientos metálicos o cerámicos y la adición de porosidad, la cual mejora la fijación biológica en las primeras etapas de osteointegración ya que logra generar una colonización celular desde la superficie del implante a zonas más internas, lo que forma un entrelazamiento mecánico entre el tejido del huésped y el implante, además el crecimiento celular en el interior permite una mejor movilización de nutrientes y desechos metabólicos. La estructura de poros o arquitectura de poros hace referencia a las características de la porosidad como lo son el tamaño, forma, distribución, rugosidad, el grado de tortuosidad que existe entre los canales que pueden formarse a través de los poros, entre otros. Los resultados experimentales in vitro indican que un rango óptimo de poros se encuentra entre los 100 [μm] y 500 [μm] para la osteointegración y osteoinducción, además las estructuras hexagonales tienen una mejor formación de puentes celulares que los poros con forma triangular y rectangular. Los métodos de fabricación de estructuras porosas metálicas utilizadas para implantes se muestran en la Tabla 2.9 en la cual se indica la estructura de poros que se puede formar para cada material [2, 19, 20].

Tabla 2.9 Método de fabricación para estructuras porosas metálicas para implantes [20, 25, 26].

Método de fabricación	Materiales	Estructura de poros
Manufactura aditiva	Ti6Al4V	Trama cruzada
Fusión por haz de electrones (EBM)	Ti6Al4V	Variación en las formas de la celda unitaria.

Tabla 2.9 Continuación.

Método de fabricación	Materiales	Estructura de poros
Fusión selectiva por láser (SLM)	Ti6Al4V	Variación en las formas de la celda unitaria Celda unitaria de diamante Diseño específico para el paciente
Fusión por haz de electrones (EBM)	Aleaciones de cobalto-cromo	Variación en las formas de la celda unitaria
Fusión selectiva por láser (SLM)	Nitinol	Variación de la célula unitaria junto con el rayado cruzado
Aleación de metales líquidos	Aleaciones de TiZr	Eliminación de magnesio después de la aleación mediante grabadores.
Enfoque de porta espacios de alambre de titanio (TWSH)	Magnesio	Inmersión de TWSH en magnesio fundido seguido de grabado para eliminar Ti
Técnica de espaciadores para pulvimetalurgia	Aleaciones de Ti	Eliminación de espaciadores por sublimación o dilución.

Los materiales compuestos o composites son andamios formados de diferentes sustratos que pueden ser de distintas clases de materiales o de la misma, por ejemplo, la utilización de metales y cerámicos para mantener las propiedades mecánicas del metal, pero evitando la corrosión de este. Otra línea de investigación se basa en el desarrollo de aleaciones de alta entropía por sus propiedades químicas, físicas, mecánicas y biológicas [1,20].

2.4 Aleaciones de alta entropía (HEAs)

El avance de la metalurgia se ha basado principalmente en el desarrollo de aleaciones donde se utiliza un elemento base que actúa como disolvente, el cual está presente en una proporción mayoritaria (generalmente superior al 50%) y otros elementos en menor proporción (elementos aleantes que actúan como solutos), los cuales son utilizados para mejorar las propiedades mecánicas del material base según sea necesario. En el año 1996 comenzó a surgir el concepto de aleaciones de elementos multiprincipales (MPEAs por sus siglas en inglés), en donde se cambia el paradigma del uso disolvente-soluto puesto que se realizan aleaciones con elementos en concentraciones similares, en el año 2004 de forma independiente, Cantor en conjunto con colaboradores desarrollaron aleaciones de alta entropía al igual que Yeh et al. (2004), los cuales, además, definieron el concepto de aleaciones de alta entropía generando un hito en el desarrollo de nuevos materiales [1, 27, 28].

Las aleaciones de alta entropía son aleaciones de al menos cinco elementos con una proporción equiatómica o cuasiequiatómica, en donde cada elemento esta entre el 5-35% de la composición atómica de la aleación y destacan por presentar una alta entropía de mezcla, grandes distorsiones de la red cristalina, difusión lenta y efecto cóctel [1, 27, 29].

La entropía de mezcla es un parámetro termodinámico, en el cual, una alta entropía de mezcla permite que se formen soluciones sólidas en la aleación, por ende, se tienen microestructuras más simples. De hecho, para las HEAs estas suelen presentar una única fase, si bien algunas tienen microestructuras complejas con intermetálicos como fases principales, la mayoría presenta fases de solución sólida más sencillas, como estructuras cristalinas cúbica centrada en la cara (FCC), cúbica centrada en el cuerpo (BCC) o una mezcla de ellas, en lugar de compuestos intermetálicos como se creía anteriormente [1, 27, 29].

La variedad y proporción de elementos que componen a una aleación de alta entropía provoca una gran distorsión de la red ya que cada elemento presente está rodeado por otros distintos, lo que genera tensiones en la red cristalina deformándola debido a la diferencia de tamaños atómicos. En la Figura 2.11, se muestra una ilustración en donde (a) corresponde a una estructura cristalina BCC de cromo, (b) una aleación convencional de cromo-vanadio, donde la diferencia de tamaño provoca distorsiones en la red cristalina y en (c) se tiene una HEAs de Al-CoCrFeNiTi con la misma estructura BCC pero con la red cristalina ampliamente distorsionada en la cual cada elemento tiene la misma la misma probabilidad de ocupar cualquier espacio dentro de la red [27, 29].

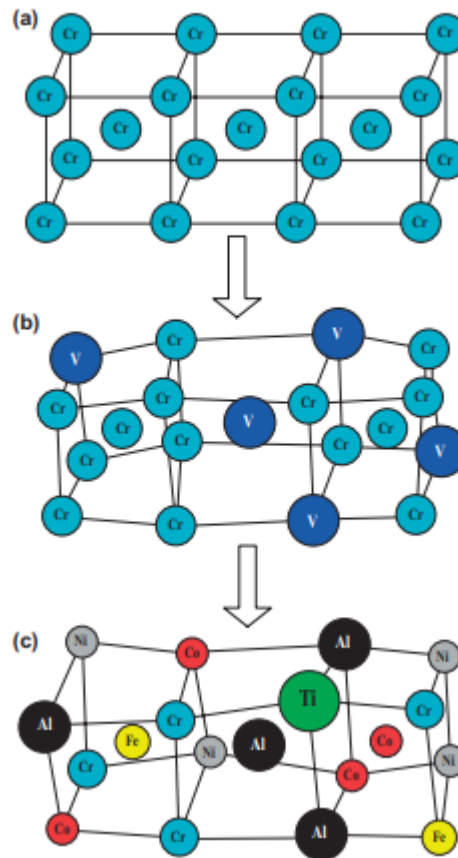


Figura 2.11: (a) Cromo con estructura cristalina BCC. (b) Aleación convencional de cromo-vanadio. (c) HEAs de Al-CoCrFeNiTi [29].

El efecto cinético de los átomos de la red cristalina en una aleación de alta entropía se ve restringido ya que todos los átomos intervienen de la misma forma en la red, por lo cual se encuentran menos vacantes y por lo tanto se requiere una mayor energía de activación, lo que reduce la velocidad de difusión. Esto entrega una mayor estabilidad a las soluciones sólidas sobresaturadas, mejora la resistencia mecánica, disminuye el crecimiento de grano, aumenta la temperatura de recristalización, lo que puede ralentizar las transformaciones de fase en estado sólido en conjunto con el engrosamiento de la microestructura, entre otros efectos [27].

El efecto cóctel hace referencia a que las propiedades de la aleación no presentan resultados producto de la regla de mezclas, sino que además influyen las interacciones presentes entre los elementos que la constituyen, obteniendo propiedades superiores a las que se puede predecir [27].

El desarrollo tecnológico e industrial requiere de nuevos materiales con mejores propiedades físicas y mecánicas. Por otro lado, el nuevo cambio de paradigma por las aleaciones de alta entropía puede ser una solución prometedora a estas demandas, ya que las aleaciones que han sido desarrolladas presentan propiedades mecánicas sobresalientes, incluso a temperaturas elevadas o criogénicas. Dentro de las propiedades físicas destaca en áreas eléctricas, resistencia a la corrosión y magnetismo suave, la explicación de estas propiedades reside en las cualidades descritas anteriormente (la alta entropía de mezcla, el gran nivel de distorsión de la red cristalina, la difusión lenta y el efecto cóctel) [1, 27, 28, 30].

Las HEAs pueden clasificarse como un material estructural por sus elevadas propiedades mecánicas, como dureza, desgaste, resistencia mecánica, entre otras, las cuales dependen de la composición y microestructura de la aleación, que determinan el comportamiento a nivel macroestructural por la presencia de vacantes, límites de grano, dislocaciones, entre, otros, también a nivel macroscópico por la presencia de poros, grietas, segregaciones, entre otras. Una alternativa es utilizar tratamientos térmicos de homogenización para mejorar la estabilidad de la aleación [1, 27].

La resistencia mecánica para las HEAs varía según las fases formadas. Las estructuras FCC tienen menor resistencia y mayor ductilidad que las estructuras BCC, estas últimas en conjunto con estructuras B2 llegan a valores entre 1300 [MPa] y 2400 [MPa] en compresión [27]. Las soluciones sólidas con estructuras cristalinas BCC y FCC pueden llegar inclusive a valores superiores y las HEAs con estructuras HCP tienen una ductilidad entre las estructuras BCC y FCC. De manera general a mayor cantidad de fases intermetálicas menor ductilidad, la deformación plástica en estos materiales suele ser menor al 10% por lo cual son aleaciones poco tenaces. Como se mencionó anteriormente una de las propiedades de estas aleaciones es la difusión lenta, esto permite mantener las propiedades mecánicas a altas temperaturas siendo comparables a superaleaciones. En la Figura 2.12, se muestra el comportamiento del límite elástico a diferentes temperaturas para distintos elementos, de los cuales el Inconel 718 y Haynes 230 corresponden a superaleaciones las cuales tienen un comportamiento elástico inferior en todo el dominio en comparación con las HEAs equiatómicas de HfMoTaTiZr, y HfMoNbTaTiZr en conjunto con la aleación cuasiequiatómica NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}Zr, las cuales están compuestas por metales refractarios a excepción del cromo, donde las dos primeras comparten elementos con la aleación propuesta en este trabajo [27, 30, 31].

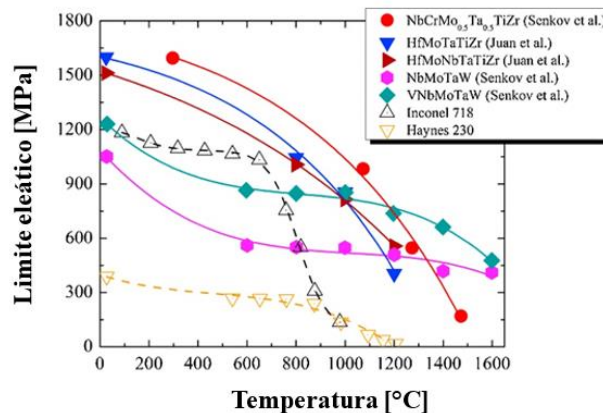


Figura 2.12 Curvas de límite elástico versus temperatura para HEAs y superaleaciones [31].

El rango de durezas para las HEAs ya estudiadas está en el rango de 190-900 [HV], esto

depende tanto de los elementos utilizados para la aleación como del método de fabricación, las estructuras BCC tienen valores alrededor de 600 [HV], las FCC de 200 [HV] y las aleaciones que presentan BCC y FCC se encuentran en valores intermedios, el aumento de temperatura afecta en menor medida a la dureza de las HEAs, al aumentar la temperatura a 1000 [°C] estas pueden mantener hasta el 50% de su dureza en comparación a la que tenían en condición ambiente. Las buenas propiedades mecánicas de estas aleaciones acompañado con su estabilidad térmica les permiten tener un buen comportamiento ante el desgaste por fricción a altas temperaturas y bajos coeficientes de fricción para algunas aleaciones [1, 27].

Dentro de las propiedades fisicoquímicas de las HEAs destaca el comportamiento ante la corrosión electroquímica, conductividad, propiedades magnéticas suaves y oxidación, por otro lado, presentan una resistencia eléctrica elevada en comparación con aleaciones convencionales, debido a su alta distorsión de la red, lo que reduce el movimiento de los electrones, la resistencia eléctrica se comporta lineal con la temperatura [1, 27, 30].

Una posible aplicación o área de investigación está relacionada al almacenamiento de hidrógeno ya que este puede ser utilizado como alternativa de los combustibles fósiles, particularmente las HEAs con estructuras BCC, ya que pueden reaccionar con el hidrógeno absorbiendo y liberando el hidrógeno, algunas aleaciones han llegado a almacenar hasta el 1,8% de su peso y en algunos casos mientras se absorbía el hidrógeno su estructura cambio de BCC a FCC y al desorber volvió a su estado original [1].

Si bien las reglas de Hume-Rothery se utilizan para predecir las posibles soluciones sólidas de una aleación convencional, para el caso de las HEAs no hay reglas detalladas o absolutas, puesto que la definición de HEAs es un concepto que busca enmarcar las aleaciones que cumplen los requisitos indicados anteriormente. Por ello se deben considerar otros parámetros como la entalpía de mezcla y entropía de mezcla, en conjunto con la aplicación de la regla de mezclas para determinar parámetros importantes como la diferencia de tamaño atómico, concentración de electrones de valencia y energía de libre Gibbs [1,27-29].

El hecho de que los distintos elementos que componen la aleación estén distribuidos aleatoriamente genera una distorsión en la red por la diferencia de tamaño de los radios atómicos de los elementos que lo componen, una forma de describir este efecto es mediante la ecuación (2.1) que indica el efecto global de la diferencia de tamaño atómico de la aleación (δ), calculado por la desviación estándar del radio atómico, donde n corresponde al número de elementos, C_i el porcentaje atómico del elemento i, r_i el radio atómico del elemento i y el término $\sum_{j=1}^n 2r_j C_j$ que corresponde al diámetro atómico promedio de la aleación. Una menor diferencia del parámetro δ , bajo la lógica de las reglas de Hume-Rothery indica una mayor solubilidad y probabilidad de formar una solución sólida, en caso contrario se tendría una mayor deformación en la red lo que desestabiliza la formación de estructuras simples. El valor de δ se suele trabajar en porcentaje al multiplicar por 100 [1,27-29].

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \left(1 - \frac{2r_i}{\sum_{j=1}^n 2r_j C_j}\right)^2} \quad (2.1)$$

La concentración de electrones de Valencia (VEC) es determinante para evaluar las soluciones

sólidas que se pueden formar en una HEA las cuales generalmente corresponde a: BCC, FCC, HCP o una combinación de estas. La VEC para una HEA se determina mediante la ecuación (2.2) donde VEC_i corresponde a la concentración de electrones de valencia del elemento i, los resultados indican que un VEC menor a 6,87 [-] forma estructuras BCC, entre 6,87 [-] y 8 [-] estructuras BCC y FCC y superiores a 8 estructuras FCC, cabe mencionar que esta regla no aplica para determinar compuestos intermetálicos o fases amorfas [1, 27, 29, 31].

$$VEC = \sum_{i=1}^n C_i VEC_i \quad (2.2)$$

El cambio de energía libre de Gibbs (ΔG_{mix}) del estado elemental al de la mezcla, se obtiene mediante la ecuación (2.3), la cual depende de 3 parámetros, la entalpía de mezcla (ΔH_{mix}), la entropía de mezcla (ΔS_{mix}) y la temperatura de fusión media (T_m). Una entalpía de mezcla muy negativa aumenta la formación de compuestos intermetálicos y una entalpía de mezcla positiva tiende a formar segregaciones, por otro lado, la entropía de mezcla cuantifica la fuerza motriz para la formación de soluciones sólidas, una alta entropía disminuye el número de fases por el aumento de desorden de la aleación favoreciendo a su vez la solubilidad [27-29].

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T_m \Delta S_{mix} \quad (2.3)$$

La entropía es una variable termodinámica y mide el grado de aleatoriedad que tiene la configuración de un determinado sistema, mientras más configuraciones tenga el sistema mayor será su entropía, por otro lado, los sistemas en una condición improbable tenderán a formar una configuración más probable, aumentando la entropía del sistema, este alcanzará el máximo cuando esté en la condición más probable. Ludwig Boltzmann estableció que la entropía mide el número de microestados que son compatibles con el macroestado. Para determinar la entropía de mezcla de una solución sólida Boltzmann [29] determinó la ecuación (2.4), donde solo se consideran los efectos de la configuración, despreciando los demás parámetros y suponiendo que los átomos poseen exactamente la misma probabilidad de ocupar un lugar dentro de la red, donde R corresponde a la constante de los gases ideales (8,314 [J/(K mol)]), esta ecuación depende únicamente del número de componentes y concentración que tenga la aleación , aumenta mientras mayor es la cantidad de componentes y alcanza el máximo para concentraciones equiatómicas de este modo reduce la tendencia de ordenar y segregar, puesto que reduce la energía libre Gibbs y por ende la formación de intermetálicos u otras fases ordenadas lo que permite formar soluciones sólidas y microestructuras simples, tal como se describe en las HEAs. En las fases con solución sólida estudiadas se presentan entropías de mezcla entre los 12 [J/(K mol)] y 17,7 [J/(K mol)] para pequeños valores de δ (menores al 5[%]) y para mayores valores de δ (mayores al 12 [%]) se presentan intermetálicos entre los 11 [J/(K mol)] a 16, [J/(K mol)], véase la Figura 2.13 [27-29].

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n C_i \ln(C_i) \quad (2.4)$$

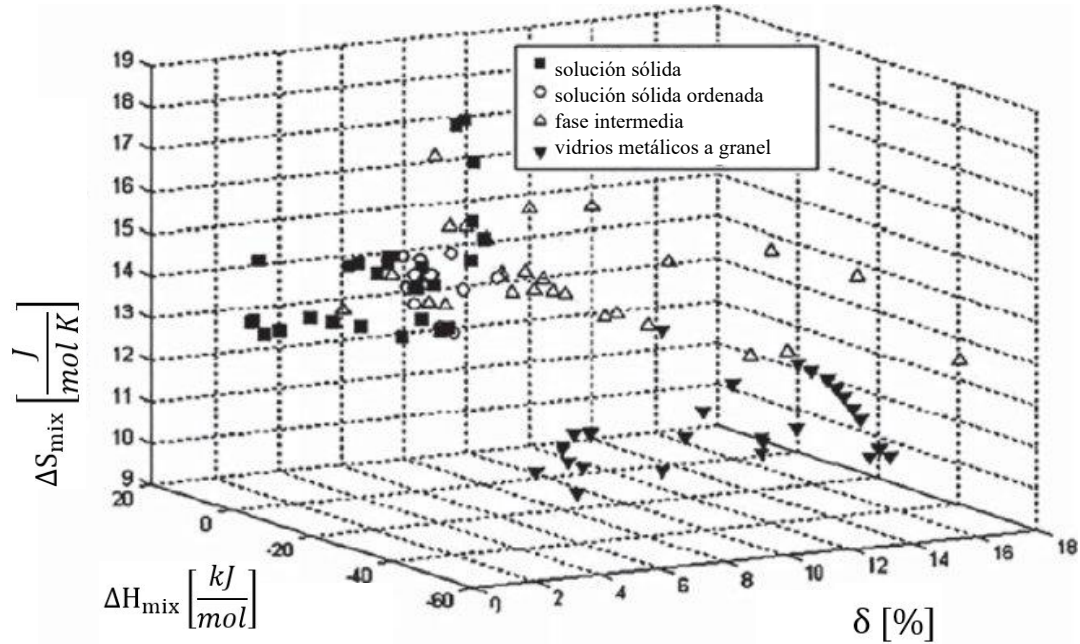


Figura 2.13 Diagrama de fases para resultados de HEAs para la entropía mezcla ΔS_{mix} , la diferencia de tamaño atómico δ y la entalpía de mezcla ΔH_{mix} [29].

La entalpía de mezcla se determina mediante la ecuación (2.5) y sirve para caracterizar la compatibilidad química de la aleación, desde el estado elemental al de mezcla, donde ΔH_{mix}^{ij} es la entalpía de mezcla de aleaciones binarias líquidas entre el elemento j e i , estos valores se encuentran en tablas desarrolladas por Takeuchi e Inoue mediante el modelo de Miedema para pares atómicos, estos valores se encuentran en los Anexo A, Anexo B y Anexo C [1,27-29].

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4\Delta H_{mix}^{ij} C_i C_j \quad (2.5)$$

La temperatura de fusión de la aleación se puede aproximar mediante la ecuación (2.6), donde $T_{m,i}$, corresponde a la temperatura de fusión del elemento i [1, 27].

$$T_m = \sum_{i=1}^n C_i T_{m,i} \quad (2.6)$$

Una forma de analizar la energía de libre de Gibbs es mediante el parámetro Ω , el cual fue propuesto por Yang y Zhang, en donde se cuantifica la predominancia del efecto de entalpía o entropía en la aleación. Si la energía libre de Gibbs es 0 [kJ/mol], corresponde al caso en que Ω es igual a la unidad, donde el peso que tiene la entropía de mezcla iguala a la entalpía de mezcla, por lo que se puede obtener una solución sólida. Teóricamente se debe tener un valor mayor o igual a la unidad, si es menor se favorece la generación de compuestos intermetálicos, segregaciones y segundas fases, ya que el parámetro predominante es la entalpía, en la práctica la aparición de soluciones sólidas comienza para valores de Ω superiores a 1,1 [27, 28].

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{H_{\text{mix}}} \quad (2.7)$$

Anteriormente, se indicaron los parámetros más influyentes para la formación de HEAs, los parámetros de formación fueron determinados de forma experimental y es por ello que distintos autores indican variaciones en los dominios en los cuales se puede obtener una solución sólida y otras características de la aleación, la siguiente tabla resume algunos de los parámetros de interés mencionados anteriormente, considerando sus respectivos autores, además se asumieron ciertos supuestos como que la solución sólida es estable y se mantendrá hasta la temperatura ambiente. Se debe considerar que las HEAs fueron fabricadas por distintas técnicas de manufactura, por otra parte, cabe resaltar que el término de entropía en la ecuación de energía libre de Gibbs disminuye si se baja la temperatura a la cual se forma la aleación. Vale decir que esta se sobreestima al sinterizar y además se pueden realizar distintos tratamientos térmicos posterior a la fabricación [28].

Tabla 2.10 Criterios para encontrar soluciones sólidas y estructuras BCC según distintos autores [28].

Autor(es)	Descripción	Criterio
Zhang y Zhou	Formación de solución sólida si:	$0,5 [\%] < \delta < 6,5 [\%]$ $-17,5 [\text{kJ/mol}] < \Delta H_{\text{mix}} < 5 [\text{kJ/mol}]$
Yang y colaboradores	Condición mínima para la formación solución sólida, pero puede presentar compuestos intermetálicos:	$\Omega \geq 1,1 [-]$ $\delta \leq 6,6 [\%]$
Guo y colaboradores	Las soluciones sólidas se presentan en el dominio mostrado, pero puede presentar intermetálicos:	$-11,6 [\text{kJ/mol}] < \Delta H_{\text{mix}} < 3,2 [\text{kJ/mol}]$ $\delta \leq 6,6 [\%]$
Guo y colaboradores	Solución sólida BCC si:	$\text{VEC} \leq 6,87 [-]$
Poletti y Battez	Solución sólida BCC más probable en:	$\text{VEC} \leq 7,5 [-]$
Wang y colaboradores	Temperatura de recocido (T) influye en la solución sólida y se formará en:	$0,9 [-] < T/T_m$, $-15 [\text{kJ/mol}] < \Delta H_{\text{mix}} < 5 [\text{kJ/mol}]$ y $\delta \leq 6,6 [\%]$
Wang y colaboradores	Temperatura de recocido (T) influye en la formación de estructuras BCC y se formarán en:	$0,9 [-] < T/T_m$ y $\text{VEC} \leq 6,87 [-]$ $0,5 [-] < T/T_m < 0,9 [-]$ y $\text{VEC} \leq 6 [-]$

Las HEAs se clasifican en 4 subfamilias: aleaciones 3d de alta entropía, aleaciones refractarias de alta entropía, aleaciones de baja densidad y alta entropía, y aleaciones de alta entropía constituidas por al menos cuatro elementos lantánidos. La primera corresponde a metales de transición 3d como Fe, Ni, Co, Cr, Mn, entre otros, estas aleaciones suelen mostrar estructuras cristalinas FCC desordenadas; la segunda está constituida por elementos de los grupos IVB, VB y VIB de la tabla periódica de los elementos, suelen presentar una estructura cristalina BCC desordenadas, entre ellos se encuentran elementos como el Ti, Mo, Ta, W, entre otros. Estas aleaciones se caracterizan por tener excelente resistencia mecánica, ductilidad, resistencia al calor y al desgaste, estos elementos suelen presentar una alta densidad lo que influye directamente en la relación resistencia peso; la tercera familia suele formar estructuras del tipo hexagonal compacta (HCP), compuesta por elementos como el Al, Be, Li, Mg, entre otros y la última familia también presenta estructuras (HCP) y está compuesta por los elementos Gd, Tb, Fr, Er, entre otros. Por otro lado, las estructuras cristalinas en las HEAs también pueden formar mezcla de estructuras cristalinas desordenadas o aparecer fases ordenadas e intermetálicos [1, 28, 30].

Por otro lado, la subfamilia de HEAs refractarias ha presentado excelentes resultados respecto a las aplicaciones biomédicas, las cuales se componen principalmente por Ti, Zr, Hf, Nb, Ta y Mo, por ejemplo, la aleación $\text{Ti}_{28,33}\text{Zr}_{28,33}\text{Hf}_{28,33}\text{Nb}_{6,74}\text{Ta}_{6,74}\text{Mo}_{1,55}$ presenta una resistencia mecánica

superior al cp-Ti y con una biocompatibilidad similar [32], por otro lado, la aleación $(\text{Ti}_{1/3}\text{Zr}_{1/3}\text{Hf}_{1/3})_{15}(\text{Nb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})_x$ ($X=3,5$) ha presentado un módulo de Young inferior a la aleación Ti6Al4V y una buena resistencia a la biocorrosión [33].

2.4.1 Aleación de alta entropía refractarias: Ti-Ni-Ta-Hf-Mo

El titanio y sus aleaciones es utilizado en distintas aplicaciones industriales como la aeronáutica, automovilística y biomédica, ya que cuenta con una resistencia elevada a altas temperaturas, presentan una baja densidad de $4700 \text{ [kg/cm}^3\text{]}$, biocompatibilidad, resistencia a la corrosión debido a la rápida reacción con el oxígeno lo que genera una capa protectora, bajo módulo elástico de 110 [GPa] , resistencia a la fatiga, entre otros. Debido a estas características es un material ampliamente usado para el desarrollo de implantes ortopédicos, los cuales busca una buena resistencia, un módulo de Young bajo y biocompatibilidad. El titanio que se utiliza para implantes óseos corresponde principalmente titanio puro o como Ti6Al4V, los cuales tienen un módulo de Young alto en comparación al hueso cortical lo que puede producir el efecto de apantallamiento de tensiones. Un enfoque de investigación para tener módulos de elasticidad más cercanos a los del hueso consisten en el desarrollo de aleaciones β -Ti, las cuales corresponden a estructuras BCC y se caracterizan por tener un módulo de Young bajo, pero manteniendo la resistencia mecánica, para ello se requieren elementos estabilizadores de la fase β , ya que el titanio a temperatura ambiente tiene una estructura HCP, además estas aleaciones deben generar el menor impacto en la salud humana. Algunos estabilizadores son: V, Nb, Au, Zr, Ta, Hf y Mo, de estos cabe mencionar que tanto el oro como el vanadio son citotóxicos, siendo este último poco recomendado puesto que no es biocompatible, pero si es carcinogénico, genotóxico y mutagénico. Muchas investigaciones se han centrado en el desarrollo de aleación de alta entropía refractarios con titanio con fase beta ya que no solo presentan un potencial prometedor para ser utilizadas en aplicaciones biomédicas sino también en aeroespaciales [23, 24, 34].

En este trabajo se busca desarrollar una aleación de alta entropía de titanio (Ti, $Z=22$) con elementos estabilizadores de la fase beta; niobio (Nb, $Z=41$), tántalo o tantalio (Ta, $Z=73$), Hafnio (Hf, $Z=72$) y molibdeno (Mo, $Z=42$). Esta aleación es $\text{Ti}_{0.30}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Hf}_{0.10}\text{Mo}_{0.10}$ con la proporción molar indicada en el subíndice, la cual se abrevia como TNTH-Mo, estos elementos presentan estructuras BCC para el niobio, molibdeno y tántalo, los elementos restantes presentan estructuras HCP. En la Tabla 2.11 indica las respuestas biológicas de cada elemento de esta aleación tal como se indicó anteriormente en la Tabla 2.6, con la diferencia que se realizó una búsqueda para la respuesta biológica del hafnio, lo mismo para el resto de propiedades indicadas en la Tabla 2.11, de los cuales el Ti, Ta, Nb, Mo son elementos recomendados para el desarrollo de biomateriales y por otro lado, el hafnio tiene una respuesta similar al titanio en el cuerpo por lo cual también puede ser utilizado [1, 4, 35].

Tabla 2.11 Respuestas biológicas de los elementos que componen la aleación TNTH-Mo [23,36-40].

Elemento	Biocompatible	Carcinogénico	Genotóxico	Mutagénico	Citotoxicidad	Alergénico	Corrosivo
Ti	Si	No	No	No	Media	No	No
Nb	Si	No	No	No	No	No	No
Ta	Si	No	No	No	No	No	No
Mo	Si	Disputado	No	No	No	Si	No
Hf	Si	No	No	No	Media	No	No

La aleación TNTH-Mo cumple en principio con la definición de aleación de alta entropía, ya

que tiene cinco elementos en una proporción atómica entre 10-30%. En la Tabla 2.12 se presentan las propiedades de cada elemento que compone la aleación con el objetivo de comparar los parámetros presentes al comienzo de la sección 2.4, en la Tabla 2.13 se muestra la entalpía de mezcla de aleaciones binarias líquidas entre los elementos que componen la aleación.

Tabla 2.12 Propiedades de los elementos constituyentes de la aleación [35, 41].

Propiedades	Ti	Nb	Ta	Hf	Mo
Radio atómico [pm]	140	145	145	155	145
Temperatura de fusión [K]	1941	2750	3290	2506	2896
Propiedades	Ti	Nb	Ta	Hf	Mo
VEC [-]	4	5	5	4	6
Densidad [g/cm ³]	4,506	8,57	16,69	13,31	10,28
Peso atómico [u]	47,8671	92,9064	180,948	178,492	95,951

Tabla 2.13 Extracto de en las tablas de entropía de mezcla en [kJ/mol] calculados por el modelo de Miedema por Takeuchi e Inoue [42].

		22	41	42	72	73
		Ti	Nb	Mo	Hf	Ta
22	Ti		2	-4	0	1
41	Nb	2		-6	4	0
42	Mo	-4	-6		-4	-5
72	Hf	0	4	-4		3
73	Ta	1	0	-5	3	

2.4.2 Procesos de manufactura para las HEAs

El proceso de manufactura de las HEAs varía según los materiales a trabajar y la tecnología disponible para lograr crear las estructuras deseadas, en esta sección se realiza una revisión en la que se explican los principales caminos para la fabricación de aleaciones de alta entropía, como lo son la técnica de procesamiento en estado líquido, procesamiento en estado sólido, fabricación aditiva y técnicas de deposición de estado sólido, desarrollando en mayor detalle las primeras dos [30].

2.4.3 Proceso de fabricación en estado líquido

Las aleaciones de alta entropía comenzaron a manufacturarse mediante lingotes en estado líquido. Esta técnica consiste en la fusión y colada de los elementos en conjunto para la aleación, aunque presenta dos inconvenientes: el primero es la posible evaporación de elementos que tengan un punto de evaporación menor al punto de fusión de otros materiales de la aleación, el segundo se debe a la lentitud de la solidificación lo que puede generar segregaciones y mezclas heterogéneas, en la Figura 2.14 se muestran las rutas utilizadas para el desarrollo de HEAs mediante fundición [1, 30].

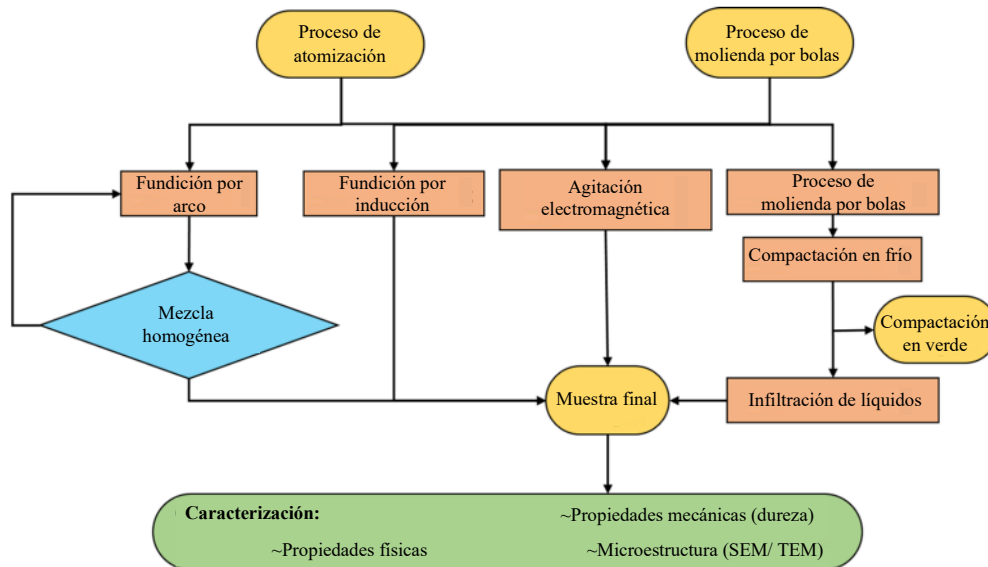


Figura 2.14 Procesos de manufactura en estado líquido para HEAs [30].

La **fusión por arco** consiste en fundir lingotes o polvos en crisoles mediante la aplicación de un arco eléctrico en una atmosfera de gas inerte, generalmente argón. La ventaja de este método es que permite fundir rápidamente y el resultado se solidifica mediante la aplicación de un refrigerante que circula debajo del crisol. Este proceso se debe repetir varias veces a modo de evitar que la aleación quede heterogénea producto de la estratificación. Esta técnica ha demostrado ser eficaz para fundir y solidificar más de cinco elementos [1, 30].

El proceso de **fundición por inducción** en vacío consiste en calentar lingotes de materiales conductores mediante inducción electromagnética, la cual genera una corriente de Foucault que calienta los materiales rápidamente desde el interior hasta generar la fusión, luego se enfría y se repite el proceso varias veces. Esto debe realizarse en condiciones de vacío [30].

La **agitación electromagnética** utiliza una bobina que genera un campo magnético (agitador electromagnético) la cual influye en metales conductores lo que permite fundir el material, este proceso se debe realizar más de una vez y su ventaja es que se puede utilizar en la producción industrial debido a que reduce defectos y poros en los elementos fundidos [30].

El proceso de **infiltración líquida** consiste en calentar los polvos hasta fundir los de menor punto de fusión, posteriormente se aumenta la presión presurizando la fase de la matriz líquida hacia el compacto en verde previamente formado, otra opción en lugar de la presión es aplicar una fuerza capilar [30].

2.4.4 Proceso de fabricación en estado sólido

La fabricación en estado sólido se diferencia del estado líquido ya que no se lleva a los elementos utilizados a la temperatura de fusión, sino que se eleva la temperatura a un punto inferior, pero de tal modo en que se puedan unir las partículas que lo componen mediante transferencia de masa, deformación plástica, entre otros [30]. Este proceso se conoce como sinterización, esto permite generar aleaciones de elementos con elevado punto de fusión [30, 43]. El procedimiento para fabricar HEAs

en estado sólido consiste en la pulvimetalurgia comenzando con la producción de polvos mediante atomización o molienda por bolas, posteriormente se realiza un mezclado elemental o un proceso de molienda, la consolidación del polvo se puede realizar directamente por FAST/SPS o mediante un proceso de prensado en frío o en caliente, para una posterior sinterización, finalmente se pueden realizar otros procesos para cambiar ciertas propiedades del material como el laminado, extrusión e inclusive tratamientos térmicos, las rutas para la fabricación de aleaciones de alta entropía se muestran en la Figura 2.15 [30]. Este procedimiento tiene menos tiempo siendo aplicado en comparación con la fabricación en estado líquido, pero permite ampliar el campo de las nanoestructuras en las HEA y mejorar propiedades de esta. La pulvimetalurgia tiene un gran potencial para desarrollar HEAs ya que permite generar composiciones más complejas con un mayor control microestructural, evitando la segregación, en la cual se pueden utilizar elementos con densidades significativamente distintas [1, 30, 43].

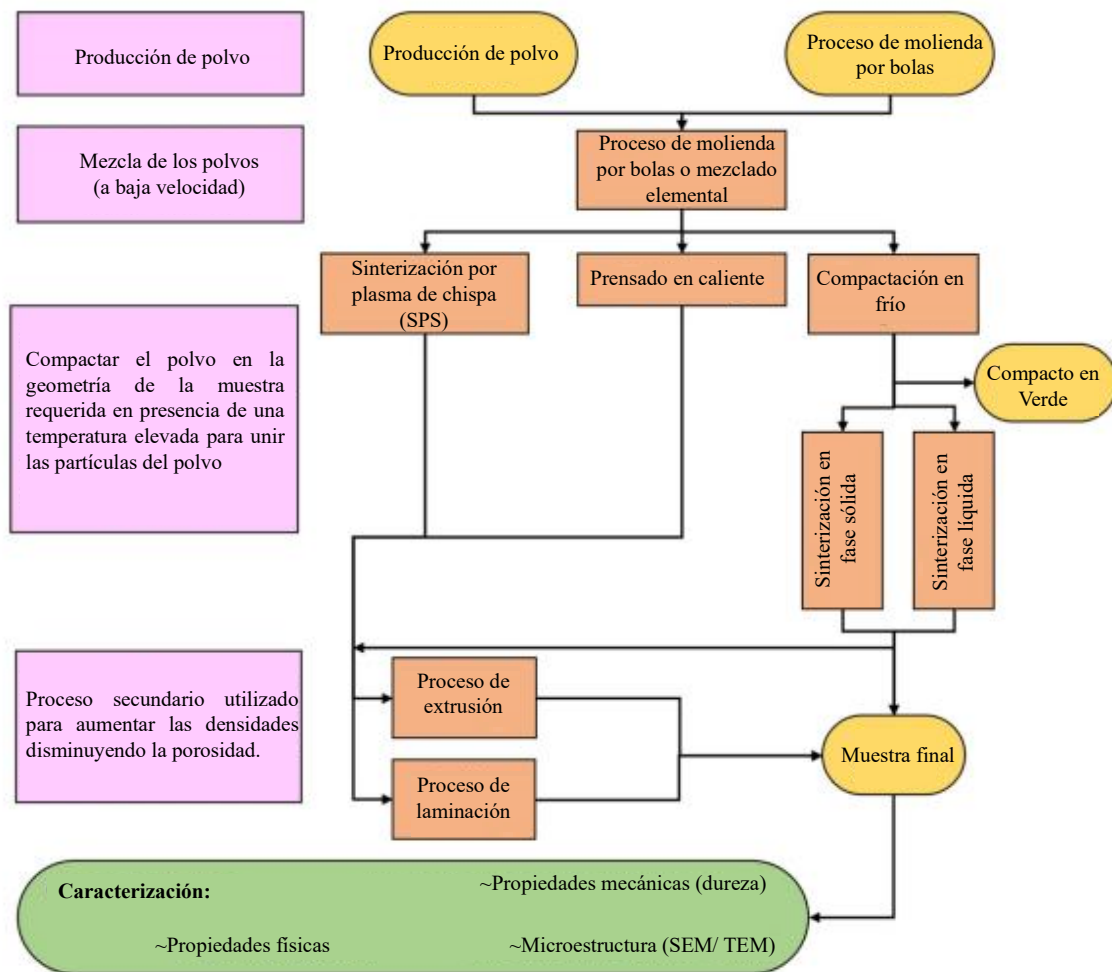


Figura 2.15 Procesos de manufactura en estado sólido para HEAs [30].

A continuación, se describen las etapas para la fabricación de HEAs en estado sólido para las distintas rutas. La **producción de polvos** metálicos mediante **atomización** consiste en fundir los materiales en un horno a atmósfera controlada y mediante una corriente de gas o líquido transformar el material que sale del horno a través de una boquilla en partículas de polvo. En la práctica para los

metales suele suceder que al atomizar con gas se obtienen formas esféricas, como al utilizar argón o nitrógeno y al utilizar líquidos como el agua se obtienen polvos con formas más irregulares, esto puede influir en propiedades físicas y mecánicas para las posteriores aleaciones por lo cual es un parámetro a tener en cuenta [30].

Por otro lado, la producción de polvos mediante **molienda de bolas** de alta energía se utiliza para materiales cerámicos y metálicos, este proceso es el más utilizado para producir HEAs, en el cual se utiliza un tambor giratorio a baja velocidad y bolas de molienda que se encargan de ir reduciendo el tamaño de los elementos en su interior. El molino utilizado puede ser uno común o planetario de bolas, este último presenta la ventaja que produce estructuras nanométricas homogéneas. La desventaja de la molienda de bolas es que requiere tiempos de producción mayores y puede generar aglomeración de las partículas, para reducir esto se puede realizar un aleado mecánico o utilizando un agente controlador de proceso (ACP), como el ácido esteárico, aunque este puede generar contaminación en los materiales lo que añadiría otra variable. Una alternativa es el **mezclado elemental** mediante un mezclador, cabe mencionar que este proceso solo sirve para el mezclado siendo necesario tener el polvo con las características necesarias de granulometría y forma sin contaminar la mezcla [1, 30].

En la siguiente se busca unir las partículas de polvo en una geometría específica para ello existen distintas rutas. Una de ellas es el proceso de **prensado uniaxial en frío** permite consolidar el polvo formando un compacto en verde, esto se realiza vertiendo el polvo en una matriz a la cual se le aplica presión uniaxial a temperatura ambiente. Otra ruta de consolidación es mediante el **prensado en caliente** en el cual sigue el mismo principio que el anterior, pero utiliza una mayor temperatura con el objetivo de sinterizar el polvo, este tiene la ventaja que aumenta la densidad del compacto en verde reduciendo la porosidad, es más eficiente eliminando el aire que pueda quedar almacenado entre las partículas, una alternativa es el pensado isostático en caliente en el cual el material se introduce en un recipiente que está en una cámara en caliente la cual tiene un gas inerte (normalmente argón) en donde se ejerce presión isostática sobre el recipiente metálico (normalmente de acero) obteniendo productos de alta densidad [30].

Tal como se mencionó al inicio de esta sección la sinterización permite unir y densificar los polvos por debajo de la temperatura de fusión, los cuales se obtuvieron en las etapas previas mencionadas anteriormente, se suele utilizar una atmósfera de gas inerte o vacío y puede ser acompañado por aplicación de presión. El proceso de **sinterización en fase sólida** consiste en tres etapas, la primera es el calentamiento, la segunda es mantener la temperatura de sinterización para formar los cuellos entre las partículas de polvo y aumentar la densificación, la última etapa consiste en el enfriamiento. La técnica de sinterización más utilizada en las HEAs es **la sinterización por plasma de chispa** (FAST/SPS) el cual puede utilizar presión, una atmósfera de gas inerte (normalmente argón) o vacío y corriente eléctrica continua o pulsante. Este método permite disminuir significativamente los tiempos de producción, se reduce el crecimiento de grano, reduce la temperatura de sinterización en comparación a los métodos descritos anteriormente y permite conseguir altas densificaciones. Este método se explica con mayor detalle en la sección 2.4.5. La segunda técnica de sinterización más utilizada es el prensado en caliente en vacío [1, 30].

Una ruta alternativa a las descritas anteriormente es mediante la **extrusión de polvo**, estos se enlatan en un recipiente metálico, se desgasifican y se extruyen en caliente, posteriormente se moldean por compactación de ondas de choque a presiones iguales o superiores a 1[GPa], luego se sinterizan en vacío a una mayor temperatura, este proceso puede realizar al final de un prensado en caliente en

alternativa de un proceso de laminación, tal como se indica en la Figura 2.15 [1, 30].

Las muestras obtenidas por cualquier de los procesos anteriores pueden ser recocidas para mejorar propiedades mecánicas, aunque generalmente se utiliza para asegurar la formación de estructuras FCC [1].

2.4.5 *Proceso de sinterización mediante FAST/SPS*

La sinterización mediante FAST/SPS (por sus siglas en inglés Field Assisted Sintering Technology y Spark Plasma Sintering) es una técnica que permite fabricar objetos mediante polvos que pueden o no estar precompactado (compacto en verde), mediante la aplicación simultánea de presión mecánica y una corriente eléctrica continua pulsada. La presión permite compactar espacios y la aplicación de corriente permite la formación de cuello entre las partículas de polvo generando la sinterización. Las principales ventajas de este método con respecto a la sinterización convencional es que permite conseguir altas densidades aparentes, pero con un menor crecimiento de grano. La formación de plasma mediante esta técnica de sinterización es tema de debate puesto que no se puede verificar de forma directa la formación de este, ya que se produciría al interior de una matriz de grafito cerrada en donde se sinteriza el polvo. Por un lado, la evidencia experimental indica que el sonido producido correspondería al plasma y por otro lado, estudios teóricos sugieren que no se puede producir plasma, lo que sí está confirmado es que el proceso genera una presión de impacto de chispa [43].

El proceso de sinterización mediante FAST/SPS consta de tres etapas: la primera de ellas consiste en la activación y refinado de polvo, donde se genera un aumento de temperatura de manera localizada y momentánea mediante una descarga eléctrica entre las partículas, esto provoca la vaporización de las impurezas concentradas en la superficie, las que corresponden a la humedad y al CO₂ absorbido por las partículas; la segunda etapa es la formación y crecimiento de cuello entre las partículas de polvo, la cual es formada por la corriente eléctrica (continua o pulsada), que se conduce principalmente por las superficies generando una alta temperatura en las zonas en contacto, lo que forma al cuello entre las partículas mediante el efecto Joule, que a su vez potencia el crecimiento del cuello al aumentar la difusión de masa entre los polvos en contacto y la última etapa corresponde a la deformación plástica y densificación, el material calentado se ablanda y experimenta una deformación plástica a alta temperatura bajo la carga uniaxial aplicada a lo largo del proceso de sinterización [43].

Esta técnica permite sinterizar no solo polvos conductores sino también polvos dieléctricos, materiales avanzados metálicos y cerámicos, polvos nanométricos, nanocomposites e inclusive biomateriales. Además, en la práctica, se ha encontrado que la sinterización de polvos nanométricos suele ser más rápida que para partículas de tamaño convencional, lo cual se puede conseguir gracias a la amplia gama de parámetros ajustables del equipo, entre ellos podemos encontrar que la temperatura máxima alcanzable está entre los 1800-2500 [°C], la presión aplicada puede ser superior a 400 [MPa], la corriente aplicada está en el rango de 3000 [A] a 40000 [A] con una diferencia de potencial eléctrico entre 1 [V] a 20 [V], la potencia nominal suele estar entre los 40 [kW] y 1200 [kW], las rampas de calentamiento pueden alcanzar valores de hasta 1000 [K/min], se pueden controlar los gases presentes durante el proceso de sinterización, ya que suelen contar con una bomba de vacío y la conexión a un tanque de gas, el cual suele ser argón o nitrógeno. Con estos parámetros la sinterización se suele completar en tiempos de 5 a 30 minutos dependiendo del material y el tamaño de la muestra, la cual se consigue a temperaturas menores que por sinterización convencional, entre 200 [°C] y 500 [°C] menos,

una muestra típica tiene un diámetro de 10-15 [mm] y un grosor de aproximadamente 5 [mm]. Además, es posible sinterizar estructuras de mayor tamaño, con un diámetro de hasta 50 [mm] y piezas que alcanzan los 400 [mm] de longitud [43, 44].

La corriente directa pulsante, tal como su nombre lo indica es una corriente continua por lo cual no cambia su dirección, pero si su magnitud en función del tiempo. Esta es del tipo *on-off* y puede tener distintas frecuencias, para la cual los tiempos en el que el valor es máximo o mínimo puede ser distinto y en general la frecuencia suele ser menor a 5 [ms]. Con la aplicación de esta corriente, se generan tres efectos importantes para la sinterización; la presión por impacto de chispa, efecto Joule y efecto de difusión del campo eléctrico. El primero elimina las impurezas absorbidas por el material en las fases iniciales y generaría calentamiento en la superficie permitiendo la formación de gradientes de temperatura desde la superficie hacia el centro de las partículas, este aumento súbito de la temperatura en la superficie permite la formación de cuello. Por otro lado, tanto la matriz como la muestra se calientan por efecto Joule a temperaturas muy elevadas lo que permite una fusión localizada, dependiendo de las propiedades del material (punto de fusión y conductividad), la corriente recorre principalmente la superficie del material y mediante este fenómeno aumenta formación de cuello favoreciendo la transferencia de masa, este efecto permite una transferencia de calor más rápida que por otros medios como la convección y difusión. Finalmente, el campo eléctrico provoca difusión mediante la migración de iones. También es importante mencionar que, se pueden generar fuertes efectos direccionales debido a gradientes térmicos generados en la muestra y la dirección de la corriente eléctrica [43].

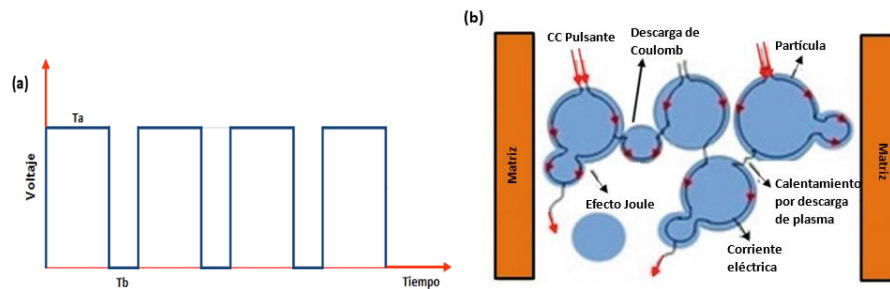


Figura 2.1 (a) Variación del voltaje a través del tiempo para una corriente directa pulsante [45]. (b) Efectos de la aplicación de la corriente para la muestra de polvo en la matriz [43].

El sistema de sinterización cuenta con un mecanismo de presión de uno o dos ejes, medición de posición y carga, unidad de control de atmósfera, matriz de grafito para generar la forma de la pieza, contenedor de enfriado por agua, un material antiadherente a la superficie de la matriz, normalmente láminas de grafito, unidad de control de temperatura, generador de pulso de corriente directa o pulsante. El generador de corriente se conecta a los punzones superior e inferior (que se encuentra en los mecanismos de presión) y aplica la corriente [43, 46].

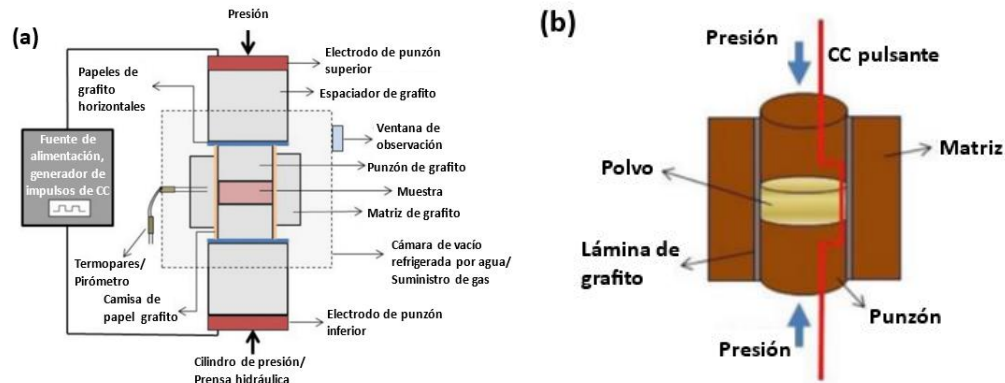


Figura 2.16 (a) Configuración equipo FAST/SPS (b) Configuración de la matriz, punzón y muestra en el equipo [43].

Cuando la temperatura de sinterización es superior a la temperatura de fusión del material se denomina sinterización en fase líquida y caso contrario en fase sólida. En el primer caso, el polvo se comienza a fundir dando lugar a la formación de cuello lo que reduce el tamaño de los poros, a medida que se funde aparecen nuevos huecos y nuevamente aparece el impacto por chispa lo que aumenta el material total fundido. La transferencia de masa ocurre por cuatro fuentes, la primera corresponde al efecto de vaporización y solidificación en la superficie de la partícula, la segunda se debe a la difusión del volumen lo cual ocurre por efectos de dilatación térmica, la tercera se refiere a la difusión entre las superficies en contacto y finalmente está la difusión del límite de grano. En la Figura 2.17, se muestran las fuentes de transferencia de masa [43].

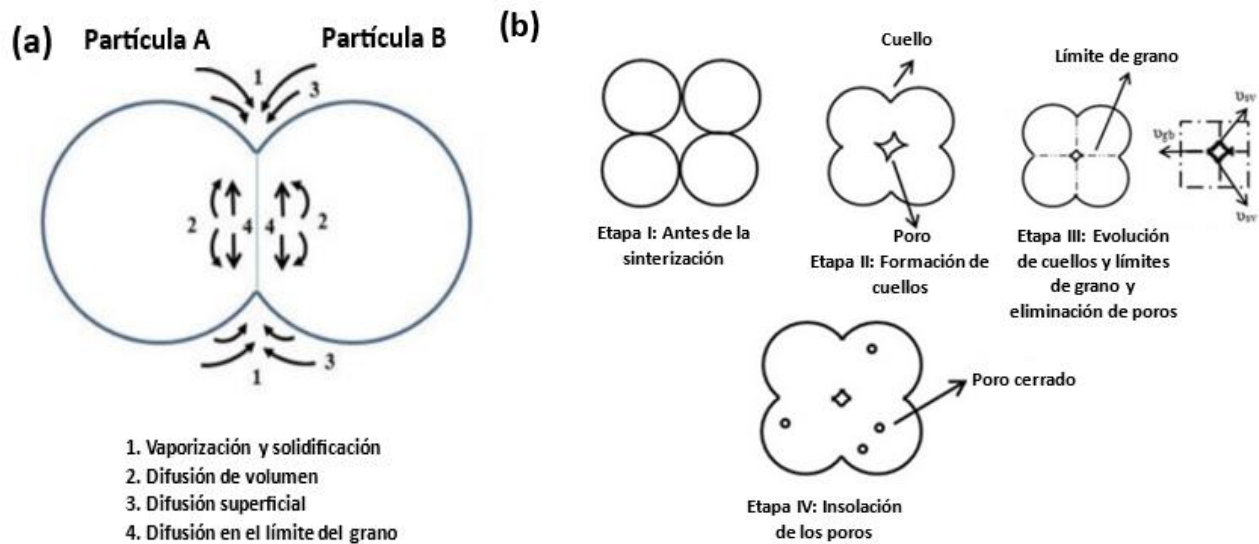


Figura 2.17 (a) Transferencia de masa para el proceso de sinterización (b) Formación de cuellos y poros durante la sinterización [43].

El proceso de sinterización FAST/SPS presenta varias ventajas significativas en comparación con los procesos convencionales de sinterización, entre ellas se encuentran: (I) la alta termo eficiencia ya que permite velocidades de calentamiento y enfriamiento rápidas, lo que resulta en una alta eficiencia del proceso por la aplicación de la corriente directa, (II) autodepuración de la superficie eliminando el exceso de material absorbido, como CO_2 y H_2O , esto contribuye a mantener una superficie limpia y libre de contaminantes, (III) se logra una sinterización a menores temperaturas entre 200 y 500 [°C] menos que en la sinterización por medio convencional como el prensado en caliente, y además, logra un gradiente de temperatura a gran escala más uniforme. Para la dirección radial al eje

de compresión se suele tener un gradiente de temperatura con un aumento y decaimiento de la temperatura antes de llegar al centro desde los bordes, sin una gran variación, para el prensado en caliente la temperatura aumenta exponencialmente de manera radial, (IV) la aplicación de corriente eléctrica permite que la transferencia de calor no sea solo homogénea a nivel macroscópico, sino que también se suministra homogéneamente a nivel microscópico en los puntos de contacto donde se necesita más energía para el proceso de sinterización, (V) se tiene un menor crecimiento de grano producto de la rápida velocidad de calentamiento y la aplicación de presión, lo cual reduce la fuerza motriz que impulsa el crecimiento de grano durante la sinterización, este proceso es capaz de separar el crecimiento de grano del proceso de densificación. Se consiguen altas densificaciones por la aplicación de presión, alcanzando densidades cercanas por debajo a la teórica. Si bien el proceso de sinterización presenta varias ventajas también presentan algunas limitaciones para aplicaciones industriales, debido al rango de tamaño con el que se puede trabajar puesto que piezas de mayor tamaño pueden presentar fuertes gradientes de temperatura, distribución no uniforme de la presión, un mayor consumo de energía y una reducción de la densidad del campo eléctrico que cruza por el material al interior de la matriz, lo que dificulta el proceso de fabricación de piezas de mayor tamaño. Se ha podido llegar a las centenas de milímetros con distintas formas [43, 47].

El polvo para sinterizar se coloca en una matriz la cual normalmente está hecha de grafito de alta densidad (HDG) o grafito isostático de alta densidad (HDIG), aunque dependiendo de la aplicación pueden ser reforzados tanto interior como exteriormente. Al interior se suele utilizar carburo de silicio y al exterior una camisa de refuerzo de grafito, fibra de carbono o Tungsteno. Para evitar que el material se adhiera a la matriz se utilizan láminas de grafito, capas pulverizadas de grafito o polvos de nitruro de boro. Por otro lado, esta matriz puede ser estándar o pressure-less. La primera corresponde a la descripción antes mencionada en donde se le aplica una presión y una corriente directa pulsante que cruza tanto por el material como por la matriz, Figura 2.18 (a). La segunda corresponde a una configuración en la cual no se aplica presión durante la sinterización por FAST/SPS, por lo cual el polvo debe estar previamente precompactado. Esta última se subdivide en 2, una de ellas cuenta además con la característica de que la corriente se distribuye solamente a través de la matriz, la que forma un crisol dejando la pieza alojada al interior solamente en contacto con un aislante en la parte inferior, lo que impide el paso de corriente por la pieza, si al interior se encuentra sin gas, vale decir en condición de vacío, la transferencia de calor se realiza por radiación desde todas las superficies del crisol y conducción para la superficie que se encuentra en la parte inferior, generando un gradiente de temperatura, Figura 2.18 (b). El otro tipo mantiene la pieza confinada por grafito tal como una matriz estándar, por lo cual la necesidad de precompactado puede no ser tan crítica como en el caso anterior Figura 2.18 (c). Un inconveniente del grafito es que puede generar carburos indeseables en la estructura a sinterizar y a su vez se deben controlar los gases al interior de la cámara de sinterización [43,48-50].

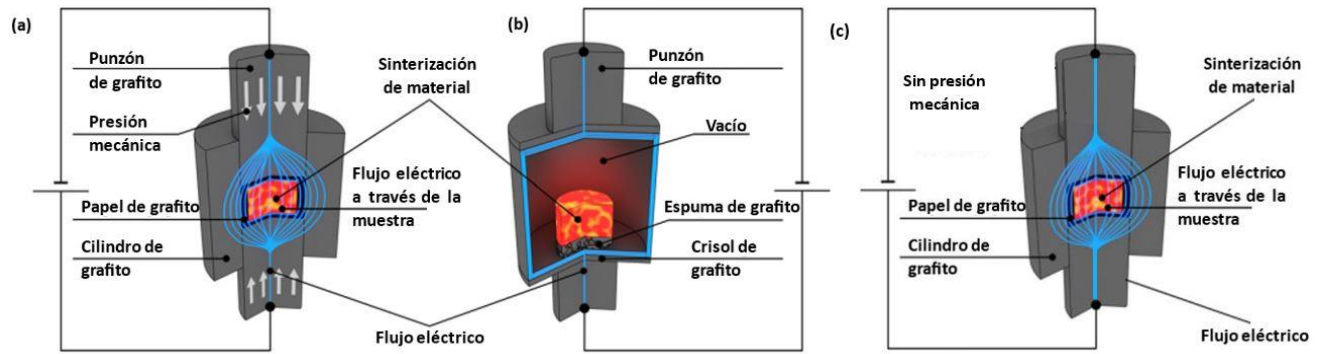


Figura 2.18 (a) Configuración de matriz estándar. (b) Matriz pressure-less que forma un crisol. (c) Matriz pressure-less. [48].

La matriz que más se encuentra en el mercado es la estándar, generalmente su interior permite conformar piezas cilíndricas, pero también se pueden conseguir distintos tipos de geometría. Como la aplicación industrial de esta tecnología no es masiva, estas matrices se suelen diseñar a pedido, en la Figura 2.19 se observa el resultado de una matriz de SPS que permite sinterizar ruedas dentadas [43] [51].

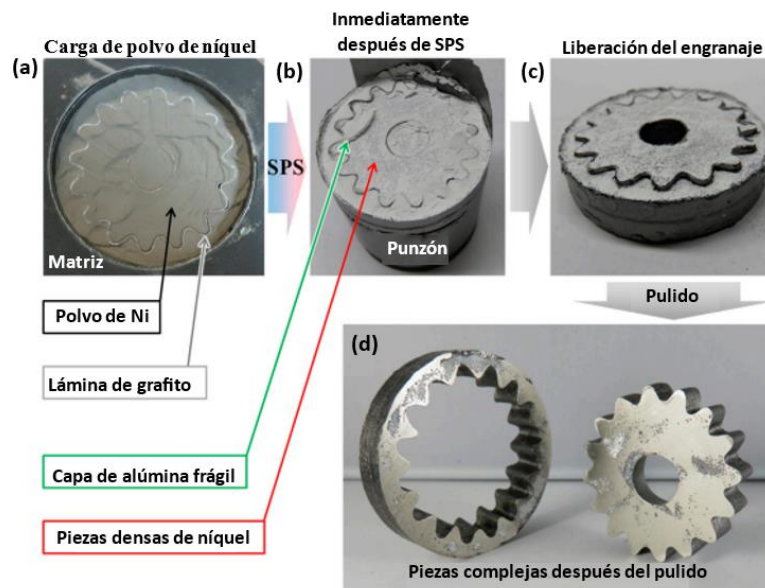


Figura 2.19 (a) Carga de polvo (b) Resultado luego de la sinterización por SPS (c) liberación de la rueda dentada (d) Piezas obtenidas después del pulido [51].

2.5 Fabricación de gradientes porosos

Los biomateriales porosos son una buena alternativa para reducir el módulo de Young, ya que reducen la rigidez en comparación a materiales densos, además, entregan una estabilización mecánica más temprana, con lo cual se evita la movilidad y micromovilidad prematura del implante, ya que cuentan con una mayor superficie para la adherencia. Por ello, en esta sección se describe acerca de los poros y gradientes de porosidad, incluyendo las técnicas de fabricación para estructuras porosas, las cuales suelen recibir el termino de espumas [25].

Un poro es un agujero o una sección vacía en una pieza, esta se puede clasificar según el tipo de

poro, un poro cerrado forma burbujas en el interior del material y un poro abierto conecta con el exterior. En la práctica, una pieza sinterizada puede presentar un tipo de porosidad o ambas (mixtas). Los poros, además, se pueden clasificar según el tamaño y morfología, la primera se subdivide en 3 categorías según el diámetro medio de los poros, microporos si el diámetro es menor a 2 [nm], mesoporos con diámetros entre 2 [nm] y 50 [nm] y macroporosos con diámetros superiores a los 50 [nm]. Si se toma en cuenta una sección o el total de una pieza se puede incluir el término de porosidad el cual se refiere al porcentaje del volumen utilizado por los poros tanto abiertos como cerrados con respecto al total que ocupa la pieza, mientras mayor sea la porosidad más probable es encontrar poros abiertos y viceversa, aunque se ve afectado por el proceso de formación de los poros, la porosidad afecta las propiedades del material y depende de su distribución en el mismo [52-54].

Un gradiente de porosidad significa que hay un cambio espacial del porcentaje porosidad de un determinado material, lo que influye en sus propiedades mecánicas, físicas y biológicas a medida que se cambia de una sección a otra, lo que influye en el resultado global. Una sección más densa tendrá mejores propiedades mecánicas, mayor densidad, pero una menor osteointegración y transporte de nutrientes, caso contrario cuando la porosidad es mayor [16].

Los biomateriales porosos con gradientes ofrecen una serie de ventajas y características esenciales. Estos materiales presentan distintos niveles de tamaño de poro, cada uno con una función específica, desde dimensiones pequeñas para emular estructuras óseas porosas hasta dimensiones más amplias que permiten la fijación mecánica durante procedimientos quirúrgicos [19, 20, 55]. Estos implantes fusionan los beneficios de los materiales densos de alta resistencia mecánica con las propiedades ventajosas de los materiales porosos, incluyendo la promoción del crecimiento óseo, la estabilización del implante y la creación de canales vasculares para mantener la vitalidad del tejido [20]. Además, los biomateriales porosos graduados/degradados (o simplemente con gradiente de porosidad) reproducen con mayor fidelidad la estructura natural de porosidad en el hueso, permitiendo la optimización del crecimiento de diferentes tejidos de forma simultánea en diversas áreas del implante [55]. Estos implantes también funcionan como andamios que facilitan la generación de tejido nuevo con características similares a las estructuras naturales, mejorando la capacidad de los implantes para resistir cargas mecánicas variables y reduciendo el problema del apantallamiento de tensiones [2,20]. Adicionalmente, estos implantes se pueden ajustar para adaptarse a las tasas variables de crecimiento óseo hacia el interior y la maduración ósea, lo que los convierte en una opción versátil y efectiva para aplicaciones biomédicas [2, 19, 20, 55].

Dentro de los gradientes podemos encontrar los radiales y longitudinales. Los gradientes radiales pueden utilizarse para los cambios presentes en el eje radial de huesos largos, tal como se muestra en el corte de la Figura 2.3 donde la zona central es menos resistente que la externa, dentro de su aplicación también están los implantes de tejido óseo en discos intervertebrales, véase la Figura 2.20 (a). Los gradientes longitudinales se pueden utilizar para implantes dentales, tal como se muestra en la Figura 2.20 (b), la utilización de una zona porosa permite mejorar la osteointegración con la mandíbula, mientras que la parte densa genera la unión mecánica lo que permite una fijación inicial y a posteriori, otro caso de aplicación es en los huesos largos, donde la sección de la epífisis tiene mayor cantidad de tejido esponjoso ya que retienen a la medula ósea roja en comparación con la diáfisis la cual tiene menor porosidad [5, 55, 56].

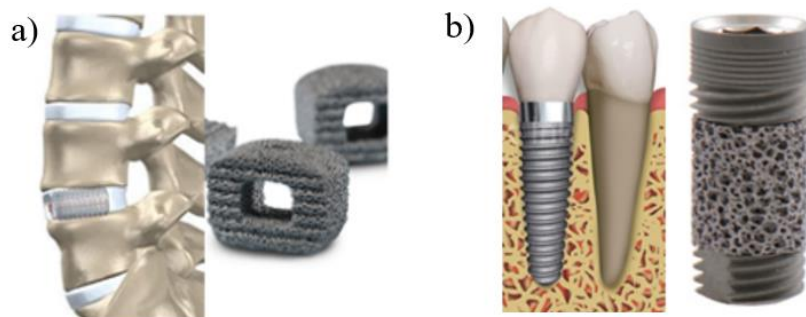


Figura 2.20 (a) Gradiente de porosidad radial para discos intervertebrales (b) Gradiente de porosidad lineal para implantes dentales [56].

2.5.1 Técnicas de formación de estructuras porosas

En esta sección se describe las principales técnicas para la formación de estructuras porosas para aleaciones de titanio mediante pulvimetalurgia como lo son las técnicas de pulvimetalurgia convencional, espaciadores y moldeo por inyección de metales en conjunto con técnicas de manufactura aditiva más utilizadas para aleaciones de titanio, se descarta el mecanizado convencional puesto que resulta más costoso por el uso de herramientas de corte, más difícil de conformar y además requiere una velocidad de procesamiento baja. [25, 30].

2.5.2 Técnica de pulvimetalurgia convencional

La presión de compactación y temperatura de sinterización utilizados en pulvimetalurgia influyen en las características microestructurales como el tamaño, el tipo, la morfología y el porcentaje de porosidad, cuando la presión de compactación es baja o despreciable se denomina loose sintering. En condiciones de presión de 38,5 [MPa] y temperatura de 1000 [°C] se puede conseguir un módulo elástico cercano al del hueso cortical con espumas de titanio, entre 20 [GPa] y 25 [GPa] con un 40% de porosidad, a pesar de estos resultados, el tamaño de poros presenta un valor alrededor de los ~17 [μm] y la resistencia mecánica obtenida es ~67 [MPa], respectivamente, lo cual no garantizan los requisitos mecánicos para su uso en aplicaciones biomédicas, lo que descarta esta técnica [25].

2.5.3 Técnica de espaciadores

La técnica de espaciador temporal (Space Holder technique) o técnica de espaciadores consiste en la aplicación de pulvimetalurgia con una mezcla de un polvo o gas (denominado como espaciador), lo cual permite controlar parámetros como la porosidad, la morfología y la rugosidad de los poros. El uso de esta técnica consta de cuatro etapas. (I) La primera corresponde a la mezcla del espaciador con los polvos de la matriz metálica, esta etapa determina la distribución aleatoria de los poros. (II) Posteriormente se realiza una etapa de compactación, la cual busca alcanzar un equilibrio entre la resistencia conseguida en la pieza en verde y la forma de las partículas compactadas que ocupan espacio, aunque se pueden realizar capas con esta técnica sin la aplicación de presión previa, pero que registran mayores porosidades y por lo cual pierde control sobre la misma. (III) La tercera etapa corresponde a la eliminación del espaciador mediante disolución o por un aumento de la temperatura dejando el resto de la estructura, con ello se busca mantener el espacio que ocupaba el espaciador vacío para mantener el porcentaje de porosidad deseado, esta etapa influye en la pureza de la estructura metálica. (IV) La última etapa consiste en la sinterización del compacto en verde. Los espaciadores se

pueden subdividir en cinco categorías; polímeros, sales inorgánicas, partículas orgánicas, gas inerte y esferas metálicas, en la Tabla 2.14 se presentan algunos espaciadores utilizados indicando su categoría, ventajas, forma de eliminación y resultados obtenidos para la producción de espumas de titanio [25, 56].

Tabla 2.14 Lista de espaciadores temporales utilizado en algunos estudios para la producción de espumas de Ti y andamios porosos [25].

Categorías	Espaciador	Ventajas	Eliminación	Resultados
Polímeros [25]	Polimetilmetacrilato (PMMA)	Control de la macromorfología de los poros.	Calentado hasta 250-450 [°C] durante 5 [h] en vacío.	Porosidades: 50% Tamaño de macroporos: 170- 221 [μm]
	Paraformaldehído (polioximetileno)	Descomponerse por completo en bajas temperaturas y sin reacciones con Ti polvo.	Eliminado por proceso catalítico.	Porosidad: 75%
Sales inorgánicas [25]	Magnesio (Mg)	Sin información.	Evaporación durante la sinterización (preforma de Mg/Ti prensada en caliente a una temperatura inferior al punto de fusión del Mg) Lixiviación con solución de ácido clorhídrico.	Porosidad: 30%, 40% y 50%
	Carbonato de amonio	Fácil y completamente desmontable debido a su moderada temperatura de descomposición, lo que garantiza una baja absorción de impurezas tal como oxígeno, nitrógeno y carbono.	Sublimación sobre los 60 [°C]	Porosidades: alrededor del 80%
	Cloruro de sodio (NaCl)	Ruta más rápida y mejor integridad estructural de las muestras.	Proceso de disolución con temperatura de agua destilada entre 50 y 60 [°C] para eliminar la lixiviación con agua.	Porosidad: 40% - 70%
Partículas orgánicas [25]	Carbamida	Limitaciones de compactación de mezclas con grandes fracciones volumétricas (sobre el 50%) y a altas presiones (sobre 300 [MPa]).	Descomposición al vacío: 133 [°C] Eliminación: Sobre 600 [°C] Lixiviación: Agua o NaOH	Porosidades: hasta el 75%. Cuando se combina con carbonato de hidrógeno de amonio: 80%
	Almidón	Ecológico fácilmente amovible por combustión, químicamente estable y no es soluble en Ti.	Eliminación del almidón de tapioca: 450 [°C] Lixiviación con agua.	Porosidad: 64% -79% Tamaño de los poros celulares abiertos: 100- 300 [μm] Módulo de Young: 1,6-3.7 [GPa]
	Cristales de sacarosa (azúcar)	Se retira fácilmente.	Lixiviación con agua.	Relación Ti/azúcar 1:1 Porosidades de

Tabla 2.14 Continuación.

Categorías	Espaciador	Ventajas	Eliminación	Resultados
				aproximadamente el 72% con un diámetro de poro de aproximadamente 0,8 - 1,0 [mm].
Gas inerte [25]	Argón	Minimizar la contaminación.	Disolución en agua desionizada caliente.	Amplia gama de tamaños de poro: a partir de unos pocos micrómetros hasta 2 [mm].
Esferas metálicas [25]	Hierro y acero	Se evita la contaminación de H ₂ y O ₂ por el espaciador Hay varias geometrías disponibles. La superficie del espaciador puede ser lisa o irregular. Se puede aplicar presión hidrostática durante la densificación.	Eliminado después de la densificación por disolución electroquímica.	Tamaño de poro del orden de milímetros.

2.5.4 El moldeo por inyección de metales (MIM)

El moldeo por inyección de metales se ha convertido en una tecnología de fabricación cada vez más esencial para la producción de piezas de precisión con volúmenes pequeños y medianos. Este método no solo reduce costos, ofrece flexibilidad en el diseño y resulta apropiado para aplicaciones biomédicas, como implantes. La técnica implica la inyección de una mezcla de polvo de metal y un aglutinante en la cavidad del molde a una temperatura por debajo de los 200 [°C] y bajo presión mediante una máquina de moldeo por inyección. La mezcla se enfría y solidifica en el molde, dando lugar a una pieza verde. Posteriormente, se elimina el aglutinante y se sinteriza la pieza [25].

2.5.5 Técnicas de manufactura aditiva

La manufactura aditiva corresponde a procesos de manufactura modernos, en los cuales se fabrican las piezas de una capa a la vez mediante modelos tridimensionales, estos se subdividen en sistemas de alimentación de polvo o lecho de polvo, los cuales deben ser prealeado y no atomizados ya que este último puede provocar segregaciones, también se subdivide según el tipo de material a utilizar ya sea polvo, alambre o laminas, otro criterio es el método de aplicación de energía entre los cuales se encuentra el láser, el haz de electrones, el plasma y la aplicación de temperatura, estos también se diferencian si son procesos en estado líquido o en estado sólido, siendo los primeros procesos directos ya que no requieren un post proceso, como en el caso del segundo en que las piezas resultantes requieren ser sinterizadas [25].

Entre las técnicas de manufactura aditiva utilizadas para metales se encuentra la fusión selectiva por láser, fusión selectiva por haz de electrones, sinterizado selectivo por láser, estereolitografía, trazado en 3D, entre otros. La fabricación aditiva por lecho de polvo permite garantizar la homogeneidad de la aleación y tener un buen control dimensional. Las HEAs suelen realizarse

mediante las técnicas descritas en la sección 2.4, sin embargo, también se desarrollan mediante manufactura aditiva, como la fusión selectiva por láser (SLM) y la sinterización selectiva por láser (SLS), las cuales son aplicadas para desarrollar aleaciones de alta entropía para metales de transición. Por otro lado, la técnica de fusión selectiva por láser y la deposición de metal por láser (LMD) son las más utilizadas para HEAs refractarias en donde se suelen obtener estructuras BCC. La primera utiliza un rayo láser para crear piezas mediante la fusión de polvos metálicos finos, un entorno inerte controlado mediante un lecho de polvo. En la segunda, se inyecta polvo metálico en el haz enfocado de un láser de alta potencia, en condiciones atmosféricas muy controladas, el rayo láser focalizado funde el polvo y genera un pequeño baño de fusión en el material base, algunos ejemplos de ello y su respectiva estructura cristalina se presenta en la Tabla 2.15. En general los resultados de fabricación aditiva indican que los materiales obtenidos tienen mejores propiedades en la dirección en la cual se forma la aleación, estos materiales pueden someterse a procesos de recocido para mejorar sus propiedades [1, 25, 30].

Tabla 2.15 Aleaciones de alta entropía de elementos refractarios obtenidos por manufactura aditiva [29].

HEAs	Método	Composición de las fases
HfNbTaTiZr	LMD	BCC
MoNbNiTa	SLM	BCC
MoNbNi _{0.5} TaTi _{0.5}	SLM	BCC
MoNbTaTi	SLM	BCC
Mo _{0.6} Nb _{0.6} Ta _{0.6} Ti _{1.4} Zr _{1.4}	SLM	BCC

2.5.6 Alcance y limitaciones de las técnicas formación de estructuras porosas

La pulvimetalurgia presenta poros aleatoriamente distribuidos y con una amplia gama de tamaños, al contrario de la manufactura aditiva en donde se tiene un mayor control. Sin embargo, las primeras son más fáciles de industrializar, más rápidas y menos costosas, además se debe considerar que elementos como el titanio poseen un elevado punto de fusión y una fuerte reactividad química con los gases atmosféricos por lo cual los procesos en estado líquido pueden no ser adecuados [25].

La técnica de espaciadores permite llegar a porosidades elevadas con un mayor y fácil control de parámetros como la morfología, porcentaje y tamaño poro a través de la granulometría del espaciador, si bien los poros se disponen de forma aleatoria y con una amplia gama de tamaños, disminuye el control sobre la arquitectura de los poros y otros parámetros como la distribución de tamaños e interconectividad, lo cual podría considerarse una desventaja respecto a técnicas de manufactura aditiva, pero hay estudios que indican que los implantes óseos fabricados con una distribución aleatoria de poros de diferentes tamaños imitan la estructura del hueso natural y tienen un mayor rendimiento en aplicaciones de regeneración ósea, en la Tabla 2.16 se presenta una comparativa detalla de ventajas y desventajas para cada método descrito [25].

Tabla 2.16 Comparación de las distintas metodologías de procesamiento de implantes de Ti poroso [25].

Método	Sub-método	Ventajas	Desventajas
Métodos convencionales	Pulvimetalurgia mediante espaciadores	Alto nivel de porosidad (60%–80%) distribuidos homogéneamente con resistencia mecánica adecuada. Fácil control de los parámetros de porosidad, como la morfología de los poros, el porcentaje y la distribución poros. Creación rápida de prototipos fáciles de industrializar, menos costosas y que SLM. La distribución aleatoria e irregular de los poros.	La aleatoriedad del proceso y el tipo de espaciador podrían producir una variación en el grosor de la pared y el tamaño de la interconexión que puede deteriorar su rendimiento mecánico. Partículas residuales de espaciador. Limitación geométrica de productos fabricados.
	Moldeo por inyección de metales	Capaz de producir piezas pequeñas tanto porosas como densas. Flexibilidad de diseño.	Tamaño de pieza reducido. Se elimina una cantidad de material durante el procesamiento. Entre un 15% y 20% de contracción lineal durante el procesamiento. Alto coste inicial.
Manufactura aditiva de metales	Fusión selectiva por láser	Prácticamente sin restricción geométrica. Fácil y rápida impresión.	Costo elevado por láseres y alto consumo energético. Inestabilidades del baño de fusión y tensiones residuales.
	Deposición de metales por láser	Reducción del desperdicio de material. Combinación de diferentes materiales. Buena precisión geométrica. Obtención de prototipos rápido y reparación in situ. Fabricación de materiales funcionales.	Pocas aplicaciones y seleccionadas propiedades imprevistas: Las piezas tienen historias térmicas complejas Equipos de alto coste Las tensiones residuales suelen estar presentes, así como la anisotropía en las propiedades mecánicas Libertad de diseño limitada

2.5.7 Técnicas para la formación de gradientes

La ventaja de una estructura con gradiente es que permite imitar el comportamiento estructural del hueso, en la cual la densidad no es uniforme, para la formación de estas estructuras los métodos de manufactura aditiva son suficientes puesto que solo se debe modificar el modelo de la pieza, algunos ejemplos exitosos son aleaciones de $Al_xCoCrFeNi$ (con $x < 0,5$). Por otro lado, la técnica del espaciador temporal con espaciador sólido es una buena alternativa para la formación de gradientes, ya que con el uso de matrices de compactación se pueden generar gradientes longitudinales y radiales, como es el caso para la aleación de Ti6Al4V y que además podría utilizarse para la fabricación de HEAs [25,52,57-59].

2.5.8 Diseño de gradientes funcionales de porosidad para pulvimetalurgia

El cálculo de las masas para cada capa depende de la geometría de la estructura a desarrollar la ecuación (2.8) muestra el cálculo de la masa de aleación para formar una capa de gradiente longitudinal ($m_{L,aleación}$), donde la densidad teórica de la aleación ($\rho_{teo,mix}$) se multiplica por un factor de 0,9. Este producto recibe el nombre de densidad en verde, puesto que, en la literatura se puede llegar a compactar hasta un 90% para procesos de pulvimetalurgia. Las restricciones geométricas corresponden al volumen del cilindro que se forma en cada capa, el cual se obtiene mediante el diámetro externo (D_{total}) y la altura de capa (h_{capa}). Finalmente, se multiplica por el porcentaje de material solicitado que es el complemento de la porosidad total esperada en porcentaje ($P_{global,teo\%}$) [4, 60].

$$m_{L,aleación} = (0,9\rho_{teo,mix}) \frac{\pi D_{total}^2}{4} h_{capa} \left(1 - \frac{P_{global,teo\%}}{100}\right) \quad (2.8)$$

El cálculo de la masa del espaciador para el gradiente longitudinal es similar salvo que se utiliza la densidad teórica del espaciador ($\rho_{teo,espaciador}$) y se multiplica por la porosidad total esperada, tal como se muestra en la ecuación (2.9).

$$m_{L,espaciador} = (0,9\rho_{teo,espaciador}) \frac{\pi D_{total}^2}{4} h_{capa} \frac{P_{global,teo\%}}{100} \quad (2.9)$$

La masa de la aleación para una capa de gradiente radial ($m_{R,aleación}$), se calcula mediante la ecuación (2.10), donde el cambio con respecto a la ecuación (2.8) consiste en el cambio de volumen donde se considera la altura total (h_{total}) y la sección anular mediante el diámetro externo e interno de cada capa, $D_{capa,ext}$ y $D_{capa,int}$, respectivamente. Lo anterior es análogo para el cálculo de la masa del espaciador para el gradiente radial ($m_{R,espaciador}$) la cual se presenta en la ecuación (2.11).

$$m_{R,aleación} = (0,9\rho_{teo,mix}) \frac{\pi(D_{capa,ext}^2 - D_{capa,int}^2)}{4} h_{total} \left(1 - \frac{P_{global,teo\%}}{100}\right) \quad (2.10)$$

$$m_{R,espaciador} = (0,9\rho_{teo,espaciador}) \frac{\pi(D_{capa,ext}^2 - D_{capa,int}^2)}{4} h_{capa} \frac{P_{global,teo\%}}{100} \quad (2.11)$$

2.6 Técnicas de caracterización de las propiedades físicas, microestructurales y mecánicas de las estructuras porosas sinterizadas

En esta sección se detalla los fundamentos teóricos para determinar distintas propiedades de las estructuras porosas. En ella se entregan las bases para determinar la densidad obtenida del proceso de sinterización de una pieza mediante el ensayo de Arquímedes. Posteriormente se detalla la evaluación de características microestructurales mediante microscopía óptica, en conjunto con los principios de la microscopía electrónica de barrido. Se describe la base de la difracción de rayos X en conjunto con métodos para detectar fases presentes dentro de una muestra y, por último, la determinación de propiedades mecánicas de dureza y módulo de Young mediante indentación instrumentada.

2.6.1 Determinación de la densidad mediante el ensayo de Arquímedes

El ensayo de Arquímedes se basa en el principio del mismo nombre, con el cual se puede determinar la densidad de una estructura sinterizado mediante metalurgia de polvos, para ello es necesario entender la distribución de la estructura, tal como se presenta en Figura 2.21, donde la zona gris corresponde a la aleación de alta entropía sinterizada mediante FAST/SPS, las zonas de color anaranjado corresponden a la porosidad cerrada las cuales están rodeadas por el polvo metálico y la zona azul corresponde a la porosidad abierta las cuales tienen comunicación con la superficie, el volumen de la aleación corresponde al teórico ($V_{\text{teórico}}$), volumen de porosidad cerrada ($V_{\text{P}_{\text{cerrada}}\%}$) y volumen de porosidad abierta ($V_{\text{P}_{\text{abierta}}\%}$), respectivamente, donde el volumen externo (V_{exterior}) corresponde a la suma de estos tres volúmenes [34].

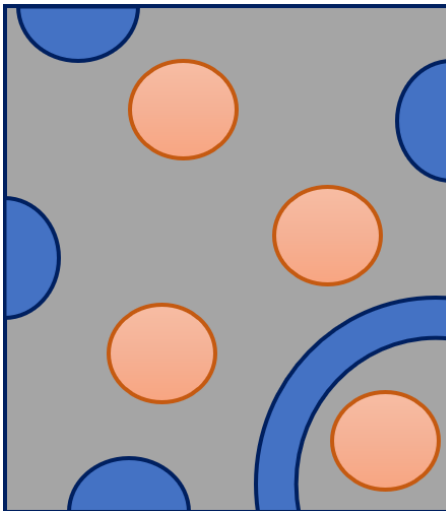


Figura 2.21: Dibujo ilustrativo para una estructura sinterizada porosa.

La norma ASTM B962-17 establece un método estandarizado para obtener la densidad de los productos pulvimetalúrgicos sinterizados, para ello es necesario realizar 4 mediciones, masa seca (m_{seca}); la cual corresponde a la masa antes de realizar el ensayo, temperatura del fluido en donde se sumergirá la muestra, masa saturada (m_{saturada}); corresponde a la masa de la muestra considerando el volumen de porosidad abierta cubierta por un líquido, masa sumergida ($m_{\text{sumergida}}$); se refiere a la masa de la muestra inmersa en un fluido en donde se ve afectada por la fuerza de empuje que se realiza sobre la misma. Al realizar un balance de fuerzas en la muestra inmersa en el fluido considerando todo

el volumen exterior se puede obtener la densidad sinterizada (ρ_s) de la muestra, mediante el principio de Arquímedes, tal como se indica en la ecuación (2.12) [61, 62].

$$\rho_s = \frac{m_{seca} \rho_{fluid}}{m_{saturada} - m_{sumergida}} \quad (2.12)$$

El ensayo de Arquímedes además permite conocer el porcentaje de la porosidad abierta y cerrada, para ello se debe considerar la ecuación (2.13) con la cual se obtiene el volumen teórico de la muestra considerando la masa seca y la densidad de la aleación ($\rho_{teórica}$) y para obtener el volumen exterior se puede reacomodar la ecuación (2.12) generando la ecuación (2.14) [34, 62].

$$V_{teórico} = \frac{m_{seca}}{\rho_{teórica}} \quad (2.13)$$

$$V_{exterior} = \frac{m_{saturada} - m_{sumergida}}{\rho_{fluid}} \quad (2.14)$$

El volumen de porosidad abierta ($V_{P_{abierta}\%}$) corresponde a la masa de fluido que almacenan los poros abiertos en relación con la densidad del fluido que lo cubre al realizar el ensayo, tal como se indica en la ecuación (2.15). Finalmente, se obtiene el volumen de porosidad cerrada ($V_{P_{cerrada}\%}$) como el valor del volumen exterior menos los volúmenes calculados anteriormente [34, 62].

$$V_{P_{abierta}\%} = \frac{m_{saturada} - m_{seca}}{\rho_{fluid}} \quad (2.15)$$

$$V_{P_{cerrada}\%} = V_{exterior} - V_{P_{abierta}\%} - V_{teórico} \quad (2.16)$$

Con los valores obtenidos en las ecuaciones anteriores se puede obtener el porcentaje de porosidad abierta ($P_{abierta\%}$) y cerrada ($P_{cerrada\%}$) respecto al volumen total ($V_{exterior}$) mediante las ecuaciones (2.17) y (2.18), respectivamente [34].

$$P_{abierta\%} = \frac{V_{P_{abierta}\%}}{V_{exterior}} 100\% \quad (2.17)$$

$$P_{cerrada\%} = \frac{V_{P_{cerrada}\%}}{V_{exterior}} 100\% \quad (2.18)$$

El valor de la porosidad total o global ($P_{total\%}$) será la suma del porcentaje de la porosidad abierta y cerrada, tal como se muestra en la ecuación (2.19) [34].

$$P_{total\%} = \frac{V_{P_{abierta}\%} + V_{P_{cerrada}\%}}{V_{exterior}} 100\% \quad (2.19)$$

2.6.2 Caracterización de poros

La morfología del poro hace referencia a la forma que tienen los poros en un material, considerando las características de superficie, geometría, interconexión, orientación, entre otros, con

ello se puede determinar la porosidad total o global ($P_{\text{total\%}} / P_{\text{Al}}$), factor de forma (F_f), convexidad (R), diámetro equivalente (D_{eq}), densidad de poros (D_p), relación de aspecto, perímetro, perímetro convexo, interconectividad entre poros (C_{poro}) y distancia media entre poros (λ), estos parámetros morfológicos pueden ser determinados mediante el análisis de imagen [52, 54].

Como se mencionó anteriormente, la porosidad total representa la cantidad de espacio vacío en comparación con su volumen total. Se determina mediante la micrografía con la ecuación (2.20) donde A_i , representa el área de cada poro sin incluir material que pueda estar rodeado por el poro y A_r , el área total de la imagen, este también se puede determinar mediante el ensayo de Arquímedes tal como se explica en la sección 2.6.1 [34, 52].

$$P_{\text{total\%}} = 100 \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{A_r} \quad (2.20)$$

El factor de forma mide la circularidad de un poro, un valor cercano a 1 indica que el poro es perfectamente circular, mientras que valores más bajos sugieren poros más alargados o irregulares. Se calcula con la ecuación (2.21), donde W , representa la redondez de los poros el cual se determina mediante la ecuación (2.22), en la Figura 2.22 (a) se presentan factores de forma para distintas geometrías [52].

$$F_f = \frac{1}{W} \quad (2.21)$$

$$W = \frac{(P_{\text{poro}})^2}{4 \pi A_{\text{poro}}} \quad (2.22)$$

La Convexidad evalúa cuánto se asemeja un poro a una forma convexa. Valores cercanos a 1 indican poros más convexos, vale decir que presentan pocas hendiduras (zonas cóncavas), cuando el valor es 1 es porque forma un círculo perfecto, mientras que valores menores sugieren poros más cóncavos, tal como se muestra en la Figura 2.22 (b) [52].

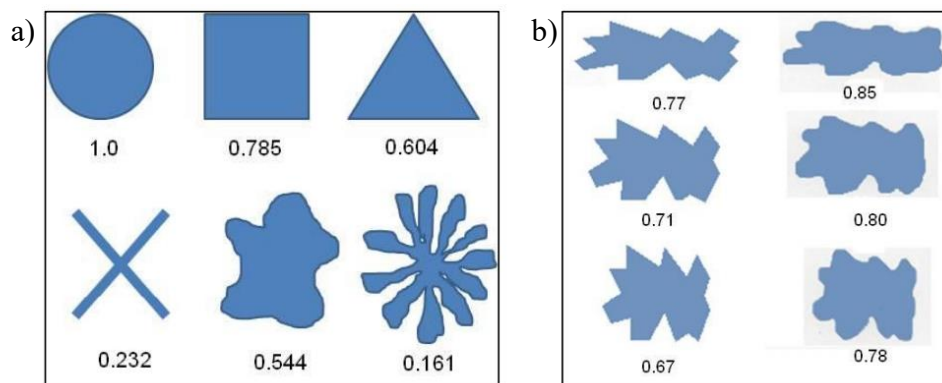


Figura 2.22 (a) Factores de forma para distintas geometrías (b) Valores de convexidad para distintas geometrías [52].

El Diámetro Equivalente (D_{eq}) corresponde al diámetro principal y se obtiene con el promedio de los diámetros en intervalos de dos grados pasando a través del centroide del poro, véase la Figura 2.23 (b), por otro lado el Aspecto es la relación entre el diámetro mayor y menor de una elipse

equivalente al poro, tal como se muestra en la Figura 2.23 (a) y el Perímetro Convexo vuelve convexas a las zonas cóncavas, tal como se representa en la Figura 2.23 (d) [52].

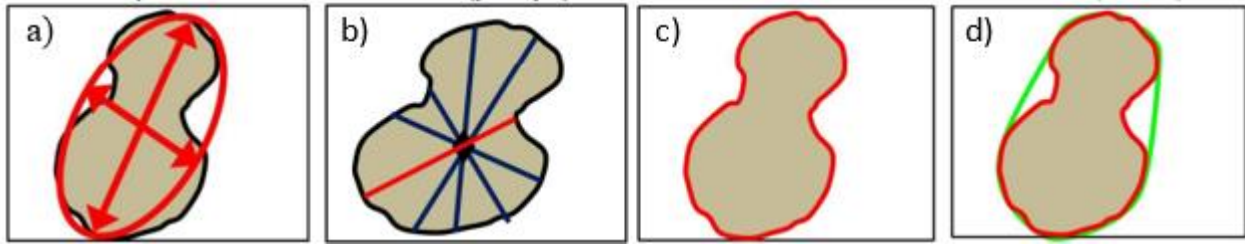


Figura 2.23 Ejemplos de parámetros de evaluación (a) Aspecto (b) diámetro principal (c) Perímetro (d) Perímetro convexo [52].

Por su parte, La densidad de poros cuantifica el número de estos (N°_{poro}) en una determinada área, obtenida de micrografías ($A_{\text{micrografía}}$), la cual se presenta en la ecuación (2.23) [52].

$$D_p = \frac{N^{\circ}_{\text{poro}}}{A_{\text{micrografía}}} \quad (2.23)$$

Otro parámetro es la Contigüidad de Poros o interconectividad de poros, el cual indica la probabilidad de encontrar poros conectados en largas cadenas. Este se mueve en un rango entre 0 y 1, cuando no hay intercambios poro/matriz este tiene el valor de 1, si presenta intercambios poro/poro, es porque forma largas cadenas, por otro lado, esta toma el valor de 0 cuando el poro está completamente aislado. Este término se calcula con la ecuación (2.24) donde $N_{\text{poro/poro}}$ corresponde al número de veces en que se detecta que un poro está en contacto con otro para una sección en específica y $N_{\text{poro/matriz}}$ corresponde al número de veces en que se pasa de la matriz al poro y viceversa en una sección en específica [52].

$$C_{\text{poro}} = \frac{2N_{\text{poro/poro}}}{2N_{\text{poro/poro}} + N_{\text{poro/matriz}}} \quad (2.24)$$

La Distancia Media Entre Poros, camino libre medio o tamaño medio de los cuellos entre poros corresponde a la distancia promedio entre los centroides de los poros de una muestra, lo que entrega información sobre la distribución espacial de los poros y se calcula mediante la ecuación (2.25) [52].

$$\lambda = \frac{1}{1 - C_{\text{poro}}} \frac{100 - P_{\text{global\%}}}{P_{\text{global\%}}} D_{\text{eq}} \quad (2.25)$$

2.6.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los microscopios ópticos tienen una limitante debido a la longitud de onda de la luz visible con lo cual se restringe la resolución máxima que es capaz de registrar el equipo, en conjunto con deformaciones en la lente o desalineamientos ópticos, la resolución máxima que se puede alcanzar esta en el rango de 200 a 250 [nm]. A modo de representar estructuras a menores escalas se desarrolló la microscopía electrónica de barrido (SEM), la cual puede tener una resolución menor al nanómetro, esto es posible ya que se utiliza un haz de electrones cuyo comportamiento ondulatorio puede alterarse mediante la aplicación de un campo eléctrico, de este modo alterar la longitud de onda, la que es menor a la de la luz visible, lo que genera una respuesta en el material a estudiar que puede ser detectada

entregando información sobre la topografía y composición de la superficie, además esta técnica presenta una mayor profundidad de campo con lo cual se pueden percibir mejor los detalles de los volúmenes de la superficie [63].

Los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido se presentan en la Figura 2.24, donde la fuente de electrones conocida también como cañón de electrones es el lugar en donde produce el haz de electrones primario y se aceleran en la columna a un voltaje determinado (sección ánodo-cátodo), la fuente puede estar compuesta por filamentos de tungsteno, cañones de emisión de campo, entre otros, las lentes concentradoras tal como su nombre lo indican aumentan la densidad de electrones lo que reduce el tamaño del haz, la lente objetivo enfoca el flujo de electrones primario en la muestra mediante bobinas de exploración. Es importante mencionar que la columna y la cámara en donde se coloca la muestra deben estar en vacío para evitar la interacción de los electrones con los gases residuales. Por otro lado, el esquema cuenta con tres detectores uno para electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos los cuales permiten generar imágenes en escala de grises [63].

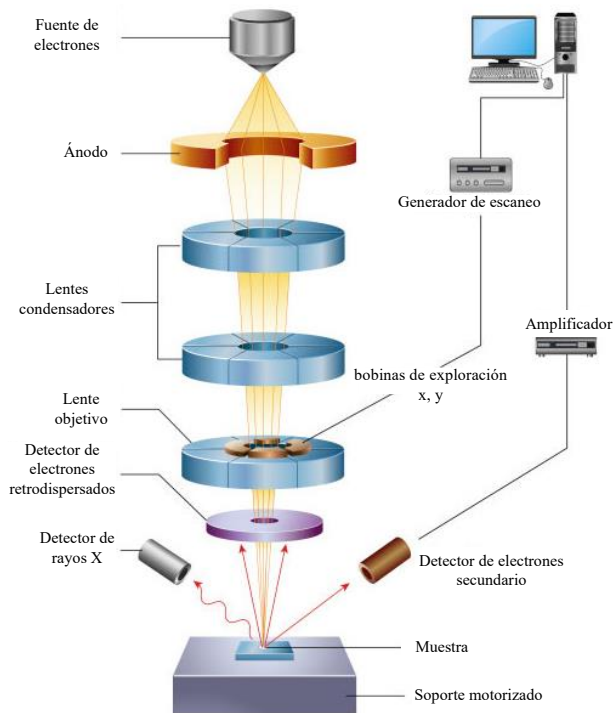


Figura 2.24 Esquema general de un microscopio electrónico de barrido [68].

El haz de electrones incide en la muestra y la penetra dependiendo de la intensidad del voltaje aplicado a los electrones y de la densidad del material, mientras mayor sea el primero y menor el segundo mayor será la penetración y viceversa. En la Figura 2.25, se presenta la interacción del haz de electrones, en donde se observa los electrones de Auger los cuales penetran alrededor de 1[nm], los electrones secundarios que penetran hasta 100 [nm] lo cual permite estudiar la morfología, los electrones retrodispersados con una profundidad de penetración de hasta 500 [nm] con los que se puede comprender la morfología y composición del material, los rayos X característicos se presentan en profundidades cercanas a los 10 [μm] y permiten identificar la composición química, en algunos materiales es posible la generación fotones mediante el fenómeno de cátodo luminiscencia que ocurre

a una penetración entre 10 y 20 μm [63].

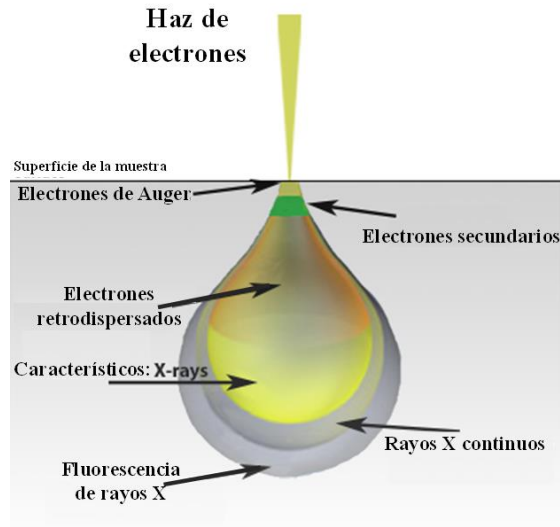


Figura 2.25 Representación de la interacción de una muestra con un haz de electrones [63].

Los electrones secundarios se producen debido a dispersión inelástica o por interacciones que producen transferencia de energía del haz de electrones a los átomos de la muestra, estos al generarse más cerca de la superficie, son independientes del material con lo cual se pueden generar imágenes topográficas detectadas por el detector de electrones secundarios (SED) [63].

Los electrones retrodispersados se producen por la dispersión elástica en ángulos superiores a los 90° y se ve afecto por la carga positiva del núcleo atómico, mientras mayor sea el número atómico mayor será la carga positiva del núcleo y por lo tanto mayor la densidad de electrones retrodispersados. Los detectores BSD (detector de electrones retrodispersados) generan imágenes con las cuales se puede identificar cambios en la composición de la superficie mediante la intensidad registrada por lo cual se pueden clasificar fases con distintas composiciones [63].

Los rayos X característicos se emiten cuando un electrón del haz desplaza a un electrón de la capa interna del átomo que es reemplazado por otro de la capa externa, esta diferencia de energía es propia de cada átomo y libera un rayo X característico del elemento, la cual puede correlacionarse a un elemento en particular al ser registrado, con ello se obtiene una espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), la cual permite identificar los elementos presentes en la muestra. La ventaja de esta técnica y de la SEM en general, es que es un método rápido, preciso y no destructivo para estudiar la composición y topografía de la muestra [63].

2.6.4 Difracción de rayos de X (DRX)

Los rayos X se descubrieron en 1895 por el científico alemán Wilhelm Conrad Roentgen, los cuales no son visibles por el ojo humano, pero son mucho más penetrantes que la luz en los cuerpos opacos, por ello se comenzaron a utilizar en áreas como la salud y la ingeniería por medio del desarrollo de radiografías. En 1912, se determina que los rayos X corresponden a radiación electromagnética al igual la luz visible, pero con longitudes de onda mucho más pequeñas entre 10^{-2} y 10^2 [Å], y por consiguiente con frecuencias entre 10^{16} y 10^{20} [Hz], por lo tanto, la longitud de onda es menor a la distancia existente entre los átomos de una molécula. La determinación de la naturaleza de los rayos X, se descubrió mediante la difracción que presentaban estos al pasar por un cristal, donde se observaba que el haz de ondas de rayos X incidente se desvía al chocar con un obstáculo, para este caso la estructura atómica del cristal. Lo descrito anteriormente indica que mediante la difracción se pueden revelar tamaños más pequeños que los que se obtienen por radiografías, con órdenes de 1 [Å], el cual es cercano al tamaño de un núcleo atómico, lo que permite detectar átomos en una red cristalina y así poder determinar la estructura de esta [64].

La difracción es un fenómeno que ocurre cuando una onda incide sobre un obstáculo con una distancia del mismo orden de magnitud que la onda incidente, lo que produce una dispersión de la onda. El método de difracción de rayos X, es una técnica indirecta que permite determinar la estructura cristalina de un material. Se sustenta en base a la ley de Bragg, la cual establece que la diferencia de camino entre dos ondas reflejadas por planos cristalinos paralelos es un múltiplo entero de la longitud de onda para un determinado ángulo, véase la ecuación (2.26) donde n , corresponde a un número entero el cual representa el orden del pico de difracción, λ la longitud de onda de los rayos X, d la distancia interplanar la cual depende del parámetro de red y los índices de Miller (h , k y l) y θ el ángulo de incidencia el cual recibe el nombre de ángulo de Bragg. Este ángulo cumple con que se mantiene el desfase de las ondas refractadas respecto a los incidentes. Vale decir, que si el frente de onda incidente está en fase (frente polarizado), el frente de onda refractado también lo está, lo que provoca interferencias constructivas que pueden ser detectadas, tal como se muestra en la Figura 2.26, donde la distancia entre la proyección del frente de ondas incidentes y el frente de ondas refractados es de 2θ . Es importante tener en cuenta que el valor de la longitud de onda es constante en todo el experimento y es independiente del elemento a analizar, por otro lado, el número entero que representa el orden de difracción es constante para cálculos de la longitud de onda, sin embargo, afecta en el valor de θ y la distancia [64-66].

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.26)$$

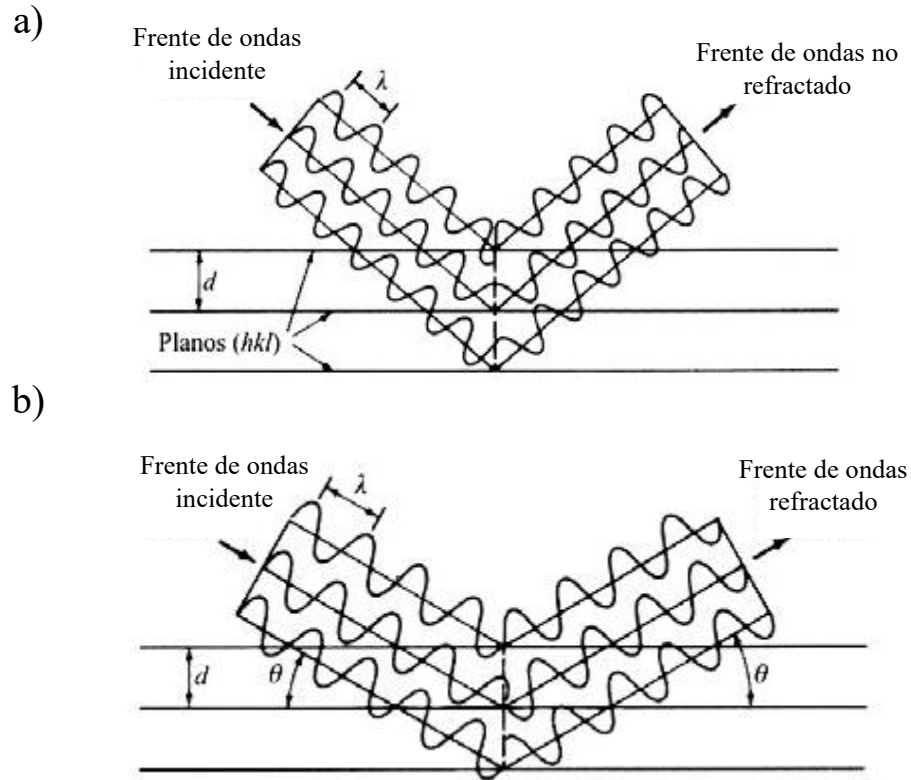


Figura 2.26 Refracción de un frente de onda por los planos (hkl) de un cristal. (a) Para ángulos arbitrarios sin refracción (b) Para ángulo de Bragg [65].

El ensayo de difracción de rayos X permite el estudio de la cristalinidad de la muestra, con el cual se puede determinar las fases cristalinas de una muestra, parámetros de red, la comparación con bases de datos para determinar las celdas unitarias, medir la pureza de una muestra, entre otros. Las ventajas de este ensayo permiten ahondar y profundizar estudios los cuales pueden ser aplicados en distintas áreas como la ciencia de los materiales, geología, minería, ingeniería química, biología, biotecnología, entre otros [64, 66, 67].

Este ensayo consiste en una fuente de rayos X, la muestra y un detector, el haz de rayos X que incide en la muestra es previamente filtrado para utilizar solamente una longitud de onda, la cual corresponde a la radiación característica con mayor intensidad. El frente de ondas es direccionado mediante rendijas para determinar correctamente el ángulo de incidencia, los ángulos de Bragg, la fuente y el detector, el cual se mueve de forma coordinada con el transmisor registrando la intensidad de radiación para cada ángulo, tal como se indica en la Figura 2.27. Con el registro de estas variables se obtiene un difractograma, el cual corresponde a un gráfico que indica la intensidad de los rayos X refractados en una muestra a medida que varía el ángulo de incidencia (intensidad vs 2θ), donde los valores máximos (peaks) indican planos que cumplen con la ley de Bragg [64, 65, 67].

Una consideración importante es que se pueden generar interferencias entre las ondas, lo que genera que, aunque si existen planos que cumplan la ley de Bragg no generen difracción, esto depende de los índices de Miller, por lo cual se puede determinar la estructura cristalina presente en la muestra [64-66].

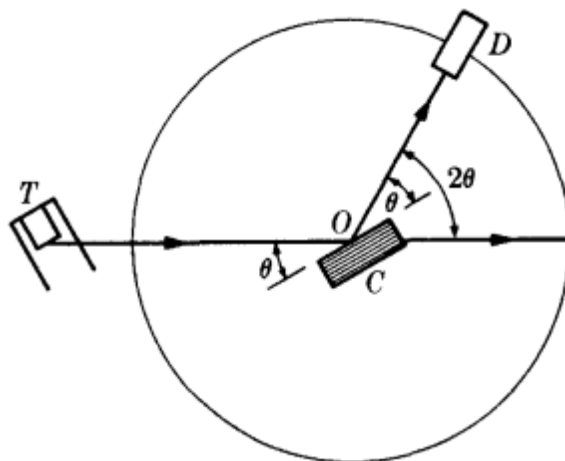


Figura 2.27 Esquema para el ensayo DRX. Donde T representa al transmisor de rayos X, D el detector, O el punto de incidencia en la superficie de la muestra C, tanto T como D se mueven en función del ángulo de incidencia θ [64].

El difractograma presenta peaks de intensidad el cual se debe a la superposición de toda las ondas constructivas y destructivas, las cuales se generan por la posición de los átomos en la celda unitaria, por otro lado, la posición de los picos para una estructura cristalina depende directamente de la ley de Bragg. El ancho de los peaks puede variar por el tamaño del cristal que difracta coherentemente o por deformaciones en la red cristalina, lo que genera microtensiones y desplazamientos horizontales de los peaks, cuando se trabaja con una mezcla de elementos si el soluto es más pesado que el disolvente, el peak se tenderá a correr hacia la izquierda y viceversa. Un factor determinante al momento de comparar resultados es la temperatura ya que a medida que aumenta esta tenderá a aumentar el valor de la radiación emitida y a correr la posición de los peaks a la izquierda, tal como se observa en la Figura 2.28, por lo cual se requiere considerar cierta variabilidad al momento de comparar resultados [66, 67].

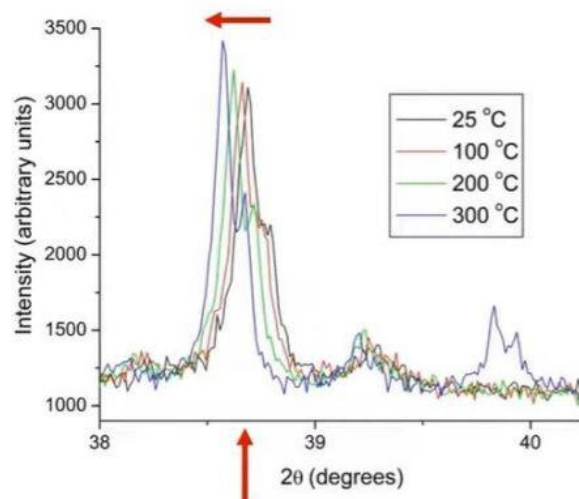


Figura 2.28 Difractogramas del mismo material a distintas temperaturas [67].

2.6.5 Determinación de estructuras cristalinas

En esta sección se discute acerca de tres métodos para determinar la estructura cristalina de un material, basado en datos obtenidos mediante difracción de rayos X, los cuales consisten en evaluar los

resultados de parámetros de red, índices de Miller y el número total de átomos por celda unitaria. Se encuentran tres tipos de estructuras cristalinas cúbicas, cúbica simple (SC), cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y cúbica centrada en las caras (FCC), tal como se muestra en la Figura 2.29, (A), (B) y (C), respectivamente, donde en (a) se muestra una representación de esferas rígidas en la celda unitaria, (b) una celda unitaria de esfera reducida y (c) una porción de muchos átomos que es conformada por celdas unitarias [66].

La ley de Bragg tal como se indicó en la sección 2.6.3 permite analizar los patrones obtenidos mediante difracción de rayos de X, con la cual se puede determinar la distancia interatómica (d) mediante la ecuación (2.26) y, con ello, la estructura cristalina en base a los parámetros de red, los cuales corresponden a magnitudes que describen las dimensiones y la geometría de la celda unitaria en una red cristalina. Para un cristal cúbico, la longitud de la celda unitaria (a , b y c) corresponde a la distancia entre dos puntos equivalentes en la red cristalina, los cuales son iguales y por ende los ángulos entre los ejes de la celda unitaria (α , β y γ) también son iguales con un valor fijo de 90° . Con ello se establece una relación entre la distancia interatómica proporcionada por la ley de Bragg y el parámetro de red para determinar la estructura cristalina. La ecuación (2.27) indica la relación existente entre la distancia interplanar y la longitud de la celda unitaria para una estructura cúbica centrada en el cuerpo, mientras que la ecuación (2.28) establece la relación para una estructura cúbica centrada en las caras [66].

$$d_{BCC} = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (2.27)$$

$$d_{FCC} = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad (2.28)$$

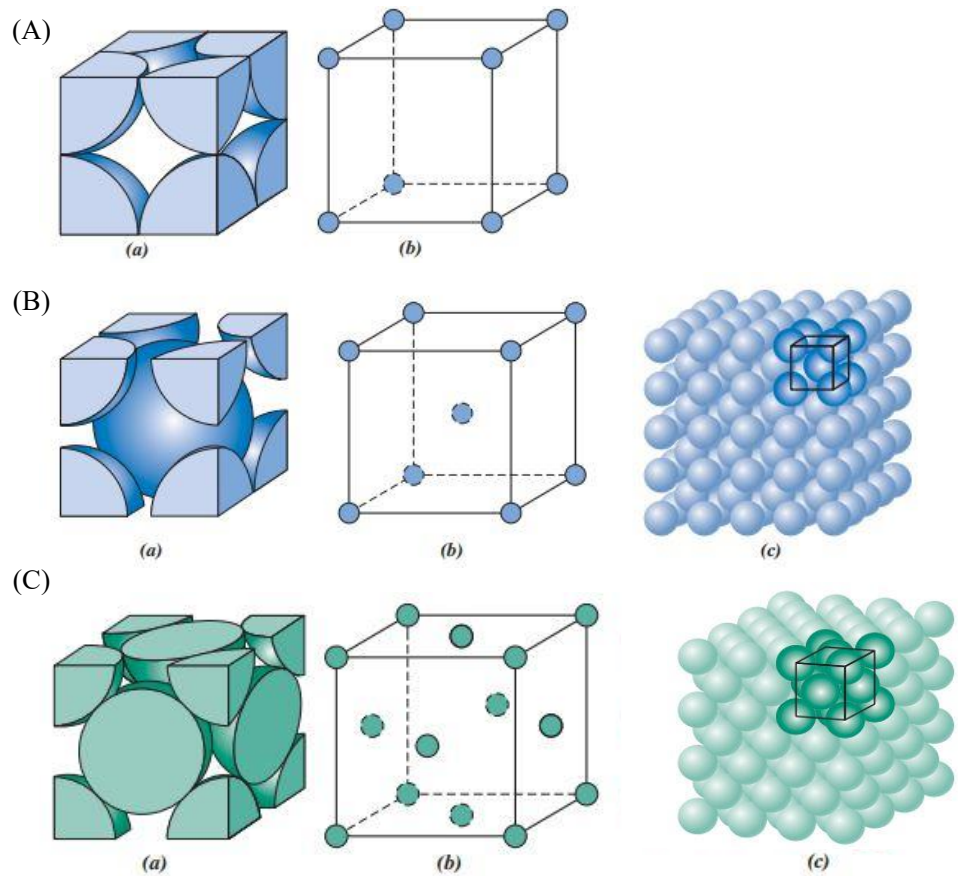


Figura 2.29 La estructura de los sólidos cristalinos cúbicos (A) Cúbica simple. (B) Cúbica centrada en el cuerpo. (C) Cúbica centrada en las caras [66].

Por su parte, los índices de Miller son una notación utilizada para describir los planos cristalinos y direcciones en un cristal. Están representados por tres números enteros (h , k , l) y se utilizan para identificar un plano específico de un cristal, h , k y l indica cuántas veces un plano corta el eje x , y e z , respectivamente. Estos índices se obtienen tomando los inversos de las intersecciones de los planos cristalinos con los ejes de coordenadas, si los índices son todos pares o impares es una estructura FCC si la suma es un número par es BCC, y cúbica simple para cualquier configuración, cabe destacar que para un peak de intensidad se puede encontrar que cumpla con el criterio de BCC y FCC, tal como se presenta en la Tabla 2.17 para los planos (200) y (202), por lo cual es importante considerar la totalidad de peaks registrados para encontrar la estructura cristalina correspondiente [66].

La multiplicidad de Miller indica la cantidad de planos contribuyendo a una reflexión específica. Cada conjunto de índices de Miller representa un conjunto de planos cristalinos que difractan los rayos X de manera similar. Respecto a la multiplicidad esta indica cuántas veces se repite un conjunto equivalente de planos en el metal y se considera al calcular las intensidades observadas, esta se utiliza en la refinación de la estructura cristalina [66].

Tabla 2.17 Índices de reflexión de los diez primeros planos indicando su posible estructura cristalina [66].

hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	SC	BCC	FCC
100	1	Si	No	No
110	2	Si	Si	No
111	3	Si	No	Si
200	4	Si	Si	Si
102	5	Si	No	No
112	6	Si	Si	No
202	8	Si	Si	Si
300/221	9	Si	No	No
302	10	Si	Si	No
311	11	Si	No	Si

El Número total de átomos por celda unitaria (Z) es esencial ya que determina la disposición de los átomos en el cristal y su interacción con los rayos X incidentes. La relación entre Z y la estructura cristalina se puede entender observando cómo los átomos llenan los espacios en una celda unitaria, véase la Figura 2.29 (a), para la estructura SC, BCC y FCC. A medida que Z aumenta, la complejidad de la estructura cristalina y la eficiencia en el empaquetamiento también aumentan. Algunos materiales pueden exhibir polimorfismo, lo que significa que pueden adoptar diferentes estructuras cristalinas bajo diferentes condiciones como la presión y temperatura, lo que afecta directamente la disposición espacial de los átomos en el sólido, como por ejemplo el titanio que se puede encontrar en fase alfa o beta, otros ejemplos son el carbono, el hierro y el fósforo [66, 68].

El Número total de átomos por celda unitaria para una estructura cúbica simple es igual a la unidad (Z=1), ya que solo cuenta con cuatro átomos en la esquina los cuales se comparten entre las distintas celdas unitarias siendo un octavo de átomo por cada vértice. La estructura BCC tiene un valor igual a dos (Z=2) ya que además de los vértices cuenta con un átomo en el centro. La estructura FCC en adición a la estructura SC presenta medio átomo por cara, lo que provoca que tenga un número total de átomos por celda unitaria de 4 (Z=4). Es importante destacar que la densidad del metal y el volumen de la celda unitaria no afectan directamente en el número de átomos por celda unitaria, ya que está determinado por la disposición específica de los átomos en la estructura cristalina. Sin embargo, la densidad y el volumen de la celda unitaria están relacionados y se pueden determinar mediante la ecuación (2.29) donde M , corresponde a la masa molar del elemento, N_A es la constante de Avogadro ($6,02214129 \times 10^{23}$ [-]) y V_c el volumen de la celda unitaria [66].

$$D = \frac{Z \cdot M}{V_c \cdot N_A} \quad (2.29)$$

2.6.6 Determinación de propiedades mecánicas mediante indentación instrumentada

La dureza (H) de una pieza se determina mediante la ecuación (2.30), donde P_m corresponde a la carga máxima producto de un indentador normado según el tipo de ensayo de dureza que se esté considerando, el cual genera una huella proyectada en la pieza con área A_c , llamada área de contacto. Esta huella varía durante la prueba y aumenta a medida que sube la carga hasta que esta llega a un valor máximo. Cuando se retira el indentador parte de la huella se reduce producto de la elasticidad del material, puesto que se encuentra en la zona elástica o elastoplástica de este, en el primer caso la huella desaparece y en el segundo la huella se reduce, caso contrario es un régimen completamente plástico

donde la deformación es permanente. La ventaja de este método es que es rápido y es poco destructivo, en comparación a otros ensayos mecánicos, ya que solo genera daños superficiales [69, 70].

$$H = \frac{P_m}{A_c} \quad (2.30)$$

Existen distintos ensayos de dureza, uno de ellos es el Vickers (VHN_x , donde x corresponde a la carga aplicada en el ensayo) en donde el indentador es una pirámide de cuatro lados, con un ángulo base entre caras opuestas de 136° . La ventaja de este ensayo es que la dureza es independiente de la carga, salvo con cargas muy bajas. El cálculo de la dureza Vickers se presenta en la ecuación (2.31), donde L corresponde a la media de las diagonales [71].

$$VHN_{P_m} = \frac{1,854P_m}{L^2} \quad (2.31)$$

Un inconveniente es cuando la carga aplicada es baja o el material es muy duro lo que dificulta el registro del área A_c , por lo cual se utilizan técnicas de aproximación mediante indentación instrumentada. La técnica de indentación instrumentada registra tanto la carga como la profundidad del indentador h en un ciclo de carga y descarga para un ensayo de dureza y con estos registros se puede determinar la dureza y el módulo de elasticidad del material. En la Figura 2.30 (a), se muestra el desplazamiento del indentador sobre una pieza, donde h_m es la profundidad máxima de indentación que se obtiene con la carga máxima, h_f corresponde a la profundidad que queda en la pieza luego de la recuperación elasto-plástica (en caso de que este en ese régimen). Si el comportamiento fuera perfectamente elástico tendría un valor de 0 y si fuera perfectamente plástico tendría el mismo valor de h_m y h_c corresponde a la profundidad de contacto con el indentador mientras se aplica la carga máxima. En la Figura 2.30 (b), se muestra una curva de carga-desplazamiento (curva P-h), donde el desplazamiento indica la indentación en la muestra. Por otro lado, se indican las posiciones de h_f , h_m y h_c [69, 70].

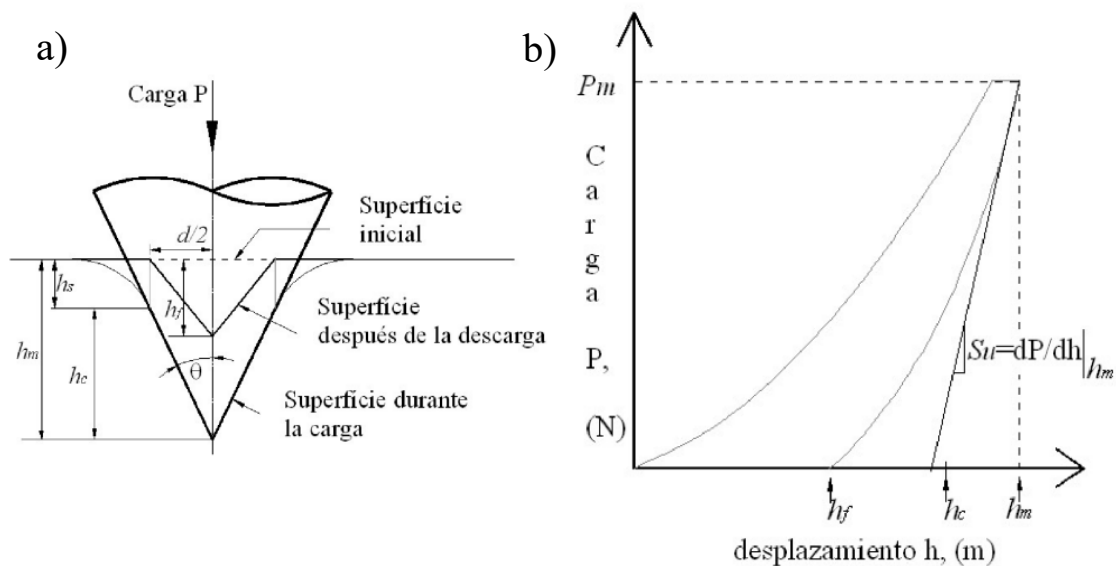


Figura 2.30 (a) Representación esquemática de la formación de una huella en una pieza (b) curva de carga versus desplazamiento para la indentación [69].

Una de las formas de aproximar el valor del área A_c y el módulo elástico es mediante el método de Oliver-Pharr, la profundidad de contacto para el ensayo Vickers se puede determinar mediante la ecuación (2.32), donde S_u , corresponde a la pendiente en el momento que comienza la descarga a la máxima profundidad de indentación [69, 70].

$$h_c = h_m - 0,78 \frac{P_m}{S_u} \quad (2.32)$$

El área de contacto se puede determinar de forma empírica mediante la altura de contacto para el ensayo Vickers y considerando un indentador perfecto se puede determinar el área con la ecuación (2.33) y con ello estimar la dureza mediante la ecuación (2.30) [69].

$$A_c = 24,504 h_c^2 \quad (2.33)$$

La determinación de la pendiente (S_u) en conjunto con el área de contacto permiten estimar el módulo reducido (E_r), el cual cuantifica las deformaciones elásticas sufridas tanto por el indentador como por el material, donde β corresponde a un factor de corrección respecto a la falta de asimetría de ejes de la punta del indentador, $\beta=1$ para indentador con simetría axial (conos y esferas), $\beta=1,012$ para un indentador de ensayo Vickers de base cuadrada, $\beta=1,034$ para un indentador Berkovich de base triangular [69, 70].

$$E_r = \frac{S_u \sqrt{\pi}}{2\beta \sqrt{A_c}} \quad (2.34)$$

El módulo elástico (E_{op}) influye en la velocidad de propagación de las ondas acústicas longitudinal y transversal, e indica el comportamiento elástico del material para cierto rango de carga, este se determina mediante la ecuación (2.35) para un material monofásico donde ν_s corresponde al coeficiente de Poisson de la muestra, ν_i es el coeficiente de Poisson del indentador y E_i es el módulo elástico del indentador [69, 70].

$$E_{op} = \frac{1 - \nu_s^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (2.35)$$

El coeficiente de Poisson para la aleación de TNTH-Mo no es conocido, pero para los metales es una buena aproximación utilizar valores entre 0,30 [-] y 0,35 [-]. En la Tabla 2.18, se presentan los valores para el titanio, niobio, tántalo, hafnio y molibdeno. Para una aleación metálica se puede obtener una aproximación mediante la regla de mezclas, con lo cual se obtiene un coeficiente de Poisson de 0,33. Cabe mencionar, que las aleaciones de alta entropía presentan efecto coctel por lo cual este valor puede ser distinto al real y además esta no es una regla empírica propia de alguna aproximación, pero considerando que los elementos presentes son metales y el valor está dentro del rango de aproximación esta puede ser una buena estimación [72].

Tabla 2.18 Coeficiente de Poisson para los elementos de la aleación de TNTH-Mo [72-74].

	Ti	Nb	Ta	Hf	Mo
Coeficiente de Poisson [-]	0,36	0,38	0,34	0,37	0,29

3 Metodología

3.1 Introducción

En este capítulo se describe la metodología a seguir para fabricar aleaciones de alta entropía de TNTH-Mo, con gradiente funcional de porosidad mediante la técnica de espaciadores, para ello se detallan los equipos, materiales e instrumentos necesarios. Posteriormente, se indica el procedimiento para el desarrollo de capas porosas mediante tamizado y mezclado elemental tanto del espaciador como de los polvos metálicos. Las mezclas de polvos obtenidas se usan para la posterior conformación de piezas en verde para desarrollar tanto gradientes longitudinales como radiales, mediante el proceso de prensado en frío y posterior retiro del espaciador por sublimación. Luego, se explican los parámetros y procedimientos de sinterización para el equipo de FAST/SPS a distintas curvas de calentamiento. Posteriormente, se presenta la metodología de los ensayos empleados para la caracterización física, microestructural y mecánica de las muestras obtenidas.

3.2 Diseño de gradientes

En primera instancia se examina las características de la aleación de $\text{Ti}_{0.30}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Hf}_{0.10}\text{Mo}_{0.10}$ mediante los parámetros mencionados en la sección 2.4, los cuales se presentan en la Tabla 3.1 donde se muestran los parámetros evaluados para la formación de soluciones sólidas, esto es, la diferencia de tamaño atómico de la aleación (δ), entalpía de mezcla (ΔH_{mix}), entropía de mezcla (ΔS_{mix}) factor omega (Ω) y concentración de electrones de valencia (VEC). En base con criterios propuestos por diferentes autores la aleación en principio tendería a formar estructuras cristalinas BCC, y además se indican los valores de temperatura de fusión aproximada y la densidad teórica de la aleación, esta última se estima en base a la regla de mezclas que considera la sumatoria de cada propiedad del material por su concentración en la aleación [4, 28].

Tabla 3.1 Parámetros de clasificación para una aleación de alta entropía TNTH-Mo [4, 28].

Parámetro	Valor	Criterio más estricto
δ [%]	2,87	$0,5 < \delta < 6,5$
ΔH_{mix} [kJ/mol]	0,14	$-11,6 < \Delta H_{\text{mix}} < 3,2$
ΔS_{mix} [J/mol-K]	12,60	$12 < \Delta S_{\text{mix}} < 17,7$
Ω [-]	237	$\Omega \geq 1,1$
VEC [-]	4,7	$\text{VEC} \leq 6$
T_m [K]	2633	No aplica
Densidad [g/cm^3]	14,3	No aplica

Los resultados anteriores indican que la aleación tendería a comportarse de forma adecuada para posibles aplicaciones biomédicas, por ello, en la Figura 3.1 se muestran los dos gradientes propuestos para esta aleación, ambos con una geometría externa cilíndrica, la cual es común para las piezas sinterizadas mediante FAST/SPS. Ambas estructuras se componen de tres capas de TNTH-Mo, con distintos valores de porosidad de diseño por cada una (20%, 40% y 60%) las cuales son homogéneas y por ende forman capas discretas; para el gradiente longitudinal se utilizará la capa de porosidad de 20% seguida de la capa de 40% y finalmente la de 60%, se sigue la misma lógica para el gradiente radial, como una mayor porosidad afecta en la resistencia mecánica y tratando de imitar el funcionamiento del hueso, donde la capa interna es la más porosa y menos resistente se opta por una capa interna del 60% de porosidad, una capa intermedia de 40% que sirva de transición y la externa del 20% para asemejarse al hueso cortical. Para lograr lo anterior, se empleará una mezcla de polvos

metálicos y espaciadores (cada uno con una proporción equivalente al % de porosidad deseado) para formar las capas mediante la técnica de espaciadores [3, 4, 43]. Se emplea esta técnica por su versatilidad y porque ya ha sido empleada en otros trabajos previos, para obtener estructuras porosas [25].

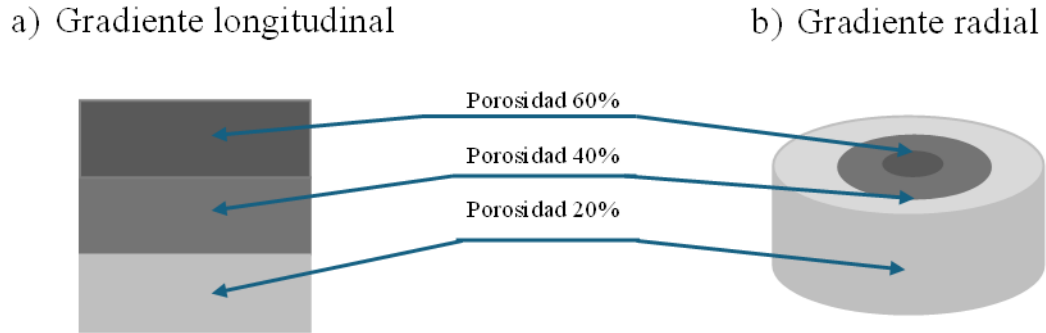


Figura 3.1 Configuración para estructuras con gradiente de porosidad funcional para una geometría cilíndrica.

Las estructuras porosas se diseñan con una geometría cilíndrica de 20 [mm] de diámetro y 12 [mm] de altura. En el caso de las estructuras con gradiente longitudinal estas tienen una altura de capa de 4 [mm], mientras que las de gradiente radial cuentan con un diámetro externo de 20 [mm], un diámetro intermedio de 14 [mm] y un diámetro interno de 8 [mm] correspondientes a 20%, 40% y 60% de espaciador añadido, respectivamente.

Para la fabricación de las muestras se emplean polvos de Titanio c.p grado 4 (Alfa Aesar) producido por un proceso de hidrogenación/deshidrogenación, polvos de Niobio, Tantalio, Hafnio y Molibdeno de AEM (Advanced Engineering Materials, China). Los polvos de Ti y Hf son de morfología irregular y los polvos de Nb, Ta, Mo son de morfología esférica y producidos por atomización. El objetivo de mezclar polvos irregulares con polvos esféricos es el de permitir una mejor compresibilidad de los polvos, una disminución de costos y que la disponibilidad de titanio irregular es mayor. Estos polvos fueron empleados para obtener las mezclas de aleación y polvos de carbonato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ empleados como espaciador. Se eligió el $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ por su facilidad de eliminación por temperatura. En la Tabla 3.2 se resume las características de los polvos empleados: la forma de partícula, rango de tamaños y nivel de pureza indicado por el fabricante. Por otro lado, la Tabla 3.3 presenta las masas empleadas para la obtención de las muestras.

Tabla 3.2 Polvos empleados para la fabricación de estructuras porosas.

Material	Forma de partícula (irregular o esférico)	Tamaño de partícula [μm]	Pureza [%]	Fabricante
Titanio (Ti)	Irregular	≤ 44	99,5	Alfa Aesar
Niobio (Nb)	Esférico	14-45	99,9	Advanced Engineering Materials (AEM)
Tántalo (Ta)	Esférico	14-45	99,9	Advanced Engineering Materials (AEM)
Hafnio (Hf)	Irregular	≤ 44	99,9	Advanced Engineering Materials (AEM)
Molibdeno (Mo)	Esférico	(14-45)	99,9	Advanced Engineering Materials (AEM)
Carbonato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Irregular	106-424	99,0	Loba Chemie Pvt. Ltd.

Tabla 3.3 Masa de TNTH-Mo y carbonato de amonio para cada capa y gradiente.

Gradiente	Longitudinal			Radial		
Porcentaje de espaciador (vol %)	20	40	60	20	40	60
Masa de TNTH-Mo [g]	9,1829	6,8871	4,5914	14,0498	6,8183	2,2039
Masa de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ [g]	0,3596	0,7193	1,0789	0,5503	0,7121	0,5179

Cabe resaltar que el espaciador debe tener un tamaño entre 106 y 424 μm para conseguir, después de la sinterización, un tamaño de poros que se encuentre dentro del rango en el que se potencia la osteointegración. Para ello, se debe realizar un proceso de molienda manual para reducir el tamaño de las hojuelas, que en estado de recepción llegan al orden de los centímetros. El procedimiento consiste en tomar el carbonato de amonio y medir la masa necesaria para las estructuras más un excedente de al menos un 40%. Para la molienda, se requiere la utilización de bolas de zirconia estabilizada con itria (YSZ) a una relación de 1:10, vale decir que para un gramo de carbonato de amonio se utilizarán 10 gramos en bolas YSZ las cuales se dividen en cinco gramos de bolas de 10 [mm] de diámetro y los otros cinco restantes en bolas de 5 [mm] de diámetro. En la práctica, se puede partir por una relación 1:1. Con la cantidad de bolas calculadas para completar la masa necesaria y el contenido del espaciador se procede a verter estos en un frasco el cual se debe agitar por unos 5-10 minutos aproximadamente, con esto se reduce el tamaño de las hojuelas del espaciador. Una vez molidas las hojuelas se procede a retirar las bolas YSZ con pinzas para perder la menor cantidad de carbonato de amonio.

A modo de retirar el polvo que se encuentra en el rango útil, se realiza un proceso de tamizado por 40 minutos en el tamizador modelo PERFORMER III SS-3 de la marca Gilson Performer, mediante la aplicación 3 tamices normados según ASTM E11-17, tal como se indica en la Tabla 3.4, en los cuales se registra la cantidad obtenida entre 250-425 μm y entre 106-250 μm a modo de obtener el perfil granulométrico, el procedimiento se muestra en la Figura 3.2.

Tabla 3.4 Tamaño máximo de partícula según tamiz.

Tamiz	Tamaño máximo $[\mu\text{m}]$
N° 40	425
N° 60	250
N° 140	106

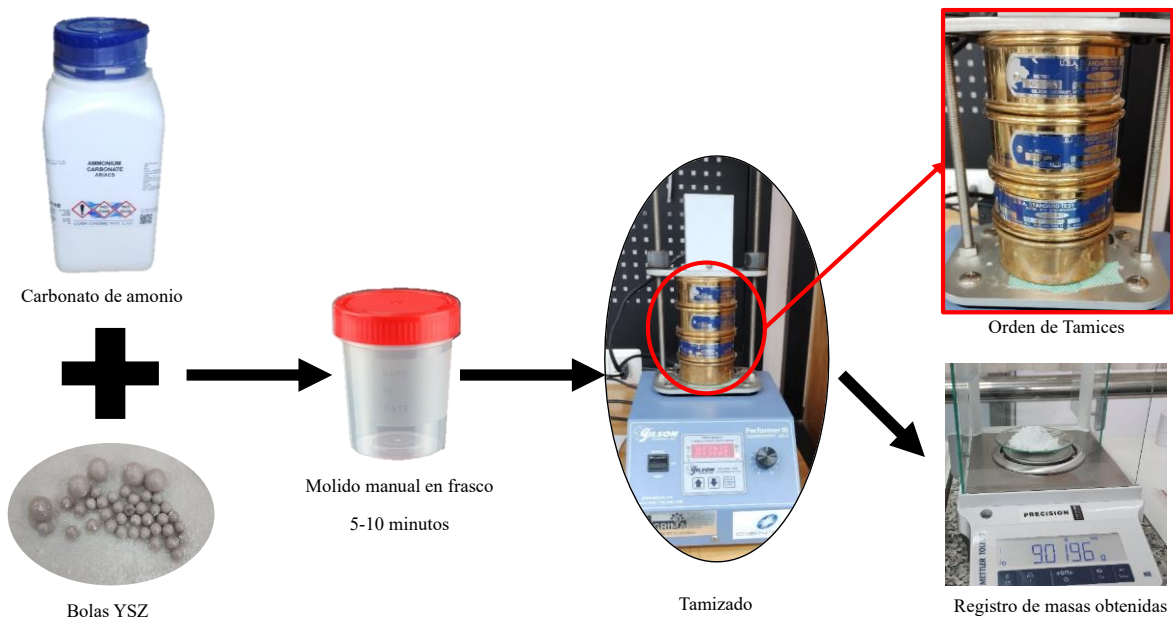


Figura 3.2 Esquema para el proceso tamizado.

Con los polvos listos se proceden a guardar las partículas metálicas en conjunto con el carbonato de amonio con la proporción indicada en la Tabla 3.3, masadas empleando una balanza analítica Mettler Toledo modelo ME204 $\pm 0,0001$ [g] y guardados en frascos sellados con papel Parafilm para evitar posibles fugas.

3.3 Mezclado elemental

Este proceso se realiza para homogeneizar los polvos previamente juntados, el mezclado se hace en el agitador-mezclador modelo T2F Turbula Heavy-Duty de la marca WAB, el cual se muestra en la Figura 3.3. Este mezclador presenta una serie de ventajas ya que realiza la mezcla por movimientos de rotación, traslación e inversión por cada ciclo, lo que permite homogeneizar polvos pesados con polvos ligeros, polvos de distintos tamaños, así también con polvos de pequeños y grandes volúmenes, tiene la ventaja de adaptarse a recipientes de distintas formas y reduce el riesgo de contaminación puesto que no está en contacto directo con los polvos. El mezclado elemental se realiza en el equipo por un periodo de 40 a 45 minutos para asegurar homogeneidad para cada mezcla de polvos metálicos con carbonato de amonio [75].

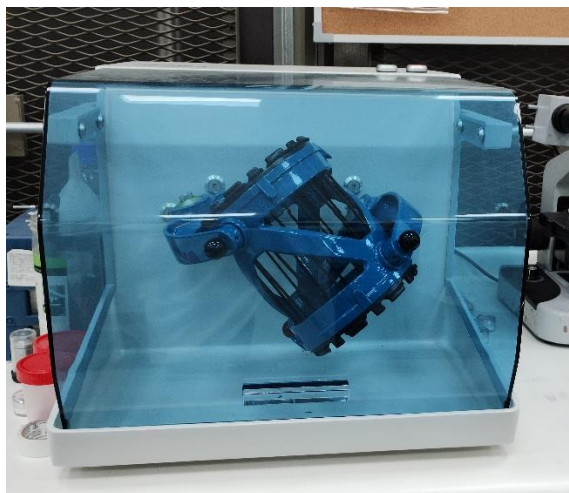


Figura 3.3 Agitador-mezclador modelo T2F Turbula Heavy-Duty de la marca WAB.

3.4 Conformación de piezas en verde

Con el polvo metálico y el espaciador ya mezclados se puede realizar el compacto en verde en una matriz de acero, el proceso difiere si corresponde a un gradiente discreto longitudinal o radial, puesto que el modo y componentes que se utilizan en la matriz de precompactado también cambia. Antes de comenzar a verter los polvos primero, se debe lubricar los componentes de la matriz (cavidad/manto, sufridera y punzón) con una fina capa de estearato de zinc $\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$, tal como se muestra en la Figura 3.4, del fabricante LobaChemie.



Figura 3.4 Matriz de 19,9 [mm] de diámetro cubierta por estearato de zinc.

Para generar las estructuras con gradiente de porosidad lineal se utiliza la matriz de 19.9 [mm] de diámetro tal como se muestra en la Figura 3.4. El segundo paso, consiste en verter la primera capa, al ser esta la que se comprime en la parte más baja es conveniente partir con la de menor porcentaje de espaciador (20 vol.%). El tercer paso es colocar la siguiente capa con el 40 vol.% de espaciador repitiendo el procedimiento anterior, así mismo para la capa de 60 vol.%, con ello se procede a montar el punzón. Luego, en el cuarto paso se realiza la compactación con el equipo hidráulico de prensado en frío de laboratorio modelo MP24A de la marca Across International, hasta llegar a los 650 [MPa] en la muestra por un tiempo de al menos 2 minutos, puesto que el polvo se reacomoda, luego se retira la matriz y se procede a retirar el compacto en verde con un alza de acrílico, tal como se muestra en la Figura 3.5.

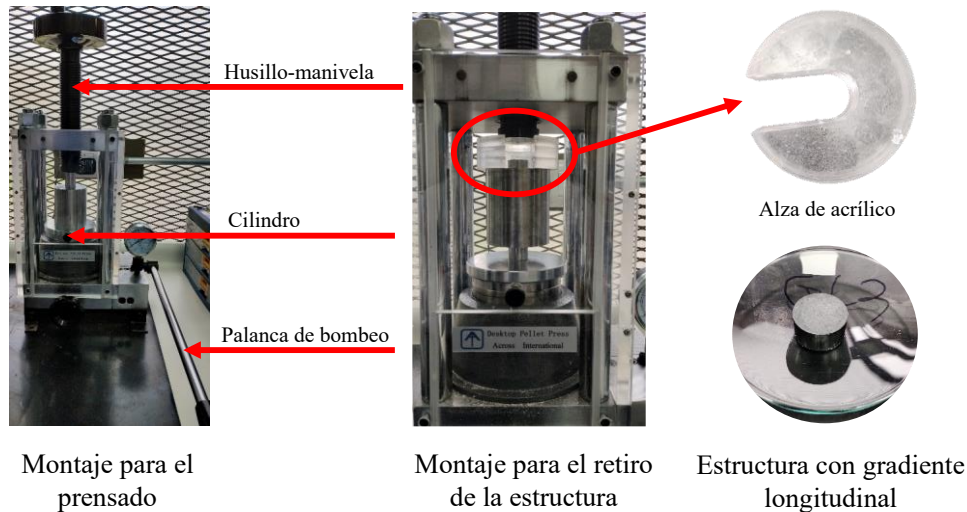


Figura 3.5 Partes de la prensa en seco, montaje para el prensado y retiro de la estructura.

Por su parte, el compacto en verde con gradiente de porosidad radial consta de 3 capas, una cilíndrica de 8 [mm] de diámetro, dos cilíndricas huecas de 13,9 [mm] y 19,9 [mm] de diámetro exterior y de 8 [mm] y 14 [mm] de diámetro interior, respectivamente, el conjunto completo se muestra en la Figura 3.6. El gradiente de porosidad es discreto y cuenta con una capa interna (núcleo), intermedia y externa con una porosidad de 60%, 40% y 20%, respectivamente. Además, la compactación en verde de la muestra debe realizarse de forma secuencial (capa por capa), empleando una presión de 650 [MPa], para cada etapa de compactación, con la finalidad de garantizar la integridad estructural de la misma.



$\varnothing=19,9$ [mm] $\varnothing=13,9$ [mm] $\varnothing=8,0$ [mm]

Figura 3.6 (a) Punzones y sufrideras para formar un gradiente radial.

El núcleo se forma al compactar la capa interna en la matriz de 8 [mm] de diámetro. Para formar la segunda capa se debe centrar el núcleo en la sufridera de 13.9 [mm] de diámetro y verter el polvo de la capa intermedia para volver a compactar todo el conjunto. La tercera capa se realiza en la matriz

19.9 [mm] centrado el compacto de la capa interna e intermedia en la sufridera, para posteriormente verter la capa externa y compactar, cabe mencionar que al igual que en el caso anterior todas las compactaciones deben estar a 650 [MPa] por al menos 2 minutos.

Al extraer el compacto en verde de la matriz se deben medir las dimensiones finales de las muestras en verde, dato que posteriormente servirá para calcular el porcentaje de contracción.

Con el procedimiento anterior se compactos en verde con un porcentaje de espaciador que determinará el nivel de porosidad para cada capa. El paso siguiente es la eliminación del espaciador, para lo cual se introducen las muestras en un horno eléctrico modelo TH-60i de la marca THOMAS por 2 ciclos de 12 horas, el primero a 100 [°C] y el segundo a 125 [°C]. Aunque el espaciador sublima sobre los 60 [°C] a presión atmosférica [76], se aplica este procedimiento, ya que ha sido previamente estudiado y asegura que no queden residuos de carbonato de amonio [4].

3.5 Sinterización de estructuras porosas mediante FAST/SPS.

El equipo de sinterización FAST/SPS presente en el laboratorio de manufactura avanzada de la Universidad Técnica Federico Santa María del campus San Joaquín, corresponde al modelo HP D 10-SD de la marca FCT Systeme GmbH, el cual se muestra en la Figura 3.7 (a), este utiliza un prensado uniaxial y calentamiento por corriente directa la cual puede ser continua o pulsada, además se puede utilizar en vacío o con una atmosfera inerte de nitrógeno, helio o argón, los datos técnicos del equipo se presentan en la Tabla 3.5. Este equipo fue comprado gracias al financiamiento del proyecto Fondecup EQM170156, y es el único equipo en américa latina del tipo FAST/SPS.

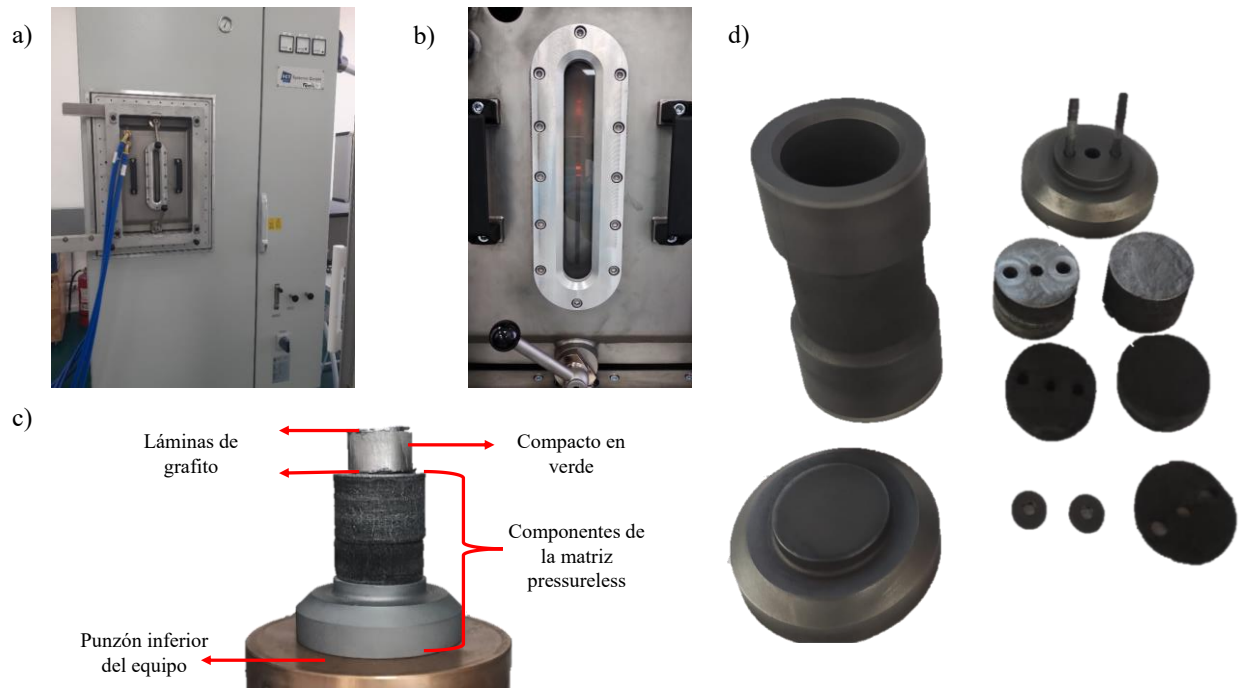


Figura 3.7 (a) Equipo de sinterización FAST/SPS. (b) Cámara en proceso de sinterización. (c) Montaje de la estructura porosa. (d) Componentes de la matriz pressureless.

Tabla 3.5 Datos técnicos equipo HP D 10-SD [47].

Variable	Valor(es)
Fuerza de presión [kN]	3-100
Carrera de pistón [mm]	0-100
Dimensión máxima del diámetro de matriz [mm]	240
Dimensión máxima del alto de matriz [mm]	200
Temperatura de trabajo [°C]	RT-2200
Temperatura máxima [°C]	2400
Rampa de calentamiento [K/min]	5-1000
Voltaje máximo [v]	7,2
Corriente máxima [A]	5500
Potencia máxima continua [kW]	37
Duración de pulso de CC [ms]	1-999
Duración de pausa entre pulsos de CC [ms]	0-999
Presión de trabajo atmosférica relativa [mbar]	20-60
Condición de vacío en horno frío y limpio [mbar]	5×10^{-2}

Los parámetros presentados en la tabla anterior pueden ser configurados dependiendo de la necesidad de operación esto aplica para el sistema de calefacción, sistema de prensado, presión de trabajo al interior de la cámara de sinterización, refrigeración y frecuencia de la corriente directa. La sinterización de las estructuras porosas se realiza empleando una matriz pressureless de grafito a modo de evitar que pierda la porosidad generada en el paso anterior por efecto de la compactación. Para evitar la oxidación del titanio y la aparición de carburos propios de la matriz se debe contar con una atmósfera controlada de argón, por otro lado, la corriente aplicada es continua sin pulsaciones [47].

Luego de eliminar el espaciador, se monta la muestra en verde en la matriz pressureless para su sinterizado, como se muestra en la Figura 3.7 (c), además, se emplea una lana de grafito que permite una mejor aislación de la matriz.

Las curvas de calentamiento consisten en dos temperaturas de sinterización a saber: 1350 [°C] y 1450 [°C], que corresponden al 51% y 55% de la temperatura de fusión estimada de la aleación, procurando estar por debajo de la temperatura de fusión más baja, la cual corresponde al titanio. La Figura 3.8, muestra la rampa de sinterización a 1350 [°C] y a 1450 [°C] para obtener las muestras; en la primera etapa se eleva la temperatura hasta los 900 [°C], con una rampa de calentamiento de 150 [°C/min], esta etapa es lo más rápida posible para evitar el crecimiento de grano, y posteriormente se reduce la rampa de calentamiento a 50 [°C/min] para asegurar que la temperatura sea uniforme dentro de la muestra, al igual que la transferencia de masa, hasta alcanzar la temperatura de sinterizado de 1350 [°C] o 1450 [°C], según corresponda, luego se mantiene a esta temperatura por 10 minutos, finalmente se enfría a una velocidad de aproximadamente a 300 [°C/min], con el objetivo de limitar el crecimiento de grano, similar al proceso de templado lo que permite tener mejores propiedades mecánicas [60].

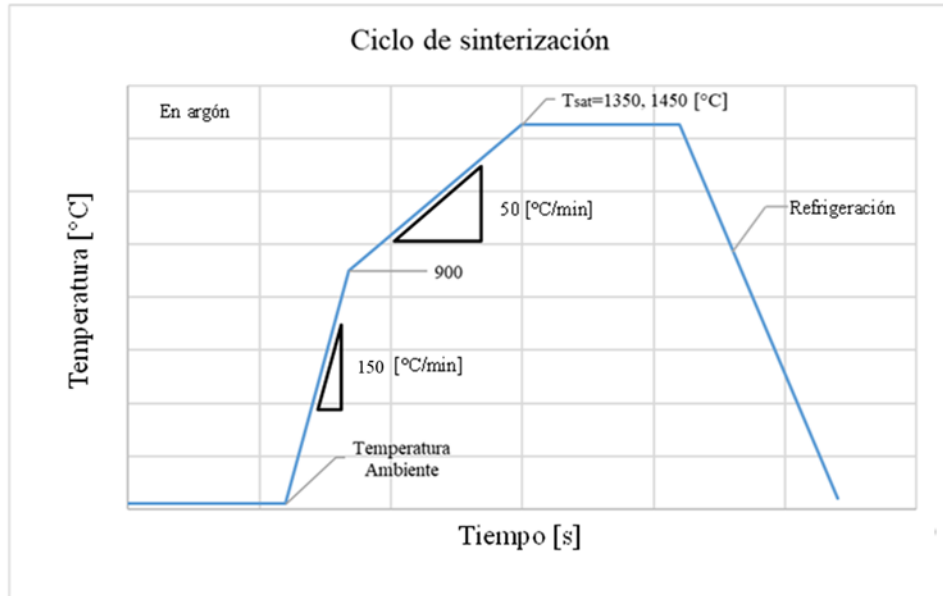


Figura 3.8: Curva de temperatura vs tiempo para sinterizar estructuras porosas de TNTH-Mo a 1350 [°C] y a 1450 [°C].

Después de la sinterización, se miden las dimensiones de la muestra, altura y diámetro y la masa, tal como se indicó en la sección 3.4. El porcentaje de contracción ($C_{\%}$) se calcula mediante (3.1), donde V_v corresponde al volumen del compacto en verde y V_s al volumen después de sinterizar.

$$C_{\%} = \frac{V_v - V_s}{V_s} \quad (3.1)$$

3.6 Procedimientos de caracterización de las propiedades físicas, microestructurales y mecánicas de las estructuras porosas sinterizadas

En esta sección se detalla la metodología para determinar distintas propiedades de las estructuras porosas. Primero se describe el procedimiento del ensayo de Arquímedes el cual permite evaluar la densidad obtenida del proceso de sinterización. Posteriormente se detalla la preparación metalográfica a modo de realizar microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, DRX e indentación instrumentada. Con los primeros tres ensayos se pueden evaluar las características microestructurales del material para cada capa porosa, con el último ensayo se determinan las propiedades mecánicas.

3.6.1 Procedimiento para el ensayo de Arquímedes

Para determinar la densidad y el porcentaje de porosidad de la pieza sinterizada, se emplea el ensayo de Arquímedes de acuerdo con la normal ASTM B962-17. El primer paso es masar las estructuras porosas (masa seca). El segundo paso consiste en sumergir las muestras en agua destilada y calentar a 90 [°C] en la placa calefactora modelo Hotplate HP6A de la marca de BIOBASE BYODUSTRY por 5 horas y dejar enfriar por 24 horas, tal como se muestra en la Figura 3.9 [77, 78].



Figura 3.9 Montaje del plato caliente para realizar el ensayo de Arquímedes.

El tercer paso consiste en tomar mediciones de la masa sumergida y saturada para cada estructura. El valor de la masa sumergida se obtiene en la configuración de la Figura 3.10 (a). La masa saturada se obtiene al retirar la muestra sumergida tal como se indica en la Figura 3.10 (c) y se masa según la configuración de la Figura 3.10 (b). Posterior a efectuar las mediciones se deben secar las estructuras a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el horno por durante una hora para eliminar el agua en la estructura.

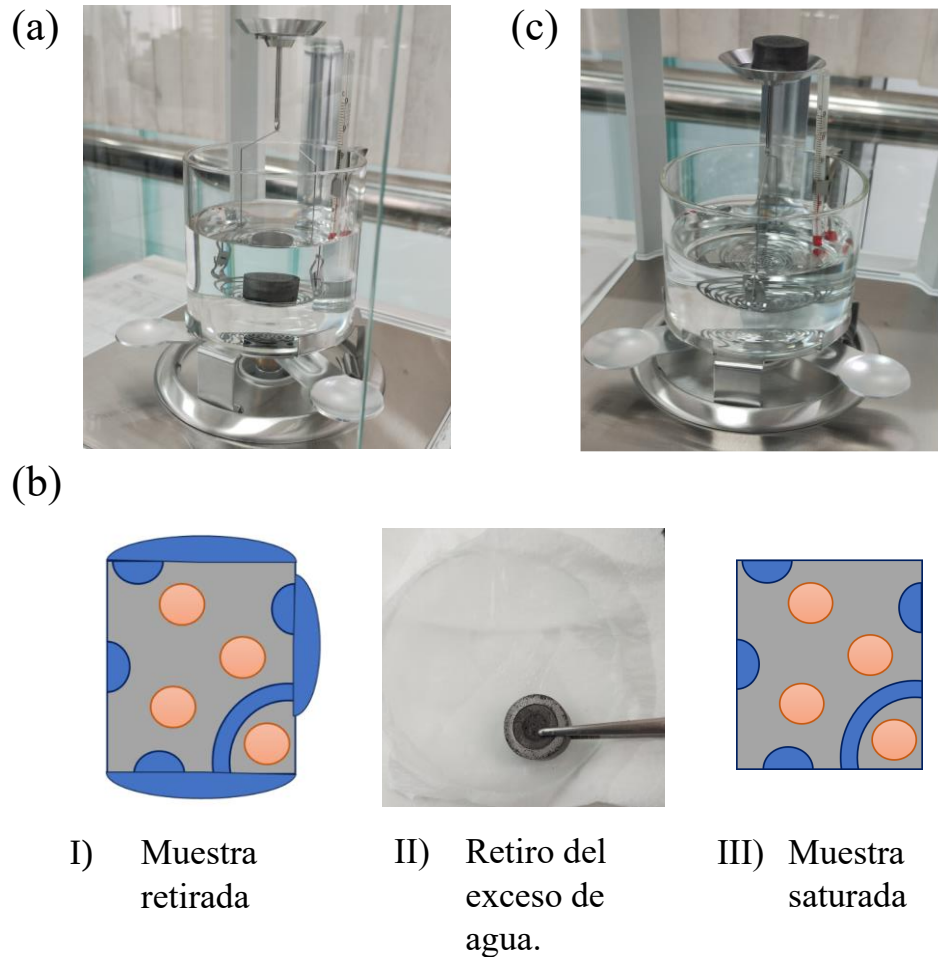


Figura 3.10(a) Medición masa sumergida. (b) retiro de exceso de agua para obtener la muestra saturada.

3.6.2 Preparación metalográfica

Con el proceso de la sección anterior se obtiene un resultado global aproximado de la porosidad, para examinar en mayor detalle esta y otras propiedades se requieren realizar pruebas mediante microscopía óptica, SEM, DRX, indentación instrumentada, entre otros, pero antes de ello es necesario preparar las muestras bajo la norma ASTM E3. El primer paso es cortar las estructuras en secciones convenientes para poder apreciar el comportamiento del gradiente de porosidad generado, el segundo paso corresponde al montaje y empastillado de la muestra, el tercer paso corresponde al proceso de desbaste, lijado y pulido de estas y finalmente la evaluación de estas mediante microscopía óptica y electrónica de barrido [79, 80].

Cabe resaltar que el corte se realiza de tal forma en que se pueda apreciar el gradiente de porosidad, esto quiere decir que para las estructuras con gradiente longitudinal se tienen que realizar cortes en planos paralelos al eje de rotación del cilindro y para el gradiente radial se deben realizar cortes perpendiculares al eje de rotación, tal como se indica en la Figura 3.11 (a) y (b), para el gradiente longitudinal y radial, respectivamente. El proceso de obtención de muestras se realiza en la máquina de corte modelo MECATOME T210 de la marca PRESI mediante un disco de corte de nitruro de boro cúbico (CBN-HC) de 200 [mm] de diámetro, con el cual se usa una velocidad de avance de 0,010 [mm/s] y una velocidad de giro de 2500 [RPM]. Con los cortes obtenidos se procede al montaje y

empastillado mediante la aplicación resina en frío.

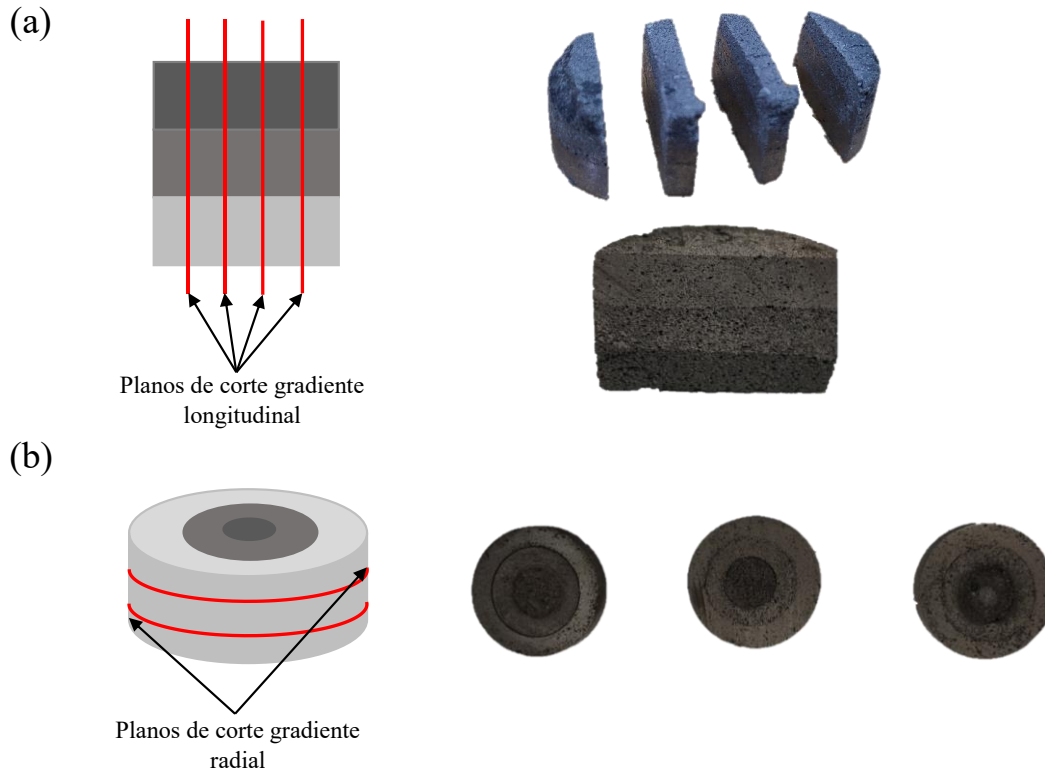
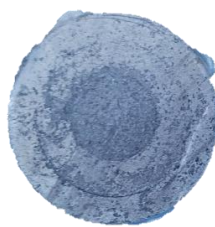


Figura 3.11 Planos de corte para obtener muestras de las estructuras porosas. (a) Gradiente longitudinal. (b) Gradiente radial.

En el siguiente paso las muestras extraídas de las estructuras porosas fueron empastilladas mediante resina en frío para el lijado y pulido para ello se utiliza el Kit de resina en frío que consta con un polvo de resina KM-BACK y un catalizador de la marca Presi, los cuales deben ser vertido en proporción 2:1, respectivamente, tal como se muestra Figura 3.12.



Papel Parafilm



Muestra envuelta en papel Parafilm



Resina en polvo



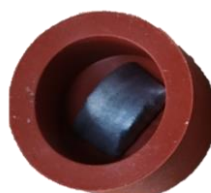
Catalizador



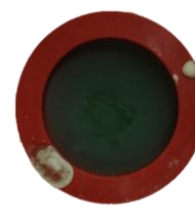
Resina y catalizador sin mezclar



Paleta para mezclar



Muestra envuelta en molde de goma



Empastillado de la muestra con resina



Muestras en resina seca



Muestra en resina marcada

Figura 3.12 Materiales y pasos para el empastillado de muestras con resina en frío.

El tercer paso corresponde al lijado y pulido de las muestras, este proceso se realiza con el equipo pulidora desbastadora automática/manual modelo EcoMet 30 marca BUEHLER con el plato a 500 [RPM] y el cabezal móvil a 200 [RPM] girando en el mismo sentido para el caso del lijado y 100 [RPM] en sentido contrario para el pulido, con una aplicación de fuerza de 25 a 125 [N]. El proceso de lijado utiliza lijas de carburo de silicio, desde la lija P320 hasta la P2500, ya que superiores comienzan a rallar las muestras. Los tiempos de lijado se estimaron en base a los resultados observados en el microscopio y se presentan en la Tabla 3.6 estos pueden variar dependiendo del estado de la lija, la dureza de las muestras, entre otros.

Tabla 3.6 Tiempos y numeración para el tercer paso.

Proceso	Tiempo [MM: SS]
Lija P320	5:00
Lija P400	6:30
Lija P600	8:00
Lija P800	9:30

Tabla 3.6 Continuación.

Proceso	Tiempo [MM: SS]
Lija P1000	11:00
Lija P1200	12:30
Lija P2500	15:00
Paño y sílice coloidal	40:00

Aunque, el proceso de pulido para las aleaciones de titanio se realiza mediante la mezcla de un agente mecánico y otro químico, para los cuales se utilizan normalmente sílice coloidal y peróxido de hidrógeno, respectivamente. Por otro lado, la aleación propuesta contiene molibdeno el cual reacciona con el peróxido de hidrogeno formando compuestos peroxianiónicos, esto provocaría que el molibdeno se desprenda de la propia aleación por ello el proceso de pulido solo utilizará el agente mecánico mediante la aplicación de sílice coloidal de la marca Buehler. [81, 82].



Figura 3.13 Equipo pulidor desbastador automático/manual ECOMET 30 de la marca Buehler indicando el soporte de muestras [83].

Finalmente se debe realizar un proceso de limpieza de 2 etapas en el limpiador ultrasónico estándar modelo 621.05.003 marca ISOLAB. La primera etapa consiste en colocar agua destilada y jabón líquido para ultrasonido mezclados en un vaso de precipitado por 10 minutos. La segunda etapa consiste colocar la muestra en etanol por 10 minutos. En la Figura 3.19 se muestra el resultado óptimo de pulido y limpieza para muestras de TNTH-Mo con un 20% de porosidad teórica, dónde no se observan rayas u óxidos para los lentes 20x, 50x y 100x, por lo cual sirven para comparar con los resultados obtenidos durante el pulido.

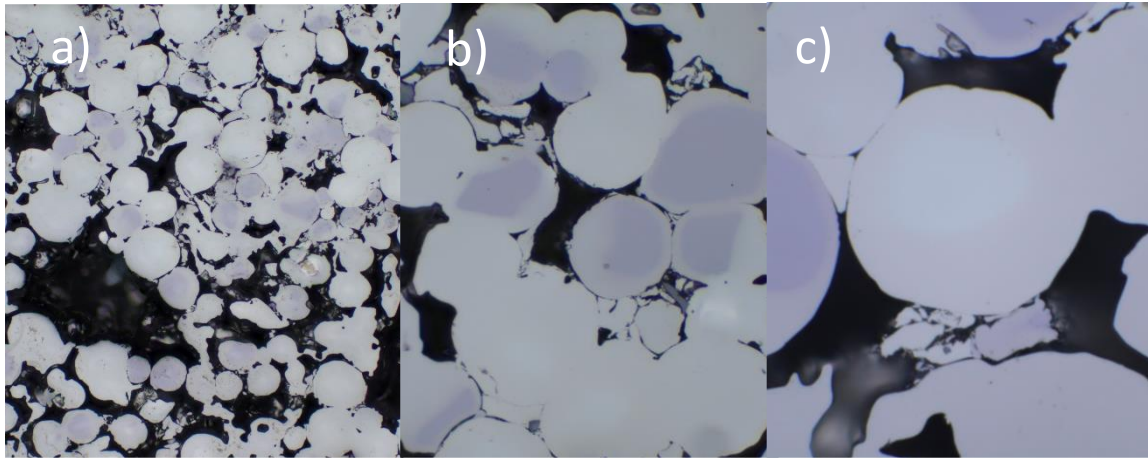


Figura 3.14 Resultado de pulido en muestras de TNTH-Mo en microscopio óptico con lentes: (a) 20x (b) 50x (c) 100x.

3.6.3 Procedimiento de microscopía óptica

La evaluación de las muestras pulidas mediante microscopía óptica permite obtener los parámetros descritos en la sección 2.5. Para ello se ocupa un Microscopio óptico Nikon Eclipse LV100ND, acoplado a una cámara Nikon DS-Fi3. Se toman micrografías a 4x, 10x y 20x, necesarias para el análisis de imagen, el cual se realiza mediante el software Imagen-Pro Plus. Los parámetros que se buscan analizar son el área, aspecto, diámetro promedio, la relación del perímetro con el área, perímetro convexo, perímetro y redondez [84]. El análisis de porosidad se obtiene aplicando una máscara, tal como se observa en la Figura 3.15 (d), donde la zona con material queda de color negro y los poros de color blanco, con esto se calculan los parámetros descritos anteriormente para cada poro registrado.

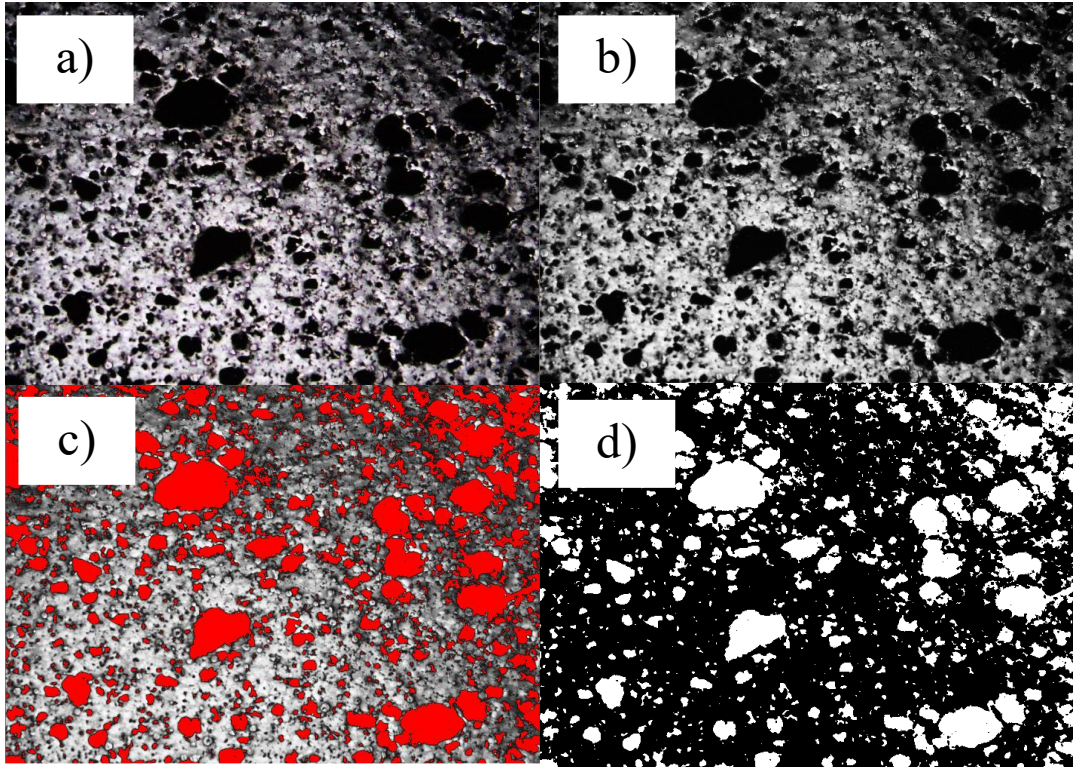


Figura 3.15 (a) Microfotografía de una estructura porosa (b) Microfotografía pasada a escala de grises (c) Selección para el conteo de poros (d) Filtro para el conteo de poros.

Con los datos obtenidos se calcula la porosidad de la muestra. Luego, se deben filtrar los datos mediante el diámetro principal dejando solo el 20% más grande en base a su frecuencia acumulada, tal como se muestra en la Figura 3.16, esto con el objetivo de reducir la porosidad inherente de la sinterización y posibles errores en la discretización de poros por parte del software, con esto se puede determinar los valores promedios para las distintas categorías para las variables indicadas en la sección 2.5 exceptuando la interconectividad de poros y la distancia media entre poros.

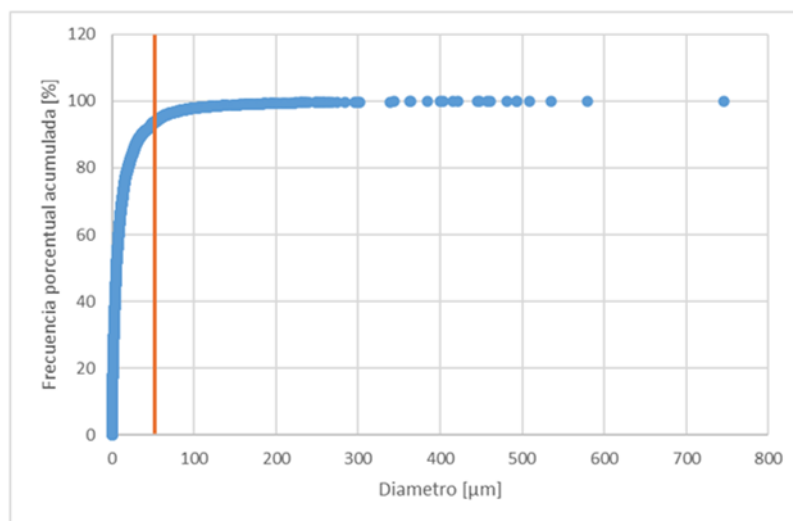


Figura 3.16 Filtro de datos mediante el diámetro principal para una muestra.

La interconectividad de poros y la distancia media entre poros se calcula mediante microfotografías

con el objetivo 20x, las imágenes se dividen en diez líneas, de las cuales dos se encuentran en las diagonales, cinco dividen la zona horizontal y las tres restantes la vertical, tal como se muestra en la Figura 3.17, con ello se cuenta el número de veces en que la línea pasa por una intersección poro/poro y poro/matriz, se calculan los valores para la interconectividad de poros y la distancia media entre poros mediante las ecuaciones (2.24) y (2.25), respectivamente.

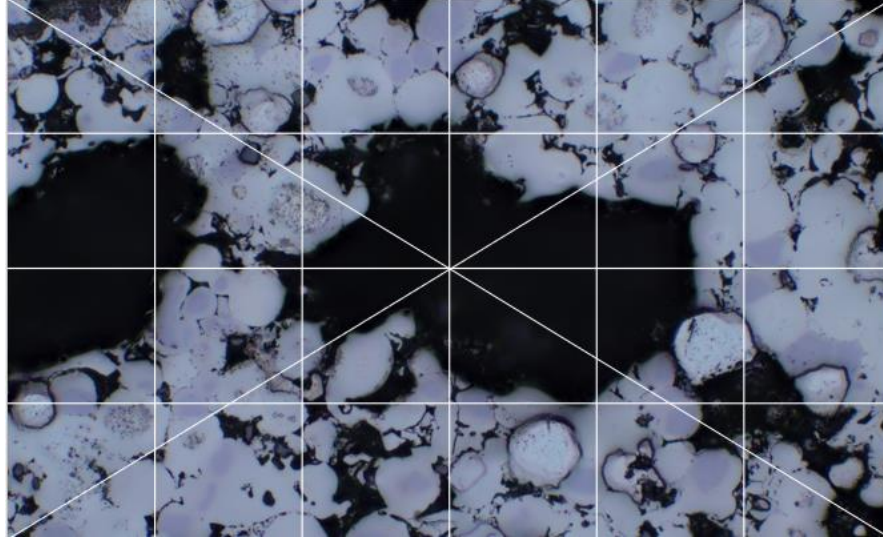


Figura 3.17 Configuración a utilizar para el cálculo de la distancia media entre poros para una micrografía.

Una forma de comparar los resultados del ensayo de Arquímedes y microscopía óptica es mediante las ecuaciones descritas en la sección 2.6.1, donde el volumen exterior corresponde al volumen teórico; el cual representa el espacio ocupado por el material más el volumen de los poros, este último puede considerarse como la contribución de cada capa tal como se muestra en la ecuaciones (3.2) y (3.3) para las estructuras porosas con gradiente longitudinal y radial, respectivamente, donde el diámetro total (D_{total}) y altura total (h_{total}) corresponden al valor medio de la estructura, los subíndices d , i e p , representan parámetros de una capa en particular, densa, intermedia y porosa, h_x , D_x y $P_{x\%}$ representan la altura, diámetro externo y porosidad de la capa x , respectivamente. El valor del volumen exterior y teórico se presenta en el Anexo J, los valores promedios para el diámetro y altura se muestran en la Tabla 4.1, los valores de porosidad para la capa densa e intermedia en la Tabla 4.8, los valores relacionados a la geometría de las capas deben determinarse.

$$V_{exterior} = V_{teórico} + \frac{\pi D_{total}^2}{400} [h_d P_{d\%} + h_i P_{i\%} + h_p P_{p\%}] \quad (3.2)$$

$$V_{exterior} = V_{teórico} + \frac{\pi h_{total}}{400} [(D_d^2 - D_i^2) P_{d\%} + (D_i^2 - D_p^2) P_{i\%} + D_p^2 P_{p\%}] \quad (3.3)$$

3.6.4 Procedimiento de microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con el microscopio electrónico de barrido modelo Teneo de la marca FEI se capturan datos de las zonas de interés tanto para el gradiente longitudinal como para el radial de las estructuras porosas sinterizadas a 1450 [°C], siguiendo la norma ASTM F1877, este equipo cuenta con tres detectores, el detector de retrodispersión circular (CBS) con los cuales se obtiene información acerca de la

composición de la superficie, similar al comportamiento de un detector de electrones retrodispersados (BSD), también cuenta con el detector Everhart-Thornley (ETD) el cual es un detector de electrones secundarios y retrodispersados con lo cual se obtiene información de la composición y principalmente de la topografía, el último corresponde al detector de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) que permite encontrar elementos presentes en la muestras [79].

La generación de imágenes consiste en tomar capturas de la misma sección para ETD y CBS, a modo de comparar topografía y composición. Para ello se toman entre 2 a 5 imágenes por detector para cada capa con objetivos de 100x, 250x, 500x y 1000x, se descarta el objetivo de 2000x. Para las zonas entre capas (interfases) se generan de 2 a 4 capturas con los objetivos 50x, 100x y 250x. Luego, para el detector EDS se toman 2 capturas una para cada gradiente y así obtener los rayos X característicos, con la finalidad de identificar los elementos que componen dichos puntos. El software del equipo entregará un gráfico de intensidad de los rayos X registrados versus la energía de los rayos X característicos para cada punto seleccionado de la imagen, los picos en la gráfica representan los elementos detectados además la gráfica puede mostrar un fondo continuo que representa la emisión de rayos X de baja energía y el ruido del sistema [79].

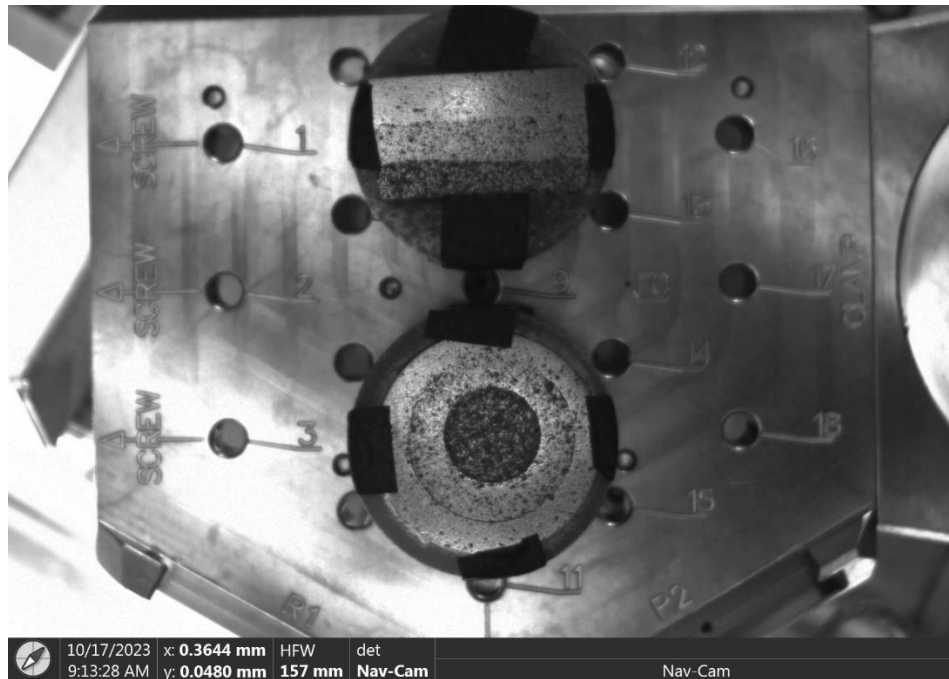


Figura 3.18 Muestra de estructura porosa gradiente y longitudinal montada en el equipo de SEM.

3.6.5 Procedimiento de difracción de rayos X (DRX)

La evaluación de la estructura cristalina se realiza mediante difracción de rayos X, el cual se realiza con el equipo X'Pert Pro θ/θ de la marca PANalytical, con detector X'Celerator, que cuenta con un goniómetro θ/θ , del que se escanean patrones de difracción de desde 20° a 120° (2θ), con un tamaño de paso de $0,17^\circ$ y un tiempo de conteo de 400 [s/paso], el equipo se utiliza con radiación $\text{Cu K}\alpha$ (40[kV] y 40[mA]), además se aplica un filtro secundario $\text{K}\beta$ [79].

El difractograma se analiza mediante el software HighScore Plus, tal como se muestra en la Figura 3.19. Para el análisis se requiere seleccionar los elementos que puedan estar presentes en la

aleación de tal manera de buscar y emparejar los resultados del difractograma con una base de datos, la cual considera tanto elementos como aleaciones, las que además puede presentar cambios de fase. Para ello se deben considerar dos restricciones, la primera es que los elementos al menos contengan Ti, Nb, Ta, Hf, Mo, C y O, donde los primeros cinco elementos corresponden a los elementos que componen la aleación, el carbono por posible contaminación con la matriz y láminas de grafitos, el oxígeno se puede encontrar presente por formación de óxidos, y la segunda restricción excluye cualquier otro elemento. Con ello se obtiene una lista de posibles candidatos con una Coincidencia [%] (porcentaje de coincidencia) de 0 a 100, que indica qué tan bien se acerca su patrón de DRX con el del difractograma, tal como se indica en la Figura 3.19 (c).

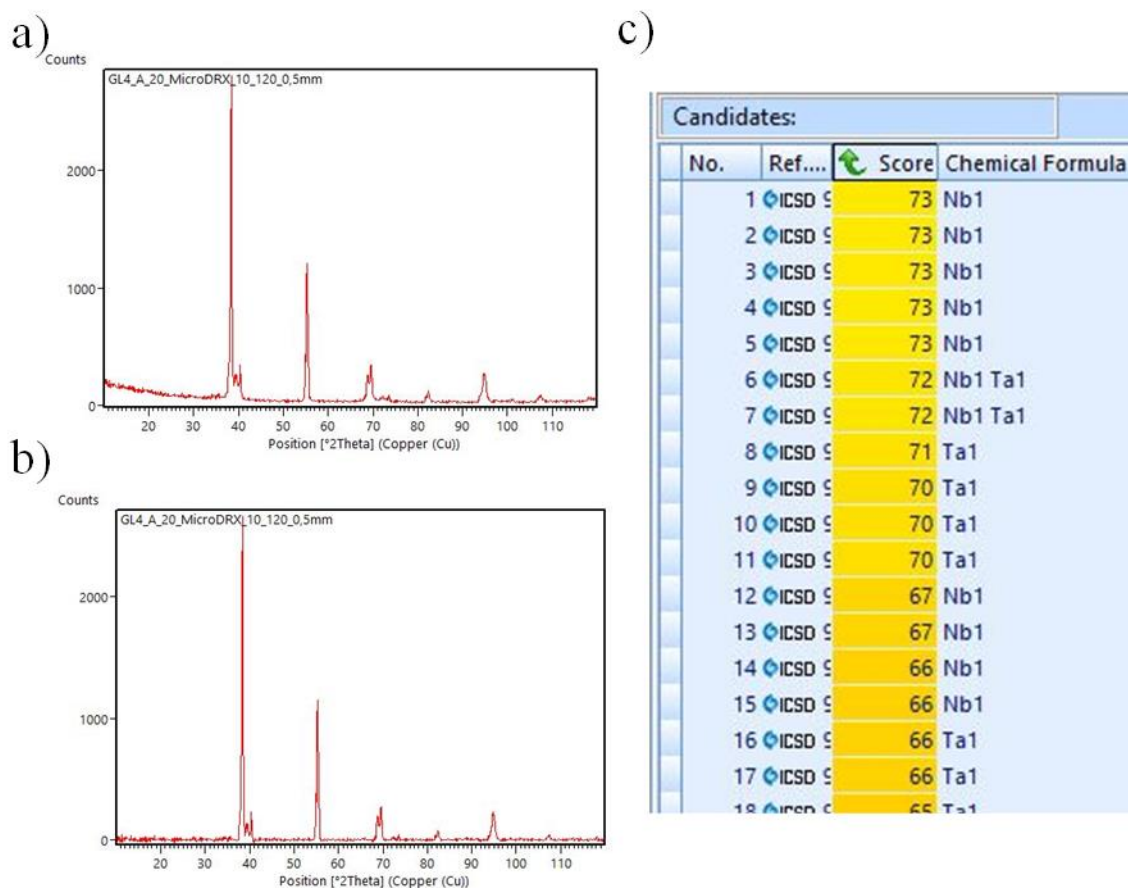


Figura 3.19 Procedimiento de análisis (a) Difractograma original de una muestra GL sinterizada a 1450 [°C]. (b) Ajuste de línea base. (c) Candidatos encontrados.

3.6.6 Evaluación de las propiedades mecánicas mediante microdureza y microindentación instrumentada

El estudio de microdureza se realiza con el indentador Vickers mediante el equipo HMV-G de la marca Shimadzu a una carga de 3 [N] por un tiempo de 10 [s], con lo cual se obtiene el valor de la microdureza. Luego, para obtener el módulo elástico de cada capa del material, se emplea la técnica de microindentación instrumentada para la cual se emplea un microindentador MTR3/50-50NI de la marca Microtest, en la cual se aplica una carga lineal de 3 [N/min] por 60 [s], en la segunda etapa se mantienen los 3 [N] de carga por 10 [s] y finalmente la descarga a una tasa de 3 [N/min], con lo cual

se obtienen las curva de carga y descarga (P-h), es importante indicar que el ensayo debe aplicarse en secciones sólidas de material tal como se observa en la Figura 3.20 [79].

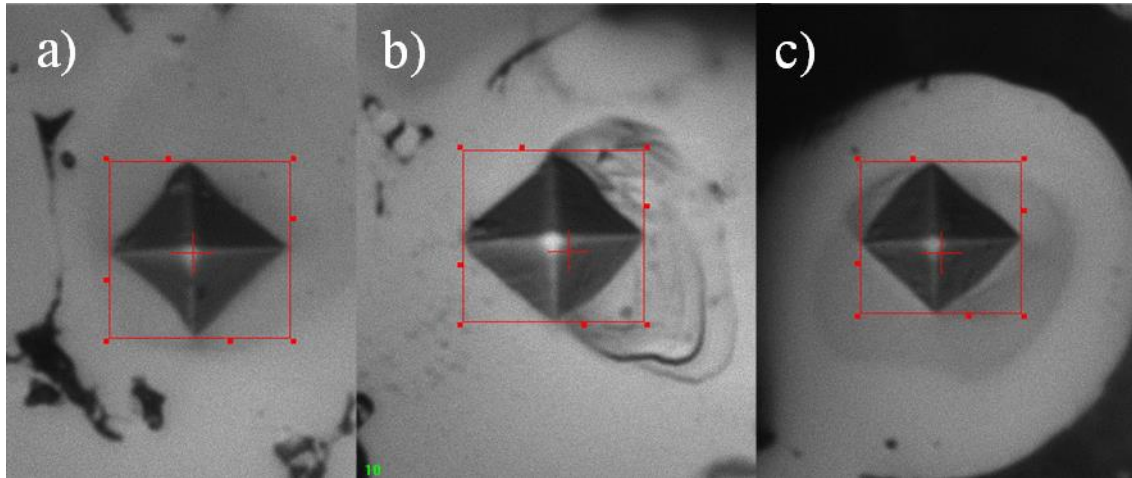


Figura 3.20 Microindentadura instrumentada Vickers para TNTH-Mo con porosidades de (a) 20%. (b) 40%. (c) 60%.

4 Resultados y análisis

4.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante el procedimiento descrito en el capítulo 3, la cual consiste en los datos registrados de las rampas de sinterización en conjunto con las estructuras obtenidas, luego se presentan los resultados del ensayo de Arquímedes, microscopía óptica, SEM, difracción de rayos X, microdureza Vickers y microindentación instrumentada. Los resultados presentados toman en cuenta tanto el error estándar para las mediciones directas como las consideraciones acordes a la teoría del error para cálculos indirectos.

4.2 Resultados de fabricación de las estructuras porosas

El carbonato de amonio se tamizó tal como se indicó en la sección 3.2, con ello se obtuvo la cantidad necesaria para formar las distintas capas de las estructuras porosas, el porcentaje másico del espaciador con diámetro máximo entre 106 y 205 [μm] fue de un 26,88%, el 73,12% restante corresponde a carbonato de amonio en un rango de 250 a 425 [μm], tal como se muestra en la Figura 4.1, donde la ordenada de la izquierda indica el porcentaje máximo para las barras y la ordenada de la derecha representa la frecuencia acumulada mediante puntos en el gráfico. La recepción del carbonato de amonio es en hojuelas irregulares y mediante el molido manual la morfología a obtener es irregular.

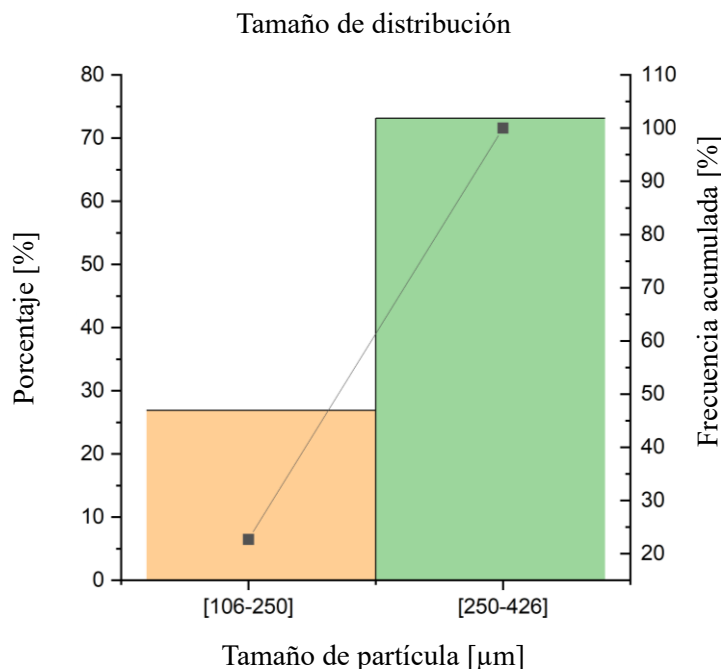


Figura 4.1 Perfil granulométrico del carbonato de amonio utilizado.

La sinterización de las estructuras porosas se realizó en el equipo FAST/SPS modelo HP D 10-SD de FCT Systeme GmbH, con corriente directa, atmosfera de argón y sin presión en la estructura mediante el uso de la matriz pressureless. En la Figura 4.2 y la Figura 4.3 se muestran las curvas de sinterización obtenidas para las dos rampas de calentamiento propuestas, la primera con temperatura de sinterización de 1350 [°C] la cual se utilizó para sinterizar las estructuras porosas con gradiente longitudinal de porosidad (GL) GL2 y GL3 y para las estructuras con gradiente radial de porosidad (GR) GR1 Y GR2, la segunda curva con temperatura de sinterización de 1450 [°C], con la cual se sinterizaron las estructuras porosas GL4, GL5, GR3 y GR4. Las curvas AV (average value) indica la medición del pirómetro del equipo al momento de realizar el proceso de sinterización y la curva SV (set value) indica el valor programado en el equipo, si bien las curvas son para GL2 y GR4, respectivamente, en el Anexo D, Anexo E, Anexo F, Anexo G, Anexo H y Anexo I se muestra el resto de las curvas obtenidas.

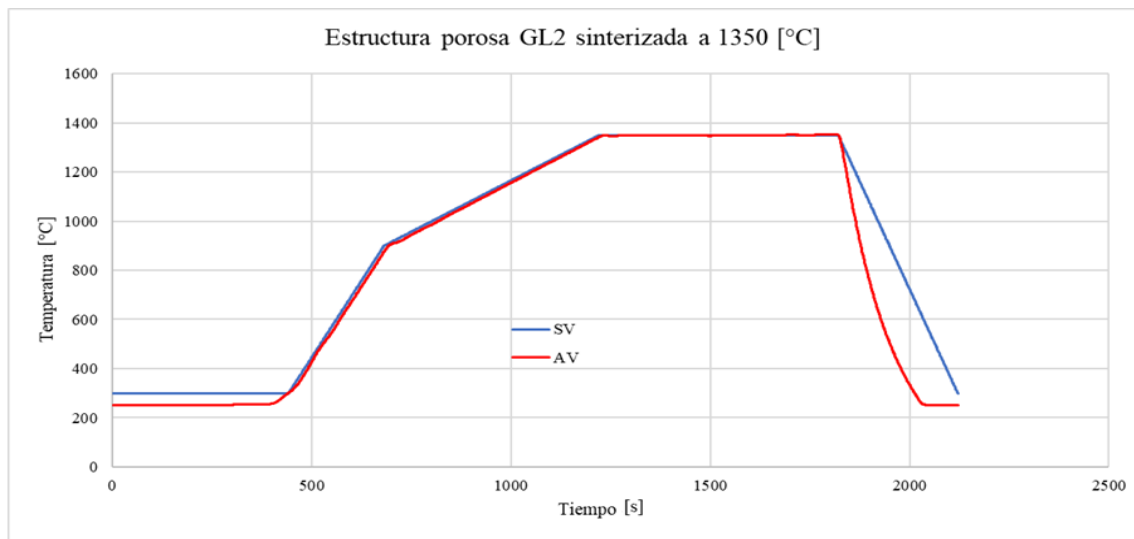


Figura 4.2 Comparación entre la curva sinterizada real (AV) y la seteada (SV) en el equipo para la estructura porosa GL2 sinterizada a 1350 [°C].

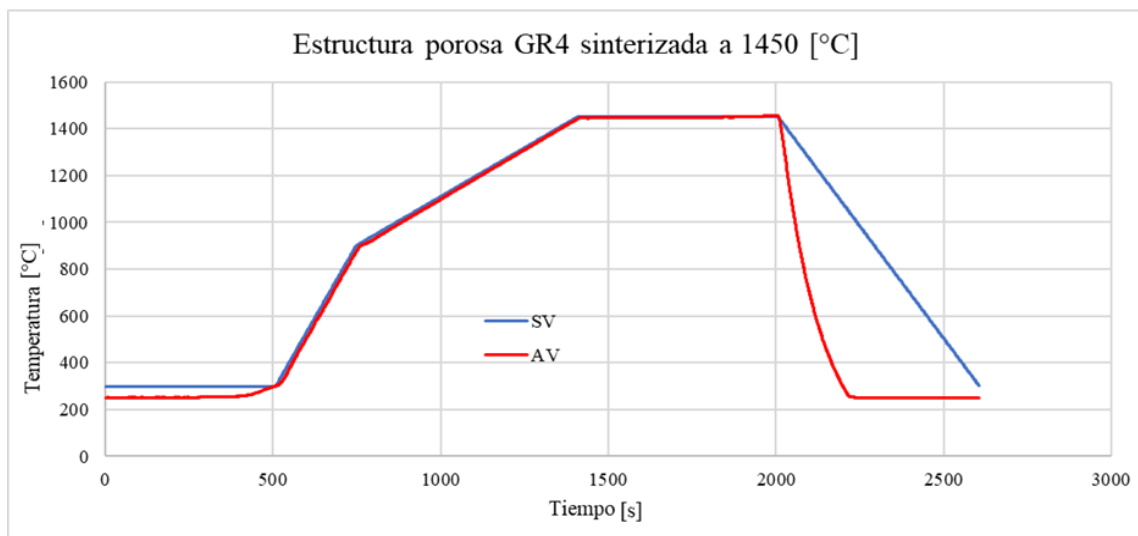


Figura 4.3 Comparación entre la curva sinterizada real (AV) y la seteada (SV) en el equipo para la estructura porosa GR4 sinterizada a 1450 [°C].

Los resultados mostrados en los gráficos anteriores y los anexos respectivos a las estructuras porosas obtenidas indican que la condición de vacío al interior de la cámara y cambio a argón se produce antes del tiempo programado. Las curvas para las rampas de calentamiento AV son muy cercanas a las SV sobre todo a mayor temperatura, lo que es un buen indicador de que la precisión obtenida en este proceso es alta para los parámetros definidos. Por otro lado, para el enfriamiento se obtiene que la pendiente registrada es mucho más pronunciada, por lo cual se alcanza la temperatura ambiente antes de lo programado lo que permite generar una especie de templado en el material y limitar el crecimiento de grano. Se observa que no existe una diferencia significativa entre las curvas reales de las estructuras porosas en comparación con las seteadas para las estructuras y temperaturas utilizadas.

Las estructuras resultantes del proceso de sinterización con gradiente longitudinal (GL) de porosidad se muestran en la Figura 4.4, de las cuales GL2 y GL3 se sinterizaron a 1350 [°C], mientras que GL4 y GL5 se sinterizaron a 1450 [°C]. Se logra apreciar el gradiente obtenido, donde la zona superior y más oscura corresponde a la capa con volumen de espaciador del 20%, la capa intermedia corresponde al volumen de espaciador de 40% y la inferior al 20%, mientras menos porosa sea la zona se verá más clara. Por otro lado, se observa que las interfaces entre las capas están libres de grietas, y la transición es suave, lo cual indica que se difundieron adecuadamente al momento de sinterizar. No obstante, las zonas de mayor porosidad presentan pérdidas de material, lo cual se debe al traslado desde el momento en que se coloca en el horno para retirar el espaciador hasta que se monta en la matriz pressureless previo a sinterizar, ya que a pesar de estar compactado el hecho de perder el espaciador debilita la estructura. Sin embargo, la integridad estructural de las muestras es buena, lo cual es un resultado que indica que el uso de la técnica de espaciadores combinado con FAST/SPS/pressureless es adecuado para mantener el gradiente longitudinal y lograr sinterizar las muestras de forma exitosa.



Figura 4.4 Registro fotográfico de las estructuras porosas con gradiente longitudinal sinterizadas a 1350 [°C] y a 1450 [°C].

Por otra parte, en cuanto las estructuras resultantes del proceso de sinterización con gradiente radial (GR) de porosidad se muestran en la Figura 4.5, de las cuales GR2 y GR3 se sinterizaron a 1350 [°C], mientras que GR4 y GR5 se sinterizaron a 1450 [°C]. Similar al caso anterior, la capa interna se ve más oscura al tener mayor porcentaje de porosidad, caso contrario a la capa externa. Se observa que las zonas con gradiente de porosidad radial presentan grietas o separaciones en las interfases de forma más frecuente que las longitudinales, esto puede deberse a distintos factores como el proceso de formación del compacto en verde por movimientos del aire al interior al momento de generar capas en conjunto, el proceso de prensado en frío, retiro del espaciador, sinterizado o una superposición de efectos, o bien a una sinterización deficiente.

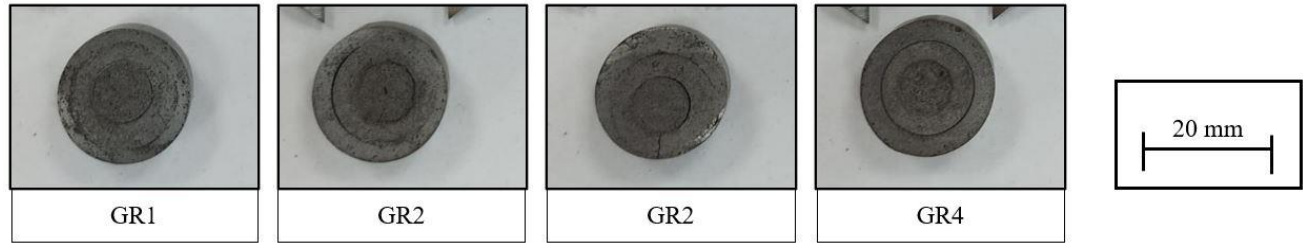


Figura 4.5 Registro fotográfico de las estructuras porosas con gradiente radial sinterizadas a 1350 [°C] y a 1450 [°C].

Las estructuras obtenidas fueron medidas para comparar su geometría y masa según se indica en la sección 3.5. Los valores promedios para el diámetro [mm], altura [mm] y contracción [%] se indican en la Tabla 4.2. Los resultados del porcentaje de contracción indican que al momento de sinterizar estos aumentaron de volumen por ello su valor es negativo, esto puede deberse ya que al sinterizar sin presión las partículas pueden dilatarse térmicamente sin una restricción axial, por otro lado, los resultados no indican una diferencia al cambio de temperatura, ya que esta representa una diferencia menor al 1% tanto para el gradiente longitudinal como radial, además el comportamiento es inverso aumentando para el gradiente radial y disminuyendo para el longitudinal, lo cual no refleja una tendencia, con un valor de $(-3,68 \pm 0,10)$ [%] para el gradiente longitudinal y un $(-5,02 \pm 0,04)$ [%] para el radial.

Tabla 4.1 Valores para las medidas geométricas de las estructuras sinterizadas y porcentaje de contracción.

Estructura	Diámetro sinterizado [mm]	Altura sinterizada [mm]	Contracción [%]
Gradiente longitudinal (1350 [°C])	$20,54 \pm 0,02$	$12,00 \pm 0,10$	$-3,50 \pm 0,20$
Gradiente longitudinal (1450 [°C])	$20,69 \pm 0,03$	$11,58 \pm 0,03$	$-3,86 \pm 0,05$
Gradiente radial (1350 [°C])	$20,61 \pm 0,01$	$12,31 \pm 0,03$	$-5,12 \pm 0,05$
Gradiente radial (1450 [°C])	$20,71 \pm 0,01$	$12,07 \pm 0,03$	$-4,92 \pm 0,05$

4.3 Resultados del ensayo de Arquímedes

En la sección 2.5 y 4.3 se explicaron los fundamentos teóricos y prácticos del ensayo de Arquímedes, respectivamente, en la Tabla 4.2 se muestran las condiciones que se tienen en el laboratorio de manufactura avanzada presente en el campus San Joaquín de la Universidad Técnica Federico Santa María al momento de realizar el ensayo.

Tabla 4.2 Condiciones de laboratorio.

Altitud [m.s.n.m]	558
Presión atmosférica en función de la altura [Pa]	94799
Temperatura registrada [°C]	19
Densidad del agua [g/cm ³]	0,9986

En la Tabla 4.3 se muestran los valores promedios para la masa seca, masa saturada y masa sumergida para cada gradiente y temperatura de sinterización, con los valores registrados y mediante la ecuación (2.12) se obtiene el valor de la densidad sinterizada, donde la diferencia es menor al 1,5% para muestras con el mismo gradiente y temperatura de sinterización, ya que estos son réplicas.

Tabla 4.3 Valores máscicos y de densidad obtenidos en el ensayo de Arquímedes.

Valores promedio	Masa seca [g]	Masa sumergida [g]	Masa saturada [g]	Densidad sinterizada [g/cm ³]
Gradiente longitudinal (1350 [°C])	19,6689±0,0004	17,701±0,001	21,398±0,003	5,315±0,004
Gradiente longitudinal (1450 [°C])	19,8970±0,0004	17,934±0,001	21,716±0,002	5,653±0,003
Gradiente radial (1350 [°C])	22,6271±0,0004	20,372±0,001	24,371±0,003	5,59±0,004
Gradiente radial (1450 [°C])	22,2644±0,0004	20,048±0,001	24,025±0,003	5,253±0,003

Mediante las ecuaciones (2.13), (2.14), (2.15) y (2.16), se obtienen los resultados para el volumen teórico, volumen exterior, volumen de porosidad abierta y volumen de porosidad cerrada, respectivamente, para cada muestra, con estos cálculos intermedios se procede a determinar el porcentaje de porosidad abierta, porcentaje de porosidad cerrada y el porcentaje porosidad total, con las ecuaciones (2.17), (2.18) y (2.19), respectivamente. Los resultados se muestran de forma gráfica en la Figura 4.16 indicando la porosidad total, abierta y cerrada y el porcentaje de densificación, obtenidos mediante el ensayo de Arquímedes para el gradiente longitudinal y radial a distintas temperaturas de sinterización. El gráfico permite comparar la contribución de la porosidad cerrada respecto a la global la cual para todos los casos es menor al 2%, lo cual indica que la mayor parte de la porosidad es abierta. Asimismo, se puede decir que los resultados de porosidad total son mayores a los esperados, ya que para el gradiente longitudinal se espera una porosidad de 40% y para el radial un 33% lo que dista un 8 % aproximadamente para el gradiente longitudinal, y para el gradiente radial la diferencia es de un 11% y un 12% para la sinterización a 1350 [°C] y a 1450 [°C], respectivamente. Esto puede deberse a varias causas, como la falta de consolidación de partículas durante el proceso de fabricación o un cambio en la densidad debido a la modificación en la estructura atómica de la aleación, lo cual puede resultar en un cambio de fase o estructura cristalina, como es el caso del titanio.

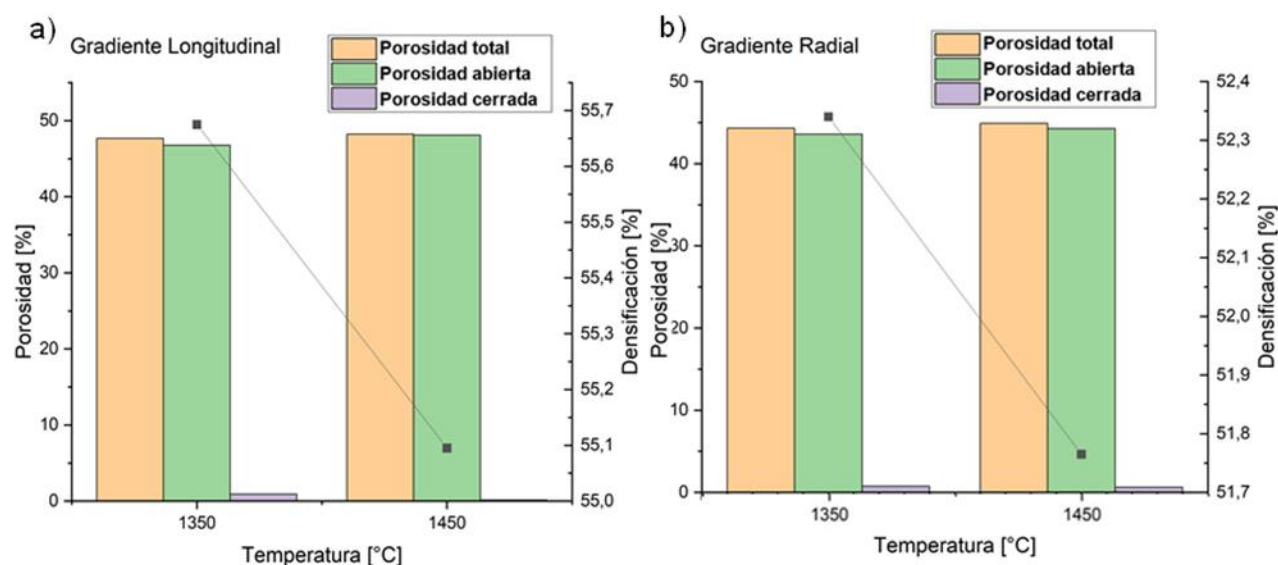


Figura 4.6 Gráfico de porosidad total, abierta, cerrada y densificación de las muestras sinterizadas a 1350 [°C] y a 1450[°C. (a) Longitudinal. (b) Radial.

Adicionalmente, los resultados de porosidad se presentan en la Tabla 4.4, en la cual se muestra que al aumentar la temperatura de sinterización se obtiene un aumento del 0,58% en la porosidad total para ambos gradientes. La porosidad abierta representa más del 85% del total del volumen de porosidad y al aumentar la temperatura, registra un aumento de un 1,34% y de un 0,68% para el gradiente

longitudinal y radial, respectivamente, lo que reduce la porosidad cerrada, se concluye que las variaciones observadas son despreciables.

Tabla 4.4 Resultados promedios de porosidad para distintos gradientes y temperaturas.

Valores promedio	Porosidad total [%]	Porosidad abierta [%]	Porosidad cerrada [%]
Gradiente longitudinal (1350 [°C])	48±3	47±1	0,9±2
Gradiente longitudinal (1450 [°C])	48±2	48±1	0,1±1
Gradiente radial (1350 [°C])	44±3	44±1	0,7±2
Gradiente radial (1450 [°C])	45±2	44±1	0,6±2

Se observa también que la porosidad abierta es superior al volumen de espaciador y cercana al valor total de la porosidad, por lo cual se puede decir que se tiene una porosidad altamente interconectada lo cual es crucial para garantizar una distribución uniforme de las cargas, lo que asegura una mayor integridad estructural y podría potenciar el intercambio de fluidos y nutrientes al interior del implante y potenciar la osteointegración [25, 85].

4.4 Resultados de microscopía óptica

Los resultados obtenidos a partir de la microscopía óptica permiten corroborar los resultados obtenidos anteriormente. Los resultados muestran que se logró obtener muestras porosas de aleaciones TNTH-Mo con un gradiente de porosidad longitudinal y radial, respectivamente. En la Figura 4.7 se presenta un “collage” formado a partir de la cara interna para el gradiente longitudinal (izquierda) y radial (derecha), sinterizados a 1450 [°C], para ambos casos, entre mayor es la porosidad de la capa más clara se observa. En ambas imágenes se distinguen las 3 capas y se observa una unión adecuada entre estas.

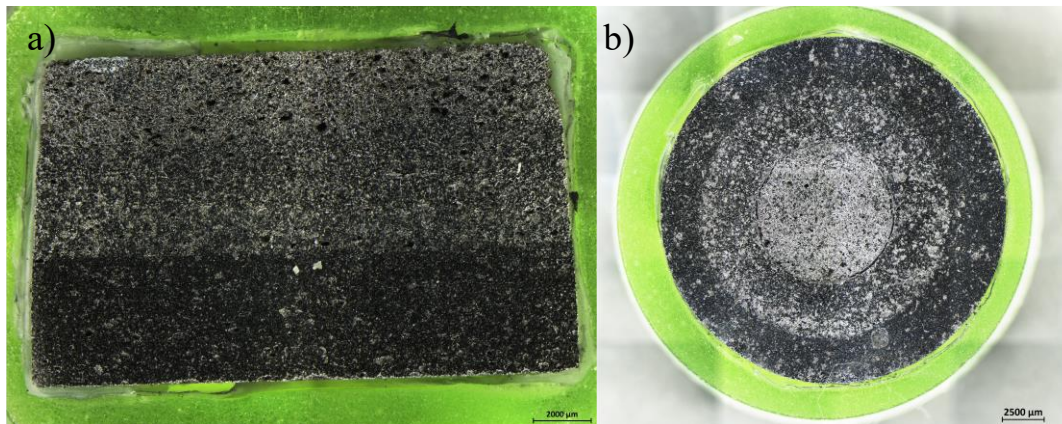


Figura 4.7 Micrografías en "collage" para una estructura porosa (a) Con gradiente longitudinal. (b) Con gradiente radial.

En las Figura 4.8, Figura 4.9 y Figura 4.10 se muestran micrografías para el gradiente radial y longitudinal para las distintas capas, la capa densa corresponde a la capa cuyo porcentaje de espaciador es de un 20%, la capa intermedia a un porcentaje de espaciador de 40% y la capa porosa a la de 60%. En la Figura 4.8 se observa que las estructuras se sinterizan formando cuellos lo que indica que hubo difusión entre las partículas de polvo y fenómenos de transferencia de masa durante el proceso. Por otro lado, se observa que el espaciador permitió formar poros grandes con una morfología irregular y también poros más pequeños producto del proceso de metalurgia de polvos. Estos últimos pueden

aumentar la porosidad y producir mayor interconectividad entre poros, lo que indicaría que la porosidad puede ser superior al volumen de espaciador para la capa densa. Cabe mencionar que algunas estructuras se ven de distinto color, lo que es producto de la luz del lente y óxidos formados, estos se deben probablemente al almacenamiento de agua que queda atrapada en los poros luego del proceso de pulido.

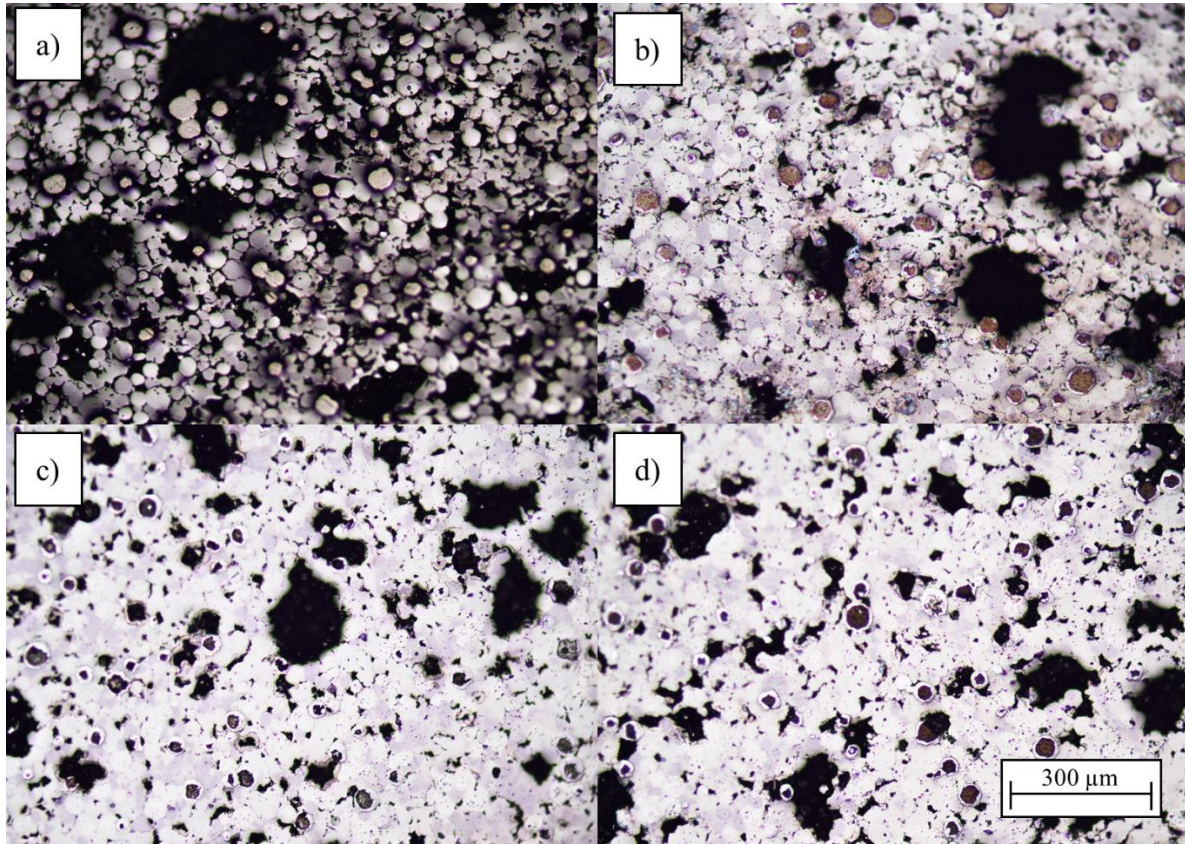


Figura 4.8 Microscopía óptica de la capa densa a un aumento de 10x para el gradiente: (a) Longitudinal a 1350 [°C]. (b) Longitudinal a 1450 [°C]. (c) Radial a 1350 [°C]. (d) Radial a 1450 [°C].

En la Figura 4.9 se observa la capa intermedia de las estructuras porosas, en la cual se aprecia una mayor interconectividad en los poros formados por carbonato de amonio en comparación con la capa densa, lo que a su vez, forma poros de mayor tamaño, por otro lado, al presentar un mayor porcentaje de volumen de espaciador, presenta una mayor porosidad que la capa densa y al igual que para el caso anterior se observa que la sinterización fue adecuada en términos de transferencia de masa, pero quedaron zonas en la que los cuellos formados no juntan por completo las partículas, por lo cual aumenta la porosidad en la pieza lo que podría significar que la porosidad también fue superior al volumen de espaciador.

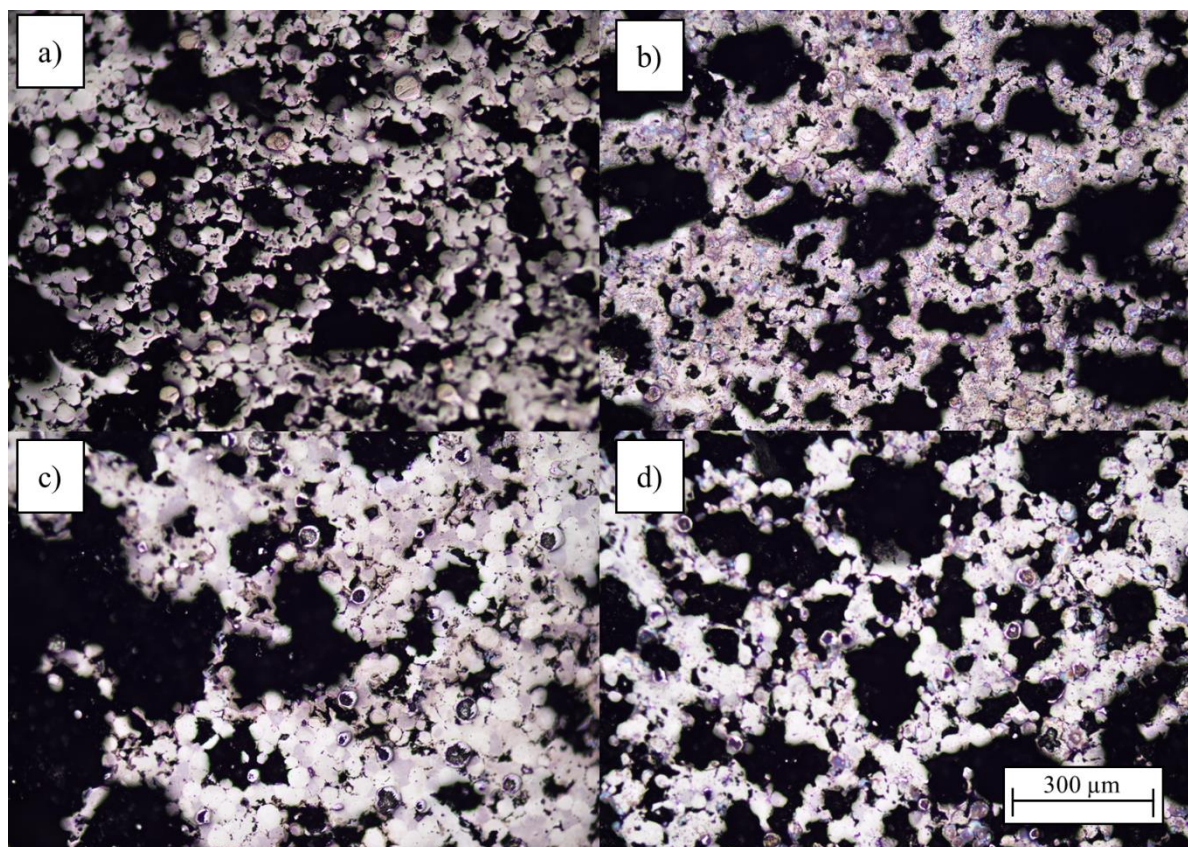


Figura 4.9 Microscopía óptica de la capa intermedia a un aumento de 10x para el gradiente: (a) Longitudinal a 1350 [°C]. (b) Longitudinal a 1450 [°C]. (c) Radial a 1350 [°C]. (d) Radial a 1450 [°C].

En la Figura 4.10 se observa una alta porosidad con un alto nivel de interconectividad, al ser esta la zona con mayor porcentaje de espaciador tiende a aglomerar poros, lo que produce que estos tengan un mayor tamaño, por otro lado, las zonas con partículas metálicas siguen el mismo patrón de sinterización que en los casos anteriores.

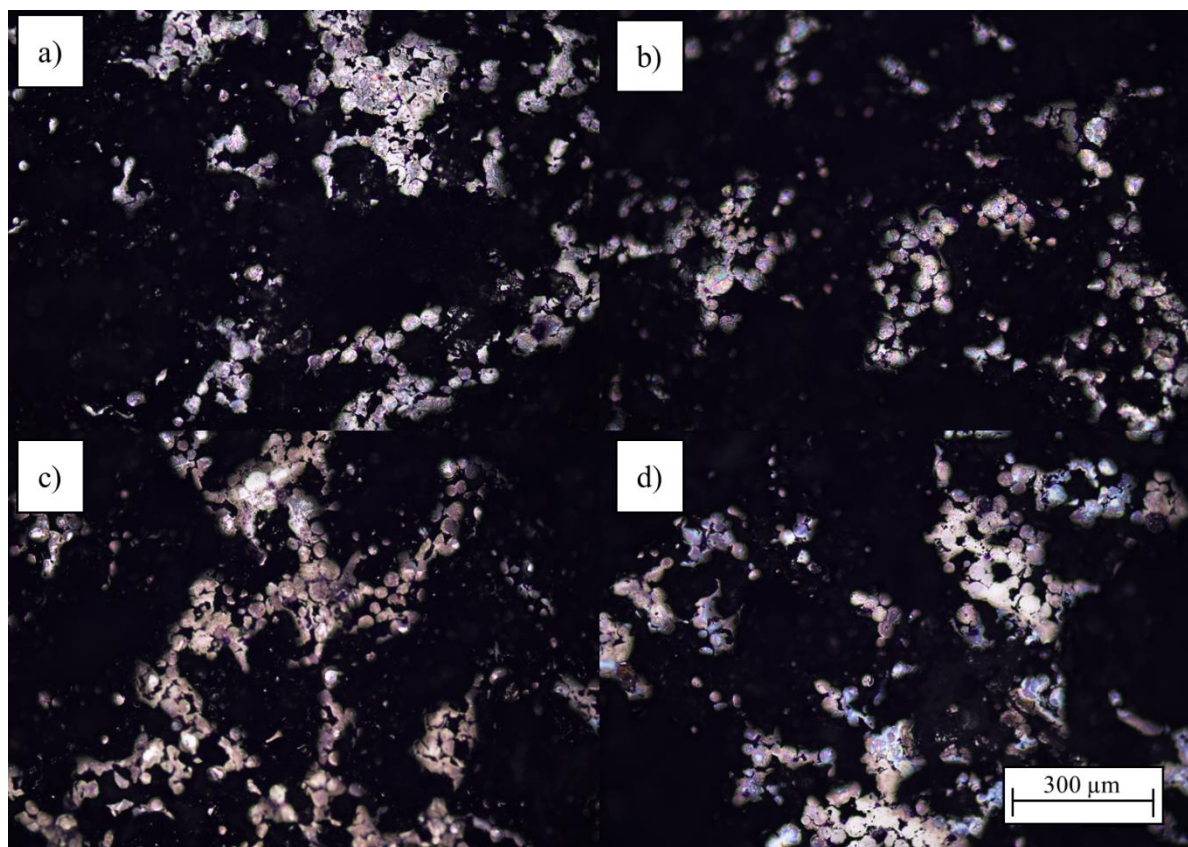


Figura 4.10 Microscopía óptica de la capa porosa a un aumento de 10x para el gradiente: (a) Longitudinal a 1350 [°C]. (b) Longitudinal a 1450 [°C]. (c) Radial a 1350 [°C]. (d) Radial a 1450 [°C].

La Figura 4.11 cuenta con 3 microscopías para las distintas capas presentes en las estructuras porosas, en ellas se observan partículas metálicas y poros. Las primeras forman cuellos entre las partículas adyacentes para la mayoría de los casos, estos se ven favorecidos en elementos que tienen una entalpía de mezcla de aleaciones binarias líquidas cercanas a 0 [kJ/mol], tal como se muestra en la Tabla 2.13. Los poros presentes en la imagen son en su mayoría mucho menores a los tamaños de las partículas de carbonato de amonio, por otro lado, la forma y tamaño de estos condice con el espacio que queda entre partículas, por lo cual son poros producto del proceso de sinterización. Debido a la ausencia de presión, las partículas solamente están unidas por los contactos generados durante la precompactación y por ende durante la sinterización puede existir una densificación de la matriz incompleta.

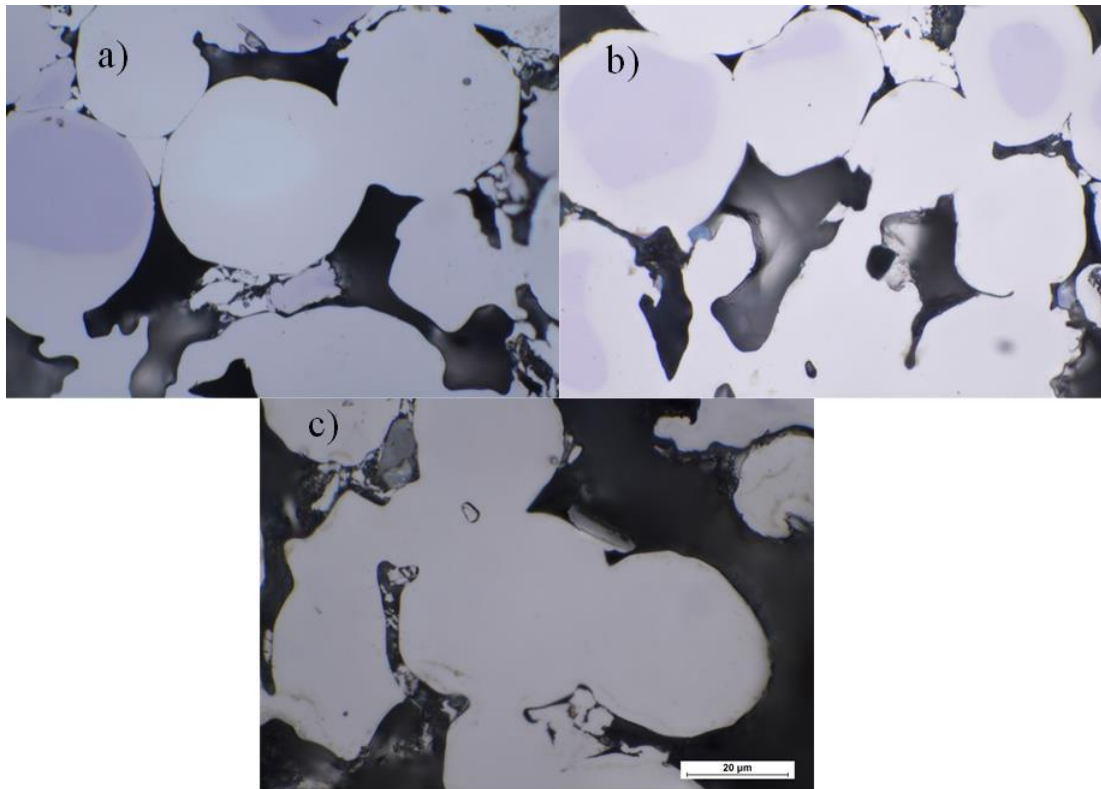


Figura 4.11 Microscopia de estructuras porosas a 100x para la capa (a) Densa. (b) Intermedia. (c) Porosa.

Por otro lado, es importante mencionar el uso del objetivo 4x, empleado para las micrografías del análisis de imagen, generaba imágenes en las cuales puede observarse más de una capa, vale decir que en algunos casos se encontraba una interfase o inclusive parte de otra capa, por lo cual las imágenes fueron recortadas de tal manera de aislar la zona de interés, por lo cual se consideró el factor del área de la imagen al momento de realizar los cálculos.

Los resultados de porosidad para cada capa y temperatura de sinterización se pueden visualizar en la Figura 4.12 tanto para el gradiente longitudinal, gráfico a la izquierda, como para el gradiente radial, gráfico a la derecha, sinterizadas a 1350 [°C] y a 1450 [°C], además se indica el porcentaje de espaciador añadido (20 %,40% y 60%), en donde se observa que la porosidad se encuentra por encima del porcentaje volumétrico del espaciador utilizado, el cual puede deberse a las causas mencionadas en la Figura 4.11 y la sección 4.3.

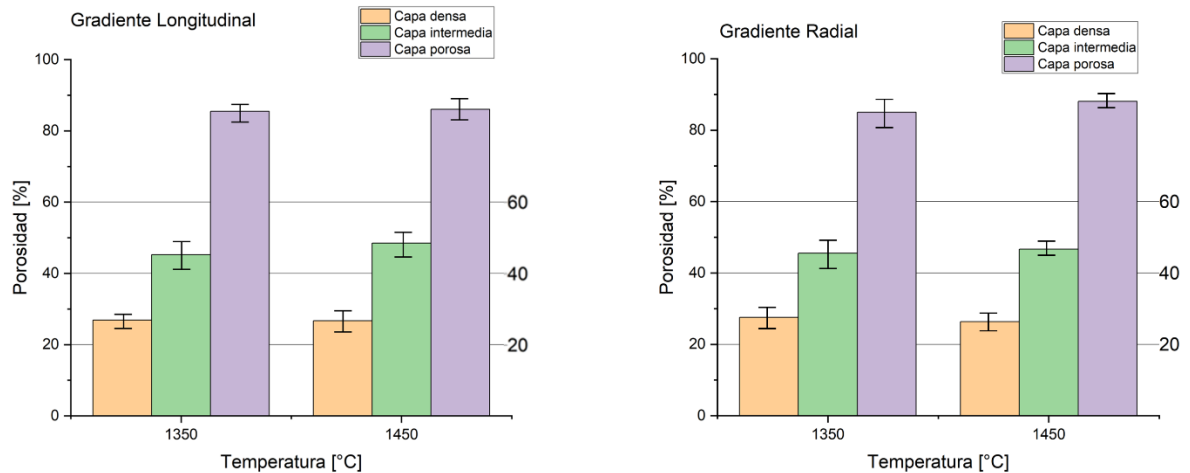


Figura 4.12 Gráfico de la porosidad de cada capa para los gradientes longitudinales y radiales a 1350 [°C] y 1450 [°C].

En la Figura 4.13 se muestra el histograma de frecuencia acumulada del tamaño de poro, obtenido del análisis de imagen, para cada una de las capas del gradiente longitudinal sinterizados a 1350 [°C] y a 1450 [°C], para el gráfico de la figura izquierda y derecha, respectivamente. Además, se presenta un diagrama de Pareto en el cual se muestra la frecuencia acumulada del total de los poros contabilizados por segmento, considerando solo poros con tamaño mayor a 50 [μm] para facilitar la compresión del gráfico. En ambas graficas se observa que el comportamiento es similar para las capas con el mismo porcentaje de espaciador sinterizadas a distintas temperaturas y que la mayor concentración esta entre los 50-150 [μm], posteriormente, la zona de 150-250 [μm] y así sucesivamente hasta los 550 [μm] para todas las capas, dando como resultado que más del 98% de los poros se encuentran bajo los 500 [μm]. Además, mientras más densa la capa mayor es la cantidad de poros registrados. Cabe mencionar que los gráficos deben guiarse por factores porcentuales más que absolutos puesto que no todas las micrografías capturadas tienen el mismo tamaño por lo cual la cantidad registrada variará según el área utilizada. Si bien la porosidad de diseños esta entre los 100-400 [μm] debido a la granulometría del carbonato de amonio, estos se pueden contraer generando los poros más pequeños producto del aumento de temperatura debido a la dilatación de los metales al momento de sinterizar. En el caso de la capa porosa e intermedia al tener mayores cantidades de carbonato de amonio este es más propenso a estar en contacto entre sí o aglomerarse lo que genera poros con mayores tamaños, en la capa porosa este aumento se observa con poros sobre 1000 [μm] de diámetro.

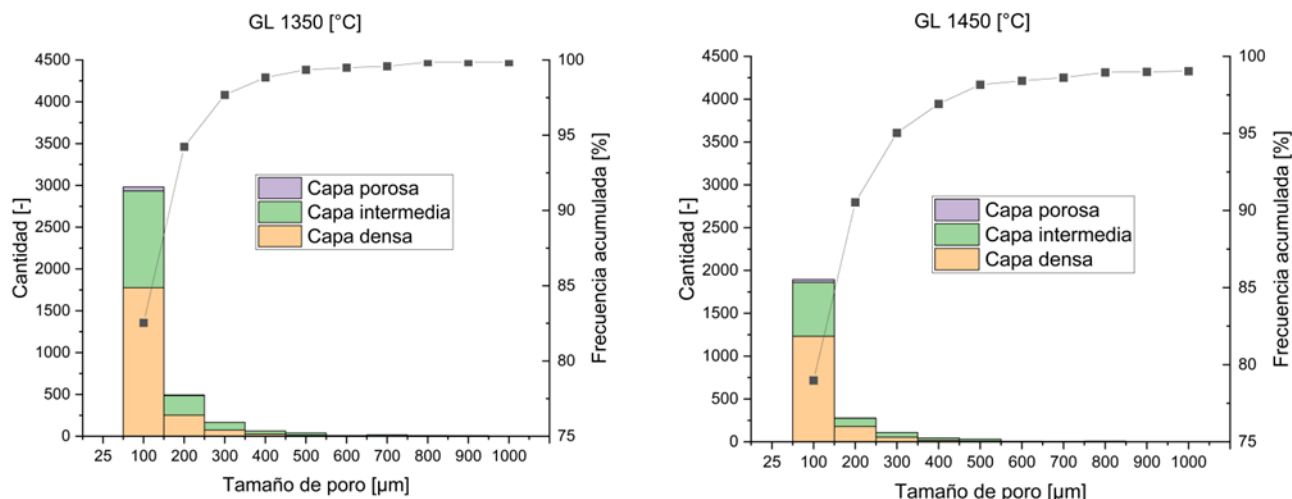


Figura 4.13 Distribución del tamaño de poro para gradientes longitudinales sinterizados a 1350 [°C] y a 1450 [°C].

En la Figura 4.14 se muestra un gráfico de cantidad versus el tamaño de poro para el gradiente radial siguiendo la misma metodología que el gráfico del gradiente longitudinal. En este se observan las curvas de 1350 [°C] y a 1450 [°C], para el gráfico de la figura izquierda y derecha, respectivamente. Al igual que para el gradiente longitudinal se observa que la cantidad de poros se agrupa en mayor medida en los niveles más bajos, puesto que más del 96% de los poros está bajo los 500 [μm] y que no hay diferencias significativas entre capas y temperatura de sinterización, lo que si varía es la cantidad de poros, mientras más densa mayor es la cantidad esto se debe a que las capas más porosas tienden a generar una mayor interconectividad de poros, por ello aparecen poroso sobre 1000 [μm] pero que representan casos atípicos.

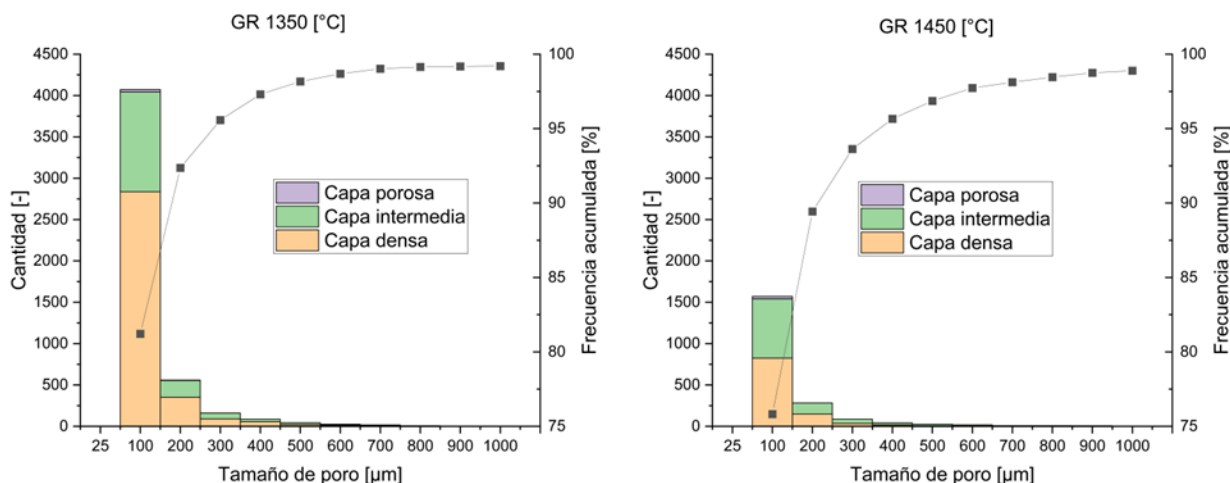


Figura 4.14 Distribución del tamaño de poro para gradientes longitudinales sinterizados a 1350 [°C] y a 1450 [°C].

La porosidad, diámetro medio, redondez, densidad de poros, contigüidad de poro y distancia media entre poros, obtenidas mediante análisis de imagen se presenta en la Tabla 4.5 en función del tipo de gradiente, temperatura de sinterización y capa analizada. En el caso de la porosidad se observa que no hay cambios significativos entre temperatura de sinterización y entre gradientes, por lo cual las capas con el mismo porcentaje de espaciador sean del gradiente radial o longitudinal presentan el mismo porcentaje de porosidad independiente de la temperatura de sinterización utilizada, esto es

debido a la variabilidad del resultado, ya que es mayor la variabilidad que existe entre los valores promedio obtenidos que la diferencia entre estos. La porosidad de la capa densa en promedio es de $(27\pm3)\%$, la capa intermedia tiene una porosidad promedio de $(47\pm3)\%$ y la capa porosa un $(86\pm3)\%$. La diferencia de porosidad entre capas si es considerable y se comportan como es de esperarse, pero distan de los valores de diseño, tanto para la capa densa como la intermedia se tiene un hasta $(8\pm6)\%$ más de porosidad, el efecto es aún mayor para la capa porosa llegando presentar hasta un $(18\pm4)\%$ más de porosidad, Esto puede estar relacionado a una falta de sinterización de las muestras, lo cual indica que debe aumentarse la temperatura o el tiempo de sinterización para mejorar la densificación de la matriz.

Los resultados para el diámetro medio muestran que en la capa densa e intermedia no hay diferencias salvo para la capa intermedia con gradiente longitudinal sinterizada a $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, el resto de los resultados en estas capas indica un valor medio de $(53\pm6)\text{ }\mu\text{m}$, lo que indica que la capa intermedia atípica presenta una diferencia del 70% respecto al valor medio. La capa porosa presenta una alta incertidumbre debido a que la mayor cantidad de datos está por debajo de los $550\text{ }\mu\text{m}$ pero presenta diámetros de poro por sobre los $1000\text{ }\mu\text{m}$ lo que altera el valor promedio para el diámetro. La capa porosa presenta un valor de $(37\pm32)\text{ }\mu\text{m}$, excluyendo la capa porosa sinterizada a $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ con gradiente radial la cual se diferencia del valor medio en un 2670%, la justificación reside en que se encontraron poros con diámetro medio superior a los $3000\text{ }\mu\text{m}$ y al tener menor cantidad de poros contabilizados redujo el peso de los poros de menor diámetro ya que la media se ve alterada por valores extremos, lo que elevó el valor para esta capa. Los resultados globales que excluyen los 2 casos atípicos indican que el diámetro medio es uniforme dentro de la muestra y tiene un valor aproximado $(48\pm11)\text{ }\mu\text{m}$.

Al igual que para los casos anteriores, tanto para la redondez como el factor de forma indican que para la capa densa no se pueden diferenciar los valores obtenidos, con un valor medio para la redondez de $(2,71\pm0,77)\text{ [-]}$ y $(0,47\pm0,11)\text{ [-]}$ para el factor de forma. La misma situación ocurre para la capa intermedia con una redondez de $(2,32\pm0,68)\text{ [-]}$ y un factor de forma de $(0,55\pm0,11)\text{ [-]}$, los resultados tanto para la capa densa como intermedia son similares puesto que su aleatoriedad comparte dominio, con la consideración de que la capa intermedia presenta poros con una mayor redondez vale decir que tienen una geometría más cercana a la de un círculo. La capa porosa presenta un comportamiento independiente del gradiente y temperatura de sinterización, salvo por el resultado del gradiente radial sinterizado a $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ al igual para el caso anterior, excluyendo este término la capa porosa tendría una redondez de $(1,35\pm0,39)\text{ [-]}$ y un factor de forma de $(0,85\pm0,13)\text{ [-]}$, el valor para capa porosa sinterizada a $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el gradiente radial aumenta un 173% con respecto al valor medio, la explicación es la misma que para el caso anterior ya que a mayor tamaño de poro más tienden a tener geometrías redondas. Lo resultados anteriores permiten concluir que a mayor porosidad mayor es la redondez que presentan los poros y por ende su factor de forma se acerca a la unidad.

Los resultados para la contigüidad de poro, la cual fue analizada solamente para las estructuras porosas sinterizadas a $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, por otro el ensayo de Arquímedes determinó que no hay diferencias entre temperatura de sinterización y debido a los plazos del proyecto se determinó continuar analizando las estructuras porosas sinterizadas a $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, los resultados de micrografía indicados previamente tampoco indican una diferencia significativa por lo cual se considera como réplicas los resultados sinterizados a $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, diferenciando resultados por capa y gradiente, por lo cual el análisis de contigüidad, distancia media entre poros, DRX, SEM e indentación instrumentada se limitan a temperaturas de sinterización de $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los resultados para la contigüidad de poro no muestran

una diferencia significativa entre su gradiente longitudinal y radial tomando como referencia la variabilidad de los datos, la capa densa presenta una contigüidad de poros de $(0,15 \pm 0,07)$ [-], la capa intermedia $(0,25 \pm 0,07)$ [-] y la capa porosa de $(0,35 \pm 0,12)$ [-], lo que muestra que a mayor porosidad de diseño, es más probable formar cadenas de poros interconectadas, la capa intermedia aumenta esta posibilidad en un 67% respecto a la capa densa, y la capa porosa la aumenta en un 40% respecto a la capa intermedia.

La distancia media entre poros indica que no hay una diferencia considerable entre gradiente longitudinal y radial para las distintas capas debido a la variabilidad de estas, por ende, la capa densa presenta un valor medio de (185 ± 110) [μm], la capa intermedia de (78 ± 11) [μm] y la capa porosa de (10 ± 5) [μm]. Estos resultados indican que la distancia se reduce a medida que se pasa a una capa de menor porosidad a una mayor, la capa intermedia tiene una distancia media 60% menor respecto a la capa densa y la capa porosa tiene una disminución del 80% de la distancia media entre poros con respecto a la capa intermedia, lo cual indica una mayor interconectividad entre los poros.

Tabla 4.5 Parámetros obtenidos mediante el análisis de imagen de las muestras dependiendo del tipo de gradiente y capa estudiada.

Gradiente	Parámetro	Capa densa		Capa intermedia		Capa porosa	
	Temperatura Sinterización	1350 [°C]	1450 [°C]	1350 [°C]	1450 [°C]	1350 [°C]	1450 [°C]
Longitudinal	Porosidad [%], P_{AI}	27 $\pm$ 4	27 $\pm$ 6	45 $\pm$ 8	48 $\pm$ 7	85 $\pm$ 5	86 $\pm$ 6
	Diámetro medio [μm]	41 $\pm$ 1	56 $\pm$ 1	16 $\pm$ 12	44 $\pm$ 2	23 $\pm$ 4	23 $\pm$ 5
	Factor de forma [-], F_f	0,52 $\pm$ 0,23	0,50 $\pm$ 0,22	0,64 $\pm$ 0,25	0,51 $\pm$ 0,22	0,87 $\pm$ 0,22	0,88 $\pm$ 0,22
	C_{poro} [-]	-	0,13 $\pm$ 0,09	-	0,21 $\pm$ 0,11	-	0,36 $\pm$ 0,19
	λ [μm]	-	179 $\pm$ 23	-	60 $\pm$ 20	-	6 $\pm$ 9
Radial	Porosidad [%], P_{AI}	28 $\pm$ 6	26 $\pm$ 5	46 $\pm$ 8	47 $\pm$ 4	85 $\pm$ 8	88 $\pm$ 4
	Diámetro medio [μm]	70 $\pm$ 1	57 $\pm$ 1	41 $\pm$ 1	60 $\pm$ 2	105 $\pm$ 18	64 $\pm$ 12
	Factor de forma [-], F_f	0,41 $\pm$ 0,20	0,46 $\pm$ 0,19	0,55 $\pm$ 0,23	0,49 $\pm$ 0,21	0,34 $\pm$ 0,16	0,79 $\pm$ 0,24
	C_{poro} [-]	-	0,17 $\pm$ 0,11	-	0,28 $\pm$ 0,09	-	0,34 $\pm$ 0,14
	λ [μm]	-	190 $\pm$ 26	-	95 $\pm$ 25	-	13 $\pm$ 12

4.4.1 Análisis de la porosidad obtenida

Los resultados de la evaluación mediante microscopía óptica presentados en la Tabla 4.8 son congruentes con los resultados obtenidos mediante el ensayo de Arquímedes, ya que la porosidad obtenida es superior al volumen de espaciador utilizado, por otro lado, la capa porosa presenta un mayor valor al esperado superior al resto de capas, lo que indicaría una porosidad total más alta que la entregada por el ensayo de Arquímedes si se considera que las capas mantienen la geometría del compacto en verde, si bien existe una diferencia entre la metodología del ensayo de Arquímedes y microscopía óptica, puesto que la microscopía analiza imágenes y toma en consideración partes de la muestra, por el contrario el ensayo de Arquímedes evalúa el efecto total de la porosidad, pero la cantidad de micrografías que se tomaron abarcan casi la totalidad del área de las muestras obtenidas de las estructuras porosas, por lo cual permite inferir que la muestra es significativa, por ende la capa porosa pudo sufrir una contracción en relación al volumen total.

En la Tabla 4.6, se compara el valor de la porosidad por capa con respecto al porcentaje de espaciador utilizado, donde solo se considera la diferencia entre gradientes, ya que la temperatura de sinterización no generó cambios en los de porosidad.

Tabla 4.6 Porcentaje del volumen de cada capa con respecto al volumen total según gradiente.

Gradiente	Longitudinal		Radial	
Capa	Microscopía óptica	Teórico	Microscopía óptica	Teórico
Densa [%]	38	33	44	51
Intermedia [%]	33	33	38	33
Porosa [%]	29	33	18	16

En la Figura 4.7 se presentan 2 ejemplos de micrografías formando un “collage” para el gradiente longitudinal y radial, con esto y mediante el software Image-Pro Plus se pueden obtener las medidas de las capas, para ello se considera el promedio de tres mediciones para cada parámetro geométrico de las réplicas, para el gradiente longitudinal se obtienen dos factores adimensionales uno con el cociente entre la altura de la capa densa y la altura total, y el otro entre la altura de la capa porosa y la altura total, con ello basta tener la medida de la altura para obtener el restos de cotas para las réplicas, de la misma forma para el gradiente radial se utilizaron dos factores entre el diámetro de la capa porosa y el diámetro externo que corresponde al diámetro de la capa densa, el otro factor considera el cociente entre el diámetro externo de la capa intermedia y el diámetro externo de la muestra. En base a ello se puede determinar la porosidad total mediante microscopía óptica tal como se muestra en la Tabla 4.7, de ella se comprueba que los resultados de microscopía óptica no presentan diferencia con los resultados obtenidos mediante el ensayo de Arquímedes y corrobora que la porosidad es superior al porcentaje de espaciador utilizado. Para alcanzar un porcentaje de porosidad se puede aumentar la temperatura de sinterización (limitado por la temperatura de fusión más baja de los elementos que componen la aleación, que para este caso corresponde al titanio) y el tiempo de esta, lo cual aumenta el efecto de transferencia de masa e intensificaría la unión de los cuellos entre partículas, otra alternativa es reducir el porcentaje de espaciador, aunque este tendría un menor control en la morfología y tamaño de poros.

Tabla 4.7 Porosidad total de las estructuras según distintos métodos.

Porosidad total [%]			
Gradiente	Microscopía óptica	Ensayo de Arquímedes	Vol. % espaciador
Longitudinal	51±2	48±2	40
Radial	46±2	45±2	33

En la sección 2.3 se comenta que el rango en el cual se presentan resultados adecuados de osteoinducción y osteointegración es de 100 a 500 [μm], además estudios in vitro de diversos materiales y poros indican diferentes parámetros acerca de la porosidad. El rango óptimo de osteointegración es de 300-400 [μm], los poros superiores a 200 [μm] ayudan a la proliferación de células precursoras osteoblásticas lo que permite una colonización y osteointegración temprana, por otro lado, poros superiores a 300 [μm] ayudan en la difusión de oxígeno y transporte de nutrientes lo cual es clave para mejorar la vascularización y el crecimiento interno de tejido óseo nuevo, la vascularización se ve optimizada en el rango de 600 a 900 [μm] [20]. En la Tabla 4.8 se presenta el porcentaje de poros con un diámetro medio dentro de los rangos indicados anteriormente para la capa densa, intermedia y porosa, considerando la base de datos obtenida mediante micrografía para poros con un diámetro medio superior a 50 [μm], ya que la mayoría de los poros de menor tamaño corresponden a poros producto del proceso de sinterización, el resto puede deberse a la contracción de poros, puesto que la granulometría del espaciador comienza por sobre los 106 [μm], tal como se

presenta en Figura 4.1. Los resultados muestran que no hay una diferencia entre gradientes y temperatura de sinterización, pero si entre capas, véase el Anexo K de la Tabla 4.8 se extrae que los resultados no están en el rango óptimo para la osteointegración y vascularización, pero si tiene una porcentaje considerable para la osteointegración, los resultados para la proliferación celular tienden a ser menores y lo mismo ocurre para la difusión de oxígeno y transporte de nutrientes, con respecto al rango de osteointegración, esto no quiere decir que no ocurra pero está distante del rango de valores óptimos, por lo cual se puede aumentar la temperatura y tiempo de sinterizado, así acercarse a la porosidad objetivo, en conjunto con mantener solamente la porosidad producto del espaciador y que el porcentaje de espaciador cuente con un perfil granulométrico cercano al rango necesario para satisfacer requisitos biológicos, de todas formas es importante hacer estudios in vitro de proliferación celular para observar resultados para esta aleación y geometría.

Tabla 4.8 Porcentaje de poros con un diámetro medio dentro de rangos de interés.

Capas	Rango de diámetros medios [μm]				
	100-500	>200	300-400	>300	600-900
Densa [%]	34	9	2	4	0,4
Intermedia [%]	39	18	3	10	2
Porosa [%]	19	32	1	30	0
Total [%]	35,1	12,9	2,6	6,4	0,8

Los resultados indican que la porosidad obtenida por cada capa es superior al volumen de espaciador utilizado por lo que resulta útil estimar de forma exacta este volumen para futuros experimentos, para ello se realiza un ajuste cuadrático cuyo comportamiento es descrito en la ecuación (4.1), donde P_{ve} corresponde al porcentaje de volumen de espaciador que se debe usar por capa con respecto al volumen externo de la capa y P_r es la porosidad resultante de la capa, la ecuación tiene un coeficiente de determinación igual 1 considerando el valor promedio de porosidad entre capas, lo que indica que se ajusta perfectamente a estos puntos, tal como se observa en el gráfico de la Figura 4.15, la interpolación indica que para tener un porcentaje de porosidad de 40 % y 60 % se debe utilizar un volumen de espaciador del 34% y 50% del volumen total de la capa, respectivamente, una extrapolación indica que para tener un porcentaje de porosidad del 20% se debe utilizar un porcentaje de volumen de espaciador del 11%, cabe destacar que estos resultados no serán exactos puesto que hay poco puntos de evaluación pero sirven como una estimación inicial.

$$P_{ve} = -0,0088P_r^2 + 1,6726P_r - 18,743 \quad (4.1)$$

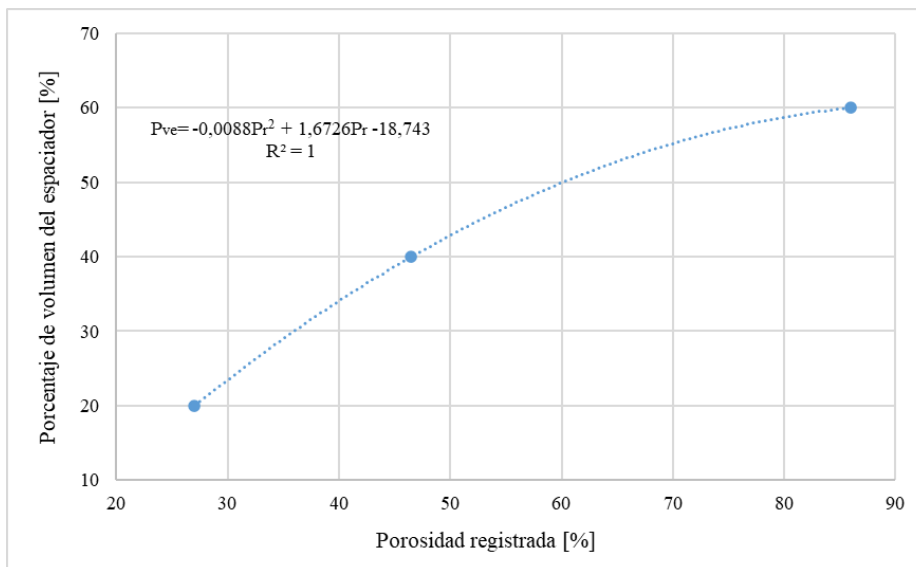


Figura 4.15 Ajuste cuadrático para el volumen de espaciador en base a la porosidad registrada.

4.5 Resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 4.16 se presenta el área 1 para el análisis mediante EDS, las partículas en la figura cambian de intensidad lumínica según la composición de estas, mientras más pesado sea el núcleo atómico de los elementos que lo componen más claro se presenta en la imagen y viceversa, por ello se seleccionan 6 puntos (EDS Spot) a los cuales se analizan mediante EDS. Los resultados de los elementos, porcentaje en peso y atómico de la zona de análisis se presenta en las tablas Tabla 4.9 y Tabla 4.10, obtenidos por el software Edax Team.

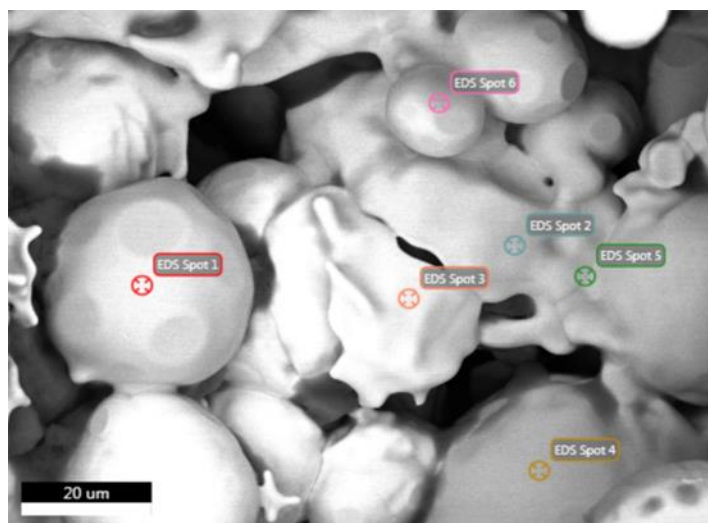


Figura 4.16 Área 1 de la estructura porosa GR4 con los puntos (EDS Spot) seleccionados para análisis por EDS.

En la Tabla 4.9 se presentan los puntos 1, 2 y 3 del área 1, el punto 1 contiene elementos metálicos de la aleación donde se encuentra principalmente niobio y titanio, esto es posible ya que el titanio tiene una baja entalpía de mezcla con el niobio, hafnio y tántalo. Por otro lado, para el punto 2 se presentan contaminantes como el carbono y el oxígeno siendo este el principal elemento, el carbono aparece como contaminante debido al proceso de sinterización, el oxígeno puede deberse a eso u

oxidación mediante el ensayo de Arquímedes o pulidos. El tercer punto presenta un resultado similar al punto 1

Tabla 4.9 Resultados software Edax Team para los EDS SPOT 1,2 y 3, indicando los elementos detectados, el porcentaje en peso y atómico del área 1.

EDS SPOT 1			EDS SPOT 2			EDS SPOT 3		
Elemento	Peso [%]	Atómico [%]	Elemento	Peso [%]	Atómico [%]	Elemento	Peso [%]	Atómico [%]
Nb	42.72	40.53	C	20.45	34.71	Ti	5.86	18.96
Ti	23.2	42.69	O	47.12	60.07	Hf	32.16	27.93
Hf	26.59	13.13	Nb	2.58	0.57	Ta	61.98	53.11
Ta	7.5	3.65	Ti	4.08	1.74			
			Hf	8.89	1.02			
			Ta	16.88	1.9			

En la Tabla 4.10 se presentan los puntos 4, 5 y 6 del área 1, donde para todos los puntos se presenta una situación similar al punto 2. El punto 5 presenta silicio el cual puede justificarse por distintas alternativas; (I) una opción es que el silicio provenga producto de una impureza de algún polvo metálico, (II) error del software producto de la presencia de un elemento con energía asociada similar, (III) restos de sílice coloidal producto del pulido, (IV) contaminación por las lijas de carburo de silicio utilizadas en la preparación metalográfica.

Tabla 4.10 Resultados software Edax Team para los EDS SPOT 4,5 y 6, indicando los elementos detectados, el porcentaje en peso y atómico del área 1.

EDS SPOT 4			EDS SPOT 5			EDS SPOT 6		
Elemento	Peso [%]	Atómico [%]	Elemento	Peso [%]	Atómico [%]	Elemento	Peso [%]	Atómico [%]
C	16.62	26.53	C	25.13	37.6	C	19.52	34.03
O	57.85	69.33	O	51.74	58.12	O	46.4	60.72
Nb	1.57	0.32	Si	3.67	2.35	Nb	1.99	0.45
Ti	4.33	1.73	Ta	19.46	1.93	Ti	3.34	1.46
Ta	19.63	2.08				Hf	10.53	1.24
						Ta	18.22	2.11

En la Figura 4.17 se presenta el área 1 de análisis mediante EDS, se seleccionan 5 puntos (EDS SPOT) los cuales se analizan mediante EDS. Los resultados de los elementos, porcentaje en peso y atómico de la zona de análisis se presenta en las tablas Tabla 4.11 y Tabla 4.12, obtenidos por el software Edax Team.

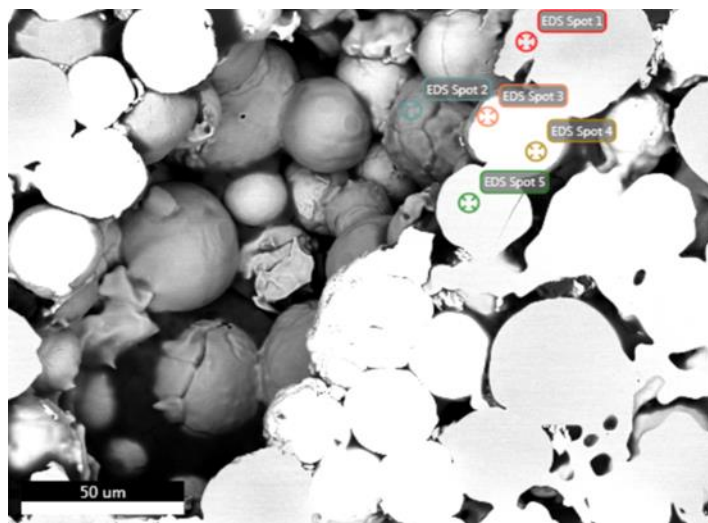


Figura 4.17 Área 2 de la estructura porosa GR4 con los puntos (EDS SPOT) seleccionados para análisis por EDS.

En la Tabla 4.11, se presentan los resultados del área 2 para los puntos 1,2 y 3, y en la Tabla 4.12 se presentan los puntos restantes, ambas tablas indican la presencia de elementos metálicos de la aleación en distintos porcentaje y combinaciones principalmente la mezcla de Ti, Nb, Hf y Ta por sus bajas entalpías de mezcla, en menor proporción se observa el molibdeno, el cual tiene el menor porcentaje atómico en relación al diseño de la aleación (10%) y a su vez presenta mayores entalpías de mezcla, por lo cual es menos probable encontrarlo en aleación de compuestos.

Tabla 4.11 Resultados software Edax Team para los EDS SPOT 1,2 y 3, indicando los elementos detectados, el porcentaje en peso y atómico del área 2.

EDS SPOT 1			EDS SPOT 2			EDS SPOT 3		
Elemento	Peso [%]	Atómico [%]	Elemento	Peso [%]	Atómico [%]	Elemento	Peso [%]	Atómico [%]
Nb	42.64	41.43	Nb	36.04	40.78	Ti	3.11	10.81
Mo	21.67	20.39	Ti	13.56	29.77	Ta	96.89	89.19
Ti	14.6	27.51	Hf	21.7	12.78			
Hf	21.1	10.67	Ta	28.69	16.67			

Tabla 4.12 Resultados software Edax Team para los EDS SPOT 4 y 5, indicando los elementos detectados, el porcentaje en peso y atómico del área 2.

EDS SPOT 4			EDS SPOT 5		
Elemento	Peso [%]	Atómico [%]	Elemento	Peso [%]	Atómico [%]
Nb	7.07	9.52	Nb	28.28	28.21
Ti	13.61	35.51	Ti	24.49	47.37
Hf	19.66	13.77	Hf	32.65	16.95
Ta	59.65	41.2	Ta	14.58	7.47

En la Figura 4.18, Figura 4.19 y Figura 4.20, se presentan imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido de la estructura porosa con gradiente longitudinal (GL4) para la capa densa, intermedia y porosa, respectivamente, mediante los sensores CBS y ETD, el primer sensor genera un mayor contraste dependiendo de la composición del material y la segunda presenta una mejor descripción respecto a la morfología de la superficie, lo mismo aplica para la Figura 4.22, Figura 4.23

y Figura 4.24 en el cual se tiene registro de la estructura porosa con gradiente radial (GR4), para la capa densa, intermedia y porosa, respectivamente. La Figura 4.21 y Figura 4.25 presenta las interfaces entre capas densa e intermedia (a) y porosa e intermedia (b), del gradiente longitudinal y radial, respectivamente, mediante el registro del sensor ETD.

En la Figura 4.18 (a) se puede observar partículas de forma cuasi esféricas e irregulares donde la mezcla de elementos no es homogénea debido a que la escala de grises de la imagen no es uniforme debido a la formación de distintos compuestos que se encuentran en la superficie y al interior. Al igual como se indicó en los resultados de EDS para el área 2 (Figura 4.17), esta puede estar compuesta por distintas combinaciones de elementos metálicos, en las zonas con colores grises claros es más probable encontrar elementos con un mayor peso atómico como el tántalo y el hafnio, en las zonas grises más oscuras se puede presentar una mayor contribución de elementos como el titanio, niobio o molibdeno, al ser esta una aleación de alta entropía no es factible identificar de forma precisa los componentes de cada punto dentro de la muestra debido a la baja entalpía de mezcla entre elementos que la conforman y la posición en la que quedaron los polvos luego del mezclado elemental, por otro lado no se detectaron sustancias puras por lo cual la transferencia de masa en la sinterización fue efectiva, la difusión puede mejorar al sinterizar con una mayor con más temperatura y tiempo [4, 43]. Se observa que los elementos se encuentran distribuidos alrededor de la muestra de forma cuasi homogénea, vale decir las zonas de color gris claro y oscuro se distribuyen de forma similar alrededor de la imagen lo que indica que el proceso de mezclado elemental fue eficiente. En la Figura 4.18 (b) al igual que en (a) se puede observar la formación de cuellos entre las distintas partículas que componen la imagen, debido a la cercanía entre ellas se obtiene una mayor o menor unión, la cual influye en la transferencia de masa, por otro lado la Figura 4.18 (b) permite evaluar de mejor forma los macroporos presentados en ambas imágenes, los cuales tienen forma irregular debido al espacio que queda entre las partículas y el espaciador utilizado, en la superficie que rodea al poro de mayor tamaño se observa que existen cuellos que generan una unión por alrededor de todo el poro lo que indica que el tamaño y presencia de este poro se debe al espaciador.

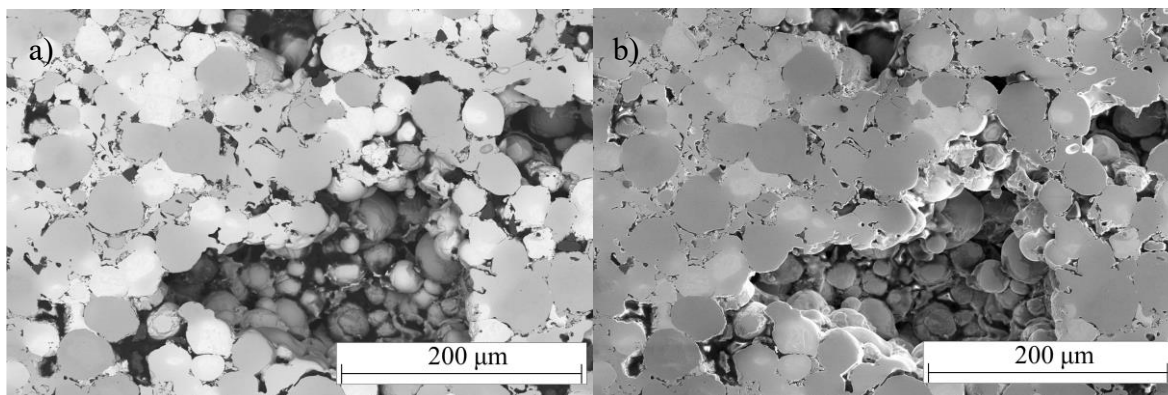


Figura 4.18 Imágenes obtenidas mediante SEM con un aumento de 250x de la estructura porosa GL4 para la capa densa (a) Mediante sensor CBS. (B) Por medio de sensor ETD.

En la Figura 4.19 (a) se observa un macroporo el cual está casi completamente rodeado por elementos de color gris oscuro en la superficie, los cuales pueden tener una composición con un alto contenido de titanio o niobio en la parte superior derecha se observa un color gris claro que puede representar compuestos con un mayor contenido de tántalo o hafnio. La Figura 4.19 (b) presenta la misma imagen en donde se aprecia que las partículas son en su mayoría cuasi esféricas, las cuales presentan una formación de cuello completa en algunos casos y parciales en otros, aumentando la

porosidad por el espacio entre estas, los dos poros de mayor tamaño se deben al espaciador y los de menor tamaño corresponden a zonas en donde no hubo transferencia de masa durante la sinterización, lo cual se puede mejorar aumentando la temperatura y tiempo de sinterizado [4, 43].

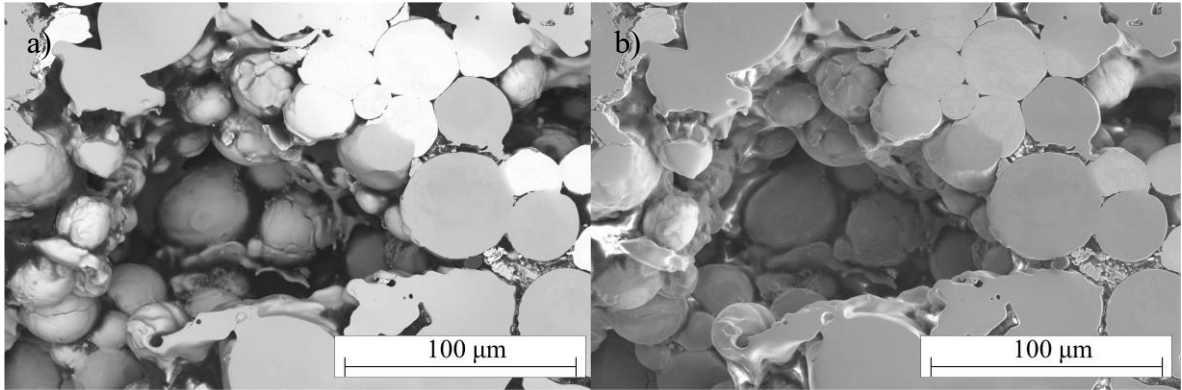


Figura 4.19 Imágenes obtenidas mediante SEM con un aumento de 500x de la estructura porosa GL4 para la capa intermedia (a) Mediante sensor CBS. (B) Por medio de sensor ETD.

En la Figura 4.20 se presenta una mayor porosidad por lo cual es más complejo definir los compuestos presentes en la misma, aunque los resultados concuerdan con lo descrito en las figuras anteriores. Por otro lado, los cuellos entre partículas son más delgados que para los casos anteriores tanto en la superficie como en algunas partículas entre poros.

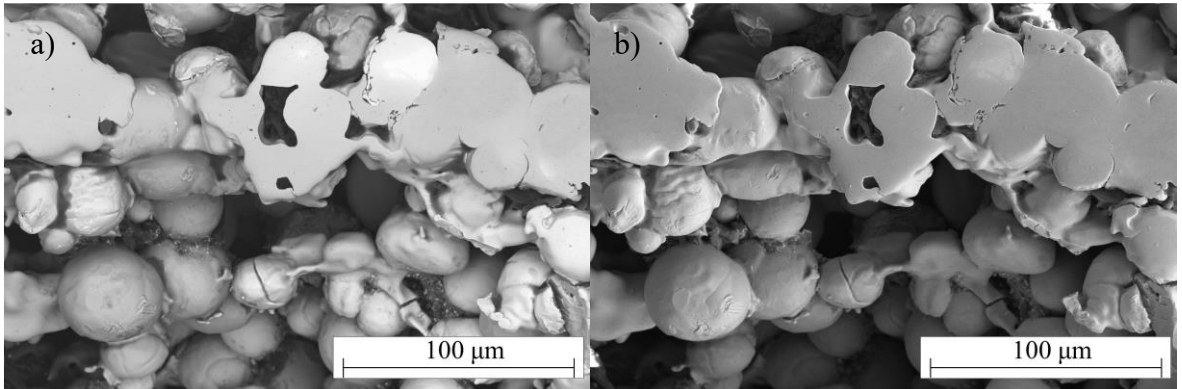


Figura 4.20 Imágenes obtenidas mediante SEM con un aumento de 500x de la estructura porosa GL4 para la capa porosa (a) Mediante sensor CBS. (B) Por medio de sensor ETD.

La Figura 4.21 (a) se presenta la interfaz entre capa densa e intermedia, en la zona superior e inferior de la imagen, respectivamente, en la cual se aprecia un cambio significativo en la cantidad de poros, pero no se genera una grieta o zona de mayor porosidad en la intersección por lo cual estas se difundieron adecuadamente al sinterizar. La Figura 4.21 (b) presenta la interfaz entre la capa intermedia y porosa, parte superior e inferior de la imagen, respectivamente, la cual presenta un escenario similar a la descripción anterior, la diferencia radica en la alta porosidad, debido a esto se genera una alta interconectividad entre poros, a su vez se generan poros de mayor tamaño, lo cual puede deberse al empalme entre partículas del espaciador antes de que este haya sido retirado.

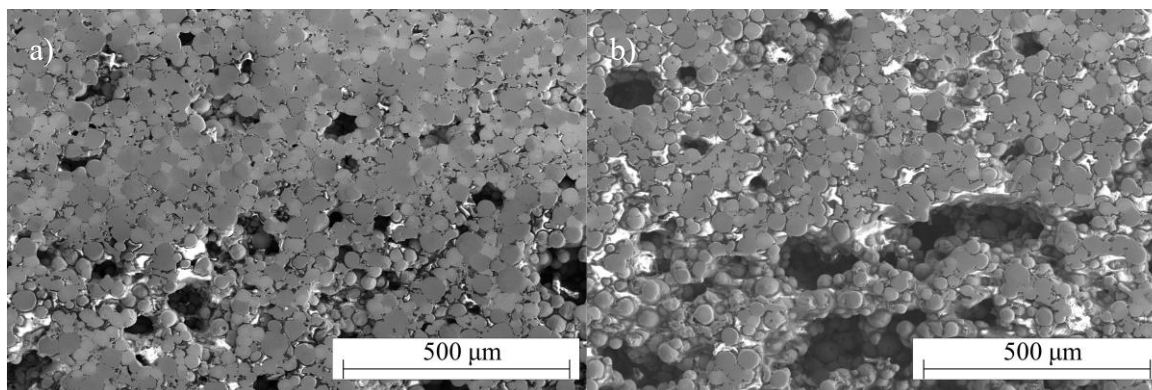


Figura 4.21 Imágenes obtenidas mediante sensor ETD con un aumento de 100x para el gradiente longitudinal (a) Interfaz capa densa-intermedia. (b) Interfaz capa intermedia-porosa.

Las siguientes figuras corresponden al gradiente radial, la Figura 4.22 (a) tiene un comportamiento similar a la Figura 4.18 (a) con respecto a la composición, por otro lado, en la Figura 4.22 (b) se observa un macroporo en el centro, al ser esta la capa con mayor densidad es menor la posibilidad de que este conecte o genere poros de mayor tamaño.

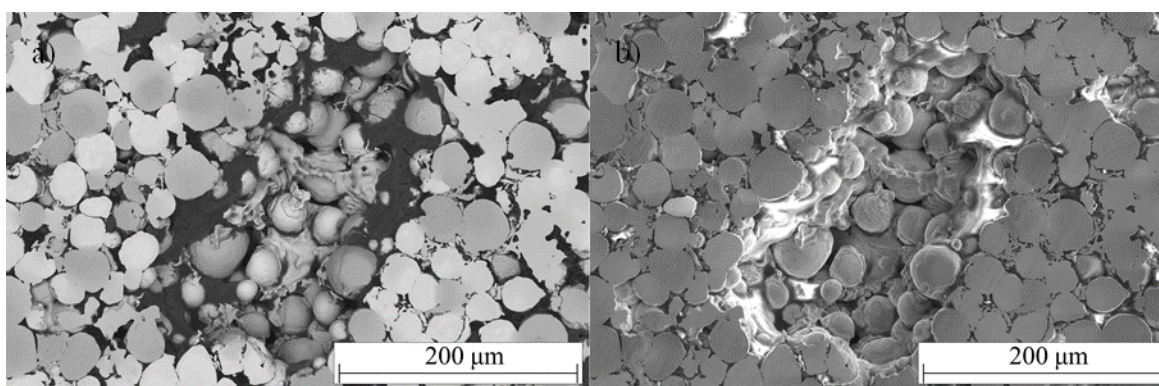


Figura 4.22 Imágenes obtenidas mediante SEM con un aumento de 250x de la estructura porosa GR4 para la capa densa (a) Mediante sensor CBS. (B) Por medio de sensor ETD.

La Figura 4.23 (a) presenta una mayor variabilidad en los tonos y por lo tanto una homogeneidad superior con respecto a los elementos que componen a la estructura porosa presentada en la Figura 4.19 (a), siendo ambas capas intermedias. La Figura 4.23 (b) presenta un mejor resultado con respecto a la difusión de masa en comparación a la Figura 4.19 (b), además presenta poros de menor tamaño y profundidad.

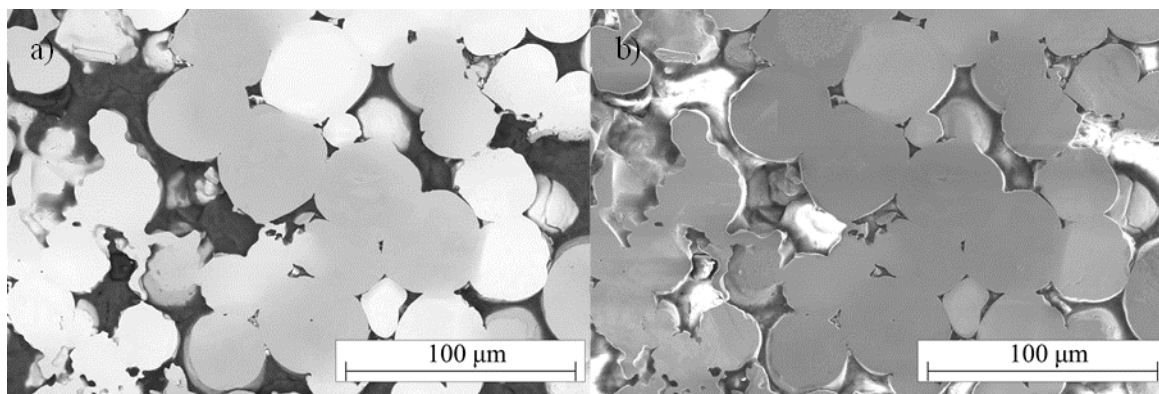


Figura 4.23 Imágenes obtenidas mediante SEM con un aumento de 500x de la estructura porosa GR4 para la capa intermedia (a) Mediante sensor CBS. (B) Por medio de sensor ETD.

La Figura 4.24 para la sección (a) y (b) presentan un resultado similar a la Figura 4.20, salvo que para la primera el aumento es de 250x a modo de presentar la red interconectada de poros, donde los elementos que se encuentran en la superficie abarcan la menor cantidad de área en la figura, la cual se muestra rodeada por un color gris oscuro en la Figura 4.24 (a), el resto de la figura corresponde a poros.

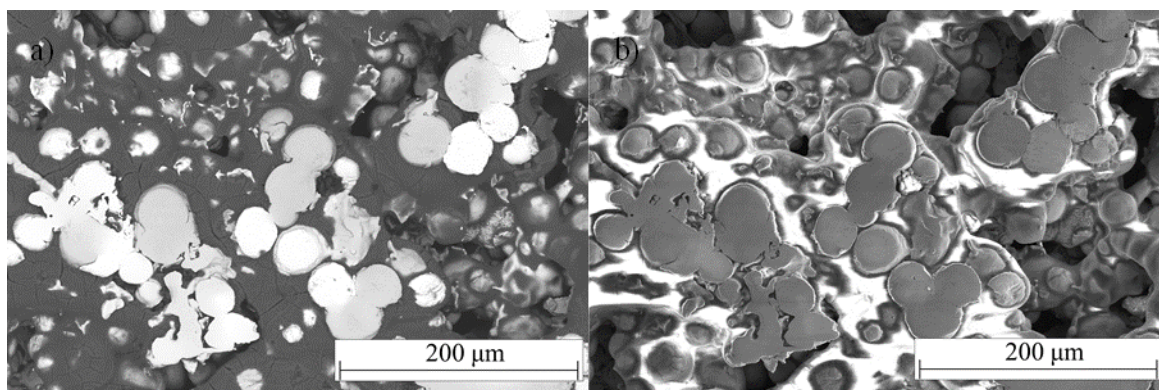


Figura 4.24 Imágenes obtenidas mediante SEM con un aumento de 250x de la estructura porosa GR4 para la capa porosa (a) Mediante sensor CBS. (B) Por medio de sensor ETD.

La Figura 4.25 (a) muestra parte de la interfaz entre la capa densa e intermedia, esta última se presenta en la esquina superior derecha rodeada por la capa densa, la imagen presenta un comportamiento similar al descrito en la Figura 4.21 (a), salvo que en la interfaz no se genera una correcta difusión por lo cual presenta una mayor porosidad, la explicación yace en el momento en que se forman las capas antes de hacer el compacto en verde, debido al aire que puede quedar entre medio de estas al formar la capa siguiente o al ejercer pequeños movimientos en la matriz que corren las capas y genera que algunas zonas se junten mientras otras se alejan. Alternativamente, sucede por incompatibilidades mecánicas por el salto discreto de porosidad. El comportamiento es similar para la Figura 4.25 (b), donde la capa presente en la esquina superior derecha corresponde a la capa porosa rodeada por la capa intermedia, se observa el aumento de porosidad al cambiar de sección la cual es aún más notoria en la interfaz. Cabe destacar que las imágenes presentadas no son necesariamente representativas de las estructuras porosas y que puede variar al extrapolar los resultados a otras estructuras obtenidas o dentro de la misma, pero permiten entender de forma cualitativa la composición y morfología, esto también aplica para los resultados de EDS.

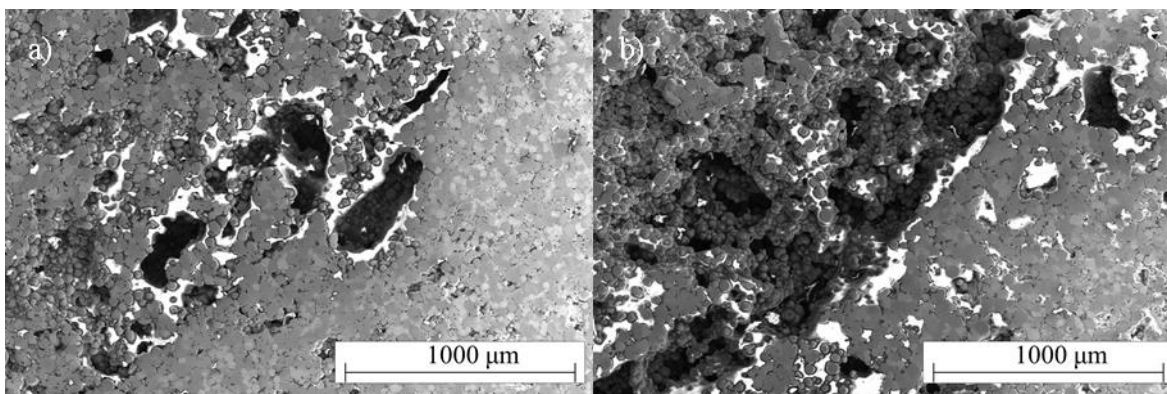


Figura 4.25 Imágenes obtenidas mediante sensor ETD con un aumento de 50x para el gradiente radial (a) Interfaz capa densa-intermedia. (b) Interfaz capa intermedia-porosa.

4.6 Resultados obtenidos de difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.26 se muestra la estructura porosa GL4 a la cual se le realizan 3 ensayos de DRX, uno para cada capa, el punto de ensayo corresponde la intersección de las rectas de color rojo, las cuales se enmarcan en un círculo para facilitar su búsqueda en la imagen.

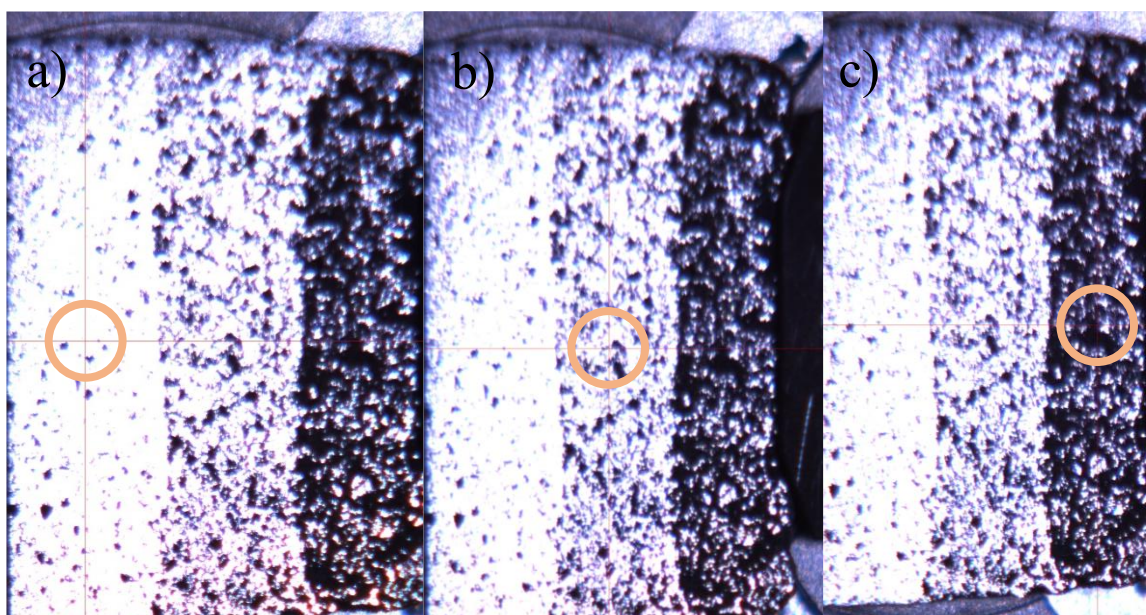


Figura 4.26 Puntos de evaluación de la estructura porosa GL4 a ensayar mediante DRX para la capa (a) Densa. (b) Intermedia. (c) Porosa.

La Figura 4.27 muestra el difractograma de la estructura porosa GL4 para la capa densa, en donde se detectaron 9 elementos que por efectos de superposición forman los peaks característicos del gráfico, estos elementos se ordenan según presencia en el gráfico, de los cuales 7 compuestos corresponden a soluciones sólidas de los elementos metálicos Ti, Nb, Mo, Ta y Hf, además, se encuentra niobio en estado puro y carburo de hafnio, este último pudo formarse por contaminación en el proceso de sinterización mediante FAST/SPS debido al grafito de la matriz. En la Tabla 4.13 se indican los datos de emparejamiento del difractograma considerando, tanto su factor de escala, como coincidencia [%], además se presentan algunos parámetros cristalográficos como sistema cristalino, volumen de la celda unitaria y densidad. El sistema cristalino de las estructuras es cúbico salvo para el

Titanio Niobio (0.84/0.16) – Alfa, tal como su nombre lo indica su estructura cristalina corresponde a una hexagonal compacta (HCP). En la Tabla 4.16 se indica el resto de los parámetros cristalográficos para la capa densa como el grupo espacial y su número, las longitudes de la celda unitaria (a, b y c), el número total de átomos por celda unitaria (Z) y relación de intensidad de referencia (RIR), además para todos los resultados se obtuvieron ángulos alfa beta y gamma de 90°.

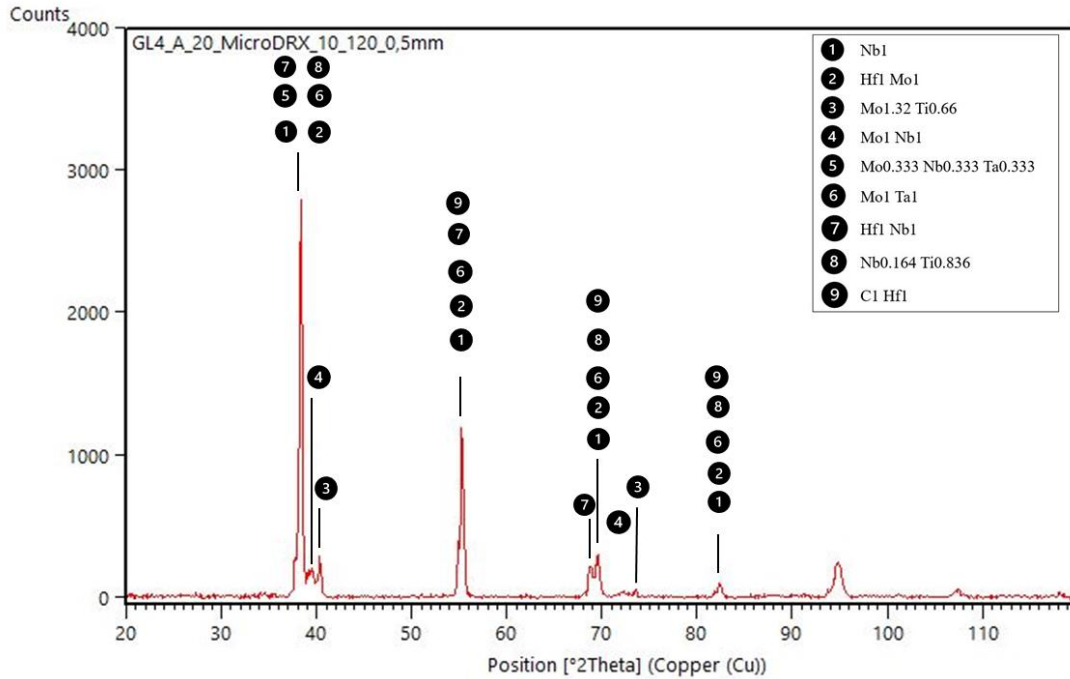


Figura 4.27 Difractograma de la estructura porosa GL4 para la capa densa.

Tabla 4.13 Parámetros de emparejamiento y cristalográficos de la estructura porosa GL4 para la capa densa.

Nombre del compuesto	Formula química	Sistema cristalino	Factor de escala	Coincidencia [%]	Volumen de la celda unitaria 10^6 [pm ³]	Densidad [g/cm ³]
Niobio	Nb1	Cúbico	0,349	73	35,94	8,59
Hafnio Molibdeno (1/1)	Hf1 Mo1	Cúbico	0,157	63	37,60	12,12
Molibdeno Titanio (1.32/0.66)	Mo1.32 Ti0.66	Cúbico	0,082	49	31,38	8,38
Molibdeno Niobio (1/1)	Mo1 Nb1	Cúbico	0,041	48	32,89	9,53
Molibdeno Niobio Tántalo (0.33/0.33/0.34)	Mo0.333 Nb0.333 Ta0.333	Cúbico	0,058	30	33,70	12,14
Molibdeno Tántalo (1/1)	Mo1 Ta1	Cúbico	0,061	29	34,58	13,30
Hafnio Niobio (1/1)	Hf1 Nb1	Cúbico	0,009	11	39,30	11,47

Tabla 4.13 Continuación.

Nombre del compuesto	Formula química	Sistema cristalino	Factor de escala	Coincidencia [%]	Volumen de la celda unitaria 10^6 [pm ³]	Densidad [g/cm ³]
Titanio Niobio (0.84/0.16) - Alfa	Nb _{0.164} Ti _{0.836}	Ortorrómico	0,315	19	73,00	5,03
Carburo de Hafnio (1/1)	C1 Hf1	Cúbico	0,558	23	104,35	12,13

La Figura 4.28 muestra el difractograma de la estructura porosa GL4 para la capa intermedia, en donde se detectaron 7 elementos, que por efectos de superposición forman los peaks característicos del gráfico, estos elementos se ordenan según uso en el gráfico, de los cuales 5 compuestos corresponden a soluciones sólidas de los elementos metálicos Ti, Nb, Mo y Hf, el tántalo se encuentra en estado puro, además se detectó oxígeno molecular, el cual pudo quedar en la superficie al momento de realizar el ensayo a pesar de la condición de vacío de la cámara de prueba. En la Tabla 4.14 se indican los datos de emparejamiento del difractograma considerando tanto su factor de escala como coincidencia [%], además se presentan algunos parámetros cristalográficos como sistema cristalino, volumen de la celda unitaria y densidad. El sistema cristalino de las estructuras es cúbico salvo para el oxígeno molecular y las soluciones sólidas de Niobio Titanio (0.2/0.8). En la Tabla 4.16 se indica el resto de los parámetros cristalográficos de la capa intermedia, además, para todos los resultados se obtuvieron ángulos alfa beta y gamma de 90°.

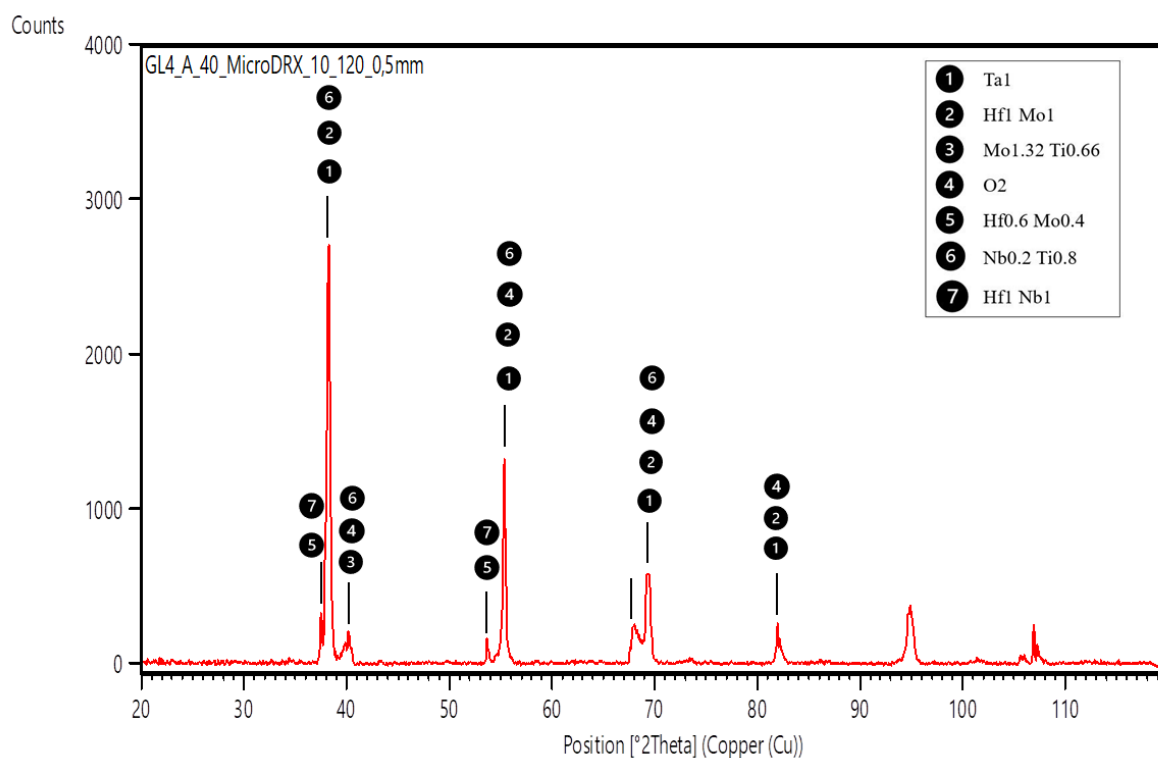


Figura 4.28 Difractograma de la estructura porosa GL4 para la capa intermedia.

Tabla 4.14 Parámetros de emparejamiento y cristalográficos de la estructura porosa GL4 para la capa intermedia.

Nombre del compuesto	Formula química	Sistema cristalino	Factor de escala	Coincidencia [%]	Volumen de la celda unitaria 10^6 [pm ³]	Densidad [g/cm ³]
Tántalo	Ta1	Cúbico	0,264	75	36,00	16,69
Hafnio Molibdeno (1/1)	Hf1 Mo1	Cúbico	0,957	72	36,76	12,40
Molibdeno Titanio (1.32/0.66)	Mo1.32 Ti0.66	Cúbico	0,031	37	31,38	8,38
Oxígeno	O2	Ortorrómbico	0,034	20	83,38	2,55
Hafnio Molibdeno (0.6/0.4) - Ht	Hf0.6 Mo0.4	Cúbico	0,066	52	38,27	12,62
Niobio Titanio (0.2/0.8)	Nb0.2 Ti0.8	Ortorrómbico	0,037	16	71,49	5,29
Hafnio Niobio (1/1)	Hf1 Nb1	Cúbico	0,022	25	39,30	11,47

La Figura 4.29 muestra el difractograma de la estructura porosa GL4 para la capa porosa, en donde se detectaron 6 elementos que por efectos de superposición forman los peaks característicos del gráfico, estos elementos se ordenan según uso en el gráfico, de los cuales 4 compuestos corresponden a soluciones sólidas de los elementos metálicos Ti, Nb, Mo y Hf, el tántalo y el titanio se encuentra en estado puro, además parte del tántalo se oxido formando óxido de tántalo, esto pudo deberse al proceso de sinterización o al estar en contacto con agua para el ensayo de Arquímedes o el proceso de desbastado y pulido. En la Tabla 4.15 se indican los datos de emparejamiento del difractograma, considerando tanto su factor de escala como coincidencia [%], además se presentan algunos parámetros cristalográficos como sistema cristalino, volumen de la celda unitaria y densidad. El sistema cristalino de las estructuras es cúbico para todos los compuestos encontrados. En la Tabla 4.16 se indica el resto de los parámetros cristalográficos de la capa porosa, además para todos los resultados se obtuvieron ángulos alfa beta y gamma de 90°.

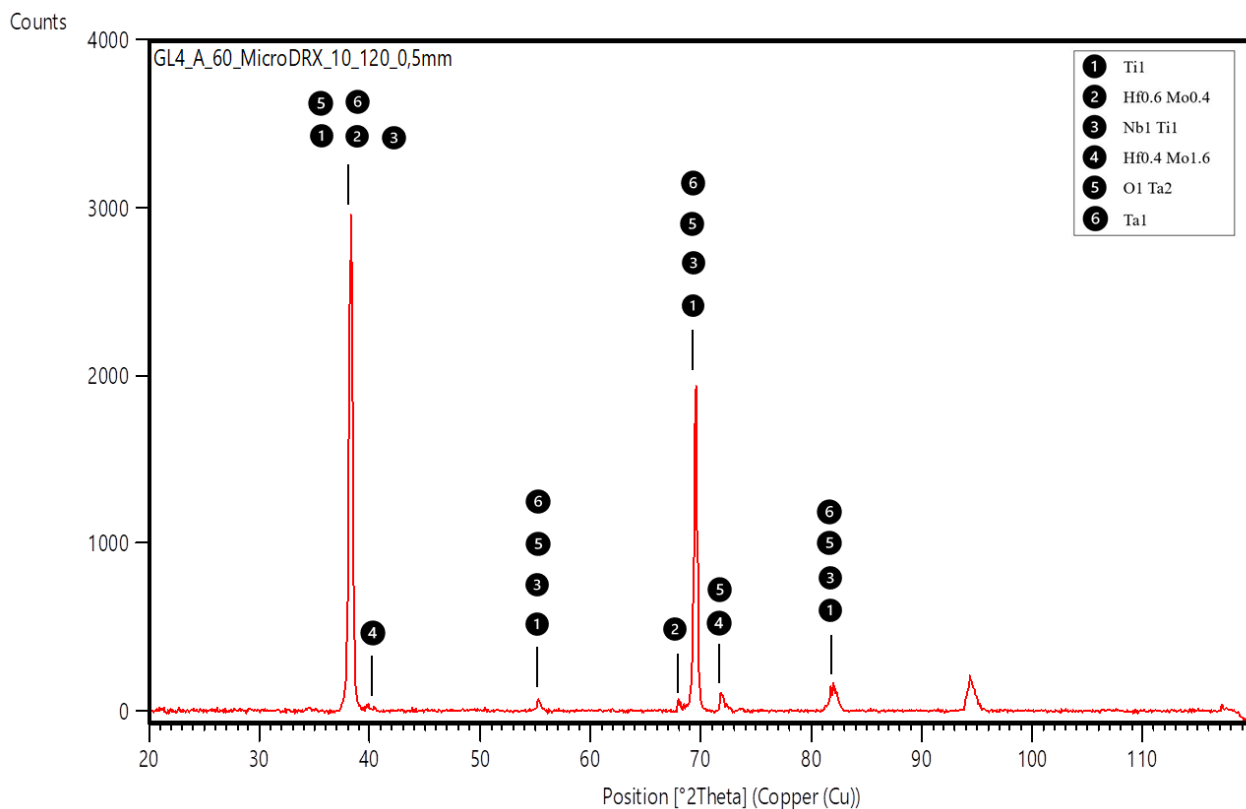


Figura 4.29 Difractograma de la estructura porosa GL4 para la capa porosa.

Tabla 4.15 Parámetros de emparejamiento y cristalográficos de la estructura porosa GL4 para la capa porosa.

Nombre del compuesto	Formula química	Sistema cristalino	Factor de escala	Coincidencia [%]	Volumen de la celda unitaria 10 ⁶ [pm ³]	Densidad [g/cm ³]
Titanio - Beta	Ti1	Cúbico	0,953	66	36,59	4,35
Hafnio Molibdeno (0.6/0.4) - Ht	Hf0.6 Mo0.4	Cúbico	0,036	45	38,27	12,62
Niobio Titanio (1/1)	Nb1 Ti1	Cúbico	0,036	31	35,22	6,64
Hafnio Molibdeno (0.4/1.6)	Hf0.4 Mo1.6	Cúbico	0,013	21	32,74	11,41
Oxido de Tántalo(I)	O1 Ta2	Cúbico	0,523	39	298,08	16,84
Tántalo	Ta1	Cúbico	0,467	47	36,00	16,69

Tabla 4.16 Parámetros cristalográficos de la estructura porosa GL4 obtenidos mediante el software HighScore Plus.

Capa	Fórmula química	Grupo espacial	Número de grupo espacial	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Z	RIR
Densa	Nb1	I m -3 m	229	33,000	33,000	33,000	2	20,78
	Hf1 Mo1	I m -3 m	229	33,500	33,500	33,500	1	26,16
	Mo1.32 Ti0.66	I m -3 m	229	31,540	31,540	31,540	1	17,56

Tabla 4.16 Continuación.

Capa	Fórmula química	Grupo espacial	Número de grupo espacial	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Z	RIR
	Mo1 Nb1	I m -3 m	229	32,040	32,040	32,040	1	21,00
	Mo0.333 Nb0.333 Ta0.333	I m -3 m	229	32,300	32,300	32,300	2	24,66
	Mo1 Ta1	I m -3 m	229	32,580	32,580	32,580	1	26,65
	Hf1 Nb1	I m -3 m	229	34,000	34,000	34,000	1	25,87
	Nb0.164 Ti0.836	C m c m	63	31,070	50,140	46,860	4	6,62
	C1 Hf1	F m -3 m	225	47,080	47,080	47,080	4	17,97
Intermedia	Ta1	I m -3 m	229	33,020	33020	33020	2	32,13
	Hf1 Mo1	I m -3 m	229	33,250	33,250	33,250	1	31,19
	Mo1.32 Ti0.66	I m -3 m	229	31,540	31540	31540	1	17,56
	O2	F m m m	69	29,570	42150	66900	4	2,40
	Hf0.6 Mo0.4	I m -3 m	229	33,700	33700	33700	2	27,14
	Nb0.2 Ti0.8	C m c m	63	31,660	48540	46520	4	7,23
	Hf1 Nb1	I m -3 m	229	34,000	34000	34000	1	25,87
Porosa	Ti1	I m -3 m	229	33,200	33200	33200	2	10,34
	Hf0.6 Mo0.4	I m -3 m	229	33,700	33700	33700	2	27,14
	Nb1 Ti1	I m -3 m	229	32,780	32780	32780	1	15,54
	Hf0.4 Mo1.6	I m -3 m	229	31,990	31990	31990	1	23,20
	O1 Ta2	I -4 3 m	217	66,800	66800	66800	8	30,75
	Ta1	I m -3 m	229	33,020	33020	33020	2	32,13

En la Figura 4.30 se muestra la estructura porosa GR4 a la cual se le realizan 3 ensayos de DRX, uno para cada capa, el punto de ensayo corresponde la intersección de las rectas de color rojo, las cuales se enmarcan en un círculo para facilitar su búsqueda en la imagen.

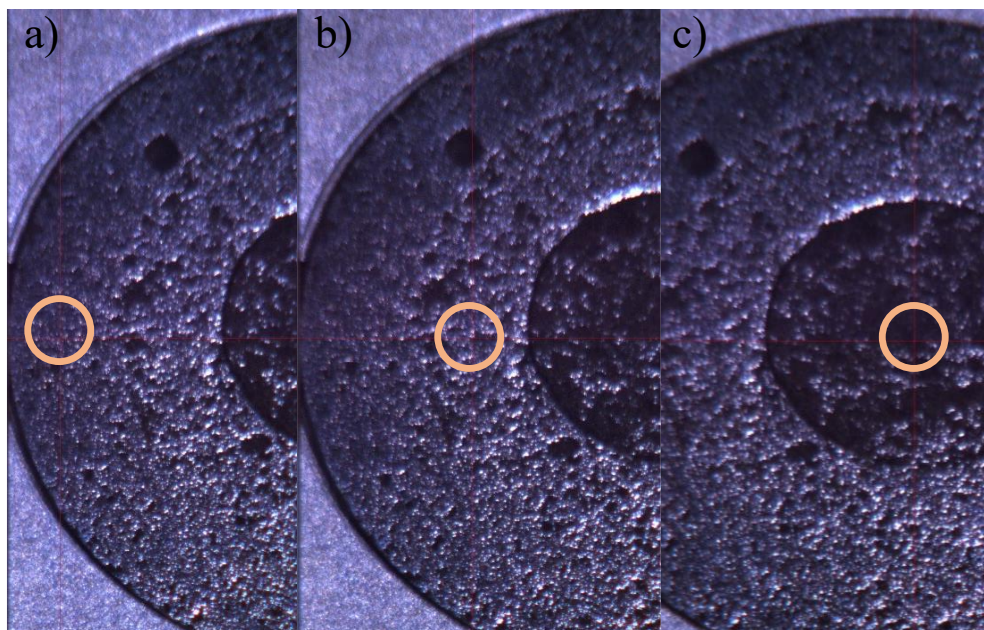


Figura 4.30 Puntos de evaluación de la estructura porosa GL4 a ensayar mediante DRX para la capa (a) Densa. (b) Intermedia. (c) Porosa.

La Figura 4.31 muestra el difractograma de la estructura porosa GR4 para la capa densa, en donde se detectaron 5 elementos que por efectos de superposición forman los peaks característicos del gráfico, estos elementos se ordenan según uso en el gráfico, de los cuales 4 compuestos corresponden a soluciones sólidas de los elementos metálicos Ti, Nb, Ta, Mo y Hf, el niobio además se encuentra en estado puro. En la Tabla 4.17 se indican los datos de emparejamiento del difractograma considerando tanto su factor de escala como coincidencia [%], además se presentan algunos parámetros cristalográficos como sistema cristalino, volumen de la celda unitaria y densidad. El sistema cristalino de las estructuras es cúbico para todos los compuestos encontrados. En la Tabla 4.20 se indica el resto de los parámetros cristalográficos de la capa densa, además, para todos los resultados se obtuvieron ángulos alfa beta y gamma de 90° .

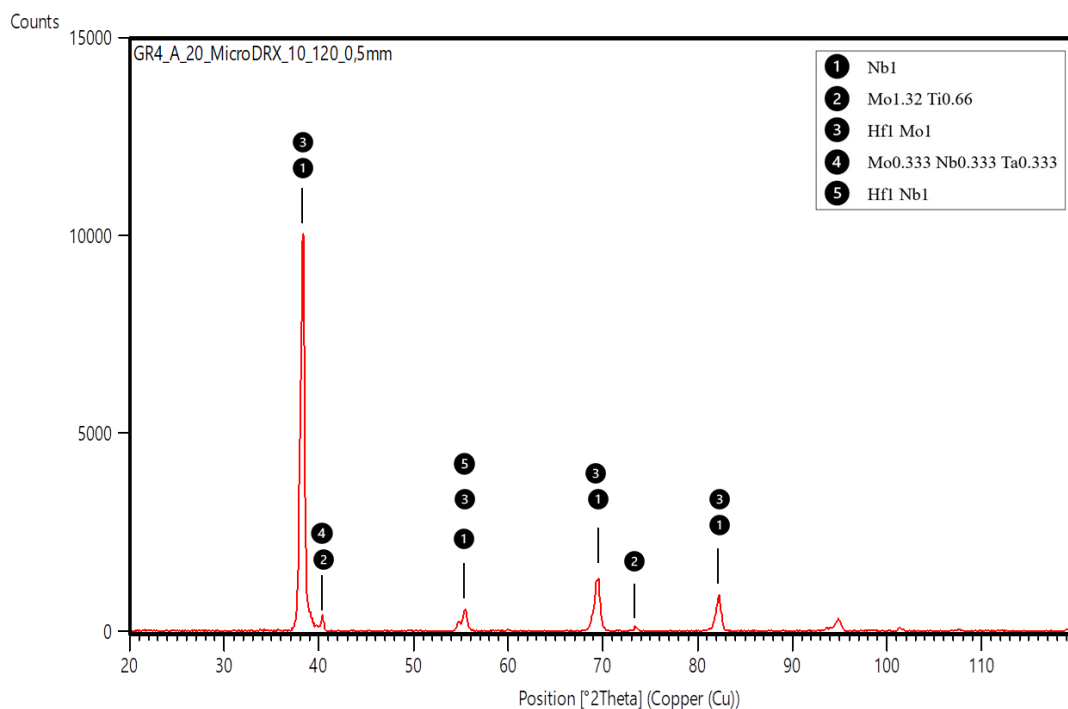


Figura 4.31 Difractograma de la estructura porosa GR4 para la capa densa.

Tabla 4.17 Parámetros de emparejamiento y cristalográficos de la estructura porosa GR4 para la capa densa.

Nombre del compuesto	Formula química	Sistema cristalino	Factor de escala	Coincidencia [%]	Volumen de la celda unitaria 10^6 [pm ³]	Densidad [g/cm ³]
Niobio	Nb1	Cúbico	0,348	75	35,94	8,59
Molibdeno Titanio (1.32/0.66)	Mo1.32 Ti0.66	Cúbico	0,029	46	31,38	8,38
Hafnio Molibdeno (1/1)	Hf1 Mo1	Cúbico	0,454	44	37,60	12,12
Molibdeno Niobio Tántalo (0.33/0.33/0.34)	Mo0.333 Nb0.333 Ta0.333	Cúbico	0,021	29	33,70	12,14
Hafnio Niobio (1/1)	Hf1 Nb1	Cúbico	0,009	24	39,30	11,47

La Figura 4.32 muestra el difractograma de la estructura porosa GR4 para la capa intermedia, en donde se detectaron 3 elementos que por efectos de superposición forman los peaks característicos del gráfico, estos elementos se ordenan según su uso en el gráfico, de los cuales 2 compuestos corresponden a soluciones sólidas de los elementos metálicos Ti, Mo y Hf, además el titanio se encuentra en estado puro con estructura cristalina BCC ya que se estabilizó la fase beta a temperatura ambiente sin otros elementos estabilizadores, lo cual es debido a la refrigeración forzada y no se presencia ni tántalo ni niobio. En la Tabla 4.18 se indican los datos de emparejamiento del difractograma considerando tanto su factor de escala como Coincidencia [%], además se presentan algunos parámetros cristalográficos como sistema cristalino, volumen de la celda unitaria y densidad. El sistema cristalino de las estructuras es cúbico para todos los compuestos encontrados. En la Tabla

4.20 se indica el resto de los parámetros cristalográficos de la capa intermedia, además para todos los resultados se obtuvieron ángulos alfa beta y gamma de 90°.

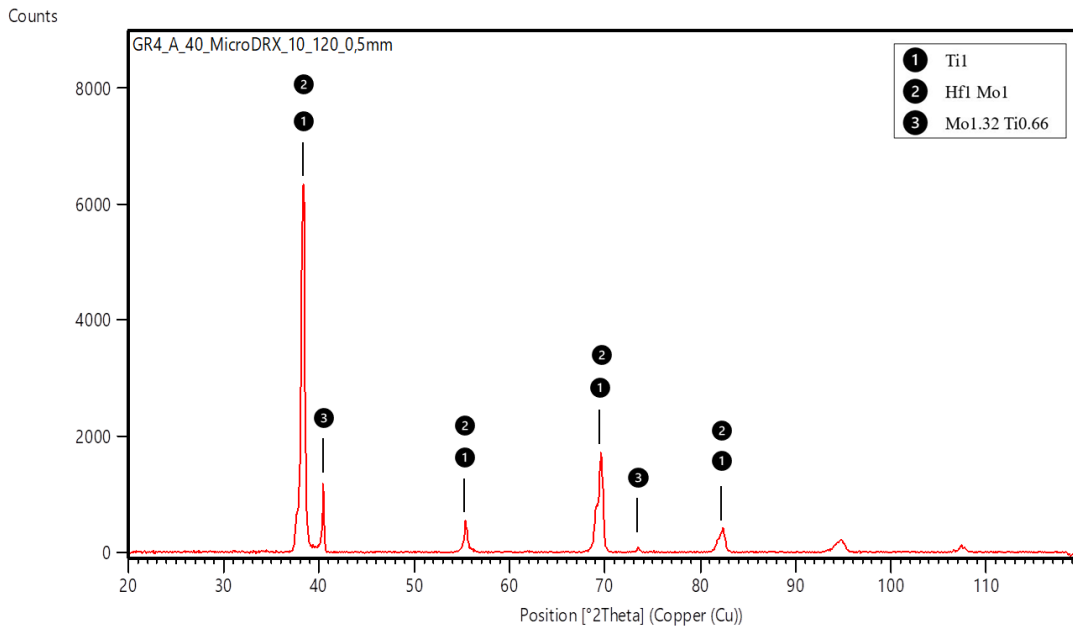


Figura 4.32 Difractograma de la estructura porosa GR4 para la capa intermedia.

Tabla 4.18 Parámetros de emparejamiento y cristalográficos de la estructura porosa GR4 para la capa intermedia.

Nombre del compuesto	Formula química	Sistema cristalino	Factor de escala	Coincidencia [%]	Volumen de la celda unitaria 10^6 [pm ³]	Densidad [g/cm ³]
Titanio - Beta	Ti1	Cúbico	0,931	79	36,30	4,38
Hafnio Molibdeno (1/1)	Hf1 Mo1	Cúbico	0,228	44	37,60	12,12
Molibdeno Titanio (1.32/0.66)	Mo1.32 Ti0.66	Cúbico	0,175	40	31,38	8,38

La Figura 4.33 muestra el difractograma de la estructura porosa GR4 para la capa porosa, en donde se detectaron 4 elementos que por efectos de superposición forman los peaks característicos del gráfico, estos elementos se ordenan según su uso en el gráfico, de los cuales 3 compuestos corresponden a soluciones sólidas de los elementos metálicos Ti, Nb, Ta, Mo y Hf, además el titanio se encuentra en estado puro. En la Tabla 4.19 se indican los datos de emparejamiento del difractograma considerando tanto su factor de escala como coincidencia [%], también se presentan algunos parámetros cristalográficos como sistema cristalino, volumen de la celda unitaria y densidad. El sistema cristalino de las estructuras es cúbico para todos los compuestos encontrados. En la Tabla 4.20 se indica el resto de los parámetros cristalográficos de la capa porosa, además para todos los resultados se obtuvieron ángulos alfa beta y gamma de 90°.

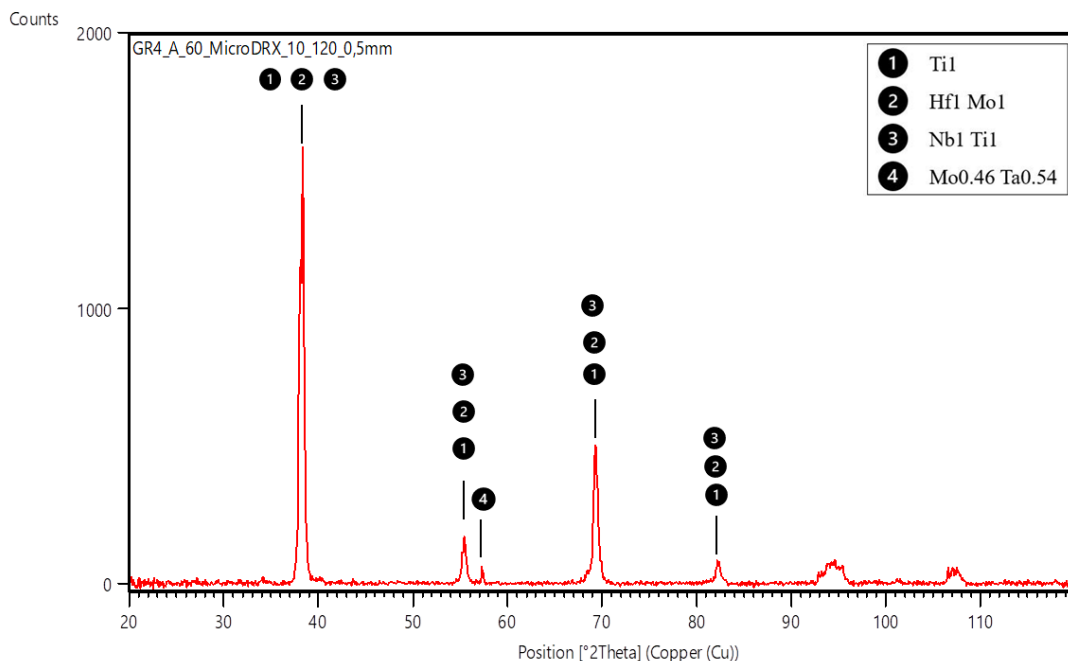


Figura 4.33 Difractograma de la estructura porosa GR4 para la capa porosa.

Tabla 4.19 Parámetros de emparejamiento y cristalográficos de la estructura porosa GR4 para la capa porosa.

Nombre del compuesto	Formula química	Sistema cristalino	Factor de escala	Coincidencia [%]	Volumen de la celda unitaria 10 ⁶ [pm ³]	Densidad [g/cm ³]
Titanio	Ti1	Cúbico	0,814	78	36,30	4,38
Hafnio Molibdeno (1/1)	Hf1 Mo1	Cúbico	0,566	39	37,60	12,12
Niobio Titanio (1/1)	Nb1 Ti1	Cúbico	0,098	45	35,22	6,64
Molibdeno Tántalo (0.46/0.54)	Mo0.46 Ta0.54	Cúbico	0,016	3	33,45	14,13

Tabla 4.20 Parámetros cristalográficos de la estructura porosa GR4 obtenidos mediante el software HighScore Plus.

Capa	Fórmula química	Grupo espacial	Número de grupo espacial	a [Å]	b [Å]	c [Å]	z	RIR
Densa	Nb1	I m -3 m	229	33000	33000	33000	2	20,78
	Mo1.32 Ti0.66	I m -3 m	229	3.1540	3,1540	3,1540	1	17,56
	Hf1 Mo1	I m -3 m	229	33500	33500	33500	1	26,16
	Mo0.333 Nb0.333 Ta0.333	I m -3 m	229	32300	32300	32300	2	24,66
	Hf1 Nb1	I m -3 m	229	34000	34000	34000	1	25,87
Intermedia	Ti1	I m -3 m	229	33110	33110	33110	2	10,33
	Hf1 Mo1	I m -3 m	229	33500	33500	33500	1	26,16
	Mo1.32 Ti0.66	I m -3 m	229	31540	31540	31540	1	17,56
Porosa	Ti1	I m -3 m	229	33110	33110	33110	2	10,33

Tabla 4.20 Continuación.

Capa	Fórmula química	Grupo espacial	Número de grupo espacial	a [Å]	b [Å]	c [Å]	z	RIR
	Hf1 Mo1	I m -3 m	229	33500	33500	33500	1	26,16
	Nb1 Ti1	I m -3 m	229	32780	32780	32780	1	15,54
	Mo0.46 Ta0.54	I m -3 m	229	32220	32220	32220	2	27,09

En la Tabla 4.21 se presentan los resultados de la estructura cristalina de los elementos identificados en base a lo descrito en la sección 2.6.5. Los elementos detectados anteriormente cuentan con una base de datos dentro del software, la cual entrega los índices de Miller de cada peak por debajo de 90° del ángulo 2 θ , en conjunto con la distancia interplanar y la longitud de onda utilizada, que corresponde a 1,54 [Å], en base a estos datos se obtiene la segunda columna de la tabla, al comparar la distancia interplanar con respecto a la distancia de la estructura BCC y FCC, según las ecuaciones (2.27) y (2.28), seleccionado la más cercana. El número de átomos por celda unitaria se presenta en la tercera columna e indica si la estructura es SC, BCC o FCC, este dato es entregado directamente por el software, finalmente con los índices de Miller para cada peak se determina la estructura del elemento según los planos que se encuentren presentes. En la cuarta columna se comparan los resultados de los tres métodos, este se selecciona en base a la estructura más repetida en los métodos descritos, puesto que los métodos pueden discrepar entre sí y entre sí mismo, según el peak que se esté analizando, por ello, los resultados indicados son los globales y corresponden a donde predomina dicha estructura.

Tabla 4.21 Resultado de estructuras cristalinas registradas.

Elemento (formula química)	Bragg y parámetro de red	Número de átomos por celda unitaria (Z)	Índices de Miller	Estructura cristalina
Nb1	BCC	BCC	BCC	BCC
Hf1Mo1	BCC	SC	BCC	BCC
Mo1.32Ti0.66	BCC	SC	BCC	BCC
Mo1Nb1	BCC	SC	BCC	BCC
Mo0.333Nb0.333Ta0.333	BCC	BCC	BCC	BCC
Mo1Ta1	BCC	SC	BCC	BCC
Hf1Nb1	BCC	SC	BCC	BCC
C1Hf1	BCC	FCC	BCC	BCC
Ta1	BCC	BCC	BCC	BCC
Hf0.6Mo0.4	BCC	BCC	BCC	BCC
Nb1Ti1	BCC	SC	BCC	BCC
Hf0.4Mo1.6	BCC	SC	BCC	BCC
Ti 1	BCC	BCC	BCC	BCC
Mo0.46Ta0.54	BCC	BCC	BCC	BCC
Nb0.2Ti0.8	BCC	FCC	CS	-

4.6.1 Análisis de estructuras obtenidas

En la Tabla 4.22 se presenta el resumen de las estructuras encontradas indicando el sistema y estructura cristalina, además se indica en que capa y gradiente aparece, en conjunto con el porcentaje de veces que aparece el elemento basado en las 6 muestras estudiadas. Se encontraron 18 elementos, los 2 no mencionados en la tabla corresponden a oxígeno (O₂) y óxido de tántalo (O₁ Ta₂), el primero corresponde a un elemento que posiblemente quedó atrapado en la superficie al momento de realizar el ensayo y el segundo por ser un óxido que suelen presentar estructuras amorfas, si consideramos el número total de átomos por celda unitaria se tiene un valor de Z=8, el cual no representa ninguna estructura cristalina, lo que indica que oxida en diferentes fases.

Los elementos encontrados presentan principalmente una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo esto es debido a que los elementos son estabilizadores de la fase beta, si bien el software entrega el resultado del titanio beta (N° 13) también el elemento N° 15 corresponde a titanio beta, por lo cual, son iguales, las aleaciones Nb0.164 Ti0.836 y Nb0.2 Ti0.8 corresponde a HCP, para el primer caso el software indica que este corresponde a una aleación alfa (HCP), la segunda no pudo ser determinada como SC, BCC o FCC, pero tiene una composición muy similar a la anterior, en conjunto que fue sometido a las mismas condiciones de fabricación, por lo cual se concluye que este es también HCP.

Los elementos más frecuentes encontrados corresponden a Hf1 Mo1, Mo1.32 Ti0.66, Hf1 Nb1 y Ti1- β (18,8 %), posteriormente se encuentra Nb1, Mo0.333 Nb0.333 Ta0.333, Ta1, Hf0.6 Mo0.4 y Nb1 Ti1, el resto de los elementos sólo se presentan una vez; esto no quiere decir que no existan otras combinaciones, o sea, está la predominancia dentro de las estructuras porosas, por lo cual debe considerarse como una representación cualitativa y no cuantitativa a modo de extrapolar a la muestra, si es probable que estas aleaciones se encuentran a lo largo de las estructuras y en las distintas capas, también pueden encontrarse otras que no fueron detectadas.

Tabla 4.22 Tabla de elementos encontrados y sus respectivas estructuras cristalinas.

N°	Formula química	Sistema cristalino	Estructura cristalina	GL4			GR4			%
				20	40	60	20	40	60	
1	Nb1	Cúbico	BCC	Si	No	No	Si	No	No	12,5
2	Hf1 Mo1	Cúbico	BCC	Si	Si	No	Si	Si	Si	31,3
3	Mo1.32 Ti0.66	Cúbico	BCC	Si	Si	No	Si	Si	No	25
4	Mo1 Nb1	Cúbico	BCC	Si	No	No	No	No	No	6,25
5	Mo0.333 Nb0.333 Ta0.333	Cúbico	BCC	Si	No	No	Si	No	No	12,5
6	Mo1 Ta1	Cúbico	BCC	Si	No	No	No	No	No	6,25
7	Hf1 Nb1	Cúbico	BCC	Si	Si	No	Si	No	No	18,8
8	Nb0.164 Ti0.836	Ortorrómbico	HCP	Si	No	No	No	No	No	6,25
9	C1 Hf1	Cúbico	BCC	Si	No	No	No	No	No	6,25
10	Ta1	Cúbico	BCC	No	Si	si	No	No	No	12,5
11	Hf0.6 Mo0.4	Cúbico	BCC	No	si	Si	No	No	No	12,5
12	Nb0.2 Ti0.8	Ortorrómbico	HCP	No	Si	No	No	No	No	6,25
13	Ti1- β	Cúbico	BCC	No	No	Si	No	Si	No	12,5
14	Nb1 Ti1	Cúbico	BCC	No	No	SI	No	No	Si	12,5
15	Ti1	Cúbico	BCC	No	No	No	No	No	Si	6,25
16	Mo0.46 Ta0.54	Cúbico	BCC	No	No	No	No	No	Si	6,25

4.7 Resultados de las propiedades mecánicas mediante microdureza y microindentación instrumentada

En esta sección se presenta el resultado de las pruebas de microindentación instrumentada mediante el ensayo Vickers descrito en la sección 2.6.6. En la Figura 4.34 se muestran las curvas P-h típicas obtenidas para el gradiente longitudinal y radial en función del porcentaje de espaciador utilizado mediante la realización de ensayos para el gradiente longitudinal y radial sinterizados a 1450 [°C], en los cuales se realizaron 5 ensayos por capa (densa, intermedia y porosa) con el mismo ciclo de carga y descarga. En ambos casos las curvas describen un trayecto similar de forma global según la capa e independiente del gradiente, en los gráficos se aprecia como al aumentar la porosidad aumenta la indentación y la recuperación elástica en términos absolutos. Los ensayos realizados a la misma capa y gradiente presentan diferencias menos significativas que las diferencias entre capas, ya que la profundidad de penetración en función de la carga no es igual y este tampoco depende del orden en que se realiza el ensayo, lo que indica que existe una variación según la sección de la capa que se evalúe, puesto que se puede estar en una solución sólida distinta.

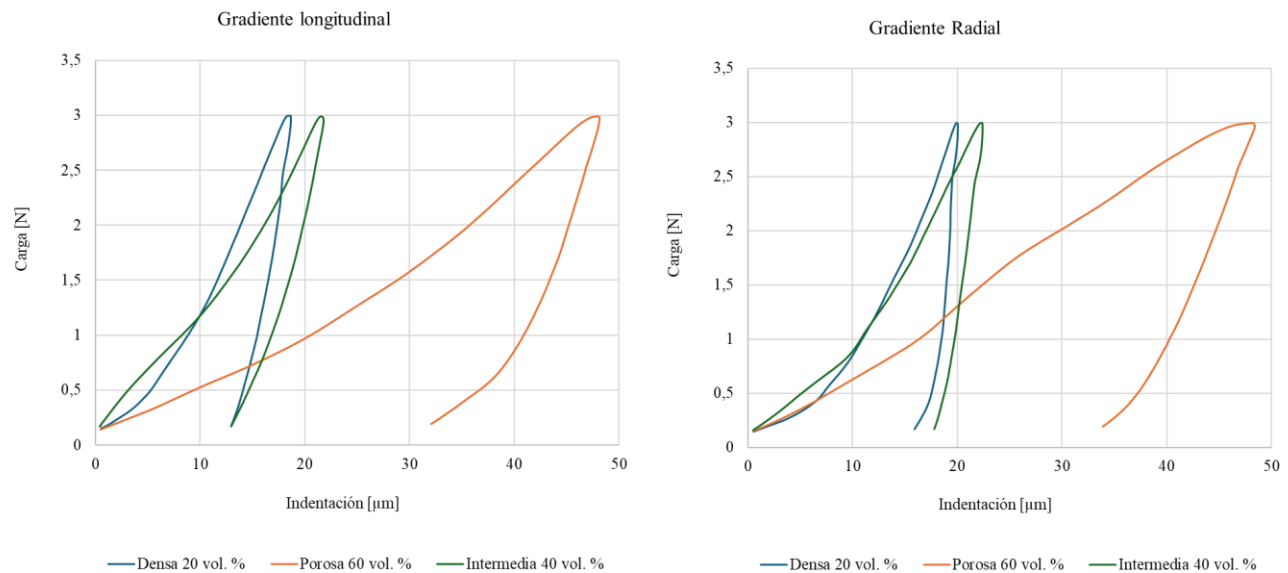


Figura 4.34 Curvas P-h obtenidas mediante microindentación instrumentada para el gradiente longitudinal y radial, derecha e izquierda, respectivamente, para la capa densa, porosa e intermedia.

Los gráficos presentados anteriormente presentan un comportamiento de diente de sierra, donde la carga es más uniforme que la descarga. Al llegar a la carga máxima de 3 [N] aumenta levemente la profundidad, fenómeno de pseudo-creep [86], por un tiempo y se mantiene constante hasta llegar a los 10 [s], finalmente en el proceso de descarga se observa un cambio de pendiente el cual es lineal, exceptuando algunos casos, en los que al comienzo no es lineal pero posteriormente se estabiliza, además en la mayoría de los casos esta recuperación deja de ser lineal al final del ciclo de descarga.

La Tabla 4.23 evalúa el comportamiento del material ante la descarga, en la cual se aprecia el comportamiento elastoplástico del material, ya que al llegar a la profundidad de indentación máxima la estructura recupera parcialmente su forma tal como se observa en los gráficos de las curvas P-h, la tabla muestra la recuperación elástica global en términos absolutos y relativos, en conjunto con la zona

donde se exhibe un comportamiento elástico lineal. Los resultados se dividieron según capa y gradiente, teóricamente al tener menor densidad de material por porosidad las propiedades mecánicas disminuyen y la configuración del gradiente debería influir en la transferencia de esfuerzos sobre el material lo cual puede generar cambios en la respuesta del material. La recuperación absoluta corresponde a la diferencia de la profundidad indentación máxima con respecto a la profundidad residual, los resultados muestran que para la zona elástica global no existe una diferencia significativa entre gradientes, se obtiene un valor de (6 ± 2) [μm] para la capa densa, (8 ± 4) [μm] para la capa intermedia y (17 ± 14) [μm] para la capa porosa, lo que indica que a mayor porosidad mayor es la recuperación elástica. La recuperación relativa corresponde al porcentaje de recuperación absoluta respecto a la profundidad de indentación máxima, los resultados se muestran sin su error respectivo, tanto para la zona elástica global como para la lineal puesto que estos superan el 100%, debido a la acumulación de errores producto de la recuperación absoluta y la profundidad de indentación máxima. La recuperación absoluta para la zona elástica lineal presenta valores similares para las capas independiente del gradiente inclusive se podría considerar a la capa densa e intermedia con la misma cantidad de recuperación absoluta lineal con un valor de (4 ± 3) [μm], la capa porosa tiene un valor medio de (9 ± 15) [μm] [17].

Tabla 4.23 Comportamiento elástico para los distintos gradientes y capas examinados.

Gradiente	Capa	Zona elástica global		Zona elástica lineal	
		Recuperación absoluta [μm]	Recuperación relativa [%]	Recuperación absoluta [μm]	Recuperación relativa [%]
Longitudinal	Densa	6 ± 1	32 ± 5	5 ± 1	25 ± 3
	Intermedia	10 ± 4	37 ± 5	6 ± 2	23 ± 3
	Porosa	18 ± 4	37 ± 3	9 ± 3	20 ± 7
Radial	Densa	5 ± 1	28 ± 6	3 ± 1	13 ± 3
	Intermedia	6 ± 2	28 ± 5	3 ± 1	14 ± 5
	Porosa	16 ± 2	30 ± 6	8 ± 2	16 ± 6

La Tabla 4.24 indica los valores medios de cada capa y gradiente para la carga máxima aplicada en el equipo, la profundidad máxima de indentación, la dureza y el módulo elástico. De los resultados se observa que la carga aplicada es de casi 3 [N] y la profundidad máxima registrada no presenta una diferencia significativa entre gradientes, pero si entre capas, para la capa densa se tiene una profundidad máxima en promedio de (19 ± 2) [μm], la capa intermedia (24 ± 4) [μm] teniendo un aumento de 26% respecto a la capa densa y la capa porosa de (52 ± 10) [μm] con un aumento en la profundidad máxima de un 116% con respecto a la capa intermedia, lo que indica que a mayor porosidad es más fácil generar una indentación, las propiedades mecánicas se ven afectadas por la porosidad [17]. Los resultados de dureza se obtienen con las ecuaciones (2.32), (2.33) y (2.30) respectivamente, la pendiente se determinó con el punto al comienzo de la descarga y cuando se estabiliza linealmente la pendiente, de los resultados obtenidos se extrae que estos no son del todo comparables entre capas, para el gradiente longitudinal se observa que a mayor porosidad menor es la dureza, este resultado no es igual para el gradiente radial ya que la capa densa e intermedia no presentan diferencias significativas. La capa porosa presenta resultados comparables para ambos gradientes con una dureza de (80 ± 7) [N/mm^2]. Con los resultados anteriores se puede aproximar el módulo elástico para cada capa y gradiente mediante las ecuaciones (2.34) y (2.35) considerando el valor del coeficiente de Poisson de la muestra (ν_s) el cual se asumió como 0,33 [-], el coeficiente de Poisson del indentador (ν_i) de 0,07 [-] y el módulo elástico del indentador (E_i) como 1141 [GPa]. Los resultados del módulo elástico indican que

no existe una diferencia significativa entre las capas por lo cual se puede asumir que la geometría no influye en el valor del módulo elástico, para la capa densa se obtiene un valor de (9 ± 1) [GPa], la capa intermedia presenta un valor de (6 ± 1) [GPa] y para la capa porosa se obtiene un módulo elástico de $(1,2\pm0,3)$ [GPa], por lo cual se observa que a mayor porosidad menor modulo elástico ya que la capa intermedia tiene un módulo elástico 33% inferior que la capa densa y la capa porosa tiene un módulo elástico 80% menor que el de la capa intermedia.

Tabla 4.24 Resultados de dureza y modulo elástico para los distintos gradientes y capas.

Gradiente	Capa	Carga máxima [N]	Profundidad máxima [μm]	Dureza [MPa]	Modulo elástico [GPa]
Longitudinal	Densa	2,994±0,004	18±3	595±33	8,0±2,0
	Intermedia	2,99±0,002	25±6	358±62	5,0±2,0
	Porosa	2,988±0,003	48±8	87±7	1,3±0,4
Radial	Densa	2,991±0,004	19±2	446±18	10±1,0
	Intermedia	2,992±0,004	22±5	450±44	6,0±1,0
	Porosa	2,994±0,003	56±19	73±13	1,1±0,3

4.7.1 Análisis de las propiedades mecánicas obtenidas

Los resultados presentados en la Tabla 4.24 para la capa densa e intermedia indican durezas por sobre los valores mínimos presentados en la Tabla 2.5 para distintos huesos, la capa porosa se encuentra por debajo hasta en un 64% de lo mínimo encontrado, por lo cual puede no proporcionar el soporte estructural necesario al ser demasiado blando. En la Tabla 4.25 se presentan los huesos cuyos valores se encuentran dentro del valor de dureza para cada capa, la capa densa del gradiente longitudinal es más dura que los resultados de dureza para los huesos descritos, por ello no aparece en la tabla, pero estos se encuentran dentro del rango de dureza de las osteonas tibiales y lamelas intersticiales de la tibia.

Tabla 4.25 Tejido óseo con un valor de dureza compatible según capa.

	GL Intermedia	GR Densa	GR Intermedia
Huesos	Epífisis del radio, metáfisis distal del radio, metáfisis proximal del radio, epífisis proximal y distal de la tibia, y vertebra lumbar	Diáfisis del radio y humero	Diáfisis del radio, metáfisis de la tibia, humero, cúbito, radio, fémur

Al comparar los valores del módulo de elasticidad de la Tabla 4.24 con los de la Tabla 2.2, Tabla 2.3 y Tabla 2.4 se observa que los resultados están por debajo de los rangos estudiados en personas sanas, lo que no asegura el soporte estructural necesario al utilizarse la aleación de Ti-6Al-4V como implante óseo, por otro lado en la sección 4.6.1 se concluye que las estructuras son en su mayoría BCC lo que indica que si se estabilizó en gran parte la fase beta del titanio, esto provoca una disminución del módulo elástico pero que podría mantener el resto de propiedades mecánicas favorables para su uso en implantes, además la dureza y esfuerzo de fluencia podrían mejorar con un sinterizado a mayor temperatura [30], lo cual sería conveniente evaluar mediante futuros trabajos. En este caso las pérdidas de elasticidad fueron más de lo esperado, lo cual es el caso opuesto a los biomateriales metálicos que se encuentran en el mercado, véase la Tabla 2.8 o la Figura 2.10. Los resultados indican

que al aumentar la porosidad también lo hace el módulo elástico del material, al realizar un ajuste cuadrático tal como se realiza en la sección 4.4.1, se obtiene el gráfico de la Figura 4.35, donde el comportamiento de la porosidad registrada en el rango de 27 % a 86 % queda determinado por la ecuación (4.2), al realizar una extrapolación se observa que se alcanza el módulo elástico mínimo en tracción (11,4 [GPa]) a una porosidad del 13%, como el hueso presenta anisotropía en el caso de la compresión el material no es capaz de llegar a un valor mínimo aceptable ya que se requiere un módulo elástico de 14,7 [GPa], en conclusión este material no presenta un módulo elástico adecuado para utilizarse como implante óseo de carga en las condiciones de síntesis actuales, por lo cual es necesario aumentar la temperatura y tiempo de sinterización [8].

$$E = 0,0005P_r^2 - 0,1941P_r + 13,842 \quad (4.2)$$

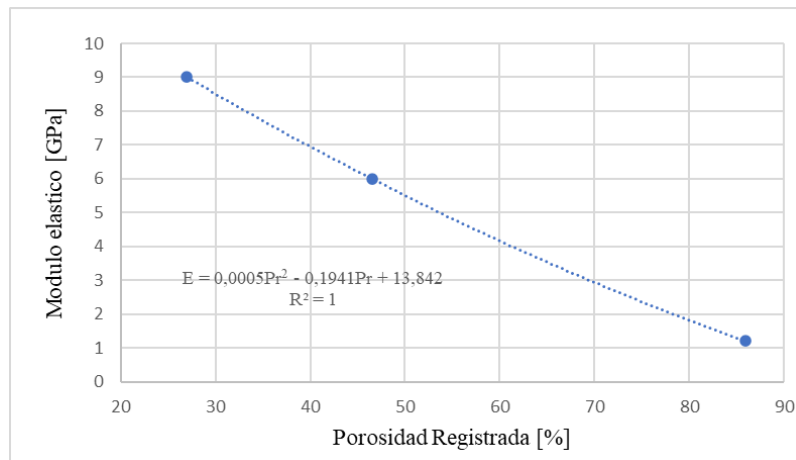


Figura 4.35 Ajuste cuadrático para el módulo de elasticidad en base a la porosidad registrada.

5 Conclusiones

En este trabajo se desarrolló aleaciones de alta entropía de titanio, niobio tántalo hafnio y molibdeno ($\text{Ti}_{0.30}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Hf}_{0.10}\text{Mo}_{0.10}$) para estructuras cilíndricas con gradiente de porosidad longitudinal y radial, donde cada una contiene tres capas discretas, formadas mediante la técnica de espaciadores, para ello se utilizó carbonato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ con un volumen de 20%, 40% y 60% por capa, siendo esta la capa densa, intermedia y porosa, respectivamente. Las estructuras porosas se sinterizaron mediante FAST/SPS sin presión, a una temperatura de 1350 [°C] y 1450 [°C]. Se fabricó un total de ocho estructuras porosas, la mitad longitudinal y la restante radial, subdivididas según la temperatura de sinterización.

Se diseñaron estructuras porosas cilíndricas con un gradiente longitudinal y radial de 12 [mm] de alto y de 20 [mm] de diámetro, para el gradiente longitudinal cada capa tiene una altura de 4 [mm] en donde la capa intermedia está conformada por un volumen de espaciador del 40%, por otro lado, el gradiente radial cuenta con la capa de mayor volumen de espaciador en el centro con un diámetro de 8 [mm] seguida por una capa de 40 % de volumen de espaciador con un diámetro externo de 14 [mm] y finalmente la capa con menor volumen de espaciador.

Se determinaron las condiciones síntesis en donde la granulometría de los metales está por debajo de los 50 [μm] y la del espaciador esta entre 106 y 425 [μm]. A estos polvos se les realizó un proceso de mezclado elemental por 45 [min] y posteriormente se compactó en seco a 600 [MPa]. Se retiró el espaciador en 2 ciclos el primero a 100 [°C] por 12 [h] y el segundo a 125 [°C] por otras 12 [h]. Se sinterizó mediante FAST/SPS en una atmósfera inerte de argón, la primera etapa de calentamiento sube de la temperatura ambiente hasta los 900 [°C] con una rampa de calentamiento de 150 [°C/min], posteriormente se redujo la rampa de calentamiento a 50 [°C/min] hasta llegar a los 1350 [°C] o 1450 [°C], según corresponda, se mantuvo esta temperatura por 10 [min] para sinterizar completamente la pieza, luego se enfrió rápidamente por otros 10 minutos, con ello se obtuvo las estructuras porosas.

Se evaluó la densidad de sinterización para las estructuras porosas mediante el ensayo de Arquímedes en donde se observa que la porosidad total obtenida no varía según la temperatura con un valor de (48 ± 2) % y (45 ± 2) % para el gradiente longitudinal y radial respectivamente, la porosidad cerrada corresponde a menos del 1 % del volumen total, mediante microscopía óptica se determinó que tampoco hay diferencias para una capa a distintos gradientes o temperatura de sinterización, con una porosidad del (27 ± 3) % para la capa densa, (47 ± 3) % para la capa intermedia y (86 ± 3) % para la capa porosa, la porosidad resultante fue mayor al volumen de espaciador colocado. Los poros registrados se encuentran en su mayoría debajo de los 150 [μm], teniendo un diámetro medio de (53 ± 71) [μm] para la capa densa e intermedia y de un (37 ± 264) [μm] para la capa porosa, como estos valores están por debajo de las dimensiones del espaciador se concluye que se generó un aumento de la porosidad en el proceso de sinterización. El diámetro medio indica que solo el 31 % y 33 % de los poros formados para el gradiente longitudinal y radial, respectivamente, está en un rango adecuado para la osteointegración y vascularización.

Mediante el ensayo de DRX se evaluó la estructura cristalina de 16 de los componentes

encontrados, de los cuales 14 corresponden a soluciones solidas o elementos en estado puro de los metales utilizados, los otros 2 corresponden a contaminantes (óxido de tántalo y carburo de hafnio), de los 14 componentes 12 corresponden a estructuras BCC, dentro de las más frecuentes en las distintas muestra está el Hf1 Mo1, Mo1.32 Ti0.66, Hf1 Nb1 y Ti- β , las 2 aleaciones metálicas restantes (Nb0.2 Ti0.8 y Nb0.164 Ti0.836) corresponden a estructuras HCP, lo que significa que para estas aleaciones no se pudo estabilizar el titanio beta en su totalidad.

Se evaluó la dureza y módulo de elasticidad de las muestras mediante microindentación instrumentada, de las cuales la capa densa e intermedia son compatibles en dureza a la de algunos tejidos óseos con un rango entre los 296 a 620 [MPa], por otro lado, el módulo de elasticidad varía según la porosidad del material, siendo este de un (9 ± 1) [GPa] para la capa densa, la capa intermedia presenta un valor de (6 ± 1) [GPa] y la capa porosa tiene un módulo elástico de $(1,2\pm0,3)$ [GPa], estos valores son más bajo que el rango promedio tanto en tracción como en compresión para el hueso humano, por lo cual no presenta un módulo elástico adecuado para utilizarse como implante óseo, en el rango de porosidad diseñado bajo las condiciones de síntesis actuales.

Se diseño un protocolo de fabricación el cual se presenta en el capítulo 3 específicamente a las secciones 3.1 a 3.5, indicando los equipos, materiales, procedimientos y otros. En la sección 3.6 se presenta el procedimiento de estudio para las estructuras porosas con gradiente de porosidad a modo de estudiar la porosidad, composición y propiedades mecánicas de dureza y modulo elástico.

En base a los resultados obtenidos y considerando el enfoque de aplicaciones biomédicas se recomienda reducir el volumen de espaciador en las estructuras porosas a modo de reducir la porosidad obtenida y aumentar el módulo de elasticidad, para que este se comporte de forma similar al tejido óseo, en conjunto con aumentar el diámetro del espaciador para las capas densa e intermedia para mejorar la osteointegración y vascularización, por otro lado se recomienda repetir el procedimiento aumentando la temperatura y tiempo de sinterización por debajo de la temperatura de fusión del titanio de forma de comparar con los resultados obtenidos en esta investigación. Es importante además evaluar otras propiedades mecánicas como el esfuerzo de fluencia, esfuerzo cortante máximo, entre otros. La HEA refractaria presenta principalmente estructuras BCC, por ello se puede continuar con la línea de investigación para el estudio de las propiedades de absorción y liberación de hidrógeno o evaluando sus propiedades mecánicas a distintos rangos de temperatura para aplicaciones aeroespaciales.

6 Bibliografía

- [1] J. M. Torralba, P. Alvaredo y A. García-Junceda, «High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy. A critical review,» *Powder Metallurgy*, vol. 62, nº 2, pp. 84-114, 2019.
- [2] G. Battafarano, M. Rossi, V. De Martino, F. Marampon, L. Borro, A. Secinaro y A. Del Fattore, «Strategies for Bone Regeneration: From Graft to Tissue Engineering,» *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 22, nº 3, p. 1128, 2021.
- [3] L. M. Lemus Cruz, Z. Almagro Urrutia y C. L. Castell, «Origen y evolucion de los implantes dentales,» *Revista Habanera de Ciencias Médicas*, vol. 8, 2009.
- [4] R. Chávez Vásconez, Trabajo de doctorado [Manuscrito en preparación], Santiago: Departamento de ingeniería mecánica, Universidad Técnica Federico Santa María., 2023.
- [5] K. S. Saladin, Anatomía y fisiología: la unidad entre forma y función, 6 ed., McGraw-Hill, 2012.
- [6] Mazzitelli y Mc Cormack, «SISTEMA ESQUELÉTICO,» Universidad Veracruzana, 18 3 2007. [En línea]. Available: <https://www.uv.mx/personal/cblazquez/files/2012/01/Sistema-Oseo.pdf>. [Último acceso: 3 11 2023].
- [7] S. L. Wilson-Barnes, S. A. Lanham-New y H. Lambert, «Modifiable risk factors for bone health & fragility fractures,» *Best practice & research. Clinical rheumatology*, vol. 36, nº 3, p. 101758, 2022.
- [8] J. Caeiro, P. González y D. Guede, «Biomecánica y hueso (y II): ensayos en los distintos niveles jerárquicos del hueso y técnicas alternativas para la determinación de la resistencia ósea,» *Revista de Osteoporosis y Metabolismo Mineral*, vol. 5, pp. 99-108, 2013.
- [9] F. Cosman, S. J. de Beur, M. S. LeBoff, E. M. Lewiecki, B. Tanner, S. Randall y R. Lindsay, «Clinician's Guide to Prevention and Treatment of Osteoporosis,» *Osteoporos Int*, vol. 25, nº 10, pp. 2359-81, 2014.
- [10] G. Osterhoff, E. F. Morgan, S. J. Shefelbine, L. Karim, L. M. McNamara y P. Augat, «Bone mechanical properties and changes with osteoporosis,» *Injury*, vol. 47, nº 2, pp. 11-20, 2016.
- [11] H. T. Viljakainen, «Factors influencing bone mass accrual: focus on nutritional aspects,» *Proceedings of the Nutrition Society*, vol. 75, nº 3, pp. 415-419, 2016.
- [12] Naciones Unidas, «World Population Prospects 2022,» Department of Economic and Social, 2022. [En línea]. Available: <https://population.un.org/wpp/graphs/>. [Último acceso: 3 9 2023].
- [13] Naciones unidas, «Desafíos globales Envejecimiento,» Paz, dignidad e igualdad en un Planeta, (s.f). [En línea]. Available: <https://www.un.org/es/global-issues/ageing>. [Último acceso: 8 9 2023].
- [14] G. Godoy, «INE,» INE, 27 9 2022. [En línea]. Available: <https://www.ine.gob.cl/estadisticas/sociales/demografia-y-vitales/demografia-y-migracion/2022/09/27/cerca-de-un-tercio-de-la-poblaci%C3%B3n-de-chile-en-2050-estar%C3%ADa-compuesta-por-personas-mayores#:~:text=La%20mayor%C3%ADa%20de%20esas%20personas,72%2C>. [Último acceso: 2 9 2023].
- [15] A. A. MENDOZA G., Estudio de las propiedades mecánicas del sistema óseo, Bogotá: Universidad Nacional de Colombia - Facultad de Ingeniería, 1991.
- [16] A. Sola, D. Bellucci y V. Cannillo, «Functionally graded materials for orthopedic applications – an update on design and manufacturing,» *Biotechnology Advances*, vol. 34, nº 5, pp. 504-531, 2016.
- [17] F. P. J. E. R. D. J. T. & M. D. F. Beer, Mecanica de Materiales, McGraw Hill, 2010.
- [18] L.-C. Zhang y L.-Y. Chen, «A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect,» *Advanced Engineering Materials*, vol. 21, nº 4, p. 1801215, 2019.
- [19] A. Palmquist, M. Jolic, E. Hryha y F. A. Shah, «Complex geometry and integrated macro-porosity:

- Clinical applications of electron beam melting to fabricate bespoke bone-anchored implants,» *Acta Biomaterialia*, vol. 156, pp. 125-145, 2023.
- [20] A. Bandyopadhyay, I. Mitra, S. B. Goodman, M. Kumar y S. Bose, «Improving biocompatibility for next generation of metallic implants,» *Progress in Materials Science*, vol. 133, p. 101053, 2023.
- [21] W. W. Wu, Y. B. Zhu, W. Chen, S. Li, B. Yin, J. Z. Wang, X. J. Zhang, G. B. Liu, Z. S. Hu y Y. Z. Zhang, «Bone Hardness of Different Anatomical Regions of Human Radius and its Impact on the Pullout Strength of Screws,» *Orthop Surg*, vol. 11, n° 2, pp. 270-276, 2019.
- [22] S. Li, J. Z. Wang, B. Yin, Z. S. Hu, X. J. Zhang, W. Wu, G. B. Liu, Y. K. Liu, L. Fu y Y. Z. Zhang, «Atlas of Human Skeleton Hardness Obtained Using the Micro-indentation Technique,» *Orthop Surg*, vol. 13, n° 4, pp. 1417-1422, 2021.
- [23] S. S. Sidhu, H. Singh y M. A.-H. Gepreel, «A review on alloy design, biological response, and strengthening of β -titanium alloys as biomaterials,» *Materials Science and Engineering*, vol. 121, p. 111661, 2021.
- [24] M. Giner, L. Santana, A. Costa, M. Vázquez-Gámez, M. Colmenero, F. Olmo, E. Chicardi, Y. Torres y M. Montoya-García, «Estudio de biocompatibilidad y osteointegración de nuevos materiales protésicos,» *Revista de Osteoporosis y Metabolismo Mineral*, vol. 12, pp. 92-97, 2020.
- [25] A. Rodriguez-Contreras, M. Punset, J. A. Calero, F. J. Gil, E. Ruperez y J. M. Manero, «Powder metallurgy with space holder for porous titanium implants: A review,» *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 76, pp. 129-149, 2021.
- [26] L. M. Reis de Vasconcellos, Y. Rodarte Carvalho, R. Falchete do Prado, L. G. Oliveira de Vasconcellos, M. L. de Alencastro Graça y C. A. Alves Cairo, «Porous Titanium by Powder Metallurgy for Biomedical Application: Characterization, Cell Cytotoxicity and in vivo Tests of Osseointegration,» de *Biomedical Engineering*, H. Radovan, P. Marek y M. Jaroslav, Edits., Rijeka, IntechOpen, 2012, p. Ch. 2.
- [27] J. Jabón Domínguez, Caracterización Microestructural y Mecánica de Nuevas Aleaciones de Alta Entropía (HEAs), Madrid: Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Técnica Superior de Ingeniería y Diseño Industrial, 2019.
- [28] P. Martin, C. E. Madrid-Cortes, C. Cáceres, N. Araya, C. Aguilar y J. M. Cabrera, «HEAPS: A user-friendly tool for the design and exploration of high-entropy alloys based on semi-empirical parameters,» *Computer Physics Communications*, vol. 278, p. 108398, 2022.
- [29] Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen y P. K. Liaw, «Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys,» *Advanced Engineering Materials*, vol. 10, n° 6, pp. 534-538, 2008.
- [30] Y. A. Alshataif, S. Sivasankaran, F. A. Al-Mufadi, A. S. Alaboodi y H. R. Ammar, «Manufacturing Methods, Microstructural and Mechanical Properties Evolutions of High-Entropy Alloys: A Review,» *Metals and Materials International*, vol. 26, n° 8, pp. 1099-1133, 2019.
- [31] S. Guo, C. Ng, J. Lu y C. T. Liu, «Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys,» *Journal of Applied Physics*, vol. 109, n° 10, p. 103505, 2011.
- [32] Y. Iijima, T. Nagase, A. Matsugaki, P. Wang, K. Ameyama y T. Nakano, «Design and development of Ti–Zr–Hf–Nb–Ta–Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials,» *Materials & Design*, vol. 202, p. 109548, 2021.
- [33] W. Yang, S. Pang, Y. Liu, Q. Wang, P. K. Liaw y T. Zhang, «Design and properties of novel Ti–Zr–Hf–Nb–Ta high-entropy alloys for biomedical applications,» *Intermetallics*, vol. 141, n° 107421, 2022.
- [34] W. R. Saavedra Sayago, Evaluación y desarrollo de aleaciones de alta entropía Ti-Nb-Zr-Ta obtenidas mediante procesos pulvimetalúrgicos, para aplicaciones aeronáuticas y biomédicas, Valencia: Universitat Politècnica de València Departament d'Enginyeria Mecànica i de Materials, 2021.
- [35] Real Sociedad Española de la Química, Anales de Química de la RSEQ, 2 ed., vol. 115, Real Sociedad Española de la Química, 2019.
- [36] H. Matsuno, A. Yokoyama, F. Watari, M. Uo y T. Kawasaki, «Biocompatibility and osteogenesis of

- refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium,» *Biomaterials*, vol. 22, n° 11, pp. 1253-62, 2001.
- [37] R. D. Harbison, M. M. Bourgeois y G. T. Johnson, *Hamilton and Hardy's Industrial Toxicology*, 6 ed., Wiley, 2015.
- [38] Kurt J. Lesker Company, «Safety Data Sheet: Hafnio (pieces),» Universidad de Pittsburgh, 16 3 2017. [En línea]. Available: <https://www.nano.pitt.edu/sites/default/files/MSDS/Metals/Hf-Hafnium.pdf>. [Último acceso: 10 11 2023].
- [39] J. A. Field, A. Luna-Velasco, S. A. Boitano, F. Shadman, B. D. Ratner, C. Barnes y R. Sierra-Alvarez, «Cytotoxicity and physicochemical properties of hafnium oxide nanoparticles,» *Chemosphere*, vol. 84, n° 10, pp. 1401-1407, 2011.
- [40] Lenntech, «Hafnio - Hf Propiedades químicas del hafnio - Efectos del hafnio sobre la salud,» Lenntech, (s.f). [En línea]. Available: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/hf.htm>. [Último acceso: 20 8 23].
- [41] Periodic Table One, «Tabla periodica de los elementos,» Periodic Table One, (s.f). [En línea]. Available: <https://www.periodictable.one/es>. [Último acceso: 2 9 2023].
- [42] A. Takeuchi y A. Inoue, «Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element,» *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 46, n° 12, pp. 2817-2829, 2005.
- [43] N. Sharma, S. N. Alam y B. C. Ray, «Fundamentals of Spark Plasma Sintering (SPS): An Ideal Processing Technique for Fabrication of Metal Matrix Nanocomposites,» de *Spark Plasma Sintering of Materials: Advances in Processing and Applications*, Springer International Publishing, 2019, pp. 21-59.
- [44] C. P. Díaz, *Sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS) de materiales compuestos para*, Universidad de Oviedo, 2014.
- [45] C. Veloso, «TIMER GENERADOR DE TREN DE PULSOS ELECTRICOS,» Tutoriales de Electrónica Matemática y Física, 9 3 2016. [En línea]. Available: <https://www.electrontools.com/Home/WP/temporizador-lm555-electronica-analogica-digital/>. [Último acceso: 2 8 2023].
- [46] FCT Systeme Gmbh, «Spark Plasma Sintertechnologie,» FCT Systeme Gmbh, (s.f). [En línea]. Available: <https://www.fct-systeme.de/Forschung/SPS-Technologie>. [Último acceso: 12 6 2023].
- [47] FCT Systeme Gmbh, «OFFER Spark Plasma Sintering equipment type KCE®-FCT HP D10,» GloveBox, 2018.
- [48] D. Salamon, R. Kalousek, K. Maca y Z. Shen, «Rapid Grain Growth in 3Y-TZP Nanoceramics by Pressure-Assisted and Pressure-Less SPS,» *The American Ceramic Society*, vol. 98, pp. 3706-3712, 2015.
- [49] F. Saba, F. Zhang, S. A. Sajjadi y M. Haddad-Sabzevar, «Surface-Modified-CNTs/Al Matrix Nanocomposites Produced via Spark Plasma Sintering: Microstructures, Properties, and Formation Mechanism,» de *Spark Plasma Sintering of Materials: Advances in Processing and Applications*, Cham, Springer International Publishing, 2019, pp. 119-159.
- [50] C. Manière, G. Lee y E. A. Olevsky, «Proportional integral derivative, modeling and ways of stabilization for the spark plasma sintering process,» *Results in Physics*, vol. 7, pp. 1494-1497, 2017.
- [51] C. Manière, E. Torresani y E. A. Olevsky, «Simultaneous Spark Plasma Sintering of Multiple Complex Shapes,» *Materials (Basel)*, vol. 12, n° 4, 2019.
- [52] S. Lascano Farak, *Obtención y caracterización de Ti c.p. poroso para aplicaciones biomédicas* (Tesis de Doctorado), Barranquilla: Universidad del Norte, 2012.
- [53] J. Ortiz-Landeros y H. Pfeiffer, «Métodos de síntesis de microesferas poliméricas y su uso en el proceso de síntesis de materiales cerámicos macroporosos,» *TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, vol. 13, n° 2, pp. 113-120, 2010.

- [54] I. Chang y Y. Zhao, *Advances in Powder Metallurgy*, Woodhead Publishing, 2012.
- [55] X. Miao y D. Sun, «Graded/Gradient Porous Biomaterials,» *Materials*, vol. 3, n° 1, pp. 26-47, 2010.
- [56] P. Trueba Muñoz, Desarrollo de titanio con porosidad gradiente radial y longitudinal para aplicaciones biomédicas (Tesis doctoral), Sevilla: Universidad de Sevilla, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Departamento de Ingeniería y Ciencias de los Materiales y el Transporte., 2016.
- [57] Y. Lu, J. Wang, S. Williams, L. Zhu, J. Ding, C. Diao y Z. Jiang, «Additive manufacturing of a functionally graded high entropy alloy using a hybrid powder-bed wire-based direct energy deposition approach,» *Additive Manufacturing*, vol. 63, p. 103424, 2023.
- [58] Z. Esen y Ş. Bor, «Characterization of Ti–6Al–4V alloy foams synthesized by space holder technique,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, n° 7, pp. 3200-3209, 2011.
- [59] C. Arévalo, I. Montealegre, J. Valencia-Valderrama, M. Reyes-Valenzuela, C. Parra, R. Segura-del Río, Y. Torres y S. Lascano, «Exploring Space-Holder Technique and Spark Plasma Sintering as an Innovative Approach for Crafting Radially Graded Porosity Ti Samples,» *SSRN*, 2023.
- [60] M. P. Groover, *Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas.*, 3 ed., Pearson Educación, 1997.
- [61] ASTM, *Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle*, ASTM, 2017.
- [62] P. J. Pritchard y J. W. Mitchell, *Fox and McDonald's introduction to fluid mechanics.*, 8 ed., John Wiley & Sons, 2016.
- [63] nanoScience Instruments, «Scanning Electron Microscopy,» nanoScience Instruments, (s.f). [En línea]. Available: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>. [Último acceso: 18 11 2023].
- [64] B. D. Cullity, *Elements of X-RAY DIFFRACTION*, 2 ed., Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [65] R. Colonia, *Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de ZnO2 y su Actividad Antimicrobiana*, Lima: Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Escuela Profesional de Ingeniería Física, 2013.
- [66] W. D. J. Callister y D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An*, 10 ed., Wiley, 2017.
- [67] C. M. Arévalo Mora, *Seminario de Difracción de Rayos-X*, Grupo de Metalurgia e Ing. de los Materiales, Universidad de Sevilla, 2023.
- [68] D. R. Askeland, J. B. Llidó y J. B. de Pedro, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, vol. 3, International Thomson Editores, 1998.
- [69] J. Meza, E. Franco, M. Farias, F. Buiocchi, R. Souza y J. Cruz, «Medición del módulo de elasticidad en materiales de ingeniería utilizando la técnica de indentación instrumentada y de ultrasonido,» *Revista de metalurgia*, vol. 44, n° 1, pp. 52-65, 2008.
- [70] M. V. Escalona y C. J. Montilla, *Determinación de la dureza de un recubrimiento a*, Universidad Central de Venezuela, 2013.
- [71] Q. Kan, W. Yan, G. Kang y Q. Sun, «Oliver–Pharr indentation method in determining elastic moduli of shape memory alloys—A phase transformable material,» *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 61, n° 10, pp. 2015-2033, 2013.
- [72] ASM International Handbook Committee, *ASM Handbook, Metals Handbook Desk edition*, J. R. Davis, Ed., ASM International, 1998.
- [73] G. Abadias, J. J. Colin, D. Tingaud, P. Djemia, L. Belliard y C. Tromas, «Elastic properties of α - and β -tantalum thin films,» *Thin Solid Films*, vol. 688, p. 137403, 2019.
- [74] M. J. Winter, «THE periodic table on the,» *WebElements*, 2 2023. [En línea]. Available: <https://winter.group.shef.ac.uk/webelements/>. [Último acceso: 11 9 2023].
- [75] Artisan Technolgy Group, «T2F Turbula Heavy-Duty Shaker-Mixer [Folleto],» Artisan Technolgy

- Group, (s.f). [En línea]. Available: <https://www.artisanng.com/Scientific/49853-1/WAB-T2F-Turbula-Heavy-Duty-Shaker-Mixer>. [Último acceso: 29 9 2023].
- [76] Enciclonet, «Carbonato de amonio, o amónico,» Enciclonet, (s.f). [En línea]. Available: <https://www.enciclonet.com/articulo/carbonato-de-amonio/>. [Último acceso: 1 9 2023].
- [77] ANSI/CEMA, Standard No. 550-2020 Classification & Definitions of Bulk Materials, ANSI/CEMA, 2020.
- [78] Y. A. Cengel y A. J. Ghajar, Transferencia de calor y masa, vol. 53, McGraw-Hill, 2007.
- [79] S. Lascano Farak y C. Vázquez, Novel TNTH-Mo high entropy alloys sintered by FAST/SPS designed for biomedical applications [Manuscrito en preparación], Santiago: Universidad Técnica Federico Santa María, 2023.
- [80] NEURTEK, «¿Cuáles son los pasos a tener en cuenta en una Preparación de Muestras?,» NEURTEK, 19 9 2018. [En línea]. Available: <https://www.neurtek.com/es/academia/articulos-tecnicos/metalografia-preparacion-de-muestras/cuales-son-los-pasos-a-tener-en-cuenta-en-una-preparacion-de-muestras>. [Último acceso: 27 11 2023].
- [81] Struers Ensuring Certainty, «Preparación metalográfica del titanio y las aleaciones de titanio,» Struers Ensuring Certainty, (s.f). [En línea]. Available: <https://www.struers.com/es-ES/Knowledge/Materials/Titanium#esmeriladopolido>. [Último acceso: 19 9 2023].
- [82] Lenntech, «Propiedades químicas del Molibdeno - Efectos del Molibdeno sobre la salud - Efectos ambientales del Molibdeno,» Lenntech, (s.f). [En línea]. Available: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/mo.htm>. [Último acceso: 20 8 2023].
- [83] BUEHLER, «Desbastadora-pulidora automática EcoMet 30 Manual del usuario (Código MA491007ES_5.0),» BUEHLER, 2022. [En línea]. Available: <https://www.bhueler.com>. [Último acceso: 29 11 2023].
- [84] S. A. C. M.-M. I. M. S. R.-O. J. A. T. P. & T. Y. Lascano, «Porous titanium for biomedical applications: Evaluation of the conventional powder metallurgy frontier and space-holder technique. ,» *Applied Sciences*, vol. 9(5), p. 982, 2019.
- [85] J. I. Gabarrón, Análisis y revisión del efecto de la porosidad en implantes ortopédicos, Sevilla: Universidad de Sevilla Dpto. de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte, 2020.
- [86] V. B. A. Russalian, «Pseudo-creep in Shape Memory Alloy Wires and Sheets,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 48, p. 4511–4524, 2017.
- [87] R. L. Burden, Numerical analysis, 10 ed., Cengage learning, 2011.
- [88] K. Pałka y R. Pokrowiecki, «Porous Titanium Implants: A Review,» *Advanced Engineering Materials*, vol. 20, n° 5, p. 1700648, 2018.
- [89] W. Zhang, A. Chabok, B. J. Kooi y Y. Pei, «Additive manufactured high entropy alloys: A review of the microstructure and properties,» *Materials & Design*, vol. 220, p. 110875, 2022.

7 Anexos

Anexo A Los valores de $\Delta H_{mix}^{i,j}$ en [kJ/mol] calculados por el modelo de Miedema por Takeuchi e Inoue para pares atómicos entre los elementos con números atómicos de (a) 1 a 46 y (b) 46 a 94 [42].

		(a)	1	3	4	5	6	7	11	12	13	14	15	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	37	38	39	40	41	42	43	44	45	(a)												
(b)			H	Li	Be	B	C	N	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	(b)												
47	Ag	Ag	H	-25	2	5	-3	-18	-16	-19	-8	-19	0.5	-16	-46	-60	-54	-39	-28	-34	-23	-23	-23	-6	-8	-8	-14.5	-1	-16	-45	-61	-49	-46	-29	-21	-5	-23	H 1												
48	Cd	-2	Cd	L	-5	-6	-61	-145	4	0	-4	-30	-45.5	11	-1	12	34	37	35	19	26	8	1	-6	-7	-9	-34.5	-39	13	0	8	27	51	49	8	5	-14	Li 3												
49	In	-2	0	In	Be	0	-15	-39	18	-3	0	-15	-3.5	27	-14	-36	-30	-16	-7	-10	-4	-4	-4	0	4	5	-3.5	7	28	-10	-32	-43	-26	-7	-3	-3	-6	Be 4												
50	Sn	-3	0	0	Sn	B	-10	-28	18	-4	0	-14	0.5	27	-22	-55	-58	-42	-31	-32	-26	-24	-24	0	4	6	-0.5	10	28	-18	-50	-71	-54	-34	-25	-24	-25	B 5												
51	Sb	-4	-2	-4	-1	Sb	C	-2	-45	-56	-36	-39	-4.5	-43	-89	-119	-109	-82	-61	-66	-50	-42	-39	-33	-32	-33	-29.5	-14	-44	-87	-117	-131	-102	-67	-39	-35	-35	C 6												
55	Cs	8	1	-4	-7	-25	Cs	N	-141	-134	-62	-81	-24.5	-152	-201	-224	-150	-143	-107	-119	-87	-75	-69	-84	-88	-65	-78.5	-59	-154	-206	-232	-233	-174	-115	-68	-61	-63	N 7												
56	Ba	-28	-36	-42	-51	-72	12	Ba	Na	10	13	-11	-26.5	1	1	34	68	73	71	49	62	41	32	16	6	5	-21.5	-14	2	-2	28	59	93	67	44	19	Na 11													
57	La	-30	-36	-39	-53	-71	57	16	La	Mg	-2	-26	-39.5	20	-6	13	23	24	10	18	3	-4	-3	-4	-4	-25.5	-21	23	-4	-6	5	32	36	3	0	-17	Mg 12													
58	Ce	-30	-36	-38	-52	-70	59	17	0	Ce	Al	-19	-20.5	23	-20	-38	-30	-16	-10	-19	-11	-19	-22	-1	1	-14.5	-6	25	-18	-38	-44	-18	-5	-20	-21	-32	Al 13													
59	Pr	-30	-35	-37	-52	-69	60	18	0	0	Pr	Si	-25.5	4	-51	-74	-66	-48	-37	-45	-35	-38	-40	-19	-18	1	-14.5	-17	4	49	73	94	56	35	38	-38	Ca 20													
60	Nd	-29	-35	-37	-51	-69	60	18	0	0	0	Nd	P	-24.5	-81.5	-112.5	-100.5	-70.5	-49.5	-57.5	-39.5	-35.5	-34.5	-17.5	-17.5	-18.5	-17	-2.5	-24.5	-61.5	-113.5	-127.5	-89.5	-63.5	-33.5	-30.5	-34.5	P 15												
61	Pm	-30	-35	-37	-52	-69	63	20	0	0	0	0	Pm	K	12	58	94	96	81	66	81	55	45	25	13	-12	-19.5	-11	0	7	50	88	123	120	65	60	31	K 19												
62	Sm	-30	-35	-36	-51	-68	62	20	0	0	0	0	0	0	Sm	Ca	17	43	44	38	19	25	2	-7	-13	-22	-28	-59.5	-61	15	1	11	37	63	56	1	-4	-28	Ca 20											
63	Eu	-27	-32	-35	-44	-63	16	0	11	12	13	13	14	14	Eu	Sc	8	7	1	-8	-11	-30	-39	-24	-29	-38	-69.5	-77	64	25	1	4	18	11	-39	-44	-61	Sc 21												
64	Gd	-29	-35	-36	-51	-68	62	20	0	0	0	0	0	0	14	Gd	Ti	-2	-7	-8	-17	-28	-36	9	-15	-23	-61.5	-60	100	53	15	0	2	-4	-39	-43	-62	Ti 22												
65	Tb	-29	-34	-35	-50	-67	64	21	0	0	0	0	0	0	15	0	Tb	V	-2	-1	-7	-14	-18	5	-12	-31.5	-35	100	54	17	-4	1	-21	-25	-29	-43	V 23													
66	Dy	-29	-34	-35	-50	-67	63	21	0	0	0	0	0	0	15	0	0	Dy	Cr	2	-1	-4	-7	12	5	-1	-18.5	-19	94	47	11	-12	-7	0	-9	-12	-13	Cr 24												
67	Ho	-29	-33	-35	-49	-66	62	20	0	0	0	0	0	0	15	0	0	0	Mn	0	-5	-8	4	-6	-13	-31.5	-31	69	27	-1	-15	-4	5	-8	-11	-16	Mn 25													
68	Er	-29	-33	-34	-49	-66	65	22	1	0	0	0	0	0	16	0	0	0	0	Er	Fe	-1	-2	13	4	-2	-15.5	-14	83	34	-1	-25	-16	2	-3	-5	-5	Fe 26												
69	Tm	-29	-33	-34	-49	-66	65	22	1	0	0	0	0	0	16	0	0	0	0	Tm	Co	0	6	-5	-11	-21.5	-16	57	10	-22	-41	-25	5	0	-1	-2	Co 27													
70	Yb	-28	-31	-34	-43	-61	19	1	8	8	9	9	11	10	0	10	11	11	11	12	12	Yb	Ni	4	-9	-15	-23.5	-19	47	-1	-31	-49	-30	-7	1	0	-1	Ni 28												
71	Lu	-30	-33	-34	-49	-66	24	1	1	0	0	0	0	0	18	0	0	0	0	0	0	14	Lu	Ou	1	-1	-11.5	-3	27	-9	-22	-23	3	19	8	7	-2	Ou 29												
72	Hf	-13	-19	-18	-35	-50	104	54	15	14	13	13	11	11	44	11	10	10	10	9	9	38	8	Hf	Zn	0	-15.5	-6	14	-21	-31	-29	-1	12	-4	-5	-17	Zn 30												
73	Ta	15	9	13	-3	-13	130	77	33	31	29	29	27	27	66	27	25	25	25	23	23	58	21	3	Ta	Ge	-15.5	-6	13	-21	-40	-40	-8	7	-10	-11	-25	Ge 32												
74	W	43	33	38	27	25	132	74	32	29	26	26	23	24	64	24	21	21	22	19	19	56	16	-6	-7	W	Ge	-12.5	-19.5	-58.5	-72.5	-72.5	-36.5	-13.5	-18.5	-18.5	-29.5	Ge 32												
75	Re	38	25	29	20	23	101	42	3	0	-2	-2	-5	-4	34	-4	-7	-7	-5	-9	-9	28	-12	-30	-24	-4	Re	As	-12	-61	-80	-85	-44	-16	-15	-14	-24	As 33												
76	Os	28	14	16	9	14	74	16	-21	-24	-26	-26	-29	-28	9	-28	-30	-29	-28	-31	-31	4	-34	-48	-38	-10	-1	Os	Pb	10	56	95	130	125	67	62	33	Rb 37												
77	Ir	16	0	0	-5	1	45	-14	-48	-50	-52	-51	-55	-53	-18	-53	-55	-55	-53	-56	-56	-22	-58	-68	-52	-16	-3	-1	Ir	Sr	17	46	76	68	10	5	-22	Sr 38												
78	Pt	-1	-18	-21	-25	-17	10	-50	-80	-81	-82	-82	-86	-84	-51	-83	-85	-84	-83	-86	-86	-54	-88	-90	-66	-20	-4	0	0	Pt	Y	9	30	24	-29	-34	-54	Y 39												
79	Au	-6	-11	-11	-10	-4	-9	-60	-73	-73	-73	-73	-75	-74	-58	-74	-74	-74	-72	-74	-74	-59	-75	-63	-32	12	20	18	13	4	Au	Zr	4	-6	-53	-59	-72	Zr 40												
80	Hg	-1	0	-1	0	-1	-11	-49	-45	-44	-43	-43	-43	-43	-43	-43	-42	-42	-41	-41	-41	-42	-41	-23	9	38	33	23	9	-9	-4	Hg	Nb	-6	-36	-41	-46	Nb 41												
81	Tl	3	2	0	2	-1	-15	-49	-38	-37	-36	-36	-36	-35	-41	-35	-34	-34	-33	-33	-32	-39	-32	-11	24	52	44	30	14	-8	-2	1	Tl	Mo	-11	-14	-15	Mo 42												
82	Pb	3	2	-1	2	1	-25	-62	-51	-50	-49	-49	-49	-48	-53	-48	-47	-46	-46	-45	-45	-50	-45	-23	15	49	44	32	15	-5	2	1	-1	Pb	Tc	0	0	Tc 43												
83	Bi	2	1	-1	1	1	-27	-68	-58	-57	-56	-55	-55	-54	-58	-54	-53	-53	-52	-52	-51	-55	-51	-30	9	45	40	29	14	-8	2	1	-1	0	Bi	Ru	1	Ru 44												
90	Th	-29	-32	-31	-48	-65	78	30	3	2	2	2	1	1	23	1	1	1	1	1	1	1	18	0	6	18	12	-16	-39	-64	-94	-78	-39	-28	-41	-48	Th	Rh 45												
92	U	0	-8	-7	-23	-34	104	52	15	14	12	12	10	11	43	11	10	9	10	8	8	36	7	-2	3	1	-17	-33	-50	-68	-43	-10	1	-9	-15	4	U	Rh 45												
94	Pu	-6	-16	-16	-30	-42	81	36	7	6	5	5	4	4	29	4	3	3	3	2	2	24	1	-1	8	8	-10	-26	-44	-63	-45	-18	-10	-20	-26	0	1	Pu												
(b)	(a)	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	U	Pu	(b)											
47	48	49	50	51	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100

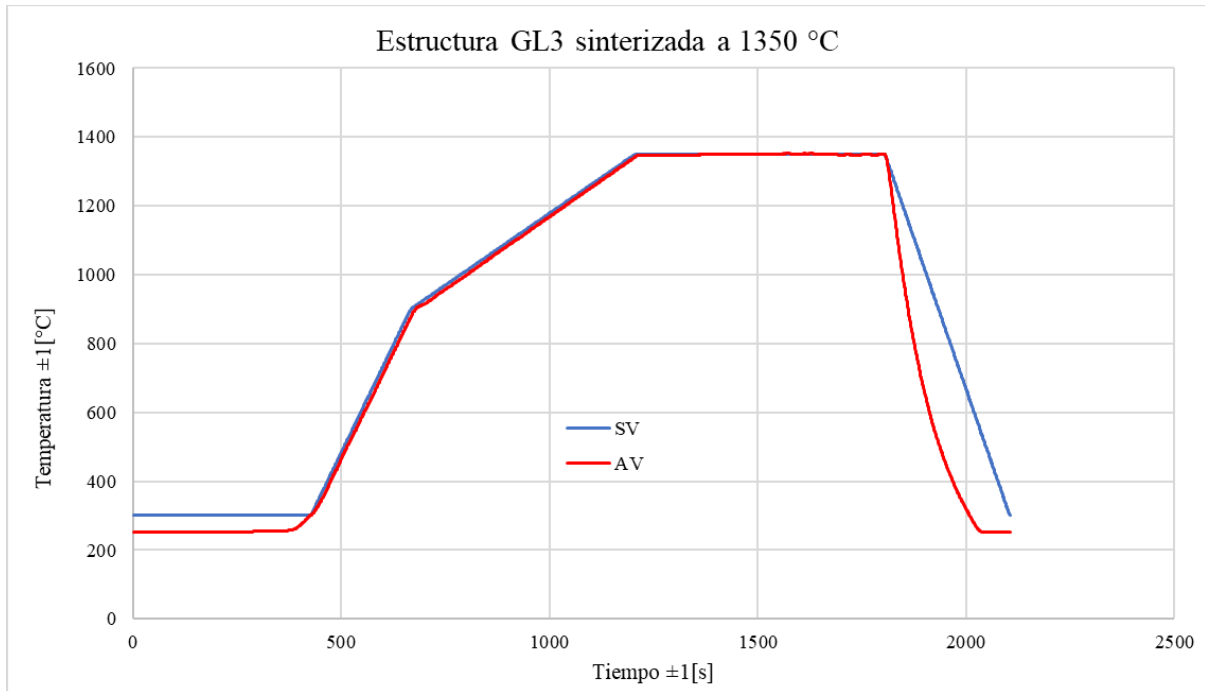
Anexo B Los valores de $\Delta H_{mix}^{i,j}$ en [kJ/mol] calculados por el modelo de Miedema por Takeuchi e Inoue para pares atómicos entre los elementos con números atómicos de (a) 1 a 45 y (b) 47 a 94 [42].

(a)	1	3	4	5	6	7	11	12	13	14	15	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	(b)		
(b)	H	Li	Be	B	C	N	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	(b)		
46	Pd	-27	-40	-8	-24	-32	-62	-15	-40	-46	-55	-36.5	-9	-63	-86	-65	-35	-15	-23	-4	-1	0	-14	-33	-42	-43.5	-36	-8	-61	-84	-91	-53	-15	4	6	2	Pd	46	
47	Ag	-10	-16	6	5	-32	-94	0	-10	-4	-20	-18.5	7	-28	-28	-2	17	27	13	28	19	15	2	-4	-5	-17.5	-8	7	-27	-29	-20	16	37	24	23	10	-7	Ag	47
48	Cd	-6	-13	11	13	-27	-91	-3	-6	3	-13	-11.5	1	-32	-30	-8	9	17	2	17	6	2	6	1	1	-14.5	-4	1	-33	-35	-26	11	28	10	9	-6	-26	Cd	48
49	In	-6	-12	16	18	-27	-88	-5	-4	7	-10	-10.5	-4	-35	-30	-5	12	20	3	19	7	2	10	3	3	-13.5	-3	-4	-37	-36	-25	15	33	11	10	-8	-31	In	49
50	Sn	-4	-18	15	18	-23	-90	-8	-9	4	-11	-7.5	-7	-45	-45	-21	-1	10	-7	11	0	-4	7	1	1	-12.5	-1	-7	-46	-51	-43	-1	20	5	4	-13	-34	Sn	50
51	Sb	-1	-28	18	23	-13	-74	-20	-16	2	-8	2.5	-22	-62	-61	-33	-8	7	-11	10	2	-1	7	-1	-1	-10.5	3	-24	-66	-68	-60	-11	17	8	9	-8	-28	Sb	51
55	Cs	-16	16	29	29	-43	-155	3	25	26	-3	-24.5	0	19	70	104	103	97	71	85	88	48	28	15	14	-19.5	-12	0	14	62	101	135	128	68	64	34	-9	Cs	55
56	Ba	-9	0	-10	-19	-90	-212	-3	-4	-20	-52	-85.5	6	1	28	57	57	50	29	37	11	0	-9	-23	-30	-63.5	-66	9	0	20	52	81	73	11	6	-21	-62	Ba	56
57	La	-60	6	-29	-47	-116	-235	24	-7	-38	-73	-112.5	46	8	2	20	22	17	3	5	-17	-27	-21	-31	-41	-73.5	-81	52	14	0	13	36	31	-23	-28	-50	-82	La	57
58	Ce	-61	7	-30	-48	-116	-234	25	-7	-38	-73	-112.5	47	9	2	18	20	15	1	3	-18	-28	-21	-31	-41	-73.5	-81	53	15	0	12	34	29	-25	-30	-52	-83	Ce	58
59	Pr	-61	7	-31	-49	-117	-233	26	-6	-38	-73	-112.5	49	10	1	17	18	13	0	1	-20	-30	-22	-31	-41	-72.5	-81	55	16	0	10	32	25	-27	-32	-53	-83	Pr	59
60	Nd	-61	7	-31	-49	-116	-235	26	-6	-38	-73	-112.5	49	10	2	17	18	13	0	1	-20	-30	-22	-31	-40	-101.5	-80	55	16	0	10	32	25	-27	-32	-53	-83	Nd	60
61	Pm	-61	8	-33	-51	-118	-233	28	-6	-39	-74	-114.5	51	11	1	15	16	10	-2	-2	-23	-32	-23	-32	-41	-73.5	-81	57	18	0	9	29	23	-30	-35	-56	-86	Pm	61
62	Sm	-61	8	-32	-50	-117	-202	28	-6	-38	-74	-113.5	50	11	1	15	17	11	-1	-1	-22	-31	-22	-31	-40	-72.5	-80	56	17	0	9	30	24	-29	-34	-54	-84	Sm	62
63	Eu	-45	-1	-12	-19	-87	-231	0	-5	-19	-48	-79.5	10	0	21	48	49	43	23	30	7	-3	-10	-21	-27	-58.5	-60	13	0	14	42	68	63	6	2	-24	-61	Eu	63
64	Gd	-61	8	-32	-50	-117	-232	28	-6	-39	-73	-113.5	50	11	1	15	17	11	-1	-1	-22	-31	-22	-31	-40	-72.5	-80	56	17	0	9	30	24	-29	-34	-54	-84	Gd	64
65	Tb	-61	9	-33	-51	-118	-232	29	-6	-39	-74	-113.5	52	12	1	14	15	9	-3	-3	-23	-32	-23	-31	-40	-72.5	-80	58	18	0	8	28	22	-30	-35	-56	-85	Tb	65
66	Dy	-61	9	-32	-51	-117	-231	29	-6	-38	-74	-112.5	51	12	1	14	15	9	-3	-3	-23	-32	-22	-31	-40	-71.5	-80	58	18	0	8	27	22	-30	-35	-56	-84	Dy	66
67	Ho	-60	8	-32	-50	-116	-229	28	-6	-38	-73	-111.5	51	11	1	14	16	10	-2	-2	-22	-31	-22	-30	-39	-71.5	-79	57	18	0	9	28	22	-29	-34	-54	-83	Ho	67
68	Er	-61	9	-30	-52	-118	-230	30	-6	-38	-74	-113.5	53	13	0	13	14	8	-4	-5	-24	-34	-23	-31	-40	-71.5	-79	59	20	0	7	26	20	-32	-37	-57	-85	Er	68
69	Tm	-61	9	-33	-52	-117	-229	30	-6	-38	-74	-112.5	52	13	0	12	13	8	-4	-5	-24	-34	-23	-30	-39	-71.5	-79	59	20	0	7	25	19	-32	-37	-56	-85	Tm	69
70	Yb	-45	-1	-14	-22	-88	-199	2	-6	-20	-51	-80.5	12	0	16	41	43	37	19	25	2	-7	-12	-21	-27	-58.5	-59	16	1	10	36	61	55	1	-4	-28	-62	Yb	70
71	Lu	-61	10	-36	-54	-119	-231	31	-5	-39	-75	-114.5	55	14	0	11	11	5	-6	-7	-27	-36	-24	-31	-40	-71.5	-80	61	21	0	6	23	17	-36	-40	-59	-87	Lu	71
72	Hf	-63	30	-37	-66	-123	-218	63	10	-39	-77	-117.5	92	39	5	0	-2	-9	-12	-21	-35	-42	-17	-24	-34	-65.5	-75	98	50	11	0	4	-4	-47	-52	-63	-80	Hf	72
73	Ta	-46	48	-24	-54	-101	-173	89	30	-19	-56	-89.5	119	60	16	1	-1	-7	-4	-15	-24	-29	2	-3	-10	-37.5	-45	125	73	27	3	0	-5	-35	-39	-45	-52	Ta	73
74	W	-24	50	-3	-31	-60	-103	97	38	-2	-31	-46.5	124	57	9	-6	-1	1	6	0	-1	-3	22	15	11	-7.5	-9	129	70	24	-9	-8	0	-7	-10	-9	-6	W	74
75	Re	-18	29	0	-25	-42	-72	73	21	-9	-31	-32.5	95	28	-17	-25	-13	-4	-1	0	2	2	18	8	3	-7.5	-6	98	39	-4	-35	-26	-7	0	-1	1	6	Re	75
76	Os	-19	11	-2	-24	-35	-60	52	5	-18	-36	-29.5	70	4	-39	-41	-23	-11	-9	-4	0	1	10	-1	-7	-14.5	-11	72	13	-28	-55	-39	-14	0	0	2	8	Os	76
77	Ir	-20	-9	-5	-26	-32	-54	28	-13	-30	-43	-30.5	42	-23	-62	-57	-34	-18	-18	-9	-3	-2	0	-13	-21	-24.5	-19	44	-16	-53	-76	-53	-21	-2	-1	1	6	Ir	77
78	Pt	-24	-33	-10	-28	-30	-62	-1	-35	-44	-53	-34.5	9	-65	-89	-74	-45	-24	-28	-13	-7	-5	-12	-29	-38	-37.5	-31	9	-50	-83	-100	-67	-28	-3	-1	-2	2	Pt	78
79	Au	-8	-37	0	-2	-20	-58	-14	-32	-22	-30	-13.5	-9	-60	-74	-47	-19	0	-11	8	7	7	-9	-16	-19	-21.5	-11	-10	-59	-74	-74	-32	3	14	15	7	0	Au	79
80	Hg	-3	-19	15	19	-20	-81	-11	-10	4	-10	-4.5	-10	-43	-37	-10	10	21	4	22	12	8	8	1	1	-11.5	0	-11	-45	-43	-31	11	32	18	18	2	-18	Hg	80
81	Tl	-3	-15	23	27	-19	-91	-11	-3	11	-4	-1.5	-13	-40	-28	2	22	31	11	31	18	13	15	6	6	-9.5	3	-14	-44	-35	-19	26	46	25	24	5	-21	Tl	81
82	Pb	-1	-21	25	30	-13	-82	-18	-8	10	-2	4.5	-21	-52	-40	-8	15	28	7	29	17	13	15	5	5	-7.5	6	-23	-56	-48	-33	17	42	26	25	6	-18	Pb	82
83	Bi	0	-23	26	31	-12	-80	-20	-10	10	-2	5.5	-24	-66	-46	-14	10	24	3	26	14	10	15	4	4	-7.5	7	-26	-61	-54	-40	12	38	23	23	3	-21	Bi	83
90	Th	-61	14	-37	-57	-123	-237	39	-3	-40	-77	-119.5	65	19	0	8	9	2	-8	-11	-30	-39	-24	-30	-39	-72.5	-82	72	27	1	4	20	13	-39	-45	-63	-91	Th	90
92	U	-63	30	-27	-54	-105	-189	65	14	-30	-66	-98.5	93	37	3	0	1	-3	-5	-11	-23	-29	-7	-15	-25	-52.5	-60	99	48	11	-3	4	2	-31	-36	-46	-59	U	92
94	Pu	-54	21	-25	-50	-102	-188	49	6	-33	-66	-96.5	72	24	-1	2	4	2	-4	-6	-19	-25	-9	-20	-29	-56.5	-62	77	33	4	-3	9	8	-26	-30	-42	-58	Pu	94
(b)	H	Li	Be	B	C	N	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	(b)		
(a)	1	3	4	5	6	7	11	12	13	14	15	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	(b)		

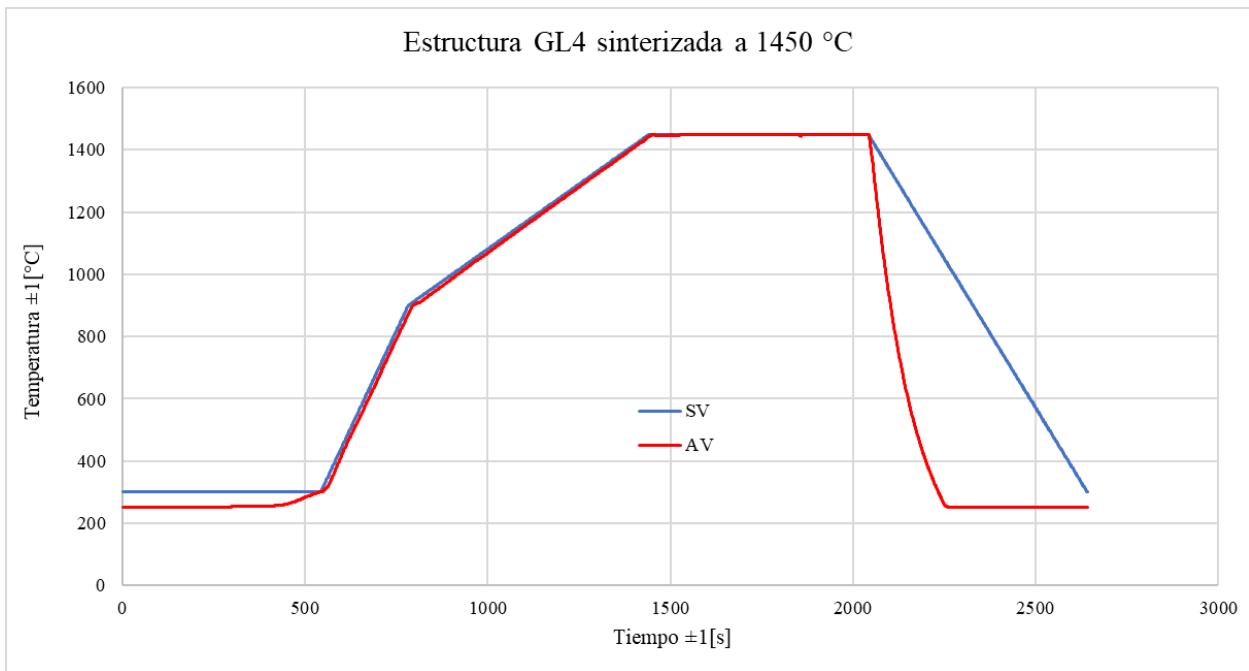
Anexo C Resto de configuraciones faltantes desarrolladas por Takeuchi e Inoue, la parte cuadrada rodeada de líneas gruesas corresponde a la Tabla 1. Las partes triangulares rodeadas de líneas gruesas con coordenadas (a,b) de (1-45,1-45) y (47-94,47-94) corresponden a las partes superior derecha e inferior izquierda de la Tabla 2, respectivamente [42].

(a)	1	3	4	5	...	42	43	44	45	46	47	48	49	50	...	83	90	92	94	(a)			
(b)	H	Li	Be	B	...	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	...	Bi	Th	U	Pu	(b)			
1	H		-25	2	5		-28	-21	-20	-23	-27	-10	-6	-6	-4		0	-61	-53	-54	H	1	
3	Li	-25		-5	-6		49	8	5	-14	-40	-16	-13	-12	-18		-23	14	30	21	Li	3	
4	Be	2			0		-7	-3	-3	-6	-8	6	11	16	15		26	-37	-27	-25	Be	4	
5	B	5	-6	0			-34	-25	-24	-25	-24	5	13	18	18		31	-57	-54	-50	B	5	
⋮	⋮																				⋮	⋮	
42	Mo	-28	49	-7	-34			-11	-14	-15	-15	37	28	33	20		38	13	2	8	Mo	43	
43	Tc	-21	8	-3	-25			-11	0	0	4	24	10	11	5		23	-39	-31	-26	Tc	44	
44	Ru	-20	5	-3	-24			-14	0		1	6	23	9	10	4		23	-45	-36	-30	Ru	44
45	Rh	-23	-14	-6	-25			-15	0	1		2	10	-6	-8	-13		3	-63	-46	-42	Rh	45
46	Pd	-27	-40	-8	-24			-15	4	6	2		-7	-26	-31	-34		-21	-91	-59	-58	Pd	46
47	Ag	-10	-16	6	5			37	24	23	10	-7		-2	-2	-3		2	-29	0	-6	Ag	47
48	Cd	-6	-13	11	13			28	10	9	-6	-26	-2		0	0		1	-32	-8	-16	Cd	48
49	In	-6	-12	16	18			33	11	10	-8	-31	-2	0		0		-1	-31	-7	-16	In	49
50	Sn	-4	-18	15	18			20	5	4	-13	-34	-3	0	0			1	-48	-23	-30	Sn	50
⋮	⋮																					⋮	⋮
83	Bi	0	-23	26	31			38	23	23	3	-21	2	1	-1	1			-48	-15	-26	Bi	83
90	Th	-61	14	-37	-57			13	-39	-45	-63	-91	-29	-32	-31	-48		-48		4	0	Th	90
92	U	-53	30	-27	-54			2	-31	-36	-46	-59	0	-8	-7	-23		-15	4		1	U	92
94	Pu	-54	21	-25	-50			8	-26	-30	-42	-58	-6	-16	-16	-30		-26	0	1		Pu	94
(b)	H	Li	Be	B	...	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	...	Bi	Th	U	Pu	(b)			
(a)	1	3	4	5	...	42	43	44	45	46	47	48	49	50	...	83	90	92	94	(a)			

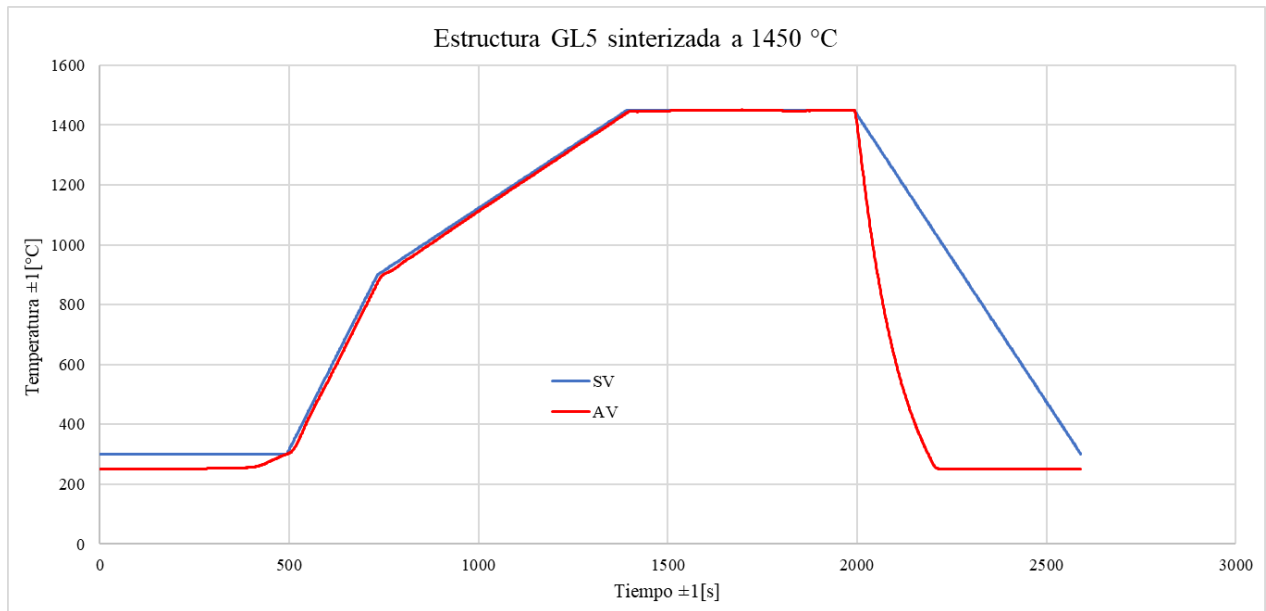
Anexo D Comparación entre la curva sinterizada real (AV) y la seteada (SV) en el equipo para la estructura porosa GL3 sinterizada a 1350 [°C].



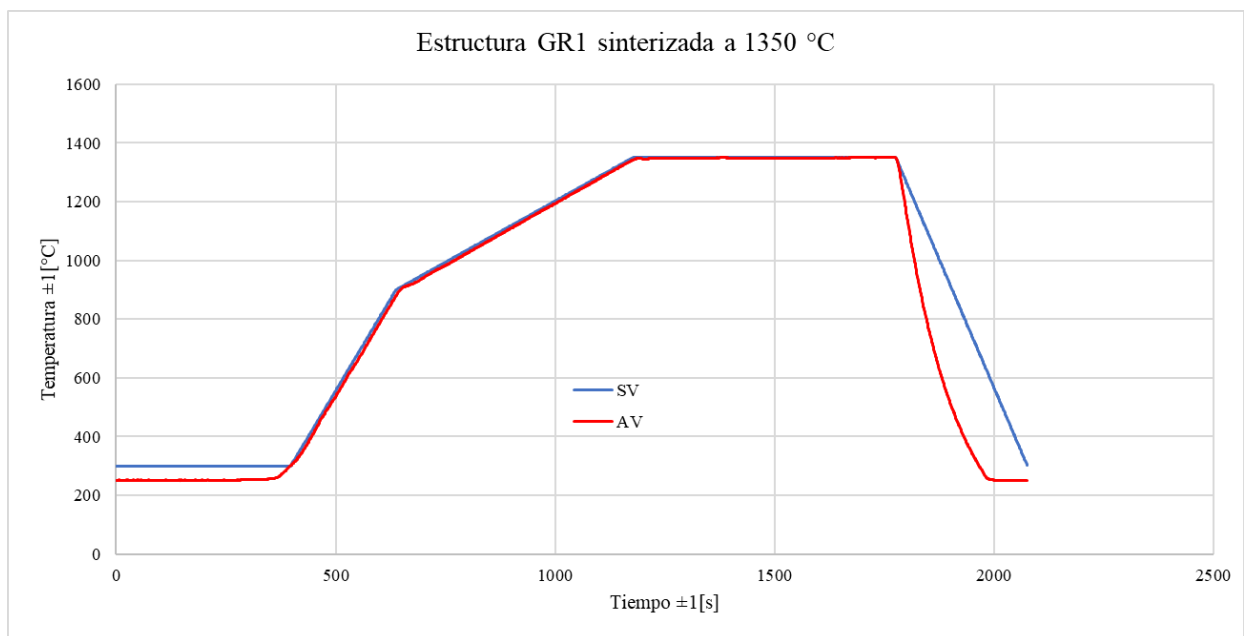
Anexo E Comparación entre la curva sinterizada real (AV) y la seteada (SV) en el equipo para la estructura porosa GL4 sinterizada a 1450 [°C].



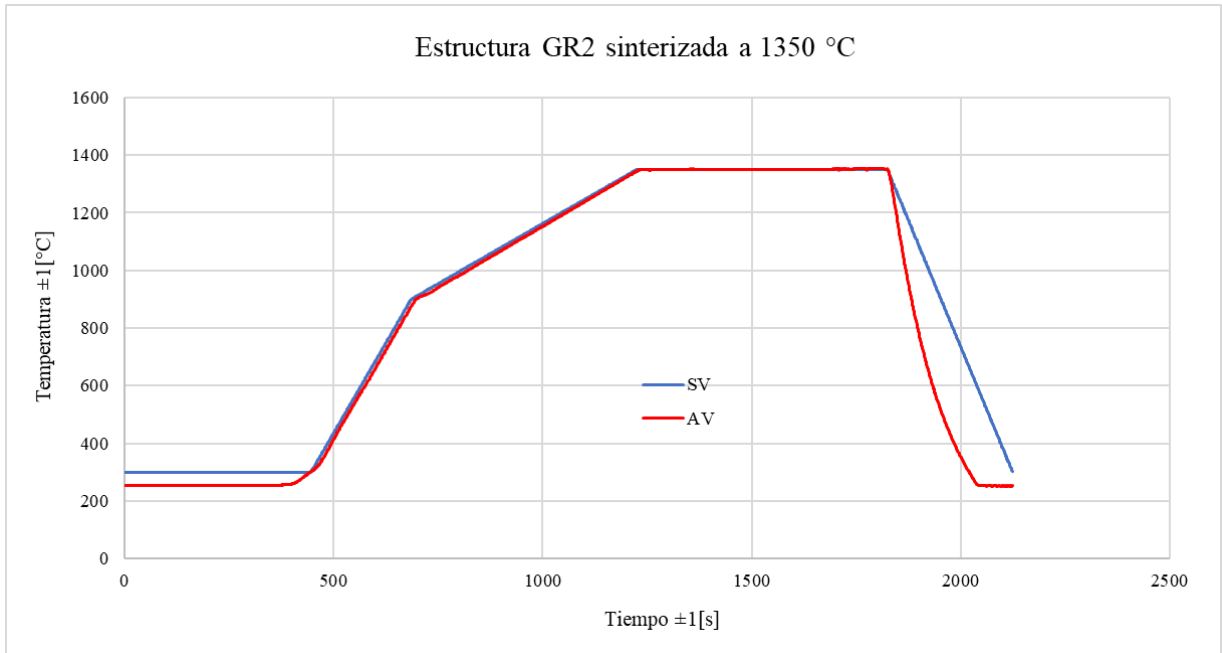
Anexo F Comparación entre la curva sinterizada real (AV) y la seteada (SV) en el equipo para la estructura porosa GL5 sinterizada a 1450 [°C].



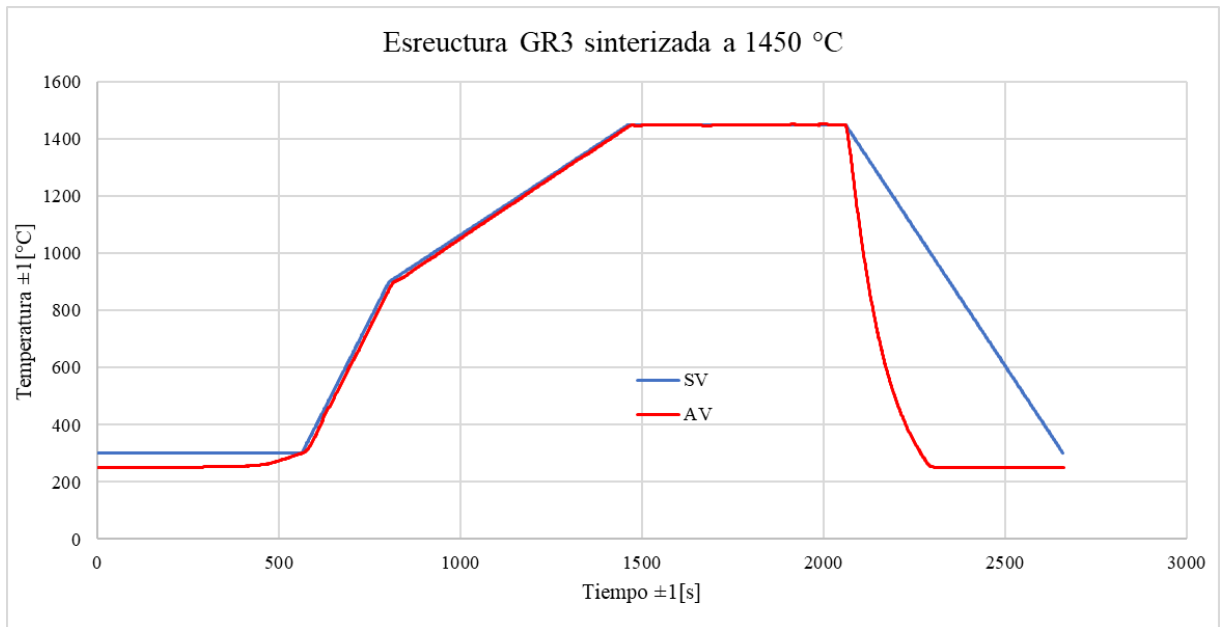
Anexo G Comparación entre la curva sinterizada real (AV) y la seteada (SV) en el equipo para la estructura porosa GR1 sinterizada a 1350 [°C].



Anexo H Comparación entre la curva sinterizada real (AV) y la seteada (SV) en el equipo para la estructura porosa GR2 sinterizada a 1350 [°C].



Anexo I Comparación entre la curva sinterizada real (AV) y la seteada (SV) en el equipo para la estructura porosa GR3 sinterizada a 1450 [°C].



Anexo J Volúmenes para cada estructura, considerando el volumen teórico, volumen exterior, volumen de porosidad abierta, volumen de porosidad cerrada, respectivamente

Estructura	V _{teórico} [cm ³]	V _{exterior} [cm ³]	V _{Pabierto} % [cm ³]	V _{Pcerrada} % [cm ³]
GL2	1,9624	3,7317	1,7296	0,0396
GL3	1,9135	3,6733	1,7328	0,0270

GR1	2,2011	3,9220	1,6920	0,0289
GR2	2,2578	4,0883	1,8004	0,0301
GR3	2,1890	3,9515	1,7525	0,0100
GR4	2,1984	4,0125	1,7731	0,0411
GL4	1,9542	3,7690	1,8102	0,0047
GL5	1,9667	3,8058	1,8329	0,0062

Anexo K Porcentaje de poros con un diámetro medio dentro de rangos de interés, considerando temperatura de sinterización y capas, considerando diámetros sobre los 100 [μm].

Temperatura de sinterización [°C]	Capa	Rango de diámetros medios [μm]				
		100-500	>200	300-400	>300	600-900
1350	Densa	33	9	2	4	0,5
	Intermedia	39	17	3	8	1
	Porosa	23	32	1	29	0
1450	Densa	35	10	2	4	0,2
	Intermedia	38	19	4	11	2
	Porosa	14	33	1	32	0