

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA
SANTIAGO-CHILE



“Evaluación de las condiciones de procesamiento en el
comportamiento mecánico y microestructural de
espumas de titanio bimodal”

STEFANO CELSI YOUNG

MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE:
INGENIERO CIVIL MECÁNICO

Profesor Guía:
Profesor Correferente:
Profesor Correferente:

Dr. Ing. Sheila Lascano Farak
Ing. Ricardo Chávez Vásquez
Mag. Ing. Mauricio Reyes Valenzuela

Diciembre 2021

Agradecimientos

Quiero agradecer a toda mi familia, principalmente a mis padres Tolmino Celsi y María Angélica Young, por darme la oportunidad de estudiar y vivir esta experiencia. Espero poder seguir creciendo, mientras avanzo y cumplo etapas de mi proyecto de vida. A Daniela San Martín, que me dio su apoyo en los momentos más difíciles de esta experiencia. También, a mis hermanas Fiorella Celsi y Nicoletta Celsi, por creer en mí. A todos mis amigos y excompañeros, que me han acompañado y compartido sus experiencias.

Agradecer a la Doctora Sheila Lascano Farak, que me introdujo en el tema y guió en el presente trabajo de investigación. Gracias por su tiempo y dedicación con este trabajo, por su paciencia y confianza en mis capacidades; también por todas las cosas que me permitió aprender y por hacerme sentir parte de este proyecto. A Ricardo Chávez Vásconez, que colaborando con toda su experiencia y supervisión que permitieron mejorar el trabajo al involucrarse desde una fase muy temprana hasta el final del proceso, además me ayudó con experimentos que se llevaron a cabo en Valparaíso. También, a Mauricio Reyes que fue quien me acompañó e instruyó en las partes experimentales, que alcancé a desarrollar antes de la pandemia. A Jorge Maluenda y Raymundo Valverde, que realizaron la mayor parte del trabajo en la fabricación de las muestras. Y a Christopher Salvo y al prof. R.V. Mangalaraja por acogerlos y recibirlos en su estadía en la Universidad de Concepción, donde se hizo el sinterizado.

A todos los miembros del Grupo de investigación multidisciplinario en materiales y manufactura avanzada (GRIM³A), gracias por su atención y comentarios que fueron de gran aporte. En especial a Daniela Silva y Sergio Saucedo, porque siempre estuvieron disponibles para ayudarme y responder dudas. Finalmente, mencionar a Claudio Aravena, que desinteresadamente y con muy buena disposición entregó de su propio tiempo para supervisar y trabajar en varias partes del proceso donde se necesitó usar el taller metalmecánico.

También agradecer el apoyo económico e institucional que entregaron: la Universidad Técnica Federico Santa María y a FONDECYT en la fabricación de muestras (FONDECYT 11160865), la Universidad de Concepción en el proceso de sinterizado (FONDEQUIP EQM 130103), la Pontificia Universidad Católica que facilitó la obtención de imágenes SEM (FONDEQUIP EQM 150101) y la Universidad de Sevilla que participó en varias partes, entre las cuales se encuentran los ensayos de micro-dureza (PID2019-109371GB-I00).

Por último, agradecer a todas las personas que hoy no están entre nosotros, que su recuerdo siga siendo una fuente de inspiración y alegría para todos sus seres queridos.

Resumen

Factores como una expectativa de vida alta y sedentarismo, sugieren un incremento en los casos de enfermedades degenerativas. Producto de esto se han impulsado una serie de estudios, en diversas áreas, que buscan analizar el comportamiento de los biomateriales utilizados en sustitución ósea. El titanio comercialmente puro (titanio c.p.) y aleaciones de Ti-6Al-4V, han demostrado ser los materiales con mejor comportamiento *in-vitro* e *in-vivo* debido a sus excelentes propiedades mecánicas, buena resistencia a la corrosión y biocompatibilidad. A pesar de esto, su módulo de elasticidad, mucho mayor al del hueso, genera problemas como el apantallamiento de tensiones (stress-shielding) que promueve la reabsorción ósea. Además, los implantes de titanio se ven rodeados por una delgada película de tejido fibroso, lo que puede producir aflojamiento. El objetivo de este estudio es analizar el efecto de la porosidad y la microestructura bimodal, sobre las propiedades efectivas de las espumas de titanio c.p grado 4. Se cree que la nueva matriz bimodal mejorará la funcionalidad estructural y mecánica de la matriz porosa, gracias a la combinación de resistencia y ductilidad. Para ello, se empleó pulvimetalurgia mediante la técnica de espaciadores (space-holders technique) y sinterizado por hot-pressing. La microestructura bimodal se obtiene mezclando distintos tamaños de partículas, una parte de titanio en estado de recepción y otra de titanio molido. La molienda mecánica del titanio se realiza en un molino planetario, en ciclos de 10 y 20 [h], empleando medios molienda de óxido de circonio, con una razón de bolas/polvo de 10:1 en una atmósfera controlada de argón. Se encontró que a medida que se aumentan las horas de molienda, el tamaño de partícula de los polvos disminuye y se produce un cambio en la morfología. Luego de la molienda, los polvos se mezclan en una proporción de 0, 50 y 75 [%] del volumen, variando el porcentaje y tipo de espaciador, empleando cloruro de sodio ($NaCl$) y bicarbonato de amonio ($(NH_4)_2CO_3$), en un 0, 40, 50 y 60 [%] del volumen. La caracterización microestructural se realiza mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM) y comprende el estudio del tamaño, tipo, morfología, distribución y proporción de la porosidad total e interconectada. Se observó una distribución heterogénea de la porosidad y una reducción del tamaño medio de poro producto del sinterizado. También se detectaron tres zonas características, que están relacionadas con la distribución de los distintos tamaños de partículas incluidos en la matriz. La porosidad y densidad se midió con el método de Arquímedes. Se comparó el volumen de las muestras, antes y después del sinterizado para determinar el porcentaje de contracción. Respecto a las propiedades mecánicas, el esfuerzo de fluencia se determina con ensayos de micro-dureza Vickers [HV] obteniendo valores entre los 220 y 450 [MPa], encontrándose un mejor desempeño en muestras con polvo molido 20 [h]. El módulo de elasticidad se estimó usando la relación de Nielsen, con resultados entre los 70 y 100

[GPa]. Finalmente, se analizaron los costos de emplear polvos molidos por mayor cantidad de tiempo y en una mayor proporción.

Abstract

Factors such as a high life expectancy and sedentary lifestyle suggest an increase in degenerative diseases. As a result of this, a series of studies have been promoted, to analyze the behavior of biomaterials used for bone replacement. Titanium c.p. and Ti-6Al-4V alloys have proven to be the best performing materials due to their excellent mechanical properties, good corrosion resistance, and biocompatibility. Despite this, its modulus of elasticity, much higher than that of bone tissue, generates problems such as stress-shielding that promotes bone reabsorption. Additionally, titanium implants are surrounded by a thin coat of fibrous tissue, which can lead to implant loosening. The objective of this study is to analyze the effect of porosity and bimodal microstructure on the effective properties of titanium c.p. (grade 4) foams. It is that the new bimodal matrix would improve the structural and mechanical functionality of the porous matrix, due to the combination of strength and ductility. To achieve this, powder metallurgy was used using the space holder's technique and hot-pressing sintering. The bimodal microstructure is obtained by mixing different sizes of particles: as-received Ti powder and mechanically milled titanium powders. The mechanical milling of titanium was carried out in a planetary mill, in cycles of 10 and 20 [h], with a zirconium oxide medium and 10:1 ball/powder ratio at a controlled argon atmosphere. When increasing milling hours, a decrease in particle size was found, which generated changes in morphology. After milling the powders are mixed in a volumetric proportion of 0, 50 and 75 [%], varying the volumetric percentage and type of spacer holders, using sodium chloride ($NaCl$) and ammonium carbonate ($(NH_4)_2CO_3$), at a 0, 40, 50 and 60 [%]. Microstructural characterization is carried out using optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM) and includes the study of the size, type, morphology, distribution, and proportion of total and interconnected porosity. Heterogeneous distribution of porosity and a reduction in the mean pore size as a result of sintering was observed. Also, three characteristic zones were detected, which are related to the distribution of the different particle sizes included in the matrix. Porosity and density were measured with the Archimedes method. The volume of the samples, before and after sintering, was compared to determine the percentage of shrinkage. Regarding the mechanical properties, the yield stress is determined by using Vickers micro-hardness [HV] obtaining values between 220 and 450 [MPa], finding a better performance in samples with 20 [h] ground powder. The modulus of elasticity is calculated using the Nielsen relation, with results between 70 and 100 [GPa]. Finally, the costs of occupying dust with more grinding time and in a greater proportion were analyzed.

Glosario y abreviaciones

- Espuma Metálica: Elemento poroso que presenta una estructura o matriz sólida de metal, con huecos vacíos o llenos de líquidos en su interior.
- Microestructura Bimodal: Microestructura en la cual se presenta una combinación de partículas de menor y mayor tamaño.
- Apantallamiento de tensiones: Alteración en la distribución de cargas fisiológicas en la interfaz entre el implante y hueso, en la cual el implante absorbe la mayoría de las cargas, producto de un módulo elástico muy superior al del tejido óseo.
- Bulk: Material de control compacto obtenido por pulvimetalurgia, que no presenta macro-porosidades.
- PM: Powder Metallurgy, en español pulvimetalurgia o metalurgia de polvos.
- BPR: Ball to Powder Ratio, en español razón bola/polvo.
- SHP: Space Holder Phase, material utilizado como espaciador para la fabricación de espumas metálica.
- HP: Hot Pressing, en español prensado en caliente.
- SEM: Scanning Electron Microscopy, en español Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, en español espectroscopía por energía dispersiva de rayos-X.
- Porosidad: Parámetro de las espumas medido en porcentaje, que representa la relación que existe entre el volumen total del medio y el espacio vacío.
- Diámetro equivalente (D_{eq}): Longitud promedio de los diámetros de poros, que atraviesan el centroide.
- Factor de Forma (F_f): Corresponde a una medida de la redondez de los poros y toma valores desde cero, en poros con máxima irregularidad, hasta uno, en poros esféricos.
- Módulo de Elasticidad (E): Parámetro que consigue revelar el comportamiento de un material elástico en función de la tipología de fuerza que se le aplique y el consiguiente aumento o disminución de la longitud de ese material.
- Esfuerzo de fluencia (σ_y): Esfuerzo máximo que se puede aplicar en un material sin causar una deformación plástica.

Índice

Índice.....	VII
Lista de figuras.....	IX
Lista de tablas.....	XII
Introducción	XIII
Objetivos	XV
Objetivo general.....	XV
Objetivos específicos.....	XV
1 Marco teórico	16
1.1 Tejido óseo	16
1.1.1 Propiedades Mecánicas del hueso	18
1.2 Biomateriales	21
1.3 Titanio.....	22
1.3.1 Estructura Cristalina	23
1.3.2 Propiedades Mecánicas.....	24
1.4 Métodos para modificar las propiedades mecánicas del Titanio	25
1.4.1 Mediante modificación de la composición química y formación de una fase beta..	25
1.4.2 Mediante la introducción de una microestructura Bimodal.....	26
1.4.3 Mediante la adición de un espaciador temporal	27
1.5 Comportamiento Mecánico de los Medios Porosos	29
1.6 Pulvimetalurgia	31
1.7 Preparación de polvos.....	34
1.7.1 Atomización.....	34
1.7.2 Reducción química	34
1.7.3 Molienda	35
1.8 Mezclado y Compactación	37
1.9 Sinterizado.....	38
1.9.1 Hot pressing	40
2 Materiales y procedimiento experimental	41
2.1 Introducción	41
2.2 Densificación y temperatura ideal de sinterizado.....	42
2.3 Condiciones de diseño	42
2.4 Materiales	44
2.5 Molienda mecánica	45
2.6 Caracterización de polvos	49

2.6.1	Difracción de rayos X (XDR).....	50
2.6.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	50
2.7	Mezclado de polvos.....	50
2.8	Compactación en frío.....	51
2.9	Remoción de espaciador.....	53
2.10	Sinterizado mediante Hot pressing.....	53
2.11	Medición dimensiones posterior al sinterizado.....	56
2.12	Medición de porosidad.....	56
2.13	Preparación muestras para caracterización microestructural.....	57
2.14	Caracterización de espumas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).....	58
2.15	Caracterización de espumas mediante microscopía óptica.....	58
2.16	Determinación del módulo de elasticidad por relación de Nielsen.....	60
2.17	Caracterización de espumas metálicas mediante micro dureza.....	61
3	Resultados y discusión.....	62
3.1	Caracterización de polvos.....	62
3.1.1	Microscopia electrónica de Barrido.....	62
3.1.2	Análisis mediante energía dispersiva de rayos X (EDS).....	64
3.1.3	Granulometría.....	65
3.2	Ensayos microestructurales por microscopia óptica y electrónica de barrido (SEM).....	66
3.2.1	Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de espumas metálicas 67	
3.2.2	Análisis de imagen.....	72
3.2.3	Factor de forma y morfología.....	75
3.3	Propiedades Físicas.....	76
3.3.1	Porosidad Arquímedes.....	76
3.4	Medición de la contracción espumas de titanio.....	82
3.5	Propiedades Mecánicas.....	85
3.5.1	Micro-dureza.....	85
3.5.2	Esfuerzos de fluencia de espumas de titanio.....	88
3.5.3	Módulo de Nielsen usando la porosidad y el factor de forma.....	90
3.6	Análisis de costos.....	92
4	Análisis de resultados.....	94
5	Conclusiones.....	98
6	Bibliografía.....	99

Lista de figuras

Figura 1-1: Imagen histológicas de (a) hueso esponjoso y (b) hueso compacto [24].	17
Figura 1-2: Ejemplos de huesos de acuerdo con su clasificación, (a) hueso largo (tibia), (b) hueso corto (carpo) (c) hueso plano (escápula) (d) hueso irregular (vértebras) [26].	17
Figura 1-3: Gráfico ampliado desempeño mecánico del hueso, según rango etario, donde (a) es el esfuerzo máximo [MPa] y (b) la deformación máxima [%] [32].	18
Figura 1-4: Gráfico de esfuerzo en función de la deformación, siendo (a) esfuerzo en tensión para hueso húmedo y seco (b) esfuerzo en compresión para hueso húmedo [33].	20
Figura 1-5: Representación gráfica de estructuras cristalina de aleaciones de titanio (a) ortorrómbica (α'') (b) cúbica BCC (β) (c) hexagonal HCP (α) [48].	23
Figura 1-6: Diagramas de fase para (a) titanio neutral (b) titanio con α -estabilizadores (c) titanio con estabilizadores β -isomorfo (b) titanio con estabilizadores β -eutectoide [49].	26
Figura 1-7: Representación gráfica de los fenómenos (a) efecto aflojamiento y (b) efecto muro [57].	27
Figura 1-8: Celda unitaria idealizada [69].	29
Figura 1-9: Gráficos resistencia relativa vs (a) densidad [g/cm^3] (b) porosidad interconectada [70].	30
Figura 1-10: Diagrama etapas del proceso de pulvimetalurgia[72].	31
Figura 1-11: (a) Molino comercial SPEX (b) Diagrama funcionamiento molino attritor [79].	35
Figura 1-12: Diagramas que señalan el funcionamiento de (a) molino de bolas rotativas y (b) molino planetario [77].	36
Figura 1-13: Formación de cuellos entre las partículas de polvo durante el proceso de sinterizado [77].	39
Figura 1-14: Esquema gráfico de unidad hot pressing uniaxial [83].	40
Figura 2-1: Diagrama de flujo proceso experimental para la fabricación de espumas porosas.	41
Figura 2-2: Molino planetario marca Retsch PM 400 [86].	45
Figura 2-3: Cámara de guantes Plas-Lab 850-B [88].	47
Figura 2-4: Mezcladores usadas en el proceso (a) equipo WiseMix modelo BML-2 [89] y (b) turbula WAB modelo T2F [90].	51
Figura 2-5: Equipo de compactación utilizados en esta etapa del proceso(a) Carver, Inc. modelo 3887NE.y (b) Zwick/Roell Z100 [93].	52
Figura 2-6: Imágenes proceso de Remoción de espaciador (a) remoción mediante placa calefactora marca IKA RCT (b) muestra sumergida en el contenedor.	53
Figura 2-7: Equipo hot pressing, GT Advanced Technologies, modelo HP20-4560-20.	54
Figura 2-8: Gráfica de temperatura v/s presión para el ciclo de sinterizado (a) ciclo completo (b) detalle del segundo paso de pre-calentado.	55
Figura 2-9: Muestra de titanio poroso sinterizada mediante proceso de Hot pressing.	55
Figura 2-10: Prensa de montaje en resina marca LECO PR-25.	57
Figura 2-11: Microscopio óptico marca Nikon modelo Eclipse MA100.	59
Figura 2-12: Parámetros entregados por el programa (a) área, (b) aspecto, (c) diámetro principal, (d) perímetro, (e) perímetro convexo y (f) redondez.	60
Figura 3-1: Imagen SEM de partículas de titanio c.p. a una escala de 200 [μm] (a) antes de la molienda (b) con molienda mecánica de 10 [h] (c) con molienda mecánica de 20 [h].	63
Figura 3-2: Imagen SEM de partículas de titanio c.p. a una escala de 10 [μm] (a) antes de la molienda (b) con molienda mecánica de 10 [h] (c) con molienda mecánica de 20 [h].	63
Figura 3-3: Imágenes SEM del espaciador (a) cloruro de sodio a una escala de 1 [mm] y (b) bicarbonato de amonio a una escala de 200 [μm].	64
Figura 3-4: Análisis EDS para Titanio C.P. con su respectivo resultado para (a) polvo con 10 [h] de molienda y (b) polvo con 20 [h] de molienda.	65

Figura 3-5: Gráfica distribución tamaño de partícula para (a) titanio c.p. (b) molida 10 [h] y (c) molido 20 [h].	66
Figura 3-6: Microscopia óptica espuma de titanio poroso (a) zonas claras, oscuras y mixtas (b) micro-porosidades y micro-porosidades.	67
Figura 3-7: Imagen SEM muestras de control a un aumento de 2400X (a) 0% espaciador 50% bimodal 10 [h] de molienda (b) 0% espaciador 75% bimodal 10 [h] de molienda (c) 50% espaciador 0 % bimodal.	67
Figura 3-8: Probetas 20h de molienda, 50% de bimodal y 50 % de espaciador a una escala de 500 [μm] (a) espaciador cloruro de sodio ($NaCl$) (b) espaciador bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3).	68
Figura 3-9: Acercamiento a zonas características (a) plano general, (b) superficie macro-porosidad, (c) presencia de contaminación, (d) zona con bimodal, (e) superficie micro-porosidad y (f) zona de alta densificación.	69
Figura 3-10: Probetas con cloruro de sodio como espaciador en un 50 [%] con un aumento de 5000X (a) 10h de molienda y 50% bimodal (b) 10h de molienda y 75% bimodal (c) 20h de molienda y 50% bimodal (d) 20h de molienda y 75% bimodal.	70
Figura 3-11: Probetas con bicarbonato de amonio como espaciador en un 50 [%] con un aumento de 5000X (a) 10h de molienda y 50% bimodal (b) 10h de molienda y 75% bimodal (c) 20h de molienda y 50% bimodal (d) 20h de molienda y 75% bimodal.	71
Figura 3-12: Muestras con 20 [h] de molienda y 50% bimodal a una escala de 100 [μm] (a) 40 [%] de espaciador (b) 50 [%] de espaciador (c) 60 [%] de espaciador ($NaCl$).	71
Figura 3-13: Histogramas distribución según diámetro equivalente de poro para ejemplares con 0 [%] de espaciador y 10 [h] de molienda (a) 10h de molienda (a) 50 [%] bimodal, (b) 75 [%] bimodal.	72
Figura 3-14: Histograma de distribución diámetro equivalente de poro para espumas con 10 [h] de molienda y cloruro de sodio ($NaCl$) como espaciador (a) 50% bimodal (b) 75% bimodal.	73
Figura 3-15: Histograma de distribución diámetro equivalente de poro para espumas con 20 [h] de molienda y cloruro de sodio ($NaCl$) como espaciador (a) 50% bimodal (b) 75% bimodal.	74
Figura 3-16: Histograma de distribución diámetro equivalente de poro para espumas con bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3) como espaciador (a) polvo 10 [h] de molienda (b) polvo 20 [h] de molienda.	75
Figura 3-17: Gráfico factor de forma v/s porosidad AI [%] para probetas con espaciador de cloruro de sodio ($NaCl$) y bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3).	75
Figura 3-18: Gráfico de barra para muestras de control (a) porosidad total v/s bimodal [%] para espumas con 0 [%] de espaciador y (b) porosidad total [%] v/s espaciador [%] para espumas con bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3) y sin bimodal.	77
Figura 3-19: Gráficos porosidad total [%] en función del porcentaje de espaciador [%] para (a) muestras fabricadas con cloruro de sodio ($NaCl$), molido durante 10h y (b) muestras fabricadas con cloruro de sodio ($NaCl$), molido durante 20h.	78
Figura 3-20: Gráficos porosidad total [%] en función del porcentaje de espaciador [%] para (a) muestras fabricadas con bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3) con 10 [h] de molienda (b) muestras fabricadas con bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3), molido durante 20 [h].	79
Figura 3-21: Porosidad [%] en función del espaciador [%] para muestras fabricadas con cloruro de sodio y bicarbonato de amonio.	80
Figura 3-22: Densidad en función de la porosidad aparente [%] para muestras fabricadas con cloruro de sodio y bicarbonato de amonio.	80
Figura 3-23: Gráficos de efecto de las tres variables principales de proceso: tiempo de molienda, bimodal y espaciador en la porosidad (a) al usar $NaCl$ como espaciador y (b) con NH_4HCO_3 .	81
Figura 3-24: Gráficos de interacción entre las tres variables principales de proceso: tiempo de molienda (A), bimodal (B) y espaciador (C) en la porosidad (a) al usar $NaCl$ como espaciador y (b) con NH_4HCO_3 .	82
Figura 3-25: Gráficos de contracción v/s porosidad [%] (a) según tipo de espaciador (b) de acuerdo con las variables de proceso (tipo de espaciador, tiempo de molienda y bimodal).	83

Figura 3-26: Contracción en función del porcentaje de espaciador agregado, agrupada según las variables de proceso.	84
Figura 3-27: Gráficos de efecto de las tres variables principales de proceso: tiempo de molienda, bimodal y espaciador en la contracción (a) al usar <i>NaCl</i> como espaciador y (b) con <i>NH₄CO₃</i>	84
Figura 3-28: Gráficos de interacción entre las tres variables principales de proceso: tiempo de molienda (A), bimodal (B) y espaciador (C) en la contracción (a) al usar <i>NaCl</i> como espaciador y (b) con <i>NH₄CO₃</i>	85
Figura 3-29: Zona de análisis para micro-dureza vistas en muestras con cloruro de sodio (a) Zona principalmente oscura (b) Zona mayoritariamente clara (c) Zona mixta.	86
Figura 3-30: Micro-dureza por zonas (a) muestras hechas con cloruro de sodio y bicarbonato de amonio (b) muestras sometidas a 10 y 20 horas de molienda.	87
Figura 3-31: Micro-dureza por zona para muestras consolidadas con partículas finas sometidas a 10 y 20 horas de molienda (a) 50% de bimodal (b) 75% bimodal.	87
Figura 3-32: Gráficos comparativos de la micro-dureza para las tres variables principales de proceso: tiempo de molienda (A), bimodal (B) y espaciador (C) en espumas con <i>NaCl</i> de espaciador (a) efecto de las variables (b) interacción entre las variables.	88
Figura 3-33: Esfuerzo de fluencia estimado a partir de la microdureza y densidad: (a)muestras de control con 0% de espaciador, 50% y 75 % de bimodal, (b) muestras con <i>NaCl</i> como espaciador.	89
Figura 3-34: Esfuerzo de fluencia estimado a partir de la microdureza y densidad para espumas fabricadas usando bicarbonato de amonio (<i>NH₄CO₃</i>) como espaciador.	89
Figura 3-35: Muestras control con polvo molido 10 horas y un 50 y 75 [%] de bimodal.....	90
Figura 3-36: Módulo de elasticidad de Nielsen para muestras con <i>NaCl</i> de espaciador (a) porosidad medida por análisis de imagen, (b) porosidad medida con el método de Arquímedes.	91
Figura 3-37: Módulo de elasticidad de Nielsen estimado mediante la relación de Nielsen para muestras con <i>NH₄CO₃</i> de espaciador (a) porosidad medida por análisis de imagen, (b) porosidad medida usando relación masa volumen.....	91
Figura 3-38: Gráficos comparativos del módulo de Nielsen para las tres variables principales de proceso: tiempo de molienda (A), bimodal (B) y espaciador (C) en espumas con <i>NaCl</i> como espaciador (a) efecto de las variables (b) interacción entre las variables.....	92
Figura 3-39: Relación costo proceso de molienda para las muestras, según su tiempo de molienda y proporción bimodal.	93

Lista de tablas

Tabla 1-1: Resistencia mecánica del hueso en torsión, compresión, corte y torsión, al aplicar cargas longitudinales y transversales [30, 31].	19
Tabla 1-2: Módulo elástico en [MPa] y coeficiente de Poisson para cargas aplicadas en dirección longitudinal y transversal [31].	19
Tabla 1-3: Impacto biológico de elementos de aleación en huésped humano [14].	22
Tabla 1-4: Propiedades mecánicas del titanio comercialmente puro para aplicaciones médicas [47].	23
Tabla 1-5: Propiedades físicas y mecánicas de titanio policristalino α de alta pureza (> 99,9%) a 25 [°C] [51].	24
Tabla 1-6: Tabla clase de poros con relación al diámetro de poro [65].	28
Tabla 1-7: Ecuaciones para estimar comportamiento mecánico de un medio poroso (a) comportamiento elástico (b) resistencia a la fractura (c) resistencia a la tensión (d) Resistencia a la compresión [69].	30
Tabla 1-8: Comparativo entre diferentes procesos de fabricación [38].	32
Tabla 1-9: Comparación diversos métodos de fabricación para titanio poroso [75].	33
Tabla 2-1: Resultados ensayo de compactación para determinar el comportamiento de la densificación al aumentar la presión.	42
Tabla 2-2: Factores muestreo sin espaciador, “bulk”.	42
Tabla 2-3: Condiciones de procesamiento controles, sin bimodal y espaciador de bicarbonato de amonio.	43
Tabla 2-4: Condiciones de procesamiento espumas con $NaCl$ como espaciador.	43
Tabla 2-5: Condiciones de procesamiento espumas con NH_4CO_3 como espaciador.	43
Tabla 2-6: Propiedades titanio comercialmente puro grado 4, distribuido por NOAH Technologies y Alfa Aesar.	44
Tabla 2-7: Características agente controlador del proceso de molienda.	44
Tabla 2-8: Morfología y tamaño de grano para el cloruro de sodio ($NaCl$) caracterizado mediante microscopía óptica de barrido (SEM).	44
Tabla 2-9: Especificaciones técnicas molino planetario RETSCH, PM 400 [86].	45
Tabla 2-10: Especificaciones técnicas contenedores de molienda [87].	46
Tabla 2-11: Distribución de pesos para procesos de molienda.	46
Tabla 2-12: Detalles técnicos cámara de guantes.	47
Tabla 2-13: Impurezas de gas argón especificadas según fabricante.	47
Tabla 2-14: Masa de materiales respecto a su proporción con espaciador $NaCl$.	50
Tabla 2-15: Masa de materiales respecto a su proporción con espaciador NH_4CO_3 .	51
Tabla 2-16: Detalle técnico equipo compactación Zwick/Roell.	52
Tabla 2-17: Características técnicas de equipo Hot pressing.	55
Tabla 2-18: Etapas en el proceso de preparación de espumas de titanio para microscopía óptica.	57
Tabla 2-19: Parámetros morfológicos de los poros, determinados mediante análisis de imagen.	59
Tabla 3-1: Tamaño de partícula en [μm] para los percentiles 10, 50 y 90 [%] de titanio c.p. sin moler, molido durante 10 [h] y molido durante 20 [h].	66
Tabla 3-2: Distribución del tamaño de poros, según percentiles para muestras manufacturadas con polvo molido 10 [h], 50 y 75 [%] de bimodal.	73

Introducción

Según cifras del Banco Mundial, la expectativa de vida ha aumentado progresivamente en el último tiempo. Pasando de 52,58 años en 1960 a 72,74 en 2019 [1]. En Chile, de acuerdo con lo informado por el Instituto Nacional de Estadísticas (INE) entre el año 2015 y 2020, la expectativa de vida fue de 82,1 y 77,3 años para mujeres y hombres, respectivamente [2]. Lo que convierte a Chile en el país con la segunda expectativa de vida más alta de Latinoamérica según, lo señalado por la Organización Mundial de la Salud en su informe sobre salud global del año 2021 [3]. Asimismo, el sedentarismo es el principal factor al momento de desarrollar enfermedades degenerativas crónicas, no transmisibles [4]. Un estudio de carga Mundial de Enfermedades, hecho por The Lancet Global Health, sostiene que 27,5 [%] de la población mundial tiene una actividad física insuficiente [5]. En Chile, el año 2017, se reportaron 8.322 casos de fractura de cadera osteoporótica, lo que representa una relación de 415,4 sucesos por cada 100.000 habitantes con 65 años o más [6]. Un porcentaje importante de pacientes ancianos tras sufrir la fractura no recupera la capacidad de caminar. Es posible adquirir la capacidad de deambular, mediante el uso de ayudas instrumentales [7]. La artroplastia de cadera ha permitido aliviar el dolor y recuperar funciones motoras, de los pacientes con enfermedades degenerativas de la articulación en etapa final [8]. Estudios proyectan un aumento en la práctica de este procedimiento para los próximos años [9].

Los biomateriales son usados para remplazar tejido duro o blando que, ha sido dañado o destruido. Algunas aplicaciones se encuentran en el área ortopédica, cardiovascular, oftalmológica, odontológicas, de soporte para la regeneración de tejido y difusión de drogas [10]. Estos deben cumplir con una serie de propiedades y características, como ser biocompatibles, resistentes a la corrosión, dúctiles y de baja densidad [11, 12]. Pueden ser polímeros, cerámicos, metales e incluso materiales compuestos, de origen natural o sintéticos, inertes o no. Para el reemplazo del hueso en general, se emplean los materiales metálicos, ya que estos son capaces de soportar cargas y mayores esfuerzos [13]. En este campo destacan las aleaciones de titanio, las aleaciones de cromo cobalto y los aceros inoxidables [14]. De estos, las aleaciones de titanio son las más empleadas debido a su elevada resistencia mecánica, baja densidad, resistentes a la corrosión y muestran buena biocompatibilidad tanto in vitro como in vivo [15]. A pesar de ello, algunos problemas persisten, debido a que los actuales implantes no han sido diseñados para reflejar las características constructivas del hueso huésped [16]. El hueso humano tiene una estructura porosa conformada por el hueso cortical y el hueso trabecular (o esponjoso). Esta estructura le confiere al hueso una elevada relación resistencia-peso y una baja rigidez [17]. Además, el hueso es una estructura dinámica diseñada para remodelarse con la aplicación de cargas [18].

Los implantes que se comercializan hoy en día son tan rígidos que no transfieren la carga completa al hueso, generando un fenómeno denominado apantallamiento de tensiones [19]. Además, al componerse de titanio sólido el periodo de recuperación luego del procedimiento se extiende. También, transcurrido cierto tiempo el implante tiende a fallar, luego de aflojarse o bien al fracturarse el tejido óseo [20]. El presente proyecto, enseña un enfoque con el que es posible mejorar las propiedades del titanio sólido, generando una estructura porosa al interior del material empleando la técnica de pulvimetalurgia. Se sabe que, por efecto de la porosidad, disminuye el módulo elástico y a su vez la resistencia mecánica. Es por ello, que este trabajo buscó mejorar la resistencia de la matriz de titanio poroso, incorporando una microestructura bimodal y aumentando la densificación de la

matriz porosa a través de la sinterización de los polvos metálicos con prensado en caliente (hot-pressing). Se espera que la nueva estructura ayude a disminuir el módulo elástico, a la vez que se logra mantener una resistencia mecánica apropiada para una estructura de titanio poroso, que pretende servir como reemplazo óseo.

Objetivos

Objetivo general

El objetivo principal de este trabajo consiste en estudiar el efecto del procesamiento, la microestructura bimodal y la porosidad sobre las características microestructurales y las propiedades mecánicas efectivas de espumas de titanio c.p grado 4 para aplicaciones biomédicas. Se espera que esta nueva matriz de Ti con una microestructura bimodal mejore las funcionalidades estructurales y mecánicas de los futuros implantes óseos.

Objetivos específicos

- Obtener los parámetros de proceso para la síntesis de espumas de Titanio con microestructura bimodal mediante la técnica de Hot Pressing y sinterización convencional.
- Evaluar el efecto de las condiciones de procesamiento sobre los aspectos microestructurales y las propiedades mecánicas de las espumas obtenidas.
- Estimar el efecto de la microestructura en el desempeño mecánico de las espumas de Titanio.
- Correlacionar las características físicas y microestructurales con las propiedades mecánicas de las espumas obtenidas.

1 Marco teórico

1.1 Tejido óseo

El tejido óseo tiene como función principal dar soporte estructural y protección al organismo. Los huesos son resistentes y ligeros, deben soportar el peso del cuerpo y el impacto al saltar, correr o caminar [21]. También cumplen con ser la mayor fuente de sangre ya que, la hematopoyesis ocurre en la cavidad medular. La médula de los niños, presente en todos los huesos largos, es capaz de sintetizar sangre. En adultos la síntesis de sangre se limita a las vértebras, fémur y tibia. Otras funciones de los huesos son [22]:

- Almacenamiento de minerales, principalmente calcio, fósforo y magnesio. Los huesos juegan un rol clave en regular la homeostasis de los minerales.
- Buffer regulador de PH
- Funciones Endocrinas
- Filtro de metales pesados y agentes externos.

El hueso maduro se compone de densas láminas de tejido óseo compacto que encierran una matriz ligera de tejido óseo esponjoso [23]. El tejido óseo esponjoso, se ubica dentro del tejido compacto y está formado por diminutas astillas llamas trabéculas que se asemeja a una rejilla. Es altamente vascular, con una resistencia mecánica alta y baja densidad.

La porción externa del hueso corresponde al tejido óseo compacto, es resistente y densa. Se compone de estructuras cilíndricas microscópicas, dispuestas de manera precisa, orientadas en paralelo al eje más largo del hueso. Estas estructuras en forma de columnas se llaman ostiones o conductos de Havers del tejido óseo. La matriz de un ostión se extiende como anillos concéntricos denominados lamelas alrededor de un conducto central. El conducto contiene vasos minúsculos, con nutrientes y tejido nervioso. Los espacios entre las lamelas se conocen como lagunas, estas están conectadas por pequeños canales llamados canalículos donde se realiza la difusión de nutrientes [17]. A continuación, la Figura 1-1 presenta imágenes del tejido óseo esponjoso y compacto.

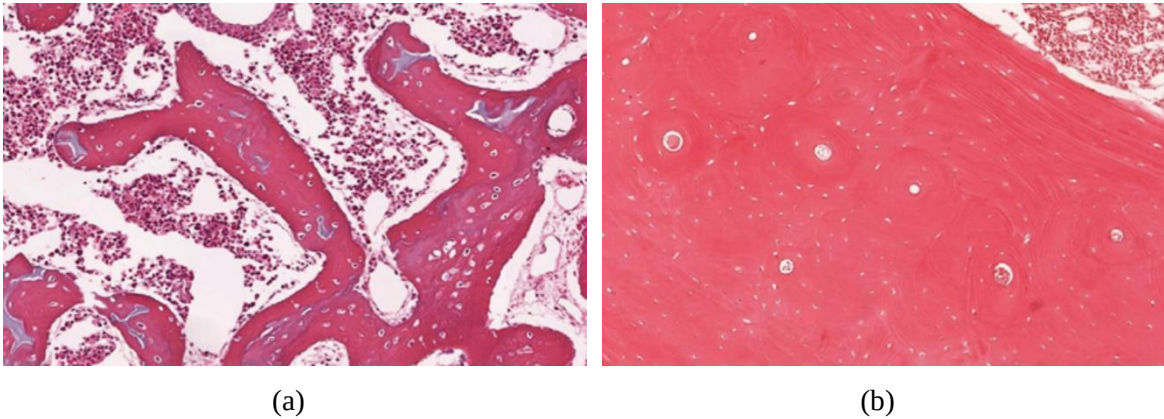


Figura 1-1: Imagen histológicas de (a) hueso esponjoso y (b) hueso compacto [24].

Los huesos se clasifican según su forma, que determina la distribución del tejido óseo compacto y esponjoso. En la Figura 1-2 se muestran ejemplares de hueso para cada clasificación [25]:

- a) *Hueso Largo*: Tiene una longitud mayor que las otras dos, conformado por una diáfisis y dos epífisis.
- b) *Hueso corto*: Hueso que tiene sus tres dimensiones casi iguales
- c) *Huesos Planos*: delgados y anchos, se forman por dos capas de tejido óseo compacto separadas por una capa de tejido óseo esponjoso.
- d) *Huesos irregulares*: Su forma impide clasificarlos en uno de los tres grupos anteriores.

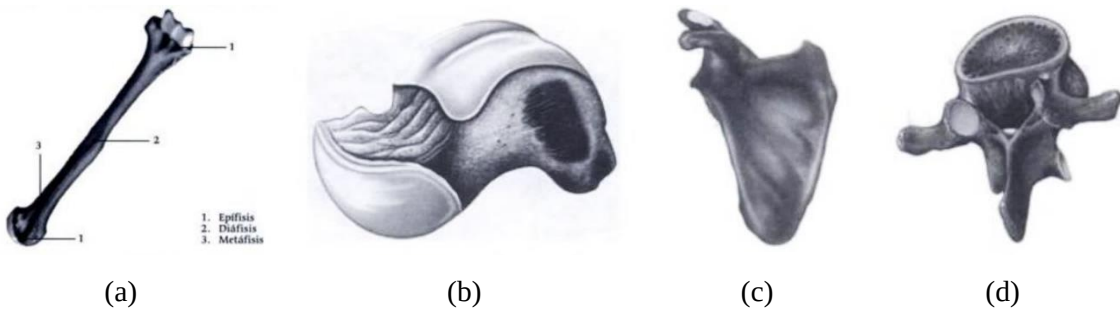


Figura 1-2: Ejemplos de huesos de acuerdo con su clasificación, (a) hueso largo (tibia), (b) hueso corto (carpo) (c) hueso plano (escápula) (d) hueso irregular (vértebras) [26].

Se pueden encontrar tres tipos de células en el hueso: osteoblastos que producen la matriz ósea, osteoclastos encargados de la reabsorción celular y osteocitos que componen el 90% del esqueleto humano. Recientemente se han clasificado los osteoblastos como fibroblastos sofisticados. Fibroblastos, osteoblastos, osteocitos y adipocitos derivan de células madre mesenquimales pluripotenciales, mientras los osteoclastos vienen del tejido hematopoyético ubicado en la fracción monocítica de la médula ósea [27].

La composición bioquímica del hueso contiene un 35 [%] de sustancias orgánicas, un 45 [%] de sustancias inorgánicas y un 20% de agua. Dentro de las sustancias orgánicas se incluyen las células óseas y la sustancia intercelular orgánica o matriz. La matriz orgánica se constituye en un 90 [%] por fibras de colágeno [28].

Como ejemplo, el hueso alveolar contiene 71% de materia inorgánica, 21% de materia orgánica y 8% de agua. La parte inorgánica está compuesta por un 80% de cristales de hidroxiapatita, un 15% de bicarbonato de calcio y un 5% de otras sales inorgánicas. La materia orgánica es en un 90% colágeno tipo 1 y el resto son sustancias no colágenas (8% de glicoproteínas, fosfoproteínas y proteoglicanos) [29].

1.1.1 Propiedades Mecánicas del hueso

El hueso es una estructura resistente, el tejido compacto tiene un módulo de elasticidad que va de los 10,1 a los 17,9 [MPa] para fuerzas transversales y longitudinales respectivamente. El esfuerzo máximo longitudinal en tensión alcanza los 133 [MPa] y en compresión soporta cargas de hasta 195 [MPa] [30, 31]. Existen múltiples fuerzas que actúan en el hueso durante su vida útil, que se ejercen en diferentes direcciones por efecto del peso corporal, contracción muscular, etc. Pueden descomponerse en dos componentes, paralela y perpendicular al eje del hueso. Esto permite a los diseñadores dimensionar los implantes para soportar las cargas mecánicas sin colapsar. Los dos tipos de cargas aplicadas en el hueso son, las que provocan desplazamiento lineal (tensión y compresión) y las que generan rotación (flexión y torsión). En el gráfico de la Figura 1-3 se muestra el efecto máximo [MPa] y la deformación máxima [%] según rango etario para hueso cortical. Se observa un decaimiento en el desempeño mecánico del hueso al envejecer [32].

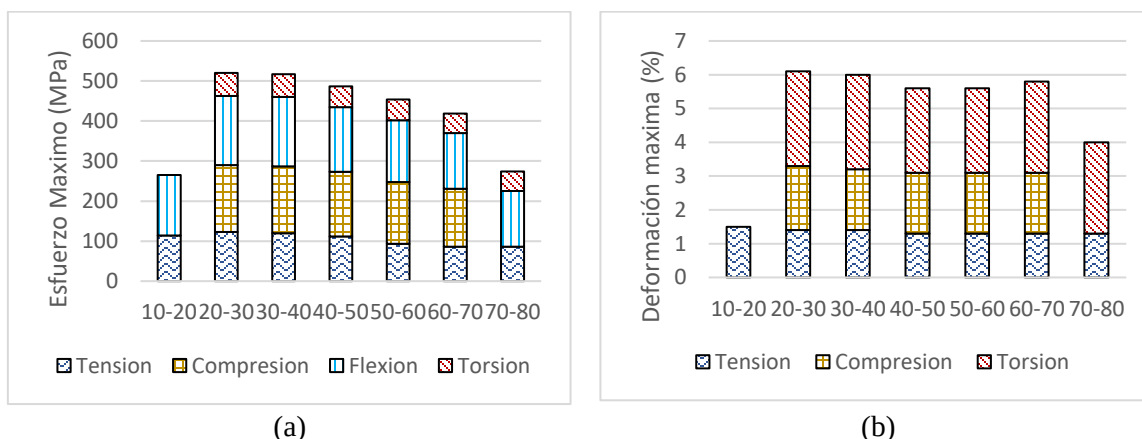


Figura 1-3: Gráfico ampliado desempeño mecánico del hueso, según rango etario, donde (a) es el esfuerzo máximo [MPa] y (b) la deformación máxima [%] [32].

El tejido óseo cortical humano tiene propiedades anisotrópicas, es decir, sus propiedades cambian según la dirección en que se aplican las cargas. Muchos materiales biológicos son anisotrópicos y sus propiedades elásticas varían también según edad y densidad ósea [31]. A continuación, en la Tabla 1-1. se representa el comportamiento anisotrópico del hueso cortical al entregar valores distintos para esfuerzos realizado de manera longitudinal, paralela al eje de la dimensión más larga del hueso, y transversal o perpendicular a este[30]. También, en la Tabla 1-2 se registró el módulo elástico y coeficiente de Poisson para ambos casos [31]. La resistencia mecánica del hueso en dirección longitudinal suele ser mayor, que en dirección transversal.

Tabla 1-1: Resistencia mecánica del hueso en torsión, compresión, corte y torsión, al aplicar cargas longitudinales y transversales [30, 31].

	Esfuerzo de fluencia (MPa)		Esfuerzo Máximo (MPa)		Deformación Máxima (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
Tensión	115	53	133	51	2,93	3,24
Compresión	182	121	195	133	2,2	4,62
Corte	54		69		0,33	
Torsión	(-)		208,6		0,0178(bovino)	

Tabla 1-2: Módulo elástico en [MPa] y coeficiente de Poisson para cargas aplicadas en dirección longitudinal y transversal [31].

	Longitudinal	Transversal
Módulo elástico [GPa]	17,9	10,1
Coeficiente de Poisson [-]	0,62	0,62

Al igual que otros materiales biológicos estructurales el hueso no es perfectamente rígido, cuando se tensa se estira, y cuando es sometido a compresión se achata [33]. El cambio en la longitud del hueso se conoce como deformación, la deformación se mide como una variación proporcional a la dimensión original. Cuando un material se considera perfectamente elástico se dice que obedece la ley de Hooke, al aplicar esfuerzos sucesivos se generan deformaciones proporcionales a estos [34].

Junto con la anisotropía del hueso cortical, se exhibe una conducta inelástica antes del punto de ruptura. El desempeño mecánico también depende de si el hueso se encuentra húmedo o seco. En la dirección longitudinal el módulo de elasticidad es de 17,2 y 20,7 [GPa] para hueso seco, en tensión y

compresión, respectivamente. Un menor valor se mide en el hueso húmedo de 3,4 [GPa] en compresión y 6,9 [GPa] en tensión.

En la Figura 1-4, se muestra un gráfico de la deformación producto de una tensión aplicada a hueso seco y húmedo en función del esfuerzo. La región lineal (0 a A) indica proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación, conforme a la ley de Hooke. Los puntos por encima del límite proporcional (A a X) muestran una curva antes de la rotura del hueso (en X). Esto indica que el hueso se deformó más, proporcionalmente, al verse sometido a esfuerzos más altos [33].

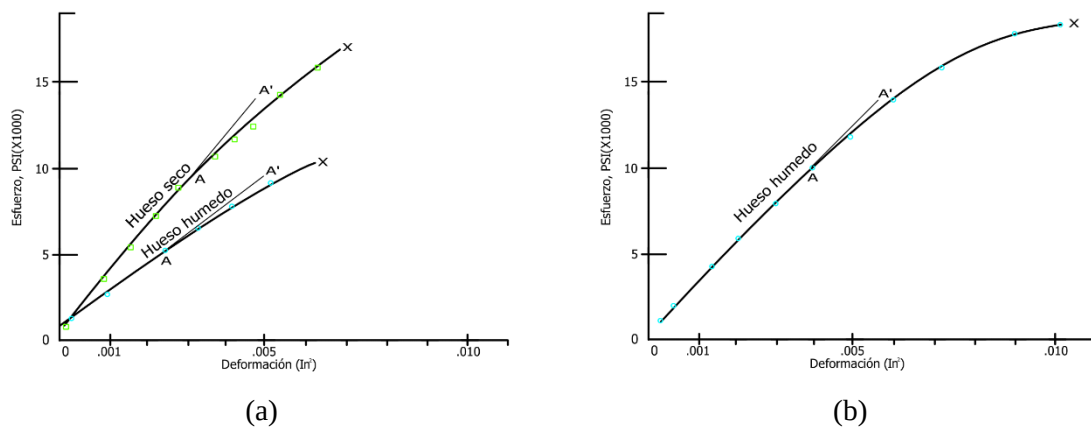


Figura 1-4: Gráfico de esfuerzo en función de la deformación, siendo (a) esfuerzo en tensión para hueso húmedo y seco (b) esfuerzo en compresión para hueso húmedo [33].

Sin embargo, además de todo lo anterior, un material diseñado para el reemplazo del hueso, junto con ser resistente, debe ser capaz de soportar condiciones fisiológicas agresivas y generar osteointegración [35]. La osteointegración hace referencia al aspecto estructural y funcional ya que, requiere que se establezca un estrecho contacto entre el hueso e implante (estructural) para que las cargas funcionales se transmiten por periodos prolongados de tiempo sin efectos perjudiciales[36]. Algunos materiales bioactivos captan enlaces bioquímicos con uniones biomecánicas, durante la osteointegración la formación de enlaces bioquímicos ocurre de una manera más rápida, mientras que la unión biomecánica puede tardar semanas en desarrollarse. Los implantes de Ti recubiertos con fosfato de calcio poseen ambos tipos de enlaces [37].

Según lo mencionado anteriormente, un reemplazo óseo debe ser resistente a la corrosión, biocompatible, permitir osteointegración, biofuncional y de alta resistencia mecánica. La

biocompatibilidad es la condición fundamental que debe cumplir el material. No debe considerarse una propiedad intrínseca, sino el resultado de la interacción de propiedades intrínsecas con el tejido receptor y el entorno biológico del huésped [38].

1.2 Biomateriales

Williams, D. (1987) define los biomateriales como aquellos materiales, vivos o no, naturales o artificiales, orgánicos o inorgánicos, capaces de interactuar de manera interfacial con sistemas biológicos (tejidos y/o fluidos) con el fin de evaluar, tratar, aumentar o sustituir algún tejido, órgano o función del organismo [39].

Los biomateriales se agrupan mayoritariamente en cuatro tipos: metálicos, cerámicos, polímeros y sintéticos. Los materiales metálicos se prefieren ampliamente por su excelente conductividad eléctrica, térmica y propiedades mecánicas. Algunos metales se emplean como remplazo de tejido duro, por ejemplo: sustitución total de cadera, articulación de rodilla, ayuda para fractura (placas óseas y tornillos), dispositivo de fijación espinal e implantes dentales. En estas aplicaciones médicas resalta por su excelentes propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión [13].

Cada biomaterial debe cumplir con requerimientos de desempeño específicos que surgen de las propiedades del tejido biológico. Estas exigencias se agrupan como rendimiento mecánico, durabilidad mecánica y propiedades físicas. El rendimiento mecánico incluye propiedades tales como la resistencia, rigidez, flexibilidad, dureza, etc. La durabilidad mecánica hace referencia al intervalo de tiempo en el que el biomaterial debe cumplir su función, puede ser requerido por días, meses y hasta años. Las propiedades físicas se asocian a la biofuncionalidad, ej: la permeabilidad específica de una membrana para diálisis [11]. Asimismo, un biomaterial debe ser biocompatible. La biocompatibilidad es la capacidad de un material de generar una respuesta apropiada en el huésped para una aplicación específica[12]. El organismo acepta un implante o dispositivo cuando existe una integración biológica, química y mecánica [40].

Para determinar la biocompatibilidad en la investigación de materiales se han desarrollado diversas pruebas. Con el fin de definir si existen efectos adversos, que estos puedan inducir en el huésped, se determina si el material es carcinógeno, mutagénico, genotóxico, citotóxico, alergénico y si posee resistencia a un entorno biológico corrosivo [41]. Zierold, A. y Venable, C. (1937) fueron los primeros en evaluar el comportamiento de distintos materiales metálicos en organismos vivos, perros. En el primero se determinó el efecto que metales como cobre, oro, plata, aluminio, entre otros generan en

el hueso. El segundo reportó resultados optimistas al utilizar aleaciones como acero inoxidable y vitalio [42, 43].

Una evaluación a diversos elementos de aleación y determinó que el titanio (Ti), oro (Au), estaño (Sn), tántalo (Ta), niobio (Nb), rutenio (Ru) y circonio (Zr) pueden ser clasificados como materiales altamente biocompatibles. El hafnio (Hf) y Renio (Re) aparentan ser prometedores, pero se necesita más investigación sobre el tema. El resto de los elementos tuvo un desempeño inferior. En la Tabla 1-3 se identifica la respuesta biológica para cada uno de estos elementos [14].

Tabla 1-3: Impacto biológico de elementos de aleación en huésped humano [14].

Elemento	Biocompatible	Carcinógeno	Genotóxico	Mutagénico	Citotóxico	Alérgico	Tendencia corrosión
Ti	Sí	No	No	No	Medio	No	No
Au	Sí	No	No	No	Alto	No	No
Sn	Sí	No	No	No	Bajo	No	No
Ta	Sí	No	No	No	Bajo	No	No
Nb	Sí	No	No	No	Bajo	No	No
Ru	Sí	No	No	No	Bajo	No	No
Zr	Sí	No	No	No	Bajo	No	No

Por su parte, el titanio tiene una alta resistencia a la corrosión debido a la formación de una delgada película de óxido protector. Esta película se forma ante la presencia de oxígeno y se regenera en segundos después de recibir daño. Todas estas características junto con buenas propiedades mecánicas y baja densidad hacen del titanio un gran candidato para remplazo óseo al ser este biocompatible y resistente a la corrosión [15].

1.3 Titanio

El titano fue descubierto en Inglaterra por William Gregor en 1791[44]. El Rutilo (TiO_2) y la ilmenita ($FeTiO_3$) son la fuente principal de titanio y constituyen el 24% de la corteza terrestre, lo que convierte al titanio en el noveno elemento más abundante del planeta. Su punto de fusión es de 1668 [°C], más alto que el del hierro. Resalta su inherente resistencia a la corrosión y gran resistencia [45].

Existen cuatro grados de titanio comercialmente puro (cp) que se separan según el contenido de impurezas. Oxígeno, hierro y nitrógeno se monitorean cuidadosamente. El oxígeno en particular tiene una gran influencia en la durabilidad y resistencia del Titanio [46].

Para el desarrollo de implantes médicos, según norma, existen cuatro grados de titanio comercialmente puro, agrupados según el contenido de impurezas que presenten (oxígeno, nitrógeno, carbono, hidrógeno y hierro). Estos agentes controlan el comportamiento mecánico del titanio, que se expresa en la Tabla 1-4.

Tabla 1-4: Propiedades mecánicas del titanio comercialmente puro para aplicaciones médicas [47].

Propiedades	Grado 1	Grado 2	Grado 3	Grado 4
Carga de rotura (MPa)	240	345	450	550
Limite elástico (0,2%) (MPa)	170	275	380	485
Elongación (%)	24	20	18	15
Estricción (%)	30	30	30	25

1.3.1 Estructura Cristalina

El titanio es un metal gris plateado, su densidad a temperatura ambiente es cercana a $4.507 \text{ [g/cm}^3\text{]}$, más ligero que el hierro $7,87 \text{ [g/cm}^3\text{]}$. El titanio puro tiene una matriz hexagonal compacta HCP (α) a temperatura ambiente, que cambia de fase alotrópica a una matriz cúbica BCC (β) a $882 \text{ [}^\circ\text{C]}$, lo que se conoce como temperatura de transformación. A continuación, se presenta la Figura 1-5 que muestra la representación gráfica de algunas estructuras cristalinas del titanio [48].

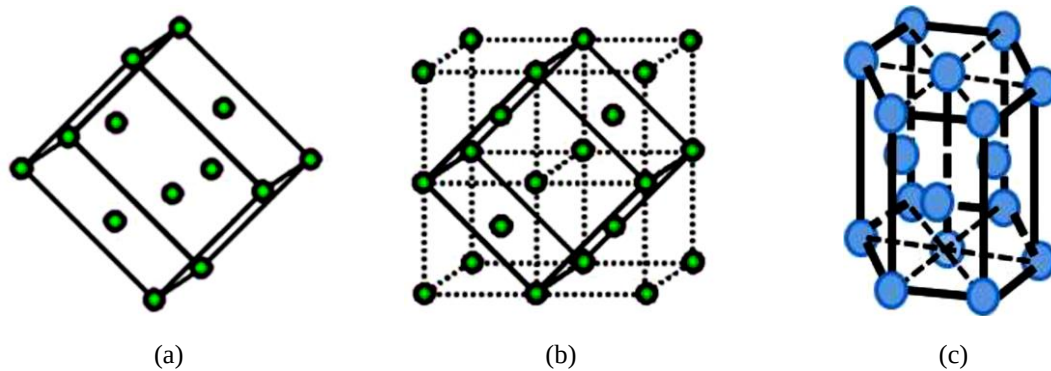


Figura 1-5: Representación gráfica de estructuras cristalina de aleaciones de titanio (a) ortorrómbica (α'') (b) cúbica BCC (β) (c) hexagonal HCP (α) [48].

Las aleaciones de titanio comercial se clasifican según sus fases cristalográficas a temperatura ambiente. Estas son: aleaciones alfa (α), aleaciones alfa-beta ($\alpha + \beta$) y aleaciones beta (β), que se divide en beta metaestable y casi alfa [49]. El titanio alfa comercial se clasifica en grados según su pureza. Exhiben buenas propiedades de fluencia a temperaturas altas, se pueden soldar y usarse en aplicaciones criogénicas ya que, los materiales con fase HCP no presentan zona de transformación dúctil-frágil [50].

1.3.2 Propiedades Mecánicas

Las propiedades de los metales son determinadas por los enlaces metálicos entre los átomos que componen la estructura cristalina. Los electrones de valencia influyen en propiedades como: conductividad eléctrica, deformación plástica (por deslizamiento atómico en la estructura cristalina) y en los elementos de aleación que se incorporan como impurezas en la red cristalina, aumentando la resistencia y reduciendo la ductilidad. A continuación, la Tabla 1-5 presenta una selección de propiedades físicas relevantes para el titanio policristalino de alta pureza [51].

Tabla 1-5: Propiedades físicas y mecánicas de titanio policristalino α de alta pureza ($> 99,9\%$) a 25 $^{\circ}\text{C}$ [51].

Prototipo estructural	Mg
Símbolo de Pearson	hP2
Grupo espacial	$P6_3/mmc$
Temperatura de transformación β $^{\circ}\text{C}$	882
Parámetros de celosía	$a = 0,295[\text{nm}]$
	$c = 0,468[\text{nm}]$
	$c/a = 1,587$
Coeficiente de expansión térmica $[10^{-6}K^{-1}]$	8,36
Conductividad térmica $[W/mK]$	14,99
Calor específico $[J/kgK]$	523
Resistencia eléctrica $[10^9\Omega m]$	564,9
Módulo de elasticidad [GPa]	115
Módulo de corte [GPa]	44
Relación de Poisson	0,33

Variaciones en propiedades como la conductividad eléctrica, térmica y el comportamiento plástico son causadas por defectos en la estructura cristalina. El trabajo en frío, del titanio α , aumenta la dureza y resistencia al producir dislocaciones. También reduce el módulo de elasticidad y la conductividad eléctrica al generar espacios en la estructura cristalina. El recocido en el rango de recuperación (300-500°C) y en el rango de recristalización (500-800°C) restaura los valores originales.

La presencia de cualquier agente externo, incluso en pequeñas concentraciones, suele tener un efecto notorio. En general, la resistividad eléctrica, dureza y resistencia mecánica aumentan al disminuir la pureza [52].

El titanio se ha utilizado como material implantable en aplicaciones médicas y dentales por muchos años, las aleaciones más comunes son el titanio comercialmente puro, Ti-6Al-4V y Ti-6Al-7Nb. En ambientes fisiológicos el titanio puro es más frágil y se desgasta más fácilmente, su uso es limitado en aplicaciones donde es necesario soportar cargas. El Al y V son elementos tóxicos y sus aleaciones tienen un módulo de elasticidad mucho más alto que el del hueso humano [16]. Se ha logrado mejorar la osteointegración de las aleaciones Ti-6Al-4V mediante la implementación de un recubrimiento texturizado, sin embargo, no se encontró un método efectivo para todas las condiciones estudiadas [53].

Estas particularidades indeseables, en los ensayos clínicos, resultan en apantallamiento de tensiones, reabsorción ósea e incluso aflojamiento del implante. Por esto, se ha originado una tendencia que se enfoca en la investigación de aleaciones titanio beta, se busca aumentar la biofuncionalidad para mejorar la integración en el tejido. También se intenta fabricar aleaciones con bajo módulo de elasticidad para evitar el apantallamiento de tensiones [16]. Un experimento hecho en animales, determinó que el titanio poroso posee una mejor osteointegración, en comparación al titanio sólido y titanio-hidroxiapatita [54].

1.4 Métodos para modificar las propiedades mecánicas del Titanio

1.4.1 Mediante modificación de la composición química y formación de una fase beta

Las propiedades físicas y mecánicas pueden ser ampliamente alteradas al agregar elementos de aleación. Los elementos de aleación pueden aumentar o disminuir las temperaturas de transformación. Según el efecto que tengan en la estructura cristalina se dividen en α -estabilizadores y β -estabilizadores. La fase alfa puede estabilizarse agregando elementos como: aluminio (Al), galio

(Ga), oxígeno(O), nitrógeno (N) y carbono (C), siendo el aluminio la alternativa más popular debido a la baja densidad y capacidad de mejorar la resistencia. Estos elementos aumentan la temperatura de transformación, haciendo la fase alfa permanecer estable a temperaturas más altas. Elementos como el circonio no modifican la temperatura de transformación, pero refuerzan la fase alfa.

Para la formación de fase beta, la temperatura de transformación puede reducirse agregando: vanadio (V), molibdeno (Mo), niobio (Nb), hierro (Fe), cromo (Cr), níquel (Ni) Magnesio (Mn) y cobalto (Co), las 3 primeras son elementos comunes empleados para la estabilización de esta fase. Estos β -estabilizadores se dividen entre β -isomorfo y β -eutectoide. La Figura 1-6 muestra diagramas de fase para aleaciones de titanio ocupando distintos estabilizadores de fase [49].

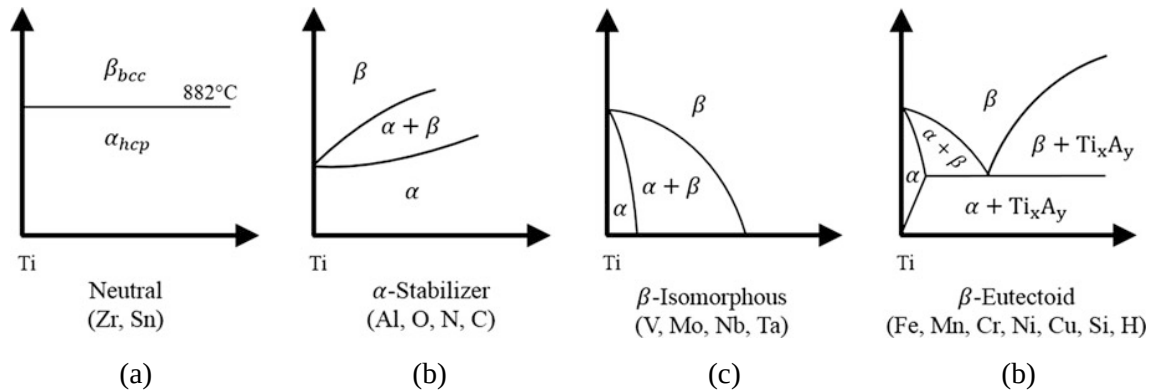


Figura 1-6: Diagramas de fase para (a) titanio neutral (b) titanio con α -estabilizadores (c) titanio con estabilizadores β -isomorfo (b) titanio con estabilizadores β -eutectoide [49].

1.4.2 Mediante la introducción de una microestructura Bimodal

En pulvimetalurgia, una teoría bien consolidada para aumentar la densidad en verde es usar mezclas de polvo combinando dos tamaños de partículas. De esta forma, en las mezclas de polvo comprimido, en las cuales partículas pequeñas llenan los espacios entre partículas grandes, generando beneficios tales como mejorar la resistencia y densidad en verde y disminuyendo la contracción luego del sinterizado [55].

Para ser efectivo el mezclado con bimodal, el tamaño de partícula de una fracción debe ser menor a los espacios dejados por la otra fracción, así se llenan los espacios aumentando la densidad del compactado en verde. El efecto es considerable al cumplirse la relación $8 < d_1/d_2 < 10$, donde d_1 es el diámetro medio de la fracción de polvo grueso y d_2 es la de polvo fino [56].

Al determinar la proporción de bimodal es necesario tomar en cuenta el efecto aflojamiento y el efecto muro, ambos efectos pueden derivar en una menor densidad en verde. El efecto aflojamiento se acentúa cuando existe una predominancia de partículas gruesas respecto a partículas finas, las partículas finas son incapaces de llenar los espacios que se crean entre las partículas gruesas. Cuando las partículas finas predominan y estas poseen un diámetro considerablemente inferior al del polvo grueso, la superficie de las partículas gruesas actúa como un muro. En contacto con este muro se generan espacios mayores, entre partículas finas y gruesas, que los espacios que existen entre las propias partículas finas. Este fenómeno se reconoce como efecto muro y se señala en Figura 1-7 (b) junto con el efecto aflojamiento, ver Figura 1-7 (a) [57].

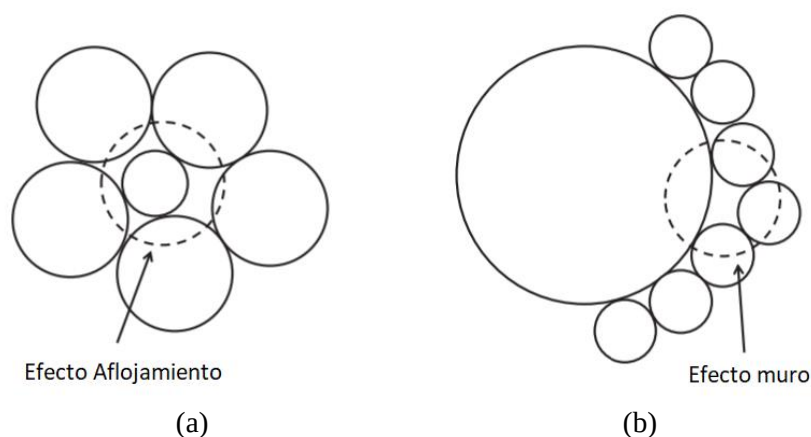


Figura 1-7: Representación gráfica de los fenómenos (a) efecto aflojamiento y (b) efecto muro [57].

Metales nanocristalinos compuestos por partículas de tamaño inferior a 100 [nm] [58] presentan una resistencia mayor a los conformados por partículas gruesas. Pese a esto, se exhibe una baja ductilidad al ser sometidos a tensiones. En un estudio efectuado por Wang [58], mediante un proceso termomecánico, se fabricó una matriz de cobre (Cu) bimodal. La microestructura heterogénea aumentó el esfuerzo máximo en tensión un 65 [%] y el límite elástico un 30 [%]. Otro experimento que aplicó hot rolling a ejemplares de cobre (Cu) bimodal, determinó que las zonas con una concentración de nanopartículas más elevada mostraron la capacidad de inhibir el crecimiento del polvo producto de la compactación [59]. Estudios con probetas de Ti-Ta-Sn obtenidas por pulvimetalurgia mediante la técnica de espaciadores, confirman una disminución del módulo de elasticidad y un aumento en el esfuerzo de fluencia al emplear una microestructura bimodal [60].

1.4.3 Mediante la adición de un espaciador temporal

En este método se utilizan partículas temporales, que se encargan de generar porosidades en espumas metálicas y matrices porosas. El empleo de un espaciador ayuda a controlar algunas características

de la porosidad como la morfología, rugosidad y porcentaje de poros. Una mezcla de polvos metálicos con espaciador es compactada y sinterizada para formar estructuras altamente porosas [61].

El espaciador se puede remover antes o después del sinterizado. La remoción puede ser térmica o por dilución en solvente. Idealmente el espaciador debe ser eliminado del sistema a una temperatura relativamente baja para evitar cualquier tipo de reacción con el polvo metálico. Para el titanio esta temperatura debe ser por debajo de los 400 [°C]. Los requerimientos son un bajo punto de sublimación o una alta solubilidad, en algún solvente específico. Para aplicaciones biomédicas se ha investigado el uso de urea, bicarbonato de amonio y cloruro de sodio, también se han presentado resultados favorables al emplear magnesio, bicarbonato de propileno y PMMA [62].

Luego del proceso de sinterizado se obtienen medios porosos consolidados. Nield y Bejan [63] los definen como un material conformado por una matriz sólida que posee vacíos interconectados. Dependiendo de la naturaleza de las porosidades estos pueden ser de celda abierta o celda cerrada. Dukhan [64] señala que, si el espacio interno del medio está conectado mediante poros abiertos, de manera que sea posible la libre circulación de fluido, se denomina medio poroso de celda abierta. Por el contrario, si no existe tal conexión y las separaciones se encuentran delimitadas por muros sólidos, se conoce como medio poroso de celda cerrada.

La porosidad es la relación que existe entre el volumen total del medio y el espacio vacío. Para un medio isotrópico la porosidad superficial tiende a ser igual a la porosidad. En el concepto de porosidad se asume que los poros se encuentran conectados entre sí. Para medios en los cuales sólo parte de los poros están conectados se define una nueva variable llamada porosidad efectiva. La porosidad efectiva es la relación entre el volumen y los espacios interconectados [63].

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) clasifica las porosidades en tres clases, basado en el diámetro del poro. En la Tabla 1-6 se encuentran las tres de poros según su diámetro (d) [65].

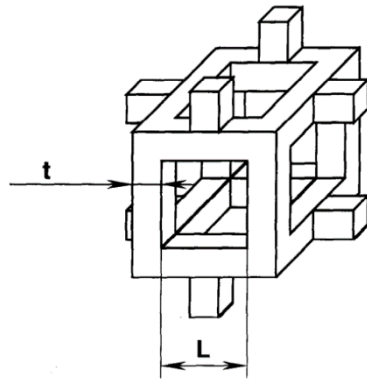
Tabla 1-6: Tabla clase de poros con relación al diámetro de poro [65].

Clase de poros	Diámetro del poro (d)
Microporos	$d < 2,0 \text{ [nm]}$
Mesoporos	$2,0 \leq d \leq 50 \text{ [nm]}$
Macroporos	$d > 50 \text{ [nm]}$

El trabajo de Aguilar, C. (2019), determinó que incluir una proporción mayor de espaciador aumentó la porosidad de las espumas de Ti-Nb-Ta-Mn. Al combinar el efecto del espaciador y la microestructura bimodal, se pudo llegar a una porosidad de 33,2 [%] [66]. Además, otras experiencias confirman que el uso de espaciador generar una mejor respuesta mecánica, que alternativas como el loose sintering [67]. Estos logros han permitido avanzar en el desarrollo de espumas de titanio, generando nuevas oportunidades de mejora como el uso de recubrimientos bioactivos. Ejemplares de Ti-Nb-Ta-Mn se recubren exitosamente con grafeno, obteniendo así una superficie biocompatible que exhibe un crecimiento celular superior respecto a la superficie sin recubrimiento [68].

1.5 Comportamiento Mecánico de los Medios Porosos

Para obtener relaciones mecánicas se propone una celda unitaria idealizada que se muestra en la Figura 1-8. Una propiedad importante de la espuma es la densidad relativa $\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)$, donde ρ es la densidad del medio poroso completo y ρ_s es la densidad de los ejes y caras de la celda. La densidad relativa de una espuma se relaciona con el espesor t de los ejes o caras de la celda y el largo L del eje. A continuación, se presenta también la ecuación que relaciona la densidad relativa con estas variables geométricas.



$$\frac{\rho}{\rho_s} = C_1 \left(\frac{t}{L}\right)^2 \quad (1)$$

Figura 1-8: Celda unitaria idealizada [69].

Este modelo permite evaluar el comportamiento mecánico de los medios porosos. Encontrando relaciones para: el comportamiento elástico, resistencia a la fractura, resistencia a la tensión y resistencia a la compresión. La Tabla 1-7 reúne estas ecuaciones [69].

Tabla 1-7: Ecuaciones para estimar comportamiento mecánico de un medio poroso (a) comportamiento elástico (b) resistencia a la fractura (c) resistencia a la tensión (d) Resistencia a la compresión [69].

$\frac{E}{E_s} = C_2 \left(\frac{t}{L}\right)^4 = C_3 \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^2$	(2)	$K_{IC} = C_4 \sigma_{fs} \sqrt{\pi L} \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{\frac{3}{2}}$	(3)
E y E_s módulo de Young espuma y el eje		Con $C_4 \approx 0,65$.	
(a)		(b)	
$\sigma_{ft} = \frac{K_{IC}}{\sqrt{a}} = C_5 \sigma_{fs} \left(\frac{L}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{\frac{3}{2}}$	(4)	$\sigma_{fc} = C_6 \sigma_{fs} \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{\frac{3}{2}}$	(5)
$C_5 \approx 0,18$		Con $C_6 \approx 0,65$.	
(c)		(d)	

Distintas investigaciones han intentado entender y modelar la correlación que existe entre la resistencia relativa y la densidad del consolidado. El modelo geométrico se basa en la relación entre la porosidad y la sección de área transversal, asume poros esféricos. El método “Simple Brick” determina la resistencia relativa ocupando la probabilidad de encontrar una parte sólida en el volumen de prueba. La correlación entre la resistencia relativa en función de la densidad y porosidad interconectada de medios porosos de titanio, fabricados mediante pulvimetalurgia y el método de espaciadores se muestra en Figura 1-9 [70].

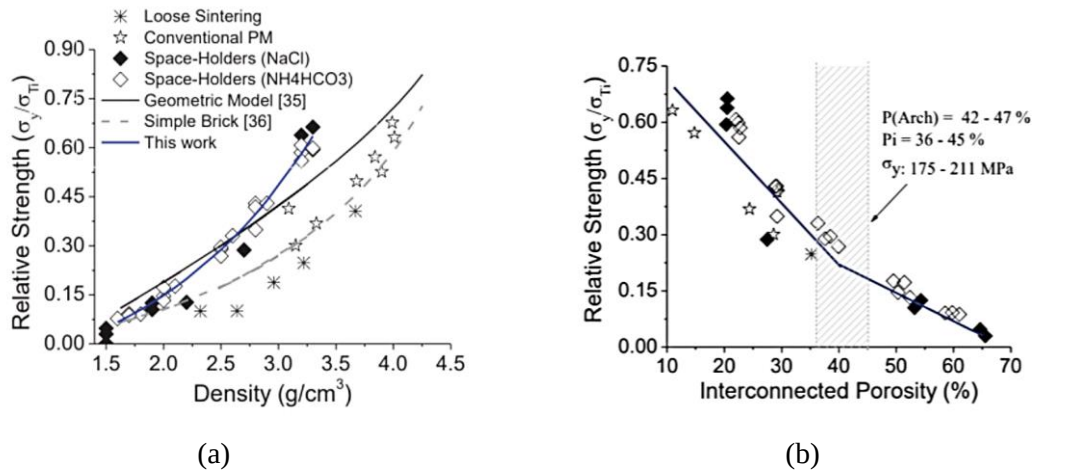


Figura 1-9: Gráficos resistencia relativa vs (a) densidad [g/cm^3] (b) porosidad interconectada [70].

1.6 Pulvimetalurgia

Se define como el proceso que convierte polvos metálicos en piezas sólidas mediante el uso de calor y presión [71]. El proceso se inicia con la obtención de polvos mediante métodos mecánicos, físicos o químicos. Los polvos se compactan aplicando presión con una máquina tipo prensa, compuesta por un troquel y punzón. Generando una masa en verde, que es resistente y rígida producto de la unión mecánica entre las partículas de polvo. Al finalizar se realiza el sinterizado, que es un tratamiento térmico que se practica a temperaturas por debajo del punto de fusión del material, con el fin de generar cuellos en las uniones y consolidar la masa en verde [72]. A continuación, la Figura 1-10 describe cada etapa del proceso.

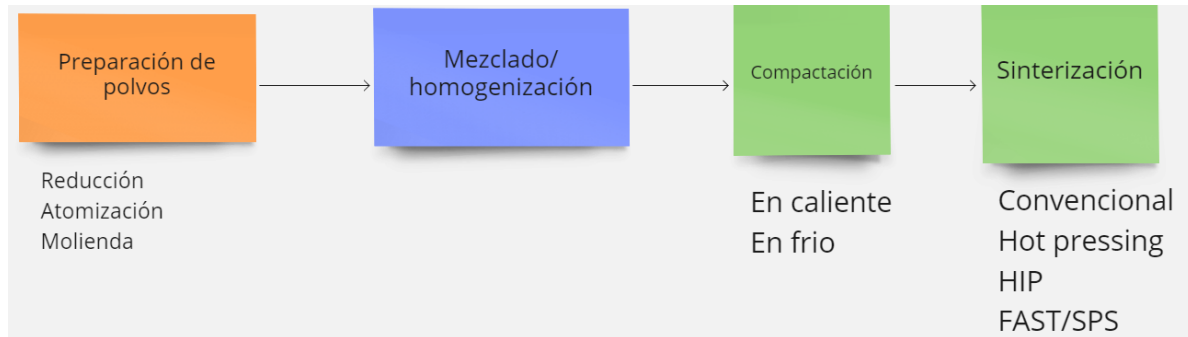


Figura 1-10: Diagrama etapas del proceso de pulvimetalurgia[72].

La pulvimetalurgia (powder metallurgy) es un proceso de manufactura near-net-shape, que combina las características de las tecnologías de compactación para definir una forma que se consolida o densifica mediante un proceso subsecuente (ej: sinterizado). Es crítico reconocer esta interrelación durante la etapa de diseño ya que, un cambio sutil puede inducir un cambio significativo en las propiedades del material. Debido a esto surgen consideraciones claves de diseño, como [73]:

- **Tamaño:** Por la naturaleza física del proceso y limitantes físicas de los equipos comerciales, el tamaño del producto tiene condiciones críticas concretas. Para algunos procesos el tamaño es bastante limitado, como en el metal injection molding (MIM). En cambio, el hot-isostatic pressing (HIP) tiene criterios de tamaño amplios.
- **Complejidad de la geometría:** La pulvimetalurgia es un proceso flexible capaz de producir geometrías complejas. Esta capacidad es determinada por el método de consolidación utilizado. Al utilizar una matriz y punzón, la simpleza del contenedor y capacidad de desmontar el compacto en verde definen que tan compleja es la pieza.
- **Tolerancias:** El control de las tolerancias dimensionales, característica principal de todos los procesos near-net-shape, es una problemática compleja en la pulvimetalurgia. Estas tolerancias son determinadas por parámetros como: las características del polvo, variables de

compactación y el ciclo de sinterizado. La densificación durante el sinterizado y lo uniforme de la contracción controlan las tolerancias dimensionales la pieza.

- Características del material: La morfología, tamaño y pureza del polvo son factores importantes para la pulvimetalurgia. En algunas etapas de consolidación el polvo debe ser fino y esférico, mientras que para otras se pueden requerir morfologías más irregulares.
- Propiedades del producto final: La respuesta funcional del producto es determinada por sus propiedades físicas y mecánicas. En pulvimetalurgia estas propiedades están directamente relacionadas con la densidad del producto, la materia prima, condiciones de procesamiento, etc.
- Cantidad y costos: La factibilidad económica de los proyectos de pulvimetalurgia se analiza en función al número de piezas manufacturadas. En pulvimetalurgia convencional es necesario fabricar al menos entre 1.000 a 10.000 piezas para lograr amortizar la inversión en equipamiento.

Al comparar el rendimiento de la pulvimetalurgia respecto a otros medios usados para la fabricación de piezas metálicas, se observó que sobresale en aspectos como la utilización de material, el consumo y complejidad de las geometrías posibles. Además, presenta una buena resistencia mecánica y requiere un nivel de producción medio para recuperar la inversión. La Tabla 1-8 enfrenta distintos procesos según los aspectos más relevantes al estudiar la factibilidad.

Tabla 1-8: Comparativo entre diferentes procesos de fabricación [38].

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

Entre las ventajas de la pulvimetalurgia se encuentra la flexibilidad, el proceso permite utilizar varias combinaciones de materiales, microestructuras y propiedades físicas. Además, es capaz de generar geometrías complejas con materiales difíciles de procesar. Se pueden obtener piezas con masa que va

desde 1 [g] hasta los 1000 [g]. Finalmente, un costo energético unitario más bajo y alta utilización de material se traduce en un proceso, a gran escala, con menor impacto ambiental que la competencia. Sin embargo, los costos de la materia prima, herramientas y complejidad de proceso sugieren una desventaja respecto a tecnologías alternativas. La mayor dificultad se relaciona con las porosidades residuales, que modifica las propiedades del producto final. Pese a esto, al reducir la porosidad residual se obtienen compactos resistentes, de baja densidad y con una ventaja en el aspecto económico [74].

La alta flexibilidad de los procesos involucrados en la pulvimetalurgia hace de este método el más competente en la fabricación de medios porosos para distintos tipos de materiales y piezas. Su baja variabilidad permite cumplir con las especificaciones técnicas, disminuyendo la cantidad de mecanizado permitiendo ahorrar material [71].

Principalmente, los métodos que han sido utilizados exitosamente para la producción de titanio (Ti) poroso son los listados en Tabla 1-9. A continuación, se presenta un resumen de las principales ventajas y desventajas de cada una de estas técnicas. La ventaja de agregar espaciador es el amplio rango en el tamaño y morfología de poros al que se puede aspirar. Al utilizar este método se debe poner atención a la formación de pared gruesa e interconectada y presencia de contaminación en la espuma.

Tabla 1-9: Comparación diversos métodos de fabricación para titanio poroso [75].

Proceso	Ventaja	Desventaja
Espaciador	Rango amplio de tamaño y morfología de porosidades. Sólo está limitado por el tipo de espaciador usado.	Al compactar el polvo se forman paredes gruesas e interconectadas. El espaciador puede ser un foco de contaminación.
Replicación	Al ser una réplica exacta de la espuma precursora, se pueden alcanzar porosidades altas.	Por el sinterizado, es difícil obtener porosidades finas.
Generación de burbujas	Es posible alcanzar porosidades de hasta un 90 [%].	Por lo general se forman poros de celda cerrada. Control limitado sobre los poros e interconexiones.
Alineación por congelación	Técnica fácil de utilizar. Se han logrado porosidades entre 49 y 65 [%].	La morfología de poro esta dictaminada por las condiciones de solidificación y el solvente usado. El solvente puede contaminación.
SLM y DMLS	Prácticamente cualquier tipo de porosidad, tamaño de poro e interconexiones son posibles.	Costosa. No es posible generar poros de celda cerrada.

1.7 Preparación de polvos

A continuación, se presentan métodos de pulverización para el material que se pretenda utilizar. Estos métodos son la atomización, reducción química y molino. Estos se encuentran clasificados como procesos físico, químico y mecánico respectivamente. Se utiliza mayoritariamente para reducir el tamaño de partícula del material e inducir transformación de fase cristalina metaestable [76].

1.7.1 Atomización

La atomización se basa en tomar un material en estado líquido y desintegrarlo en gotas pequeñas, que al momento de solidificarse se transforman en polvo. El material en estado líquido fluye por una tobera, en caída libre, e impacta con la superficie de un segundo fluido frío provocando la desintegración del fluido, que se solidifica rápidamente. Los métodos más comunes son la atomización por gas y por agua.

En la atomización por gas el material en estado líquido es desintegrado por un chorro de gas a alta velocidad. Los gases más comunes son el nitrógeno, argón y helio. Se usa en materiales tales como el cobre, aleaciones de cobre, aluminios, magnesio, zinc, titanio, aleaciones en base a níquel, cobalto y metales preciosos.

La atomización por agua es utilizada comercialmente para la producción de cobre, aleaciones de cobre, aleaciones en base a níquel y zinc. Con capacidades productivas flexibles, se pueden extruir entre 1 a 500 [kg/min] por tobera. La principal limitación es la pureza del polvo, especialmente en materiales con tendencia a oxidarse [77].

1.7.2 Reducción química

La reducción por oxidación es un método químico que utiliza diferentes composiciones de óxido de hierro para la producción de polvos de hierro de “tipo esponja”. Un ejemplo de reducción por oxidaciones es el método de Höganäs, que ocupa como base magnetita mineral pura (Fe_3O_4). EL polvo mineral de hierro molido y separado magnéticamente se reduce con un material carbonoso en un horno de túnel. Luego se trituran las tortas de polvo, y el polvo resultante es separado magnéticamente. El polvo de “tipo esponjoso” posee un área superficial mayor a la de los polvos convencionales [78].

1.7.3 Molienda

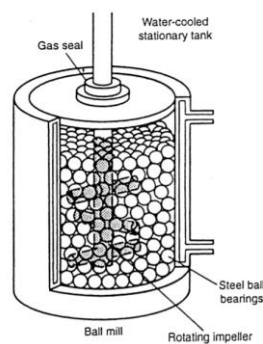
En los molinos de bolas, la energía necesaria para moler es transferida al material por medio de esferas, varas cilíndricas o piedras al mover el cuerpo del molino. Según el movimiento del cuerpo, los molinos de bolas se clasifican en molino de vibratorio SPEX, tipo attritor, de bolas rotativas y planetario.

Los molinos vibratorios como el SPEX, capaces de moler lotes de entre 10 a 20 [g], normalmente son usados en trabajo investigativo y generación de aleaciones. Se componen de un recipiente donde se aloja el polvo y las bolas de molienda. Luego de asegurar el contenido, se agita la mezcla hacia adelante y atrás con movimientos laterales. Completando miles de ciclos por minuto, generando un movimiento oscilatorio de las esferas. Las fuerzas de impacto producidas por la vibración muelen el material hasta obtener un fino polvo. La trayectoria de las esferas y el material está determinada por la velocidad de vibración, la amplitud y la curvatura en las paredes del recipiente de molienda. Los medios de molienda están disponibles en una amplia gama de materiales, que incluye: acero endurecido, alúmina, carburo de tungsteno, circonio, acero inoxidable, nitruro de silicón, ágata, plástico y metacrilato. Se muestra en la Figura 1-11 (a) un molino vibratorio de tipo SPEX.

Un molino attritor está conformado por un tambor vertical, con una serie de impulsores y bolas de molienda en su interior. Los impulsores se disponen de manera progresiva manteniendo un ángulo recto entre sí. Estos transfieren energía a las bolas, que se desplazan hasta impactar con los distintos elementos del contenedor. Un poderoso motor hace rotar los impulsores para agitar las bolas, lo que resulta en una reducción del tamaño de partícula. Los molinos attritor sirven para procesar lotes grandes de polvo, entre 0,5 y 40 [kg] por ciclo. Se comercializan tambores de acero inoxidable, que puede estar recubierto con: alúmina, carburo de silicón, nitruro de silicón, circonio, goma y poliuretano. La Figura 1-11 (b) se observa un diagrama del funcionamiento interno de un molino attritor [79].



(a)



(b)

Figura 1-11: (a) Molino comercial SPEX (b) Diagrama funcionamiento molino attritor [79].

El molino de bolas rotativas funciona gracias a que estas colisionan y se desplazan con fuerzas y velocidades aleatorias, generando fuerzas de impacto y fricción en el material. Cuando el cuerpo del molino rota, producto de la fuerza de roce entre la pared del cuerpo y las esferas, las esferas se elevan en dirección de la rotación, si la fuerza centrífuga es menor al peso las esferas caen. Al aumentar la velocidad de rotación, la fuerza centrífuga se incrementa y las esferas comienzan a rotar junto con el cuerpo del molino. Esto se conoce como velocidad crítica, la velocidad óptima de rotación del cuerpo del molino suele rondar 65% y 80% de la velocidad crítica. En la Figura 1-12 se representa el efecto de la gravedad, que evita una rotación completa de las bolas, al rotar a una velocidad menor que la crítica.

Los molinos planetarios consisten en una base o plato y recipientes rotativos. Las revoluciones de la base y la rotación del recipiente generan una fuerza centrífuga alta, que muele el polvo en el contenedor. Esta fuerza puede llegar a alcanzar los 150 $[g]$. La velocidad angular de la base tiene dirección contraria a la velocidad angular de los recipientes, como se muestra en el apartado (b) de la Figura 1-12. Para trabajos de investigación se suele emplear este tipo de molinos. Los recipientes y las bolas se encuentran disponibles en materiales tales como: ágata, nitruro de silicio, corindón cerámico sinterizado, circonio, acero cromado, acero níquel cromado, carburo de tungsteno y plástico de alta calidad [77]. La densidad de los medios de molienda debe ser lo suficientemente alta para generar la fuerza de impacto.

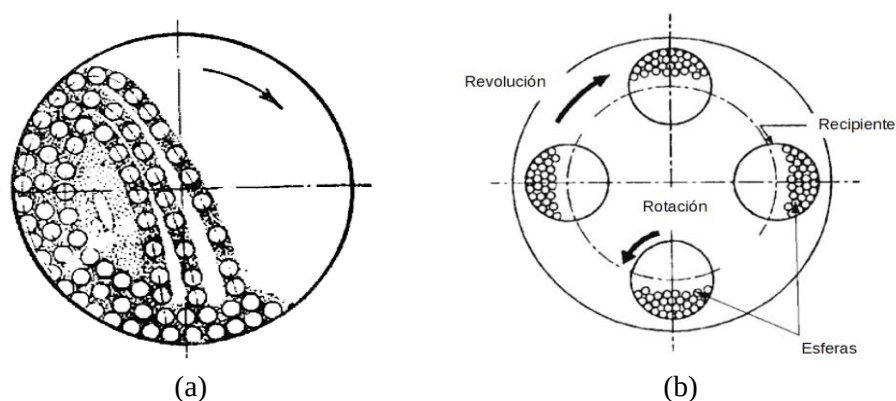


Figura 1-12: Diagramas que señalan el funcionamiento de (a) molino de bolas rotativas y (b) molino planetario [77].

En esta etapa es importante controlar las siguientes variables:

Relación de carga: Es la razón entre las masas de bolas y el polvo introducidos en los recipientes, es una variable importante del proceso de molienda. Al moler cantidades pequeñas de polvo es frecuente

la razón 10:1. Aumentos en la escala de molienda incrementan la proporción requerida, en algunos casos de hasta 50:1 o incluso 100:1.

Velocidad de giro del rotor y tiempo de molienda: La velocidad de giro determina la cantidad de energía que se transfiere a las partículas como deformación. Dependiendo del diseño del molino existen ciertas limitaciones como la temperatura que puede alcanzar la molienda y la velocidad crítica, como en el caso de los molinos de bola rotativas. El tiempo es la variable de control más importante en el proceso de molienda. Regularmente, esta variable se define buscando un equilibrio entre la fractura y soldadura en frío de las partículas de polvo. El tiempo de molienda depende del molino empleado, la intensidad de la molienda, la relación bolas/polvo y la temperatura de la molienda. Puede ser del orden de los minutos o días, ciclos de molienda muy largos pueden incrementar el nivel de contaminación y es posible que se formen algunas fases no deseadas.

Temperatura de refrigeración: Moler sosteniendo la temperatura de refrigeración en un punto más alto permite obtener temperaturas más altas al interior del recipiente. Esto permite alcanzar una energía de activación capaz de producir reacciones.

Tamaño y densidad de las bolas: Los medios deben tener una densidad que pueda generar una energía capaz de moler los polvos, al impactar. Bolas más grandes aumentan el número de partículas involucradas en las colisiones lo que reduce el tiempo requerido para completar la molienda. El tamaño de las bolas también puede influenciar si se forman, o no, aleaciones metálicas.

Porcentaje agente controlador de proceso: Al recubrir las partículas de polvo y dificultar su soldadura en frío, permite controlar la propagación de eventos de fractura-soldadura entre las partículas. Además, al ser en su mayoría compuestos orgánicos incorporan al material óxidos, carburos e hidruros [79].

1.8 Mezclado y Compactación

La compactación es el proceso en que se define la geometría de la pieza, mientras la resistencia mecánica se mantiene baja. Los métodos de compactación más comunes son: Compactación en frío, compactación en caliente.

Previo a la compactación, los polvos son mezclados con lubricantes que reducen el roce entre las partículas de polvo y las paredes de la matriz, aumentando la densificación de la pieza y ayudando a

disminuir considerablemente el deterioro de esta. Los lubricantes más comúnmente son: estearato de zinc, ácido esteárico, politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilo y ceras. Luego del sinterizado el lubricante queda como residuo no deseado, ceniza, por lo que la cantidad de lubricante debe ser lo más pequeña posible, entre 0,5% y 0,8% de la mezcla.

El objetivo de la compactación es obtener la mayor densidad posible aplicando una presión mínima. Se busca que la geometría resultante o en verde, tenga la resistencia necesaria para ser manipulada y, en algunas ocasiones, resistir procesos de mecanizado. La densidad en verde depende tanto de la presión aplicada como de las propiedades físicas de las partículas de polvo, tipo y cantidad de lubricante y fricción entre las paredes de la matriz y el polvo. Los compactos obtenidos por consolidación de partículas de polvo con una menor área superficial tienden a una menor densificación y por ende menor resistencia en verde [78].

Durante la compactación, el polvo por compactar es contenido en un troquel y presionado con la ayuda de un punzón. Este puede ser un punzón individual o dos punzones opuestos. El producto resultante de la compactación es conocido como compactado en fresco o en verde y se le asocia una densidad en verde y resistencia en verde característica [72].

La compactación en frío, busca densificar la geometría sin aplicar temperatura. Este proceso suele necesitar más presión que otros, pero permite la consolidación de piezas complejas. La densificación es ocasionada por la reorganización y deformación plástica de las partículas de polvo.

Al emplear presión la reducción gradual de las configuraciones posibles de reorganización y desplazamiento de las partículas aumenta la densidad de la pieza en verde. Esto se conoce como curva de compresibilidad, esta curva varía dependiendo del material y el tipo de polvo empleado [78].

1.9 Sinterizado

Es un tratamiento térmico en el que las partículas separadas de polvo se consolidan con el fin de obtener un producto final resistente. El proceso se desarrolla a elevadas temperaturas, por debajo del punto de fusión del material. Los metales son susceptibles a oxidación cuando se exponen a altas temperaturas, por este motivo la sinterización es realizada en una atmósfera controlada y con hornos de vacío [80].

Durante el proceso de sinterizado se forman cuellos o uniones entre las partículas. La Figura 1-13 representa la formación de cuellos entre las partículas de polvo. La formación de cuellos es el objetivo principal de la sinterización, ya que estos mejoran las propiedades físicas y mecánicas del producto final. Conforme se aumenta progresivamente la temperatura de sinterizado los cuellos entre las partículas crecen. Por lo general, la temperatura de sinterizado depende del material y el método que se utilice. Experimentos han logrado sinterizar titanio de manera satisfactoria a temperaturas entre los 1250 y 1300 [°C]. El tiempo de sinterizado depende de la temperatura utilizada y puede tardar desde 30 minutos hasta 60 minutos. Existe una tendencia en la industria que por motivos económicos busca disminuir el tiempo de sinterizado aumentando la temperatura [77, 81].

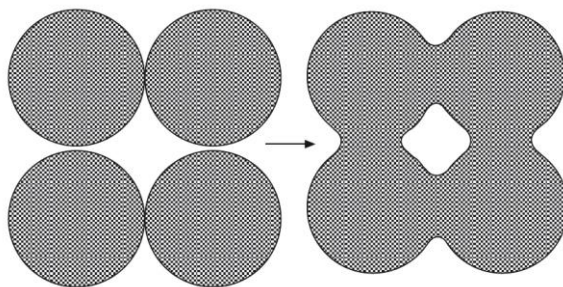


Figura 1-13: Formación de cuellos entre las partículas de polvo durante el proceso de sinterizado [77].

Normalmente el sinterizado se realiza en tres pasos: precalentado, sinterizado y enfriamiento. El primer paso, precalentado, es la etapa en la cual se queman los lubricantes y aglutinantes. El segundo paso es donde se calienta el compactado en verde a una temperatura menor a la de fusión y se forman los cuellos entre las partículas. En la tercera etapa se deja enfriar el material lentamente [72]. Con el propósito de evitar la oxidación del material, se utilizan atmósferas inertes y se controla la temperatura según lo especificado. Las atmósferas reductoras poseen la ventaja de reducir cualquier tipo de óxido existente en la superficie de las partículas de polvo. Los parámetros de sinterización dependen del material a sinterizar [80].

El efecto microscópico del sinterizado es la densificación de la geometría en verde, lo que implica una disminución del largo, volumen y porosidad o a su vez un aumento en la densidad. Para simplificar las mediciones es preferible utilizar la variación en dimensión lineal de la geometría para la caracterización del comportamiento de la densificación. Mediciones dilatométricas son utilizadas para expresar la tasa de densificación como una función del tiempo y la temperatura. Generalmente, la densificación es un proceso isotérmico [77].

1.9.1 Hot pressing

Es un método apropiado para lograr la densificación de materiales difíciles de sinterizar. El hot pressing tiene algunas ventajas comparado con la consolidación de polvo convencional. Al aplicar presión y temperatura simultáneamente es posible alcanzar densificaciones cercanas a las teóricas en materiales complejos de trabajar [82].

De las diversas técnicas ocupadas resalta el hot pressing uniaxial y la extrusión en caliente. El hot pressing uniaxial es una práctica versátil y ampliamente empleada en polvos difíciles de sinterizar. Generalmente, se aplica presión uniaxial, progresivamente, alcanzando valores máximos en los puntos más altos de temperatura, dentro del ciclo. En algunos materiales la presión se debe mantener durante la fase de enfriamiento. En la Figura 1-14 se representa el esquema de una unidad hot pressing uniaxial[83]. Se ha empleado la técnica de hot pressing en combinación con espaciadores temporales (cloruro de sodio - NaCl) para obtener espumas de titanio [84]. En dicho estudio [84], se emplean temperaturas de 780 [°C] para presiones entre 30 y 50 [MPa] la densificación tiende a estabilizarse a los 1000 [s].

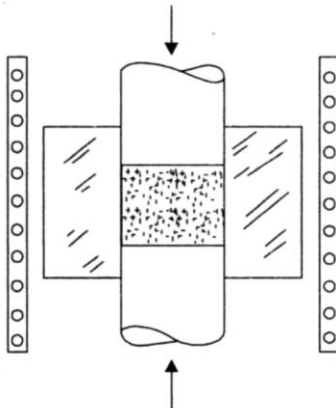


Figura 1-14: Esquema gráfico de unidad hot pressing uniaxial [83].

2 Materiales y procedimiento experimental

2.1 Introducción

Este capítulo presenta en detalle los materiales y los pasos empleados para la manufactura de espumas de titanio, sinterizadas mediante hot pressing. Además de las técnicas utilizadas para la caracterización física, microestructural y mecánica. Mediante el método de pulvimetaurgia se fabrican espumas porosas de titanio c.p. con microestructura bimodal. El proceso comienza con una molienda mecánica, polvos de titanio fueron molidos durante 10 y 20 horas con un molino planetario de alta energía, en una atmósfera controlada de argón de alta pureza. Polvo grueso se mezcla con fino en proporciones de 50 y 75 [%], junto con espaciador en un 40, 50 y 60 [%] hasta obtener un compuesto homogéneo. Se preparan dos lotes con espaciadores de cloruro de sodio (NaCl) y bicarbonato de amonio ((NH₄)₂CO₃). Luego se hizo una precompactación en frío, obteniendo una probeta metálica en verde de baja resistencia. De ser necesario (NaCl) se retira el espaciador mediante solución en agua destilada. Finalmente se emplea el hot pressing a una presión de 15 [MPa] a una temperatura de 750 [°C]. Estos parámetros se definieron usando como referencia la publicación de B. Ye[84] y C. Salvo [85]. La Figura 2-1 corresponde al diagrama de flujo del proceso de fabricación de las espumas.

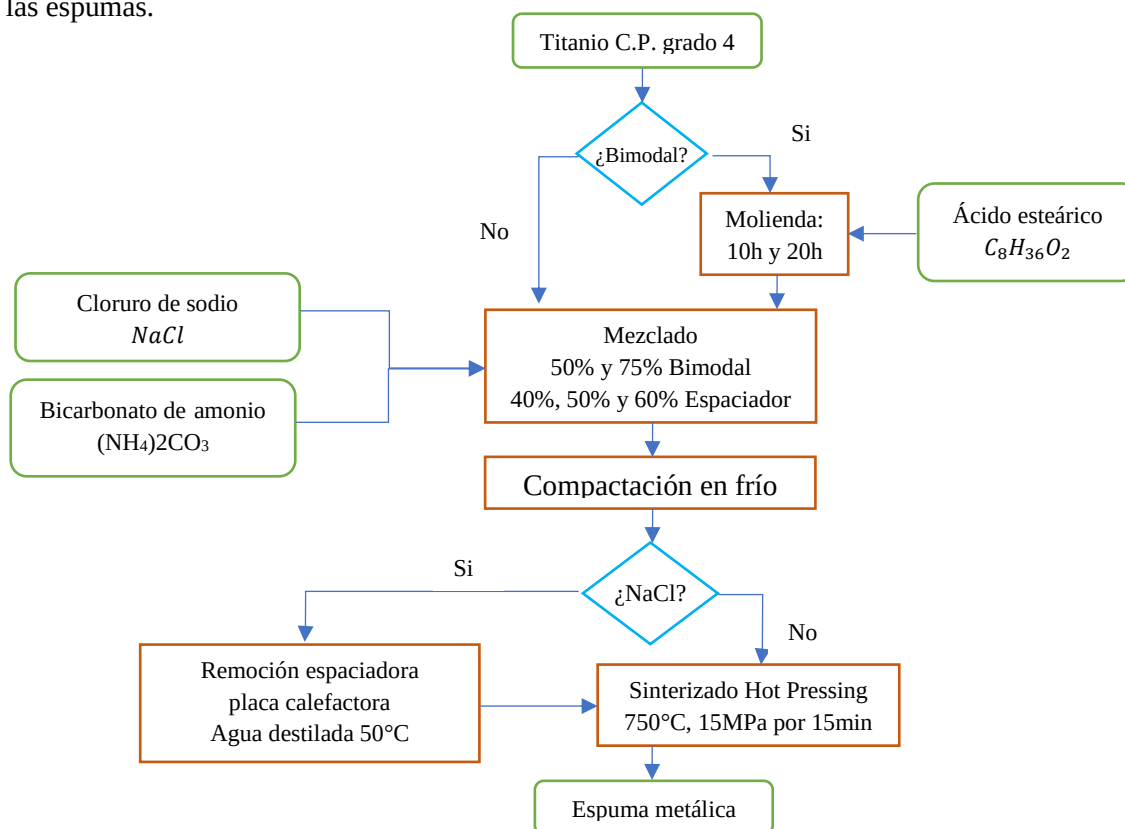


Figura 2-1: Diagrama de flujo proceso experimental para la fabricación de espumas porosas.

2.2 Densificación y temperatura ideal de sinterizado

Se evaluó el porcentaje de densificación obtenido, al modificar la presión de compactación. Se compactaron cuatro ejemplares de 200, 400, 600 y 800 [MPa]. Se mezcla todo en una túbula Wab modelo T2F para homogeneizar la distribución del tamaño de polvo. La compactación se realizó en máquina de ensayos, marca Zwick/Roell, modelo z100, con capacidad 100[kN], con configuración de platos paralelos. La Tabla 2-1 especifica los resultados del experimento. Se utilizó una presión de 800 [MPa] con la cual se obtuvo una densificación cercana al 80%.

Tabla 2-1: Resultados ensayo de compactación para determinar el comportamiento de la densificación al aumentar la presión.

	200 [MPa]	400 [MPa]	600 [MPa]	800 [MPa]
Densificación [%]	64,00	72,21	74,96	79,10

Con la presión de compactación determinada anteriormente, se manufacturaron tres muestras de titanio para encontrar la temperatura óptima de sinterizado. Se sinterizaron por 15 minutos a 15 [MPa] a 750, 800 y 850 [°C]. Se seleccionó la temperatura de 750 [°C] ya que, permitió una densificación aceptable y permite mantener una coherencia con estudios anteriores.

2.3 Condiciones de diseño

Para esta experiencia se controlaron las variables del espaciador y bimodal. Las condiciones de procesamiento de los controles con 0% espaciador se especifican en Tabla 2-2.

Tabla 2-2: Factores muestreo sin espaciador, “bulk”.

Material	Tiempo de molienda [h]	Bimodal [%]
Titanio c.p.	10	50
		75
	20	50
		75

La

Tabla 2-3 enseña las condiciones de procesamiento para el muestreo, sin bimodal y bicarbonato de amonio ($(NH_4)_2CO_3$) como espaciador.

Tabla 2-3: Condiciones de procesamiento controles, sin bimodal y espaciador de bicarbonato de amonio.

Material	Tipo de espaciador	Espaciador [%]
Titanio	$(NH_4)_2CO_3$	40
		50
		60

Las condiciones de procesamiento para muestras fabricadas con cloruro de sodio como espaciador se observan en la Tabla 2-4.

Tabla 2-4: Condiciones de procesamientos espumas con $NaCl$ como espaciador.

Material	Tipo espaciador	Tiempo de molienda [h]	Bimodal [%]	Espaciador [%]
Titanio	$NaCl$	10	50	40
				50
				60
			75	40
				50
				60
		20	50	40
				50
			75	60
				50

Los factores de procesamiento para muestras manufacturadas con espaciador de bicarbonato de amonio ($(NH_4)_2CO_3$) se detallan en la Tabla 2-5.

Tabla 2-5: Condiciones de procesamientos espumas con $(NH_4)_2CO_3$ como espaciador.

Material	Tipo espaciador	Tiempo de molienda [h]	Bimodal [%]	Espaciador [%]
Titanio	$(NH_4)_2CO_3$	10	50	40
				50
				60
			75	40
				50
				60
		20	50	40
				50
				60

			75	40
				50
				60

2.4 Materiales

Se ocupó polvo de titanio comercialmente puro grado 4. Comercializado por NOAH Technologies y Alfa Aesar. Propiedades como la pureza y tamaño de partícula se presentan en Tabla 2-6.

Tabla 2-6: Propiedades titanio comercialmente puro grado 4, distribuido por NOAH Technologies y Alfa Aesar.

Proveedor	NOAH Technologies	Alfa Aesar
Polvo metálico	Titanio c.p. grado 4	Titanio c.p. grado 4
Pureza	99,5 [%]	99,5 [%]
Tamaño de partícula	< 45 μm (−350 mesh)	44 μm (−325 mesh)

Para la molienda se incorpora ácido esteárico triple $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ como agente controlador de proceso para evitar la soldadura de los polvos metálicos al medio de molienda y contenedor. Distribuido por “G.A. Insumos y Equipos de Laboratorio”. Tiene un punto de fusión de 60°C y se utiliza en proporción el 2% del material base. La Tabla 2-7 señala algunas características del agente controlador.

Tabla 2-7: Características agente controlador del proceso de molienda.

Material	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$
Marca	G.A. Insumos y Equipos de Laboratorio
Pureza	97%

En este proyecto se emplearon dos tipos de espaciador, cloruro de sodio (NaCl) y bicarbonato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). El cloruro de sodio usado (NaCl) se muele de forma manual para controlar el tamaño del espaciador, en un rango de 90 y 200 [μm]. La morfología y tamaño de grano del espaciador es caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La Tabla 2-8 detalla los resultados obtenidos.

Tabla 2-8: Morfología y tamaño de grano para el cloruro de sodio (NaCl) caracterizado mediante microscopía óptica de barrido (SEM).

Material	Cloruro de sodio
Material insoluble	0,002%
Yoduro (I)	<0,002%
Bromuro (Br)	<0,01%

pH sol. Al 5% a 25°C	6,60%
Clorato y Nitrato (como NO ₃)	<0,003%
Fosfato (PO ₄)	5 ppm
Sulfato (SO ₄)	<0,004%
Bario (Ba)	Pasa prueba
Calcio Magnesio y precipitado de R203	0,0009%
Metales pesados (como Pb)	< 5 ppm
Hierro (Fe)	< 2 ppm
Potasio (K)	< 0,0029%

Por su parte, se empleó bicarbonato de amonio ($(NH_4)_2CO_3$), molido manualmente y tamizado para mantener el tamaño de partícula entre 250 y 425 [µm]. Este se descompone al alcanzar los 58 [°C].

2.5 Molienda mecánica

Con el propósito de analizar la influencia de la microestructura bimodal en las propiedades morfológicas, físicas y mecánicas de la espuma de titanio, parte del polvo se somete a un tratamiento de molienda mecánica para obtener tres lotes con distintos tamaños de partículas, que configuran los distintos bimodales. El proceso de molienda se ejecuta con un molino planetario de alta energía, durante 10 y 20 horas. El molino planetario modelo PM 400, es distribuido por RETSCH y se muestra en la Figura 2-2. En una placa de soporte giratoria, capaz de rota en su propio eje, se disponen los contenedores. La Tabla 2-9 detalla las especificaciones del equipo.



Figura 2-2: Molino planetario marca Retsch PM 400 [86].

Tabla 2-9: Especificaciones técnicas molino planetario RETSCH, PM 400 [86].

Potencia de motor	1500 [W]
Velocidad rueda principal	30 – 400 [min ⁻¹]
Número de Contenedores	4
Tamaño partícula (inicio)	< 10 [mm]

Volumen admisible de contenedor	12 – 500 [ml]
Dimensiones	836 x 780 x 1220 [mm]
Peso aproximado	285 [g]

Para la molienda se ocupan dos contenedores de óxido de circonio YSZ (ZrO_2 estabilizado con itria), el material utilizado para la bola de molienda es el mismo. Este se caracteriza por ser resistente al desgaste, de alta dureza (> 89 HRA) y resistentes a ácidos y disolventes. Los recipientes son fabricados por la empresa ACROSS INTERNATIONAL. El detalle técnico se presenta en la Tabla 2-10. Se utilizan bolas de molienda con diámetros de 5 [mm] y 10 [mm].

Tabla 2-10: Especificaciones técnicas contenedores de molienda [87].

Composición		Especificación	
Zr(Hf)O ₂	94,48%	Peso Contenedor	5,5 [lb]
Y ₂ O ₃	5,15%	Peso con bolas de molienda	11 [lb]
TiO ₂	0,0018%	Temperatura máxima	320°C
P	< 0,035%	Dureza Rockwell	> 89 HRA
SiO ₂	0,007%	Densidad	> 5.95 [gr/cm ³]
Fe ₂ O ₃	0,0009%	L.O.I (1000°C)	2,78%
S	< 0,03%		
N	< 0,25%		

La masa de los polvos y medios de molienda, son medidas en una balanza digital comercializada por PCE-Instrument, modelo AB 200-C, con una capacidad máxima de 200 [g] y resolución de 0,0001 [g]. Se utiliza una relación bola/polvo de 10:1. Los pesos teóricos se distribuyen como muestra la Tabla 2-11 para cada proceso de molienda.

Tabla 2-11: Distribución de pesos para procesos de molienda.

Material	Peso
Titanio	20 [g]
Medio de molienda 5 [mm]	100 [g]
Medio de molienda 10 [mm]	100 [g]
Acido esteárico (2% peso material base)	0,4 [g]

Los materiales son cargados en los contenedores y sellados al interior de una cámara de guantes Nitrogen Dry Box 850-NB diseñado por la empresa Plus-Lab, Inc (Figura 2-3). El propósito de la cámara de guantes es generar una atmósfera de gas inerte que permite trabajar, evitando la oxidación del titanio. La información técnica del equipo se muestra en la Tabla 2-12. Para controlar la atmósfera inerte se ocupa gas argón (Ar) de alta pureza (min. 99,999%) distribuido por Linde (Tabla 2-13). La

cámara, asiste la función de cargar los contenedores con material, junto con la extracción del material posterior al proceso de molienda.



Figura 2-3: Cámara de guantes Plas-Lab 850-B [88].

Tabla 2-12: Detalles técnicos cámara de guantes.

Marca	Plas-Lab
Modelo	850-NB
Dimensiones (alto x ancho x profundidad)	26 x 41 x 26 [in] (interno) 38 x 55 x 35 [in] (externo)
Volumen cámara	17,3 [ft ³]
Volumen pre-cámara	0,6 [ft ³]
Peso cámara aprox.	250 [lb]
Gas inerte	Nitrógeno, argón, plasma

Tabla 2-13: Impurezas de gas argón especificadas según fabricante.

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

Los procedimientos experimentales utilizados en el proceso de molienda mecánica se pueden dividir en tres etapas básicas, que se describen en detalle a continuación:

a) Limpiar el contenedor y el medio de molienda.

Los contenedores y las bolas de molienda se limpian para prevenir la aparición de cualquier sustancia o material, que se encuentre de forma superficial, remanente de moliendas anteriores y que puedan

perjudicar el resultado final del trabajo. La limpieza siempre se realiza al terminar un proceso de molienda. Los pasos del procedimiento son los siguientes.

- Se ubicaron los medios de molienda al interior de los contenedores. Fueron pesados e introducidos 100 [g] de bolas de 5 [mm] y 100 [g] de bolas de 10 [mm].
- 60 [ml] (volumen medido en vaso precipitado) de arena, 40 [ml] de etanol y 3 pliegos de papel cortado en trozos de aproximadamente 3 [cm] x 3 [cm] son agregados, además de las bolas, al contenedor de molienda. El objetivo de este paso es lograr un medio abrasivo que permita la limpieza de las bolas y los contenedores sin dañarlos.
- Los contenedores se sellan e instalan en la placa de soporte giratoria del molino planetario. El molino se programó con un tiempo efectivo de 30 [min] (15 [min] de molienda y 15 [min] de descanso) y una velocidad de 300 [rpm].
- Una vez concluido el programa de molienda, se retiran los recipientes y se remueve el contenido de arena y papel. Los contenedores y bolas se enjuagan posteriormente con agua.
- Se introducen los contenedores y bolas de molienda en un baño ultrasónico con agua destilada a una temperatura de 40 [°C] por 20 [min].
- Los elementos pasan por un secado en horno a una temperatura de 60 [°C] durante 30 [min].
- Si al finalizar el procedimiento de limpieza aún se encuentran rastros de contaminación, el proceso debe ser repetido variando las condiciones o el material abrasivo de molienda, dependiendo del estado de los elementos.

b) Recubrimiento de contenedores y medios de molienda.

El desgaste de los recipientes y medios de molienda puede contaminar el producto final. Para minimizar este fenómeno se aplica un recubrimiento a los contenedores y medios con el material base a utilizar en el proceso. El procedimiento se describe a continuación:

- Se pesan 10 [g] de titanio y un 2% en peso de ácido esteárico (0,2 [g]). También se eligen y pesan las bolas de molienda a utilizar.
- Los materiales son preparados para introducirlos a la cámara de guantes. Se ubican los elementos en la pre-cámara del equipo, dejando todos los elementos abiertos para poder realizar el proceso de vaciado de forma correcta.
- Tres purgas se realizaron en la pre-cámara, consisten en hacer succión con una bomba de vacío hasta -25 [mmHg], seguido de un llenado con argón para minimizar la presencia de contaminantes provenientes del exterior.
- Se ingresan a la cámara principal para sellar los contenedores con el polvo y medios de molienda en su interior.

- Luego se extraen los contenedores de la cámara y se ubican en la placa de soporte giratoria del molino planetario. El molino se programa a una velocidad de 250 [rpm] y tiempo de proceso 4 [h] (programado en intervalos de molienda y descanso de 30 [min]).
- Al finalizar el ciclo de recubrimiento, se retiran los recipientes del molino y se introducen nuevamente a la cámara de guantes para extraer el excedente de polvo de los contenedores y verificar que se haya practicado el procedimiento de recubrimiento correctamente.
- Se limpian los contenedores y bolas de molienda con etanol para eliminar cualquier remanente de polvo suelto al interior.

c) Proceso de molienda.

Una vez preparados los contenedores y medios de molienda con una capa de titanio superficial, se inicia la fase de molienda según las especificaciones de trabajo. El procedimiento de trabajo es el siguiente:

- Se pesaron 20 [g] de titanio y 0,4 [g] de ácido esteárico (0,2% en peso del material base) siguiendo la relación bola/polvo de 10:1, que corresponde a 200 [g] de bolas de molienda que fueron recubiertas con titanio en el proceso previo.
- Los materiales son preparados para introducirlos a la cámara de guantes. Se ubican los elementos en la pre-cámara del equipo, dejando todos los elementos abiertos para poder realizar el proceso de vaciado de forma correcta.
- Tres purgas se realizaron en la pre-cámara, que consisten en hacer succión con una bomba de vacío hasta -25 [mmHg], seguido de un llenado con argón para minimizar la presencia de contaminantes provenientes del exterior.
- Se ingresan a la cámara principal para sellar los contenedores con el polvo y medios de molienda en su interior.
- Luego se extraen los contenedores de la cámara y se ubican en la placa de soporte giratoria del molino planetario. El molino se programa a una velocidad de 250 [rpm] y tiempo de proceso 4 [h] (programado en intervalos de molienda y descanso de 30 [min]).
- Al finalizar el ciclo de recubrimiento, se retiran los recipientes del molino y se introducen nuevamente a la cámara de guantes para extraer el excedente de polvo de los contenedores y a verificar que se haya practicado el procedimiento de recubrimiento correctamente.

2.6 Caracterización de polvos

Al término del proceso de molienda se caracterizaron los polvos metálicos y el espaciador utilizado, previo a la compactación. El procedimiento busca detectar la composición de los polvos luego de la

molienda, verificar la presencia de humedad y comparar si se logra disminuir significativamente el tamaño de partícula. El análisis realizado se detalla a continuación.

2.6.1 Difracción de rayos X (XDR)

Se ocupan alrededor de 0,2 [g] de polvo molido 10 y 20 [h]. El análisis se completó con un equipo marca STOESTADI, modelo MP el cual está provisto de un detector DECTRIS MYTHEN 1K con una radiación $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,15406$ [58]). El muestreo se ejecuta utilizando un paso de $0,12^\circ$ y un tiempo de 10 [s] por paso.

2.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El análisis se realiza en un equipo SEM distribuido por JEOL, modelo JSM-6380LV, equipado con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDXS, Oxford Instruments). Se tomaron muestras de 0,1 [g] de polvo molido 10 y 20 [h], con el propósito de analizar el tamaño de partícula y la presencia de algún contaminante.

2.7 Mezclado de polvos

Los polvos de titanio c.p y titanio molido (10h y 20h) se mezclan conforme a la porción de bimodal (50% y 75%), además se agrega espaciador (NaCl y NH_4CO_3) según la proporción indicada en el diseño experimental (40%, 50% y 60%). Para calcular las proporciones de titanio y cloruro de sodio (NaCl) se consideró el porcentaje de volumen para una probeta de 12 [mm] de diámetro y 20 [mm] de alto. Se fijan densidades de $4,507 \text{ g/cm}^3$ para titanio y $2,17 \text{ g/cm}^3$ para NaCl . La Tabla 2-14 muestra la masa según el porcentaje incluido.

Tabla 2-14: Masa de materiales respecto a su proporción con espaciador NaCl .

Bimodal [%]	Espaciador [%]	Titanio c.p. [g]	Molienda Ti [g]	NaCl [g]
50	40	3,0584	3,0584	1,9634
	50	2,5486	2,5486	2,4542
	60	2,0389	2,0389	2,9451
75	40	1,5292	4,5876	1,9634
	50	1,2743	3,8230	2,4542
	60	1,0195	3,0584	2,9451

La proporción para las probetas se calcularon respecto al porcentaje de volumen para una matriz de 12 [mm] y 20 [mm] de alto. Para el cálculo se consideran densidades de $4,507 \text{ g/cm}^3$ para el titanio y $1,50 \text{ g/cm}^3$ para el $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. En Tabla 2-15 se detalla las porciones ocupadas.

Tabla 2-15: Masa de materiales respecto a su proporción con espaciador $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Bimodal [%]	Espaciador [%]	Titanio c.p. [g]	Molienda Ti [g]	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ [g]
50	40	3,0584	3,0584	1,3572
	50	2,5486	2,5486	1,6965
	60	2,0389	2,0389	2,0358
75	40	1,5292	4,5876	1,3572
	50	1,2743	3,8230	1,6965
	60	1,0195	3,0584	2,0358

El mezclado se realiza en un mezclador marca WiseMix modelo BML-2 a una velocidad de 150 [rpm] durante un tiempo aproximado de 1 [h] para las probetas fabricadas con NaCl como espaciador y con una túbula WAB modelo T2F por 40 [min] para las muestras de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. El objetivo de esta etapa es lograr una mezcla homogénea de partículas. A continuación, en la Figura 2-4 se presentan ambos equipos.



Figura 2-4: Mezcladores usadas en el proceso (a) equipo WiseMix modelo BML-2 [89] y (b) túbula WAB modelo T2F [90].

2.8 Compactación en frío

Al concretar el mezclado de los materiales se aplica la compactación en frío obteniendo la muestra en verde que hacen posible la manipulación de estas, antes de la etapa de sinterización. El proceso para las muestras con cloruro de sodio (NaCl), se lleva a cabo en un equipo marca Carver, Inc. modelo 3887 NE. Los especímenes con bicarbonato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ se compactan en una máquina de ensayos Zwick/Roell Z100 a una presión de 800 [MPa] (cuyo detalle técnico se encuentra en la Tabla 2-16). La geometría es definida con una matriz de acero, de diámetro 12 [mm] y dos punzones

del mismo material. Al usar cloruro de sodio se optó, según lo señalado en la literatura, por una presión entre 400 a 500 [MPa][91, 92], se aplica una pre-carga de 5.000 [lb] que se aumenta a 10.200 [lb] por 2 [min]. En el caso del bicarbonato de amonio se aplicó una pre-carga con avance de 3 [mm/min] hasta una carga de 20 [MPa] y un avance de 5 [mm/min] hasta llegar a una presión de 800 [MPa]. Imágenes de los equipos se muestran en Figura 2-5. El procedimiento paso a paso se explica a continuación:

- Limpieza de implementos para compactación, matriz y punzones, en etanol para la mezcla de $NaCl$ y en agua destilada con acetona las con $(NH_4)_2CO_3$.
- Se deben lubricar los punzones y el interior de la matriz con un pincel, cubriendo toda la superficie. Para las con espaciador $NaCl$ se lubricaron usando estearato de zinc y para las de $(NH_4)_2CO_3$ con acetona y ácido esteárico con una proporción 5:1.
- Se ubica el punzón inferior y se introduce la mezcla en la matriz, con ayuda de un embudo y pincel. Una vez llenada la matriz se posiciona el punzón superior para que quede en contacto con el material.
- La matriz y los punzones se ubican dentro del equipo de compactación, con los respectivos programas de compactación mencionados anteriormente.
- Finalmente, y con la ayuda de una prensa manual se extraen las probetas en verde.



(a)



(b)

Figura 2-5: Equipo de compactación utilizados en esta etapa del proceso(a) Carver, Inc. modelo 3887NE.y (b) Zwick/Roell Z100 [93].

Tabla 2-16: Detalle técnico equipo compactación Zwick/Roell.

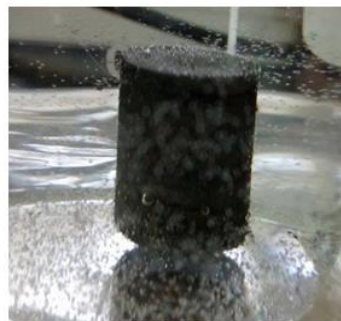
Marca	Zwick/Roell
Modelo	Z100
Altura	1,80 [m]
Ancho	1,07 [m]
Fuerza tracción/compactación	100 [kN]
Precisión de la velocidad establecida	0,037% de V_{nom}
Frecuencia de adquisición de datos de medida	500 [Hz]

2.9 Remoción de espaciador

El espaciador de cloruro de sodio ($NaCl$) debe ser removido por solución en agua destilada, después de la compactación. Para esto se ocupa una placa calefactora marca IKC RCT enseñada en la Figura 2-6. Los ejemplares se sumergen en un recipiente, que se posiciona sobre la placa calefactora y se calientan hasta alcanzar una temperatura de 50 [°C]. El proceso se practica en cuatro ciclos de 1[h], realizando cambio de agua debido a la saturación del medio. En última instancia las muestras se secan en un horno marca Nabertherm modelo P320 a una temperatura de 100 [°C].



(a)



(b)

Figura 2-6: Imágenes proceso de Remoción de espaciador (a) remoción mediante placa calefactora marca IKA RCT (b) muestra sumergida en el contenedor.

Respecto respecto de las muestras con bicarbonato de amonio como espaciador, la remoción ocurre en el proceso de hot pressing, debido a que su temperatura de sublimación es de 63 [°C]. Se requiere una cámara de vacío, para controlar el gas emitido durante la etapa de hot pressing. La eliminación comienza en el pre-calentado y se finaliza en el segundo paso de sinterizado. Donde se espera la remoción completa del espaciador, al alcanza la temperatura más alta (750 [°C]) y se sostiene durante 1 [min].

2.10 Sinterizado mediante Hot pressing

El sinterizado por hot pressing se practica en un equipo marca GT Thermal Technologies modelo HP20-4560-20 (Figura 2-7), que permite realizar el proceso de consolidación en una atmósfera controlada de gas argón, las especificaciones del equipo se presentan en la Tabla 2-17. Se emplea una matriz de grafito de alta densidad de diámetro interno ½" (12.7 [mm]), junto con dos punzones (superior e inferior) fabricados del mismo material. Primero se realiza la instalación del punzón inferior en el quipo y se monta en la matriz. Se manipula cuidadosamente la probeta en verde y se dispone al interior de la matriz. El punzón superior se posiciona en contacto con la muestra y se procede a bajar la cámara del horno, procurando sellar el interior de la matriz. La cámara es purgada tres veces, lo que busca generar succión mediante una bomba de vacío. Posteriormente, se llena la

cámara con argón para asegurar una atmósfera controlada inerte en la cual desarrollar el proceso. El equipo se configura según los parámetros de diseño. La temperatura se eleva a 10 [°C/min] hasta alcanzar 100 [°C], se sostiene por 1 [min] para seguir con un aumento progresivo de la temperatura y presión de compactación hasta alcanzar los 750 [°C] y 15 [MPa] Figura 2-8. Las condiciones se mantienen por un tiempo de 15 [min], luego se enfría gradualmente hasta llegar a temperatura ambiente. En este punto es posible abrir el horno y retirar la muestra consolidada. La Figura 2-9 muestra el resultado final de una ejemplar sometido a hot pressing.

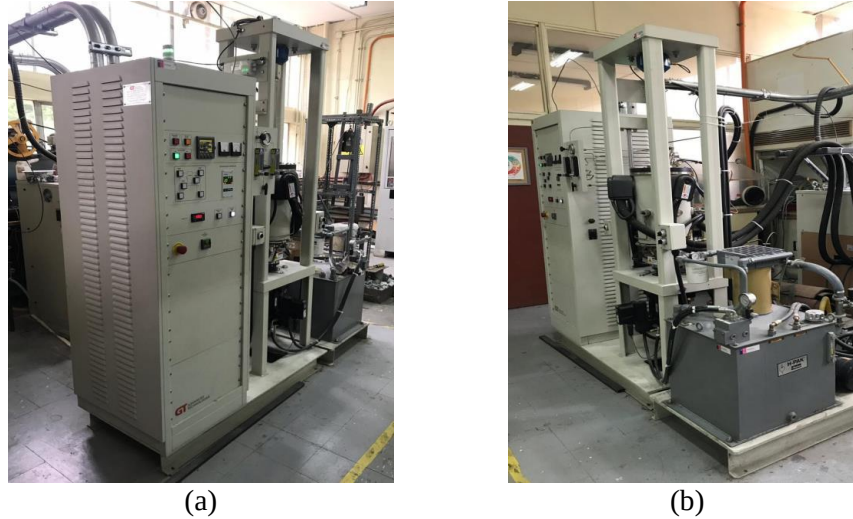
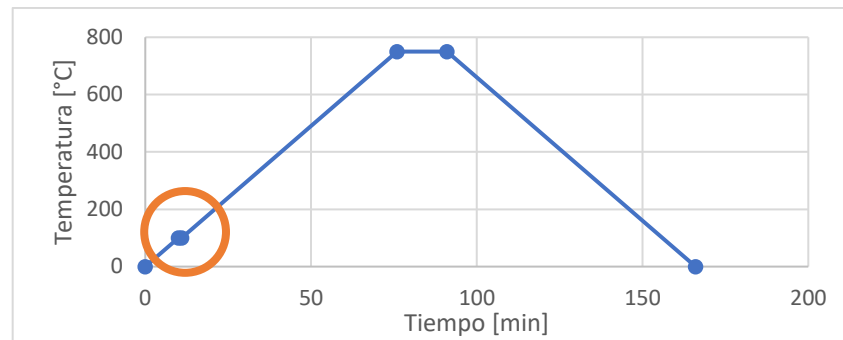
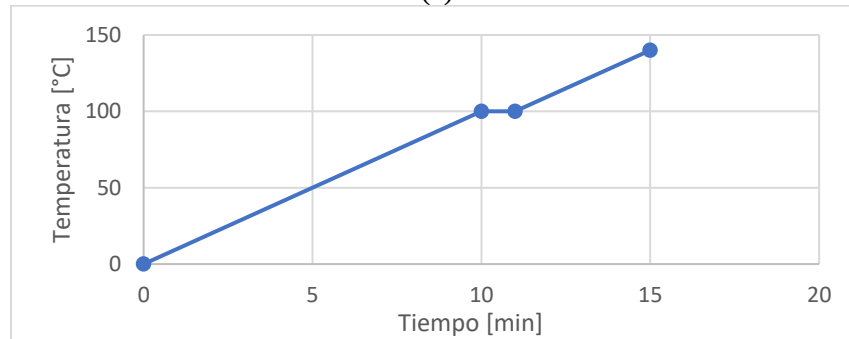


Figura 2-7: Equipo hot pressing, GT Advanced Technologies, modelo HP20-4560-20.



(a)



(b)

Figura 2-8: Gráfica de temperatura v/s presión para el ciclo de sinterizado (a) ciclo completo (b) detalle del segundo paso de pre-calentado.

Tabla 2-17: Características técnicas de equipo Hot pressing.

Modelo	HP20-4560-20
Temperatura máxima	2.000 [°C]
Máxima carga	10 [ton]
Máxima zona caliente	101,6 [mm] (diámetro)
Gas inerte	Argón (Ar)
Potencia	3 HP

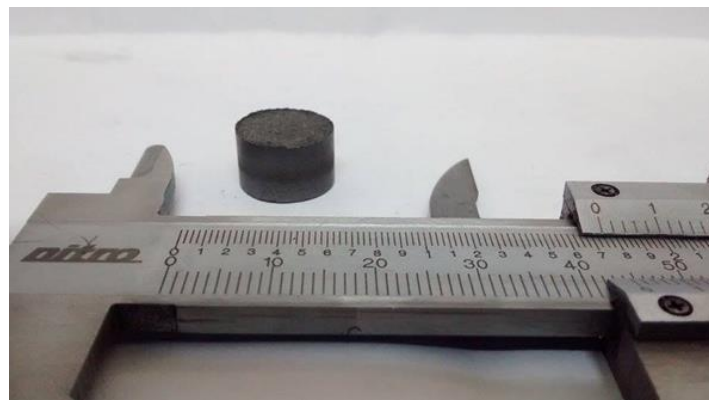


Figura 2-9: Muestra de titanio poroso sinterizada mediante proceso de Hot pressing.

2.11 Medición dimensiones posterior al sinterizado

El porcentaje de contracción volumétrica, luego del sinterizado, se mide geométricamente. Para esto se registran las dimensiones en dirección longitudinal y radial con un pie de metro vernier digital, marca Stainless Hardened, de rango 0-150 [mm] y resolución 0,01 [mm]. Los resultados son comparados con las dimensiones de las probetas en verde. Las muestras se masan con una balanza comercializada por PCE instrumentos de resolución 0,0001 [g].

2.12 Medición de porosidad

Este procedimiento se aplica en base a la norma ASTM C-373-88 para la medición de la densidad mediante ensayo de Arquímedes. Con esto se busca obtener la densidad ρ y una estimación de la porosidad interconectada P_i . La masa se registró con una balanza digital PCE-instruments modelo AB 200-C. Las mediciones de masa se registraron con una balanza digital marca PCE-instrument modelo AB 200-C, que tiene una capacidad máxima de 200 [g] y una resolución de 0,0001 [g]. El procedimiento contempla los siguientes pasos:

- Medir la masa seca de las probetas (M_{seca}). Las probetas se secan en un horno con ciclos de 2 [h] a una temperatura de 150 [°C], registrando la masa entre ciclos con la balanza digital. Se ejecuta el ciclo hasta que la diferencia entre mediciones sea menor a 0,01 [g]. El último valor se considera como M_{seca} .
- Se sumergen las probetas en agua destilada a una temperatura de 100 [°C] por 5 [h]. El baño se realiza en un baño termostático, marca Memmert WNB7.
- Las probetas se dejan reposar en agua destilada durante 24 [h].
- Pesar la muestra impregnada al estar sumergida en agua destilada. Este registro corresponde al valor de masa sumergida M_{sum} .
- Se secaron las probetas con un paño húmedo procurando eliminar el exceso de agua. La masa se mide una vez que se remueve el agua sobrante, se conoce como masa saturada M_{sat} .

Los resultados registrados se utilizan para el cálculo de densidad ρ y porosidad P_i ocupando las relaciones descritas a continuación:

- Densidad:

$$\rho \left[\frac{g}{cm^3} \right] = \frac{M_{seca}}{M_{sat} - M_{sum}} \quad (6)$$

- Porosidad:

$$P_i[\%] = \left[\frac{(M_{sat} - M_{seca})}{(M_{sat} - M_{sum})} \right] * 100\% \quad (7)$$

2.13 Preparación muestras para caracterización microestructural

La caracterización microestructural se llevó a cabo mediante análisis de imagen. Para esto la muestra se debe preparar siguiendo un protocolo de pasos que incluyen el montaje, desbaste y pulido. Se comienza montando las muestras en resina termoplástica polimetilmetacrilato (PMMA) marca Presi, recurriendo al equipo distribuido por LECO, modelo PR-25. Una imagen de la prensa de montaje se muestra en la Figura 2-10.



Figura 2-10: Prensa de montaje en resina marca LECO PR-25.

Utilizando discos de carburo de silicio marca presi, los preparados se someten a desbaste mecánico siguiendo el orden descrito en la Tabla 2-18. El objetivo de este procedimiento es lograr un acabado espejo evitando la formación de planos y deformación plástica, por lo que se debe presionar cuidadosamente procurando distribuir la fuerza de manera uniforme. Luego del desbaste se pasa a una etapa de pulido, utilizando un paño con fijación magnética PAD-MAG marca Presi, modelo NT. El medio abrasivo ocupado en la fase de pulido es una pasta de diamante marca Presi de 6 μ , 3 μ , 1 μ y ¼ μ . Los pasos para preparar las espumas se presentan de forma detallada en la Tabla 2-18.

Tabla 2-18: Etapas en el proceso de preparación de espumas de titanio para microscopía óptica.

Etapa	Medio	Procedimiento	Medio Abrasivo
Desbaste 1	Agua destilada	Hasta que desaparezcan las marcas producto del proceso de Hot-pressing.	Papel abrasivo SiC, 240p
Desbaste 2	Agua destilada	Desbastar hasta que desaparezcan las marcas dejadas por lija anterior.	Papel abrasivo SiC, 320p
Desbaste 3	Agua destilada	Desbastar hasta que desaparezcan las marcas dejadas por lija anterior.	Papel abrasivo SiC, 400p

Desbaste 4	Agua destilada	Desbastar hasta que desaparezcan las marcas dejadas por lija anterior.	Papel abrasivo SiC, 600p
Desbaste 5	Agua destilada	Desbastar hasta que desaparezcan las marcas dejadas por lija anterior.	Papel abrasivo SiC, 800p
Desbaste 6	Agua destilada	Desbastar hasta que desaparezcan las marcas dejadas por lija anterior.	Papel abrasivo SiC, 1000p
Desbaste 7	Agua destilada	Desbastar hasta que desaparezcan las marcas dejadas por lija anterior.	Papel abrasivo SiC, 1200p
Pulido 1	Agua destilada + pasta de diamante 6 μ	Pulir hasta disminuir marcas dejada por proceso de pulido (30 min aprox)	Paños de pulido PAD-MAG: NT
Pulido 2	Agua destilada + pasta de diamante 3 μ	Pulir hasta disminuir marcas dejada por proceso de pulido (30 min aprox)	Paños de pulido PAD-MAG: NT
Pulido 3	Agua destilada + pasta de diamante 1 μ	Pulir hasta disminuir marcas dejada por proceso de pulido (10 min aprox)	Paños de pulido PAD-MAG: NT
Pulido 4	Agua destilada + pasta de diamante 1/4 μ	Pulir hasta disminuir marcas dejada por proceso de pulido (10 min aprox)	Paños de pulido PAD-MAG: NT

2.14 Caracterización de espumas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

Una vez logrado el acabo superficial necesario, las probetas son analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de caracterizar la morfología de las porosidades, analizar la distribución de partículas en la superficie de la muestra y confirmar la ausencia de contaminantes producto de procesos anteriores. El análisis se hizo con un equipo marca Thermo Fisher Scientific perteneciente a la línea Quanta modelo FEG 250, clasificado como un microscopio electrónico de barrido de alta resolución.

2.15 Caracterización de espumas mediante microscopía óptica

Con la finalidad de identificar zonas características y observar la distribución de la porosidad en la superficie de los preparados, se analizan imágenes de las espumas obtenidas mediante técnica de microscopía óptica con aumento de 5x, 10x, 20x, 50x y 100x. Las imágenes son captadas por un microscopio óptico distribuido por Nikon modelo Eclipse MA100N, que se muestra en la Figura 2-11.



Figura 2-11: Microscopio óptico marca Nikon modelo Eclipse MA100.

El análisis de imagen busca determinar los parámetros morfológicos de los poros, que se muestran en la Tabla 2-19: Factor de forma (F_f), Diámetro equivalente (D_{eq}), Densidad de poro (D_p) y porosidad (P). Del programa se extraen directamente los siguientes parámetros: área, aspecto, diámetro (principal), perímetro, perímetro (convexo) y redondez, como se muestra en la Figura 2-12. Para esto se capturan imágenes de la sección transversal de las probetas, intentado cubrir la superficie completa. Se utiliza el valor medio obtenido de 10 micrografías a 50 aumentos.

Tabla 2-19: Parámetros morfológicos de los poros, determinados mediante análisis de imagen.

Parámetro	Descripción	Ecuación
Factor de forma (F_f)	Representa una medida de la redondez de los poros y toma valores desde cero, en poros con máxima irregularidad, hasta uno, en poros esféricos.	$F_f = \frac{1}{W}$ $W = \text{Redondez}$
Diámetro equivalente (D_{eq})	Tomado como el valor del diámetro principal.	Ver Figura 2-12.
Densidad de poro (D_p)	Cociente entre el número de poros en la imagen y la superficie total de la micrografía.	$D_p = \frac{N^{\circ} \text{ de poros}}{A_{\text{micrografía}}}$
Porosidad (P)	Porosidad total en función del área de los poros y el área total de la imagen.	$P = 100 * \frac{\sum i * A_i}{A_T}$ $A_i = \text{Área poro}$ $A_T = \text{Área imagen}$

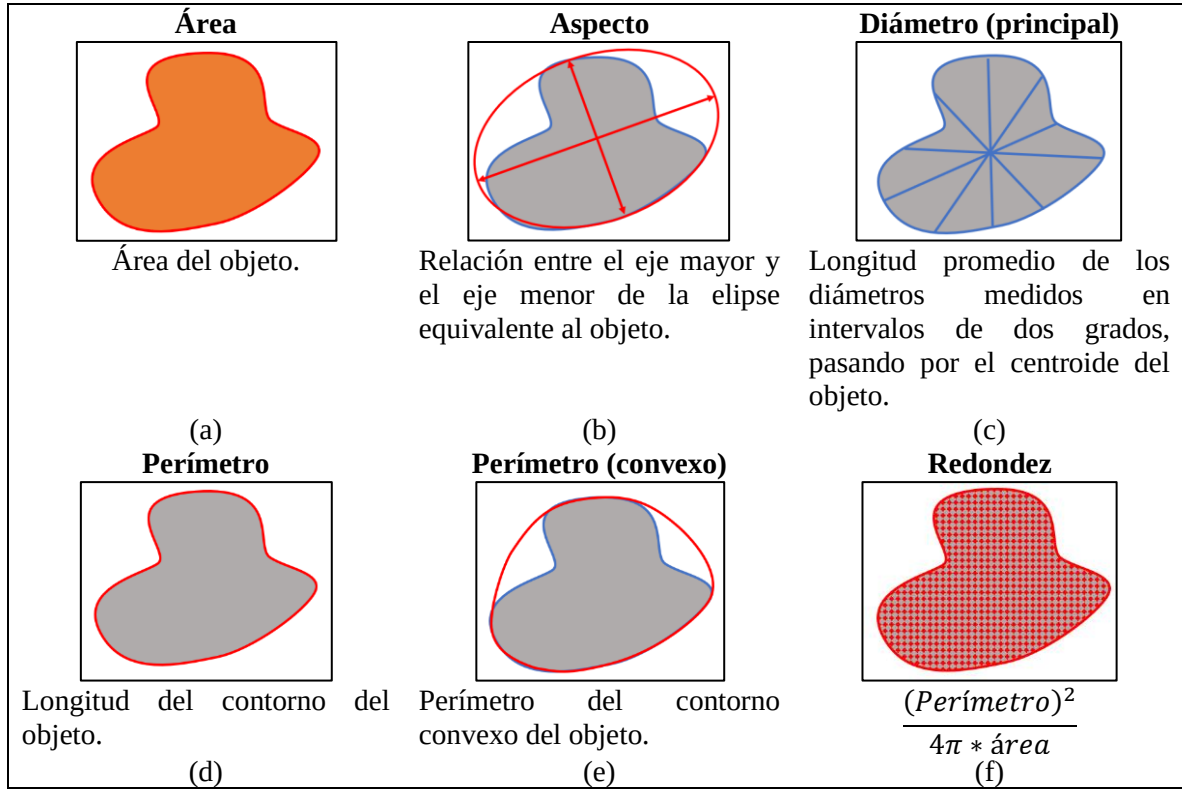


Figura 2-12: Parámetros entregados por el programa (a) área, (b) aspecto, (c) diámetro principal, (d) perímetro, (e) perímetro convexo y (f) redondez.

2.16 Determinación del módulo de elasticidad por relación de Nielsen

La relación de Nielsen permite estimar el módulo elástico (E_p), de las espumas de titanio con matriz bimodal, mediante un cálculo que relaciona el porcentaje de porosidad y el factor de forma de las porosidades [93]. La relación se presenta a continuación:

$$E_p = E_{Ti} * \left[\frac{\left(1 - \frac{P}{100}\right)^2}{1 + \left(\frac{1}{F_f} - 1\right) \frac{P}{100}} \right] \quad (8)$$

Donde E_{Ti} corresponde al módulo de elasticidad del titanio sólido, sin porosidad (110 [GPa]), P es la porosidad total de la espuma y F_f corresponde al factor de forma de los poros. Tanto el porcentaje de porosidad como el factor de forma de las porosidades fueron calculados mediante análisis de imagen utilizando el software Image-Pro Plus.

2.17 Caracterización de espumas metálicas mediante micro dureza

Finalmente, se caracterizó la microdureza Vickers de las probetas con un microdurómetro marca Shimadzu modelo HMV-G Tester programado con una fuerza de 98,07 [mN] aplicada durante 10 [s]. Se registraron entre 30 a 40 mediciones por muestras, las cuales fueron distribuidas en sectores característicos de la superficie (zonas detectadas anteriormente por microscopía óptica).

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización de polvos

En esta parte de la experiencia se analizan las características de los polvos utilizados en el proceso. Se caracterizan muestras de los polvos en estado de recepción y en los lotes de 10 y 20 horas de molienda. Para esto se realizaron ensayos de microscopia electrónica de barrido (SEM), análisis por energía dispersiva de rayos X (EDS) y granulometría.

3.1.1 Microscopia electrónica de Barrido

Se comienza el análisis enseñando en la Figura 3-1 imágenes SEM con una escala de 200 [μm]. En la Figura 3-1 (a) se muestran partículas de titanio c.p., es posible observar una distribución de tamaños heterogénea con dimensiones en un rango entre 25,5 y 70,9 [μm]. En esta imagen también es posible visualizar que el polvo en estado de recepción tiene una morfología elongada, que genera dimensiones que superando el rango estimado. Luego de someter el polvo a molienda mecánica (Figura 3-1 (b) y (c)) la distribución del tamaño de partículas se vuelve más homogénea oscilando entre 2,1 y 28,9 [μm] para el polvo molido 10 [h] y 0,4 a 15,4 [μm] al moler 20 [h], esto significa una reducción del rango en un 67,0 [%] entre el titanio c.p y la molienda de 20 [h]. En la molienda de 20 [h] se visualizan una morfología de partícula irregular pero más lisa, junto con posibles aglomeraciones de partículas.

Existe una disminución del tamaño medio de partícula al aumentar el tiempo de molienda, que se debe a un aumento en las colisiones efectivas. Este fenómeno de reducción de tamaño de partícula, se atribuye a la deformación plástica que sufre el polvo producto de las colisiones genera un endurecimiento de la estructura, volviéndola más frágil y provocando fracturas [94]. También se da un cambio en la distribución del tamaño de partícula, volviéndose más homogéneo con la molienda. Es posible que en periodos de molienda largos comiencen a surgir aglomeraciones de polvo. La energía del proceso hace que las partículas se adhieran por soldadura y la humedad del ambiente produce aglomeraciones.

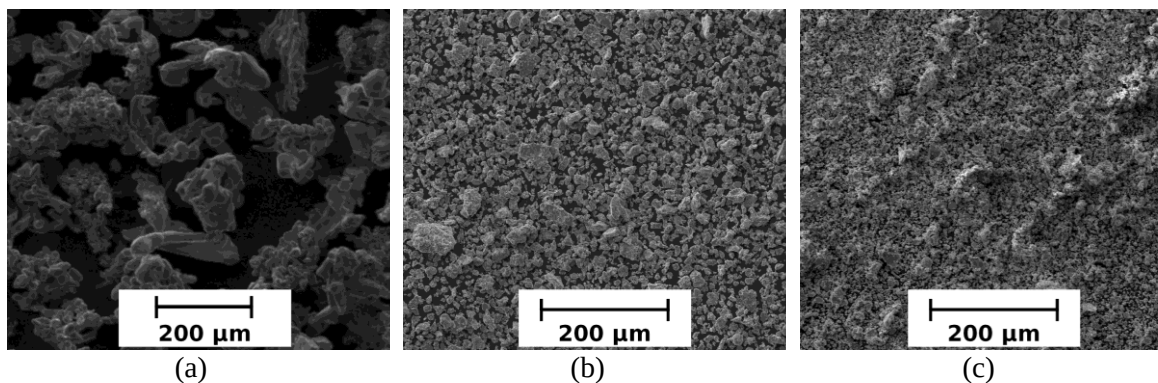


Figura 3-1: Imagen SEM de partículas de titanio c.p. a una escala de 200 [μm] (a) antes de la molienda (b) con molienda mecánica de 10 [h] (c) con molienda mecánica de 20 [h].

La Figura 3-2 muestra imágenes SEM a una escala de 10 [μm]. El polvo de titanio c.p, que corresponde a la Figura 3-2 (a), tiene una morfología irregular, un mayor tamaño de partícula y una superficie relativamente lisa. El tamaño de partícula se reduce progresivamente en la Figura 3-2 (b) y (c). Aparecen partículas más redondas que se vuelven más frecuentes en la Figura 3-2 (c), en comparación a las de titanio c. p. que se muestran elongadas.

El titanio c.p. tiene una morfología predominantemente irregular, que se vuelve más esférica conforme aumenta el tiempo de molienda. Los polvos colisionan, en todas las direcciones generan deformación plástica y fracturas, desgastando los bordes de las partículas. Este efecto es mayor cuando se aumentan las colisiones al extender el proceso de molienda.

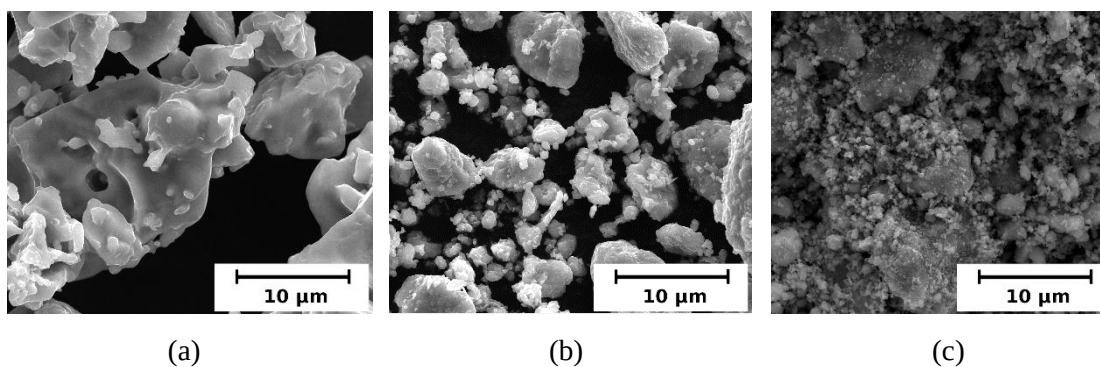


Figura 3-2: Imagen SEM de partículas de titanio c.p. a una escala de 10 [μm] (a) antes de la molienda (b) con molienda mecánica de 10 [h] (c) con molienda mecánica de 20 [h].

En la etapa de mezclado se incorpora espaciador temporal para inducir porosidades y controlar características tales como la morfología, tamaño y porcentaje de poros[61]. Se empleó cloruro de

sodio y bicarbonato de amonio (Figura 3-3), ambos presentan una morfología cúbica. Las morfologías irregulares son termodinámicamente inestables, por lo que los espaciadores se cristalizan durante el almacenamiento [95]. Para NaCl el tamaño de partícula entre 90 y 200 μm . El diámetro equivalente del $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ se encuentra entre 250 y 425 μm , teniendo así un mayor tamaño de partícula.

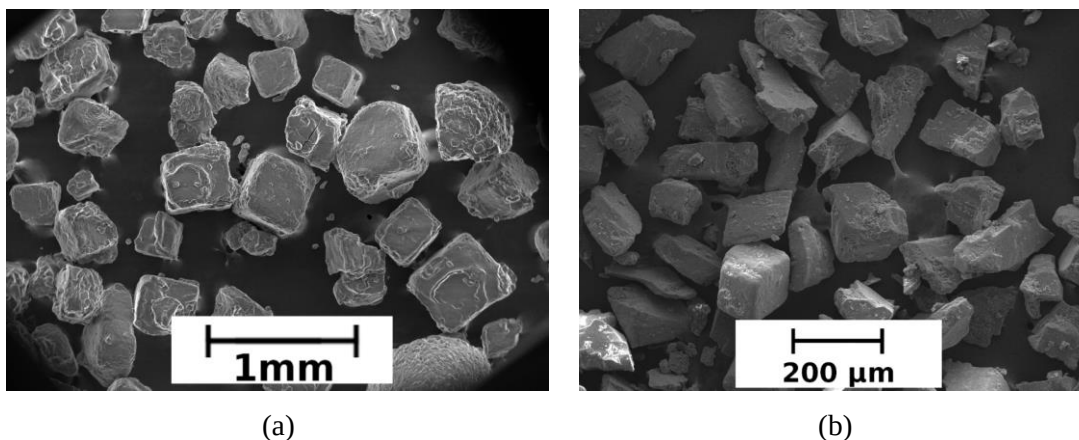


Figura 3-3: Imágenes SEM del espaciador (a) cloruro de sodio a una escala de 1 [mm] y (b) bicarbonato de amonio a una escala de 200 μm .

3.1.2 Análisis mediante energía dispersiva de rayos X (EDS)

El Análisis EDS (Figura 3-4), confirma la presencia de óxido de circonio (ZrO_2), la cual fue de 4,48 y 5,47 [%] atómico para el polvo molido 10 y 20 horas respectivamente. Tanto el contenedor como el medio de molienda están recubiertos con óxido de circonio, al impactar los medios de molienda con el contenedor se desprende material que contamina el polvo. El porcentaje de contaminación aumenta cuando el titanio se procesa por más tiempo, ya que aumentar el tiempo de molienda permite incrementa las colisiones efectivas y el contenido de circonio. La presencia de circonio en aleaciones de titanio puede contribuir a reforzar la fase alfa, mejorando el desempeño mecánico[50]. En trabajos donde se realizó molienda con medios de acero inoxidable, se encontraron contaminantes tales como el hierro (Fe) y oxígeno (O_2). Por lo que se interpreta que el oxígeno también se genera debido al proceso de oxidación del titanio [96].

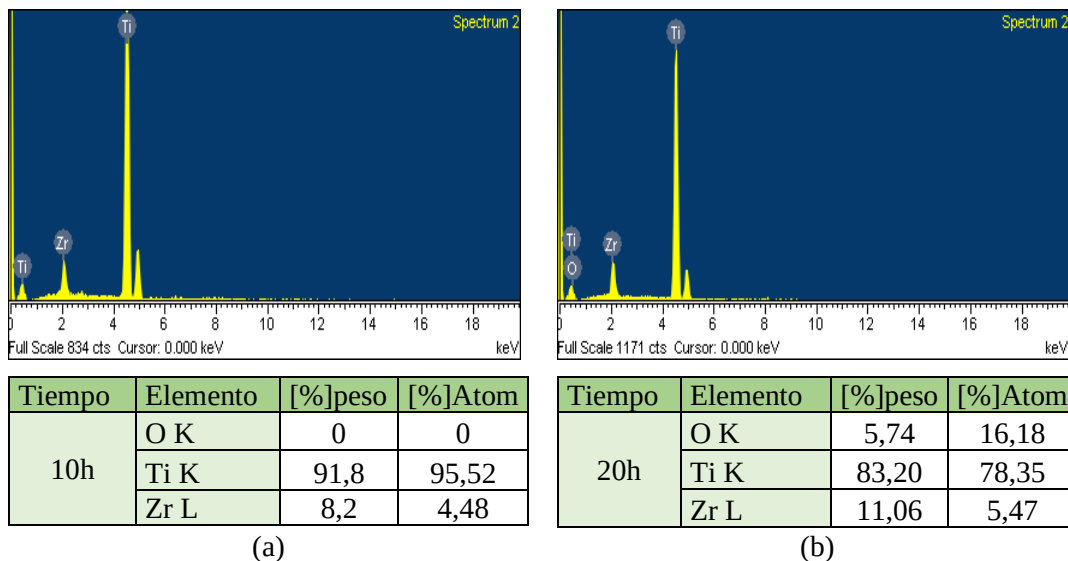


Figura 3-4: Análisis EDS para Titanio C.P. con su respectivo resultado para (a) polvo con 10 [h] de molienda y (b) polvo con 20 [h] de molienda.

3.1.3 Granulometría

Con el método de difracción de rayos láser se midió la granulometría de los polvos, obteniendo la distribución del tamaño de partícula (Figura 3-5). Estas distribuciones tienen un sesgo positivo, notar que las escalas de la Figura 3-5 no crecen de manera lineal. El titanio c.p. tiene una curtosis que tiende a leptocúrtica (Figura 3-5 (a)), el polvo molido adquiere una distribución mesocúrtica al aplicar molienda, como se muestra en las Figura 3-5 (b) y (c). La molienda de 20 [h] presenta una distribución de tamaño de partícula bimodal, es decir, se forman picos en ambos extremos de la media. En el polvo molido 10 [h] (Figura 3-5 (b)) se comienza a observar la formación de estos picos que generan la distribución bimodal. En experiencias anteriores se asoció el surgimiento de aglomeraciones a un ciclo de fractura y soldadura en frío, entre las partículas de polvo [97]. Además, durante el almacenamiento el polvo más fino se adhiere producto de la humedad ambiental. El efecto de la soldadura en frío se observa a la derecha, mientras que el de la humedad está ubicado a la izquierda.

La molienda cambia la distribución del tamaño de partículas, haciéndolo más homogéneo. Al moler 20 [h] se obtienen aglomeraciones de polvo que se ven representadas en una distribución bimodal del tamaño de partícula. En el pico de la derecha se asocian las aglomeraciones a la soldadura en frío que ocurre en el proceso de molienda, producto de las colisiones. El de la izquierda, aglomeraciones de partículas más pequeñas, se genera producto de la concentración de humedad en las muestras de polvo.

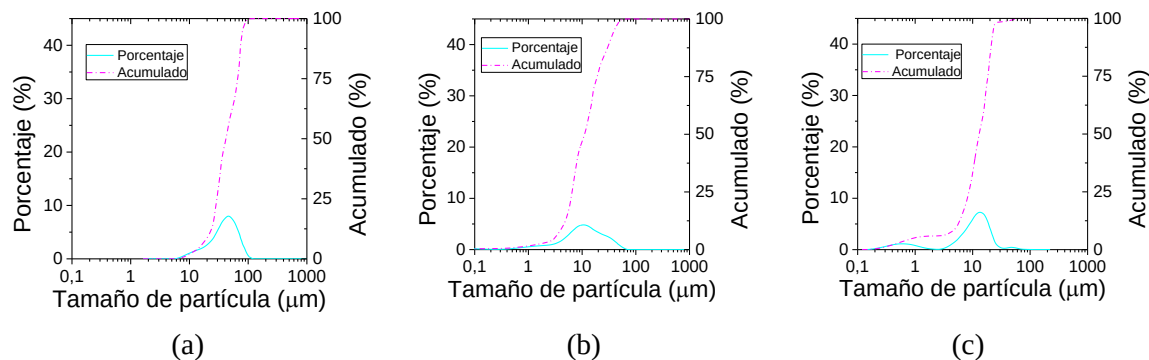


Figura 3-5: Gráfica distribución tamaño de partícula para (a) titanio c.p. (b) molida 10 [h] y (c) molido 20 [h].

En La Tabla 3-1 se detallan los tamaños de polvo para cada percentil. Inicialmente el titanio c.p. tiene un tamaño máximo de partícula de 93,6[μm], tienen una distribución de tamaño entre 70,9[μm] y 25,5[μm], con una media 43,8 [μm]. La molienda de 10 [h] tiene un tamaño que oscila entre 28,9 [μm] y 2,1 [μm] y un tamaño medio de 11,5 [μm], menor que para el polvo de titanio c.p. El polvo molido 20 [h] tiene un tamaño aún más pequeño, con una media de 3,3 [μm] y se encuentra en un rango aproximado entre 0,4 [μm] y 15,4 [μm].

El tamaño de partícula disminuye al aumentar el tiempo de molienda, el menor valor se alcanzó con 20 horas de molienda. Al incrementar el tiempo de molienda, la distribución de los tamaños de partícula se vuelve más homogénea, ya que disminuye el rango en que varían las dimensiones del polvo.

Tabla 3-1: Tamaño de partícula en [μm] para los percentiles 10, 50 y 90 [%] de titanio c.p. sin moler, molido durante 10 [h] y molido durante 20 [h].

Volumen %	Tamaño [μm]		
	Ti c.p	10 [h]	20 [h]
10	25,5	2,1	0,4
50	43,8	11,5	3,3
90	70,9	28,9	15,4

3.2 Ensayos microestructurales por microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM)

Se estudia la microestructura de las espumas de titanio poroso, mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM) para comprender mejor como se distribuyen las porosidades, la morfología de poros y composición de la microestructura. Análisis mediante microscopía óptica. A continuación, se presentan en la Figura 3-6 características de interés para el

análisis microestructural de las probetas. Es posible distinguir tres zonas características en la superficie de las probetas fabricadas con cloruro de sodio y bicarbonato de amonio, como se muestra en la Figura 3-6 (a). Se cree que la zona oscura corresponde a un área con mayor concentración de polvo grueso, la clara compuesta por partículas finas y una mixta que es una combinación de estas zonas. Además, las porosidades pueden ser subdivididas en dos categorías (Figura 3-6 (b)), macro-porosidad y microporosidad, de acuerdo con su tamaño o diámetro equivalente de poro. La macro-porosidad corresponde a los poros inducidos por la presencia de espaciador [65] .

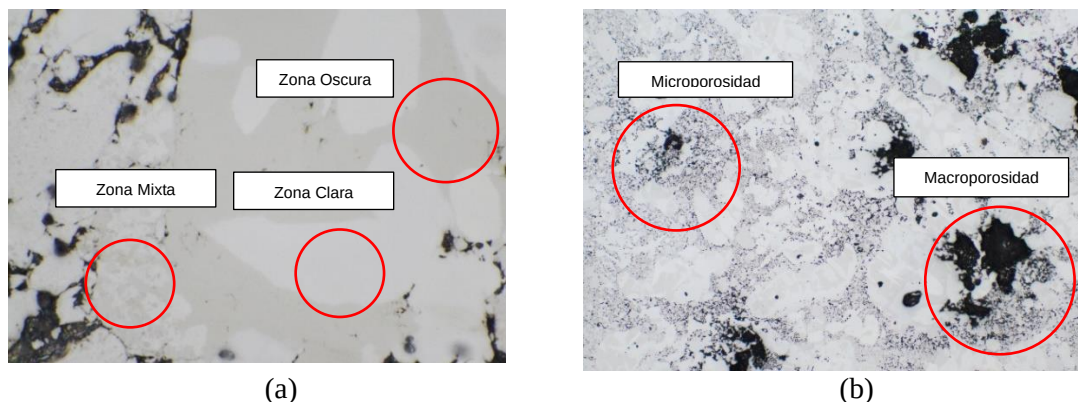


Figura 3-6: Microscopia óptica espuma de titanio poroso (a) zonas claras, oscuras y mixtas (b) microporosidades y micro-porosidades.

3.2.1 Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de espumas metálicas

En la Figura 3-7 se incluyen imágenes SEM de las probetas de control. Las muestras fabricadas con bimodal y sin espaciador (Figura 3-7 (a) y (b)) se componen mayoritariamente de micro-porosidades, en ambos casos con un rango de diámetro equivalente que va de los 0,4 μm a los 3,2 μm . Finalmente, la Figura 3-7 (c) representa la muestra fabricada con bicarbonato de amonio como espaciador y 0 [%] de bimodal, es decir, conformada solo por titanio en estado de recepción, está casi completamente densificada. Mientras que, al incluir bimodal se observan zonas de alta densificación, junto con microporosidades. Se observaron zonas ligeramente más oscuras

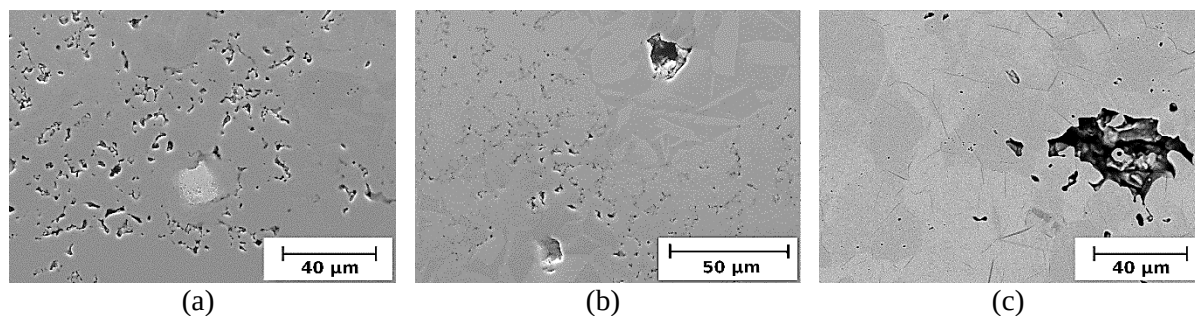


Figura 3-7: Imagen SEM muestras de control a un aumento de 2400X (a) 0% espaciador 50% bimodal 10 [h] de molienda (b) 0% espaciador 75% bimodal 10 [h] de molienda (c) 50% espaciador 0 % bimodal.

Para comparar el efecto de los espaciadores se dispone en la Figura 3-8 capturas SEM. Es posible apreciar una composición variada y homogénea de micro-porosidades y macro-porosidades con morfología irregular. Ambos casos muestran porosidades con diámetro equivalente menor a 100 μm , lo que dista mucho del tamaño de espaciador utilizado (90 y 200 μm) para NaCl y entre 250 y 425 μm para $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$. Lo que significa que el tamaño de poro se reduce considerablemente debido a la deformación producto del hot Pressing. Esto puede ser más evidente en la muestra con bicarbonato de amonio ya que, las partículas de espaciador al momento de la compactación pueden fracturarse en partículas más pequeñas. También se observa una distribución parecida de las zonas claras y oscuras, lo que indica un proceso de mezclado efectivo. La Figura 3-8 (b) tienen una menor diferencia entre el tono de las zonas claras y oscuras, junto con una presencia mayor de microporosidades.

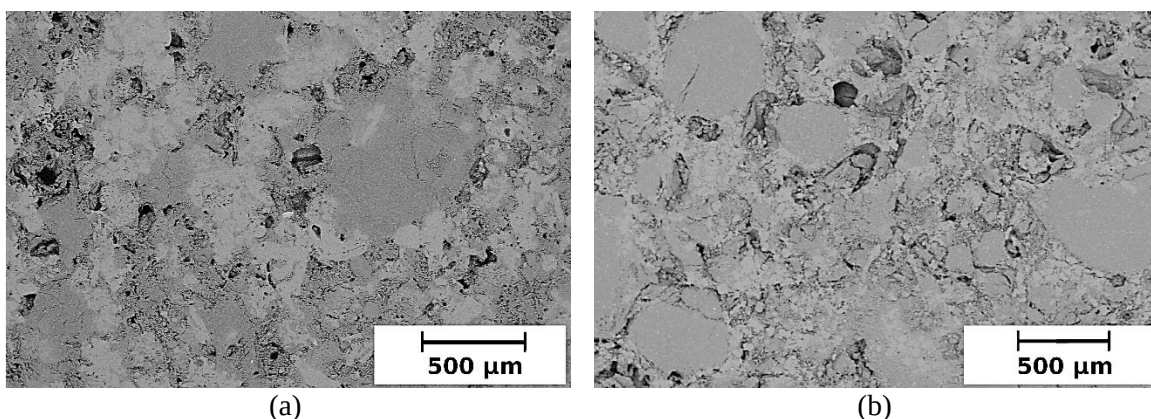


Figura 3-8: Probetas 20h de molienda, 50% de bimodal y 50 % de espaciador a una escala de 500 μm (a) espaciador cloruro de sodio (NaCl) (b) espaciador bicarbonato de amonio ($((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$).

La Figura 3-9 es un plano general de las muestras, con distintas zonas características que se pueden encontrar en ellas. La primera (Figura 3-9 (b)) corresponde a una macro-porosidad, donde se tiene una rugosidad derivada de la concentración de polvo fino en la superficie del poro. En la Figura 3-9 (c) se representa una contaminación por óxido de circonio, como una partícula de tonalidad clara. También, se ejemplifica como se distribuyen las zonas compuestas por partículas de tamaño distinto (Figura 3-9 (d)), y como esto afecta el nivel de densificación. La Figura 3-9 (e) se muestra una microporosidad, la superficie de esta tienen un porcentaje alto de polvo fino. Finalmente, en la Figura 3-9 (f), se tiene una sección completamente casi completamente densificada, donde es posible visualizar zonas de tonalidad ligeramente más oscura.

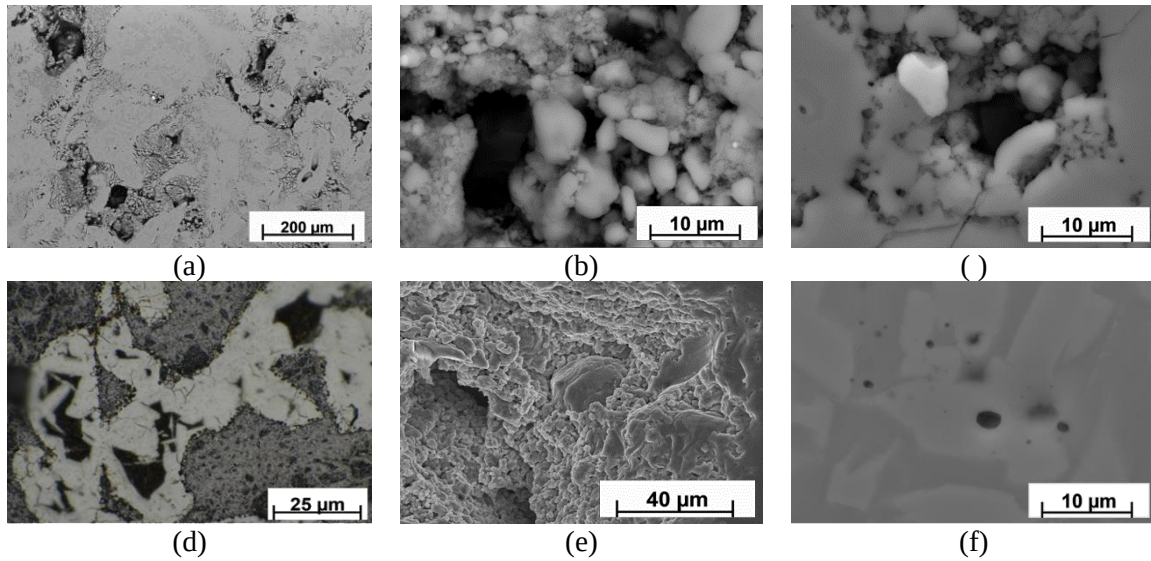


Figura 3-9: Acercamiento a zonas características (a) plano general, (b) superficie macro-porosidad, (c) presencia de contaminación, (d) zona con bimodal, (e) superficie micro-porosidad y (f) zona de alta densificación.

Las Figura 3-10 (a) y (b) y Figura 3-11 (a) y (b) son muestras con polvo molido 10 [h] y poseen una superficie de poro lisa, además de una morfología irregular. Las de la derecha (Figura 3-10 (b) y Figura 3-11 (d)) tiene una rugosidad ligeramente más alta, al estar conformada en un 75% por partículas finas. En las imágenes que corresponden a las espumas con polvo molido 20 [h] (Figura 3-10 (c) y (d) y Figura 3-11 (c) y (d)) se visualiza una rugosidad aún mayor, en la superficie de poro donde se distinguen partículas características finas. Es posible que, aumentando la temperatura de sinterizado se logre consolidar de mejor manera la espuma, disminuyendo las irregularidades en la superficie de poro. Este fenómeno ocurre tanto en los especímenes con cloruro de sodio como en los con bicarbonato de amonio, siendo más evidente en el segundo grupo. En estudios que analizan la temperatura de sinterizado, se determina que al aumentar la porosidad de las muestras el índice de sinterizado disminuye. Los especímenes con más porosidades tienen una menor superficie de contacto entre las partículas, lo que reduce la conductividad térmica de estas [98].

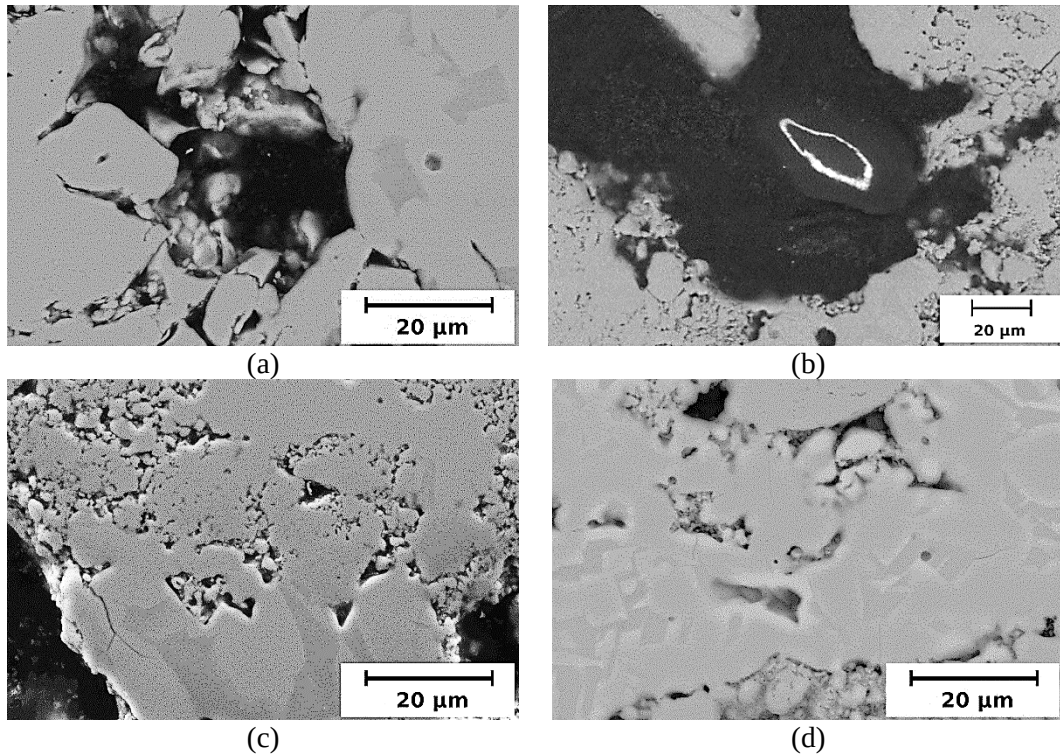


Figura 3-10: Probetas con cloruro de sodio como espaciador en un 50 [%] con un aumento de 5000X (a) 10h de molienda y 50% bimodal (b) 10h de molienda y 75% bimodal (c) 20h de molienda y 50% bimodal (d) 20h de molienda y 75% bimodal.

También, en ejemplares con mayor porcentaje de bimodal (Figura 3-11 (b) y (d)), es posible observar la aparición de grietas que se comienzan a formar en las superficies porosas. Que se piensa son una consecuencia de la remoción del espaciador por sublimación que ocurrió simultáneamente con el proceso de hot pressing, al usar bicarbonato de amonio como espaciador temporal.

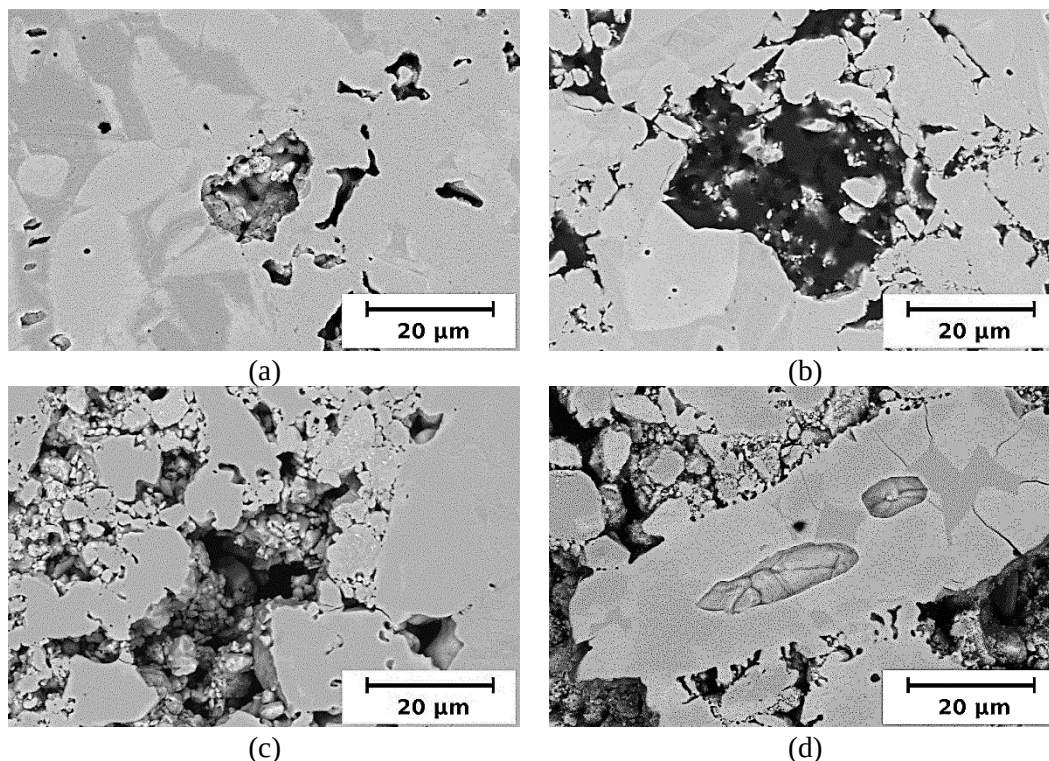


Figura 3-11: Probetas con bicarbonato de amonio como espaciador en un 50 [%] con un aumento de 5000X (a) 10h de molienda y 50% bimodal (b) 10h de molienda y 75% bimodal (c) 20h de molienda y 50% bimodal (d) 20h de molienda y 75% bimodal.

Finalmente, con el propósito de analizar el efecto del espaciador en la porosidad la Figura 3-12 enseña imágenes SEM de especímenes con un proceso de 20 [h] de molienda y 50 [%] de bimodal. Se observa que es posible generar cierta porosidad a usar el espaciador, que es mayor con un porcentaje de espaciador más alto.

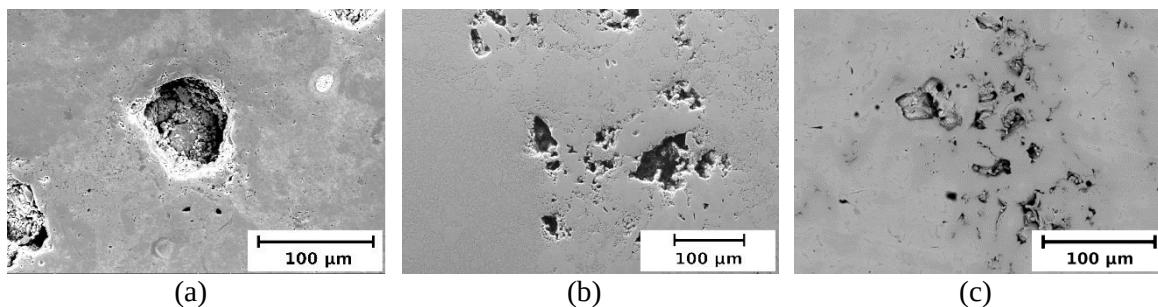


Figura 3-12: Muestras con 20 [h] de molienda y 50% bimodal a una escala de 100 [μm] (a) 40 [%] de espaciador (b) 50 [%] de espaciador (c) 60 [%] de espaciador (NaCl).

3.2.2 Análisis de imagen

Para poder caracterizar cuantitativamente la microestructura de las probetas de titanio poroso, se realiza un análisis de imagen con la herramienta Image-Pro Plus 4.5, se seleccionaron 10 imágenes con 50 aumentos. En primer lugar, son caracterizadas las muestras de control, probetas fabricadas con una mezcla sin espaciador. Estas se componen principalmente de micro-porosidades por lo que, permite separar las porosidades inherentes al proceso de las generadas por la influencia del espaciador. Se determinaron variables como: diámetro equivalente (D_{eq}), porosidad por análisis de imagen (P_{AI}) y factor de forma (F_f). La Figura 3-13 muestra la distribución según la frecuencia de los diámetros equivalente de poro. Una alta concentración de datos se observa en los diámetros equivalente menores a 100 μm , siendo mayor en diámetros por debajo de 25 μm .

Los datos correspondientes a las espumas con 50 [%] de bimodal (Figura 3-13 (a)) tienen una distribución más heterogénea, presentando una concentración mayor de diámetros pequeños respecto a la Figura 3-13 (b) con 75 [%] de bimodal. Esto se debe a que las partículas finas se introducen en los espacios que existen entre los polvos cerrando microporosidades, consecuentemente, la efectividad de este fenómeno se acentúa al usar una proporción mayor de polvos finos.

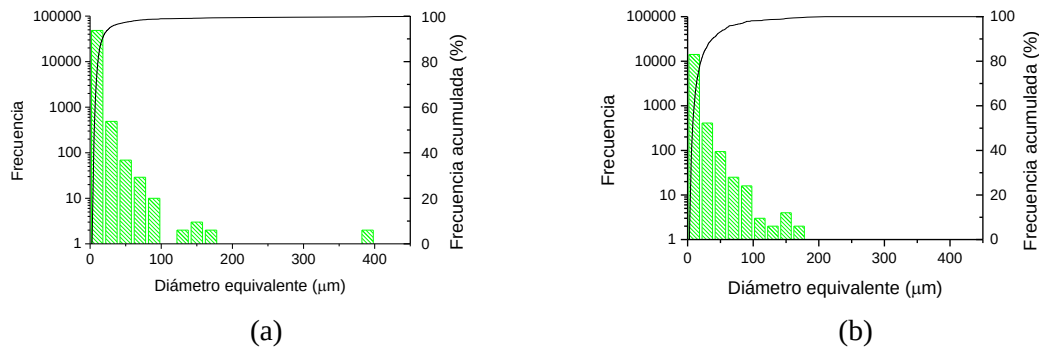


Figura 3-13: Histogramas distribución según diámetro equivalente de poro para ejemplares con 0 [%] de espaciador y 10 [h] de molienda (a) 10h de molienda (a) 50 [%] bimodal, (b) 75 [%] bimodal.

La Tabla 3-2 resume los resultados organizados según percentil, la mayor frecuencia de poros corresponde a los de diámetros menores a 17 y 38 μm para las muestras con 50 y 75 [%] de bimodal respectivamente, concentrando la primera una cantidad muy superior de datos. En la espuma con 10 [h] de molienda y 50 [%] de bimodal se muestra un diámetro equivalente máximo de 609 μm , que está muy por sobre la media de los datos y pudo originarse de una aglomeración del espaciador. Luego de evaluar estos resultados se decide considerar para el análisis de las espumas, con espaciador, sólo los poros con $Deq \geq 38$ μm .

Tabla 3-2: Distribución del tamaño de poros, según percentiles para muestras manufactureras con polvo molido 10 [h], 50 y 75 [%] de bimodal.

Percentil [%]	10 [h] y 50 [%] bimodal		10 [h] y 75 [%] bimodal	
	D_{eq} [μm]	Frecuencia	D_{eq} [μm]	Frecuencia
0-90	0-17	48092	0-38	13831
90-95	17-27	668	38-60	108
95-98	27-63	216	60-96	41
98-100	63-609	45	96-210	15

En la Figura 3-14 se observan los histogramas de distribución de los diámetros equivalentes de poro para espumas fabricadas con polvo molido 10 [h] y cloruro de sodio (NaCl). Se aplico un filtrado de los datos, eliminando todas las micro-porosidades ($D_{eq} \leq 38$ [μm]) y conservando sólo la porosidad inducida por el espaciador. Los compactos con 75 [%] de bimodal (Figura 3-14 (b)) tienen una frecuencia de poros más alta, que las con 50 [%] de bimodal (Figura 3-14 (a)). Además, se observa una progresión en el aumento de la frecuencia de poro al incrementar el porcentaje de espaciador. Las concentraciones más altas de datos en ambas gráficas tienen un diámetro equivalente de poro menor a 50 [μm], que es considerablemente más pequeño que diámetro de espaciador, entre 125 y 200 [μm]. Lo cuál era de esperarse, ya que la técnica de hot pressing se caracteriza por lograr una densificación elevada.

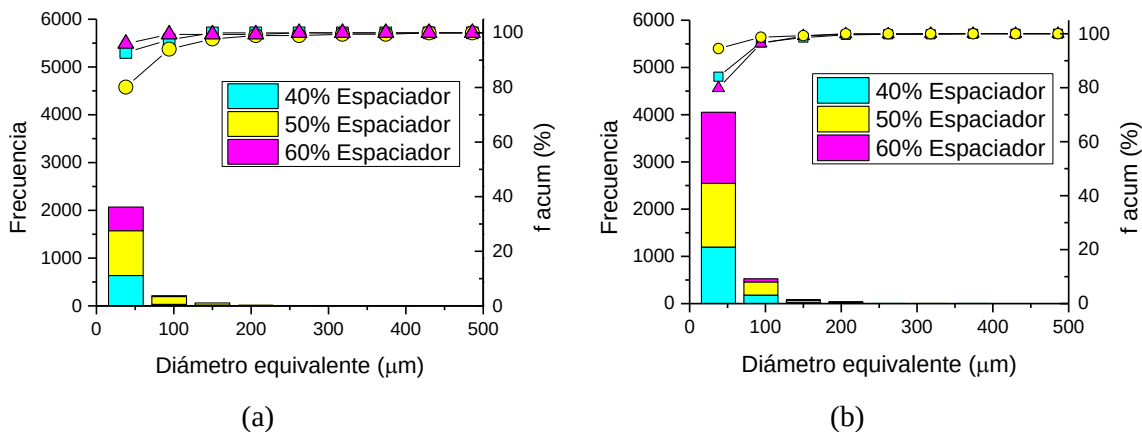


Figura 3-14: Histograma de distribución diámetro equivalente de poro para espumas con 10 [h] de molienda y cloruro de sodio (NaCl) como espaciador (a) 50% bimodal (b) 75% bimodal.

A continuación, se presentan los histogramas de distribución de los diámetros equivalentes de poro para espumas con 20 [h] de molienda (Figura 3-15). Hay una mayor cantidad de macro-porosidades, comparado con las muestras con 10 [h] de molienda. La Figura 3-15 (a) contiene los datos de las probetas con 50 [%] de polvo fino, donde la frecuencia de macro-porosidades más alta corresponde

a muestra con 60 [%] de espaciador. Las espumas con 20 [h] de molienda y 75 [%] de bimodal (Figura 3-15 (a)) tienen la mayor frecuencia de poros, en los casos comparables (40 y 50 [%] de espaciador).

Tanto el tiempo de molienda como el porcentaje de bimodal son variables de proceso, que aumentan la porosidad inducida por el espaciador. valores más elevados de estos parámetros generaron una mayor frecuencia de macro-porosidades. El polvo fino se introduce en los espacios entre partículas grandes de titanio c.p. permitiendo una mayor densificación, luego de la compactación en frío, lo que permite mantener mejor la forma durante el sinterizado, acentuando el efecto del porcentaje de espaciador. La presión y temperatura densifican el consolidado y reducen el tamaño de las macro-porosidades, lo que se puede evidenciar en que la mayoría de los poros grandes se concentran muy por debajo del rango en que oscila el tamaño de partícula de cloruro de sodio ($NaCl$) [82].

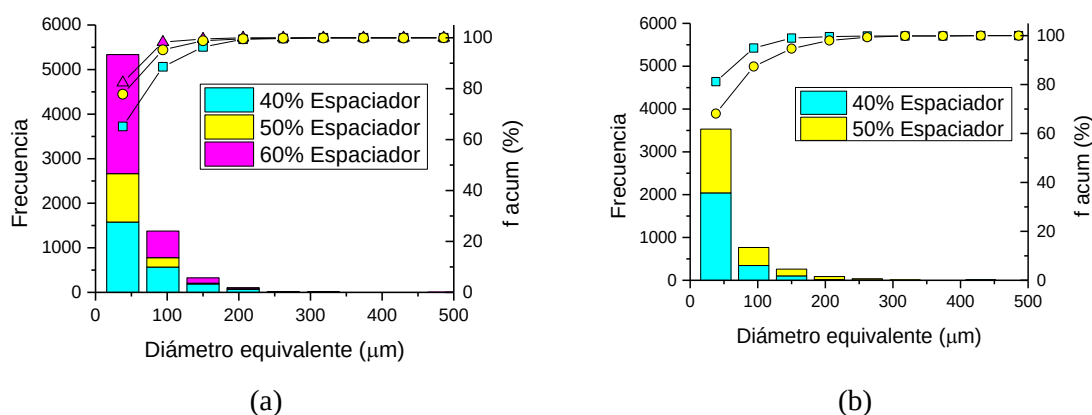


Figura 3-15: Histograma de distribución diámetro equivalente de poro para espumas con 20 [h] de molienda y cloruro de sodio ($NaCl$) como espaciador (a) 50% bimodal (b) 75% bimodal.

La Figura 3-16 muestra un fenómeno similar al de las probetas en las que se usó cloruro de sodio como espaciador. La frecuencia de macro-porosidades aumentó al introducir una mayor proporción de polvo molido 20 [h] (Figura 3-16 (b)). La mayoría de los poros tiene un diámetro equivalente considerablemente menor al del espaciador, en el caso del cloruro de sodio este se encuentra entre 250 y 425 [μm]. También el número de macro-porosidades es menor en las probetas con espaciador de bicarbonato de amonio. Esto se debe a que durante la compactación en frío el $(NH_4)_2CO_3$ puede tener una predisposición mayor a fracturarse ya que es menos denso que el cloruro de sodio ($NaCl$) [99, 100]. Además, estas espumas fueron compactadas en frío con una presión mayor (800 [MPa]).

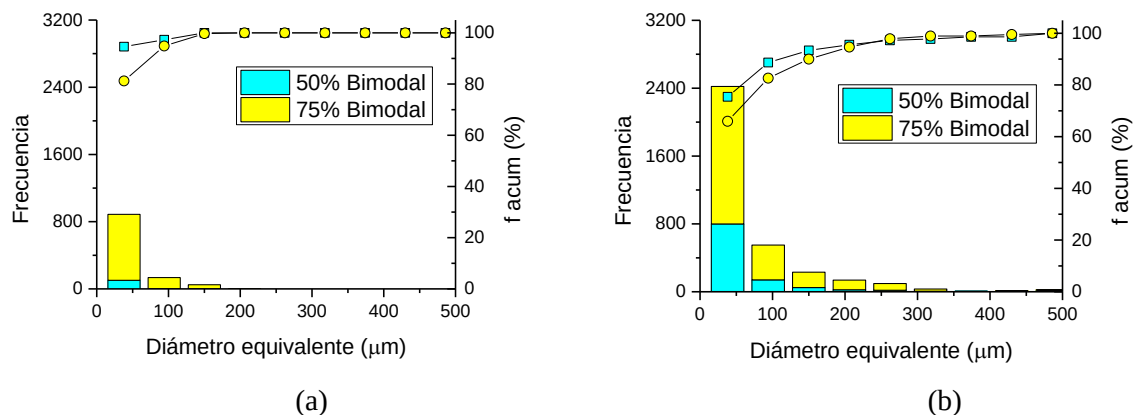


Figura 3-16: Histograma de distribución diámetro equivalente de poro para espumas con bicarbonato de amonio $((NH_4)_2CO_3)$ como espaciador (a) polvo 10 [h] de molienda (b) polvo 20 [h] de molienda.

3.2.3 Factor de forma y morfología

Para estudiar el comportamiento de la morfología de poros, se presenta en la Figura 3-17 el factor de forma en función de la porosidad estimada mediante análisis de imagen. Se observa un cierto grado de proporcionalidad inversa. No es posible asegurar que el factor de forma esté ajustado linealmente debido a que, el valor R^2 no es cercano a 1. La morfología de los poros se vuelve más irregular al aumentar la porosidad de las espumas. Luego del hot pressing, las muestras más porosas son aquellas que presentan un menor grado de densificación. Los ejemplares menos porosos de polvo más grueso, menos bimodal y espaciador pueden tener morfologías más redondas.

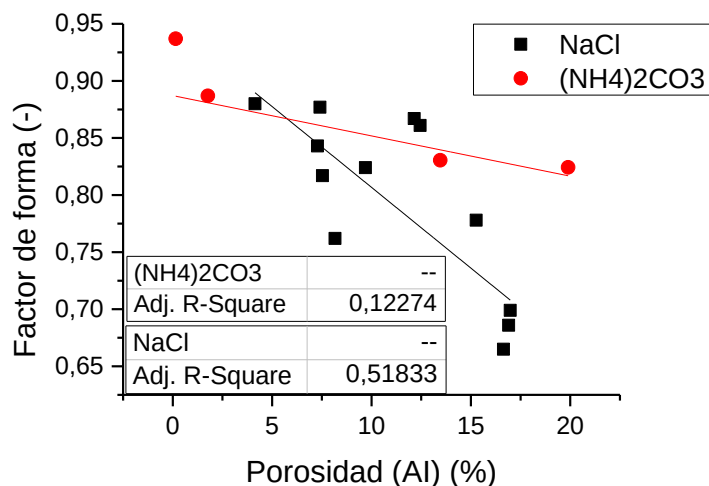


Figura 3-17: Gráfico factor de forma v/s porosidad AI [%] para probetas con espaciador de cloruro de sodio $(NaCl)$ y bicarbonato de amonio $((NH_4)_2CO_3)$.

3.3 Propiedades Físicas

La caracterización física se realiza utilizando ensayos no destructivos para determinar la porosidad total de las muestras y el porcentaje de contracción. La porosidad total se determinó mediante el método de Arquímedes que relaciona el volumen de poros abiertos con el volumen exterior de las probetas. La contracción se calculó mediante la relación entre el volumen en verde y el volumen del consolidado luego del hot pressing. Se quiere determinar la influencia de las variables de proceso (tipo de espaciador, tiempo de molienda, porcentaje de bimodal y porcentaje de espaciador) en las espumas de titanio c.p.

3.3.1 Porosidad Arquímedes

En la Figura 3-18 se detalla la porosidad obtenida para las muestras de control. Las probetas sin espaciador, (Figura 3-18 (a)) tienen una porosidad mayor al incorporar polvo con 20 [h] de molienda. También se observa un aumento en la porosidad al utilizar una proporción de bimodal del 75 [%], siendo la porosidad más alta de 14,39 [%] para la muestra con un 75 [%] de bimodal y 20 [h] de molienda. En contraste, los compactos con 50 [%] de bimodal y 10 [h] de molienda exhiben una menor porosidad de 8,15 [%]. En Figura 3-18 (b) se tienen porosidades más bajas, con valores de 4,69 y 5,26 [%] al emplear 40 y 60 [%] de espaciador respectivamente. La porosidad de la segunda espuma, con 60 [%] de espaciador, es ligeramente mayor. Según lo observado por Dabrowski [101], un aumento en la proporción de espaciador sugiere un incremento de la porosidad total en las muestras consolidadas.

Para los muestreos, con un tiempo de molienda más alto y una mayor proporción de partículas finas aumentaron visiblemente el porcentaje de porosidad. Los especímenes sin bimodal resultaron en porosidades menores, que con un mayor porcentaje de espaciador entregan porosidades ligeramente superiores. Estos resultados indican que es posible lograr porosidades sobre el 15 [%] al ocupar una proporción mayor de polvo fino, sin necesidad de agregar espaciador. Sólo utilizando partículas de titanio en estado de recepción se obtienen porosidades bajas, pese a la incorporación de espaciador, debido a que la porosidad se cierra por efecto del sinterizado. Sin polvo fino la espuma no es capaz de consolidarse correctamente en la compactación en frío, resultando en una mayor densificación en hot pressing.

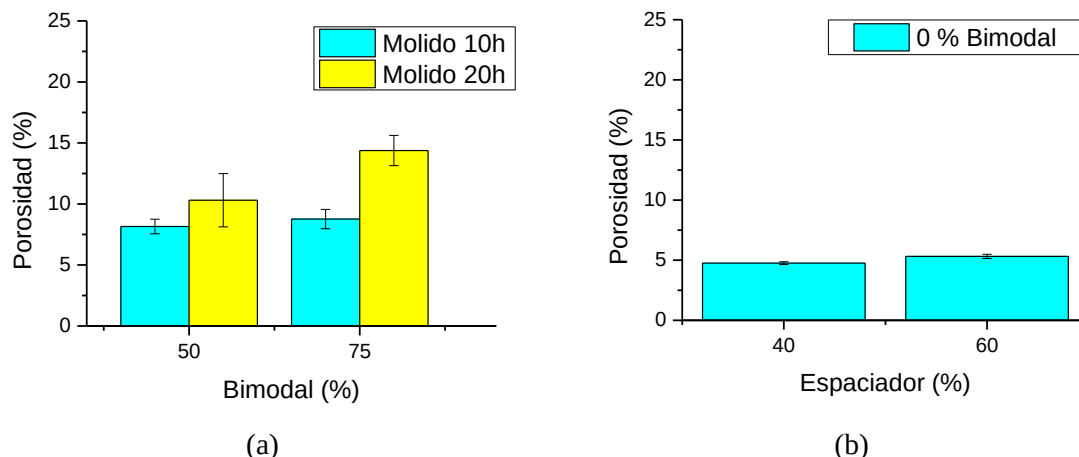


Figura 3-18: Gráfico de barra para muestras de control (a) porosidad total v/s bimodal [%] para espumas con 0 [%] de espaciador y (b) porosidad total [%] v/s espaciador [%] para espumas con bicarbonato de amonio ($(NH_4)_2CO_3$) y sin bimodal.

Con el fin de analizar la porosidad de los compactos porosos empleando cloruro de sodio ($NaCl$) como espaciador, se grafica la porosidad total [%] en función del porcentaje de espaciador agregado (Figura 3-19). Las muestras con polvo molido por 20 [h] tienen porosidades más altas (Figura 3-19 (b)), que las fabricadas con 10 [h] de molienda. Espumas con 75 [%] de bimodal, en todas las comparaciones, presentan una porosidad más alta. La mayor porosidad que se obtuvo fue de $21,28 \pm 0,77$ [%] y la menor $7,73$ [%] $\pm 0,15$ para muestras con 75 y 50 [%] de bimodal respectivamente, como se muestra en Figura 3-19 (a). Ambas espumas se fabricaron con 60 [%] de espaciador y polvo fino molido 10 [h]. En promedio se tienen porosidades un 23,31 [%] mayores utilizando polvo fino con 20 [h] de molienda. En promedio las probetas con 75 [%] de bimodal presentaron un 40 [%] más porosidades.

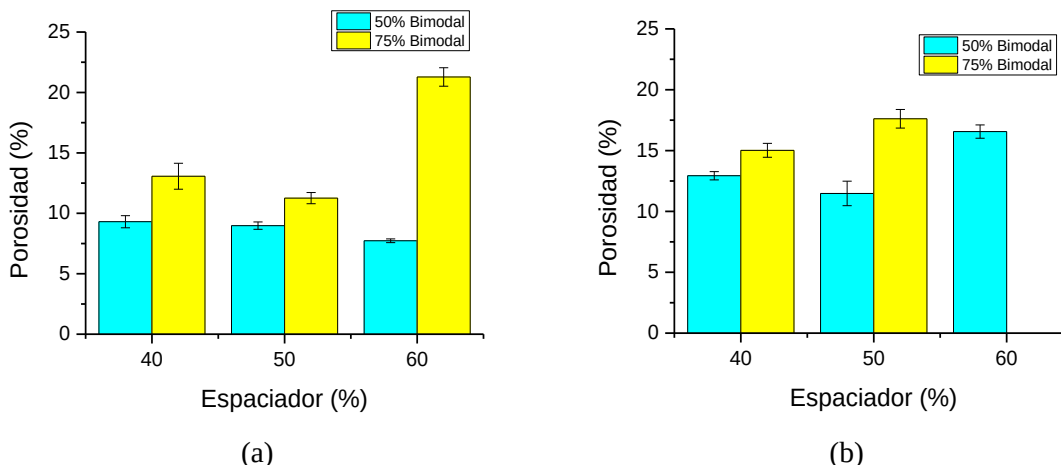


Figura 3-19: Gráficos porosidad total [%] en función del porcentaje de espaciador [%] para (a) muestras fabricadas con cloruro de sodio (NaCl), molido durante 10h y (b) muestras fabricadas con cloruro de sodio (NaCl), molido durante 20h.

La Figura 3-20 muestra la porosidad total v/s el porcentaje de espaciador ($(NH_4)_2CO_3$) agregado. Porosidades mayores (59,10 [%] más alto) se obtienen al incorporar polvo fino molido 20 [h]. Las probetas manufacturadas con polvo molido 10 [h] y 50 [%] de bimodal (Figura 3-20 (a)) mostraron porosidades más grandes, que las con 75 [%]. En el caso de las muestras con 20 [h] de molienda presentado en la Figura 3-20 (b) se invierte la relación. Espumas con 40 [%] de espaciador generan porosidades superiores en un 6,55 [%] a las muestras con 60% de espaciador. La relación bimodal del 75 [%] generó resultados en promedio un 11,45 [%] más altos.

La porosidad más alta la genera el polvo fino con 20 horas de molienda, en ambos casos ($NaCl$ y $(NH_4)_2CO_3$). Al utilizar espaciador de cloruro de sodio, el bimodal [%] y espaciador mejoran la porosidad. Existe una porosidad muy alta en probeta con 10 [h] de molienda, 75 [%] de bimodal y 60 [%] de espaciador, pero no fue posible contrastar con 20 [h] de molienda porque el ejemplar se destruyó en el proceso. Con bicarbonato de amonio incrementar el porcentaje de espaciador, a excepción del grupo con 20 horas de molienda y 75 [%] de bimodal, disminuye la porosidad. Al comparar con las porosidades de los muestreos, se confirma que el espaciador y bimodal permiten obtener porosidades más altas. Un ciclo de molienda prolongado, 20 horas, y cantidad de polvo fino aumentan el efecto del espaciador en la porosidad de las espumas. Partículas finas llenan los espacios que se producen entre el polvo más grueso, lo que permite piezas en verde con una mayor densidad relativa que retienen mejor la porosidad.

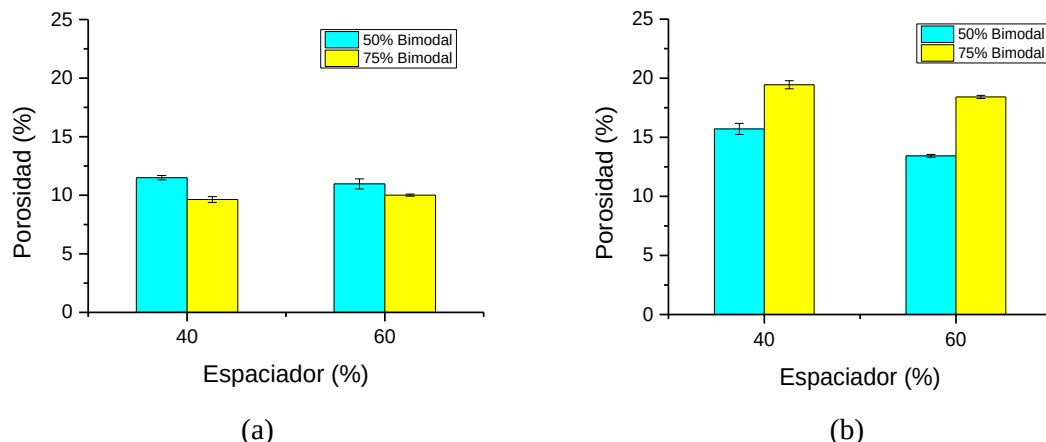


Figura 3-20: Gráficos porosidad total [%] en función del porcentaje de espaciador [%] para (a) muestras fabricadas con bicarbonato de amonio ($(NH_4)_2CO_3$) con 10 [h] de molienda (b) muestras fabricadas con bicarbonato de amonio ($(NH_4)_2CO_3$), molido durante 20 [h].

La Figura 3-21 detalla los resultados de porosidad obtenidos para todas las muestras según el porcentaje de espaciador. Las muestras con 20 [h] de molienda y 75 [%] de bimodal presentan porosidades más altas, con los dos tipos de espaciador. La menor porosidad se midió en compactos con 10[h] de molienda, 50 [%] de bimodal y cloruro de sodio como espaciador. Para las muestras fabricadas con bicarbonato de amonio la porosidad más baja se obtuvo con 10 [h] de molienda y 75 [%] de bimodal. La porosidad más alta se alcanza con 60 [%] espaciador de cloruro de sodio, 10 [h] de molienda y 75 [%] de bimodal. De las muestras fabricadas con bicarbonato de amonio como espaciador, la mayor porosidad se obtuvo en la espuma con 40 [%] de espaciador, polvo fino molido 20 [h] y un 75 [%] de bimodal ($19,44 \pm 0,34$).

Las espumas fabricadas que utilizan bicarbonato de amonio como espaciador son en promedio más porosas que aquellas con cloruro de sodio, tanto para las con polvo molido 10 [h] como para las con 20 [h] de molienda. Las espumas, hechas con cloruro de sodio elevan su porosidad al incorporar un mayor porcentaje de este.

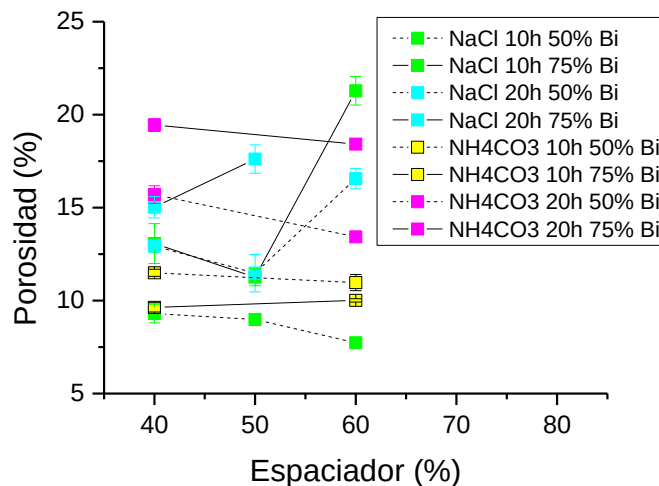


Figura 3-21: Porosidad [%] en función del espaciador [%] para muestras fabricadas con cloruro de sodio y bicarbonato de amonio.

En Figura 3-22 se muestra una gráfica de densidad en función de la porosidad aparente [%], con un ajuste lineal de pendiente negativa. Se puede afirmar que la relación entre densidad y porosidad aparente sigue una tendencia lineal ya que, el coeficiente R^2 es cercano a 1 con un valor aproximado de 0,80. La probeta con polvo fino molido 10 [h], 75 [%] bimodal y 60 [%] de espaciador se aleja de la tendencia y que además posee la densidad más baja. Es por esto, que el ejemplar presenta una porosidad total [%] muy superior, en contraste con las de 40 [%] y 50 [%] de espaciador.

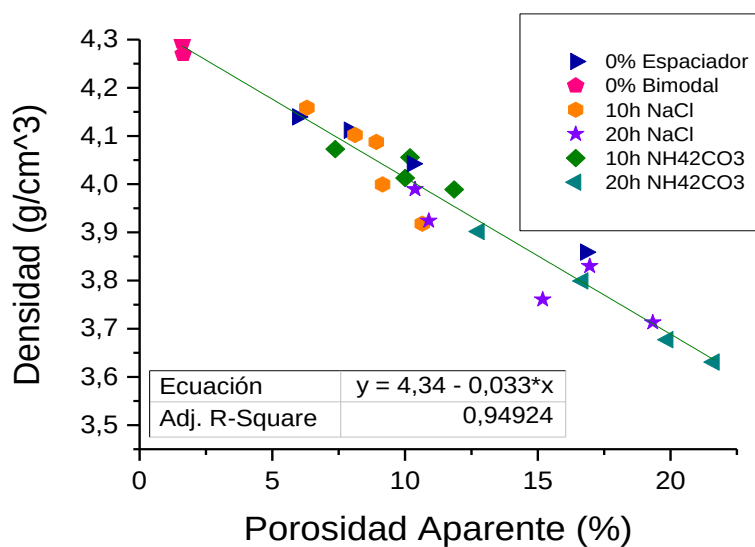


Figura 3-22: Densidad en función de la porosidad aparente [%] para muestras fabricadas con cloruro de sodio y bicarbonato de amonio.

Se entregan los gráficos de efecto en la Figura 3-23 para las muestras de cloruro de sodio y bicarbonato de amonio. En primer lugar, se observa que la Figura 3-23 (a) posee variables de control que tienden a incrementar la porosidad. Con un valor de P-value de 0,0578, cercano al umbral de aceptación, no es posible asegurar que exista una contribución a mejorar la porosidad por parte del porcentaje de espaciador. El resto de las variables presenta un P-Value inferior a 0,05 con valores de 0,0430 y 0,0212 para el tiempo de molienda y bimodal, respectivamente, lo cual significa que estos parámetros si son significativos. Se destaca efecto del porcentaje de bimodal [%], por sobre el tiempo de molienda. Con un valor cercano al umbral de aceptación, aunque menor a 0,05, no es posible asegurar de manera contundente la relación. Para la Figura 3-23 (b) correspondiente a las espumas con espaciador de bicarbonato de amonio, se observa un efecto significativo del tiempo de molienda con un P-Value de 0,00880. El porcentaje de bimodal presenta un P-Value de 0,0370, que podría significar una relación con la porosidad. Al igual que en el caso anterior no es posible confirmar el efecto del espaciador [%] con un P-Value cercano al umbral de aceptación, igual a 0,0630.

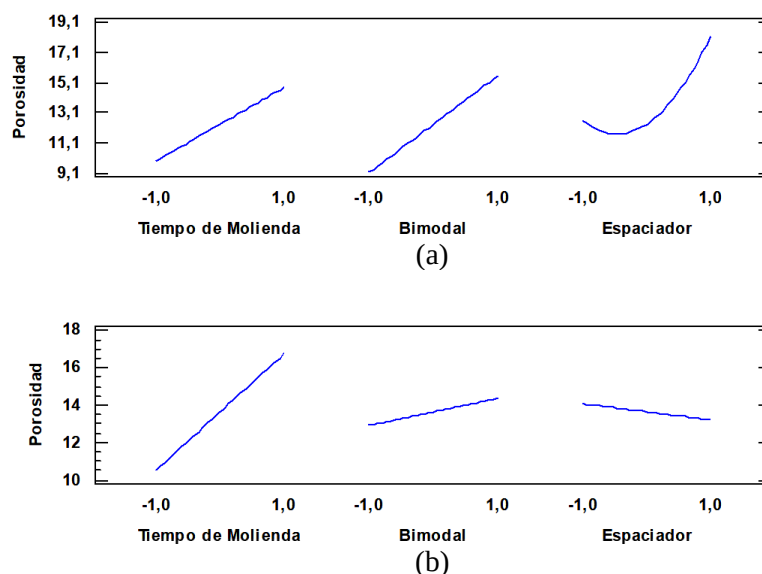


Figura 3-23: Gráficos de efecto de las tres variables principales de proceso: tiempo de molienda, bimodal y espaciador en la porosidad (a) al usar $NaCl$ como espaciador y (b) con $(NH_4)_2CO_3$.

La Figura 3-24 entrega las gráficas de interacción para las muestras de cloruro de sodio y bicarbonato de amonio. Destaca la interacción que mantiene el bimodal con el porcentaje de espaciador. Pero, en este caso los tres P-Value son mayores a 0,05 (Figura 3-24 (a)), por lo que no sería posible confirmar los efectos de estas variables. En la Figura 3-24 (b) se resalta la interacción AB, entre el tiempo de molienda y el porcentaje de bimodal, que se acepta al poseer un P-Value de 0,0189. Este valor se produce, en gran parte, debido a la contribución mostrada por el tiempo de molienda (Figura 3-24

(b)), que tiene el P-Value más bajo. El resto de las variables se encuentra muy por sobre el umbral de aceptación.

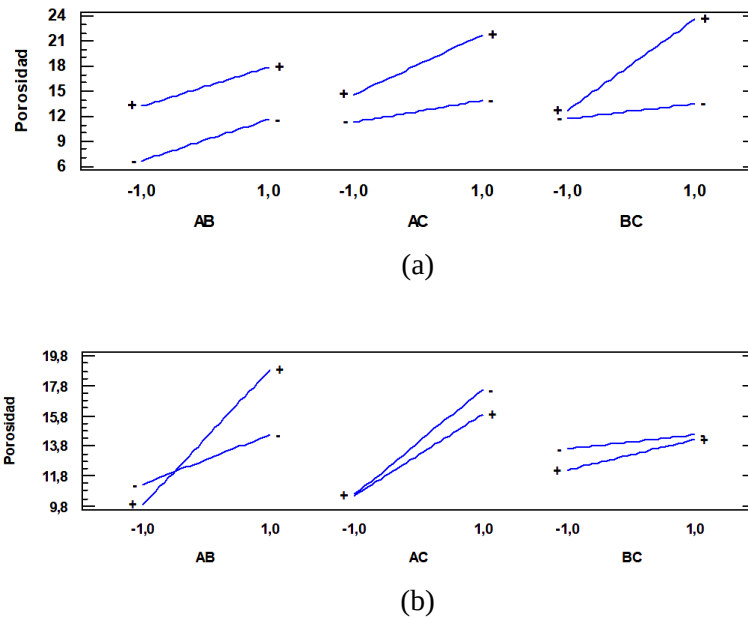


Figura 3-24: Gráficos de interacción entre las tres variables principales de proceso: tiempo de molienda (A), bimodal (B) y espaciador (C) en la porosidad (a) al usar $NaCl$ como espaciador y (b) con $(NH_4)_2CO_3$.

3.4 Medición de la contracción espumas de titanio

Se practica una medición de las dimensiones necesarias para el cálculo de volumen (altura y diámetro) antes y después del hot pressing. Esto se hace para cuantificar la disminución de tamaño luego de esta etapa, este fenómeno se conoce como contracción. Se registra un aumento radial entre 5 y 6 [%], producto de que la matriz de hot pressing tiene un diámetro superior a la matriz de compactación, siendo de 12 y 12,7 [mm], respectivamente. La altura se contrae, en algunos casos, hasta un 60 [%], se piensa que un porcentaje mayor de espaciador podría habilitar más volumen para el reacomodamiento de la microestructura. Durante el proceso de hot pressing, la presión y temperatura aplicada densifica las espumas, llegando a cerrar algunos espacios [82].

En Figura 3-25 se muestran gráficos de contracción v/s porosidad [%] con el fin de evaluar el efecto de las variables de entrada en la contracción [%]. Como se observa en la Figura 3-25 (a), las probetas fabricadas con espaciador tienen una contracción más alta independiente de su porosidad [%] y tipo de espaciador. Para la Figura 3-25 (b) se observa una tendencia a manifestar una menor contracción y porosidad alta en espumas con 20 [h] de molienda. La muestra con bicarbonato de amonio

$((NH_4)_2CO_3)$ 20 [h] de molienda, 75 [%] de bimodal y 40 [%] de espaciador presenta la contracción más baja en relación con su porosidad (39,98 [%]), a diferencia de aquella con 60 [%] de espaciador (57,30 [%]).

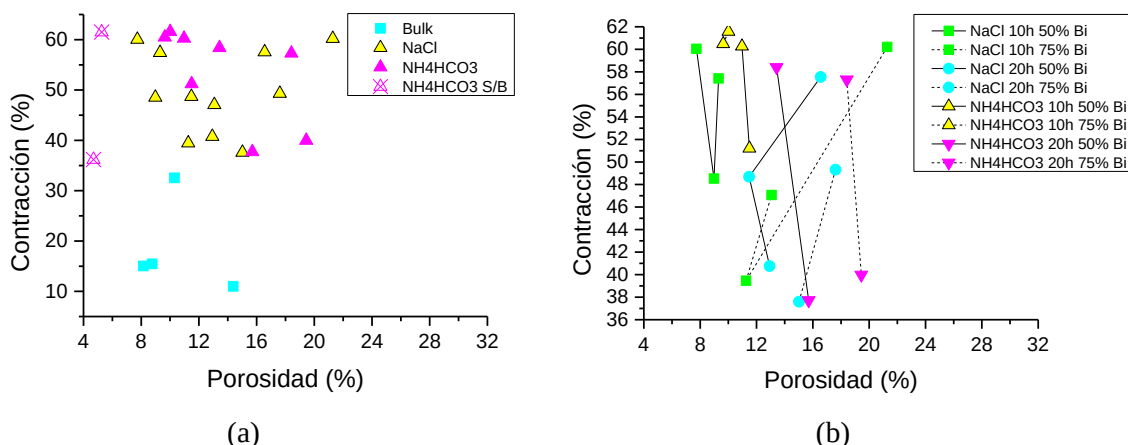


Figura 3-25: Gráficos de contracción v/s porosidad [%] (a) según tipo de espaciador (b) de acuerdo con las variables de proceso (tipo de espaciador, tiempo de molienda y bimodal).

La Figura 3-26 muestra la contracción relativa al porcentaje de espaciador incluido durante la etapa de mezclado. Las espumas con polvo fino molido 10 [h] tienen una tendencia a contraerse más. Al ocupar un 40 [%] de espaciador se genera una contracción variable y dependiente del resto de las variables de proceso. Con 60 [%] todas las muestras parecen mantener una relación con las configuraciones de manufactura, pero los resultados son mayores y más concentrados. Para los dos tipos de espaciador utilizados, la contracción disminuye relativo a la porosidad al moler el polvo de titanio c.p. durante 20 [h] y un 75 [%] de bimodal. Al usar un 60 [%] de espaciador se obtienen las contracciones más altas y cercanas entre sí. Para las probetas con 20 [h] de molienda se observa un alza progresiva de la contracción al incorporar más espaciador a la mezcla. Al analizar los resultados de contracción se evidencia que el espaciador es la característica que tiene más impacto. Se cree que la probeta en verde con una proporción volumétrica de espaciador mayor, poseen una densidad ponderada menor antes del hot pressing. También, es posible que la molienda de 10 horas no alcance a producir una relación, entre el diámetro equivalente de las partículas grandes y pequeñas, apropiada[56]. Por lo que se interpreta que este polvo fino no sería lo suficientemente pequeño como para llenar satisfactoriamente los espacios, entre las partículas de polvo grueso.

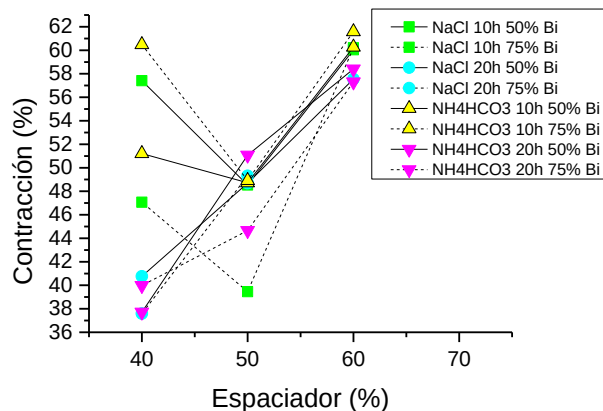


Figura 3-26: Contracción en función del porcentaje de espaciador agregado, agrupada según las variables de proceso.

A continuación, se analiza el efecto de las variables de entrada en la Figura 3-27. El espaciador tiende a incrementar la contracción para los dos tipos $NaCl$ y $(NH_4)_2CO_3$, con P-Value de 0,0323 y 0,0200 respectivamente. Se descarta el efecto del tiempo de molienda y porcentaje de bimodal (Figura 3-27 (a)) ya que, ambos P-Value son muy superiores a 0,05 (mayores que 0,7). En las probetas fabricadas con bicarbonato de amonio (Figura 3-27 (b)) el aumento en el tiempo de molienda podría generar una reducción de la contracción [%], con un P-Value de 0,0557. El efecto del bimodal sobre el porcentaje de contracción, para los ejemplares que fueron compactados con espaciador de $(NH_4)_2CO_3$, no se considera significativo al tener un P-Value de 0,743.

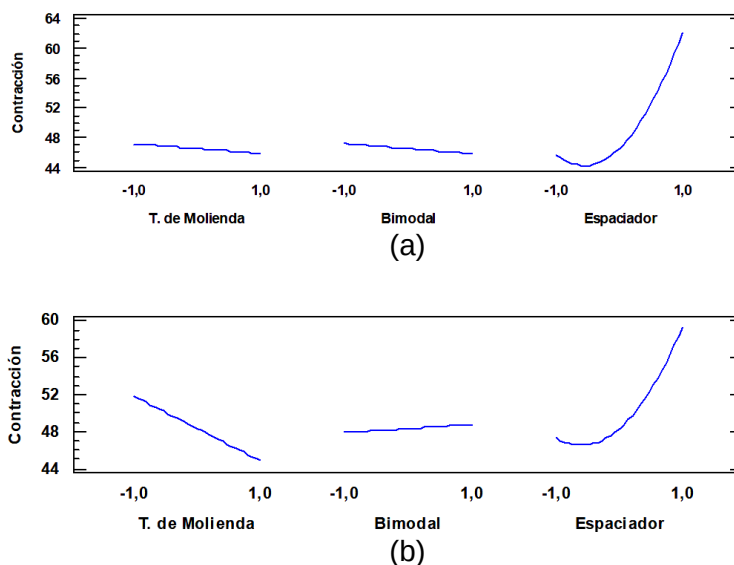


Figura 3-27: Gráficos de efecto de las tres variables principales de proceso: tiempo de molienda, bimodal y espaciador en la contracción (a) al usar $NaCl$ como espaciador y (b) con $(NH_4)_2CO_3$.

Finalmente, se estudia la interacción entre las variables de proceso (Figura 3-38), en las dos gráficas se tienen niveles de interacción similares. Todas las interacciones tienen un P-Value más alto que 0,05, con valores que van desde los 0,0961 para el tiempo de molienda y espaciador de bicarbonato de amonio, hasta los 0,4279. Se observó que el porcentaje de espaciador es la variable de proceso que más influye en el fenómeno de la contracción. También, se detectó cierta influencia del tiempo de molienda en los compactos con espaciador de bicarbonato de amonio.

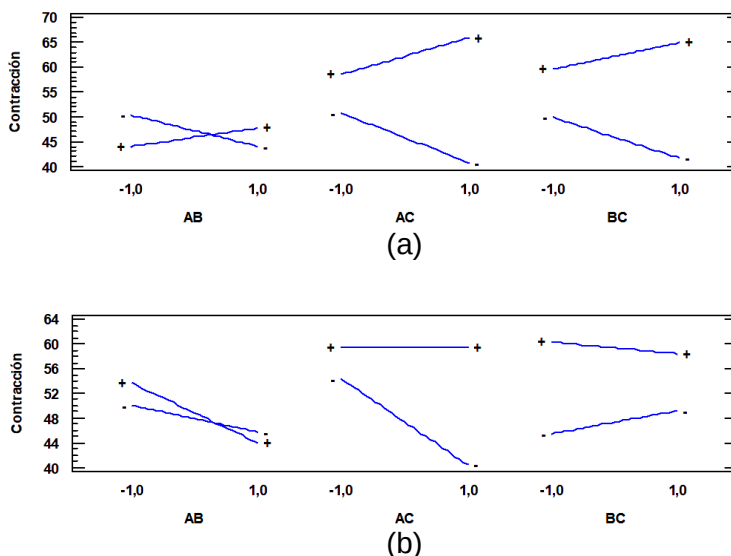


Figura 3-28: Gráficos de interacción entre las tres variables principales de proceso: tiempo de molienda (A), bimodal (B) y espaciador (C) en la contracción (a) al usar $NaCl$ como espaciador y (b) con $(NH_4)_2CO_3$.

3.5 Propiedades Mecánicas

Se caracteriza el comportamiento mecánico de las probetas. El análisis se inicia con la micro-dureza de las espumas de titanio, encontrando tres zonas características: Zonas oscuras, claras y mixta. La micro-dureza, junto con la porosidad permiten estimar el esfuerzo de fluencia de las muestras y cómo es influenciado por las variables de entrada. Luego se estima el módulo de elasticidad utilizando la relación de Nielsen. Para esto se ocupa el factor de forma, determinado en el análisis de imagen y la porosidad. Se compara el resultado obtenido al usar la porosidad de Arquímedes y la porosidad por análisis de imagen.

3.5.1 Micro-dureza

El ensayo de micro-dureza se practica realizando entre 30 y 40 indentaciones con una fuerza de 98,07 [mN]. Estas se realizan procurando medir una de las tres zonas características, presentadas en la

Figura 3-29. La zona oscura y se compone principalmente de partículas gruesas (Figura 3-29 (a)). El polvo fino produce las zonas claras, formadas por titanio sólido (Figura 3-29 (b)). La Figura 3-29 (c) representa las zonas mixtas, que incluyen una mezcla de partículas finas y gruesas. Además, el resultado depende de si la indentación se realiza en una zona cercana a las porosidades o sobre ellas.

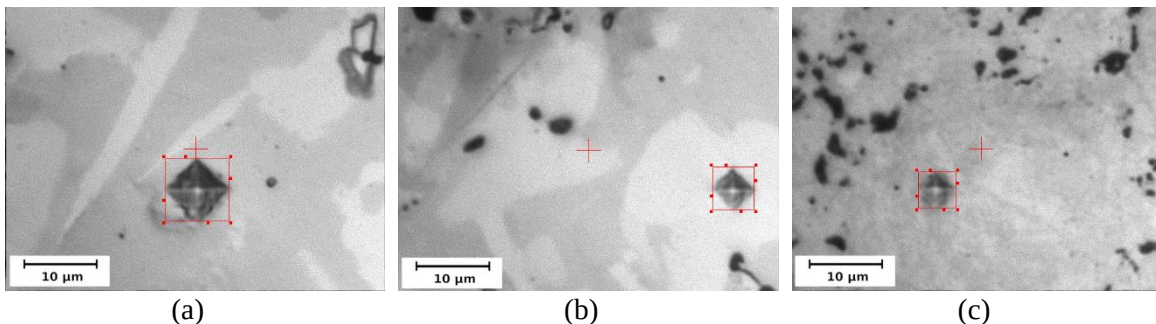
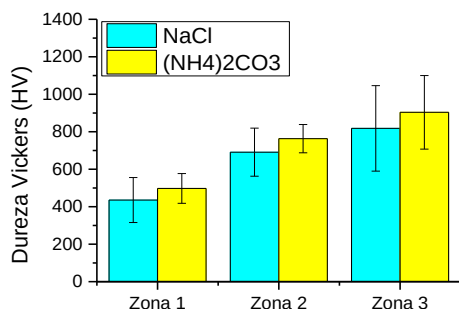


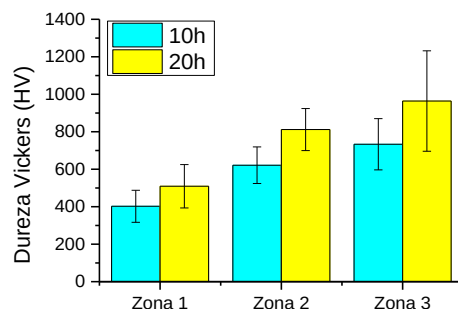
Figura 3-29: Zona de análisis para micro-dureza vistas en muestras con cloruro de sodio (a) Zona principalmente oscura (b) Zona mayoritariamente clara (c) Zona mixta.

La Figura 3-30 muestra los resultados de micro-dureza Vickers por zona. En los gráficos se etiquetan las zonas oscuras, claras y mixtas como zona 1, 2 y 3 respectivamente. Las zonas mixtas presentan la micro-dureza más alta, en promedio $821,16 \text{ [HV]} \pm 307,68$, las siguen las zonas claras con $687,46 \pm 159,49 \text{ [HV]}$ y finalmente las zonas oscuras ($435,92 \pm 145,93 \text{ [HV]}$). Se comienza analizando la Figura 3-30 (a), que expresa los resultados comparando el tipo de espaciador (NaCl y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Las espumas con bicarbonato de amonio exhiben una micro-dureza más elevada en las tres zonas. Esta diferencia es tan pequeña, que podría deberse a diferencias en la técnica de fabricación. En Figura 3-30 (b) se observa que la micro-dureza es superior al incorporar polvo fino con 20 [h] de molienda, media.

La zona característica oscura tiene una micro-dureza menor que la zona clara y esta, a su vez, es menor que en la mixta. Ejemplares compuestos de polvo fino, con un mayor tiempo de molienda, presenta una micro-dureza más alta, debido al fenómeno de endurecimiento por deformación de las partículas de titanio. Además, el porcentaje de óxido de circonio es mayor en los polvos molidos 20 [h], esta contaminación fortalece la fase alfa mejorando la resistencia mecánica. Con bimodal, al mezclar partículas gruesas y finas, se mejoran la resistencia mecánica al generar una combinación entre la mayor ductilidad de las partículas gruesas y la dureza y rigidez del polvo molido. Las partículas dúctiles se deforman, disipando energía producida por las cargas. Las muestras fabricadas con bicarbonato de amonio tienen una micro-dureza superior, pero es difícil asegurar una tendencia. En las muestras fabricadas con NH_4HCO_3 no se contemplan las con 40 y 60 [%] de espaciador. Además, existe una diferencia importante en el número de muestras estudiadas.



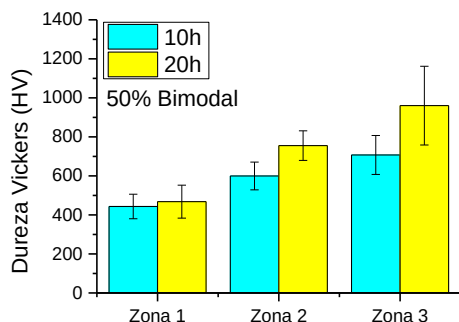
(a)



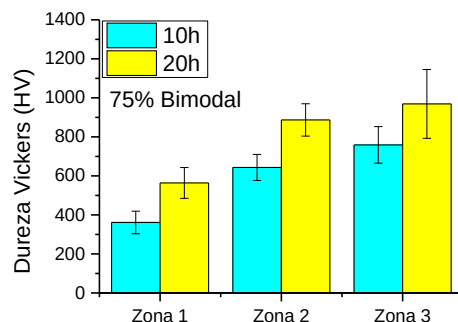
(b)

Figura 3-30: Micro-dureza por zonas (a) muestras hechas con cloruro de sodio y bicarbonato de amonio (b) muestras sometidas a 10 y 20 horas de molienda.

En la Figura 3-31 se detallan los resultados de la micro-dureza por zonas. Se presenta en la Figura 3-31 (b) los valores para probetas que se prepararon con un 75 [%] de partículas finas tienen una micro-dureza media de $697,15 \pm 246,58$ [HV] y con 50 [%] de bimodal $655,54 \pm 269,43$ [HV] (Figura 3-31 (a)). La tendencia de una micro-dureza mayor se mantiene para los ejemplares con polvo fino molido 20 [h]. Un porcentaje de bimodal alto permite incrementar la micro-dureza, al poseer una cantidad mayor de polvo fino. El polvo fino sufre endurecimiento por deformación en la etapa de molienda, que se amplifica en ciclos más largos por un mayor número de colisiones efectivas.



(a)



(b)

Figura 3-31: Micro-dureza por zona para muestras consolidadas con partículas finas sometidas a 10 y 20 horas de molienda (a) 50% de bimodal (b) 75% bimodal.

Finalmente se exhibe las gráficas de efecto e interacción en la Figura 3-32, en todos los casos se obtiene un P-Value mayor que 0,05. El tiempo de molienda en Figura 3-32 (a) tiene una pendiente positiva más alta, que el resto de las variables de proceso. Se muestra una tendencia del espaciador, a reducir la micro-dureza. El P-Value que corresponde al efecto del tiempo de molienda es el más bajo, con un valor de 0,0617 que se acerca al rango de confianza, pero sigue siendo mayor a 0.05. Lo que podría apoyar la idea de que la molienda endurece las partículas y se acentúa cuando están

presentes en una proporción más elevada. El resto de los factores tienen un P-Value que supera los 0,2878, por lo que se descarta el análisis.

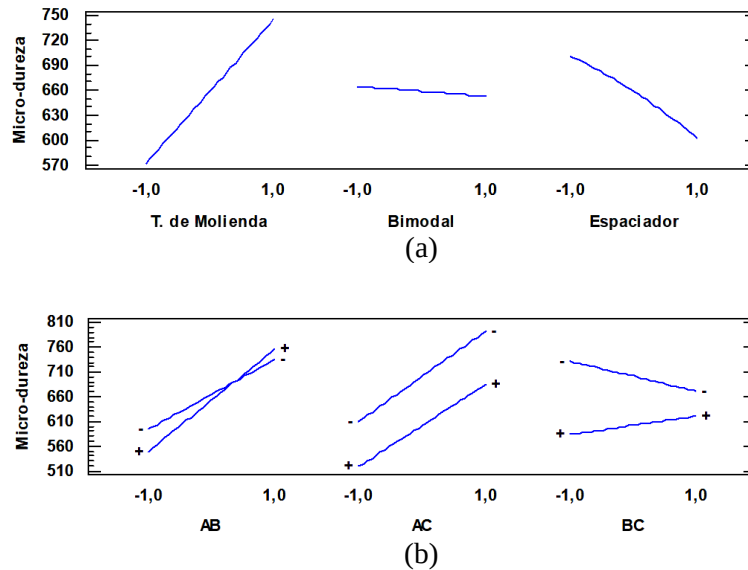


Figura 3-32: Gráficos comparativos de la micro-dureza para las tres variables principales de proceso: tiempo de molienda (A), bimodal (B) y espaciador (C) en espumas con *NaCl* de espaciador (a) efecto de las variables (b) interacción entre las variables.

3.5.2 Esfuerzos de fluencia de espumas de titanio

Con los valores obtenidos experimentalmente en los ensayos de micro-dureza, es posible calcular el esfuerzo de fluencia de las espumas mediante la relación determinada en el trabajo de Jha, et. al; [102]. En Figura 3-33 se presentan el esfuerzo de fluencia [MPa]. Para muestras de control sin espaciador (Figura 3-33 (a)) se tienen valores de 390,24 y 415,70 [MPa] para muestras con 50 y 75 [%] de bimodal respectivamente y polvo molido 10 [h], siendo el segundo mayor que el primero. La Figura 3-33 (b) muestra las espumas con cloruro de sodio (*NaCl*) como espaciador. En esta, donde es posible observar que las muestras que contienen polvo molido 20 [h] exhiben un esfuerzo de fluencia más alto. Una relación bimodal del 50 [%] tienen un esfuerzo de fluencia, en promedio un 16,48 [%] mayor que las probetas con una relación del 75 [%]. También es visible una tendencia a la baja del esfuerzo de fluencia al incrementar el porcentaje de espaciador. A través de los parámetros de manufactura se busca encontrar un balance entre la resistencia mecánica y el módulo de elasticidad óptimo. Pruebas realizadas con la técnica de ultrasonido determinaron que la rigidez del material se relaciona directamente con el área efectiva de la matriz [103]

Al moler el polvo fino se produce endurecimiento por deformaciones plástica, donde la mezcla entre partículas endurecidas y dúctiles aumenta el límite elástico de la probeta. Al existir un endurecimiento mayor de las partículas el esfuerzo de fluencia se eleva, pero al incluir demasiado la estructura se vuelve frágil. La molienda contamina los polvos con óxido de circonio generando un fortalecimiento de la fase alfa, que incrementa la resistencia mecánica [50].

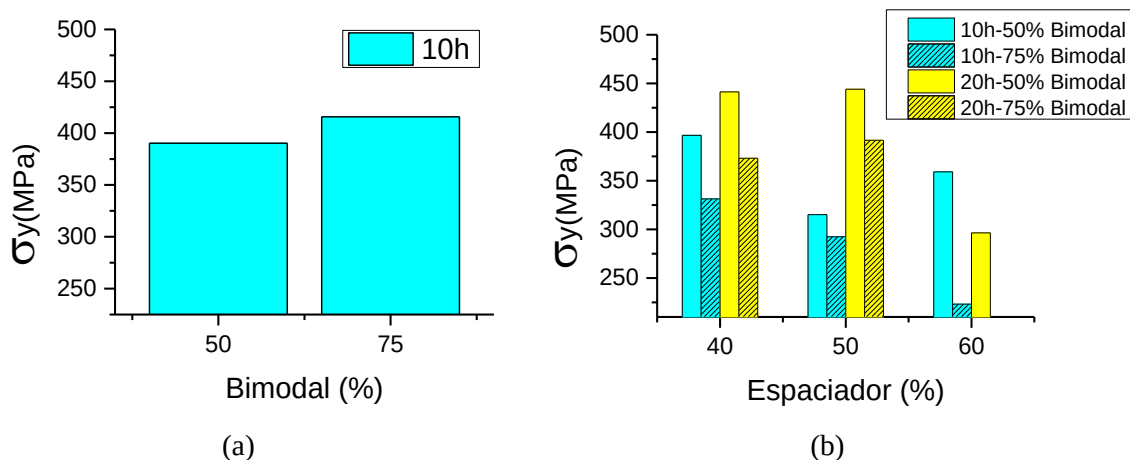


Figura 3-33: Esfuerzo de fluencia estimado a partir de la microdureza y densidad: (a)muestras de control con 0% de espaciador, 50% y 75 % de bimodal, (b) muestras con NaCl como espaciador.

La Figura 3-34 muestra el esfuerzo de fluencia para las matrices fabricadas con bicarbonato de amonio ($(NH_4)_2CO_3$) de espaciador. El valor obtenido presenta ningún patrón específico, los valores se mueven en un rango que va de los 361,52 a los 465,22 [MPa]. El ejemplar de control con 0% de bimodal y bicarbonato de amonio como espaciador tienen un esfuerzo de fluencia igual a 238,59 [MPa], es significativamente menor que el de las espumas con bimodal. Lo que significa un aumento del esfuerzo de fluencia al incluir polvo fino endurecido.

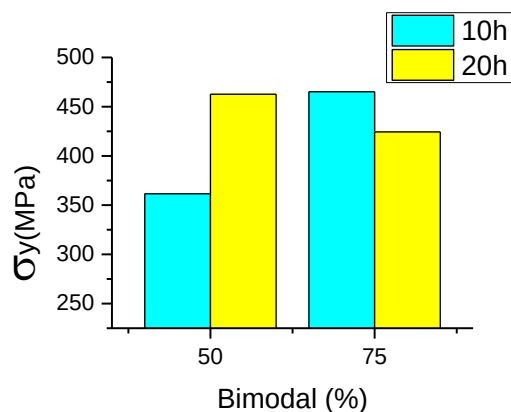


Figura 3-34: Esfuerzo de fluencia estimado a partir de la microdureza y densidad para espumas fabricadas usando bicarbonato de amonio ($(NH_4)_2CO_3$) como espaciador.

3.5.3 Módulo de Nielsen usando la porosidad y el factor de forma

Empleando la relación de Nielsen se calculó el módulo de elasticidad relacionado el factor de forma (F_f) y porosidad [%]. Las muestras de control en la Figura 3-35 tienen módulo de elasticidad mayor al de las muestras que incorporan espaciador, pero en promedio un 14,53 [%] más baja que la del titanio c.p. Ensayos practicados a muestras con distintos niveles de porosidad, muestran una disminución del módulo de elasticidad al aumentar la porosidad de los especímenes [104].

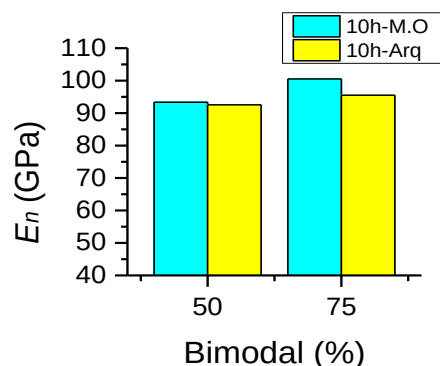


Figura 3-35: Muestras control con polvo molido 10 horas y un 50 y 75 [%] de bimodal.

En Figura 3-36 se muestran gráficas del módulo de Nielsen en función del porcentaje de espaciador agregado para porosidades calculadas mediante el análisis de imagen y Arquímedes. Los valores más bajos están, alrededor de los 70 [GPa] para muestras para espumas con 20 [h] de molienda. Las probetas con 75 [%] de bimodal tienen un módulo de elasticidad menor que las con 50 [%] de bimodal, con promedios de 76,40 y 84,06 respectivamente para el cálculo utilizando la porosidad de Arquímedes. En la mayoría de los casos se observa una tendencia a la disminución del módulo de Nielsen al aumentar la cantidad de espaciador.

Las tres variables de proceso ayudan a disminuir el módulo de elasticidad de las probetas, llegando a valores que rondan los 70 [GPa]. Esta mejora significativa, el titanio c.p tiene un módulo de elasticidad cercano a 110 [GPa], sigue estando lejos comparado con los 20 [GPa] que tienen en promedio el hueso cortical. Un módulo elástico más pequeño se explica por la disminución de la porosidad y el factor de forma generada por las variables de proceso, como se determinó anteriormente.

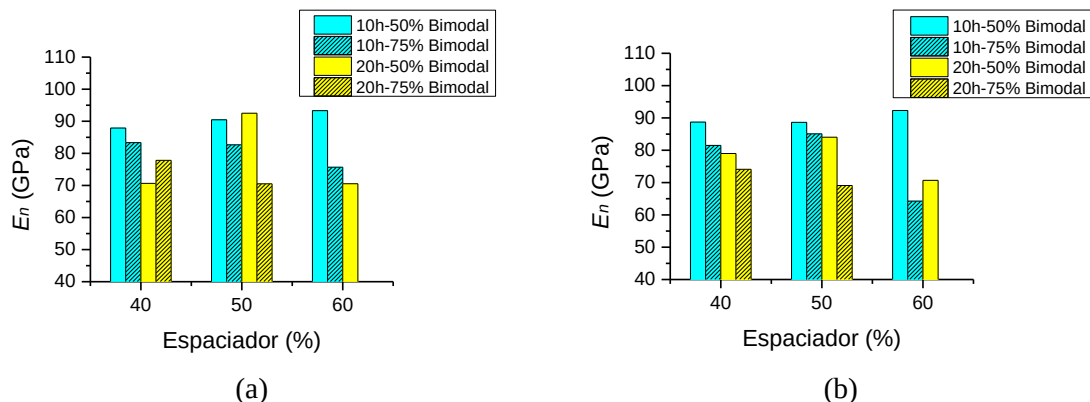


Figura 3-36: Módulo de elasticidad de Nielsen para muestras con NaCl de espaciador (a) porosidad medida por análisis de imagen, (b) porosidad medida con el método de Arquímedes.

La Figura 3-37 detalla el módulo de elasticidad para espumas fabricadas con bicarbonato de amonio como espaciador. El módulo elasticidad para las probetas con 20 [h] de molienda es un 30,77 [%] menor a las con 10 [h]. La muestra con 0% de bimodal tienen un módulo de Nielsen de 106.68 y 108.17 [GPa] utilizando porosidad por microscopia óptica y relación masa volumen, respectivamente. Esta probeta es la menos porosa con una porosidad total de 1,47 [%] con el protocolo de Arquímedes y 0,15 [%] usando análisis de imagen, también tiene el factor de forma más cercano a 1. Las probetas con un 75 [%] bimodal tienen valores más pequeños.

El módulo de Nielsen disminuye al aumentar el tiempo de molienda y porcentaje bimodal. Esto se debe a lo determinado anteriormente, donde se vio que estas variables aumentan la porosidad y reducen el factor de forma.

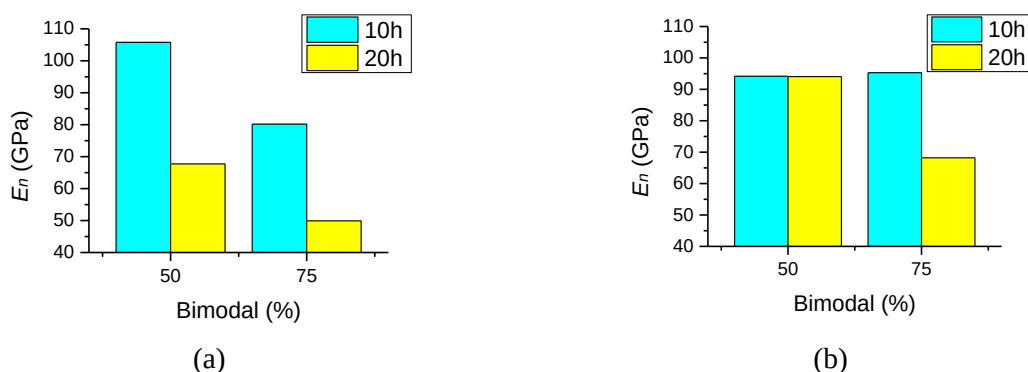


Figura 3-37: Módulo de elasticidad de Nielsen estimado mediante la relación de Nielsen para muestras con $(NH_4)_2CO_3$ de espaciador (a) porosidad medida por análisis de imagen, (b) porosidad medida usando relación masa volumen.

Al terminar, la Figura 3-38 muestra las gráficas de efecto e interacción para probetas manufacturadas ocupando cloruro de sodio (*NaCl*). El tiempo de molienda y porcentaje de bimodal tienen la mayor influencia en reducir el módulo de elasticidad. Estas variables interactúan con el porcentaje de espaciador, incrementando el efecto que este tiene. Todos los casos exhibidos tienen un P-Value mayor a 0,05, siendo el menor 0,1080. Por lo que, se descartaran los efectos y las interacciones obtenidas.

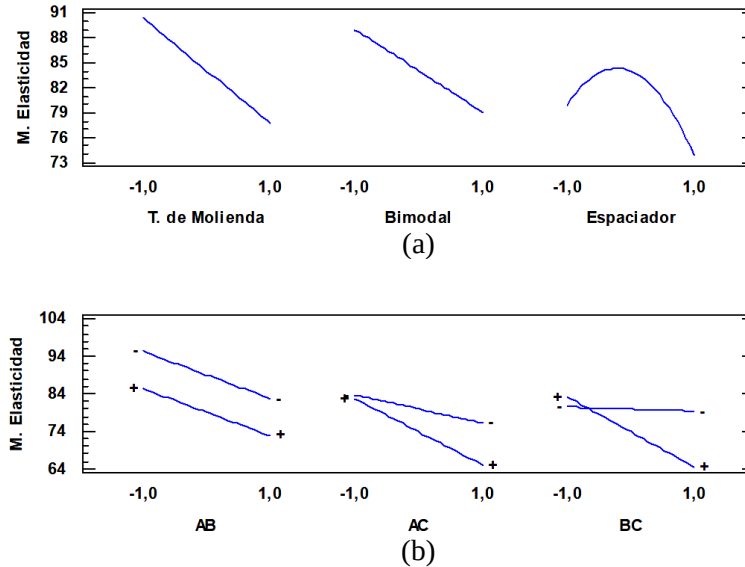


Figura 3-38: Gráficos comparativos del módulo de Nielsen para las tres variables principales de proceso: tiempo de molienda (A), bimodal (B) y espaciador (C) en espumas con *NaCl* como espaciador (a) efecto de las variables (b) interacción entre las variables.

3.6 Análisis de costos

Para finalizar es pertinente estudiar la diferencia que hay en los costos de manufactura de las distintas muestras. La molienda es la etapa más característica, al ser esta la con mayor variación dentro del proceso. Probetas incorporan proporciones distintas de polvo, sometidos a tiempos de molienda variables. Para el análisis se supone una proporción inversa entre tiempo de molienda y la vida útil por lo que, duplicar el tiempo de molienda disminuiría más rápidamente la vida útil de los medios. Según se indica, a la fecha, el precio de los contenedores y bolas es de 1.499 [USD][87]. Por lo que esta etapa es un eslabón clave, que puede tener incidencia directa en la viabilidad del proyecto. Es posible estimar los costos de molienda, unitarios por muestra, mediante la siguiente relación:

$$C_m[USD] = \frac{Ti_{muestra}[g] * t_{molienda}[h] * C_{medio}[USD] * Bimodal[\%]}{Ti_{lotemolienda}[g] * V_{utilmedio}[h] * 100} \quad (9)$$

Donde:

C_m = Costo de molienda por muestra [USD]

$Ti_{muestra}$ = Masa Ti muestras [g]

$Ti_{lotemolienda}$ = Masa Ti lote de molienda [g]

$t_{molienda}$ = Tiempo de molienda [h]

C_m = Costo medios de molienda [USD]

$V_{utilmedio}$ = Vida útil de los medios de molienda [h]

Si agrupamos las variables del tiempo de molienda [h] y el porcentaje de bimodal [%] podemos definir al resto de los parámetros como un constante “A” que dependen de la configuración del proceso. Obteniendo lo siguiente:

$$C_m = A * \frac{t_{molienda} [h] * Bimodal [%]}{100} \quad (9)$$

Donde:

$$A = \frac{Ti_{muestra} [g] * C_{medio} [USD]}{Ti_{lotemolienda} [g] * V_{utilmedio} [h]}$$

Considerando la proporción de polvo fino, 50 y 75 [%], y el tipo de molienda, 10 y 20 [h], se obtuvo la relación del costo marginal de producción por muestra. La Figura 3-39 muestra los resultados, donde se observa que el valor marginal de producir espumas con 20 [h] de molienda y 75 [%] de bimodal puede llegar a ser hasta 3 veces mayor al de las espumas con 10 [h] de molienda y 50 [%] bimodal. Es importante evaluar esto ya que, pese a que se obtienen propiedades superiores al utilizar polvo fino y una mayor proporción de bimodal, puede que no se justifique la diferencia.

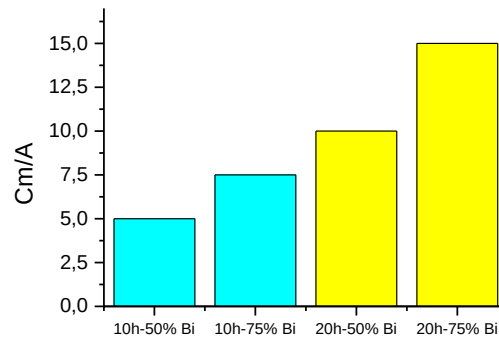


Figura 3-39: Relación costo proceso de molienda para las muestras, según su tiempo de molienda y proporción bimodal.

4 Análisis de resultados

El estudio realizado a las partículas de titanio c.p. y molido 10 y 20 [h] comienza con un análisis cualitativo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), donde se observó que existe una disminución del tamaño medio de partícula al aumentar el tiempo de molienda. Las colisiones efectivas producen endurecimiento por deformación, que eventualmente generó fracturas en los polvos. El titanio c.p. tiene una morfología predominantemente irregular, que se vuelve más esférica al aumentar el tiempo de molienda. El recurrente impacto y roce de los medios de molienda genera desgaste en la superficie de las partículas, un tiempo de molienda más alto amplifica este fenómeno. Se continuó con un análisis EDS, que evidenció la presencia de óxido de circonio como contaminante. Este se desprende de los medios de molienda y aumenta su concentración al extender el ciclo de molienda, debido a un incremento en el número de colisiones. La caracterización granulométrica confirmó una disminución del tamaño de partícula luego de la molienda e indica una disminución progresiva del diámetro cuando se prolonga molienda. También se tornan más homogéneas, según indica la distribución granulométrica. Una captura SEM de los espaciadores, permite ubicar el tamaño de partícula en un rango. Cloruro de sodio ($NaCl$) se encuentra en un rango entre 100 y 200 [μm] y el bicarbonato de amonio ($(NH_4)_2CO_3$) entre 250 [μm] y 425 [μm], aproximadamente.

Una vez consolidadas las probetas se evalúa el efecto de las variables de proceso en los resultados obtenidos. Estas variables de proceso son: Tipo de espaciador, tiempo de molienda [h], proporción bimodal [%] y porcentaje de espaciador [%]. Se inicia analizando imágenes obtenidas mediante micrografía electrónica de barrido (SEM), se aprecia una reducción considerable del tamaño de poro después del hot pressing. Las espumas fabricadas con bicarbonato de amonio ($(NH_4)_2CO_3$) tienen un tamaño de poro menor respecto al diámetro del espaciador. Muestras con polvo fino molido 20 [h] tienen una rugosidad en la superficie de las porosidades elevada. Esto sugiere una menor consolidación durante la fase de sinterizado lo que, supondría la necesidad de aumentar la temperatura de sinterizado al utilizar esta configuración.

Para determinar la porosidad inducida por el espaciador, se practica un análisis por microscopía óptica. Se obtienen histogramas de las porosidades distribuidas según el diámetro equivalente, estos indican que tanto el tiempo de molienda como el porcentaje de bimodal, son variables de proceso que aumentan la porosidad inducida por el espaciador. Los mejores resultados se obtuvieron al utilizar 20 [h] de molienda y 75 [%] de bimodal. El polvo fino se introduce en las cavidades vacías ayudando con la densificación, produciendo un consolidado más sólido. Se mide un tamaño de poro mucho menor al diámetro del espaciador. Luego de hot pressing el tamaño de poro se reduce

considerablemente, además, producto de la presión de compactación las partículas de espaciador se pueden triturar, reduciendo sus dimensiones. El bicarbonato de amonio puede romperse de manera más fácil ya que, presenta una menor densidad que el cloruro de sodio. Los diámetros equivalentes de las probetas fabricadas con bicarbonato de amonio fueron menores, pese a tener un diámetro de espaciador superior. La morfología de poros se mostró más irregular en ejemplares más porosos.

La caracterización física se realizó con pruebas no destructivas. La porosidad se determinó mediante el método de Arquímedes, se observan valores más altos con polvo fino molido 20 [h] en una proporción del 75 [%] para ambos tipos de espaciador. Al comparar con las porosidades de las muestras de control, se confirma que el espaciador y bimodal permiten obtener porosidades más altas. Un ciclo prolongado de molienda y polvo fino aumentan el efecto del espaciador en la porosidad de las muestras. Partículas finas llenan los espacios que se producen entre el polvo más grueso, permitiendo consolidados en verde más sólidos que retienen mejor la forma. Las probetas fabricadas con bicarbonato de amonio como espaciador son en promedio más porosas que las con cloruro de sodio, utilizando polvo molido por 10 y 20 [h]. En las muestras donde se emplea cloruro de sodio como espaciador, la porosidad aumenta al incorporar un mayor porcentaje de espaciador. Mientras que las probetas con bicarbonato de amonio disminuyen su porosidad. La diferencia radica en el método de eliminación del espaciador, el cual para el NaCl se realiza por disolución, mientras que en el caso del NH_4HCO_3 esta ocurre al interior del horno de sinterización. En este último caso, un mayor porcentaje de espaciador podría en el caso de la eliminación por temperatura, facilitar la salida de este y por ende queda más tiempo para que ocurran los fenómenos de transferencia de calor y transporte de masa, cerrando los poros.

Como es de esperar, después del sinterizado las probetas se contraen, disminuyendo su volumen. La contracción de las muestras se calcula midiendo el diámetro y radio, antes y después del hot pressing. El volumen de los consolidados en verde se compara con el de las espumas para analizar la disminución por contracción. Para los dos tipos de espaciador utilizados, la contracción disminuye en relación con su porosidad al moler el polvo de titanio c.p. durante 20 [h] y un 75 [%] de bimodal. Al usar un 60 [%] de espaciador se obtienen las contracciones más altas y cercanas entre sí. Para las probetas con 20 [h] de molienda se observa un alza progresiva de la contracción al incorporar más espaciador a la mezcla. En los resultados de contracción se evidencia que el espaciador es la característica que tiene más impacto. Se cree que la probeta en verde con una proporción volumétrica de espaciador mayor, posee una densidad ponderada menor antes del hot pressing. El uso de polvo fino también disminuye la contracción. Esto último puede ser resultado del mayor nivel de

densificación que genera el uso de un polvo más fino que es capaz de acomodarse entre los espacios dejados por partículas de mayor tamaño.

Al analizar las propiedades mecánicas de las espumas, se busca una microdureza y esfuerzo de fluencia lo más alto posible y un módulo de elasticidad cercano al del hueso cortical. En un comienzo se emplea un ensayo de microdureza, evaluando las tres zonas características de las muestras. Las zonas oscuras se componen de partículas de polvo fino y las claras de polvo grueso. La zona característica oscura tiene una microdureza menor que la zona clara y esta, a su vez, es menor que en la mixta. Ejemplares compuestos de polvo fino, con un mayor tiempo de molienda, presenta una microdureza más alta, debido al fenómeno de endurecimiento por deformación de las partículas de titanio. Además, el porcentaje de óxido de circonio es mayor en los polvos molidos 20 [h], esta contaminación fortalece la fase alfa mejorando la resistencia mecánica. Con bimodal, al mezclar partículas gruesas y finas, se mejoran la resistencia mecánica al generar una combinación de elementos dúctiles y rígidos. Las partículas dúctiles se deforman, funcionando como disipadores de energía. Las muestras fabricadas con bicarbonato de amonio tienen una microdureza superior, pero es difícil asegurar una tendencia. En las muestras fabricadas con $(NH_4)_2CO_3$ no se incluyeron las con 40 y 60 [%] de espaciador. Además, existe una diferencia importante en el número de muestras estudiadas. Un porcentaje de bimodal alto permite incrementar la microdureza, al incluir más partículas pequeñas. El polvo fino sufre endurecimiento por deformación en la etapa de molienda, que se amplifica en ciclos prolongados, debido a un mayor número de colisiones efectivas.

El esfuerzo de fluencia se calcula a través de la relación entre la microdureza y la porosidad, que fue más alta en espumas con 20 [h] de molienda y 50 [%] de espaciador. Al moler el polvo fino se produce endurecimiento por deformaciones plásticas, la mezcla entre partículas endurecidas y dúctiles aumenta el límite elástico de la probeta. Con un endurecimiento mayor de las partículas el esfuerzo de fluencia se eleva, pero al incluir demasiado la estructura se vuelve frágil. La molienda contamina los polvos con óxido de circonio generando un fortalecimiento de la fase alfa, que incrementa la resistencia mecánica. El ejemplar de control con 0% de bimodal y bicarbonato de amonio como espaciador tienen un esfuerzo de fluencia de 238,59 [MPa], es significativamente menor que el de las espumas con bimodal. Lo que confirma un aumento del esfuerzo de fluencia al incluir polvo fino endurecido.

Usando la relación de Nielsen se estima el módulo de Nielsen de las muestras. Las tres variables de proceso (tiempo de molienda, bimodal y espaciador) ayudan a disminuir el módulo de elasticidad de

las probetas, llegando a valores que rondan los 70 [GPa]. Esta mejora significativa, el titanio c.p tiene un módulo de elasticidad cercano a 110 [GPa], sigue estando lejos de los 20 [GPa] que tienen en promedio el hueso cortical. Un módulo de Nielsen más pequeño se explica por la disminución de la porosidad y el factor de forma generada por las variables de proceso, como se determinó anteriormente. El módulo de Nielsen disminuye al aumentar el tiempo de molienda y porcentaje de bimodal. Esto se debe a lo descrito anterior mente, donde se vio que estas variables aumentan la porosidad y reducen el factor de forma.

Finalmente, un análisis de los costos, enfocado en el proceso de molienda, determinó que marginalmente el costo de manufactura de las muestras más caras puede incluso triplicar el de la configuración más económica (10 [h] y 50 [%] bimodal v/s 20 [h] y 75 [%] bimodal, respectivamente). Por lo que es imperante analizar si obtener mejores resultados se justifica en función del alza de los costos.

5 Conclusiones

Se determinó que los parámetros de proceso adecuados para el estudio de la síntesis de espuma de titanio se encuentran en la etapa de la preparación de polvos. Estas variables son: el tiempo de molienda, porcentaje de bimodal, porcentaje y tipo de espaciador. También, se detectó la presencia de óxido de circonio como contaminante. Este se desprende de los medios de molienda y aumenta su concentración al extender el ciclo de molienda.

El efecto de las condiciones de procesamiento fue evaluado mediante la obtención de propiedades microestructurales y físicas, como la porosidad y la contracción. Al aumentar los parámetros de proceso, la porosidad tiende a ser más alta. También, se aprecia una reducción considerable del tamaño de poro después del hot pressing. En muestras con polvo fino molido 20 [h] se tuvo una rugosidad mayor. Esto sugiere una menor consolidación durante la fase de sinterizado, por falta de temperatura. La morfología de poros se mostró irregular en ejemplares más porosos. El polvo fino aumenta el efecto del espaciador en la porosidad de las espumas.

Respecto al desempeño mecánico, se midió la micro-dureza en las tres zonas características: oscura, clara y mixta. La zona característica oscura tiene una micro-dureza menor que la zona clara que a su vez, es menor a la mixta. Un mayor tiempo de molienda genera una micro-dureza más alta, debido al fenómeno de endurecimiento por deformación y la contaminación por óxido de circonio. La combinación de partículas endurecidas y dúctiles genera una microestructura capaz de soportar cargas mayores. Lo que, aumentó el esfuerzo de fluencia y por consiguiente el desempeño mecánico. Un exceso de polvo fino produce una matriz frágil, ya que este es menos dúctil y tiende a mejorar la porosidad de los compactos.

Mediante los cálculos realizados, y el efecto de los parámetros de procesamiento, se determinó que las tres variables ayudan a disminuir el módulo de elasticidad de las probetas. Al aumentar la porosidad y reducir el factor de forma, se consiguen valores que rondan los 70 [GPa]. Los parámetros de procesos con que se obtendrían mejores resultados son: 20 horas de molienda, 75 [%] de bimodal y 60 [%] de cloruro de sodio (NaCl) como espaciador. Es necesario tomar en consideración los costos de preparación de polvo. Por ejemplo, pese a que la muestra con 10 h de molienda y 50 % bimodal no presentar el mejor desempeño mecánico, sigue estando dentro del rango aceptable para su posible implantación en implantes médicos.

6 Bibliografía

1. Mundial, G.B. *Esperanza de Vida al nacer, total (años)*. 23/05/2021];
:[Available from: <https://datos.bancomundial.org/indicador/SP.DYN.LE00.IN>.
2. Estadísticas, I.N.d. *Esperanza de vida*. 24/05/2021]; Available from: <https://www.ine.cl/ine-ciudadano/definiciones-estadisticas/poblacion/esperanza-de-vida>.
3. Organization, W.H. *World Health Statistics*. 2021 24/05/2021]; Available from: <https://www.who.int/data/gho/publications/world-health-statistics>.
4. Bull, F.C., et al., *World Health Organization 2020 guidelines on physical activity and sedentary behaviour*. British journal of sports medicine, 2020. 54(24): p. 1451-1462.
5. Guthold, R., et al., *Worldwide trends in insufficient physical activity from 2001 to 2016: a pooled analysis of 358 population-based surveys with 1·9 million participants*. The lancet global health, 2018. 6(10): p. e1077-e1086.
6. Ormeño Illanes, J. and E. Quevedo Langenegger, *Calidad del aire e incidencia de fractura osteoporótica de cadera en Chile*. Revista de Osteoporosis y Metabolismo Mineral, 2019. 11(4): p. 87-91.
7. Alarcón Alarcón, T. and J. González-Montalvo. *Fractura osteoporótica de cadera: Factores predictivos de recuperación funcional a corto y largo plazo*. in *Anales de medicina interna*. 2004. SciELO Espana.
8. Pivec, R., et al., *Hip arthroplasty*. The Lancet, 2012. 380(9855): p. 1768-1777.
9. Kurtz, S., et al., *Projections of primary and revision hip and knee arthroplasty in the United States from 2005 to 2030*. Jbjs, 2007. 89(4): p. 780-785.
10. Davis, J., *Materials for Medical Devices*. 2003, ASM Handbook Series.: ASM International.
11. Ratner, B.D., et al., *Biomaterials Science, An Introduction to Materials in Medicine*. 1996, London: ACADEMIC PRESS.
12. Williams, D.F., *The Williams Dictionary of Biomaterials*. 1999: Liverpool University Press.
13. Roldán, S., et al., *Ingeniería de Tejidos y Aplicaciones*. 2016, Medellín: Instituto Tecnológico Metropolitano.
14. Biesiekierski, A., et al., *A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys*. 2012. 8(5).
15. Murphy, W., J. Black, and G. Hastings, *Handbook of Biomaterial Properties*. 2016, New York: Springer.
16. Wang, L. and L.-C. Zhang, *Development and Application of Biomedical Titanium Alloys*. 2018, shajah: Bentham Science.
17. K, V.D.G., *Human Anatomy*. 2001, Boston: McGraw-Hill College.
18. Parfitt, A.M., *The coupling of bone formation to bone resorption: a critical analysis of the concept and of its relevance to the pathogenesis of osteoporosis*. 1982, Elsevier.
19. Niinomi, M., *Mechanical properties of biomedical titanium alloys*. Materials Science and Engineering: A, 1998. 243(1-2): p. 231-236.
20. Noyama, Y., et al., *Bone loss and reduced bone quality of the human femur after total hip arthroplasty under stress-shielding effects by titanium-based implant*. Materials transactions, 2012. 53(3): p. 565-570.
21. Vived, À.M., *Fundamentos de fisiología de la actividad física y el deporte*. 2005, Madrid: Médica Panamericana.
22. Belinha J, C.C., Manzanares M, M A, *The Computational Mechanics of Bone Tissue Biological Behaviour, Remodelling Algorithms and Numerical Applications*. Vol. 35. 2020, Cham, Switzerland: Springer.
23. Alberts Bruce, J.A., Lewis Julian, Morgan David, Raff Martin, Roberts Keith, Walter Peter, *Molecular Biology THE CELL*, ed. 6th. 2015, New York: Garland Science.
24. Sepúlveda, J. and R.M. Medina, *Histología. Biología celular y tisular. Instructivo de laboratorio*. 2015, Nuevo León: MCGRAW-HILL INTERAMERICANA EDITORES.
25. Pawlina W, R.M.H., *Histología Texto Y Atlas*. 2015, Barcelona: Wolters Kluwer.

26. Eriksen, M.a.L., *Anatomía humana : unidad 1, fascículo 1 : generalidades de anatomía humana*. 2001, México: UNAM, Facultad de Odontología.
27. Sommerfeldt D W, R.C.T., *Biology of bone and how it orchestrates*. 2001, New York, USA: Springer-Verlag.
28. Miralles, *Biomecanica Clinica de Los Tejidos y Las Articulaciones del Aparato Locomotor*. 2007, 8445815180, España: Elsevier.
29. Canalda, C. and E. Brau, *Endodoncia*. 2014, Barcelona: Elsevier España.
30. P., H.I., *Physics of the Human Body*. 2007, New York: Springer.
31. Morgan, E.F., G.U. Unnikrisnan, and A.I. Hussein, *Bone Mechanical Properties in Healthy and Diseased States*. 2018. 20: p. 119-143.
32. Mubeen Basharat, A.I., Jameel Azher, *STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES OF BONES AND MECHANICS OF BONE FRACTURE*. 2015.
33. Dempster Wilfrid T, L.R.T., *Compact bone as a non-isotropic material*. 1952.
34. Sanger, A., "*LAS FUERZAS Y SU MEDICIÓN*": *LEY DE HOOKE*. 2005, Escuela de Enseñanza Media.
35. Albrektsson, T. and C. Johansson, *Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration*. 2001. 10.
36. Prasad Swain, B., *Nanostructured Materials and their Applications*. 2021, Manipur: Springer.
37. Albrektsson, T., *Direct bone anchorage of dental implants*. The Journal of prosthetic dentistry, 1983. 50(2): p. 255-261.
38. Lascano, S., *Obtención y caracterización de TI c.p. poroso para aplicaciones biomédicas*. 2012.
39. Williams, D.F., *Definitions in biomaterials : proceedings of a consensus conference of the European Society for Biomaterials*. 1987, Amsterdam: Elsevier.
40. Salvatierra, N., et al., *¿Qué es la biocompatibilidad?* 2009.
41. Geetha, M., et al., *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic*. 2009. 54(3).
42. ZIEROLD, A.A., *REACTION OF BONE TO VARIOUS METALS*. Archives of Surgery, 1924. 9(2): p. 365-412.
43. Venable, C.S., W.G. Stuck, and A. Beach, *The effects on bone of the presence of metals; based upon electrolysis: an experimental study*. Annals of surgery, 1937. 105(6): p. 917.
44. Weeks, M.E., *The discovery of the elements. XI. Some elements isolated with the aid of potassium and sodium: Zirconium, titanium, cerium, and thorium*. 1932. 9(7).
45. Lehmhus, D., et al., *Structural Materials and Processes in Transportation*. 2013, Weinheim: Wiley-VCH.
46. Park, J.B. and J.D. Bronzino, *Biomaterials Principles and Applications*. 2000, Boca Raton, Florida: CRC PRESS.
47. Gil, F. and J.A. Planell Estany, *Aplicaciones biomédicas del titanio v sus aleaciones*. 9 p., 1993.
48. Wadood, A., *TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS*. 2018, Islamabad: Higher Education Commission.
49. Kishawy, H.A. and S.A. Hosseini, *Machining Difficult-to-Cut Materials*. 2019: Springer International Publishing.
50. Brunette, D.M., et al., *Titanium in Medicine Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*. 2001, Berlin: Springer.
51. Leyens, C. and M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications*. 2003, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
52. Library, W.O., *ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2003, Weinheim: Wiley-VCH.
53. Lin, N., et al., *Surface texture-based surface treatments on Ti6Al4V titanium alloys for tribological and biological applications: A mini review*. Materials, 2018. 11(4): p. 487.

54. Suarez, M., et al., *Consideraciones sobre la experimentación in vivo*. 2018. 22(3).
55. Bai, Y., G. Wagner, and C.B. Williams, *Effect of Particle Size Distribution on Powder Packing and Sintering in Binder Jetting*. 2017. 139(8).
56. Rajabi, J., et al., *Exploring the usage of nano and micro sized- powders on the μ PIM Process-A review*. 2012.
57. X, Y., et al., *Novel powder packing theory with bimodal particle size distribution-application in superalloy*. *Advanced Powder Technology*. 2018. 29(9): p. 2280–2287.
58. Wang, Y., et al., *High tensile ductility in a nanostructured metal*. *Nature*, 2002. 419(6910): p. 912-915.
59. Yao, G., et al., *Facile manufacturing of bimodal grained copper with nanoparticles*. *Materials Letters*, 2020. 281: p. 128606.
60. AGUIRRE BARRIENTOS, T.A., " *EFFECTO DE LA ESTRUCTURA BIOMODAL Y POROSIDAD SOBRE EL MÓDULO DE ELASTICIDAD Y ESFUERZO DE FLUENCIA EN ESPUMAS DE TI-TA-Sn*". 2018.
61. Rodriguez, A., M. Punset, and J.A. Calero, *Powder metallurgy with space holder for porous titanium implants: A*. 2020.
62. Bram, M., et al., *Advances in powder metallurgy*. 2013: Elsevier.
63. Nield, D.A. and A. Bejan, *Convection in Porous Media*. 2006, New York: Springer.
64. Dukhan N, A., *Metal Foams: Fundamentals and Applications*. 2013, Pennsylvania: DEStech Publications, Inc.
65. chemistry, i.u.o.p.a.a., *Manual os Symbols and Terminology for physicochemical quantities and units*. 1972, Washington: Commission on Colloid and Surface Chemistry.
66. Aguilar, C., et al., *EFFECTO DE LA MICROESTRUCTURA BIMODAL SOBRE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ESPUMAS BASE TITANIO*. *La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, RLMM*, 2019(2).
67. Torres, Y., et al., *Development of porous titanium for biomedical applications: A comparison between loose sintering and space-holder techniques*. *Materials Science and Engineering: C*, 2014. 37: p. 148-155.
68. Lascano, S., et al., *Graphene-coated Ti-Nb-Ta-Mn foams: A promising approach towards a suitable biomaterial for bone replacement*. *Surface and Coatings Technology*, 2020. 401: p. 126250.
69. Montanaro, L., Y. Jordan, and G. Fantozzi, *Ceramic Foams by Powder Processing*. 1998.
70. Sanz-Herrera, J.A., *Biomaterials for Bone Tissue Engineering*. 2020, Basel: MDPI.
71. Ohio State University, A., *The Ohio State Engineer*. 1943, Columbus: Ohio State University.
72. Groover, M.P., *Fundamentos de Manufactura Moderna*. 2007, México D. F.: McGraw-Hill Interamericana Editors.
73. Samal, P. and J. Newkirk, *Powder metallurgy methods and applications*. *ASM handbook of powder metallurgy*, 2015. 7.
74. German, R.M., *Powder metallurgy of iron and steel*. John! Wiley & Sons, Inc, 605 Third Ave, New York, NY 10016, USA, 1998. 496, 1998.
75. Singh, R., et al., *Titanium foams for biomedical applications: a review*. *Materials Technology*, 2010. 25(3-4): p. 127-136.
76. El-Eskandarany, M.S., *Mechanical alloying: nanotechnology, materials science and powder metallurgy*. 2015: Elsevier.
77. Oleg D. Neikov, S.S.N. and A. Gordon Dowson, *Handbook of Non-ferrous Metal Powders: Technologies and Applicarions*. 2009, Oxford: Elsevier.
78. A. Šalak, M.S. and H. Danninger, *Machinability of Powder Metallurgy Steels*. 2005 Cambridge: Cambridge Internationa Science Publishing.
79. Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*. *Progress in materials science*, 2001. 46(1-2): p. 1-184.

80. I. Chang, Y.Z., *Advances in Powder Metallurgy; Properties, Processing and Applications*. 2013, Cambridge: Woodhead Publishing.
81. Herrera-García, M., et al., *TITANIUM POWDER MILLED UNDER ARGON ATMOSPHERE. EFFECTS OF SINTERING CONDITIONS*. 2013.
82. Upadhyaya, G.S., *Powder Metallurgy Technology*. 1997, Cambridge: Cambridge Int Science Publishing.
83. Angelo, P.C. and R. Subramanian, *POWDER METALLURGY: SCIENCE, TECHNOLOGY AND APPLICATIONS*. 2008, New Delhi: PHI Learning Private Limited.
84. Ye, B. and D.C. Dunand, *Titanium foams produced by solid-state replication of NaCl powders*. 2010. 528(2).
85. Aplicaciones, E.M.Y.E.a.I.C.Y., *Universidad Técnica Federico Santa María*. 1992: Christopher Salvo.
86. GmbH, R., *Retsch: Molinos de bolas : MM 400 : Funcionamiento & características*. 2017.
87. *500ml Yttrium Stabilized Zirconium Oxide Grinding Jar with Lid Item #: ZO.500*.
88. *850 Series*. Response.
89. *WiseMix BML Programmable Ball* .DAIHAN-Sci.com or ALL for LAB.com Shopping Mall DAIHAN Scientific, in Dokumen.
90. *Agitateur tridimensionnel, Turbula® T 2 F*, in VWR.
91. Patra, S., et al., *Effect of bimodal distribution in ferrite grain sizes on the tensile properties of low-carbon steels*. 2012. 538: p. 145–155.
92. Witkin, D., et al., *Al-Mg alloy engineered with bimodal grain size for high strength and increased ductility*. 2003. 49(4): p. 297–302.
93. Krishna, B., S. Bose, and A. Bandyopadhyay, *Low stiffness porous Ti structures for load-bearing implants*., vol. 3, no. 6, pp. 997–1006, 2007. 3(6): p. 997–1006.
94. Fuentes Quijano, V.A., *Modelización numérica de aleaciones de Titanio de aplicación industrial*. 2014.
95. Zhang, J., et al., *Nanostructures for Drug Delivery*. 2017: Elsevier.
96. Sihla, S.R., M. Masanta, and D. Chaira, *Recycling of waste Ti machining chips by planetary milling*:. 2018. 329: p. 232-240.
97. Wen, M., et al., *Fabrication of Ti–Nb–Ag alloy via powder metallurgy for biomedical*. 2014. 56: p. 629-634.
98. Li, C.F., Z.G. Zhu, and T. Liu, *Microhardness of pore walls in porous titanium*. 2005. 48(3): p. 237-240.
99. *Sodium chloride*, in Pubchem. 2021.
100. *Ammonium bicarbonate*, in Pubchem.
101. Dabrowski, B., et al., *Highly porous titanium scaffolds for orthopaedic applications*. 2010. 95B(1): p. 53-61.
102. Jha, N., et al., *Highly porous open cell Ti-foam using NaCl as temporary space holder*. 2013. 47: p. 810–819.
103. Lascano, S., Arévalo, C., Montealegre-Melendez, I., Muñoz, S., Rodríguez-Ortiz, J., Trueba, P., & Torres, Y., *Porous Titanium for Biomedical Applications: Evaluation of the Conventional Powder Metallurgy Frontier and Space-Holder Technique*. 2019. 9(5): p. 982.
104. Torres, Y., J.J. Pavón, and J.A. Rodríguez, *Processing and characterization of porous titanium for implants by using NaCl as space holder*. 2012. 212(5): p. 1061-1069.