

**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLAS DE HIDALGO**



Instituto de Investigación en Metalurgia y  
Materiales

**TESIS**

*Estudio de la Cinética del Sinterizado de Sistemas  
Heterogéneos de Polvos de la Aleación Ti6Al4V*

Que para obtener el grado de:

**Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencia de los  
Materiales**

Presenta:

*M. C. José Luis Cabezas Villa*

Director de Tesis:

**Dr. José Lemus Ruiz**

Codirector de Tesis:

**Dr. Didier Bouvard**



Morelia, Michoacán

Abril 2019



# INDICE

INDICE .....	II
LISTA DE FIGURAS .....	IV
LISTA DE TABLAS .....	XIV
RESUMEN.....	XVI
ABSTRACT .....	XVII
<b>1 CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>2</b>
1.1 OBJETIVOS.....	4
a) <i>Objetivo General</i> .....	4
b) <i>Objetivos Específicos</i> .....	4
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	5
1.3 HIPÓTESIS .....	6
<b>2 CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>9</b>
2.1 SINTERIZADO EN ESTADO SÓLIDO .....	9
2.1.1 <i>Crecimiento de grano y densificación</i> .....	14
2.1.2 <i>Esfuerzo de sinterización</i> .....	15
2.2 MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MASA.....	17
2.2.1 <i>Mecanismos de difusión que no producen encogimiento</i> .....	18
2.2.1.1 Flujo viscoso.....	18
2.2.1.2 Evaporación-condensación.....	20
2.2.1.3 Difusión superficial .....	21
2.2.2 <i>Mecanismos de difusión que producen encogimiento</i> .....	22
2.2.2.1 Difusión en volumen.....	22
2.2.2.2 Difusión a través del límite de grano .....	25
2.2.2.3 Flujo plástico.....	26
2.3 ETAPAS DE LA SINTERIZACIÓN EN ESTADO SÓLIDO .....	27
2.3.1 <i>Adhesión, reordenamiento, y re empaquetamiento</i> .....	29
2.3.2 <i>Etapa inicial, crecimiento del cuello</i> .....	30
2.3.3 <i>Etapa intermedia</i> .....	31
2.3.4 <i>Etapa final</i> .....	34
2.4 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DEL SINTERIZADO .....	37
2.4.1 <i>Temperatura constante y velocidad de calentamiento variable</i> .....	38
2.4.2 <i>Velocidad de calentamiento constante y temperatura variable</i> .....	39
2.5 IMPLANTES BIOMÉDICOS.....	41
2.5.1 <i>El hueso</i> .....	41
2.5.2 <i>Técnicas de regeneración y reparación ósea</i> .....	42
2.6 ALEACIÓN Ti6Al4V .....	43
2.7 ALCANCE GENERAL DEL PROYECTO .....	45
<b>3 DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>49</b>
3.1 POLVOS DE Ti64 (SISTEMA DENSO).....	50
3.2 POLVOS DE (NH <sub>4</sub> ) HCO <sub>3</sub> (SISTEMA POROSO).....	54
3.3 POLVOS DE Ta (SISTEMA COMPUESTO).....	58
3.4 MEDICIÓN DE DENSIDAD.....	59
3.5 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL (MEB) .....	59
3.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	60
3.7 TOMOGRAFÍA.....	60
3.8 MICRODUREZA .....	62
3.9 ENSAYOS DE COMPRESIÓN .....	63



<b>4</b>	<b>RESULTADOS. SISTEMA DENSO.....</b>	<b>65</b>
4.1	DILATOMETRÍA .....	65
4.2	ENERGÍA DE ACTIVACIÓN .....	80
4.3	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	86
4.4	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	98
4.5	EVALUACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS .....	103
4.5.1	<i>Microdureza</i> .....	103
4.5.2	<i>Compresión</i> .....	108
	<i>Análisis de la fractura</i> .....	118
4.6	CONCLUSIONES.....	121
<b>5</b>	<b>RESULTADOS. SISTEMA POROSO .....</b>	<b>124</b>
5.1	DILATOMETRÍA .....	124
5.2	CARACTERIZACIÓN MICROTOMOGRÁFICA.....	128
5.3	OBSERVACIÓN POR MEB.....	133
5.4	COMPORTAMIENTO MECÁNICO .....	134
5.4.1	<i>Discusión. Propuesta de acoplamiento de un modelo para predecir el comportamiento mecánico</i> 138	
5.5	ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO A LA COMPRESIÓN Y PERMEABILIDAD MEDIANTE MICROTOMOGRAFÍA COMPUTARIZADA ....	147
5.5.1	<i>Adquisición y análisis de imágenes</i> .....	147
5.5.2	<i>Ensayos de compresión</i> .....	152
5.5.3	<i>Simulaciones numéricas de permeabilidad</i> .....	152
5.5.4	<i>Análisis cualitativo y cuantitativo después de la sinterización</i> .....	153
5.5.5	<i>Análisis de compresión</i> .....	158
5.5.6	<i>Análisis de permeabilidad</i> .....	162
5.6	CONCLUSIONES.....	167
<b>6</b>	<b>RESULTADOS. SISTEMA COMPUESTO.....</b>	<b>172</b>
6.1	DILATOMETRÍA .....	172
6.2	ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.....	183
6.3	OBSERVACIÓN POR MEB.....	186
6.4	MICROSCOPIA ÓPTICA.....	192
6.5	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	195
6.6	EVALUACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS .....	198
6.6.1	<i>Microdureza</i> .....	198
6.6.2	<i>Ensayos de compresión</i> .....	203
6.7	CONCLUSIONES.....	208
<b>7</b>	<b>CONCLUSIONES. GLOBALES .....</b>	<b>211</b>
<b>8</b>	<b>RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO .....</b>	<b>213</b>
<b>9</b>	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>216</b>
<b>10</b>	<b>ANEXO A: ANTECEDENTES DEL SISTEMA DENSO .....</b>	<b>237</b>
<b>11</b>	<b>ANEXO B: ANTECEDENTES DEL SISTEMA POROSO .....</b>	<b>251</b>
<b>12</b>	<b>ANEXO C: ANTECEDENTES DEL SISTEMA COMPUESTO .....</b>	<b>261</b>
<b>13</b>	<b>PRODUCTIVIDAD.....</b>	<b>274</b>
<b>14</b>	<b>DISTINCIONES .....</b>	<b>278</b>

## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo II

- Figura 2.1. Imágenes ópticas de dos aceros inoxidable sinterizados: (a) estructura de un acero inoxidable martensítico, sinterizado con una densificación completa, (b) estructura de un acero inoxidable austenítico poroso, para aplicaciones de filtración. [32]. ..... 10
- Figura 2.2. Modelo de dos esferas con el desarrollo de enlaces interparticulares durante el sinterizado, comenzando con un punto de contacto. [32]. ..... 12
- Figura 2.3. Imágenes electrónicas por barrido de la formación de cuello debido a la sinterización. Las esferas de níquel ( $33\ \mu\text{m}$  de diámetro) se sinterizaron a  $1030^\circ\text{C}$  durante 1 h en vacío. [33]. ..... 12
- Figura 2.4. Imágenes por MEB de polvo de tungsteno durante la sinterización en estado sólido, que muestra la disminución de la porosidad (regiones negras) y el crecimiento microestructural. Una superficie de fractura después de la sinterización muestra poros esféricos en los límites de grano [32]. ..... 13
- Figura 2.5 Imágenes ópticas del boro sinterizado a  $1950^\circ\text{C}$ . Engrosamiento tomando lugar, sin densificación, como es común en la cerámica covalente: (a) 1.5 h, (b) 18 h, (c) 48 h [33]. ..... 14
- Figura 2.6. La curvatura en cualquier punto de una superficie curvada se da principalmente en términos de los dos radios [32]. ..... 15
- Figura 2.7. Perfil de sinterización para dos partículas esféricas con un diámetro de cuello de X. El diámetro de la esfera es D y el perfil circular del cuello tiene un radio P. [32]. ..... 16
- Figura 2.8. Representación de los mecanismos de transporte de superficie y de los procesos de transporte en volumen [32]. ..... 18
- Figura 2.9. Datos de sinterización del flujo viscoso para esferas de vidrio donde el cuadrado de la relación del tamaño de cuello (X/D) se representa en función de la temperatura de sinterización de tres temperaturas [39]. ..... 19
- Figura 2.10. En la fase final de la sinterización, los poros unidos a los límites de grano forman formas cóncavas distorsionadas, para satisfacer el límite de grano y el ángulo diedro, con el límite de grano en movimiento [32]. ..... 21
- Figura 2.11. Esquema de una superficie libre, con vacantes entre pliegues y salientes que proporcionan las versatilidades para el desprendimiento de la superficie de la difusión atómica [32]. ..... 22

- Figura 2.12. Se encuentra el flujo de vacantes y el flujo atómico en la dirección opuesta, a partir de las dislocaciones, las superficies libres, y los límites de grano [32] ... 23
- Figura 2.13. Crecimiento progresivo de poros por las diferentes concentraciones de vacancia en equilibrio en diferentes poros sinterizados [32]. ..... 24
- Figura 2.14. Estructura del límite de grano. Serie de pasos repetidos de desorientación que permite el flujo de masa entre los poros. .... 25
- Figura 2.15. Diagrama esquemático de los cambios de estructura de los poros durante la sinterización, comenzando con el punto de contacto entre las partículas. [32]. 28
- Figura 2.16. Etapas de sinterización, con un polvo suelto, que posteriormente se sinteriza en cada una de las tres etapas. [32]. ..... 29
- Figura 2.17. Rotación de las partículas y la formación retardada de un nuevo contacto durante el crecimiento del cuello en la sinterización de partículas de cobre a 927°C durante tiempos de hasta 64 h [45]. ..... 29
- Figura 2.18. Modelo de dos esferas sinterizando, donde dos partículas tienen un diámetro  $D$  y un cuello de unión con un diámetro  $X$  y un ángulo diedro  $\phi$  en la aparición del límite de grano con la superficie de partícula [32]. ..... 30
- Figura 2.19. Imagen electrónica por barrido de los bordes de sinterización que se forman entre las partículas esféricas originalmente en el punto de contacto [56]. ..... 31
- Figura 2.20. Figura en tres dimensiones del espacio de un poro localizado alrededor de cada enlace sinterizado en el comienzo de la etapa intermedia de la sinterización [57]. ..... 32
- Figura 2.21. Red de una estructura de poros, interconectados con poros cilíndricos situados en los bordes de los granos del tetradecaedro, durante la etapa intermedia de la sinterización [57]. ..... 32
- Figura 2.22. Tres granos y la estructura de los poros en sus bordes durante la sinterización en la fase intermedia, dando un sentido de la estructura de poros interconectados [32]. ..... 33
- Figura 2.23. Micrografía electrónica de barrido de los bordes de sinterización que se forman entre las partículas esféricas una vez ya sinterizadas [59]. ..... 34
- Figura 2.24. Forma tetraédrica de un grano con poros esféricos localizados en las esquinas de los granos que se presenta en la etapa final cuando los poros se colapsan de la estructura cristalina [57]. ..... 35
- Figura 2.25. Geometrías de los poros encontradas durante la sinterización, representados por los poros esféricos internos, aislados dentro de los granos [57]. ..... 35

Figura 2.26. Secuencia de pasos que conducen al aislamiento y a la esferodización de los poros, en la etapa final de la sinterización. (a) y (b) Poro en el límite de grano mostrando un equilibrio del sólido-vapor del ángulo diedro; (c) arrastre del poro con un crecimiento del grano; (d) aislamiento del poro, provocado por la ruptura de los límites de grano [32]. ..... 36

Figura 2.27. a) Distribución del tejido óseo en un hueso de fémur, b) Estructura interna del hueso esponjoso, y c) Estructura interna del hueso compacto [80] ..... 42

Figura 2.28 Estructura “mil annealed” de la aleación Ti-6Al-4V [86]. ..... 44

Figura 2.29. Estructura martensítica de la aleación Ti-6Al-4V [86]. ..... 44

### **Capítulo III**

Figura 3.1. Diagrama del desarrollo del proceso experimental. .... 49

Figura 3.2. Imágenes de MEB de los polvos de Ti6Al4V tamizados; (a) 0-20  $\mu\text{m}$ , (b) 20-45  $\mu\text{m}$ , (c) 45-75  $\mu\text{m}$  y (d) porcentaje en volumen como una función del diámetro de los polvos de Ti6Al4V. .... 51

Figura 3.3. Ciclos térmicos de sinterización empleados en el estudio del sistema denso. ... 52

Figura 3.4. Ciclo térmico de la fase de adhesión y de la eliminación de PVA, según se indique en la leyenda. .... 53

Figura 3.5. a) Dilatómetro vertical Linseis L75 V, b) Esquema general del funcionamiento interno. .... 53

Figura 3.6. Imágenes de MEB de las partículas de bicarbonato de amonio; (a) 250x y (b) 500x ..... 54

Figura 3.7. Turbula mezcladora horizontal de polvos. .... 55

Figura 3.8. Ciclo térmico de la eliminación de las partículas de sal. .... 57

Figura 3.9. Partículas de Tántalo utilizadas como refuerzos; (a) 500x, y (b) 1000x. .... 58

Figura 3.10. Secuencia de preparación de muestras para la adquisición de las imágenes de microtomografía de rayos X. .... 61

Figura 3.11. Distribución de las indentaciones que se realizaron a cada muestra para obtener un mapeo. .... 62

## Capítulo IV

- Figura 4.1. Deformación axial como una función del tiempo para las distintas temperaturas de sinterización isotérmica utilizadas con un tamaño de partícula inferior a  $20\mu\text{m}$ . ..... 66
- Figura 4.2. Deformación axial en función del tiempo para las distintas temperaturas de sinterización isotérmica utilizadas, con un tamaño de partícula entre  $20$  y  $45\mu\text{m}$ . ..... 68
- Figura 4.3. Deformación axial en función del tiempo para las distintas temperaturas de sinterización isotérmica utilizadas, con un tamaño de partícula entre  $45$  y  $75\mu\text{m}$ . ..... 69
- Figura 4.4. Deformación como una función del tiempo para las muestras sinterizadas a  $1000^{\circ}\text{C}$  con los tres diferentes tamaños de partículas. .... 70
- Figura 4.5. Progreso de la densidad relativa como una función de la temperatura para las muestras sinterizadas a bajas temperaturas ( $900$ - $1000^{\circ}\text{C}$ ), para los tres diferentes rangos de tamaño de distribución de partícula. .... 71
- Figura 4.6. Evolución de la densidad relativa en función de la temperatura para las muestras sinterizadas a temperaturas elevadas ( $1150$ - $1260^{\circ}\text{C}$ ), para los tres diferentes tamaños de partícula. .... 74
- Figura 4.7. Densidad relativa en verde y final como una función de la temperatura de sinterización. .... 76
- Figura 4.8. Rapidez de densificación como una función de la densidad relativa para las muestras sinterizadas a temperaturas bajas ( $900$ - $1000^{\circ}\text{C}$ ), con los tres diferentes rangos de tamaño de distribución de partícula. .... 78
- Figura 4.9. Rapidez de densificación como una función de la densidad relativa para las muestras sinterizadas a temperaturas elevadas ( $1150$ - $1260^{\circ}\text{C}$ ), con los tres diferentes tamaños de partícula. .... 79
- Figura 4.10. Gráfico de Arrhenius del logaritmo natural de la velocidad de densificación por la temperatura de sinterización como una función del inverso de la temperatura, para las muestras sinterizadas a bajas temperaturas. .... 82
- Figura 4.11. Gráfico de Arrhenius del logaritmo natural de la velocidad de densificación por la temperatura de sinterización como una función del inverso de la temperatura, para las muestras sinterizadas a altas temperaturas. .... 83
- Figura 4.12. Imágenes electrónicas de barrido de las muestras de la aleación Ti-6Al-4V con un tamaño de partícula inferior a  $20\mu\text{m}$ , sinterizadas a temperaturas elevadas; (a-b)  $1260^{\circ}\text{C}$ , (c-d)  $1200^{\circ}\text{C}$  y (e-f)  $1150^{\circ}\text{C}$ . .... 88

Figura 4.13. Imágenes electrónicas de barrido de las muestras de la aleación Ti-6Al-4V con un tamaño de partícula inferior a 20 $\mu\text{m}$ , sinterizadas a temperaturas bajas; (a-b) 1000°C, (c-d) 950°C y (e-f) 900°C.....	90
Figura 4.14. Imágenes electrónicas de barrido de las muestras de la aleación Ti-6Al-4V con un tamaño de partícula entre 20 y 45 $\mu\text{m}$ , sinterizadas a temperaturas elevadas; (a-b) 1260°C, (c-d) 1200°C y (e-f) 1150°C.....	92
Figura 4.15. Imágenes electrónicas de barrido de las muestras de la aleación Ti-6Al-4V con un tamaño de partícula entre 20 y 45 $\mu\text{m}$ , sinterizadas a temperaturas bajas; (a-b) 1000°C, (c-d) 950°C y (e-f) 900°C.....	93
Figura 4.16. Imágenes electrónicas de barrido de las muestras de la aleación Ti-6Al-4V con un tamaño de partícula entre 45 y 75 $\mu\text{m}$ , sinterizadas a temperaturas elevadas; (a-b) 1260°C, (c-d) 1200°C y (e-f) 1150°C.....	96
Figura 4.17. Imágenes electrónicas de barrido de las muestras de la aleación Ti-6Al-4V con un tamaño de partícula entre 45 y 75 $\mu\text{m}$ , sinterizadas a temperaturas bajas; (a-b) 1000°C, (c-d) 950°C y (e-f) 900°C.....	98
Figura 4.18. Patrones de difracción de rayos X de las muestras sinterizadas a las diferentes temperaturas con un rango de tamaño de distribución de partícula inferior a 20 $\mu\text{m}$ .....	99
Figura 4.19. Patrones de difracción de rayos X de las muestras sinterizadas a las diferentes temperaturas con un rango de tamaño de distribución de partícula entre 20 y 45 $\mu\text{m}$ .....	100
Figura 4.20. Patrones de difracción de rayos X de las muestras sinterizadas a las diferentes temperaturas con un rango de tamaño de distribución de partícula entre 45 y 75 $\mu\text{m}$ .....	101
Figura 4.21. Valores de microdureza como una función de la temperatura de sinterización para los diferentes rangos de tamaño de distribución de partícula según se especifique.....	105
Figura 4.22. Valores de microdureza como una función de la densidad relativa para los diferentes rangos de tamaño de distribución de partícula según se especifique.....	107
Figura 4.23. Ensayos de compresión representando el esfuerzo como una función de la deformación para las muestras sinterizadas con un tamaño de partícula inferior a 20 $\mu\text{m}$ .....	109
Figura 4.24. Ensayos de compresión representando el esfuerzo como una función de la deformación para las muestras sinterizadas con un tamaño de partícula entre 20 y 45 $\mu\text{m}$ .....	110



- Figura 4.25. Ensayos de compresión representando el esfuerzo como una función de la deformación para las muestras sinterizadas con un tamaño de partícula entre 45 y 75 $\mu$ m. .... 112
- Figura 4.26. Curvas de los ensayos de compresión del esfuerzo como una función de la deformación, representando a las muestras con diferente rango de tamaño de distribución de partícula sinterizadas a 1260°C..... 113
- Figura 4.27. Propiedades mecánicas de las muestras sinterizadas representando el módulo de Young como una función de la densidad relativa..... 115
- Figura 4.28. Propiedades mecánicas de las muestras sinterizadas representando el esfuerzo de cedencia como una función de la densidad relativa..... 116
- Figura 4.29. Imágenes de MEB de muestras con diferente densidad relativa después de los ensayos de compresión; a) 58%, b) 62%, c) 88%, d) 92%, e) 94% y f) 96%, respectivamente. .... 118
- Figura 4.30. Densidad relativa como una función de la relación entre el cuello y el diámetro de la partícula..... 120

## Capítulo V

- Figura 5.1. Variación de la deformación axial durante el progreso de la sinterización a 1260°C para las muestras con las diferentes fracciones en volumen de partículas de sal. .... 125
- Figura 5.2. Progreso de la densidad relativa durante el sinterizado a 1260°C para las muestras con las diferentes fracciones en volumen de partículas de sal..... 126
- Figura 5.3. Densidad relativa inicial (verde) y final (sinterizada a diferentes temperaturas) en función de la fracción volumétrica de sal para todos los materiales fabricados. .... 127
- Figura 5.4. Rebanadas virtuales 2D de las muestras sinterizadas a 1260°C que contienen a) 10, b) 20 y c) 50% en volumen de partículas de sal, y procesamiento de ROI del 20% en volumen de muestra (cuadrado rojo), d) Inicial, e) matriz de poros binarios y f) poros segmentados. La resolución permite una revelación precisa de poros grandes. .... 130
- Figura 5.5. Procesamiento de volumen 3D de poros para muestras con diferentes fracciones de volumen de sal, a) 10%, b) 20% y c) 50% (pseudocolor indica poros interconectados), d) contacto entre los poros (C), poro (P) y distribuciones de tamaño de partícula de sal inicial (SP) para muestras que contienen diferentes fracciones de volumen de partículas de sal (10-50)..... 132

- Figura 5.6. Micrografías de MEB de las muestras sinterizadas: (a) – (c) a 1260°C con 10, 30 y 50% en peso (NH<sub>4</sub>) HCO<sub>3</sub>, y (d) – (f) a 1150°C con 10, 30 y 50% en volumen de sal, respectivamente ..... 133
- Figura 5.7. Diagrama esfuerzo deformación de las muestras sinterizadas, bajo compresión simple. La densidad relativa de cada muestra se indica entre paréntesis. .... 134
- Figura 5.8. Propiedad mecánica del módulo de Young como una función de la densidad relativa, de las muestras sinterizadas. .... 135
- Figura 5.9. Propiedad mecánica del esfuerzo de cedencia como una función de la densidad relativa, de las muestras sinterizadas. .... 136
- Figura 5.10. Propiedades mecánicas de las muestras sinterizadas como una función de la fracción en volumen de las partículas de sal, a) módulo de Young y b) límite elástico. .... 137
- Figura 5.11. Comparación de los valores de densidad relativa resultantes de los experimentos y calculados a partir de las ecuaciones 5.2 y 5.5, después de la compactación. La ecuación modificada resulta ser más relevante..... 140
- Figura 5.12. Comparación de los valores de densidad relativa resultantes de los experimentos y calculados a partir de las ecuaciones 5.2 y 5.5, después de la sinterización. La ecuación modificada resulta ser más relevante..... 141
- Figura 5.13. Propiedad mecánica del módulo de Young como una función de la fracción en volumen de partículas de sal de los valores obtenidos experimentalmente y con el acoplamiento del modelo matemático propuesto (línea recta) para la estimación de estos valores. Se han agregado imágenes obtenidas por microtomografía computarizada que representan algunas muestras analizadas. .... 146
- Figura 5.14. Rebanadas virtuales en 2D de las muestras que contienen diferentes fracciones en volumen de formadores de poros, antes y después de los ensayos de compresión, a) y b) 10%, c) y d) 15%, e) y f) 20%, g) y h) 30%, por último, i) y j) 50%..... 148
- Figura 5.15. Cortes en 2D de la muestra con 50% en volumen de formadores de poros; a) inicial, b) binaria, c) poros binarios, y d) poros binarios segmentados. .... 150
- Figura 5.16. Representación de un poro en 3D con un contacto (a), (b) un poro con múltiples contactos. Muestras con 15% (izquierda) y 50% en volumen de formadores de poros (derecha). .... 152
- Figura 5.17. Distribución del tamaño de poros de muestras con diferentes fracciones en volumen de poros, a) antes, y b) después del ensayo de compresión..... 155

- Figura 5.18. Número de coordinación de poros grandes como una función de la fracción en volumen de poros..... 157
- Figura 5.19. Curva esfuerzo deformación de los ensayos de compresión a), y módulo de Young y esfuerzo de cedencia como una función de la fracción de volumen de poro b)..... 159
- Figura 5.20. Representación en 3D de poros de muestras con; a) y b) 15% antes y después de compresión, respectivamente, lo mismo para c) y d) pero con 50%. ..... 161
- Figura 5.21. Representación en 3D de la muestra fabricada con 50% en volumen de partículas de sal, a) muestra completa, b) volumen en 3D utilizado para las simulaciones numéricas de permeabilidad, y c) volumen en 3D con las líneas de flujo en las tres direcciones principales..... 163
- Figura 5.22. Representación del volumen en 3D de la porosidad y de las líneas de flujo para el flujo sanguíneo a través de los poros en las direcciones vertical y horizontal, para las muestras con 15% en volumen de partículas de sal; a), b) y c), y para muestras con un 50% en volumen de partículas de sal; d), e) y f). ..... 164
- Figura 5.23. Permeabilidad estimada a partir de las simulaciones numéricas en función de; a) fracción en volumen de poro, b) número de coordinación promedio de poros grandes, c) tamaño medio de poro, y c) tamaño medio del canal..... 166

## **Capítulo VI**

- Figura 6.1. Progreso de la densificación relativa como una función de la temperatura de sinterización a 1260°C, con los distintos porcentajes de Ta utilizados para cada muestra..... 173
- Figura 6.2. Evolución de la densificación relativa como una función de las distintas temperaturas de sinterización; a) sin Ta, b) 5% Ta, c) 15% Ta, y d) 30% Ta. 174
- Figura 6.3. Densidad relativa final (sinterizada a diferentes temperaturas) como una función de la fracción en volumen de partículas de Ta, para los compuestos fabricados. .... 175
- Figura 6.4. Velocidad de densificación como una función de la temperatura para las muestras sinterizadas a 1260°C durante el calentamiento, con todos los % en volumen de Ta utilizados..... 176
- Figura 6.5. Velocidad de densificación como una función de la temperatura, sinterizadas a 1260°C durante el calentamiento. Únicamente para las muestras sin inclusiones, con el porcentaje más bajo y el más elevado de Ta. .... 178

- Figura 6.6. Rapidez de densificación como una función de la temperatura para las muestras sinterizadas a 1260°C durante el enfriamiento, para las muestras con 0, 3, 15 y 30% de Ta..... 179
- Figura 6.7. Valor de temperatura de los cambios de volumen registrados como una función del porcentaje en volumen de las diferentes inclusiones de Ta, para las muestras sinterizadas a 1260°C, durante el calentamiento para los dos picos..... 180
- Figura 6.8. Valor de temperatura de los cambios de volumen registrados como una función del porcentaje en volumen de las diferentes inclusiones de Ta, para las muestras sinterizadas a 1260°C, durante el enfriamiento para el pico 2. .... 181
- Figura 6.9. Velocidad de densificación como una función del tiempo durante la etapa de sinterización isotérmica a 1260°C, con los distintos porcentajes en volumen de Ta utilizados en los compuestos. .... 182
- Figura 6.10. Velocidad de densificación en función del tiempo, reacomodando solo un rango del eje de las abscisas en escala logarítmica para resaltar los cambios de las curvas, durante la etapa de sinterización isotérmica a 1260°C, con los distintos porcentajes de Ta. .... 183
- Figura 6.11. Gráfico de Arrhenius del logaritmo natural de la velocidad de densificación multiplicado por la temperatura de sinterización como una función del inverso de la temperatura, para las muestras con los distintos porcentajes en volumen de Ta. .... 185
- Figura 6.12. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los compuestos sinterizados a 1150°C; (a) sin inclusiones, (b) con 3% Ta y (c) con 10% Ta. .... 187
- Figura 6.13. Análisis de espectrometría de dispersión de rayos X (EDS) realizados a la muestra con 3% de Ta y sinterizada a 1150°C. Según se indique para cada análisis puntual en la Figura 6.12 (c)..... 189
- Figura 6.14. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los compuestos sinterizados a 1260°C; (a) sin inclusiones, (b) con 3% Ta, y (c) con 10% Ta. .... 190
- Figura 6.15. Análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) realizado sobre una inclusión, de la muestra con 10% de Ta y sinterizada a 1260°C. Según se indiquen las partículas de Ta para el análisis puntual en la Figura 6.14 (c). .... 191
- Figura 6.16. Imágenes de microscopía óptica con una amplificación a 500x de los compuestos sinterizados a 1150°C; (a) sin Ta, (b) 15% Ta, y (c) 30% Ta..... 193
- Figura 6.17. Imágenes de microscopía óptica con una amplificación a 500x de los compuestos sinterizados a 1200°C; (a) sin Ta, (b) 15% Ta, y (c) 30% Ta..... 194

- Figura 6.18. Imágenes de microscopía óptica con una amplificación a 500x de los compuestos sinterizados a 1260°C; (a) sin Ta, (b) 15% Ta, y (c) 30% Ta..... 195
- Figura 6.19. Patrones de difracción de rayos X de los compuestos sinterizados con distintos porcentajes en volumen de Ta, a distintas temperaturas de sinterización; (a) 1150°C, (b) 1200°C, y (c) 1260°C. .... 197
- Figura 6.20. Valores obtenidos de la microdureza como una función del porcentaje en volumen de las partículas de inclusiones de Ta utilizadas. .... 199
- Figura 6.21. Valores de la microdureza normalizada por la densidad relativa en función de la temperatura de sinterización. .... 200
- Figura 6.22. Distribución de las mediciones de microdureza Vickers estimada de las secciones transversales de las muestras sinterizadas a 1260°C; (a) 3% Ta, (b) 10% Ta, (c) 20% Ta, y (c) 30% Ta. .... 202
- Figura 6.23. Ensayos de compresión realizados a los compuestos, representando el esfuerzo como una función de la deformación que se obtuvo, para las muestras con los distintos porcentajes de Ta y sinterizadas a 1260°C..... 203
- Figura 6.24. Módulo de Young como una función de la densidad relativa, para las muestras sinterizadas con los distintos porcentajes de inclusiones de Ta en la aleación Ti-6Al-4V. .... 205
- Figura 6.25. Esfuerzo al límite de cedencia como una función de la densidad relativa, de los compuestos sinterizados con los distintos porcentajes de Ta en la aleación Ti-6Al-4V. .... 207



## LISTA DE TABLAS

### Capítulo II

Tabla 2-1. Etapas clásicas de la sinterización en estado sólido..... 28

### Capítulo III

Tabla 3-1 Propiedades físicas y mecánicas de la aleación Ti6Al4V (datos teóricos) [80]. . 50

Tabla 3-2. Cálculos de masas de las distintas fracciones en volumen de sal. .... 57

Tabla 3-3. Cálculos de masas de las distintas fracciones en volumen de Tántalo. .... 59

### Capítulo IV

Tabla 4-1. Valores de la energía de activación de la aleación Ti-6Al-4V calculados en el rango de bajas temperaturas, para los diferentes tamaños de partícula. .... 82

Tabla 4-2. Valores de la energía de activación de la aleación Ti-6Al-4V calculados en el rango de temperaturas elevadas, para los diferentes tamaños de partícula..... 84

Tabla 4-3. Datos de difracción de rayos X para las muestras sinterizadas de la aleación Ti-6Al-4V [150-152]. .... 103

Tabla 4-4. Modelos propuestos para predecir el comportamiento de E y  $\sigma_{\text{yield}}$  como una función de la densidad relativa. .... 117

### Capítulo V

Tabla 5-1. Características de los poros deducidas de las imágenes CMT para las muestras sinterizadas a 1260°C. .... 132

Tabla 5-2. Datos cuantitativos de las muestras porosas con diferentes fracciones en volumen de formadores de poros, antes y después de los ensayos de compresión. .... 151

Tabla 5-3. Características de los poros en 3D como una función de la fracción en volumen de los poros, antes y después de los ensayos de compresión..... 157



## **Capítulo VI**

Tabla 6-1. Cambios de volumen para cada uno de los picos registrados a distintas temperaturas en función del porcentaje en volumen de Ta en las muestras, obtenidos por dilatometría de la Figura 4.4. .... 177

Tabla 6-2. Valores de la energía de activación de la aleación Ti-6Al-4V calculados en el rango de temperaturas de 1150°C a 1260°C, con los distintos porcentajes en volumen de Ta. .... 186

## **Anexo B**

Tabla 11-1. Propiedades mecánicas de diferentes huesos del cuerpo humano ..... 254

## RESUMEN

Este trabajo de investigación estudia tres diferentes sistemas de polvos de la aleación Ti6Al4V, para determinar la mejor manera de producir materiales que permitan su uso como implantes óseos avanzados. (i) El primero consiste en estudiar el comportamiento de la sinterización de materiales simples (densos) de polvos de la aleación Ti64, evaluando el efecto del tamaño de partícula y el arreglo en verde de los polvos. (ii) El segundo sistema consiste en producir materiales de Ti64 con porosidades artificiales denominados andamios, en este caso como formador de poros se emplearon partículas de bicarbonato de amonio, y se estudia el efecto que generan los cambios en el tamaño de los poros, la fracción en volumen de poros sobre la densificación y en la microestructura final. (iii) Por último, el tercer sistema consiste en fabricar materiales compuestos de Ti64 reforzados con partículas biocompatibles de tantalio (Ta) para estudiar el efecto de la inclusión diferente a la matriz, sobre la cinética de densificación, ya que estas inclusiones mejoran la citocompatibilidad de la aleación. Se propone un modelo analítico simple para estimar los valores de la densidad en función de la cantidad de sal. Se encontró que la densificación incrementa con el aumento de la temperatura, los valores de la energía de activación son semejantes para los distintos sistemas. Los mecanismos de fractura están vinculados a la relación entre el cuello y el tamaño de partícula. El análisis por microtomografía permite analizar que se tiene una interconectividad completa por encima del 20% en volumen de sales. Mientras que la permeabilidad de las muestras se vio influenciada por la fracción en volumen de poros y la forma de los poros. Así mismo se encontró que existe una estabilización de la fase  $\beta$  del Ti conforme la adición de partículas de Ta incrementa.

**Palabras claves:** *Cinética de sinterizado, dilatometría, compresión, compuestos, poros.*





## ABSTRACT

This research work studies three different powder systems of Ti6Al4V alloy, to determine the best way to produce materials that allow their use as advanced bone implants. (i) The first consists of studying the behavior of the sintering of simple (dense) materials of Ti64 alloy powders, evaluating the effect of particle size and the green arrangement of the powders. (ii) The second system consists of producing Ti64 materials with artificial porosities called scaffolds, in this case, pore-forming particles of ammonium bicarbonate were used, and the effect generated by changes in the pore size is studied fraction in volume of pores on the densification and in the final microstructure. (iii) Finally, the third system consists in manufacturing Ti64 composite materials reinforced with biocompatible tantalum particles (Ta) to study the effect of inclusion different to the matrix, on densification kinetics, since these inclusions improve cytocompatibility of the alloy. A simple analytical model is proposed to estimate the values of the density as a function of the amount of salt. It was found that the densification increases with the increase of the temperature, the values of the activation energy are similar for the different systems. The mechanisms of fracture are linked to the relationship between the neck and the particle size. The analysis by microtomography allows to analyze that there is a complete interconnectivity of over 20% in volume of salts. While the permeability of the samples was influenced by the fraction in volume of pores and the shape of the pores. It was also found that there is a stabilization of the  $\beta$  phase of Ti as the addition of Ta particles increases.

---

# CAPÍTULO I

# INTRODUCCIÓN

---



**Implante quirúrgico de Ti64 de prótesis de sustitución de rodilla.**

Banerjee, D. and J. Williams, Perspectives on titanium science and technology. Acta materialia, 2013. 61(3): p. 844-879

1.1 Objetivos

1.2 Justificación

1.3 Hipótesis

# 1 CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

La metalurgia de polvos (MP) se ha mostrado como un proceso viable en la producción de componentes complejos a partir de polvos reduciendo al mínimo las pérdidas de materia prima y controlando la composición exacta de los materiales, lo que representa una fuerte reducción en los costos de producción. La metalurgia de polvos es una ruta ideal para producir piezas con composiciones complejas, tanto en microestructura como geometría. El paso crítico es la sinterización, durante la cual se obtienen las propiedades y dimensiones finales. Sin embargo, la posibilidad de producir componentes incluyendo varias regiones con diferentes características (densa, porosa, compuestos) se ha considerado poco. Esto es debido a la dificultad de producir materiales a diferentes velocidades de densificación durante la sinterización, sin generar grietas en las interfases. El interés de diseñar este tipo de materiales con propiedades multifuncionales está aumentando en distintos campos, especialmente en la ingeniería biomédica, para el remplazo óseo. Para este caso en específico las aleaciones de titanio (Ti) constituyen uno de los materiales más apropiados, así como también para aplicaciones en la industria aeroespacial y química, todo esto gracias a su resistencia mecánica, biocompatibilidad y resistencia a la corrosión [1]. El Ti presenta alta citocompatibilidad “in vitro” y en vivo, permitiendo el contacto directo entre hueso-implante [2]. Por lo tanto, estos biomateriales no forman compuestos químicos con el hueso, solo quedan incorporados mediante un contacto, donde el metal necesita tener la capacidad de enlazarse al tejido óseo mejorando el injerto de los mismos [3, 4]. En comparación a otros materiales metálicos utilizados como implantes, tales como; el acero inoxidable y las aleaciones de cobalto-cromo, el titanio aporta una mejora de propiedades como son; elevada resistencia específica y resistencia a la fatiga, un módulo elástico más semejante al del hueso humano [5], así como una excelente resistencia a la corrosión, tanto con el hueso como con los fluidos del cuerpo humano [6]. Existen diferentes aleaciones de titanio usadas como biomateriales, tal es el caso de la conocida aleación Ti-6Al-4V (Ti64) que presenta buena resistencia mecánica y elevada plasticidad [7, 8], siendo ampliamente utilizada en implantes ortopédicos, tales como prótesis para sustituir articulaciones, debido a su elevada dureza, bajo módulo de elasticidad, alta resistencia a la corrosión y excelente biocompatibilidad [9, 10]. En la actualidad el desarrollo de biomateriales, en especial de la aleación Ti-6Al-4V,

marca el paso para la sustitución y refuerzo de diferentes regiones del sistema óseo humano, haciendo que se convierta en una herramienta importante para la medicina y una opción vital para pacientes que buscan mejorar su bienestar [11]. En las últimas dos décadas, muchos trabajos se han dedicado a investigar la mejor manera para fabricar piezas de Ti64 por metalurgia de polvos. Diferentes técnicas de MP se han considerado para producir partes sólidas, porosas y compuestas de esta aleación [12-21]. Con el fin de lograr una densificación total, la fabricación de estas piezas mediante metalurgia de polvos es una alternativa económica que permite reemplazar, la fundición y el prensado en caliente, empleados usualmente [22-24], así como por su capacidad de producir piezas de formas adaptables y complejas, para obtener materiales densos para aplicaciones biomédicas [25, 26]. Sin embargo, una de las dificultades que presenta esta aleación es la elevada reactividad del Ti con respecto a los gases normales ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ , etc.) y por lo tanto el procesamiento por MP se basa en partículas relativamente grandes [8, 18, 27].

Aunque el uso de esta aleación resulta cada vez más común, en la actualidad son pocos los estudios que existen sobre la cinética de sinterización de polvos de Ti64 y el mecanismo de transporte de masa no ha sido explicado claramente. Por lo que, un análisis dilatométrico del comportamiento de la aleación Ti64 para conocer la cinética involucrada en el proceso de sinterización beneficia a la producción en masa de estos componentes incluyendo varias regiones con distintas características, para cada sistema, por lo que, conocer la cinética de cada sistema de manera independiente permitiría no solo fabricar un material denso, poroso o compuesto, si no un material complejo combinando los tres diferentes sistemas de manera conjunta. fabricar un material en conjunto combinando más de un sistema, ya que al conocer la cinética de cada sistema se puede predecir el comportamiento de la aleación, lo que permite fabricar componentes arquitecturados de alta calidad con mejoras en las propiedades mecánicas, así como con características únicas para aplicaciones específicas.

## 1.1 Objetivos

### a) Objetivo General

Estudiar el comportamiento cinético del sinterizado y evaluación de las propiedades mecánicas de la aleación Ti-6Al-4V; analizando tres diferentes sistemas; denso, poroso y compuesto.

### b) Objetivos Específicos

- Determinar la energía de activación de la aleación Ti-6Al-4V para conocer los mecanismos que se encuentran activos durante el proceso de sinterizado.
- Evaluar el efecto de la temperatura de sinterización y los diferentes rangos de tamaño de distribución de partícula empleados en la sinterización de las muestras densas.
- Estudiar la fracción en volumen de poros remanentes que se pueden obtener en las muestras del sistema denso en función de los parámetros empleados en el sinterizado.
- Determinar las condiciones de procesamiento para fabricar componentes con porosidad artificial de gran tamaño, mediante la mezcla de polvos de la aleación Ti-6Al-4V con partículas de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  para aplicaciones en implantes óseos.
- Influencia de la fracción en volumen de sal y de la temperatura de sinterización en la microestructura, como son; la forma y los tamaños de poros generados de manera artificial, para el sistema poroso.
- Analizar la porosidad de las muestras del sistema poroso mediante microtomografía de rayos X computarizada.
- Estudiar la porosidad y su efecto sobre el comportamiento a compresión mediante microtomografía de rayos X, para el sistema poroso.
- Estimar la permeabilidad de los andamios en función de la porosidad para el sistema poroso.
- Observar el efecto en los materiales compuestos de la adición de distintos porcentajes en volumen de las inclusiones de refuerzo en la aleación Ti64, sobre la cinética de sinterización.
- Evaluar los cambios microestructurales en los compuestos debido a la adición de Ta.

- Evaluar las propiedades mecánicas en función de la densidad relativa y analizar el comportamiento de falla a compresión, de los materiales producidos para cada sistema; denso, poroso y compuesto.
- Predecir los valores en las propiedades mecánicas finales de los materiales producidos para cada sistema.

## 1.2 Justificación

El campo de los biomateriales se ha convertido en la actualidad en un área vital para aumentar la calidad de la vida humana. La búsqueda de materiales adecuados para su uso como implantes implica una mayor investigación, con el fin de encontrar diferentes propiedades finales, como son la resistencia a la corrosión, las propiedades mecánicas o la facilidad de osteointegración, entre otras. La resistencia de los implantes tiene que ser suficiente para soportar las cargas a las que se verá sometido el implante, con el fin de generar un hueso fuerte y sano. La complejidad de fabricar prótesis con características únicas para aplicaciones muy específicas resulta ser hoy en día un verdadero reto.

El funcionamiento óptimo de una prótesis, requiere ajustar su composición, microestructura y forma, como en el caso de las prótesis de mandíbula, donde se requiere que una parte sea más densa debido a las tensiones generadas, mientras que otra parte sea porosa lo que permite al musculo conectarse con el hueso y que crezca naturalmente. En otros casos se requiere que las prótesis tengan una mayor resistencia ya que son sometidas a desgaste y a condiciones de corrosión desde el frotamiento continuo con el hueso, hasta la presencia de los fluidos corporales. Para cumplir con estos requisitos en las prótesis, se requiere fabricar componentes de alta calidad y características únicas, que el proceso de forjado no permite, siendo la ruta de metalurgia de polvos la más atractiva para este propósito, debido a su capacidad de producir piezas con formas adaptables y complejas, con una alta densificación, así como materiales porosos por limitación del proceso de densificación y materiales compuestos mediante la mezcla de polvos. El paso más crítico de esta técnica es la sinterización de un componente denso y poroso a la vez, donde las diferentes velocidades de densificación pueden provocar daño y grietas, lo que resulta en bajas propiedades mecánicas de las piezas finales. Así mismo, la sinterización de la aleación Ti-6Al-4V, es difícil debido

a la elevada reactividad del titanio con el oxígeno. Por lo que, la fabricación de implantes que cumplan con todas las características como las que se mencionaron anteriormente, requiere de importantes investigaciones en términos de experimentos, modelación y caracterización microestructural.

Aunque distintos trabajos han logrado el procesamiento de materiales densos, compuestos y porosos, no hay ningún estudio que trate la complejidad del control de todos estos problemas, como el control de poros y refuerzos cerámicos de forma simultánea. Por tanto, el estudio correspondiente a los tres sistemas es requerido, para tener un aporte del comportamiento a nivel microestructural, por medio de la cinética involucrada en los distintos procesos, ya que conocer los mecanismos de difusión activos durante el proceso beneficiara la producción en masa de estos componentes, así como la caracterización de las propiedades mecánicas.

### 1.3 Hipótesis

En el presente proyecto se pretende estudiar el sinterizado en estado sólido de tres diferentes sistemas: denso, poroso y compuesto. Con lo anterior se pretende comprender la cinética de sinterización de la aleación Ti-6Al-4V para obtener partes con diferentes características y/o propiedades. En el primer caso, se pretende encontrar cuales son los parámetros óptimos de sinterización en función de la temperatura y atmósfera, para tener la mayor densificación posible y un buen sinterizado en función de las propiedades mecánicas de dureza y ensayos de compresión, donde se prevé que un flujo de argón y un tiempo de sinterización isotérmica de 60 minutos podría ser el más adecuado. En el caso del sistema poroso se espera encontrar el efecto sobre la cinética generado por la inclusión de grandes porosidades y a su vez evaluar el efecto sobre las propiedades mecánicas de los materiales porosos para encontrar una adecuada relación en función de la cantidad de poros, que ayude a cumplir con los requisitos de replazo óseo, donde el módulo de Young se estima entre 6 y 21 GPa y los valores de esfuerzo máximo a compresión entre 70-280 GPa.

Por último, en el sistema compuesto se prevé incrementar la dureza sobre toda la pieza o únicamente en zonas específicas según los requerimientos, por la adición de inclusiones de Ta con características de biocompatibilidad. Se cree que el 10% en fracción en volumen, podría mostrar los mejores resultados, entre un equilibrio en una buena sinterización y una

densificación adecuada, con las propiedades de dureza aceptables, sin embargo, estudiaremos valores superiores hasta 30% en volumen para verificar que esta suposición es correcta.

Con los resultados de la investigación se espera dominar la cinética de sinterización de los tres diferentes sistemas para poder fabricar materiales arquitecturados que podrían mejorar el uso de esta aleación como implantes óseos, presentando un aporte para producir formas más complejas y similares a los huesos con características específicas. Siendo este proyecto de investigación un paso importante para la fabricación de implantes con las características personales del paciente que cumpla en una sola pieza la función requerida, flexibilidad, resistencia mecánica, resistencia al desgaste y a la corrosión, así como biocompatibilidad.

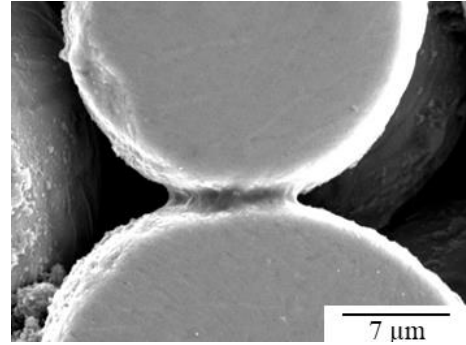


---

# CAPÍTULO II

# MARCO TEÓRICO

---



**Contacto inicial de dos partículas de Ti64.**  
J. L. Cabezas-Villa. Imagen por MEB, tomada por: Solorio-González F., UMSNH.

2.1 Sinterizado en estado sólido

2.2 Mecanismos de transporte de masa

2.3 Etapas de la sinterización en estado sólido

2.4 Energía de activación del sinterizado

2.5 Implantes biomédicos

2.6 Aleación Ti6Al4V

## 2 CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

Este capítulo define el sinterizado y los principales parámetros que rigen su estudio. En forma detallada sienta las bases teóricas para entender el fenómeno, así se describen las etapas que comprenden el proceso para posteriormente enfocarse a la parte principal que corresponde el estudio de la cinética del sinterizado de polvos de la aleación Ti6Al4V, con lo cual se presentan los conceptos principales. La sinterización es uno de los métodos de fabricación más antiguos de metales y materiales cerámicos. Actualmente se usa para obtener cuerpos sólidos compactando polvos metálicos o cerámicos, y aún más recientemente, para obtener algunas formas de polímeros a partir de sus partículas. Para el caso de la sinterización de polvos de la aleación Ti6Al4V esta técnica constituye una de las alternativas más viables en la optimización de los costos de producción de componentes con formas y complejidades adaptables según las necesidades requeridas que por otras técnicas difícilmente pueden lograrse, ya que esta técnica constituye a veces el único método por el cual pueden impartírsele propiedades específicas a un material para ser utilizado con una finalidad específica, además de que permite tener un control en la porosidad residual de los materiales finales.

### 2.1 Sinterizado en estado sólido

El sinterizado en estado sólido, es el proceso mediante el cual se lleva un material, en forma de polvo, a temperatura elevada (siempre por debajo de la temperatura de fusión del material) por periodos de tiempos prolongados. La unión de polvos ocurre durante el calentamiento del material, debido a que se activa la difusión a escala atómica, entre los puntos de contacto de las partículas. Después de que los polvos se enfrían, estos quedan unidos para formar una pieza sólida.

Con un calentamiento durante un determinado tiempo, es posible reducir el volumen de los poros, lo que lleva a la contracción del compacto, aunque en sistemas de sinterización, muchos cambios dimensionales son indeseables. Por lo que, existen dos formas de sinterización industrial: las que son dirigidas a la densificación y las que se centran en el fortalecimiento del compacto sin la necesidad de inducir un cambio dimensional. Los materiales estructurales tales como el nitruro de silicio, carburos cementados, alúmina, aceros

y carburo de silicio se procesan a densidad completa, mediante la sinterización a temperaturas relativamente altas. En la Figura 2.1 (a) se observa una micrografía óptica de un acero inoxidable sinterizado, con una densidad completa, que muestra la ausencia de poros residuales. Por otro lado, las estructuras, tales como los condensadores, los cojinetes y los filtros, se sinterizan bajo condiciones donde la densificación se minimiza. Una comparación de un componente estructural, de la sinterización de un acero inoxidable se muestra en la Figura 2.1 (b) con una micrografía, de un filtro poroso, donde las regiones negras son poros.

La temperatura necesaria para inducir la unión por sinterización, frente a la densificación depende del material y del tamaño de partícula. Una temperatura homóloga, es la temperatura absoluta de sinterización, dividida por la temperatura absoluta del punto de fusión del material. Los materiales con una alta estabilidad química (posiblemente, medidos por la sublimación entálpica) requieren mayores temperaturas de sinterización homologas [28-31]. La mayoría de los materiales exhiben sinterización a temperaturas homólogas entre 0.5 y 0.8. Con temperaturas elevadas, tiempos extensos o menor tamaño de partículas, los enlaces crecen rápidamente y la densificación es evidente. Una reducción en la temperatura de sinterización se puede lograr mediante aditivos químicos, lo que es una práctica común en los procesos de sinterización industriales.

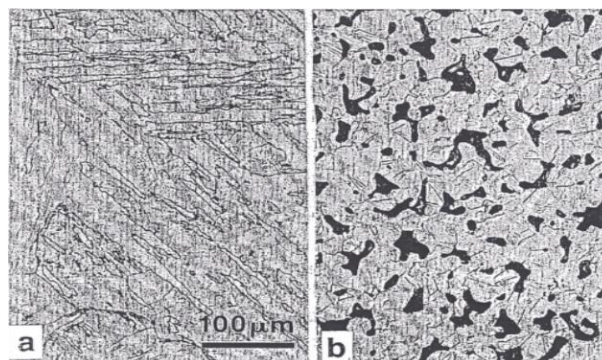


Figura 2.1. Imágenes ópticas de dos aceros inoxidables sinterizados: (a) estructura de un acero inoxidable martensítico, sinterizado con una densificación completa, (b) estructura de un acero inoxidable austenítico poroso, para aplicaciones de filtración. [32].

El crecimiento del cuello entre las partículas en contacto, es un aspecto evidente de la sinterización. La Figura 2.2 ilustra los perfiles de cuello, para dos esferas, en un punto de contacto inicial, con diferentes niveles de densificación. La conservación de volumen y la

reducción de la energía superficial muestra una geometría final, de una esfera con un diámetro de 1.26 veces, el diámetro inicial. Una geometría de las dos esferas es un punto de partida para muchos modelos de sinterización. Cuando el cuello crece, el compacto se hace más fuerte, con lo cual emerge una red de enlaces interparticulares que permanecen unidos, como se muestran en la Figura 2.3. En realidad, hay muchos contactos de sinterización en cada partícula, y cada contacto se hace más grande, para formar finalmente los poros aislados. Para un material cristalino, el límite de grano crece entre cada contacto, para reemplazar la interfase inicial entre el sólido y el vapor. Para la geometría de las dos esferas, durante la sinterización prolongada, los límites de grano se desplazan y las partículas se unen, en una sola esfera, con un diámetro final e igual a 2.3 veces el diámetro inicial. Se han propuesto varias etapas y mecanismos de transporte de masa para contribuir a la sinterización. Los mecanismos de transporte detallan las trayectorias por las que se desplazan los átomos, para formar los cuellos.

Durante el sinterizado en estado sólido, el proceso de difusión superficial, la difusión en volumen, la difusión en límite de grano, el flujo viscoso, el flujo plástico, e incluso el transporte de vapor de superficies sólidas, junto con las trayectorias del transporte de masa de las distintas etapas geométricas que ocurren durante el sinterizado, son los únicos mecanismos que se han descrito hasta el momento. (i) La primera etapa se produce cuando las partículas entran en contacto, ya que existe un enlace débil y cohesivo entre los contactos. La etapa de sinterización inicial, normalmente se produce durante el calentamiento y se caracteriza por un crecimiento rápido del cuello entre las partículas, aunque hay un crecimiento del cuello considerable, el volumen real del cuello es bajo, por lo que se necesita una pequeña masa para formar un cuello. (ii) En la etapa intermedia, la estructura de los poros se vuelve blanda y se desarrolla una interconexión de forma cilíndrica. La reducción en la curvatura y en el área superficial es más lenta. Es común que el crecimiento del grano se produzca en la última parte de la etapa intermedia, de la sinterización, dando un mayor tamaño de grano promedio con menos granos. Una red de poros abiertos se vuelve geoméricamente inestable cuando la porosidad se ha reducido, aproximadamente al 8% (92% de densidad), debido a que los poros son largos en comparación con un diámetro reducido.

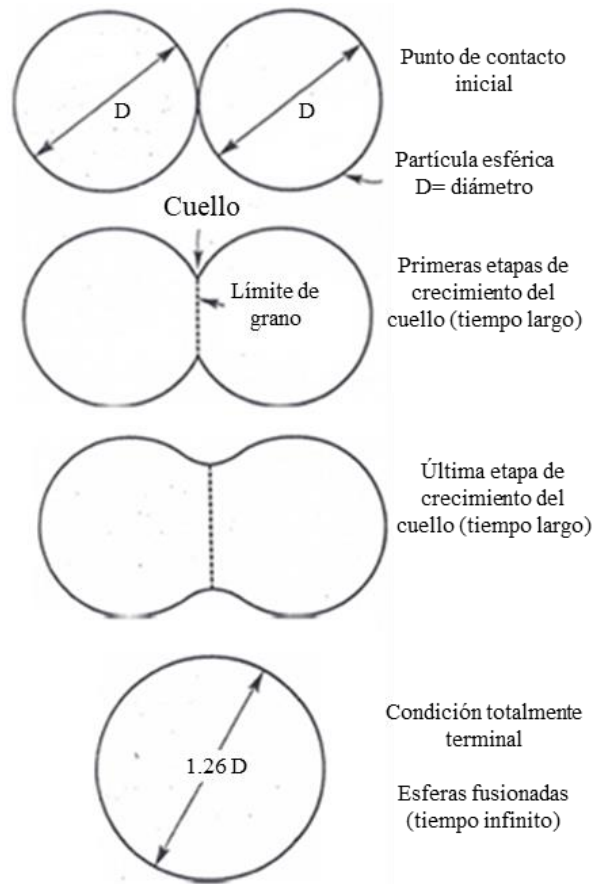


Figura 2.2. Modelo de dos esferas con el desarrollo de enlaces interparticulares durante el sinterizado, comenzando con un punto de contacto. [32].

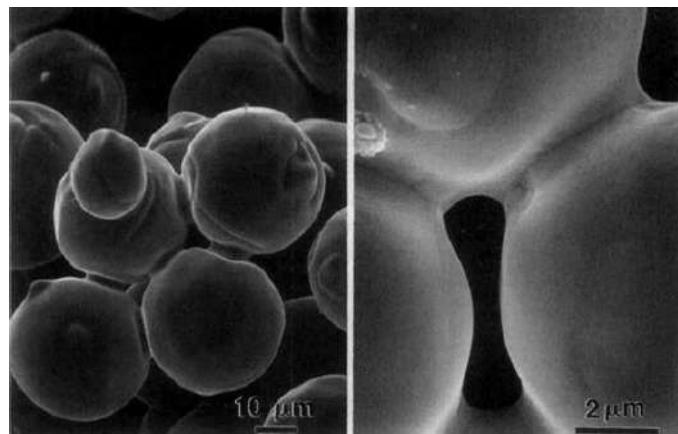


Figura 2.3. Imágenes electrónicas por barrido de la formación de cuello debido a la sinterización. Las esferas de níquel ( $33 \mu\text{m}$  de diámetro) se sinterizaron a  $1030^\circ\text{C}$  durante 1 h en vacío. [33].

Los poros cilíndricos colapsan e impiden que puedan circular los poros cóncavos, que no son esféricos. (iii) La aparición de poros aislados indica una densificación lenta y la etapa final de la sinterización. El gas que queda en los poros limita la densidad final, en consecuencia, la sinterización al vacío puede producir densidades finales altas, siempre y cuando no se produzca vapor por el material, para llenar los poros.

No existe una clara distinción entre las etapas de sinterización. Las imágenes de la Figura 2.4 proporcionan una perspectiva del comportamiento real del proceso de sinterización, mostrando los cambios en la densidad, en el tamaño de grano y en las características de la estructura de los poros de la densificación en la sinterización. Las regiones negras son los poros y las líneas finas que son evidentes en la etapa final, son los límites de grano. La Figura 2.4 (d), muestra la fractura a lo largo de los bordes de grano, en la etapa final de un compacto sinterizado. Están presentes poros esféricos en los bordes de grano fracturados, una condición que es deseable para que continúe la densificación durante la etapa final.

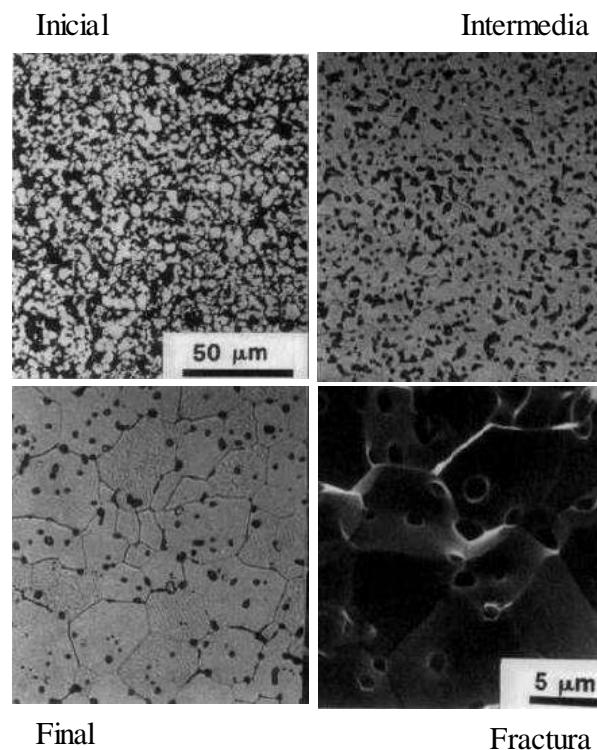


Figura 2.4. Imágenes por MEB de polvo de tungsteno durante la sinterización en estado sólido, que muestra la disminución de la porosidad (regiones negras) y el crecimiento microestructural. Una superficie de fractura después de la sinterización muestra poros esféricos en los límites de grano [32].

### 2.1.1 Crecimiento de grano y densificación

Como un aspecto final a la introducción, de la teoría del sinterizado en estado sólido, es necesario comentar sobre la densificación frente al crecimiento de grano. Muchos materiales sinterizados, forman enlaces entre partículas, sin densificación. Esto usualmente se debe al transporte de difusión entre las superficies. A pesar de que no hay un cambio dimensional, es considerable la reducción del área superficial, un incremento del tamaño de grano y un fortalecimiento del compacto, con cambios asistidos en el tamaño y forma del poro. Estos acontecimientos son denominados como crecimiento de grano, los cuales son mejor observados, en el área superficial, en el tamaño de grano o en los tamaños de poros.

La Figura 2.5 muestra diferentes imágenes por MEB del crecimiento de grano sin densificación, del boro sinterizado. Estas experimentan uniones y crecimiento de grano, sin densificación (la sinterización sin densificación es común para el B, SiC, BN, y Si). Estos procesos de crecimiento de grano también disminuyen la energía superficial que es responsable de la densificación. En estas situaciones la densificación requiere manipulaciones para reducir el crecimiento de grano. Es común, observar la sinterización con densificación simultánea y crecimiento de grano, destacando cambios complejos en la porosidad, en el tamaño de poro, en la forma del poro y en el tamaño del grano. Hay productos sinterizados donde la ausencia de la densificación es deseable [32, 33].

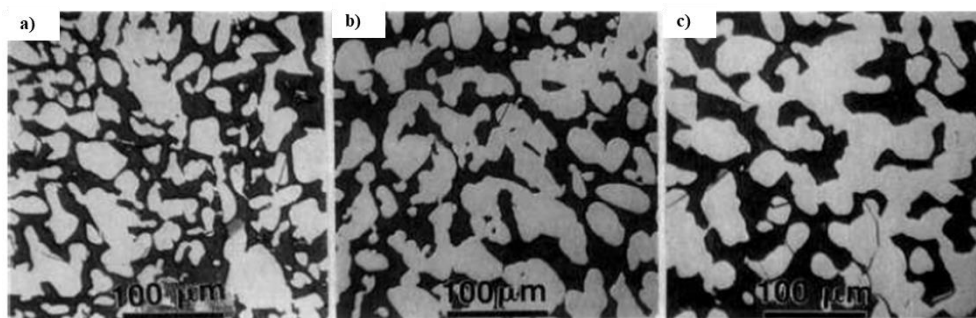


Figura 2.5 Imágenes ópticas del boro sinterizado a 1950°C .Engrosamiento tomando lugar, sin densificación, como es común en la cerámica covalente: (a) 1.5 h, (b) 18 h, (c) 48 h [33].

Por lo tanto, el equilibrio, entre la velocidad de la densificación y el crecimiento de grano, son importantes para determinar la microestructura y las propiedades de los materiales

sinterizados. Los poros grandes que crecen, tienen muchos granos vecinos, y los poros pequeños que se encogen, tienen pocos granos vecinos. La determinación de los procesos dominantes, dependen de la relación del tamaño de grano entre el tamaño del poro, donde los granos pequeños y los poros largos, favorecen el crecimiento de grano, mientras que lo contrario, favorece a la densificación.

### 2.1.2 Esfuerzo de sinterización

La Figura 2.6 representa un punto general sobre una superficie curva y dos radios  $R_1$  y  $R_2$ . Cuando un radio se localiza dentro de la masa, el signo convencional le da a éste, un valor positivo (esfuerzo de tensión); por lo tanto, las superficies cóncavas tienen signos negativos (compresión). Una superficie plana es libre de esfuerzo. Durante la sinterización, cualquier superficie con una elevación o inmersión, tenderá a nivelarse con el tiempo para eliminar el esfuerzo.

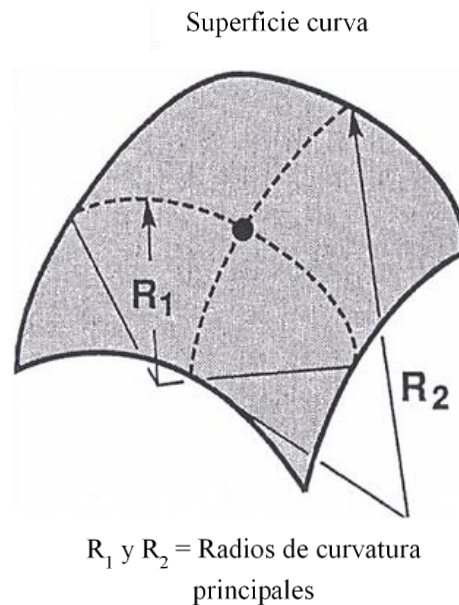


Figura 2.6. La curvatura en cualquier punto de una superficie curvada se da principalmente en términos de los dos radios [32].

La ecuación de Laplace expresa el esfuerzo  $\sigma$  asociada con una superficie curva [33], como:



$$\sigma = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde:

$\gamma$  es la energía superficial  
 $R_1$  y  $R_2$  son los radios principales de curvatura para la superficie

Como un ejemplo del uso de la ecuación de Laplace (Ec. 2.1), se considera la sinterización inicial de dos esferas. La región del cuello se puede simplificar como se dibuja en la Figura 2.7. Una superficie libre se caracteriza por una unión atómica interrumpida, que es el origen de la energía superficial, y el límite de grano también es una región defectuosa (que es el origen de la energía del límite de grano) [32, 34, 35]. La unión atómica inicial, en la región del cuello es una zona interrumpida. A lo largo de la superficie, lejos del cuello, la curvatura es constante, tanto con  $R_1$  y  $R_2$ ; igual al radio de la esfera,  $D/2$ . En la Ec. 2.1:

$$\sigma = \frac{4\gamma}{D} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Usando una aproximación del círculo, a la forma del cuello, con un radio de  $P$ , donde  $P$  es aproximadamente igual a  $X^2/4D$  (véase la Figura 2.7) la curvatura del cuello da un esfuerzo, representado por la Ec. 2.3.

$$\sigma = \gamma \left( \frac{2}{X^2} - \frac{4D}{X^2} \right) \quad \text{Ec. 2.3}$$

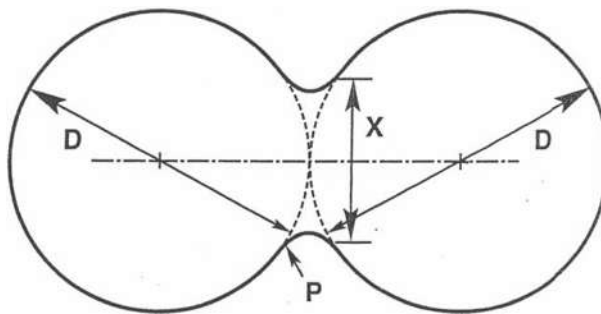


Figura 2.7. Perfil de sinterización para dos partículas esféricas con un diámetro de cuello de  $X$ . El diámetro de la esfera es  $D$  y el perfil circular del cuello tiene un radio  $P$ . [32].

Recordemos que un radio de  $X/2$  está localizado en el interior del cuello, mientras que el segundo, de radio  $X^2/4D$  está situado fuera del cuello. Comparando la Ec. 2.2 y 2.3, revelan que existe un gradiente de esfuerzo considerable en la región del cuello, ya que los cambios de esfuerzo cambian el signo sobre una distancia relativamente pequeña. Para un cuello pequeño, el gradiente puede ser bastante grande. Por lo tanto, el gradiente de tensión proporciona una fuerza impulsora para el flujo de masa en el cuello. Como el cuello crece, el gradiente de curvatura está relajado y retarda el proceso. En la etapa intermedia, la curvatura alrededor de los poros cilíndricos proporciona una fuerza impulsora. Alternativamente, en la etapa final, la curvatura alrededor de los poros esféricos impulsa una contracción [32, 33, 35-37]. El esfuerzo de sinterización se asocia directamente con la curvatura en el cuello, entre las partículas. En la etapa final, el esfuerzo de sinterización, toma dos contribuciones, una atribuida a los poros y otra atribuida a los granos. La distribución de esfuerzo que existe en la zona de contacto es una mezcla compleja de tensión, crecimiento de grano y compresión [35-38].

## 2.2 Mecanismos de transporte de masa

Los mecanismos de transporte determinan como la masa fluye en respuesta a la fuerza impulsora prevista, por la fuerza impulsora del sinterizado. Como se muestra en la Figura 2.8 para un modelo de dos esferas, hay dos clases de mecanismos; (i) los de transporte de superficie y los de (ii) transporte en volumen. Los procesos de transporte de superficie, producen el crecimiento del cuello, sin un cambio entre el espacio de las partículas (no se encogen o densifican), debido al flujo de masa que se origina y termina en la superficie de la partícula. Los mecanismos de transporte en volumen también promueven el crecimiento del cuello, con la diferencia de que generan un encogimiento durante el sinterizado, que se origina en el transporte en volumen. Para que se produzca la densificación, la masa debe originarse desde el interior de las partículas, con la separación del cuello. Estos mecanismos comprenden la difusión de volumen, la difusión del límite de grano y el flujo plástico. Mientras que, en el transporte de superficie, los mecanismos son; la evaporación-condensación y la difusión superficial.

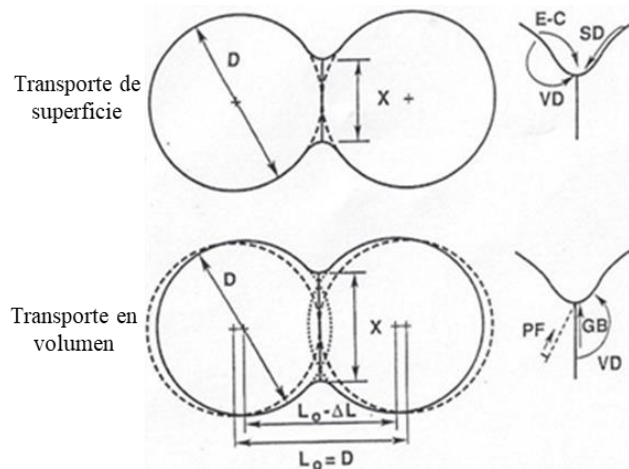


Figura 2.8. Representación de los mecanismos de transporte de superficie y de los procesos de transporte en volumen [32].

## 2.2.1 Mecanismos de difusión que no producen encogimiento

### 2.2.1.1 Flujo viscoso

Los materiales amorfos exhiben una disminución de la viscosidad a medida que aumenta la temperatura. Bajo la acción de un esfuerzo aplicado, un material viscoso fluirá. Este proceso se ha observado en la sinterización de distintos vidrios de silicato, así como en polímeros comunes, tales como epoxi y polietileno. Cuanto menor es la viscosidad, más rápido es el proceso de sinterización. En un rango de temperatura limitado, un material amorfo tiene una viscosidad, que varía con una dependencia de la temperatura que se aproxima, como:

$$\eta = \eta_o \exp\left(\frac{Q}{\kappa T}\right) \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde:

- $Q$  es la energía de activación
- $\eta_o$  es un coeficiente de proporcionalidad
- $T$  es la temperatura absoluta
- $\kappa$  es la constante de Boltzmann

De manera rápida durante la sinterización isotérmica el diámetro del cuello  $X$  entre las partículas de diámetro  $D$  crece en proporción a la raíz cuadrada del tiempo de sinterización:

$$\left(\frac{X}{D}\right)^2 = \frac{3\gamma t}{D\eta}$$

Ec. 2.5

Dónde:

$\gamma$  es la energía superficial  
 $t$  es el tiempo.

Dado que, a las temperaturas más altas, se disminuye la viscosidad y hay un aumento progresivo en el tamaño del cuello con respecto a la temperatura. La Figura 2.9 ilustra este comportamiento, utilizando los resultados de la sinterización de una esfera de vidrio sobre una placa plana [39], que muestra el cuadrado de la relación del tamaño del cuello en función del tiempo para tres diferentes temperaturas. La sinterización de dos partículas es diferente que, para los materiales amorfos de sólidos cristalinos, ya que el primero carece de un límite de grano en la región del cuello. En consecuencia, a medida que avanza el crecimiento de cuello, los materiales amorfos pueden lograr fácilmente una curvatura cero donde los radios cóncavos y convexos son iguales, pero de signos opuestos.

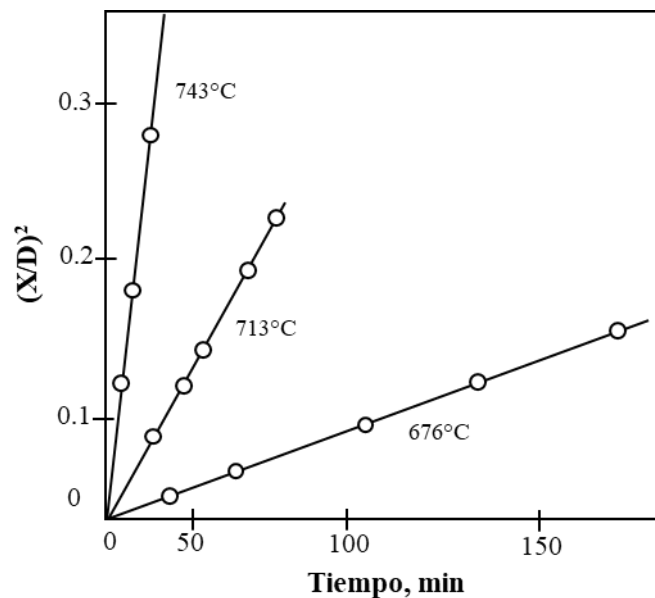


Figura 2.9. Datos de sinterización del flujo viscoso para esferas de vidrio donde el cuadrado de la relación del tamaño de cuello ( $X/D$ ) se representa en función de la temperatura de sinterización de tres temperaturas [39].

Esto ocurre en una proporción de aproximadamente el tamaño de cuello de  $X/D= 2/3$ , que lleva a reducir la sinterización en gran medida cerca de ese punto. Como consecuencia práctica, las estructuras de baja densidad de empaquetamiento no pueden densificar totalmente por flujo viscoso. A partir de los fundamentos teóricos del sinterizado, Zagar [40] ha propuesto un modelo de densificación isotérmica para el flujo viscoso, dado por:

$$\log\left(\frac{v_p}{v_{po}}\right) = -\frac{\gamma t}{D\eta} \quad \text{Ec. 2.6}$$

Donde

$V_p$  es la porosidad después del sinterizado  
 $V_{po}$  es la porosidad inicial.

Como una nota de advertencia, la distribución del tamaño de poro afecta la densificación con un efecto de mayor porosidad. Las fuerzas capilares en las partículas entre los puntos de contacto conducen a un reordenamiento, en consecuencia, los poros grandes crecen y poros pequeños se contraen.

### 2.2.1.2 Evaporación-condensación

El transporte de vapor durante la sinterización, conduce al reposicionamiento de los átomos localizados en la superficie de la partícula, sin densificación. La evaporación se produce desde una superficie y el transporte se produce a través del espacio de los poros, dando lugar a la condensación, en una superficie cercana al cuello. En otras palabras, la fracción de átomos en sitios superficiales, disminuyen a medida que las capas de los átomos de la superficie se acumulan en las superficies cóncavas, a expensas de las superficies convexas. La evaporación se produce preferentemente, a partir de superficies de partículas planas o convexas [29], Kuczynski [39] y Kingery y Berg [41] fueron los primeros en tratar esto como un proceso de la sinterización. La presión de vapor en equilibrio  $P_v$  depende de la temperatura absoluta  $T$  con una dependencia de Arrhenius (activado térmicamente):

$$P_v = P_{vo} \exp\left(-\frac{Q}{\kappa T}\right) \quad \text{Ec. 2.7}$$

Donde:

$P_{vo}$  es una constante pre-exponencial del material  
 $Q$  es la energía de activación para la evaporación  
 $\kappa$  es la constante de Boltzmann

Las temperaturas más elevadas dan una mayor precisión de la presión de vapor y el transporte de la fase vapor, puesto que el flujo depende de la velocidad de evaporación. Para muchos materiales el transporte evaporación-condensación, es lento a temperaturas comunes de sinterización, por lo que a menudo es ignorado. Existen diversos ejemplos, donde la atmósfera de sinterización puede inducir el transporte de vapor, incluso cuando la presión de vapor del material que se sinteriza es aparentemente baja, los poros unidos a los límites de grano se distorsionan, por la migración de los poros, con los límites de grano en movimiento. Como se ilustra en la Figura 2.10, el poro distorsionado tiene una curvatura diferencial entre sus caras opuestas, que se enlaza para una presión diferencial de vapor. El vapor de transporte contribuye para el movimiento del poro.

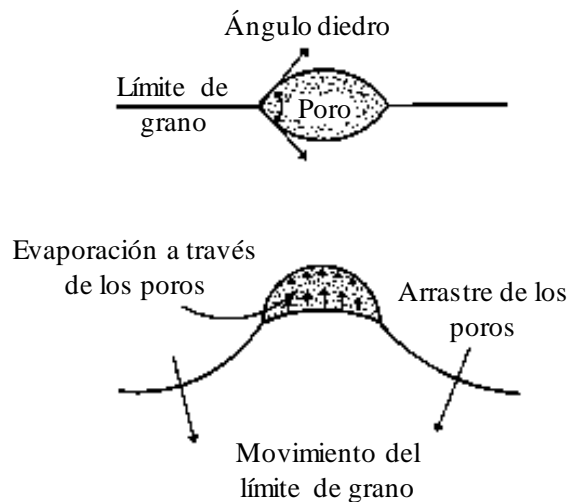


Figura 2.10. En la fase final de la sinterización, los poros unidos a los límites de grano forman formas cóncavas distorsionadas, para satisfacer el límite de grano y el ángulo diedro, con el límite de grano en movimiento [32].

### 2.2.1.3 Difusión superficial

Las superficies de sólidos cristalinos no son usualmente planas o lisas, pero consisten de defectos que incluyen, salientes, pliegues, vacantes, y átomos en posiciones salientes, como

se muestra en la Figura 2.11. La difusión superficial implica el movimiento de los átomos entre estos sitios. La temperatura tiene una influencia significativa en la difusión superficial.

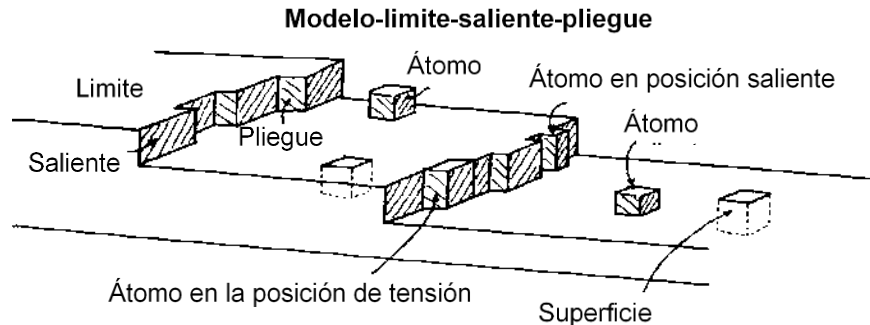


Figura 2.11. Esquema de una superficie libre, con vacantes entre pliegues y salientes que proporcionan las versatilidades para el desprendimiento de la superficie de la difusión atómica [32].

La difusión superficial se convierte en un proceso activo durante el calentamiento, a la temperatura de sinterización, con lo que se disminuye la estructura de defectos en la superficie. Por lo general, la energía de activación para la difusión superficial es menor, que la de otros procesos de transporte de masa. En consecuencia, la difusión superficial se inicia a temperaturas bajas, en comparación con otros mecanismos de sinterización. La difusión superficial disminuye a medida que los defectos de la estructura superficial se van perdiendo. Así mismo, el área superficial disponible se pierde para los enlaces de sinterización. El calentamiento rápido es apropiado para disminuir la acción de la temperatura baja de la difusión en superficie, cuando se desea la densificación. La difusión superficial es un mecanismo presente en casi todos los materiales al inicio de la sinterización.

## 2.2.2 Mecanismos de difusión que producen encogimiento

### 2.2.2.1 Difusión en volumen

La difusión en volumen, implica el movimiento de las vacancias a través de una estructura cristalina, como se muestra en la geometría de dos partículas en la Figura 2.12. Tres factores son dominantes con respecto a la velocidad de difusión de volumen: temperatura, composición, y curvatura (o presión). Hay tres caminos principales de difusión de vacancias que contribuyen a la sinterización.

- 1) Una ruta de acceso, desde la superficie del cuello a través del interior de las partículas, posteriormente con la aparición en la superficie de la partícula. Un resultado neto es la deposición de la masa en la superficie del cuello. Este es eficazmente un transporte, a partir del origen superficial a un sitio de la superficie, por lo que no hay densificación o contracción. Esto se denomina adhesión de difusión en volumen, para distinguirlo del proceso de densificación. Aunque teóricamente, hay poca evidencia de que esto ocurra en niveles significativos en la mayoría de los ciclos de sinterización.
- 2) La segunda ruta, denominada densificación de difusión en volumen, implica flujo de vacantes hacía el límite de grano entre partículas de la superficie del cuello. La contracción y la densificación procede eficazmente desde una capa de átomos los cuales se mueven en la dirección opuesta al contacto entre las partículas, permitiendo una aproximación a los centros, creciendo los enlaces de sinterización.
- 3) Por último, las vacancias pueden ser eliminadas por las dislocaciones a través de un proceso denominado dislocación de ascenso. Se trata de la labor asociada por ambas; dislocaciones y vacancias [42]. Este proceso se produce durante el calentamiento y es especialmente activo en polvos compactados.

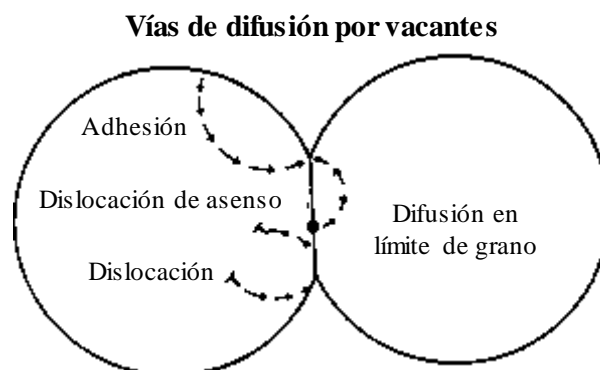


Figura 2.12. Se encuentra el flujo de vacantes y el flujo atómico en la dirección opuesta, a partir de las dislocaciones, las superficies libres, y los límites de grano [32]

La temperatura determina el equilibrio de concentración de las vacancias, pero esto es una alternativa del efecto de curvatura. Por lo tanto, la masa fluye dentro de la región del cuello debido a las diferencias de concentración de vacancias en la microestructura de sinterización.



La concentración de vacancias  $C$  sobre la superficie de curvatura puede ser estimada a partir de la curvatura:

$$C = C_o \left[ 1 - \frac{\gamma \Omega}{\kappa T} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right] \quad \text{Ec. 2.8}$$

Donde:

$C_o$  son las vacancias en equilibrio  
 $\gamma$  es la energía superficial  
 $\Omega$  es el volumen atómico  
 $\kappa$  es la constante de Boltzmann  
 $T$  es la temperatura absoluta

Mientras más grande sea la superficie de curvatura y más pequeños los radios de curvatura  $R_1$  y  $R_2$ , mayor será la desviación del equilibrio. Si hay una diferencia de tamaño entre poros vecinos, existe un gradiente de concentración. En consecuencia, como se muestra en la Figura 2.13, el poro grande se convierte en una vacancia y el poro pequeño se convierte en el origen de una vacancia, que conduce a un crecimiento progresivo del poro grande y a la eliminación del poro pequeño.

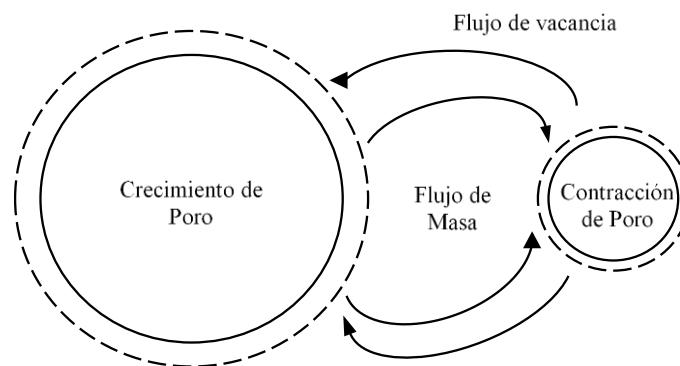


Figura 2.13. Crecimiento progresivo de poros por las diferentes concentraciones de vacancia en equilibrio en diferentes poros sinterizados [32].

Aunque la difusión en volumen es activa en la mayoría de los materiales a altas temperaturas, usualmente, no es el proceso de transporte de masa dominante durante la sinterización, especialmente para los polvos pequeños

### 2.2.2.2 Difusión a través del límite de grano

La difusión del límite de grano, es relativamente importante para la densificación en la sinterización de la mayoría de los metales y muchos compuestos. Los límites de grano se forman, en la unión de las partículas sinterizadas entre las partículas individuales debido a los cristales no alineados. Esto es una serie de pasos repetidos de desorientación como se muestra en la Figura 2.14. Se visualiza la estructura repetida de defectos asociados con el límite de grano que tiene una desorientación de  $36.52^\circ$  entre los granos. Esta orientación errónea del límite de grano permite el flujo de masa con una energía de activación que es generalmente intermedia entre la superficie de difusión y la difusión de volumen. El límite de grano es estrecho, pero aun así es una ruta de transporte activo. Sin embargo, el impacto neto en la sinterización depende del tamaño de grano o del número de límites de grano por unidad de volumen. Como se va eliminando el área superficial y la difusión superficial, la aparición de nuevos límites de grano aumenta, y con ello la difusión del límite de grano.

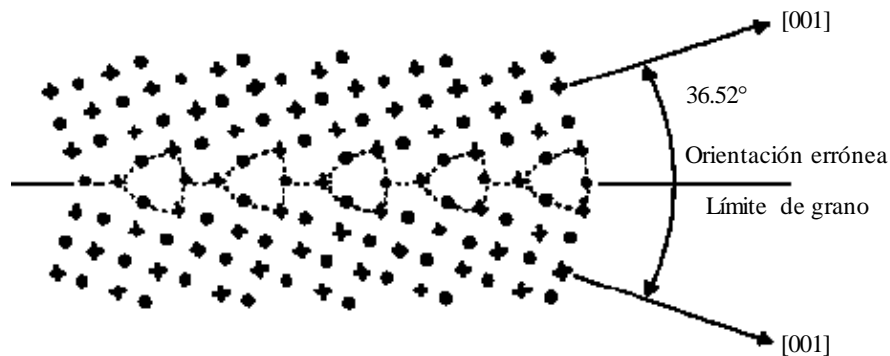


Figura 2.14. Estructura del límite de grano. Serie de pasos repetidos de desorientación que permite el flujo de masa entre los poros.

La eficacia de un límite de grano como medio de transporte depende de la estructura específica. Sin embargo, ya que la mayoría de las estructuras de los polvos se componen de un gran número de límites de grano, para asumir un comportamiento promedio. Como se consume área de superficie y la difusión superficial disminuye en importancia, la aparición simultánea de nuevos límites de grano aumenta el papel de la difusión del límite de grano. La eficacia de un límite de grano como camino de transporte depende de la estructura específica [43]. Una descripción teórica de sinterización controlada por la difusión del límite

de grano fue presentado primeramente por Coble [44]. La masa es removida a lo largo del límite de grano y es re-depositada en los enlaces sinterizados, los límites de grano interparticulares y los límites de grano internos de las partículas, actúan como sitios de eliminación de vacancias por procesos de deslizamiento y rotación. Una concentración de masa se formará donde un límite de grano se intercepta con una superficie libre, a menos que exista una redistribución de difusión superficial [37].

### 2.2.2.3 Flujo plástico

El flujo plástico, describe el movimiento de las dislocaciones, que se encuentran bajo esfuerzo. Este fenómeno ha sido uno de los aspectos más controvertidos de la teoría de la sinterización. Muchos experimentos y cálculos han sido presentados para negar o probar, que el movimiento de la dislocación se produce por el esfuerzo generado durante el sinterizado. Son evidentes dos casos, la dislocación de ascenso, debido a la absorción de las vacancias y el deslizamiento de las dislocaciones, debido a los esfuerzos de flujo superiores de la superficie durante la temperatura de sinterización. Lo más probable es, que las dislocaciones se encuentran presentes en la sinterización durante el calentamiento, especialmente si los polvos se sometieron a la deformación plástica durante la compactación. Estos resultados se muestran en los experimentos reportados por Petzow y col. [45], trabajaron mecánicamente con polvos de hierro para asegurar una elevada densificación de dislocación inicial. Cuando compararon la sinterización de los mismos polvos después del recocido, los polvos trabajados en frío mostraron una sinterización más rápida.

Las dislocaciones interactúan con vacancias durante la sinterización para incrementar el transporte de masa. Las dislocaciones ascienden por la absorción de las vacancias emitidas por los poros, lo que provoca la aniquilación de las vacancias y el movimiento de las dislocaciones a un nuevo plano de deslizamiento. En este caso, la densificación por difusión en volumen no requiere una vacancia eficiente en el límite de grano. Desafortunadamente, una consecuencia de la dislocación de ascenso es que la mayoría de las dislocaciones que se presentan descienden, provocando que el proceso se detenga. Schatt y col. [46] mostraron mejoras en la velocidad de densificación, causada por la dislocación de ascenso con la velocidad de eliminación de los poros:

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{\tau_e \Omega D_v}{\kappa t L^2} \quad \text{Ec. 2.9}$$

Donde

- $V_p$  es la fracción en volumen de la porosidad
- $t$  es el tiempo
- $\tau_e$  es la tensión superficial
- $\Omega$  es el volumen atómico
- $D_v$  es el coeficiente de difusión en volumen
- $\kappa$  es la constante de Boltzmann,
- $L$  es la distancia media entre las dislocaciones móviles

El coeficiente de difusión eficaz es mayor que el coeficiente de difusión de volumen, especialmente durante el calentamiento inicial de la temperatura de sinterización.

### 2.3 Etapas de la sinterización en estado sólido

Las etapas del sinterizado en estado sólido representan la progresión geométrica, que implica transformar un polvo compacto, en un objeto fuerte y denso. Dependiendo de las condiciones en que se inicia la sinterización, pueden comenzar como un polvo suelto o con una densidad casi llena por partículas deformadas. Para este caso, se supone que las partículas son esféricas y tienen puntos de contacto iniciales. La Figura 2.15 es una representación de las etapas, que van desde un polvo suelto, de poros aislados, casi esféricos. Los cuellos no son perceptibles en el proceso, mientras que los granos son más significativos, cuando los poros se hacen más pequeños.

El sinterizado en estado sólido se considera que procede en tres etapas. Durante la primera etapa, el crecimiento del cuello, entre las partículas en contacto procede rápidamente, aunque las partículas de polvo permanecen intactas. Durante la segunda etapa, la mayor parte del proceso de densificación toma lugar, la estructura recrystaliza y las partículas se difunden de una a otra. Durante la tercera etapa, los poros aislados tienden a volverse esféricos y la densificación continua a una velocidad mucho menor. Las etapas de sinterización se refieren a categorías geométricas para analizar el proceso de flujo de masa, como se indica en la Tabla 2-1. De manera general durante la etapa inicial se produce una pérdida extensa de la superficie. Como se ilustra en la Figura 2.16, la estructura de poros se redondea, las partículas discretas, son menos evidentes y se produce la fase intermedia de la sinterización. Esta se caracteriza por una estructura tubular, con poros redondeados que están abiertos a la

superficie compacta. El gas puede penetrar a través del espacio de los poros abiertos. A medida que los poros se contraen, una etapa final de sinterización se produce, ahora como la densidad aumenta, los poros ya no están conectados a la superficie compacta. Estos se denominan poros cerrados y cualquier gas atrapado en los poros resulta difícil de eliminar.

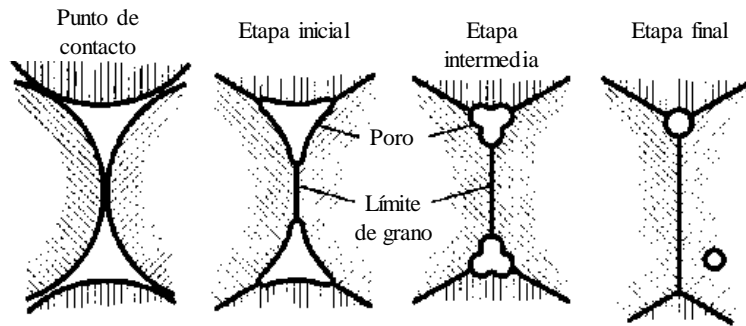


Figura 2.15. Diagrama esquemático de los cambios de estructura de los poros durante la sinterización, comenzando con el punto de contacto entre las partículas. [32].

Tabla 2-1. Etapas clásicas de la sinterización en estado sólido.

Etapas	Proceso	Área superficial perdida	Densificación	Engrosamiento
Adhesión	Formación por contacto	Mínima compactación a presiones elevadas	Ninguna	Ninguna
Inicial	Crecimiento del cuello	Significativo, hasta 50% de pérdida	Pequeña al inicio	Mínima
Intermedia	Alargamiento y redondeo de los poros	La pérdida casi total de la porosidad	Significativa	Crecimiento del tamaño de grano y del poro
Final	Cierre de los poros y densificación final	Mayor pérdida insignificante	Mínima y lenta	Grano extenso y crecimiento del poro

Puesto que los poros abiertos son más eficaces para retardar el crecimiento del grano, la transición a la fase final de sinterización da menos límites de grano y generalmente da como resultado el crecimiento del grano rápido. Como la densidad total se aproxima, el compacto sigue mostrando el crecimiento del grano. Hay muchas variantes a este proceso básico, pero las tres etapas proporcionan una definición conveniente para la progresión morfológica.

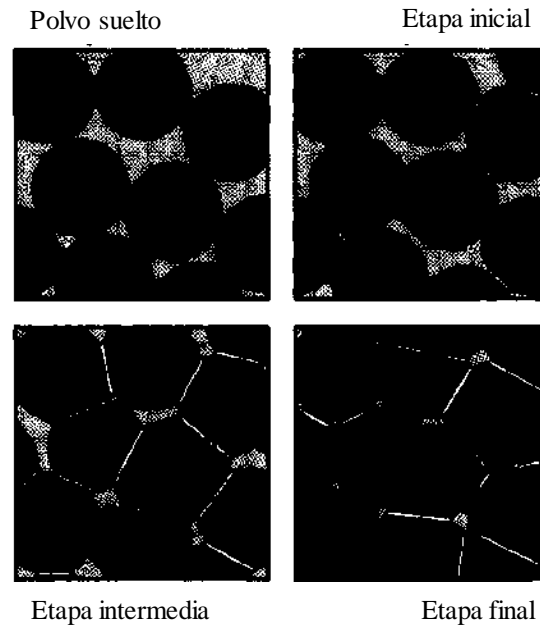


Figura 2.16. Etapas de sinterización, con un polvo suelto, que posteriormente se sinteriza en cada una de las tres etapas. [32].

### 2.3.1 Adhesión, reordenamiento, y re empaquetamiento

Las partículas sueltas establecen contactos entre sí, con orientaciones que son variadas. La adhesión se produce debido a las fuerzas débiles y a las fuerzas de aglomeración de los líquidos. Cuanto más cerca las partículas se aproximan entre sí, mayor será la fuerza de unión.

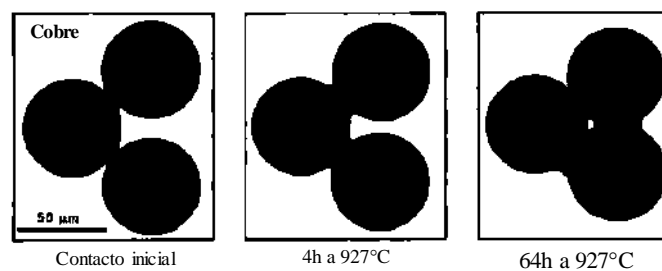


Figura 2.17. Rotación de las partículas y la formación retardada de un nuevo contacto durante el crecimiento del cuello en la sinterización de partículas de cobre a 927°C durante tiempos de hasta 64 h [45].

La etapa de adhesión se produce espontáneamente con la formación de un enlace de sinterización nuevo. Se tienen colocaciones no balanceadas del cuello como resultado de la

rotación de las partículas [36-38]. La Figura 2.17 muestra el reordenamiento de las partículas y la formación de un nuevo contacto para la sinterización de esferas de cobre [47]

### 2.3.2 Etapa inicial, crecimiento del cuello

El crecimiento de los enlaces durante el sinterizado de polvos sueltos en un contacto inicial, es caracterizado como la etapa inicial del sinterizado. En esta etapa, el tamaño del cuello es suficientemente pequeño para que los cuellos vecinos crezcan independientes uno de otro. La etapa inicial, termina cuando el tamaño de los cuellos comienza a cambiar, en una relación aproximada del tamaño de cuello  $X/D$  de 0.3. Varias leyes vinculan la relación del tamaño del cuello con parámetros de sinterización útiles, incluyendo la contracción, el área superficial, y la densidad. El análisis de la etapa inicial del sinterizado ha sido un tema teórico popular, las primeras contribuciones importantes fueron hechas por Frenkel, Kuczynski, Kingery y Berg, Rockland y Coble [32, 45, 46, 48-55]. Como ya se señaló, existen distintos mecanismos de transporte, la simplificación de un modelo para dos esferas se muestra en la Figura 2.18, la cual se utiliza para introducir los conceptos, del crecimiento del cuello. La situación consiste en dos esferas de diámetro  $D$ , con un cuello de diámetro  $X$  y el ángulo diedro del límite de grano  $\phi$ . Asociado con el cuello se tiene un volumen  $V$  y un área  $A$ , ambos dependen del tamaño del cuello. Sin embargo, la mayoría de los modelos ignoran el ángulo diedro, con sólo un pequeño error, en tamaños pequeños de cuello.

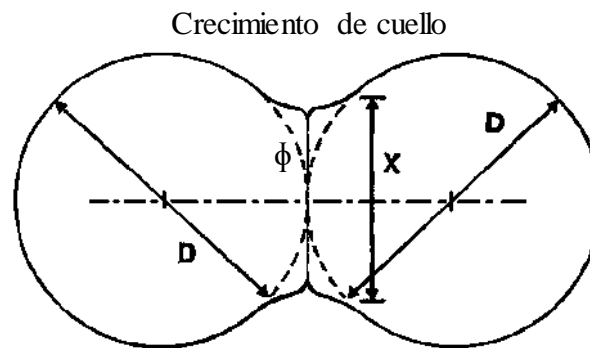


Figura 2.18. Modelo de dos esferas sinterizando, donde dos partículas tienen un diámetro  $D$  y un cuello de unión con un diámetro  $X$  y un ángulo diedro  $\phi$  en la aparición del límite de grano con la superficie de partícula [32].

### 2.3.3 Etapa intermedia

La etapa intermedia es más importante para la densificación y determina las propiedades del compacto sinterizado. Esta etapa se caracteriza por poros simultáneamente redondeados, por la densificación y por el tamaño de grano. La fuerza impulsora es eliminada de la energía superficial restante, desde los gradientes de curvatura, que han sido aislados antes de la etapa intermedia. La Figura 2.19 muestra una micrografía electrónica de barrido, que describe la etapa intermedia de la sinterización, con la formación del cuello en estado sólido entre partículas esféricas de cobre durante su sinterización. Las partículas durante el sinterizado, debido a los acontecimientos que suceden a nivel atómico, van eliminando la energía superficial. Así, una primera visión de un modelo de sinterización incluiría energía superficial y la movilidad atómica.



Figura 2.19. Imagen electrónica por barrido de los bordes de sinterización que se forman entre las partículas esféricas originalmente en el punto de contacto [56].

La parte principal, durante la etapa intermedia de la sinterización se centra en la estructura de los poros que rodean los cuellos. La Figura 2.20 muestra una forma idealizada del segmento de un poro, localizado alrededor de un enlace sinterizado, en el comienzo de la etapa intermedia. Hay muchos cuellos vecinos con anillos similares que rodean el espacio de los poros que están interconectados. Para calcular la velocidad de sinterización se asume que la geometría de los poros tiene una forma casi esférica y que los poros se encuentran localizados en los bordes de los granos, como se muestra en la geometría idealizada de la Figura 2.21. En realidad, el tamaño del poro se distribuye y la forma de la distribución permanece durante la etapa intermedia. Con lo cual, se introduce el desarrollo de nuevos



contactos, que inducen a la contracción a la forma del grano que es un tetradecaedro (14 partes) con poros cilíndricos. El espacio de los poros está interconectado en tres dimensiones, lo que no es obvio en el esquema de un solo tetradecaedro. Así, dependiendo del equilibrio del ángulo diedro y del volumen de los poros, son varias las estructuras, de los poros que son posibles [32, 55, 57, 58].

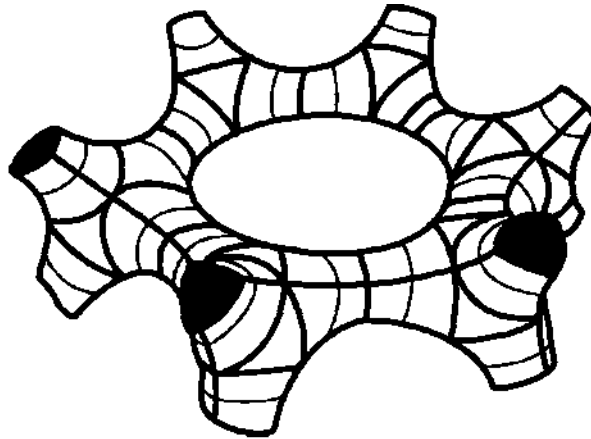


Figura 2.20. Figura en tres dimensiones del espacio de un poro localizado alrededor de cada enlace sinterizado en el comienzo de la etapa intermedia de la sinterización [57].

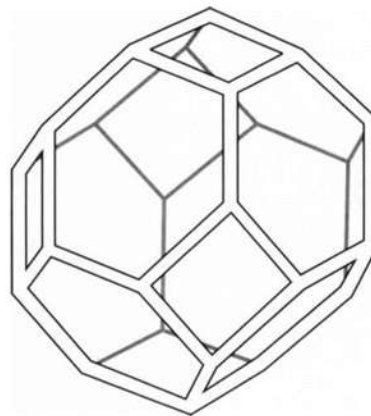


Figura 2.21. Red de una estructura de poros, interconectados con poros cilíndricos situados en los bordes de los granos del tetradecaedro, durante la etapa intermedia de la sinterización [57].

La mayoría de los casos encontrados en la sinterización consiste moderadamente de ángulos diedros altos, lo que significa que la energía de los bordes del grano es baja en comparación con la energía superficial. En consecuencia, los poros permanecen conectados con una forma casi cilíndrica. La Figura 2.22 ilustra tres granos adyacentes y da una idea de

la estructura porosa interconectada, encontrada en la etapa intermedia. Suponiendo la fijación del límite de grano de la estructura porosa, la porosidad es eliminada o el tamaño de grano aumenta a medida que cualquiera de los poros se une. La densificación en la etapa intermedia se lleva a cabo por medio de la difusión en volumen y la difusión del límite de grano. Los poros situados en los límites de grano, desaparecen más rápidamente que los poros aislados, en parte debido a la eficiencia de los límites de grano, como a la eliminación de los sitios de vacancia. La eliminación de los límites de grano disminuye de forma natural, sin embargo, el crecimiento de los poros ocurre desde que se transportan los límites de grano. Con lo cual, el límite de grano se detiene con la eliminación de las vacancias, sin embargo, actúa como una vía de transporte rápida entre los poros, a través del crecimiento del grano de los poros grandes y de la eliminación de los poros pequeños.

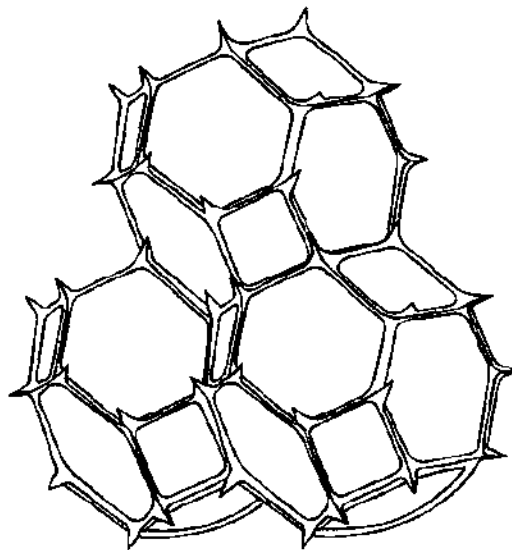


Figura 2.22. Tres granos y la estructura de los poros en sus bordes durante la sinterización en la fase intermedia, dando un sentido de la estructura de poros interconectados [32].

Normalmente, los poros localizados en los límites de grano deberían encoger sustancialmente más rápido que los poros localizados en el interior de un grano. El transporte superficial está activo durante la etapa intermedia de la sinterización, como es evidente por poros redondeados y por la migración de los poros durante el crecimiento del cuello. Sin embargo, los procesos de transporte superficial no contribuyen en la densificación [58].

### 2.3.4 Etapa final

En comparación con las etapas, inicial e intermedia, la etapa final de la sinterización es un proceso lento. La etapa final de la sinterización, se produce cuando la proporción en relación del tamaño del poro, por el grano es pequeña, lo que origina un encogimiento más rápido de los poros, y a su vez, una mayor movilidad de estos, permitiendo así, que los poros permanezcan adheridos a los bordes del grano. La micrografía electrónica de barrido, que se muestra en la Figura 2.23 describe la etapa final de la sinterización, donde se observa la formación del cuello en estado sólido, de dos partículas ya sinterizadas, así mismo se puede observar la reducción de la porosidad, quedando una forma esférica y localizada en los límites de grano.

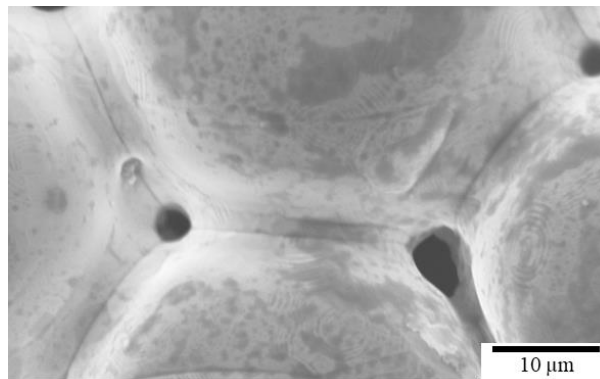


Figura 2.23. Micrografía electrónica de barrido de los bordes de sinterización que se forman entre las partículas esféricas una vez ya sinterizadas [59].

Existen fenómenos simultáneos del crecimiento del cuello que impiden la densificación. Inicialmente, los poros se juntan en las esquinas de los granos, dando la estructura idealizada de la etapa final del sinterizado, como se muestra en la Figura 2.24. En consecuencia, las geometrías esperadas dependen de la localización de los poros, como se ilustra en la Figura 2.25, los poros que no se unen al límite de grano son esféricos, los poros de los bordes de los granos son convexos y los poros en las esquinas de los granos se redondean tetraédricamente. Un poro y un límite de grano tienen una energía de enlace, ya que el poro reduce el área total del límite de grano. Esto incrementa la energía del enlace con la porosidad y el tamaño de poro, lo que significa que la energía de este enlace disminuye durante la densificación.

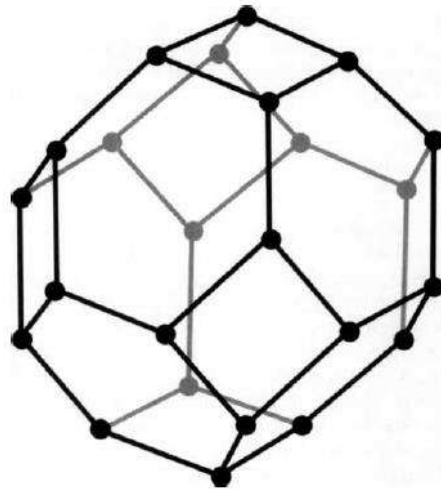


Figura 2.24. Forma tetraédrica de un grano con poros esféricos localizados en las esquinas de los granos que se presenta en la etapa final cuando los poros se colapsan de la estructura cristalina [57].

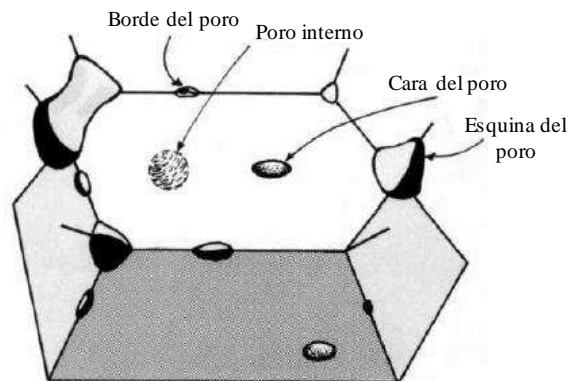


Figura 2.25. Geometrías de los poros encontradas durante la sinterización, representados por los poros esféricos internos, aislados dentro de los granos [57].

El crecimiento del grano fuerza al límite de grano a presentar una curvatura, principalmente con un incremento progresivo del área del límite de grano, de esta manera, el límite de grano se inclina para mantener el contacto con un poro en movimiento lento. En consecuencia, como se ilustra en la Figura 2.26, se logra obtener una condición crítica, que resulta favorable para el límite de grano, para poder desprenderse del poro. Como consecuencia, la movilidad del límite de grano debe ser manipulada para mantener una microestructura propicia para la densificación durante la etapa final.

En la parte anterior de este texto se presentó una explicación general del sinterizado comenzando por sus antecedentes e historia, así como sus aplicaciones y definiciones abordando el proceso del sinterizado, las etapas generales del sinterizado, con la intención de familiarizarse con los términos y tener una idea generalizada del sinterizado, para posteriormente abordar el tema principal de este proyecto el cual se enfoca al estudio del sinterizado en estado sólido. En este apartado discutimos los modelos conceptuales y mecanismos asociados a una fase de sinterización de estado sólido. Partiendo de un modelo geométrico que precisa los principales caminos de flujo los cuales han sido identificados.

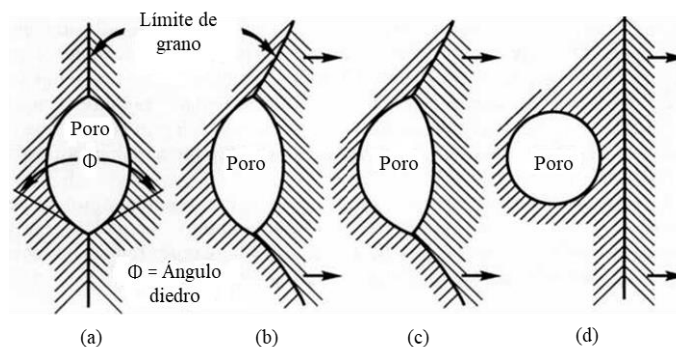


Figura 2.26. Secuencia de pasos que conducen al aislamiento y a la esferodización de los poros, en la etapa final de la sinterización. (a) y (b) Poro en el límite de grano mostrando un equilibrio del sólido-vapor del ángulo diedro; (c) arrastre del poro con un crecimiento del grano; (d) aislamiento del poro, provocado por la ruptura de los límites de grano [32].

Hoy en día, la complejidad de sinterización es reconocida, los cálculos realistas de sinterización se basan en cálculos informáticos sofisticados. Los primeros modelos no tuvieron en cuenta los múltiples y complejos mecanismos asociados con los cambios geométricos del sinterizado en estado sólido. En situaciones de sinterización modernas industriales, los sistemas son mucho más complejos de lo que tratamos aquí, ya que disponen de una estructura no lineal, grandes distribuciones de tamaño de partículas, la formación de líquido, las interacciones atmosféricas, y la mezcla de las fases de inertes. Sin embargo, muchos de los principios contemplados aquí son aplicables a sistemas más complejos en la porosidad, tamaño de poro, la forma de poro y el tamaño de grano. Hay productos sinterizados donde la falta de densificación es deseable. Alternativamente, la densificación es deseable en muchos materiales estructurales. Por lo tanto, el equilibrio entre la

densificación y las rapidezces de engrosamiento es importante para determinar la microestructura y las propiedades de los materiales sinterizados.

Los estudios de sinterizado sólido en sistemas modelo se han realizado para aislar los distintos efectos de tiempo, el tamaño de las partículas, la densidad verde, y la atmósfera.

## 2.4 Energía de activación del sinterizado

La energía de activación se define como; la energía mínima que necesita un sistema antes de poder iniciar un determinado proceso. La energía de activación aparente es un parámetro termodinámico importante ya que permite tener una visión clara de los mecanismos de densificación que están involucrados durante el proceso de la sinterización [60]. Desde los modelos teóricos pioneros [34, 47] se establecieron los procesos de sinterización que se han estudiado intensivamente casi durante medio siglo. Uno de los principales propósitos en esta parte del trabajo es evaluar la energía de activación del sinterizado de los polvos de la aleación Ti-6Al-4V, lo que permite distinguir los mecanismos de control y la determinación de las especies limitantes de velocidad. La sinterización es un proceso en el que el transporte de masa desempeña el papel principal. Desde el punto de vista termodinámico, la fuerza impulsora correspondiente es la reducción de la energía interfacial total [61]. Sin embargo, para que la sinterización suceda, una energía mínima de entrada al sistema debe ser aportada con el fin de poder sobrepasar la energía potencial que impide la difusión de los átomos dentro del sólido. Esta energía mínima es nombrada “energía de activación del sinterizado” [60].

Es importante mencionar que en todo material (cerámico, polimérico, metálico, etc.) es importante conocer los mecanismos que dominan su etapa de sinterización, ya que de esta dependen muchas de sus propiedades físicas [62]. Existen diversas metodologías para conocer la cinética de sinterización, entre ellas, la evolución de su densificación a medida que se incrementa la temperatura, uno de los métodos utilizados para esto es la dilatometría que incluye la representación de un gráfico de Arrhenius por medio de los datos de densificación medidos bajo condiciones de calentamiento constante CHR (Constant Heating Rate), en función del tamaño de grano o mediante la interpretación de los datos dilatométricos de contracción.

### 2.4.1 Temperatura constante y velocidad de calentamiento variable

Este método permite obtener un valor de la energía de activación en base a la representación de un gráfico de Arrhenius de los datos de densificación medidos por dilatometría, utilizando diferentes velocidades de calentamiento a una temperatura de sinterización constante sin tiempo de permanencia (proceso no isotérmico), tomando valores a la misma densidad, en este método se asume que el crecimiento del grano (G) es un proceso dependiente de la densidad [63-66], por lo que no se considera, ( $G=0$ ). Wang y Raj [63] expresaron la velocidad de densificación mediante la Ec. 2.10:

$$\frac{d\rho}{dt} = A \frac{e^{-Q/RT}}{T} \frac{f(\rho)}{G^n} \quad \text{Ec. 2.10}$$

Donde:

$$A = \frac{C\gamma V^{2/3}}{R} \quad \text{Ec. 2.11}$$

$\frac{d\rho}{dt}$  es la velocidad instantánea de densificación  
G es el tamaño de grano  
 $\gamma$  es la energía superficial  
V es el volumen molar  
R es la constante universal de los gases  
T es la temperatura absoluta  
Q es la energía de activación  
f( $\rho$ ) es solo una función de la densidad  
C es una constante  
A es un parámetro del material que es insensible a G, T o  $\rho$ .

Así mismo Wang y Raj [63] expresan que la velocidad de densificación puede escribirse como:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{d\rho}{dT} \frac{dT}{dt} \quad \text{Ec. 2.12}$$

Donde  $\dot{T}$  es la velocidad de calentamiento, que es constante durante todos los experimentos. Sustituyendo la Ec. 2.12 en la Ec. 2.11, y tomando logaritmos se obtiene:

$$\ln\left(T \dot{T} \frac{d\rho}{dT}\right) = -\frac{Q}{RT} + \ln[f(\rho)] + \ln A - n \ln G \quad \text{Ec. 2.13}$$

A partir de la Ec. 2.13 se grafica el lado de la parte izquierda como una función de  $1/T$ , considerando un valor constante de  $\rho$  y  $G$ . El valor de la pendiente multiplicada por la constante de los gases universales corresponde al valor de la energía de activación del sinterizado. Este modelo puede aplicarse solo durante la etapa inicial e intermedia de la sinterización, es decir con un valor de la densificación menor al 90% que es el que se encuentra durante estas etapas, donde el crecimiento del grano es limitado [67-69]

#### 2.4.2 Velocidad de calentamiento constante y temperatura variable

En este método se requiere tomar una velocidad de calentamiento constante para todos los experimentos, llevándolos a diferentes rangos de temperatura, es decir, solo se varía la temperatura durante un determinado tiempo (proceso isotérmico) de sinterización utilizando la misma velocidad de calentamiento.

La energía de activación por este método se puede determinar a partir de los datos de contracción obtenidos por dilatometría únicamente durante el periodo isotérmico, es decir, durante el tiempo de permanencia a la temperatura de sinterización, por una ecuación de tipo Arrhenius, propuesta por R.M. German [32, 57]:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{Ec. 2.14}$$

Donde:

$\Delta L$  es el valor de la contracción final en el punto donde el tiempo de sinterización termina menos el valor de la contracción inicial donde el tiempo de sinterización comienza.

$L_0$  representa el valor de la contracción inicial durante el tiempo inicial de sinterización

$Q$  es la energía de activación

$R$  es la constante de los gases universales

$T$  es la temperatura absoluta de sinterización



Obteniendo logaritmos de ambos lados, la Ec. 2.14 puede reescribirse como:

$$\ln\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right) = \frac{Q}{RT} \quad \text{Ec. 2.15}$$

A partir de la Ec. 2.15, graficando la parte del lado izquierdo en función del inverso de T, para las diferentes temperaturas de sinterizado, se calcula el valor de la energía de activación, el cual corresponderá al valor de la pendiente multiplicada por la constante universal de los gases. con la finalidad de obtener una mejor distribución lineal de la tendencia de los puntos de la pendiente. Un enfoque distinto a partir de los mismos parámetros es utilizado como una alternativa cuando se tiene una mayor dispersión de los valores de la pendiente, mediante un ajuste con menos dispersión que permita tener una estimación con un valor más preciso y exacto. Para este caso la energía de activación se obtiene controlando la velocidad en cada paso [70] y puede ser calculada por la Ec. 2.16 utilizada por Panigrahi y col. [71]

$$\ln r = n \ln C - \frac{nQ}{RT} + \ln t \quad \text{Ec. 2.16}$$

Donde:

- r es la velocidad de deformación
- Q es la energía de activación
- R es la constante universal de los gases
- T es la temperatura
- t el tiempo
- n el exponente del tiempo
- C es una constante.

El primer paso consiste en graficar el logaritmo natural de la velocidad de contracción ( $\ln r$ ) en función del logaritmo natural del tiempo ( $\ln t$ ) para las distintas temperaturas de sinterización, lo que permite calcular el valor de n a partir del valor de las pendientes, para cada temperatura. Teniendo el valor de “n” se gráfica el  $\ln r$  en función de  $1/T$  donde el valor de la pendiente corresponde a la energía de activación del sinterizado. Recientemente, varios autores han mostrado que la energía de activación del sinterizado no es constante durante todo el proceso de sinterización, y que en la mayoría de los casos, la energía de activación en la etapa final de la sinterización es menor que durante las primeras etapas [72-74].

## 2.5 Implantes biomédicos

Hoy en día, las enfermedades relacionadas con el sistema musco-esquelético representan una de las causas más comunes de la incapacidad física y afectan a cientos de millones de personas en el mundo. Estos problemas plantean la necesidad de desarrollar diferentes sistemas para la regeneración y reparación de los defectos óseos, dentro de este contexto la medicina regenerativa juega un papel fundamental en el desarrollo de nuevos materiales para la elaboración de implantes y para la regeneración de tejidos [75-77].

### 2.5.1 El hueso

El hueso es un tejido vivo compuesto por numerosos minerales, proteínas, agua, células entre otras macromoléculas. Aunque las propiedades de los huesos varían punto a punto y por la proporción de diversas sustancias de acuerdo a las partes del esqueleto, edad del individuo o presencia de alguna enfermedad. De acuerdo con la localización del hueso dentro del esqueleto y el grado de madurez del mismo hace que la proporción y distribución de fibras y la fase mineral sea más compleja dentro de la matriz de tejido y su estructura interna también, por lo tanto, el tamaño y la densidad del mismo cambia [75, 78]. Lo anterior provoca que el hueso contenga dos tipos de fase o zonas con características diferentes en cuanto a resistencia mecánica se refiere, véase la Figura 2.27.

- a) **Tejido esponjoso:** Constituye la mayor parte del tejido óseo de los huesos cortos, planos y de forma irregular y de la epífisis de los huesos largos. Está formado por laminillas dispuestas en un encaje irregular. El interior como su nombre lo dice parece una esponja llena de huecos los cuales están llenos de medula ósea roja, véase la Figura 2.27 (b).
- b) **Tejido compacto o denso:** Constituye la parte exterior de los huesos largos formando la diáfisis, en el exterior y en el interior de los huesos planos y en distintas formas de los huesos cortos, este es un tejido duro, denso y frágil, Figura 2.27 (c).

El hueso compacto o denso está diseñado para soportar las cargas de flexión y torsión, mientras que el hueso esponjoso absorbe los efectos de cargas repetitivas. En el caso de la resistencia mecánica, esta depende de la dirección en la cual es cargado el hueso, flexión, compresión o tracción. Además el hueso presenta un comportamiento viscoelástico, ya que

sus propiedades mecánicas son sensibles tanto a la velocidad de deformación como al tiempo de aplicación de la carga [79].

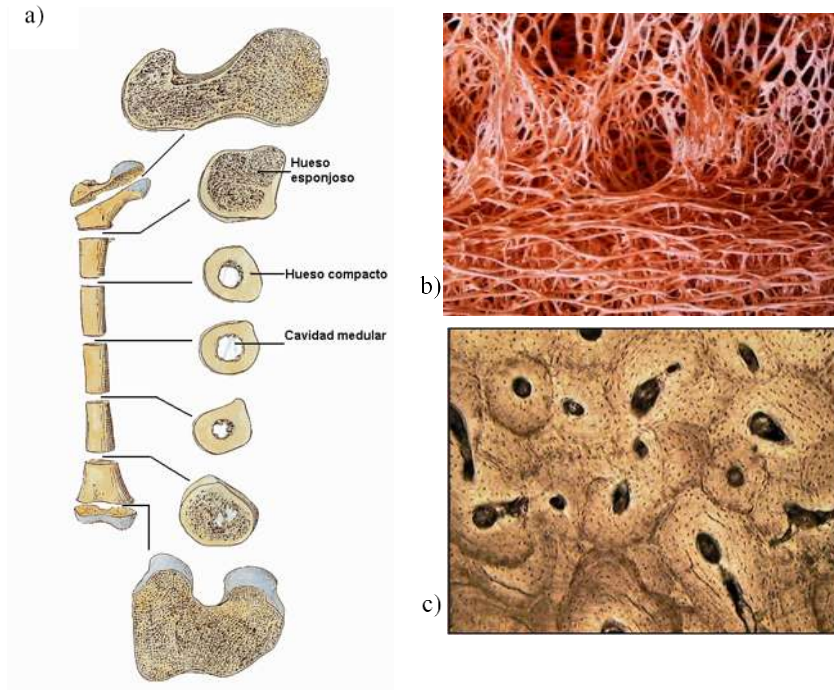


Figura 2.27. a) Distribución del tejido óseo en un hueso de fémur, b) Estructura interna del hueso esponjoso, y c) Estructura interna del hueso compacto [80]

### 2.5.2 Técnicas de regeneración y reparación ósea

El objetivo de regenerar o reparar los defectos óseos es la regeneración y consolidación de las mismas, respetando la anatomía original lo más posible y recuperando al mismo tiempo el máximo de funcionalidad de los huesos. Las técnicas más utilizadas para la regeneración ósea abarcan desde injertos de tejido de origen animal o humano, como de materiales sintéticos (polímeros y cerámicos) en forma de cementos, gránulos o estructuras tridimensionales en la ingeniería de tejidos. Por otro lado, los defectos debido a fracturas del sistema óseo requieren de dispositivos de fijación complejos a partir de materiales cuyas características presentan mejoras mecánicas capaces de soportar cargas elevadas durante el periodo de consolidación o reparación del hueso [75, 77].

## 2.6 Aleación Ti6Al4V

Hasta el siglo XVIII los materiales metálicos utilizados en implantes quirúrgicos eran fundamentalmente el oro y la plata, siendo en el siglo XIX cuando empezaron a utilizarse los aceros inoxidable, las aleaciones de cromo, cobalto y molibdeno; siendo en esta década cuando se introdujeron el titanio y sus aleaciones en el campo de la medicina. Fueron Bohe, Beaton y Davenport [81] que mediante la implantación en animales, observaron su excelente biocompatibilidad, comparable a la del acero inoxidable o la del Vitallium (CoCrMo). Su baja densidad,  $4.45 \text{ g/cm}^3$  comparada con 7.9 del acero inoxidable AISI 316, 8.3 de la aleación CoCrMo y 9.2 de la CoNiCrMo, junto a sus buenas propiedades mecánicas y su excelente resistencia a la corrosión, hacen del titanio un biomaterial de gran interés para su aplicación en implantes quirúrgicos [78, 82-84]. La aleación Ti-6Al-4V de acuerdo con la ASTM F-136 e ISO-5832-3 es uno de los biomateriales metálicos recientemente utilizados, ya que presenta excelentes propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y sus propiedades pueden modificarse mediante tratamiento térmico. Uno de sus principales usos es la fabricación de implantes dentales, prótesis de cadera y rodillas [85]. Sin embargo, no presenta una buena resistencia al desgaste, pudiendo presentar desgaste incluso con el rozamiento con tejidos blandos. Por este motivo, en general cuando se utiliza en prótesis de cadera se suele combinar con bolas de óxido de aluminio. La presencia de vanadio en la aleación, la hace bifásica ( $\alpha + \beta$ ) mejorando de manera muy significativa la conformación por deformación plástica de los diferentes tipos de prótesis articulares. La microestructura después de forja se denomina “mill annealed” y consiste en granos equiaxiales de fase  $\alpha$  y placas de Windmanstatten de fase  $\alpha$  de tamaño pequeño. La fase  $\beta$  rodea los granos y las placas de  $\alpha$  [86]. Esta microestructura se puede observar en la Figura 2.28. Cuando este material se somete a tratamientos térmicos a temperaturas superiores a la  $\beta$ -transus ( $T = 1080^\circ\text{C}$ ) los granos se convierten en fase  $\beta$  y al enfriar lentamente se obtiene una estructura totalmente de placas  $\alpha$  de Windmanstatten rodeadas de fase  $\beta$ , como la que se puede apreciar en la Figura 2.29. La microestructura “mill annealed” tiene una menor tenacidad y resistencia a fatiga, pero la estructura tratada térmicamente presenta una menor velocidad de grietas por fatiga debido a que la grieta es sensible a la microestructura y en general su camino de propagación es sinuoso debido a que sigue preferencialmente la interfase  $\alpha$ - $\beta$ .

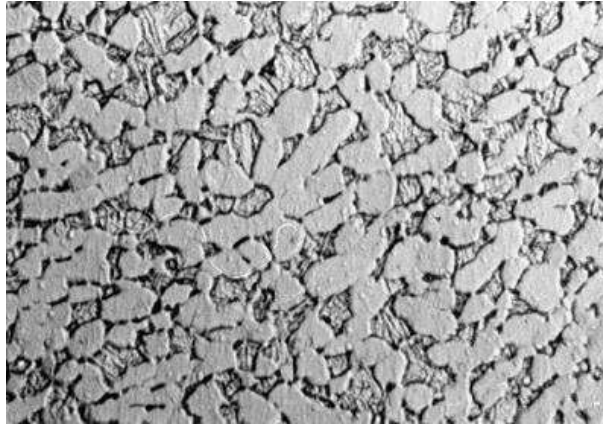


Figura 2.28 Estructura “mil annealed” de la aleación Ti-6Al-4V [86].

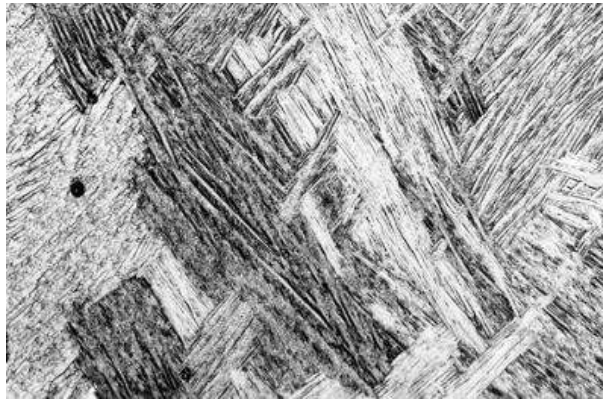


Figura 2.29. Estructura martensítica de la aleación Ti-6Al-4V [86].

Distintas técnicas para producir materiales de la aleación Ti64 con densificaciones elevadas han sido empleadas; presión isostática en caliente, presión angular de canal, sinterización por chispa de plasma son algunas técnicas que ha ofrecido los mejores resultados. Moldeo por inyección de metal es una técnica común para producir materiales porosos, como la cantidad de aglutinantes que se eliminan antes del proceso de sinterización dejando porosidades grandes que se pueden mantener si el sinterizado es limitado [87]. Sin embargo, no se adaptan bien a la producción de materiales compuestos y estructuras de calidad. Recientemente las técnicas de fabricación de aditivos, tales como la fusión de haz de electrones (EBM), han permitido la producción de piezas metálicas con una forma compleja debido a la fusión de capas sucesivas de polvos [18-21]. La técnica EBM está dedicada principalmente a la fabricación de materiales densos, pero esta técnica también puede permitir el procesamiento de materiales porosos y se pueden crear poros de hasta 50

nm con relativa facilidad. Los poros pequeños también se pueden obtener por sinterización o fusión local de las partículas de polvo con una energía del haz baja, pero resulta muy complicado controlar la microestructura final con este proceso. Por último, consideramos que la MP convencional incluyendo prensado de polvos y sinterización sin presión en estado sólido, sigue siendo la ruta más conveniente para la fabricación de materiales porosos y compuestos con una microestructura controlada y compleja.

Hoy en día, los polvos de la aleación de Ti-6Al-4V se pueden comprar y adquirir con mayor facilidad en grandes cantidades, lo que hace más fácil la producción de piezas industriales con características controladas. Se ha demostrado que la sinterización de los polvos se mejora con la reducción del tamaño de los polvos [19], sin embargo, el manejo de nanopolvos no es fácil, en especial en un proceso industrial, y su costo es demasiado elevado. Después de la fabricación de los polvos, el primer paso en la técnica de MP es formar el compacto por prensado, es decir, el compacto en verde. Algunos trabajos se han dedicado a estudiar el efecto de la presión y el tamaño de las partículas en la densificación, durante la compactación por presión [13]. Xu y Nash [18] realizaron un estudio dilatométrico de los polvos de Ti-6Al-4V sinterizados a vacío a diferentes velocidades de calentamiento y estimaron la energía de activación para el proceso de densificación. Ellos lograron encontrar que la densificación es impulsada por el mecanismo de difusión en volumen. Por otro lado, se ha demostrado que las densidades relativas más altas se pueden lograr también mediante la realización de sinterización bajo una atmósfera controlada por un flujo de argón [8, 12, 15, 16, 85, 88].

## 2.7 Alcance general del proyecto

En este proyecto se investiga la sinterización de varios sistemas basados en la aleación biocompatible de Ti6Al4V con la finalidad de identificar la mejor manera de producir materiales arquitecturados con las características convenientes para permitir su utilización como implantes óseos avanzados. Primero se consideró la sinterización de materiales simples únicamente con polvos de Ti6Al4V, consolidados por prensado. Posteriormente se fabricaron materiales porosos conocidos como andamios o scaffolds empleando partículas de bicarbonato de amonio para estudiar el efecto del tamaño de partícula y la fracción en

volumen sobre los cambios en la densificación y la microestructura. Por último, se fabricaron materiales compuestos utilizando como refuerzo partículas biocompatibles de Tántalo y una vez más se analizó la influencia de la fracción en volumen sobre las propiedades mecánicas de dureza, módulo de Young y esfuerzo de cedencia. Es importante realizar cada uno de los tres estudios por separado. En el primer caso resulta importante la sinterización simple de polvos de la aleación Ti6Al4V para determinar las condiciones adecuadas de procesamiento como temperatura y tamaño de partícula que resulte adecuado elegir estas condiciones para evaluar los siguientes sistemas. La finalidad de este proyecto es fabricar materiales con aplicaciones biomédicas a partir de la aleación Ti6Al4V, con la finalidad de poder producir implantes óseos avanzados que se adapten a las características específicas que se requiera, para esto es importante mencionar que el hueso humano es una estructura compleja y avanzada conformada por una zona densa o compacta y una disposición con gran permeabilidad conocida como tejido poroso o esponjoso. De aquí la importancia de estudiar un sistema denso y posteriormente un sistema poroso donde la finalidad es fabricar un material lo más semejante al hueso humano. La importancia de fabricar andamios es lograr replicar la estructura esponjosa o porosa del hueso y con esto se obtienen dos beneficios importantes el primero es lograr disminuir la rigidez del material producido y asemejarla más a la del hueso y en un segundo caso incrementar la biocompatibilidad permitiendo la permeabilidad de los fluidos corporales y de la sangre a través de toda la porosidad de gran tamaño que es inducida en el material permitiendo el tránsito de los nutrientes de una parte a otra del hueso y con esto a su vez mejorando la inserción de los tejidos vivos a través de toda esta porosidad permitiendo una mejor fijación biológica del hueso con el implante. Por último, el tercer sistema resulta de la aplicación que pudiese surgir en un implante quirúrgico, con una adaptación donde su uso requiera de un mayor uso constante y continuo de fricción y desgaste. En este caso específico es importante mejorar el material que se desea fabricar aportándole una mayor resistencia al desgaste y al uso continuo y constante por ejemplo un componente enfocado hacia una prótesis de rodilla o codo no es sometido al mismo uso que un implante colocado en el brazo, ya que en este caso se tiene el movimiento continuo y el rozamiento del hueso con el implante fabricado debido al movimiento de las articulaciones. Se pretende que con el alcance obtenido en el presente proyecto se logró no solo fabricar un material denso, poroso o compuesto, si no que una vez que ya se conocen las condiciones de

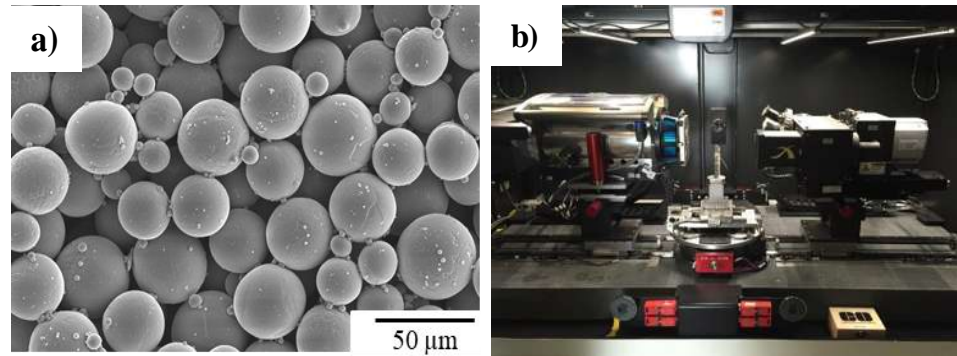


procesamiento y la cinética de cada uno de los sistemas, así como las características mecánicas, se puedan combinar entre sí para lograr fabricar materiales con una diversidad de capas densas, porosas y compuestas según lo exijan los requerimientos del paciente.



# CAPÍTULO III

## DESARROLLO EXPERIMENTAL



(a) Polvos de la aleación Ti64 utilizados

(b) Zeiss Xradia 510 Versa micro CT

J. L. Cabezas-Villa y col., (2017) J. Mater Res. Vol. 33, No. 6, Mar 08, 2018

3.1 Polvos de Ti64 (Sistema Denso)

3.2 Polvos de  $\text{NH}_4 \text{HCO}_3$  (Sistema Poroso)

3.3 Polvos de Ta (Sistema Compuesto)

3.4 Medición de Densidad

3.5 Caracterización Microestructural (MEB)

3.6 Difracción de Rayos X (DRX)

3.7 Tomografía

3.8 Microdureza

3.9 Ensayos de Compresión

### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El proyecto de investigación se desarrolla de acuerdo a una secuencia de actividades determinada, en base a los materiales utilizados, las técnicas de experimentación, la preparación de las muestras, la caracterización y evaluación requeridas. Describir las técnicas utilizadas en cada etapa del proceso es fundamental, por lo que una esquematización al respecto se presenta en la Figura 3.1. En este capítulo se plantea el diseño experimental llevado a cabo, las técnicas utilizadas en las distintas etapas y los equipos requeridos para la obtención de los resultados correspondientes al proyecto.

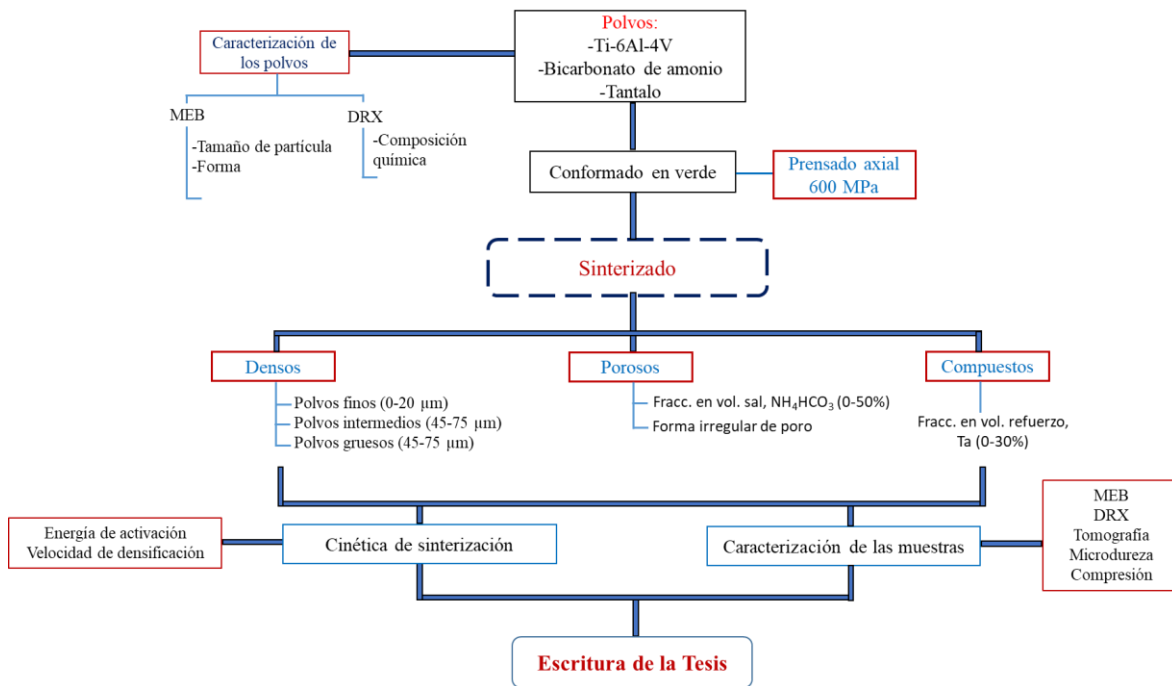


Figura 3.1. Diagrama del desarrollo del proceso experimental.

Es importante destacar que el trabajo de esta tesis involucra el estudio del sinterizado de polvos basados en la aleación Ti64 de tres sistemas divididos en tres partes; (i) El estudio del sistema denso, (ii) el análisis del estudio poroso y (iii) el sistema compuesto, así como su respectiva caracterización y evaluación de las propiedades más importantes para cada uno. En el primer caso solo fueron requeridos polvos de la aleación de Ti64 para fabricar materiales densos. Para el estudio del sistema poroso se utilizaron partículas de sal de

bicarbonato de amonio ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) que actuaron como soportes espaciadores, para inducir porosidad artificial y obtener los componentes porosos conocidos como andamios (scaffolds). Por último, para el sistema compuesto se requirieron partículas cerámicas de tántalo (Ta) como refuerzo, para formar los materiales compuestos.

### 3.1 Polvos de Ti64 (sistema denso)

Como materia prima primordial fueron empleados polvos comerciales de la aleación Ti6Al4V producidos por Raymor (Quebec, Canada), con un tamaño de partícula del fabricante inferior a  $75 \mu\text{m}$ . Algunas de sus propiedades físicas y mecánicas [80] se pueden ver en la Tabla 3-1. Los polvos de la aleación Ti6Al4V fueron tamizados para separar en tres rangos de tamaño de distribución de partícula con el propósito de determinar su efecto sobre el comportamiento del sinterizado en la densidad y propiedades mecánicas finales [14]. Para esto se emplearon distintos tamices, basándose en la Equivalencia Internacional de Tamices con la norma EE. UU. ASTM E11-87 [89], usando el equivalente a las mallas del número 200, 325 y 635, obteniendo una apertura nominal en micrones de 75, 45 y 20, respectivamente.

Tabla 3-1 Propiedades físicas y mecánicas de la aleación Ti6Al4V (datos teóricos) [80].

Densidad	4.45 g/cm <sup>3</sup>
Punto de fusión	1649°C/3000 °F
Calor específico	560 J/Kg cm
Resistencia eléctrica	170 Ohm cm
Conductividad térmica	7.2 w/mK
Coefficiente de dilatación térmica	8.6x10 <sup>6</sup> K <sup>-1</sup>
Módulo elástico	113 GPa
Resistencia de cedencia a la compresión	970 MPa
Dureza	380-420Hv

La forma y el tamaño de los diferentes polvos tamizados fueron observados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con la ayuda de un microscopio JEOL-JSM 6400, Figura 3.2 (a-c). Los polvos fueron suspendidos en una solución de alcohol, para tener una mayor dispersión y evitar posibles aglomeraciones, posteriormente fueron colocados sobre una cinta adhesiva conductora de carbón.

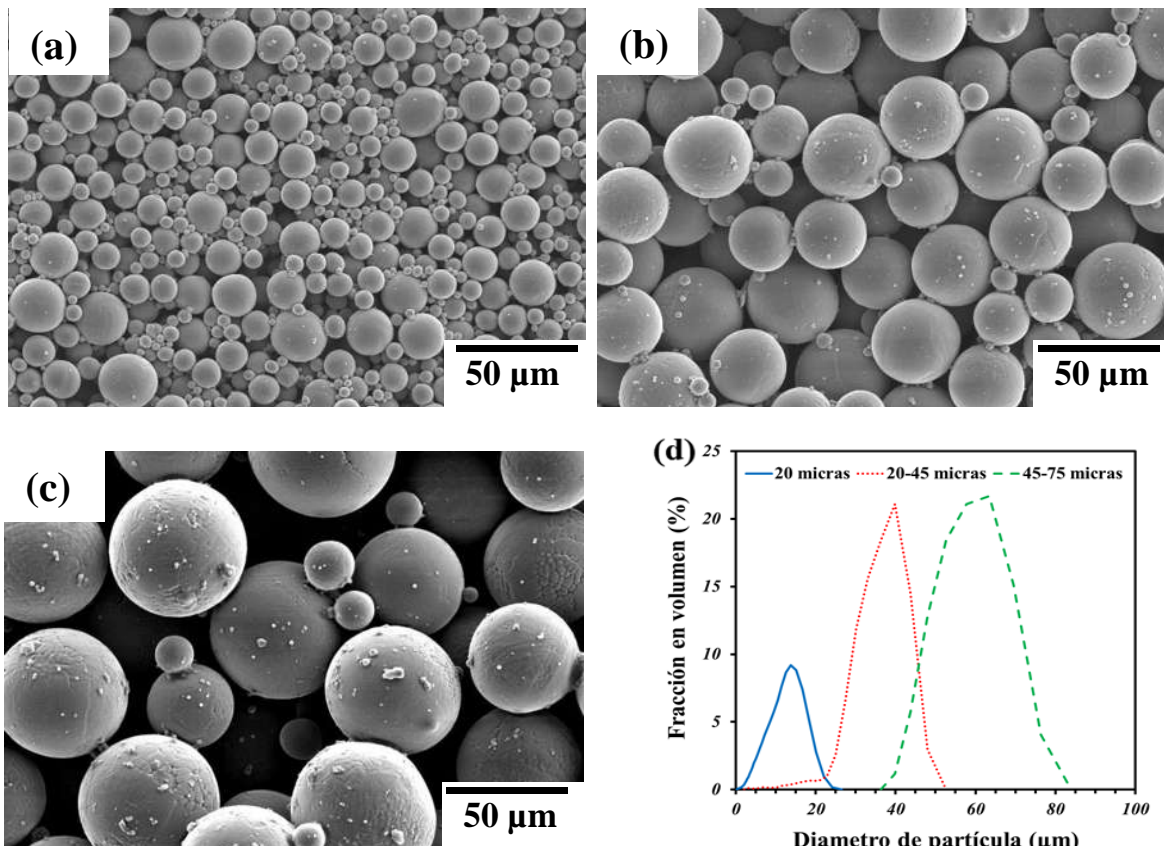


Figura 3.2. Imágenes de MEB de los polvos de Ti6Al4V tamizados; (a) 0-20 μm, (b) 20-45 μm, (c) 45-75 μm y (d) porcentaje en volumen como una función del diámetro de los polvos de Ti6Al4V.

La distribución de tamaño de partícula fue obtenida por la técnica de análisis por dispersión luz láser con la ayuda de un equipo Coulter LS100 Q. Las tres distribuciones de tamaño utilizadas en este trabajo se muestran en la Figura 3.2 (d). Para el estudio de la sinterización del *sistema denso* se utilizaron dos enfoques: (i) la sinterización se evaluó en el rango de la fase  $\alpha$  del Ti a temperaturas bajas entre 900 y 1000°C y (ii) a temperaturas elevadas entre 1150 y 1260°C con la finalidad de obtener compactos con mayor densificación, donde la transformación de la fase  $\beta$  del Ti se lleva a cabo. Para ambos casos

se formaron compactos cilíndricos de 8 mm de diámetro y 12 mm de altura. Los diferentes ciclos térmicos de sinterización utilizados se muestran en la Figura 3.3.

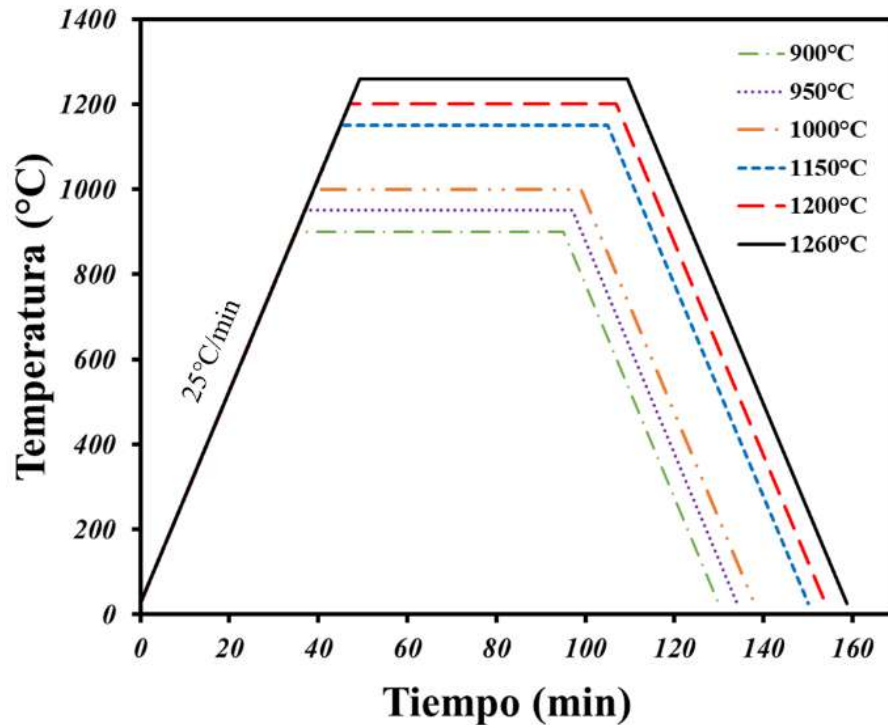


Figura 3.3. Ciclos térmicos de sinterización empleados en el estudio del sistema denso.

Los compactos que fueron sinterizados a bajas temperaturas (900-1000°C) se fabricaron con una fase previa de adhesión en un horno de resistencias eléctricas Carbolite STF 16/180, a una temperatura de 550°C durante 45 minutos en atmósfera de argón de alta pureza, colocando la masa de polvos correspondientes en el interior de crisoles de zirconia, que proporcionaron un soporte rígido para depositar los polvos de manera libre, estos mostraron una densidad en verde de alrededor del 56%.

Para la fabricación de los compactos que fueron sinterizados a temperaturas elevadas (1150-1260°C) en el rango de la fase  $\beta$  del Ti, se compactaron en un dado de acero grado herramienta con una presión de 600 MPa [90, 91] empleando una solución de polivinil alcohol (PVA) como ligante al 1% en peso, el cual se eliminó posteriormente a 600°C con 30 minutos de permanencia en atmósfera de argón. La densidad en verde de estos compactos

fue de alrededor del 70%. Los ciclos térmicos de la etapa previa de adhesión y eliminación del PVA según corresponda se muestran en la Figura 3.4.

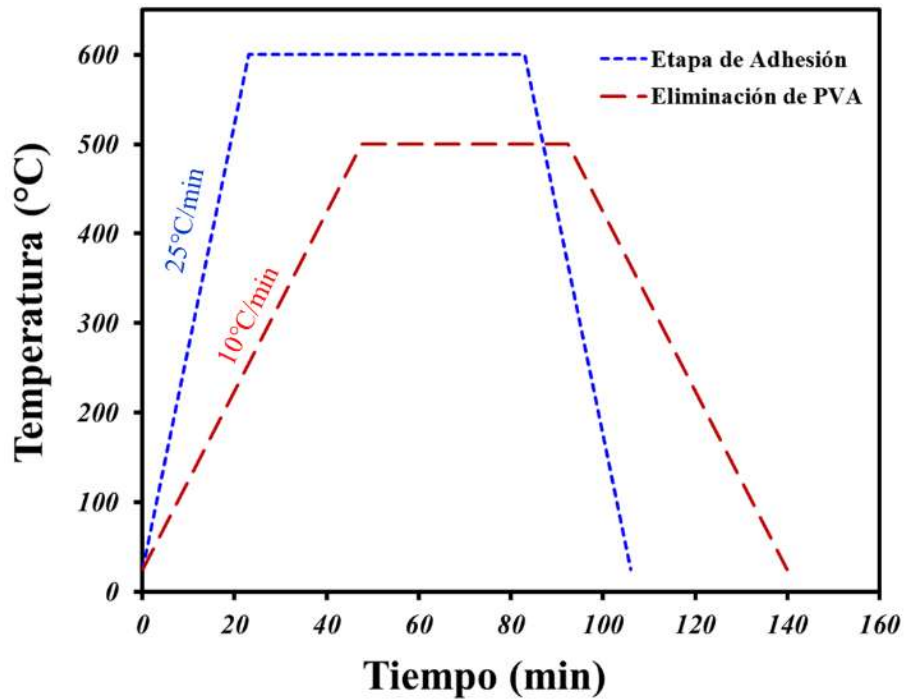


Figura 3.4. Ciclo térmico de la fase de adhesión y de la eliminación de PVA, según se indique en la leyenda.

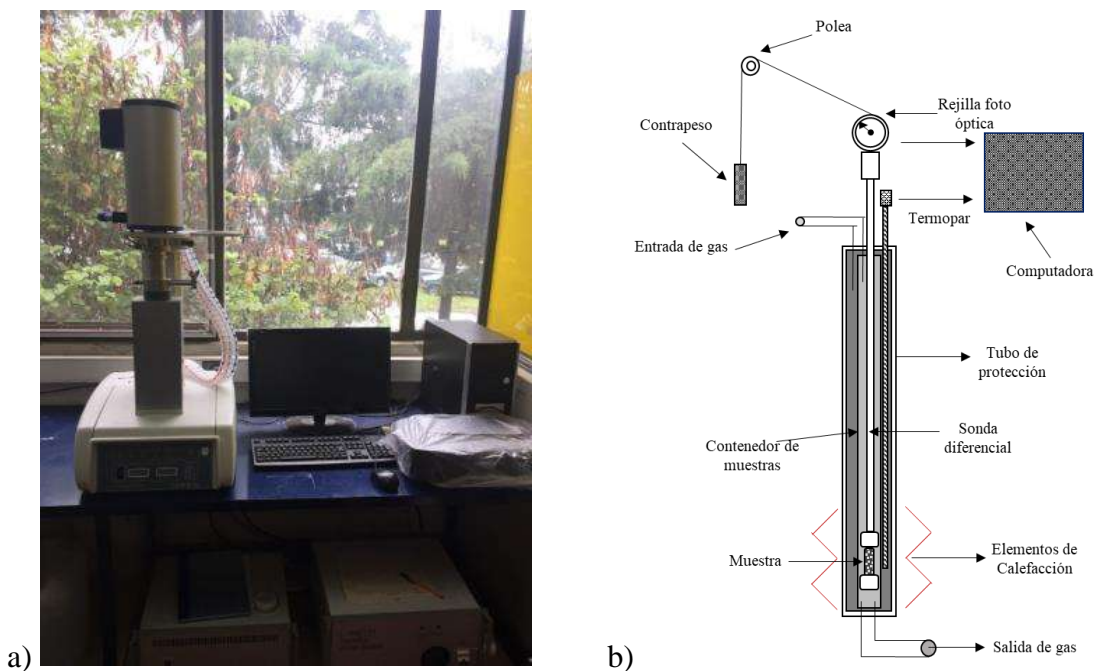


Figura 3.5. a) Dilatómetro vertical Linseis L75 V, b) Esquema general del funcionamiento interno.

Todos los experimentos de sinterizado se realizaron en un dilatómetro vertical Linseis L75V que puede observarse en la Figura 3.5, a una velocidad de calentamiento de  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y tiempo de permanencia de 1 hora [71] en atmósfera de argón de alta pureza (99.999%) , como se aprecia en la Figura 3.3, esto para obtener la cinética de sinterización y estimar la energía de activación. Enseguida de montar la muestra en el dilatómetro, este fue purgado para eliminar el aire por flujo de argón de alta pureza durante 30 minutos antes de iniciar el calentamiento, como fue señalado por otros autores para el sinterizado de polvos de Ti [18].

### 3.2 Polvos de $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ (sistema poroso)

Para actuar como soportes espaciadores, partículas de sal de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  de forma irregular con una distribución de tamaño de partícula entre  $100$  y  $500\ \mu\text{m}$ , suministrado por Alfa Aesar, México se mezclaron con polvos de forma esférica de la aleación Ti64 con un tamaño inferior a  $20\ \mu\text{m}$ , descritos en la sección anterior que pueden observarse en la Figura 3.2 (a). Los polvos de las sales, observados por MEB (JEOL JSM 6400), se presentan en la Figura 3.6, dos micrografías son presentadas; la primera con una amplificación de  $250\times$  que nos permite ver una dispersión general de los polvos, a diferencia de la segunda imagen que fue tomada con una amplificación a  $500\times$  donde los detalles y la forma puede observarse de manera más definida y clara. En ambos casos, no se aprecia la formación de aglomerados, y puede distinguirse la forma irregular, un poco alargada y puntiaguda de las sales.

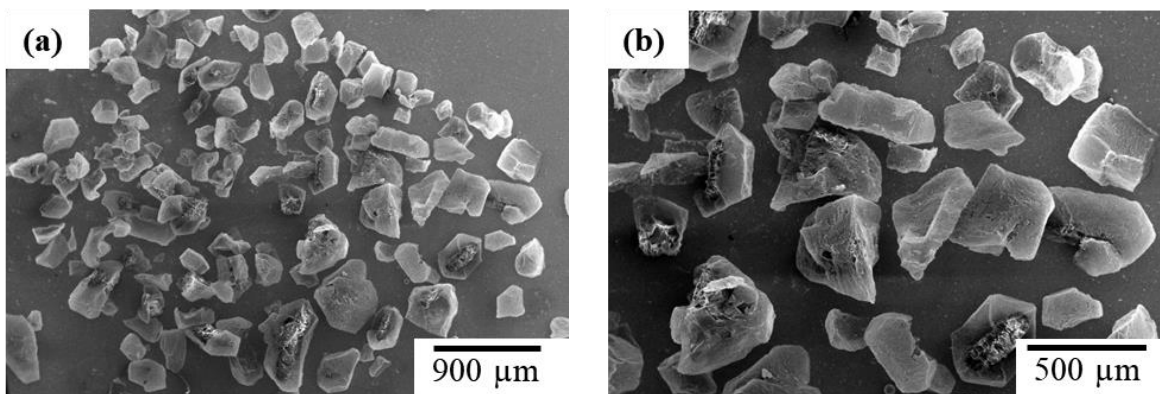


Figura 3.6. Imágenes de MEB de las partículas de bicarbonato de amonio; (a)  $250\times$  y (b)  $500\times$

La fracción en volumen de las partículas de sal de  $\text{NH}_4 \text{HCO}_3$  se varió entre el 0 y el 50 % en volumen. La mezcla de los polvos se llevó a cabo en una turbula que se observa en la Figura 3.7. Enseguida, de igual manera que en el sistema denso, se utilizó solución de PVA al 10 % en masa, añadido como aglutinante.



Figura 3.7. Turbula mezcladora horizontal de polvos.

Posteriormente, la mezcla fue vertida en un dado de acero inoxidable de 8 mm de diámetro prensándolos a la misma presión de 600 MPa, empleando una maquina universal Instron serie 1150, para obtener los compactos porosos, de igual manera de 12 mm de altura. Para estimar la masa de polvos correspondiente a las distintas fracciones en volumen, se consideró que la densidad relativa en verde de los polvos D, era del 60% asumiendo un empaquetamiento de esferas. Las fracciones en volumen se calcularon utilizando la densidad teórica del Ti64 ( $\rho_{\text{Ti64}}$ ), de  $4.45 \text{ g/cm}^3$  y con la densidad teórica de las partículas de  $\text{NH}_4 \text{HCO}_3$  ( $\rho_{\text{sal}}$ ), de  $1.586 \text{ g/cm}^3$ . Para calcular la densidad teórica de la mezcla de polvos de la aleación con las sales se utilizó la regla de las mezclas, Ec. 3.4 y de esta manera poder encontrar la masa necesaria de cada material que forma la mezcla. Los cálculos se presentan en la Tabla 3-2 considerando el volumen total calculado como  $V_T = 0.502654 \text{ cm}^3$ , donde posteriormente se fue variando el porcentaje en volumen de las partículas empeladas como espaciadores. Las ecuaciones utilizadas en los cálculos se muestran a continuación:



El volumen total de los compactos cilíndricos considerando la altura  $h$ , y el radio  $r$ ,

$$V_T = \pi r^2 h \quad \text{Ec. 3.1}$$

La densidad se define como el cociente de la masa  $m$ , entre el volumen  $V$ ,

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Ec. 3.2}$$

La densidad relativa,

$$D = \frac{\rho}{\rho_{teórica}} \quad \text{Ec. 3.3}$$

La regla de las mezclas, donde  $f_s$  representa la fracción en volumen de sal,

$$\rho_{mezcla} = f_{sal} (\rho_{sal}) + f_{Ti64} (\rho_{Ti64}) \quad \text{Ec. 3.4}$$

Para la masa de  $\text{NH}_4 \text{HCO}_3$ ,

$$m_{sal} = V_T (f_{sal}) (\rho_{mezcla}) \quad \text{Ec. 3.5}$$

Para la masa de Ti64,

$$m_{Ti64} = V_T (f_{Ti64}) (\rho_{mezcla}) \quad \text{Ec. 3.6}$$

En este caso, para el estudio del sistema poroso dos tratamientos térmicos previos a la sinterización se requirieron; (i) primero la sal fue removida de los compactos cilíndricos en verde por descomposición térmica a una velocidad de calentamiento lenta de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$

hasta 180°C durante 6 horas, tal como se presenta en la Figura 3.8. Posteriormente, (ii) la solución de PVA utilizada como aglutinante se extrajo térmicamente siguiendo las mismas condiciones descritas en la sección anterior, que puede analizarse en la Figura 3.4. Posteriormente cada compacto fue sinterizado, de la misma manera que en el sistema denso, en un dilatómetro vertical (Figura 3.5) y en un rango de temperaturas de 1150-1260°C que pueden apreciarse en la Figura 3.3, considerando el rango de temperaturas elevadas.

Tabla 3-2. Cálculos de masas de las distintas fracciones en volumen de sal.

% Sal	$\rho$ Compuesto	$\rho = D/\rho_{\text{comp}}$	$m_{\text{sal}}$	$m_{\text{Ti64}}$
0	4.45	2.67	0	1.342088
10	4.1636	2.49816	0.125571	1.130140
20	3.8772	2.32632	0.233867	0.935468
30	3.5908	2.15448	0.324887	0.758071
40	3.3044	1.98264	0.398633	0.597950
50	3.018	1.8108	0.455103	0.455103

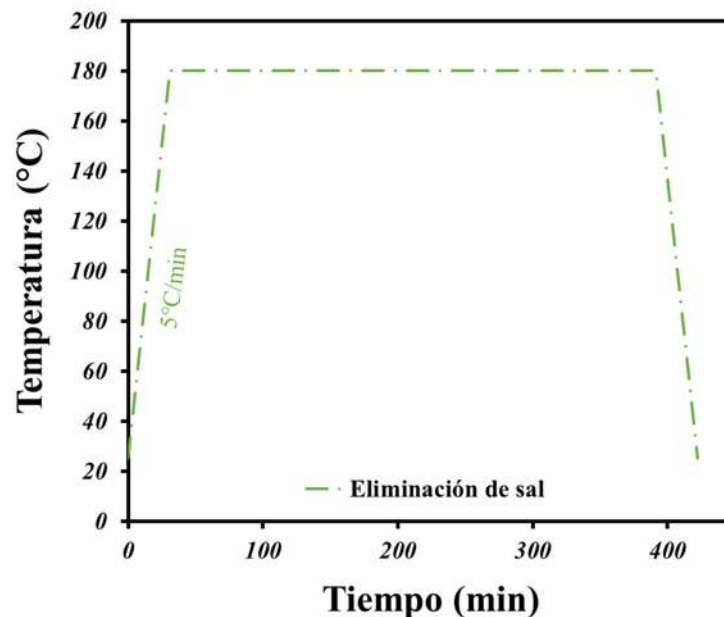


Figura 3.8. Ciclo térmico de la eliminación de las partículas de sal.

### 3.3 Polvos de Ta (Sistema compuesto)

Para fabricar los materiales compuestos se utilizaron partículas de refuerzo con propiedades de biocompatibilidad de Ta con un rango de distribución de tamaño partícula inferior a 20  $\mu\text{m}$  en diferentes porcentajes en fracción en volumen que varió de 0 a 30%, con el propósito de mejorar la resistencia a la corrosión y tribocorrosión de los compuestos fabricados. Las partículas de Ta observadas por MEB se muestran en la Figura 3.9 donde se puede ver que los polvos de refuerzo no muestran una forma esférica, contrario a los polvos de la aleación de Ti64, en este caso los polvos de Ta muestran una forma poliédrica irregular con caras planas y con formación de aglomerados que forman en conjunto partículas delgadas y alargadas. La Figura 3.9(a) permite ver los polvos con una amplificación a 500x para ver una dispersión general de estos, mientras que la Figura 3.9 (b) muestra una imagen con aun amplificación dos veces mayor que permite observar más definidamente la forma de las partículas. Para ambos casos se puede observar que los rangos de tamaño son inferiores a las 5  $\mu\text{m}$ .

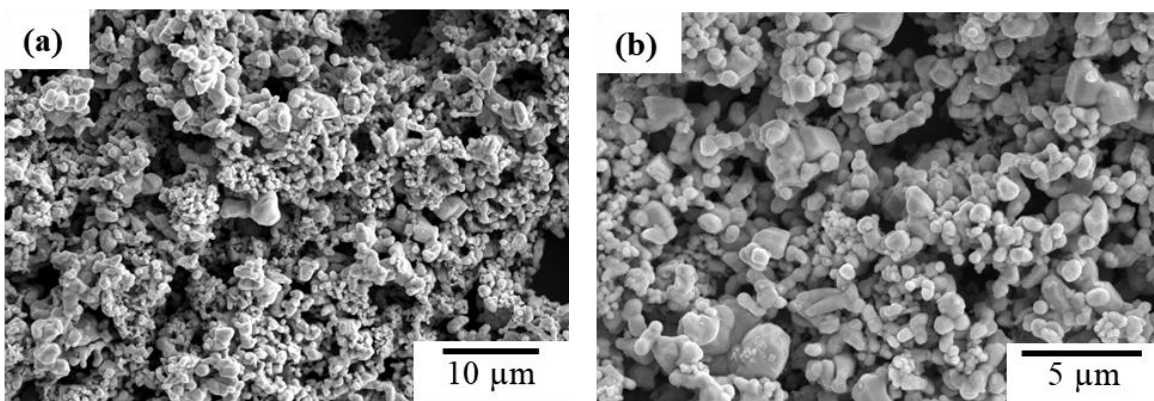


Figura 3.9. Partículas de Tántalo utilizadas como refuerzos; (a) 500x, y (b) 1000x.

Para la fabricación de los compuestos, se ha seguido el mismo procedimiento experimental detallado anteriormente, mezclando los polvos de Ti64 con los de Ta en una turbula, con la adición de PVA, eliminando el aglutinante, compactando y sinterizando las muestras en un rango de temperaturas de 1150-1260°C. Para calcular la masa de polvos en función de las distintas fracciones en volumen de Ta, se siguieron los mismos cálculos que en el caso de los materiales porosos, empleando las ecuaciones 3.1 a 3.6, utilizando la

densidad del Ta,  $\rho_{\text{Ta}}=16.65 \text{ g/cm}^3$  y el volumen total calculado,  $V_{\text{T}}= 0.502654 \text{ cm}^3$ . Los cálculos se muestran en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3. Cálculos de masas de las distintas fracciones en volumen de Tántalo.

%Ta	$\rho$ Compuesto	$\rho = D/\rho_{\text{comp}}$	$m_{\text{sal}}$	$m_{\text{Ti64}}$
0	4.45	2.67	0	1.342088
1	4.572	2.7432	0.013788	1.365093
3	4.816	2.8896	0.043574	1.408897
5	5.06	3.036	0.076303	1.449757
10	5.67	3.402	0.171003	1.539028
15	6.28	3.768	0.284100	1.609902
20	6.89	4.134	0.415595	1.661238
30	8.11	4.866	0.733775	1.712142

### 3.4 Medición de densidad

La densidad en peso de cada compacto sinterizado se calculó mediante el método geométrico; a partir de la medición de sus dimensiones para obtener su volumen y por el peso de cada muestra, calculado antes y después de la sinterización. Considerando que la densidad relativa, se define como la densidad en peso del compacto dividida por la densidad teórica de la aleación Ti64 ( $4.45 \text{ g/cm}^3$ ).

### 3.5 Caracterización microestructural (MEB)

La microestructura de las muestras sinterizadas se observó con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Tescan Mira 3 LMU. Las muestras se cortaron en dirección paralela al radio con una cortadora de precisión Accutom y disco de diamante a una velocidad de 1500 revoluciones por minuto, para evitar calentamiento y deformaciones, lo cual tiene como objetivo no alterar la microestructura, así como sus propiedades.

La preparación metalográfica se llevó a cabo mediante los métodos convencionales y tradicionales:

- Las probetas se desbastaron superficialmente con abrasivos de SiC con diferentes granulometrías del número 240, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500 y 2000.
- Posteriormente, se llevaron a pulido espejo con paños para preparación de muestras Lecos, en una pulidora Knuth-Rotor2 para pulido grueso y una pulidora DAP-U para un pulido fino, utilizando como medio abrasivo alúmina de  $1\ \mu\text{m}$  y  $0.05\ \mu\text{m}$  para el pulido grueso, y pasta de diamante en solución de alcohol de hasta 50 nanómetros para el pulido fino.
- Finalmente, las muestras fueron colocadas en baño ultrasónico en solución de acetona y alcohol durante 30 minutos, realizando alrededor de 5 lavados, retirando las soluciones y realizando enjuague a las muestras con abundante agua destilada y secadas en aire caliente, con la intención de eliminar toda partícula ajena al material que pudo ser arrastrada en las etapas previas de desbaste y pulido.

### 3.6 Difracción de rayos X (DRX)

Las muestras sinterizadas fueron sometidas a un análisis por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro D8 Advance de marca Bruker, con la intención de conocer su estructura cristalina final, debido a que este material presenta un cambio de la fase  $\alpha$  a la fase  $\beta$ , cambiando de estructura hexagonal a una estructura cúbica centrada en las caras. Las muestras, cortadas y pulidas se colocaron sobre la cámara del difractómetro para la incidencia de los rayos X, utilizando un voltaje de 30V, con un amperaje de 30 mA y una longitud de onda  $\lambda = 0.154\ \text{nm}$ , en un rango de barrido de  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $90^\circ$ , con un incremento de 0.02 unidades en cada desplazamiento del barrido y un tiempo de estancia de 1.5 segundos por cada incidencia.

### 3.7 Tomografía

La adquisición de imágenes mediante microtomografía de rayos X fue realizada utilizando un nano tomógrafo de rayos X, Xradia 510 Versa de la marca Zeiss que tiene una potencia máxima de 10 W con una energía de 160 keV. El tamaño máximo de muestra que se puede

introducir es de 10 cm y con peso de 10 kg. El equipo cuenta con 3 detectores (cámaras LCC), el primero de baja magnificación 0.4X, el segundo de 4X y el tercero para altas magnificaciones de 20X, con los cuales la máxima resolución que se obtiene es de 500 nm voxel y se pueden hacer imágenes interiores de las muestras. La ventana de visualización es de 1024x1024x1024 píxeles. Para realizar la adquisición de las imágenes la muestra fue montada en un tubo de aluminio con la ayuda de un pegamento de secado rápido, como se muestra en Figura 3.10 (a). Enseguida el tubo de aluminio es fijado en el porta muestras ensamblándose con un sistema de enroscado que le permite estar en el centro de este e impide su movimiento durante la rotación de muestra tal como se ilustra en la Figura 3.10 (b). Finalmente, el portamuestras se coloca entre el detector y la fuente de poder, se prosigue con el alineamiento de la muestra en función del eje de la incidencia de los rayos X, como se presenta en la Figura 3.10 (c).

Una vez montada la probeta se procede a ajustar la distancia entre la muestra, el detector y la fuente para poder determinar el tamaño de voxel de las imágenes. Para este caso, como el interés del estudio se centra en la macroporosidad, la resolución quedó limitada a observar toda la muestra, de tal manera que se obtuvieron imágenes con una resolución de 10  $\mu\text{m}$ .

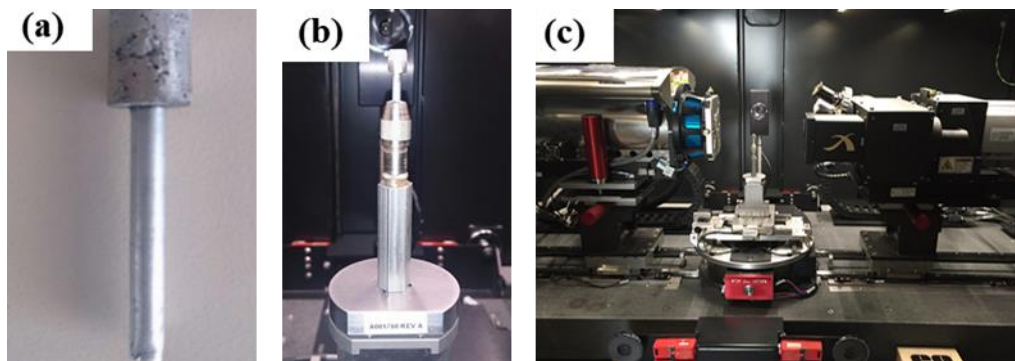


Figura 3.10. Secuencia de preparación de muestras para la adquisición de las imágenes de microtomografía de rayos X.

Para la adquisición de las imágenes el equipo toma radiografías de las muestras a diferentes posiciones angulares, por lo cual la muestra es rotada sobre su propio eje 360°. Con la idea de obtener un buen contraste entre las fases presentes en la muestra, se regula la

potencia y la energía del haz incidente sobre la muestra, el cual debe ser capaz de atravesar la muestra completa. En este caso, se realizaron las imágenes con una potencia de 10 W y una energía de 120 keV, con las cuales se logró atravesar la muestra de 8 mm de diámetro. Finalmente, la reconstrucción de la imagen 3D se realiza con la ayuda del coeficiente de absorción de la muestra, el cual es determinado automáticamente por el software del equipo y solamente se ajusta de manera manual el centro de la muestra entre la primera y la última radiografía adquirida durante el proceso. El número de radiografías adquiridas para los materiales fue de 2600 proyecciones alrededor de los 360° de la muestra, con un tiempo de exposición a la radiación de aproximadamente 2 horas. Como la prueba es no destructiva, se adquirieron imágenes de las muestras sinterizadas y después de ensayarlas a compresión hasta una deformación del 10 % aproximadamente.

### 3.8 Microdureza

Se realizaron ensayos de microdureza en la escala Vickers (Hv) a cada una de las muestras sinterizadas, sobre la superficie pulida, usando un equipo de microdureza Mitutoyo MVK-HVL con indentador de diamante en forma de pirámide, aplicando una carga de 500 gramos y un tiempo de indentación de 15 segundos, según la norma ASTM E384-99 [92].

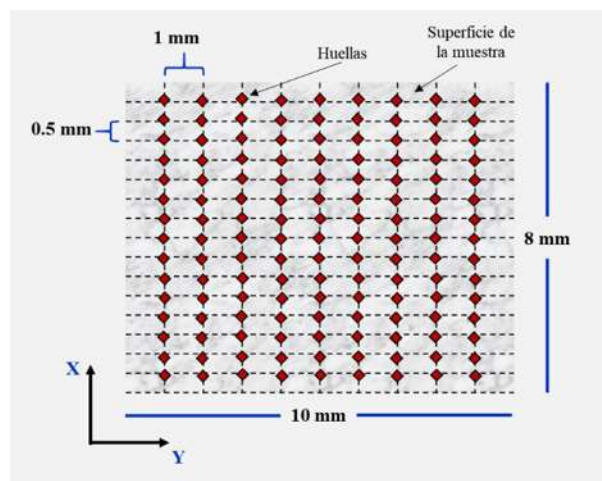


Figura 3.11. Distribución de las indentaciones que se realizaron a cada muestra para obtener un mapeo.

Para evaluar el comportamiento de los valores de microdureza de manera homogénea en toda la superficie de la probeta, se realizaron alrededor de 135 indentaciones por cada muestra, con el objetivo de obtener un mapeo general. Para esto, se inició colocando el indentador en el centro de la parte inferior de la muestra, posteriormente se llevó un desplazamiento en dirección contraria hacia la parte superior en dirección vertical al eje X, realizando una indentación cada 500  $\mu\text{m}$ , este procedimiento se repitió recorriendo enseguida hacia cada uno de los extremos de la muestra en un desplazamiento horizontal cada 1000  $\mu\text{m}$  en dirección al eje Y. Para ejemplificar de manera más clara como se llevaron a cabo las mediciones de microdureza, se presenta la Figura 3.11, donde cada rombo de color rojo representa una huella hecha por el indentador del equipo, para obtener un mapeo general de los valores de las distribuciones de microdureza, en cada una de las diferentes muestras sinterizadas.

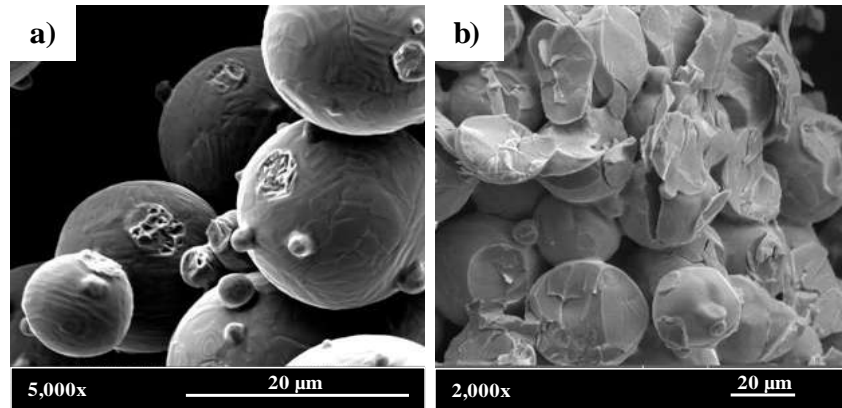
### 3.9 Ensayos de compresión

Las muestras se sometieron a un ensayo de compresión axial, puliendo a espejo las superficies tanto inferior como superior para eliminar los bordes posibles rugosidades y obtener ambas caras planas y paralelas para reducir la fricción. Los ensayos se realizaron bajo la norma ASTM D695-02 a una velocidad de deformación de 0.5  $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ [93] con una máquina de ensayos mecánicos universal Instron serie 1195/4360 con capacidad de carga máxima de 10 toneladas. El módulo de Young E y el esfuerzo de cedencia ( $\sigma_y$ ) se calcularon a partir de la curva esfuerzo-deformación que se obtiene de los datos de las celdas de carga-desplazamiento proporcionadas por el equipo. Para calcular la deformación, se realizó una corrección del área superficial de la muestra asumiendo que el volumen era constante durante la compresión, lo que suele ser razonable a una deformación baja, en un rango donde se estiman E y  $\sigma_y$ . Por lo que, la deformación axial se calculó como la relación entre el desplazamiento axial real (después de la corrección de la rigidez de la máquina) y con la altura inicial de las muestras.



## CAPÍTULO IV

# RESULTADOS. SISTEMA DENSO



(a) Desprendimiento interparticular

(b) Fractura de partículas y cuellos

J. L. Cabezas-Villa y col., (2018) J. Minerals, Metallurgy and Materials. Vol. 25, No. 12

4.1 Dilatometría

4.2 Energía de activación

4.3 Caracterización microestructural

4.4 Difracción de rayos X

4.5 Evaluación de propiedades mecánicas

4.6 Conclusiones

## 4 RESULTADOS. SISTEMA DENSO

El propósito de la presente sección es describir, analizar y discutir los resultados obtenidos en el sistema denso que corresponde al estudio de la sinterización en estado sólido, con tres diferentes rangos de tamaño de distribución de partículas de polvos de la aleación Ti64 con dos rangos de temperatura; (i) en la fase  $\alpha$  por debajo del cambio de transición de la fase beta del Ti entre 900 y 1050°C y (ii) por encima de la  $\beta$ -Transus del Ti en un intervalo de 1150-1260°C. Es importante determinar la influencia que presenta el tamaño de partícula y el efecto de la temperatura en la sinterización de la aleación Ti64, ya que la parte de este estudio sienta las bases precursoras para considerar los parámetros adecuados para evaluar los siguientes sistemas en función del análisis cinético obtenido para la selección del tamaño de partícula de los polvos de la aleación Ti64 y de la temperatura que se considere adecuada para la optimización de los costos de producción en la fabricación de los materiales.

### 4.1 Dilatometría

Los resultados obtenidos por dilatometría de la deformación axial (paralelo a la dirección de compresión) en función del tiempo para las distintas temperaturas de sinterización y rangos de tamaño de distribución de partícula de los polvos de Ti-6Al-4V se muestran en la Figura 4.1 a la Figura 4.3, respectivamente. Donde de manera independiente en cada una de las distintas Figuras puede apreciarse el efecto de la temperatura, sin embargo, el efecto que tiene el tamaño de partícula puede ser observado analizando cada una de las tres distintas figuras mencionadas por separado. En términos generales, para todos los tamaños de partícula se puede apreciar que primero se tiene una expansión del material, debido a la dilatación térmica, esto hasta llegar al momento en que el sinterizado se activa, lo cual se denota con un encogimiento en las distintas curvas, según sea el caso, lo cual continua hasta el final del tiempo isotérmico del sinterizado. Este encogimiento que se presenta de manera exponencial una vez que se alcanza la temperatura de sinterización isotérmica. Enseguida se distingue un encogimiento de manera casi lineal y continua de izquierda a derecha, que puede apreciarse en todas las Figuras aquí mencionadas, que es debido al enfriamiento del material a temperatura ambiente. De la misma manera en la Figura 4.1 a la Figura 4.3, se observa que la deformación incrementa en función de la temperatura y conforme el rango del tamaño de distribución de partícula es menor, lo que es acorde con la teoría de la sinterización

mencionada por Bolzoni y col. [94] quienes también describen un encogimiento en los materiales sinterizados a partir de la metalurgia de polvos, que se ve afectado con el incrementos en la temperatura de sinterización.

La Figura 4.1 muestra la deformación axial como una función del tiempo para las muestras que fueron sinterizadas con los polvos más finos; en un rango de tamaño de distribución de partícula inferior a  $20\ \mu\text{m}$ , para las distintas temperaturas de sinterización que se emplearon, en un rango de  $900\text{-}1260^\circ\text{C}$ . En esta figura puede apreciarse el efecto que presenta la temperatura, ya que la mayor deformación que se obtuvo considerando todas las muestras incluyendo los distintos tamaños de partícula empleados, corresponde a la muestra sinterizada a la mayor temperatura de sinterización ( $1260^\circ\text{C}$ ), en este caso resulta ser 75% mayor en relación a la de menor temperatura, para este mismo rango de tamaño de distribución partícula.

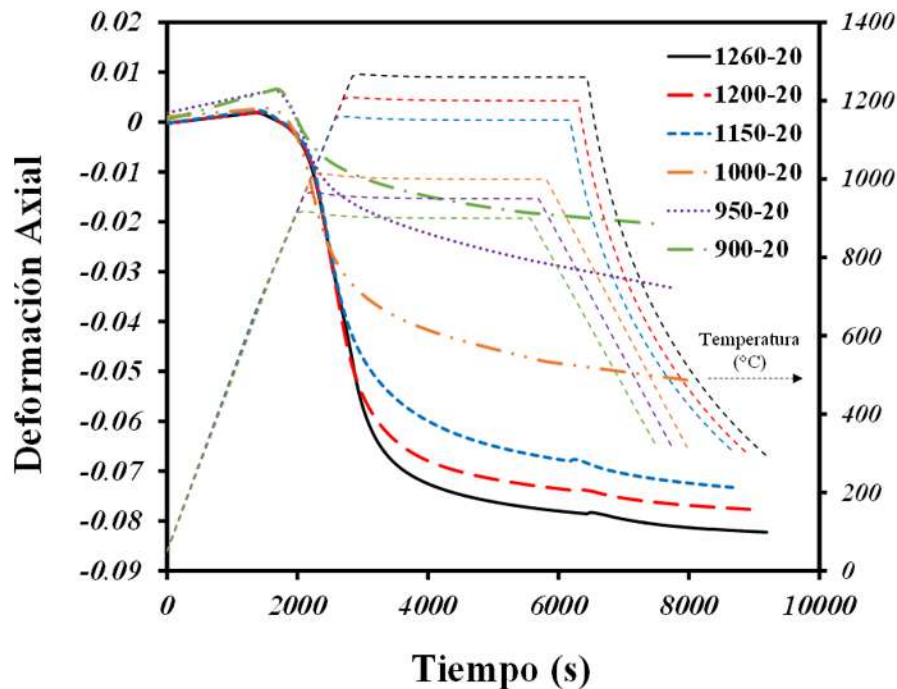


Figura 4.1. Deformación axial como una función del tiempo para las distintas temperaturas de sinterización isotérmica utilizadas con un tamaño de partícula inferior a  $20\ \mu\text{m}$ .

Esto indica que la deformación disminuye alrededor de 4 veces comparando la muestra con la menor temperatura de sinterización ( $900^\circ\text{C}$ ) en relación a la de mayor

temperatura. La mayor diferencia entre la contracción máxima alcanzada a 950 y 1000°C podría estar asociado con la movilidad atómica, debido a la estructura cristalina de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  de la aleación, ya que la temperatura de transición ha sido reportada que es alrededor de los 980°C. Sin embargo, la transición de  $\alpha$  a  $\beta$  estimada a partir de las curvas de dilatometría para todas las muestras en este trabajo se encontró a 1096°C. Por lo que el aumento en la temperatura del cambio de fase  $\beta$ -transus podría estar asociado al contenido de oxígeno porque es un estabilizador de la fase  $\alpha$ . De la misma manera se ha que reportado la temperatura de transición para la aleación Ti-6Al-4V aumenta hasta 1034°C debido al oxígeno residual después de la sinterización [95]. El contenido de oxígeno en la superficie de las partículas de Ti6Al4V y el oxígeno residual que queda después de la eliminación de PVA podría aumentar el contenido de oxígeno en el sistema que promueve la estabilización de la fase  $\alpha$ . Sin embargo, el contenido de oxígeno no se puede medir, ya que esto va más allá del objetivo de este trabajo. Ahora, valores semejantes pueden observarse en la deformación final, para las muestras sinterizadas en el rango de temperaturas elevadas de 1150-1260°C, donde un cambio significativo no resulta ser apreciable. En este rango de temperaturas en específico, la mayor diferencia en la deformación es de alrededor del 13% comparando la muestra sinterizada a 1150°C y de tan solo el 6% para la muestra sinterizada a 1200°C, esta dos temperaturas en relación a la muestra sinterizada a 1260°C, cabe mencionar que esto es dentro del rango de la fase  $\beta$  del Ti [96]. Contrario a lo que sucede cuando se sinterizó en el rango de temperaturas bajas de 900-1000°C, donde se tiene un valor que resulta ser 2.6 veces mayor para la muestra sinterizada a 1000°C en relación con la muestra a 900°C, lo que indica un retraso en la deformación del 61% aproximadamente, resultando 5 veces mayor en comparación a los valores en el rango de temperaturas elevadas (1150-1260°C). Esta diferencia de valores en ambos rangos de temperaturas se asocia a la microestructura alfa y beta de la aleación, que fue mencionado previamente. Las posibles alteraciones que pudiesen presentarse en la Figura 4.1 al final de la deformación de las distintas muestras, no son consideradas significativas debido a que representan la etapa final del enfriamiento de la muestra y estos cambios se asocian a las perturbaciones del equipo en el ajuste del enfriamiento que depende de la temperatura ambiente, por lo que son considerados como ajustes del mismo equipo.

La Figura 4.2 muestra los resultados de la deformación axial en función del tiempo para las distintas temperaturas de sinterización con el tamaño de partícula intermedio de los polvos de la aleación de Ti-6Al-4V (20-45  $\mu\text{m}$ ), a partir de los datos obtenidos por dilatometría. En este caso, para los polvos con un tamaño de partícula intermedio la mayor deformación que se alcanzó fue 84% mayor en relación a la contracción más baja obtenida, que corresponde a las muestras sinterizadas a 1260°C y 900°C, comparando ambas respectivamente. Analizando el rango de temperaturas bajas en la Figura 4.2 la mayor deformación que corresponde a la temperatura de 1000°C resultó ser 2.87 veces mayor en comparación a la más baja que es de 900°C, contrario a los que sucede con los valores dentro del rango de temperaturas elevadas, que son prácticamente muy parecidos entre sí, siendo semejante este comportamiento con los polvos finos mostrados en la figura anterior. De esta manera a partir de la Figura 4.2 puede observarse que para la temperatura de 1150 y 1260°C la deformación solo se ve retrasada un 8% bajo estas condiciones de temperaturas y de un 12% comparando la temperatura de sinterización de 1150°C relación a la muestra sinterizada a 1260°C.

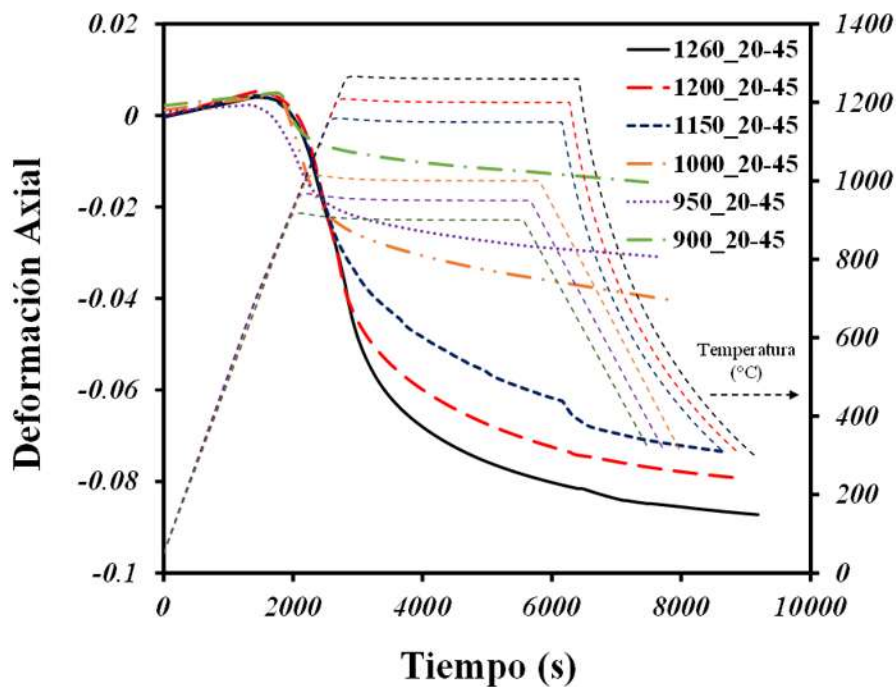


Figura 4.2. Deformación axial en función del tiempo para las distintas temperaturas de sinterización isotérmica utilizadas, con un tamaño de partícula entre 20 y 45  $\mu\text{m}$ .

Para tamaño de partícula de polvos gruesos ( $45\text{-}75\ \mu\text{m}$ ) se presenta la Figura 4.3 que de la misma manera que en las figuras anteriores previamente descritas muestra la deformación axial como una función del tiempo, en este caso la mayor deformación que se obtiene con la temperatura más elevada ( $1260^\circ\text{C}$ ) resulta ser menor en relación a la misma temperatura pero para los polvos finos e intermedios, debido a la influencia que tiene el tamaño de partícula que juega un rol fundamental durante el sinterizado, lo que ya ha sido establecido en la teoría [57, 97]. La deformación más elevada aquí corresponde a un valor que es 85% mayor comparando la temperatura más elevada y la más baja, esta diferencia en los valores resulta ser similar a la que se obtiene para los polvos intermedios con la misma comparación de temperaturas.

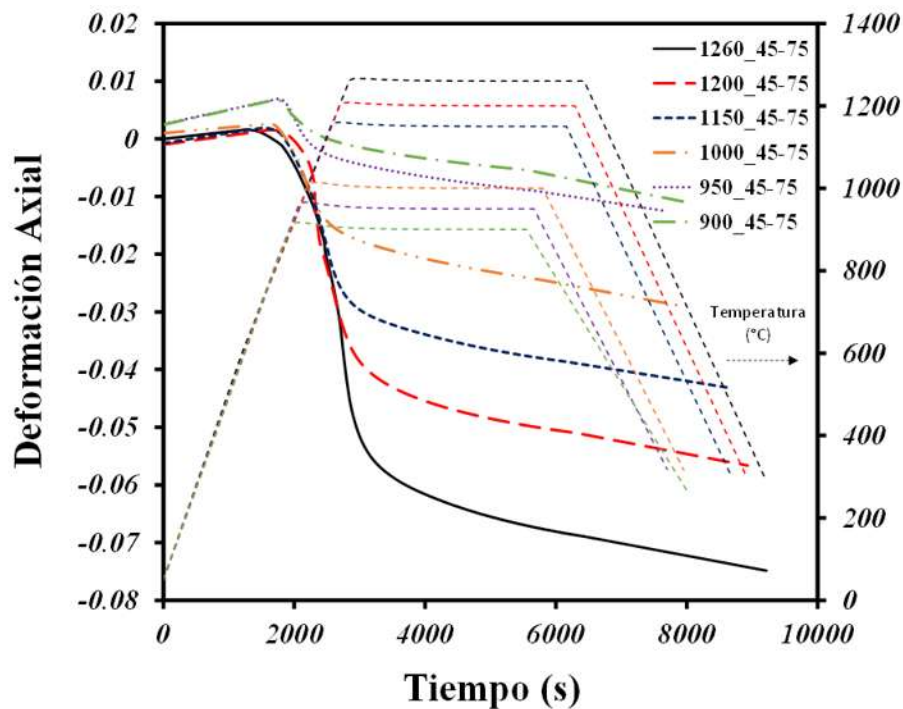


Figura 4.3. Deformación axial en función del tiempo para las distintas temperaturas de sinterización isotérmica utilizadas, con un tamaño de partícula entre  $45$  y  $75\ \mu\text{m}$ .

Las muestras sinterizadas a las temperaturas de  $900$  y  $950^\circ\text{C}$  tienen valores que pueden considerarse en igualdad de circunstancias en relación a la deformación axial final que presentan, siendo estos valores  $2.63$  veces menores en relación al valor de la deformación final que se tiene para la muestras que fue sinterizada a  $1000^\circ\text{C}$ , lo que representa un retraso

en la densificación de aproximadamente el 62%, en cambio si se compara la temperatura de 1000°C con la temperatura de 1260°C, el retraso en los valores de la deformación para estas dos muestras resulta ser equivalente al retraso en la deformación que hay entre las muestras sinterizadas a 900 y 950°C, debido a la similitud que se presenta la evaluación de los valores en la deformación.

La Figura 4.4 muestra la deformación axial como una función del tiempo para las muestras sinterizadas a una temperatura de 1000°C con los tres diferentes tamaños de partícula empleados, para poder comprar este efecto. Puede notarse de manera evidente que la mayor deformación se obtuvo con los polvos más finos, con una contracción 1.27 veces mayor que los polvos intermedios y 1.73 veces mayor que los polvos más gruesos, lo que indicaría la mayor densificación lograda para esta temperatura con los polvos finos. De esta manera se constata la influencia del tamaño de partícula que resulta ser fundamental en el sinterizado[98, 99], ya que como se observa en la Figura 4.4 la deformación se retrasa casi el doble cuando se utilizaron los polvos más gruesos en relación a los polvos más finos.

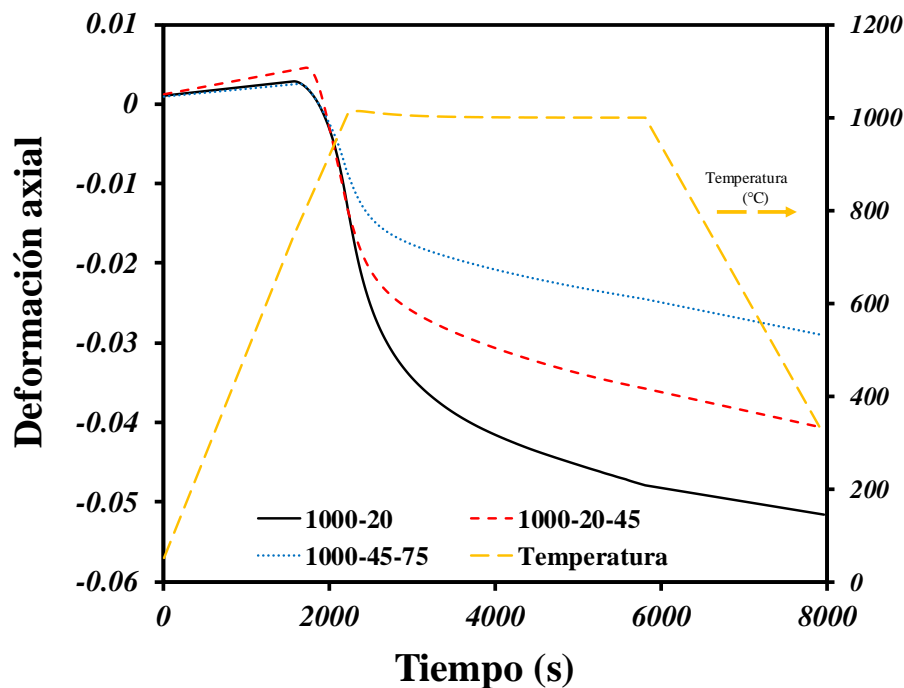


Figura 4.4. Deformación como una función del tiempo para las muestras sinterizadas a 1000°C con los tres diferentes tamaños de partículas.

La evolución de la densidad relativa de la aleación Ti-6Al-4V en el rango de temperaturas bajas y elevadas, se muestran en la Figura 4.5 y en la Figura 4.6, respectivamente. En ambas figuras se puede apreciar una disminución de la densidad relativa máxima alcanzada conforme el tamaño de partículas es mayor y conforme la temperatura de sinterizado disminuye, lo mismo que sucede con la deformación axial, ya que el aumento en la contracción del material provocada por la deformación está íntimamente relacionada con el progreso en el grado de densificación del material [100-102]. Una pequeña reducción de los valores de la densidad relativa inicial permite diferenciar las muestras sinterizadas a bajas temperaturas, véase la Figura 4.5 con respecto a las muestras sinterizadas a elevadas temperaturas (Figura 4.6). Por otra parte, puede observarse que este efecto en los valores iniciales resulta ser menor para las muestras sinterizadas a temperaturas altas (región  $\beta$ ) donde la densidad relativa inicial es de alrededor del 70% para todas estas muestras, que es 22% mayor en relación a las muestras sinterizadas a bajas temperaturas que parten con una densidad relativa inicial cerca del 55%, véase la Figura 4.5.

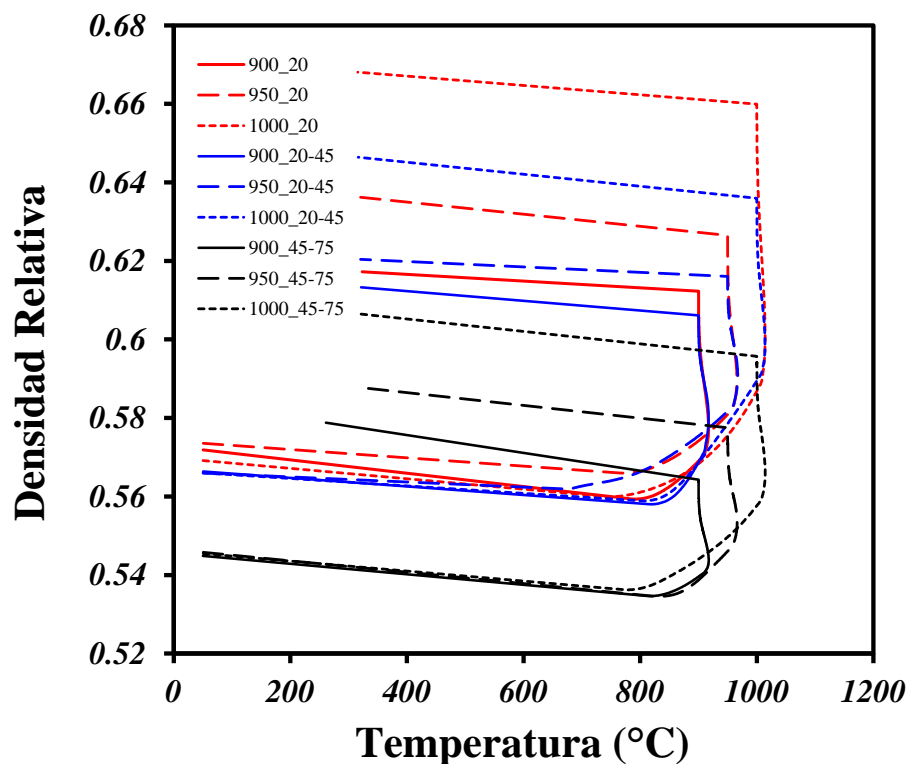


Figura 4.5. Progreso de la densidad relativa como una función de la temperatura para las muestras sinterizadas a bajas temperaturas (900-1000°C), para los tres diferentes rangos de tamaño de distribución de partícula.



Esto se debe a que la preparación inicial de los compactos en verde, debido a que fueron sinterizadas entre el rango de temperaturas de 1150-1260°C, se compactaron con una presión uniaxial de 500 Mpa. En la Figura 4.5 puede verse que la densidad relativa máxima (67%) pertenece a la muestra sinterizada a 1000°C con un tamaño de partículas inferior a 20  $\mu\text{m}$ , siendo un 14% mayor en relación a cuando se obtiene el valor más bajo de la densidad relativa (57.8%) que corresponde a la muestra de 900°C y con los polvos más grandes (45-75  $\mu\text{m}$ ).

Con el tamaño de partículas más finas, la menor densidad relativa se obtuvo para la muestra sinterizada a 900°C con valor del 61.7% que es 7% mayor a la que se obtuvo para la misma temperatura pero con el rango de tamaño de distribución de partícula de los polvos más gruesos, y tan solo un 3% en comparación a la muestra sinterizada a 950°C para el mismo tamaño de polvos finos, tal como se observa en la Figura 4.5. En este caso, para la muestra sinterizada con la temperatura intermedia en el rango de temperaturas bajas (950°C) la densidad relativa final que se alcanzó fue del 63.6% que en comparación a la muestra sinterizada a 1000°C el valor final de la densidad resultó ser 5% menor, todo esto en relación a los polvos inferiores a 20 $\mu\text{m}$ . La muestra que contiene la menor porosidad según lo que se observa en la Figura 4.5 pertenece a la muestra que se sinterizó con la temperatura de 1000°C con los polvos más finos que presentan un grado de porosidad del 33.2% que resulta ser 9% mayor en relación a la muestra sinterizada a la misma temperatura pero con los polvos más gruesos, en este caso, para esta muestra el valor de la porosidad remanente final fue del 39.34%. Mientras tanto, la mayor porosidad que se obtuvo en el rango de sinterización de temperaturas bajas, véase la Figura 4.5, fue del 42.12% que pertenece a la muestra sinterizada a 900°C con un rango de tamaño de distribución de partícula entre 45 y 75  $\mu\text{m}$  siendo 28% mayor en relación a la muestra que obtuvo el menor grado de porosidad remanente (33.2%). Si se analiza la muestra sinterizada a 900°C con el tamaño de partícula inferior a 20  $\mu\text{m}$  la porosidad final que se obtuvo a partir de la curva dilatométrica de la Figura 4.5 resultó ser 9% menor en relación a la muestra sinterizada a la misma temperatura, pero con los polvos más gruesos. Como se puede notar en la Figura 4.5 para las muestras sinterizadas en el rango de bajas temperaturas (900-1000°C) con relación al punto de fusión, estos parámetros permiten obtener muestras con una porosidad remanente que puede variarse desde el 30%

hasta el 40% en volumen, la cual se espera que sea interconectada y con un tamaño de poros aproximadamente de  $1/3$  del tamaño de partícula, debido a que en este caso los polvos fueron vertidos libremente en los crisoles, lo que genera poros de tamaño más o menos homogéneos en relación a los espacios dejados entre las partículas en el empaquetamiento inicial [82, 103].

Para el rango de temperaturas elevadas de 1150-1260°C, la evolución en la densidad relativa como una función de la temperatura durante todo el ciclo térmico de sinterización se muestra en la Figura 4.6 para los distintos tamaños de partícula utilizados. En este caso, la densidad relativa inicial en todas las muestras parte alrededor del 70% debido a la preparación por compresión, que resultó ser 18% menor a la densidad en verde obtenida por Bolzoni y col. [94] quienes fabricaron compactos en verde por medio de la ruta de metalurgia de polvos de la aleación Ti-6Al-4V con prensado uniaxial utilizando 500 Mpa. Estos valores difieren de las muestras que se prepararon para ser sinterizadas en el rango que se considera a bajas temperaturas donde el promedio inicial de éstas, corresponde a una densidad relativa inicial del 56%, tal como se observa en la Figura 4.5. Se puede señalar que para ambas temperaturas; bajas y elevadas, se observa un cambio en las curvas de la Figura 4.5 y en la Figura 4.6, alrededor de los 700°C que indica el comienzo del sinterizado de los polvos de la aleación Ti-6Al-4V que es acorde con Panigrahi que sinterizó polvos de titanio [71]; y con Xu y Nash [18] para polvos de la aleación Ti-6Al-4V. Analizando la Figura 4.6 la máxima densificación que obtuvo en las muestras sinterizadas a temperaturas elevadas fue del 96% a una temperatura de 1260°C con el tamaño de partícula de polvos inferiores a 20µm, siendo 14% mayor a la alcanzada por Panigrahi quien utilizó polvos micrométricos de titanio de tamaños entre 15 y 20 µm de forma irregular y sinterizados a 1250°C [71]. Sin embargo, este valor fue semejante al obtenido por Kim y col. [104] quienes midieron la densidad relativa por el método de Arquímedes y reportaron un valor del 95%, para muestras de la aleación Ti-6Al-4V sinterizadas a 1360°C con una velocidad de calentamiento lenta de 5°C/min y un tiempo de permanencia de 120 minutos. En este caso, con los polvos más finos la menor densificación que se obtuvo fue del 92.7% que es tan solo 4% menor en relación a la muestra sinterizada a 1260°C, y para la temperatura de 1200°C la densificación final que se alcanzó fue del 94%. Para el tamaño intermedio de partículas se obtuvieron porosidades remanentes

en las muestras que varían entre el 9 y el 12%, como se observa en la Figura 4.6, esto para la temperatura más elevada y baja, respectivamente, donde la densidad relativa alcanzó un valor máximo del 91% para la muestra sinterizada a 1260°C que es 4% mayor en relación a la muestra sinterizada a 1150°C para el mismo tamaño intermedio de partículas con un valor de la densidad relativa del 88%. Por último, para los polvos más gruesos (45-75  $\mu\text{m}$ ) analizando las curvas dilatométricas de la Figura 4.6 se observa que las porosidades finales de las muestras no tienen gran variación ya que cambian únicamente entre el 22 y el 24% de este valor, para las muestras sinterizadas a 1260°C y 1150°C, respectivamente. Para este rango de temperaturas de 1150 a 1260°C y con este tamaño de partícula se observa que se presentan valores semejantes en la densidad relativa tanto para la muestra sinterizada a 1260°C simultáneamente con la muestra de 1150°C. Así mismo, la densificación en el rango de temperaturas elevadas se inhibe un 20% debido al efecto del tamaño de partícula de los polvos más finos a los más gruesos, así como por el cambio de una menor temperatura a una mayor.

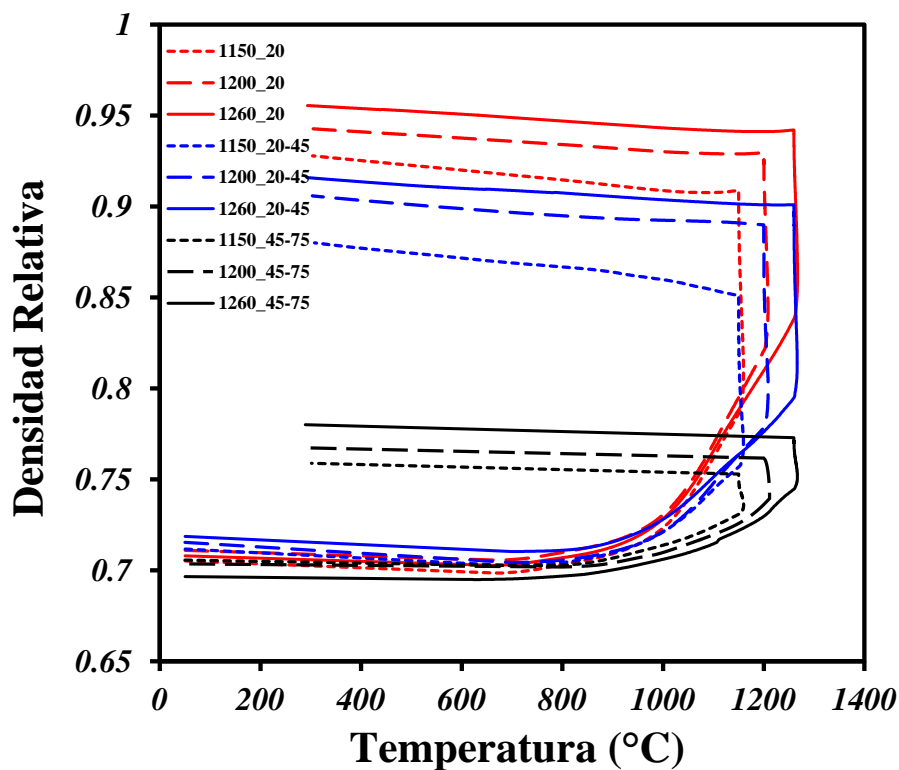


Figura 4.6. Evolución de la densidad relativa en función de la temperatura para las muestras sinterizadas a temperaturas elevadas (1150-1260°C), para los tres diferentes tamaños de partícula.

Como se observa en la Figura 4.5 y en la Figura 4.6, la densidad relativa disminuye conforme se incrementa el tamaño de partícula, siendo más perjudicial en el caso de los polvos más gruesos [99, 105], en donde la máxima densificación relativa que se obtuvo fue del 78%. Lo que permite obtener muestras con una menor fracción en volumen de poros en el rango de temperaturas elevadas, que las mostradas a bajas temperaturas, para este caso; el rango de poros va desde el 4% hasta el 25% en volumen.

La Figura 4.7 muestra los valores de la densidad relativa inicial de todas las muestras en verde y la final para los compactos sinterizados, en función de la temperatura de sinterización para los diferentes tamaños de partícula, esta figura se muestra como complemento adicional a las figuras anteriormente señaladas a modo de recapitulación de todos los experimentos realizados por dilatometría y analizados hasta esta parte del texto. Una pequeña reducción en la densidad relativa inicial permite diferenciar las muestras sinterizadas a bajas temperaturas con respecto a las muestras sinterizadas a elevadas temperaturas. Este efecto es menor para las muestras sinterizadas a elevadas temperaturas (región  $\beta$ ), donde la densidad relativa inicial parte alrededor del 70% que es 22% mayor en relación al promedio de las muestras sinterizadas a bajas temperaturas que parten de un valor de la densidad relativa de aproximadamente el 55%, por el empaquetamiento de las partículas iniciales vertiendo únicamente los polvos en los crisoles de zirconia, que se realizó con la intención de fabricar compactos con una mayor fracción en volumen de poros para evaluar su efecto sobre las propiedades mecánicas. Se puede observar de manera clara la influencia que tiene la temperatura y el tamaño de partícula, lo que fue discutido brevemente, ya que en la Figura 4.7 este efecto es claro, mostrando que conforme el tamaño de partícula incrementa y conforme la temperatura de sinterización empleada disminuye los valores finales en la densidad relativa de las muestras son menores, todo esto de la misma manera que con la deformación axial (Figura 4.2 y 4.3). Todo esto es acorde a lo discutido por Yan y col. [106] quienes evaluaron tres tamaños distintos de partícula de la aleación Ti-6Al-4V sinterizados a 1300°C durante dos horas en alto vacío, donde la densidad máximo de los compactos que obtuvieron fue de 87.2, 86.6 y 85.1 % para los polvos de 103, 66 y 44  $\mu\text{m}$ .

Para este caso en específico, utilizando estos parámetros de sinterización se obtuvieron compactos con valores de la densidad relativa que van desde el 54.4% para la

muestra sinterizada a la menor temperatura de 900°C con un tamaño de partícula entre 45 y 75  $\mu\text{m}$  hasta un valor máximo del 96% en la densificación relativa para la muestra sinterizada a 1260°C con el tamaño de partículas más finas, este valor resulto ser 9% mayor al valor máximo que obtuvieron Yan y col., con una temperatura que fue tan solo un poco más elevada que en el caso bajo atmósfera de vacío, pero con un tamaño dos veces mayor en los polvos. Esto significa que el empaquetamiento inicial solo tiene una influencia menor en la densidad final. Sin embargo, está diferencia tiene una gran influencia en las propiedades mecánicas, especialmente para aplicaciones estructurales, donde se requieren valores más altos de densidad relativa. Dividiendo los dos rangos de temperaturas; dentro de la fase  $\alpha$  y en el rango de  $\beta$  del Ti, se puede observar un comportamiento de manera casi lineal en el incremento o disminución de los valores de la densidad relativa en función de la temperatura y el tamaño de partícula, lo que podría beneficiar a una estimación de este valor en función de estos parámetros que permitan obtener una estimación pertinente.

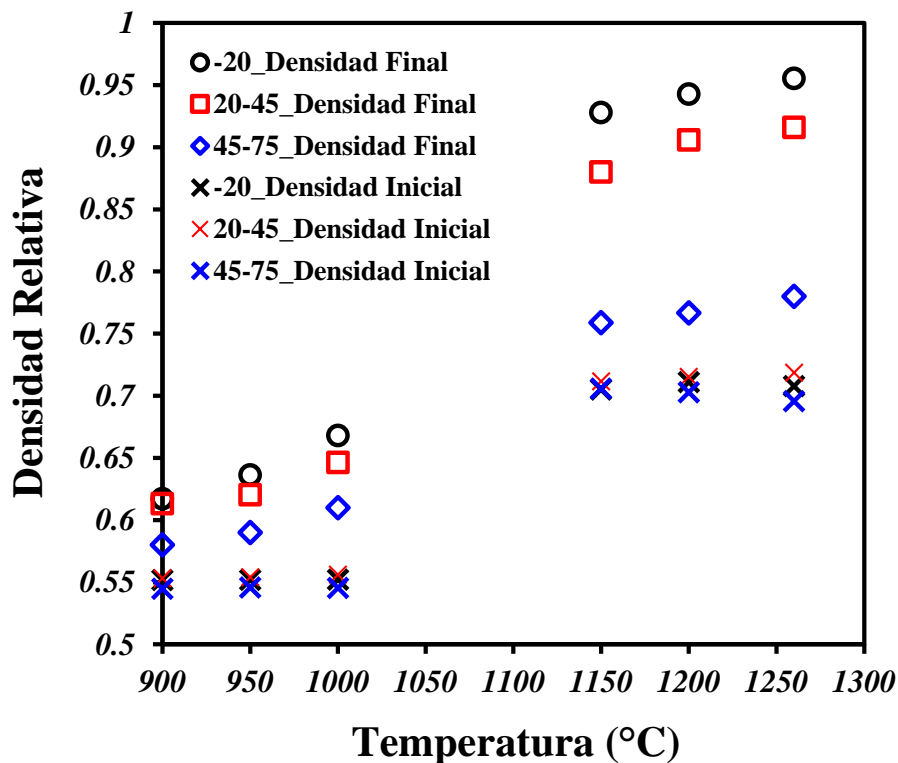


Figura 4.7. Densidad relativa en verde y final como una función de la temperatura de sinterización.

La sinterización es un procesamiento clave para la fabricación de productos basados en pulvimetalurgia utilizados en innumerables aplicaciones, por lo que se requiere tener un estudio adecuado para el desarrollo y mejoramiento de nuevos materiales y técnicas de procesamiento eficientes, así como la optimización del diseño y la arquitectura de los dispositivos son cuestiones fundamentales que deben abordarse [107]. Una gran parte del esfuerzo hacia una mayor comercialización de los implantes quirúrgicos radica en controlar la etapa de sinterización, que implica el ajuste adecuado de la temperatura y el tiempo necesarios para adaptar la conectividad, la porosidad o la densificación requeridas. Es por ello la importancia de un estudio cinético del comportamiento de la sinterización de los polvos de la aleación Ti-6Al-4V en la presente investigación. De esta manera es importante conocer las distintas velocidades de densificación sobre el progreso en la densidad relativa que pueden generarse durante todo el ciclo térmico de sinterización, así como los distintos comportamientos de contracción, deformación y esfuerzos que pueden ser generados durante el procesamiento que puedan afectar al componente final, requiriendo el análisis adecuado de las variables en función de los parámetros que pueden intervenir para obtener una predicción más acertada y optimizar el proceso para un mejoramiento de los implantes quirúrgicos finales que se obtienen. Es por esto, la importancia de predecir la rapidez de densificación de cada una de las distintas muestras, ya que adicionalmente como se ha mencionado a lo largo del texto de manera general, la densificación de un material específico durante la sinterización depende de variables, como la temperatura, el tiempo, la densidad inicial, así como el tamaño y la distribución de las partículas [108-110]. Estos datos que se aportan pueden ser de gran utilidad en modelos actuales de densificación durante la sinterización que no siguen datos experimentales. Así, la rapidez de densificación de las muestras durante todo el ciclo térmico de sinterización se estimó a partir de los datos obtenidos por dilatometría con la derivada de la densidad relativa calculada con respecto al tiempo conforme estas variables progresan y se presenta como una función de la densidad relativa durante todo el periodo de calentamiento incluyendo la etapa de sinterización isotérmica, esto para las muestras sinterizadas en el rango de la fase  $\alpha$  que se muestra en la Figura 4.8 y para el caso de la muestras sinterizadas a temperaturas elevadas dentro de la fase  $\beta$  se presenta la Figura 4.9, ambas con los tres diferentes tamaños de partícula empleados.

En ambos casos, para cada una de las distintas muestras se observa un valor máximo al comienzo del sinterizado que inicia de izquierda a derecha, este se considera como punto inicial con un valor máximo en la rapidez de densificación que indica la etapa inicial del sinterizado isotérmico que incrementa de manera exponencial durante los primeros instantes, posteriormente el valor en la rapidez de densificación presenta una disminución a medida que la evolución de la densidad relativa continua avanzando, todo esto se ve tanto en la Figura 4.8 como en la Figura 4.9.

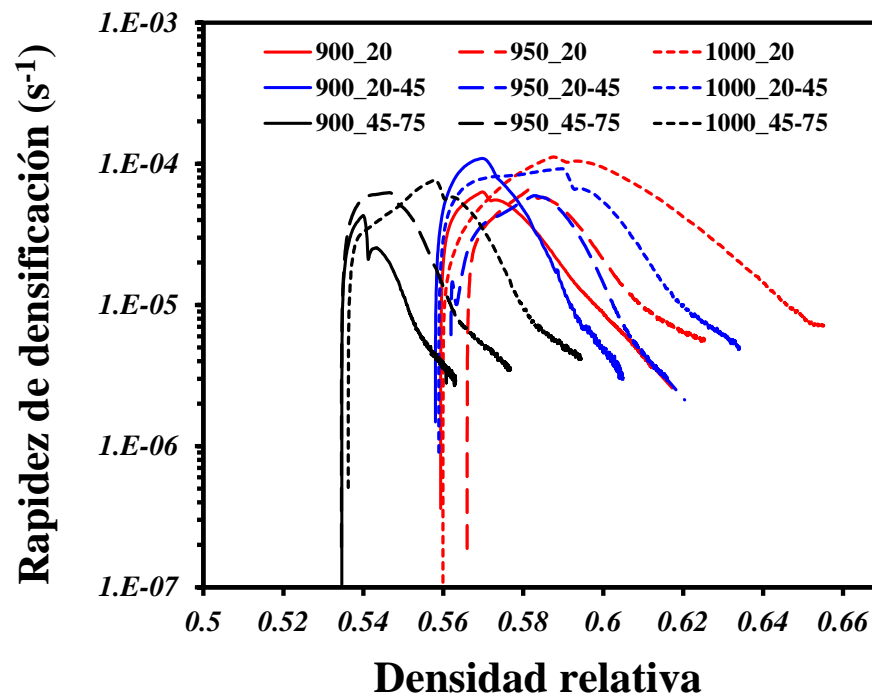


Figura 4.8. Rapidez de densificación como una función de la densidad relativa para las muestras sinterizadas a temperaturas bajas (900-1000°C), con los tres diferentes rangos de tamaño de distribución de partícula.

Cabe destacar que cuando se utilizan partículas finas, la rapidez de densificación es mayor, así como el progreso en la densidad relativa, contrario a lo que sucede cuando se tienen los polvos más gruesos, véase la Figura 4.8 y la Figura 4.9, por lo que, la rapidez de densificación disminuye con el incremento en el tamaño de las partículas y conforme la temperatura de sinterización disminuye, tal como se esperaba, debido a que el radio de curvatura es menor para las partículas más grandes que para las pequeñas, lo que está directamente ligado al esfuerzo del sinterizado [97, 101, 111, 112]. Las curvas relacionadas

a los compactos sinterizados a bajas temperaturas (Figura 4.8), presentan un comportamiento similar a los sinterizados a elevadas temperaturas (Figura 4.9).

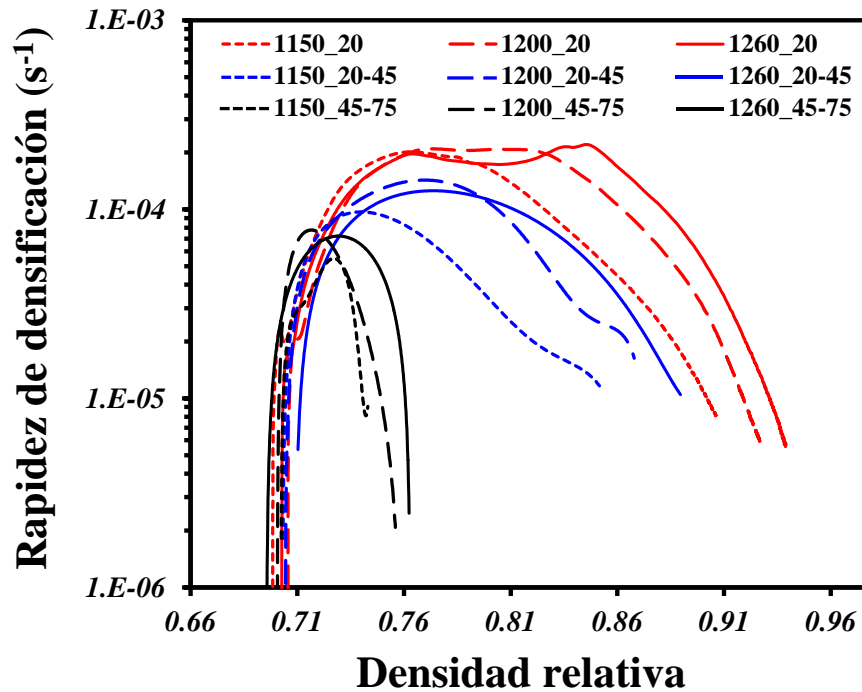


Figura 4.9. Rapidez de densificación como una función de la densidad relativa para las muestras sinterizadas a temperaturas elevadas (1150-1260°C), con los tres diferentes tamaños de partícula.

En la Figura 4.8 el valor máximo en la rapidez de densificación que se tiene al comienzo en cada una de las distintas temperaturas corresponde a la muestra sinterizada a 1000°C que resulta ser casi dos veces mayor en relación a la muestra sinterizada a 900°C, como se aprecia en la Figura 4.8. En este caso para la mayor temperatura se tiene un progreso en la densificación isotérmica del 11%, partiendo del 58% hasta un 65% de la densidad relativa al final de la etapa isotérmica. Para el caso de la temperatura más baja el progreso en la densidad relativa durante la etapa isotérmica es tan solo del 6%, donde se inició con un valor de la densificación isotérmica del 57% y que logra alcanzar el 61% al final de la etapa isotérmica. Si se compara el valor máximo que se obtiene a 1260°C en relación al de 900°C, la rapidez de densificación se ve retrasada alrededor de 3.5 veces por el efecto de la mayor a la menor temperatura, siendo 71% mayor el valor que se obtiene a 1260°C en comparación a 900°C para el mismo tamaño de partícula, considerando el punto inicial donde comienza el



sinterizado isotérmico que representa el valor máximo en la rapidez de densificación, con una densidad relativa del 84% para 1260°C y del 57% para la temperatura más baja (900°C). Durante el sinterizado isotérmico. Si comparamos en conjunto tanto la Figura 4.8 y 4.9, se muestra que el valor en la rapidez de densificación es 5 veces más lenta para el menor valor en relación al mayor valor que se obtiene, en ambas, es decir, que la rapidez de densificación se inhibe hasta un 80% con la variación de las partículas más finas a las más gruesas y de la mayor a la menor temperatura de sinterización. El análisis observado tanto en la Figura 4.8 y en la Figura 4.9 confirma que hay un valor donde el esqueleto rígido está conformado por el progreso de la sinterización en la evolución de la densificación de las partículas de la aleación Ti-6Al-4V y por lo cual, ya no es posible una mayor densificación de estas. Aquí es posible intuir que el comportamiento de densificación cambia, debido al tamaño de partículas y su forma parece tener un efecto menor.

## 4.2 Energía de Activación

Los datos de las Figuras 4.8 y 4.9 fueron usados para estimar la energía de activación ( $Q$ ) del sinterizado de los polvos de la aleación Ti-6Al-4V a partir de uno de los métodos más utilizados; *Constant Heating Rate (CHR)* [60, 62, 63, 67, 71] que ya fue mencionado y explicado anteriormente en la sección 2.4. La energía de activación se calculó para los dos rangos de temperatura; en la fase  $\alpha$  de 900-1000°C como se muestra en la Figura 4.10 y a elevadas de 1150 a 1260°C como se presenta en la Figura 4.11. Partiendo inicialmente de la Ec. 2.13 propuesta por Wang y Raj [63] detallada con las distintas variables que la conforman en la sección 2.4.1:

$$\ln\left(T \frac{d\rho}{dT}\right) = -\frac{Q}{RT} + \ln[f(\rho)] + \ln A - n \ln G \quad \text{Ec. 4.1}$$

Cabe mencionar que esta ecuación es utilizada para calcular la energía de activación por otro método llamado comúnmente; *Temperatura Constante y Velocidad de Calentamiento Variable*. Como ya fue mencionado este método se utiliza cuando se tienen diferentes velocidades de calentamiento a una temperatura de sinterización constante sin

tiempo de permanencia (no isotérmico) y para valorarse a la misma densidad, sin embargo, una modificación a esta ecuación permite adaptarla al método *CHR* para obtener resultados más acordes según el sistema de estudio que se tenga, para este caso en particular se procedió adaptando esta ecuación para emplearla con una misma velocidad de calentamiento, siendo constante y a diferentes temperaturas de sinterización isotérmica. Esto es válido conociendo que  $\dot{T}$  es igual al diferencial de la velocidad de la temperatura con respecto al tiempo  $\frac{dT}{dt}$ , sustituyendo este valor en la Ec. 2.3, tendríamos:

$$\ln\left(T \frac{dT}{dt} \frac{d\rho}{dT}\right) = -\frac{Q}{RT} + \ln[f(\rho)] + \ln A - n \ln G \quad \text{Ec. 4.2}$$

Aquí el sinterizado es evaluado a temperatura constante para obtener la Ec. 4.2. Esto elimina el diferencial de la temperatura dejando sólo el cambio de la densidad como una función del tiempo:

$$\ln\left(T \frac{d\rho}{dt}\right) = -\frac{Q}{RT} + \ln[f(\rho)] + \ln A - n \ln G \quad \text{Ec. 4.3}$$

Los términos del lado derecho de la Ec. 4.3 involucran el crecimiento de grano que se consideran despreciables debido a que el tamaño de partícula y la densidad relativa a la cual se realizaron los análisis no son significativos para el crecimiento de grano. Por lo tanto, la energía de activación se calculó midiendo la velocidad de densificación alcanzada a una densidad relativa dada para diferentes temperaturas de sinterización (Ec. 4.3).

La Figura 4.10 muestra un gráfico de Arrhenius para las muestras sinterizadas entre 900 y 1000°C y la Figura 4.11 entre 1150 a 1260°C. Para calcular el valor de  $Q$  se realiza una regresión lineal, y el valor de la pendiente de los puntos corresponde a  $Q/R$ , donde el valor de  $Q$  se obtiene conociendo el valor de la constante universal de los gases  $R$  igual a 8.314 J/mol.

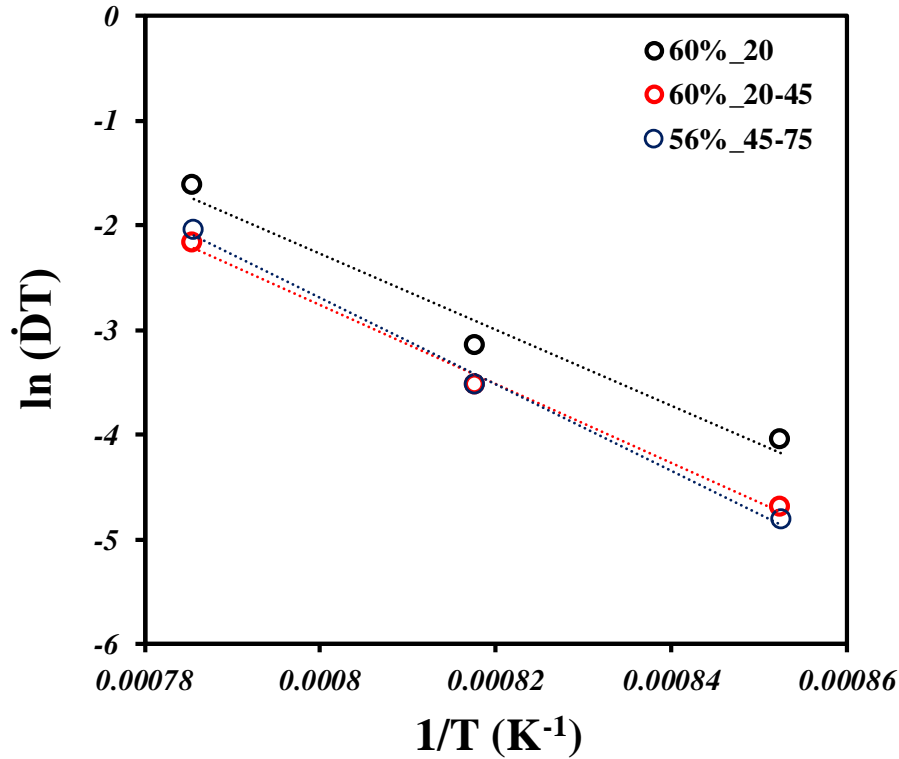


Figura 4.10. Gráfico de Arrhenius del logaritmo natural de la velocidad de densificación por la temperatura de sinterización como una función del inverso de la temperatura, para las muestras sinterizadas a bajas temperaturas.

Tres valores fueron estimados a bajas temperaturas, como se muestra en la Tabla 4-1. Los valores de  $Q$  para los polvos más finos e intermedios a la misma densidad relativa (0.6) son bastante similares:  $302 \pm 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $313 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente. El valor de  $Q$  para los polvos más gruesos fue  $343 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , que es 12% más alto que el obtenido para polvos más pequeños. Sin embargo, este valor se estimó para una densidad relativa del 56%. Esto permite definir que el tamaño de partícula para este caso en particular, no tiene una influencia sobre los mecanismos de difusión activos durante esta etapa del sinterizado.

Tabla 4-1. Valores de la energía de activación de la aleación Ti-6Al-4V calculados en el rango de bajas temperaturas, para los diferentes tamaños de partícula.

Rango de Temperaturas	Tamaño de Partícula ( $\mu\text{m}$ )	Densidad Relativa	$Q$ (kJ/mol)
900-1050°C (Fase $\alpha$ de la aleación Ti-6Al-4V)	0-20	60 %	$302 \pm 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	20-45	60 %	$313 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	45-75	56 %	$343 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

La Figura 4.11 muestra que un mayor número de estimaciones de la energía de activación fue posible en el rango de temperaturas elevadas de 1150-1260°C, debido a que se encontraron más puntos en común entre los valores a una misma densificación relativa para los distintos tamaños de partícula. Los valores de  $Q$  son 225, 247 y 273 kJ·mol<sup>-1</sup> para densidades relativas desde 0.85 hasta 0.9, véase la Tabla 4-2. Para los polvos intermedios (20-45 μm), tres valores de la energía de activación fueron estimados; 304, 220 y 232 kJ·mol<sup>-1</sup> en tres valores de densidad relativa diferentes de 80, 83 y 85%, respectivamente. Para los polvos más gruesos solo fue posible determinar un valor de  $Q$  (338 kJ·mol<sup>-1</sup> al 74% de la densidad relativa) con un valor 18% menor en relación a la máxima densidad relativa encontrada en la Figura 4.11.

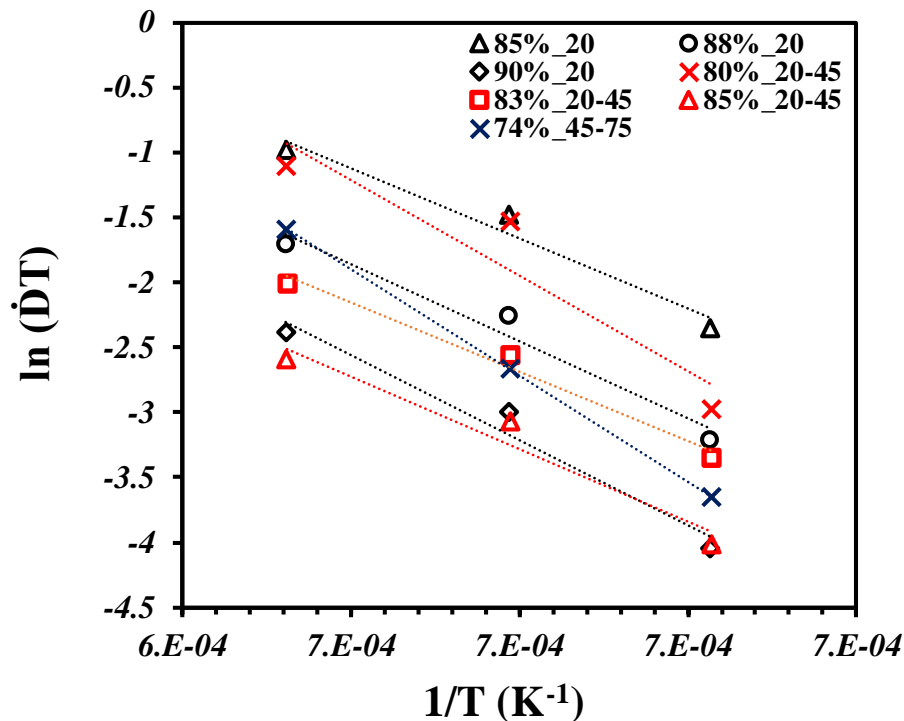


Figura 4.11. Gráfico de Arrhenius del logaritmo natural de la velocidad de densificación por la temperatura de sinterización como una función del inverso de la temperatura, para las muestras sinterizadas a altas temperaturas.

Si los valores de la energía de activación se comparan con la misma densificación, encontramos que al 85% los polvos finos y los gruesos tienen prácticamente los mismos valores. Por lo tanto, la energía de activación no se ve directamente afectada por el tamaño

de partícula. Mas bien, se encontró un efecto relacionado con la densidad relativa del material, lo que depende del tamaño de la partícula y la temperatura de sinterización. Esto está intrínsecamente relacionado con el crecimiento de los cuellos y la configuración local de las partículas.

Tabla 4-2. Valores de la energía de activación de la aleación Ti-6Al-4V calculados en el rango de temperaturas elevadas, para los diferentes tamaños de partícula.

Rango de Temperaturas	Tamaño de Partícula ( $\mu\text{m}$ )	Densidad Relativa	Q (kJ/mol)
1150-1260°C (Fase $\beta$ de la aleación Ti-6Al-4V)	0-20	85 %	225 $\pm$ 5 kJ-mol <sup>-1</sup>
	0-20	88 %	247 $\pm$ 4 kJ-mol <sup>-1</sup>
	0-20	90 %	273 $\pm$ 5 kJ-mol <sup>-1</sup>
	20-45	80 %	304 $\pm$ 16 kJ-mol <sup>-1</sup>
	20-45	83 %	220 $\pm$ 1 kJ-mol <sup>-1</sup>
	20-45	85 %	232 $\pm$ 5 kJ-mol <sup>-1</sup>
	45-75	74 %	338 $\pm$ 1 kJ-mol <sup>-1</sup>

De los valores de energía de activación encontrados tanto para el rango alfa como para la fase beta, se encontraron valores que van desde 225 kJ-mol<sup>-1</sup> para los polvos más finos sinterizados a elevadas temperaturas determinado a una densidad relativa del 85%, hasta un valor máximo de Q= 343 kJ-mol<sup>-1</sup> para los polvos más gruesos sinterizados a bajas temperaturas y determinado a una densidad relativa del 56%. Diferentes autores han informado que el mecanismo predominante de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  es el de difusión de red (lattice self-diffusion) con un rango de valores que van desde 131 hasta 328 kJ-mol<sup>-1</sup> [57, 71, 97, 113-118]. En el rango de la fase  $\beta$  se encontró un valor de Q= 225 kJ-mol<sup>-1</sup> para los polvos más finos determinado con una densidad relativa del 85%, esto resultó semejante para una densidad del 83% pero con los polvos intermedios en el mismo rango de temperaturas con Q= 220 kJ-mol<sup>-1</sup>, ambos valores mostrados en la Tabla 4-2 pueden compararse con un valor reportado por Panigrahi [71] en el rango  $\beta$  para el titanio. Si se realiza una comparación únicamente del valor más bajo encontrado para Q= 225 kJ-mol<sup>-1</sup> se encuentra que este valor es 39% mayor al reportado para el mecanismo dislocation-pipe difusión por Sundaresan y col. [119] para polvos de titanio sinterizados en un rango de temperaturas de 927-1310°C con un tamaño de partícula de 150  $\mu\text{m}$ . Robertson y Shaffer [117] también estimaron la energía de activación de los polvos Ti-6Al-4V con una distribución de tamaño de partícula de 90-106  $\mu\text{m}$  y encontraron un valor de 290 kJ-mol<sup>-1</sup> concluyendo que difusión en red (lattice self-

diffusion) es el mecanismo predominante. Xu y Nash [18] estimaron la energía de activación de los polvos de Ti-6Al-4V para diferentes valores de densidad relativa, y encontraron valores similares a los encontrados aquí, sin embargo concluyeron que difusión en red es el mecanismo de sinterización de difusión predominante. Sin embargo, el rango de valores es relativamente amplio e incluye valores de  $Q$  que podrían asociarse con mecanismos de difusión de límite de volumen o de grano. Se observa que  $Q$  reduce su valor a medida que aumenta la densidad relativa, por ejemplo; se obtienen valores de  $Q$  superiores a  $300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para densidades relativas inferiores al 80% independientemente del tamaño y/o la temperatura de sinterización. Los valores de  $Q$  entre  $220$  y  $240 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  se estiman para densidades relativas del 80 al 90%. A densidades superiores al 90% hay un aumento de  $Q$  de  $273 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Esto podría indicar la división de las etapas de sinterización como se sugiere en los diagramas de sinterización construidos por Swinkels y Ashby [120]. Esto también sugiere que la microestructura local existente afecta la relación entre el tamaño de cuello y el tamaño de partícula, que controla la redistribución de la masa durante la sinterización. Así, el valor de la densidad relativa, indica de manera indirecta que el tamaño de cuello formado en los contactos entre las partículas, el cual para seguir creciendo en la etapa final del sinterizado requiere la movilidad de los límites de grano, lo que genera un crecimiento de grano [57, 82, 101, 112, 121], esto se da principalmente a partir del 90% de la densidad relativa, pero puede iniciar un poco antes en función del tamaño de partícula.

Por lo tanto, en base a los valores obtenidos de la energía de activación, se concluye que la primera etapa se presenta hasta un 80% de la densidad relativa y está controlada por el mecanismo de difusión en volumen. La etapa intermedia es controlada por el mecanismo de difusión del límite de grano. Esta etapa finaliza aproximadamente al 90% de densidad relativa. La última etapa está controlada por el mecanismo de difusión en red. El cambio en el mecanismo del límite de grano a la difusión en la red alrededor de la densidad relativa del 90% se encontró para las partículas de alúmina sinterizada con un tamaño promedio de  $3 \mu\text{m}$  [122]. Este valor también se encontró para partículas de plata de  $10 \mu\text{m}$  [120] y partículas de acero inoxidable [123].

### 4.3 Caracterización microestructural

Todos los análisis correspondientes a la caracterización microestructural de las diferentes muestras sinterizadas con los tres diferentes tamaños de partícula, así como con las distintas temperaturas de sinterización se muestran en la Figura 4.12 a la Figura 4.17. Para cada muestra se presentan dos imágenes; una a menor y otra a mayor amplificación, de 250x y 2000x, respectivamente. Esto con la finalidad de tener una mejor apreciación de aspectos específicos con una visión más detallada en alguna zona de interés para contrastar aspectos que pueden ser considerados relevantes en la muestra sinterizada, como puede ser la formación de la fase  $\beta$  en la matriz de la fase  $\alpha$  del Ti [66, 86, 124-126], la cual se distingue en todas las muestras señaladas con la formación de líneas delgadas y alargadas como pequeñas hebras. Esto último puede notarse con una amplificación que resulta ser 8 veces mayor. Todo esto, a excepción de la Figura 4.16, aquí estas magnificaciones no fueron utilizadas para las muestras sinterizadas con los polvos más gruesos en el rango de temperaturas elevadas. Para estas muestras sinterizadas en particular, una magnificación de 200x y 500x fue empleada, ya que los polvos gruesos representan mayor tamaño en relación a los otros, por esta razón una menor amplificación fue requerida para tener una observación adecuada. En cambio, para las muestras sinterizadas a bajas temperaturas con los polvos gruesos, debido a la baja densificación que se obtuvo en las muestras, no fue requerido un panorama de una visión con grandes detalles, por lo que al igual que con los polvos finos e intermedios, las imágenes de MEB para estas muestras se presentan con las mismas amplificaciones en la Figura 4.17.

Las muestras sinterizadas en el rango de temperaturas elevadas con un rango de tamaño de distribución de partícula inferior a 20  $\mu\text{m}$  se presenta en la Figura 4.12. La muestra sinterizada a 1260°C se observa en la Figura 4.12(a) para este tamaño de partícula, en este caso, la presencia de la fase  $\beta$  es más clara y visible en la imagen de la Figura 4.12(b), con una amplificación 8 veces mayor en relación a la Figura 4.12(a) vista con una amplificación de 250x. La Figura 4.12(a), muestra una gran densificación con pequeñas porosidades residuales lo que corrobora el 96% del valor de la densidad relativa medida por dilatometría y analizada en la sección 4.1. Cabe mencionar que este valor resultó ser 3.7% menor en comparación al obtenido por Guo y col. [76] quienes por metalurgia de polvos sinterizaron partículas esféricas de Ti-6Al-4V con un tamaño 15 veces mayor en relación a los polvos

más finos que se utilizaron en esta parte del trabajo, y con la diferencia que se sinterizaron en un rango de temperaturas de 800-940°C aplicando una presión de 40-12 MPa durante su sinterización, con lo cual lograron obtener una mayor densificación. Comparando esta muestra con los compactos sinterizados a 1200°C y 1150°C con el mismo tamaño de de partícula (véase la Figura 4.12(c-d) y la Figura 4.12(e-f), respectivamente) puede observarse un incremento en la porosidad residual para estas muestras, teniendo un valor menor de este parámetro en la muestra sinterizada a 1260°C, lo que resulta ser consistente con los resultados obtenidos ya discutidos de dilatometría y con lo expresado por diferentes autores que argumentan que el tamaño de partícula y la temperatura de sinterización juegan un rol fundamental durante el sinterizado, lo que fue mencionado también anteriormente. Algo relevante, es que también se puede observar que los poros encontrados son redondeados y aparentemente aislados, lo que indica que el sinterizado se encontraba en la etapa final.

La microestructura de los polvos inferiores a 20  $\mu\text{m}$  sinterizados a 1200°C se muestran en la Figura 4.12(c-d). Porosidades bajas son evidentes en la Figura 4.12(c), aunque no parece existir una gran diferencia con respecto a la Figura 4.12(a), lo que es entendible puesto que la diferencia en fracción de poros es del 2%. La fase beta solo es visible con aumentos mayores como se ve en la Figura 4.12(d), la cual se encuentra rodeada por la fase alfa. Se puede considerar que la forma lamelar de la fase  $\beta$  es similar en ambas muestras sinterizadas a 1260 y 1200°C. Únicamente se observa un poco de mayor porosidad en la Figura 4.12(e) en comparación a la Figura 4.12(c) debido a una menor temperatura de sinterización utilizada. Sin embargo, la presencia de la fase  $\beta$  también resulta evidente a la temperatura de 1150°C como se observa en la Figura 4.12(f), que corresponde a la temperatura más baja que se empleó en el rango de temperaturas altas.



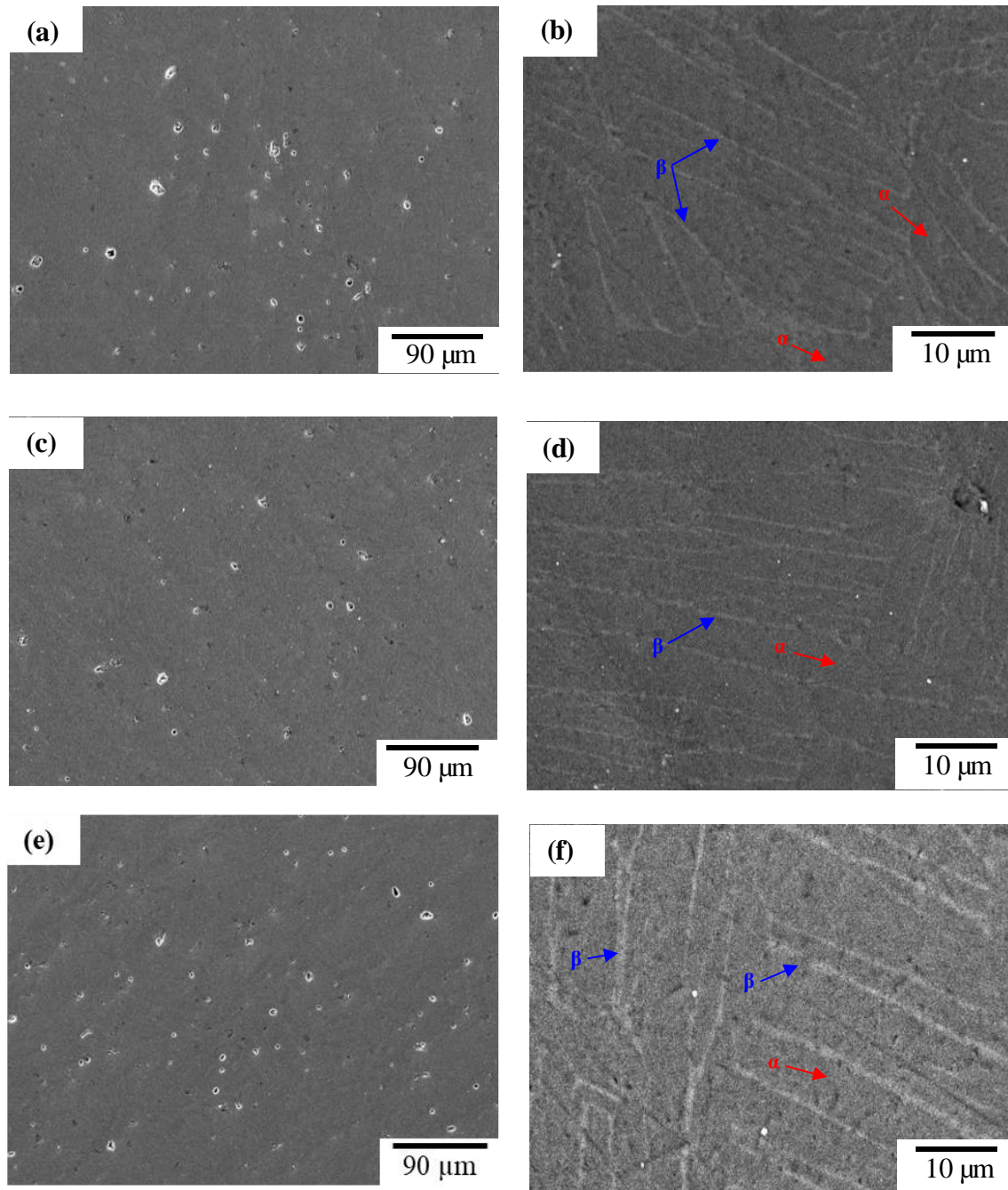


Figura 4.12. Imágenes electrónicas de barrido de las muestras de la aleación Ti-6Al-4V con un tamaño de partícula inferior a  $20\ \mu\text{m}$ , sinterizadas a temperaturas elevadas; (a-b)  $1260^\circ\text{C}$ , (c-d)  $1200^\circ\text{C}$  y (e-f)  $1150^\circ\text{C}$ .

Las muestras sinterizadas en el rango de temperaturas bajas con los polvos más finos se presentan en la Figura 4.13, donde una menor densificación en comparación a las muestras sinterizadas a temperaturas elevadas, para el mismo tamaño de partícula es evidente. En este caso el retraso en la densificación se corrobora con los resultados obtenidos en dilatometría,

debido al efecto de la temperatura. Para este tamaño de partícula la formación de los cuellos como los contactos interparticulares de los polvos de la aleación resultan más notorios y visibles como se observa en la Figura 4.13(f) que corresponde a la muestra sinterizada a 900°C. En base a esta referencia la menor porosidad remanente se puede observar en la Figura 4.13(b) para la muestra sinterizada a 1000°C, para este tamaño de polvos, donde incluso a mayores ampliaciones, no es visible la fase  $\beta$  del titanio, porque, la transformación de la estructura cubica centrada en el cuerpo (bcc) se encuentra por encima de este rango de temperatura [127, 128]. De la misma manera, es obvio que la forma definida de la estructura  $\beta$  era de esperarse no apareciera en las imágenes de MEB de las muestras sinterizadas a una menor temperatura de 950 y 900°C como se aprecia en las Figuras 4.13 (c) y 4.13 (e), respectivamente. Al resultar evidente la usencia de la transformación bcc del Ti es obvio que ni a mayores ampliaciones, para estas mismas temperaturas la microestructura típica de líneas delgadas y alargadas de la fase  $\beta$  pueda verse, lo que se confirma en la Figuras 4.13(d) y 4.13(f) con ampliaciones en las imágenes obtenidas a 2000x, respectivamente. Comparando entre sí todas estas imágenes podría notarse una contradicción en lo mencionado anteriormente, al observar cuidadosamente las Figuras 4.13 (a) y 4.13 (c) ya que a simple vista se observa mayor porosidad en la muestra sinterizada a 1000°C en relación a la muestra sinterizada a 950°C, respectivamente. Esto se debe a la zona sobre la cual se tomaron las imágenes, para hacer resaltar la forma de las partículas, así como los contactos entre las partículas debido a la baja densificación, con una menor ampliación para obtener una vista con un panorama más amplio y general. Ya que si comparamos ambas muestras con la mayor ampliación con las que las imágenes se presentan, el progreso del sinterizado en relación a la densificación es mayor en la muestra sinterizada a 1000°C como puede observarse en la Figura 4.13(b) en comparación a la Figura 4.13(d) que corresponde a la muestra sinterizada a 950°C donde una menor densificación con una forma más definida de las partículas se observa, siendo congruente lo mencionado. Así mismo, esto se puede constatar al observar la Figura 4.13(f) con la mayor porosidad e incluso un menor número de cuellos interparticulares formados con tamaños más pequeños, observado menor densificación conforme la temperatura de sinterización empleada fue menor.

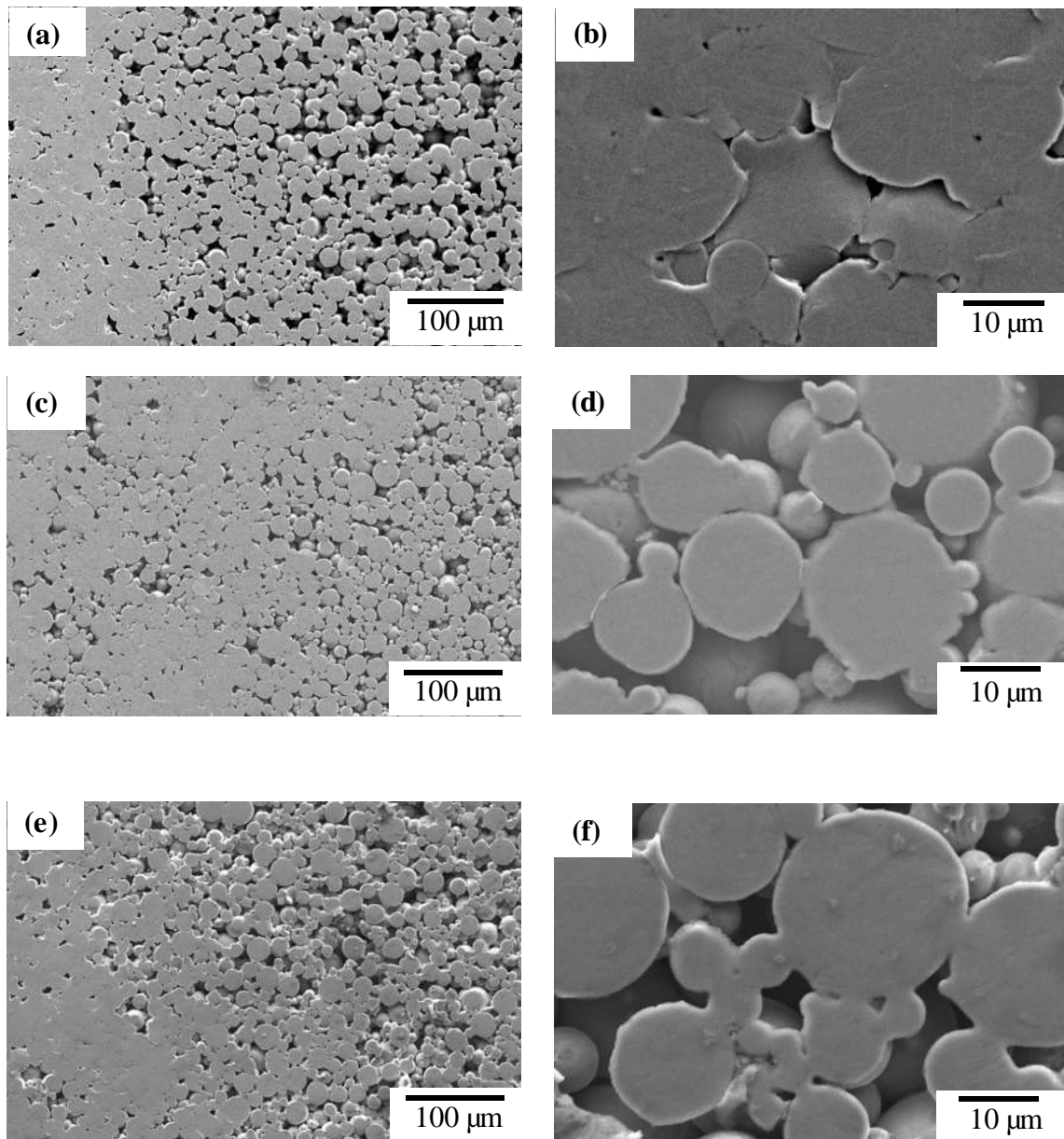


Figura 4.13. Imágenes electrónicas de barrido de las muestras de la aleación Ti-6Al-4V con un tamaño de partícula inferior a  $20\ \mu\text{m}$ , sinterizadas a temperaturas bajas; (a-b)  $1000^\circ\text{C}$ , (c-d)  $950^\circ\text{C}$  y (e-f)  $900^\circ\text{C}$ .

Ya que para este rango de temperaturas bajas, la Figura 4.13 constata una mayor densificación de los polvos de la aleación Ti-6Al-4V, debido a la mayor temperatura para este rango, donde se puede observar una partícula que es embebida por otras con tamaños de cuellos interparticulares más grandes en comparación a la Figura 4.13(f) donde se observa mayor porosidad se observa.

La Figura 4.14(a-b) muestra la máxima densificación alcanzada para las muestras con un tamaño de partícula de 20 a 45  $\mu\text{m}$ . Aquí se observa una mayor porosidad en comparación a la Figura 4.12(a-b) para la misma temperatura de sinterización, pero donde se utilizaron las partículas de polvos más finas. En la Figura 4.14(b) la presencia de la fase  $\beta$  sobre la matriz de la fase alfa puede distinguirse, así como algunos aspectos de porosidades y la formación de un cuello entre dos partículas que se aprecia a mayor detalle en relación a la Figura 4.14(a) debido a la amplificación de la imagen obtenida por MEB. Las muestras sinterizadas a 1200°C para el mismo tamaño de partícula, de los polvos intermedios, se muestran en la Figura 4.14(c-d) y sinterizadas a 1150°C se presentan en la Figura 4.14(e-f). Al observar las imágenes correspondientes a los polvos intermedios, de la misma manera que en las imágenes previamente mencionadas en la caracterización por MEB, se ve claramente un retraso en la densificación que resulta obvio. El cual es mayor para las muestras sinterizadas entre 1150 y 1200°C, ya que son mayores poros y de mayor tamaño los que pueden observarse en la Figura 4.14(e) en comparación con la Figura 4.14(a). Sin embargo la estructura de la fase  $\beta$  es evidente tanto para la muestra sinterizada a 1260 °C como a 1150°C, siendo más perceptibles a la vista en la Figura 4.13(c) y la Figura 4.13(f), respectivamente. Para este tamaño de partículas en el rango de temperaturas elevadas la menor densificación corresponde a la muestra sinterizada a una temperatura de 1150°C como puede verse en la Figura 4.14(e) donde se observa un mayor número de contactos interparticulares, así como un crecimiento parcial de los cuellos formados. Esto es contrario a lo que puede verse en la Figura 4.14(c) donde también pueden apreciarse contactos interparticulares pero en menor proporción debido a una mayor densificación que permite ver menor gradiente de porosidad con la formación de un número mayor de cuellos interparticulares, donde claramente puede apreciarse la forma esférica y proporcional a la partícula en la Figura 4.14(d).

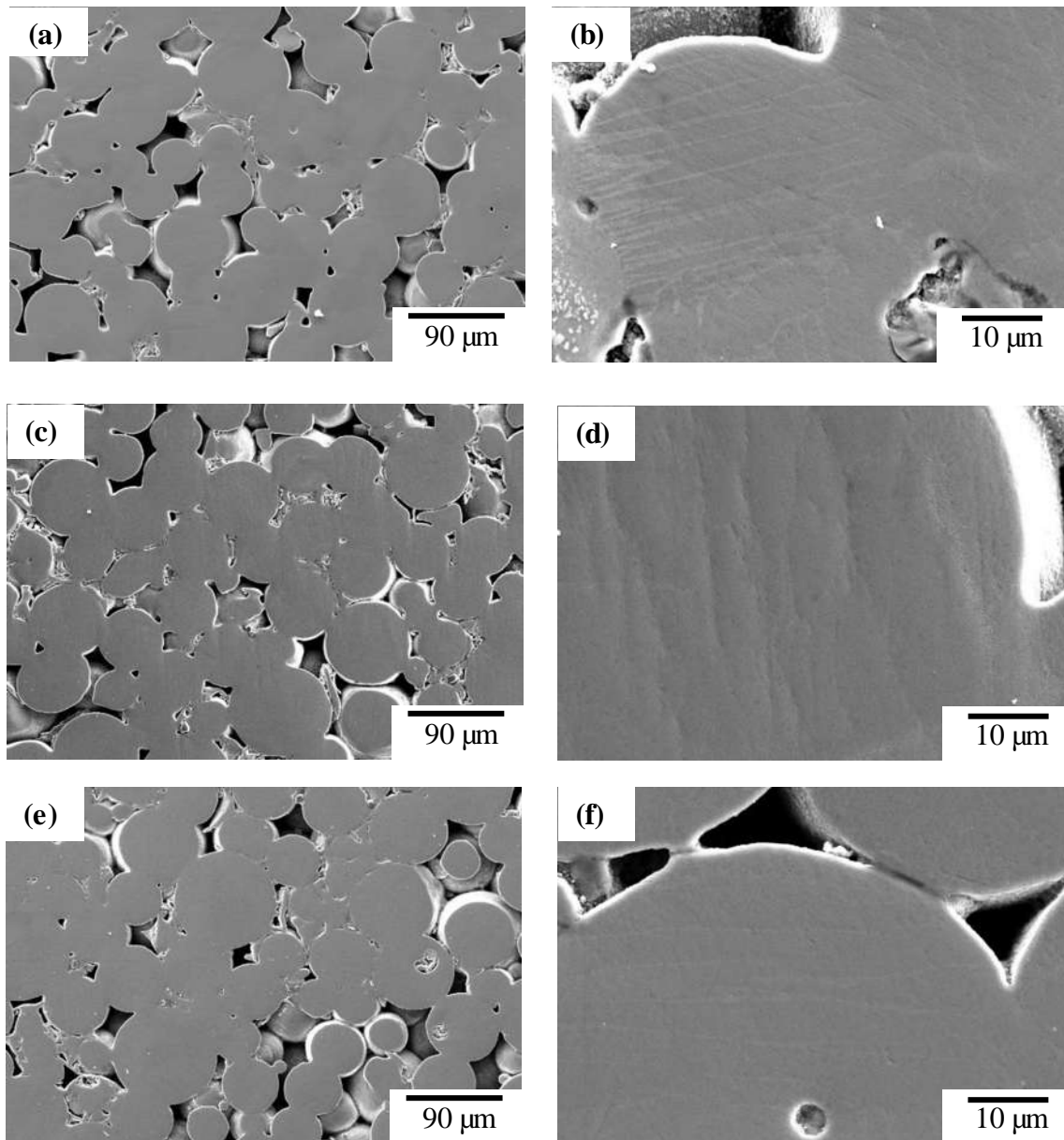


Figura 4.14. Imágenes electrónicas de barrido de las muestras de la aleación Ti-6Al-4V con un tamaño de partícula entre 20 y 45  $\mu\text{m}$ , sinterizadas a temperaturas elevadas; (a-b) 1260°C, (c-d) 1200°C y (e-f) 1150°C.

Para este mismo tamaño de partícula, correspondiente a los polvos intermedios de la aleación Ti-6Al-4V, pero con el rango de temperaturas bajas, es decir, por debajo del cambio de transición de la fase beta, se presentan las muestras en la Figura 4.15. Comparando el rango de temperaturas bajo, pero diferente tamaño de partícula, para este caso, una mayor porosidad puede observarse en comparación a las muestras de la Figura 4.13 debido al efecto del tamaño de los polvos utilizados. En la Figura 4.15 para las distintas muestras puede

observarse, en todos los casos la forma casi esférica de las partículas que es totalmente perceptible debido al retraso de la densificación, lo que indica que no se llegó a la culminación del sinterizado en su etapa intermedia [129].

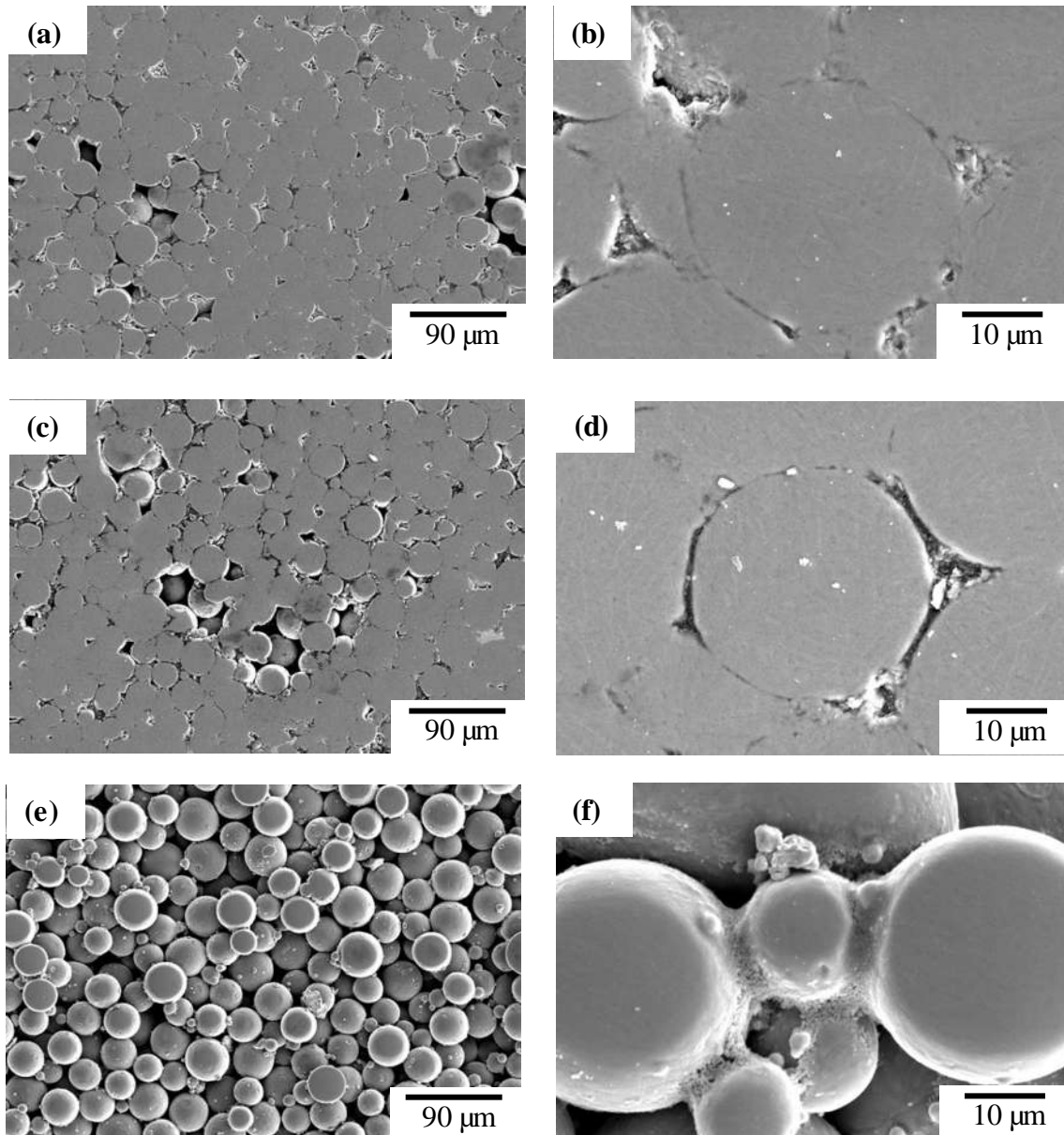


Figura 4.15. Imágenes electrónicas de barrido de las muestras de la aleación Ti-6Al-4V con un tamaño de partícula entre 20 y 45  $\mu\text{m}$ , sinterizadas a temperaturas bajas; (a-b) 1000°C, (c-d) 950°C y (e-f) 900°C.

Este efecto es más evidente en la Figura 4.15(e) donde no se aprecia la formación de cuellos interparticulares ni contactos entre las partículas, como si fuera una muestra en verde.

Sin embargo, a mayores ampliaciones para esta misma muestra que fue sinterizada a 900°C en una zona determinada puede observarse lo que es el comienzo de la formación de cuellos interparticulares entre cuatro partículas, lo que indica claramente que comenzaba la difusión entre los átomos [130, 131], esto podría indicar únicamente el inicio de la etapa del sinterizado, ya que la densificación y difusión de las partículas no es visible para esta temperatura [132, 133]. Pero con una temperatura mayor se tiene una microestructura con menor porosidad, como se observa en la Figura 4.15(a) donde a mayores ampliaciones se puede apreciar la forma esférica de una partícula que se encuentra embebida entre contactos con otras partículas en la Figura 4.15(b). Lo mismo sucede para el compacto sinterizado a 950°C pero con una mayor porosidad, según lo que se ve en la Figura 4.15(d) donde la partícula queda embebida pero con un menor contacto entre las partículas en comparación a la muestra de la Figura 4.15(b), ya que una menor porosidad se tiene para la muestra sinterizada a 1000°C como se ve en la Figura 4.15(a) en relación a la muestra sinterizada a 950°C que se observa en la Figura 4.15(c), donde para ambas imágenes se tiene una visión general con magnitudes bajas en relación a la Figura 4.15(b) y a la Figura 4.15(d), respectivamente.

La evolución de la sinterización de los polvos de la aleación Ti-6Al-4V se ve más afectado para el tamaño de partícula entre 45 y 75  $\mu\text{m}$  que corresponde al tamaño grueso de polvos, lo que se puede observar claramente en la Figura 4.16 y en la Figura 4.17, en comparación a los otros tamaños de partícula empleados y que se muestra en las demás Figuras en la caracterización por microscopía electrónica de barrido, descritas anteriormente a estas. Todo esto resulta consistente a lo esperado según los resultados analizados al interpretar la cinética de sinterización por medio de los ensayos en dilatometría de la sección 4.2. La Figura 4.16(a) muestra una vista general de la muestra sinterizada a 1260°C, en este caso la formación de los cuellos es menos evidente que en todas las imágenes anteriores correspondientes a la caracterización microestructural. De modo que la forma de las partículas resulta aún más característica en comparación a la Figura 4.14 o incluso en comparación a la Figura 4.15, esto debido a la inhibición de los contactos interparticulares que generan la formación del cuello y posteriormente el crecimiento consecutivo de este en base a la relación del cuello y el diámetro de la partícula [134] que es provocado por el tamaño

de partícula que al ser mayor, requiere una mayor cantidad de energía para activar la movilidad de los átomos dentro de las partículas para generar la difusión entre las partículas, lo que se da con una mayor temperatura o tiempos de permanencia más prolongados [133, 135-137], para este tamaño. La Figura 4.16(b) permite observar una zona con gran densificación, donde una porosidad menor al valor real del 22% podría considerarse, sin embargo, al observar la muestra desde un panorama más amplio y general se constató la densificación relativa alcanzada en un 78%, esto debido a la zona sobre la cual se decidió tomar la imagen por MEB para poder apreciar la fase  $\beta$  remanente que se encuentra distribuida de manera equiaxial sobre la matriz de la fase  $\alpha$  [138, 139]. Analizando la formación de la fase  $\beta$ , se puede observar que para estas muestras su aparición resulta ser menor aun en el rango de temperaturas elevadas, lo que se aprecia en la Figura 4.16(b) si se compara con la Figura 4.12(b) y con las Figuras 4.14(a) y 4.14(c) donde las líneas delgadas características de la estructura bcc del Ti son más notorias. En referencia a estas muestras sinterizadas con los polvos gruesos y en el rango de temperaturas elevadas se encuentra que la menor densificación se obtuvo para la muestra sinterizada a 1150°C como se observa en la Figura 4.16 (e-f). Un comportamiento tanto similar puede verse en la Figura 4.16(c-d) para la muestra sinterizada a 1200°C, esto debido que los valores de densidad relativa final para ambas muestras son semejantes entre sí, que corresponden al 75.89% y al 76.67%, respectivamente. Algo interesante que puede verse en la Figura 4.16(d) y en la Figura 4.16(f) es que la presencia de la fase  $\beta$  al parecer no es visible como lo es en todas las demás muestras sinterizadas a elevadas temperaturas tanto para los polvos finos como los intermedios, ya que en la Figura 4.16(b) apenas puede distinguirse. En referencia a estas muestras podría sugerirse obtener imágenes con mayores ampliaciones que posiblemente permitan distinguir e identificar de la misma manera que en las demás muestras sinterizadas a temperaturas altas el aspecto característico de la fase  $\beta$  en forma de agujas o hebras de líneas delgadas.



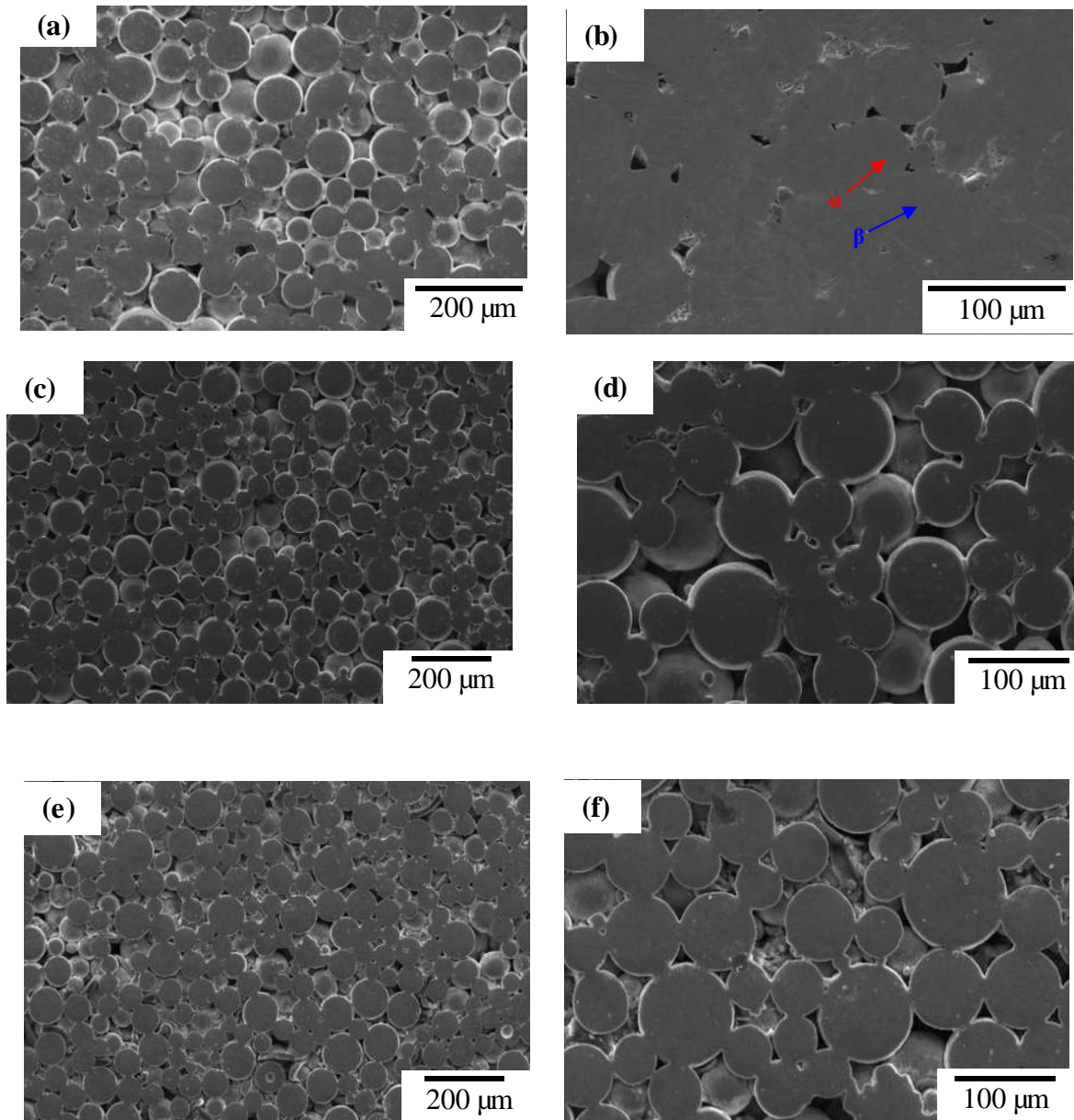


Figura 4.16. Imágenes electrónicas de barrido de las muestras de la aleación Ti-6Al-4V con un tamaño de partícula entre 45 y 75  $\mu\text{m}$ , sinterizadas a temperaturas elevadas; (a-b) 1260°C, (c-d) 1200°C y (e-f) 1150°C.

Ahora bien, si se analizan todas las muestras entre sí, se puede concluir que el mayor retraso en la densificación se observa en las muestras sinterizadas en el rango de temperaturas bajas de 900-1000°C con los polvos más gruesos (45-75  $\mu\text{m}$ ) siendo más perjudicial el progreso en la densificación, lo que perjudica e inhibe el avance del sinterizado permaneciendo en una etapa inicial, como se observa en la Figura 4.17. Aquí la forma esférica de las partículas de los polvos de la aleación Ti-6Al-4V se aprecia claramente como

si estos polvos únicamente tuvieran un contacto inicial, depositados o esparcidos, es decir, como si fuera una muestra compactada en verde, ya que la forma esférica de las partículas de los polvos se observa claramente. Esto se refleja para estas muestras con valores mayores en la porosidad que varían entre 39 y el 42%. Podría ser más evidente y claro de ver, si se comparan estas muestras que se ven en la Figura 4.17, con las muestras presentadas en la Figura 4.12 que corresponden a las muestras con la menor porosidad, donde la forma esférica de las partículas no se aprecia debido al progreso de una densificación máxima en comparación a la mínima obtenida. Esto refleja el 42% máximo de porosidad que se obtuvo que corresponde a la muestra de la Figura 4.17(e-f), donde para estas muestras en específico la mayor densificación es del 61% que se observa en la Figura 4.17(a-b). Para esta muestra es posible ver algunas partes de mayor densificación en relación a otras partes de la misma muestra como se ve en la Figura 4.17(a) con un grupo de partículas enlazadas entre si con escasas zonas de unión atómica dando origen a la formación de solo algunos límites de granos entre estas partículas con crecimientos muy reducidos de los pocos cuellos formados entre las partículas. Esto puede verse mejor en la Figura 4.17 con una partícula rodeada por dos partículas de mayor tamaño por sus extremos, en un posible contacto interparticular. Si se observa la Figura 4.17(c) podría pensarse que, la Figura 4.17(e) corresponde a la misma muestra debido a que a simple vista parecen ser muy semejantes, lo que es congruente ya que la muestra sinterizada a 950°C con un tamaño de partícula grueso presenta un valor en la densidad relativa alcanzado del 59% en relación a la muestra sinterizada a 900°C con un valor practicante igual que corresponde al 58% en la densidad relativa final alcanzada, todo esto para los polvos gruesos.

Según lo que se aprecia en las Figuras 4.17(c) y 4.17(e) pareciera ser que las partículas de la aleación no se encuentran sinterizadas, como si la masa de los polvos únicamente estuviera depositada, tal como se mencionó previamente. Pero la Figura 4.17(d) permite ver que existe un pequeño contacto entre las partículas esto para la muestra sinterizada a 950°C, lo mismo que se observa pero en menor proporción en la Figura 4.17(f) para la muestra sinterizada a 900°C que permite analizar, que en este caso, se tienen polvos adheridos únicamente entre sí, con una unión interparticular que resulta ser débil.

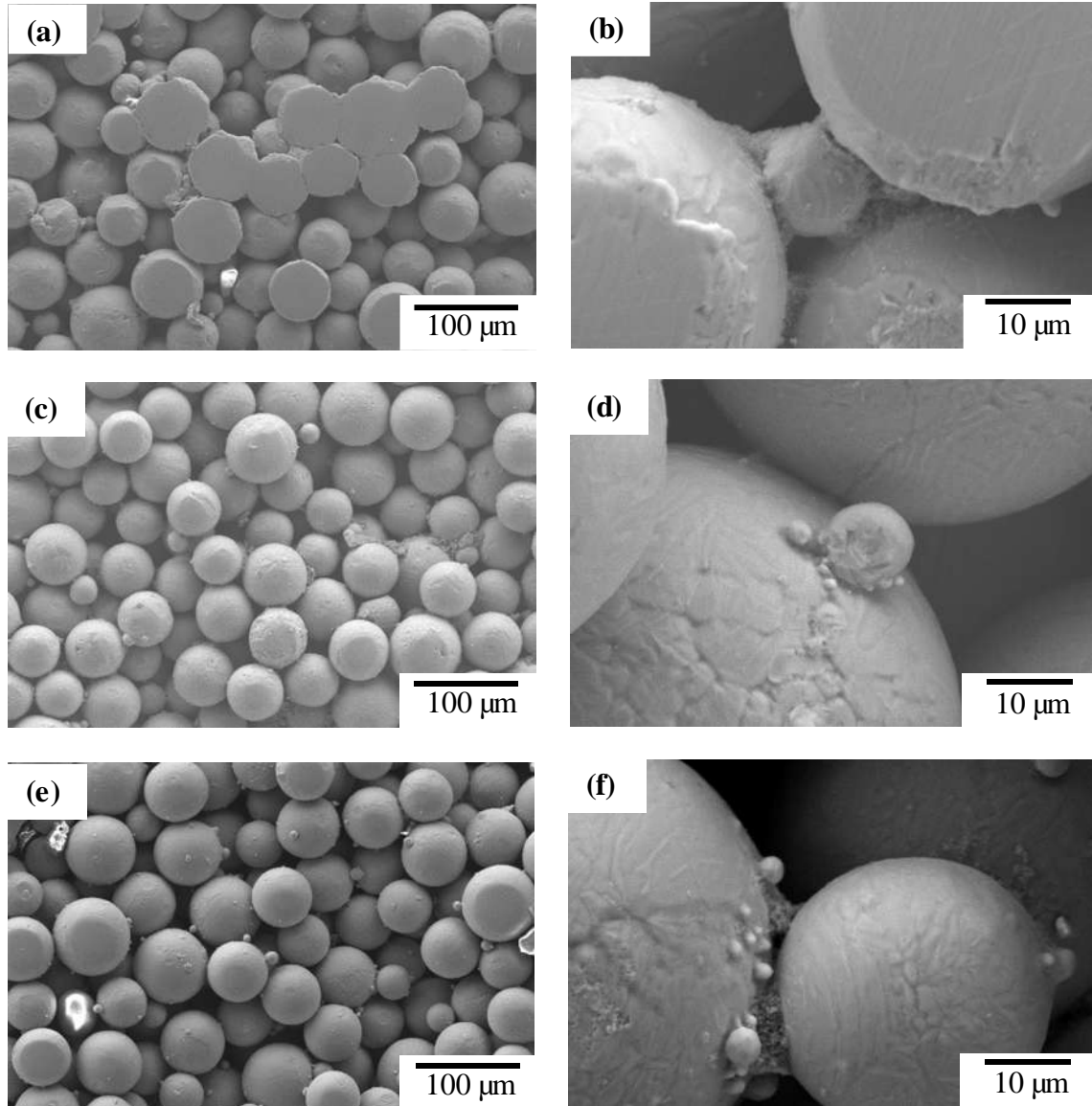


Figura 4.17. Imágenes electrónicas de barrido de las muestras de la aleación Ti-6Al-4V con un tamaño de partícula entre 45 y 75  $\mu\text{m}$ , sinterizadas a temperaturas bajas; (a-b) 1000°C, (c-d) 950°C y (e-f) 900°C.

#### 4.4 Difracción de rayos X

El análisis de difracción de rayos X para las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas y con distinto tamaño de partícula se muestran de las Figuras 4.18 a la 4.20, como un complemento adicional a la caracterización por MEB para la determinación de la estructura cristalina final de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  (hexagonal compacta y cubica centrada en el cuerpo, respectivamente) del titanio.

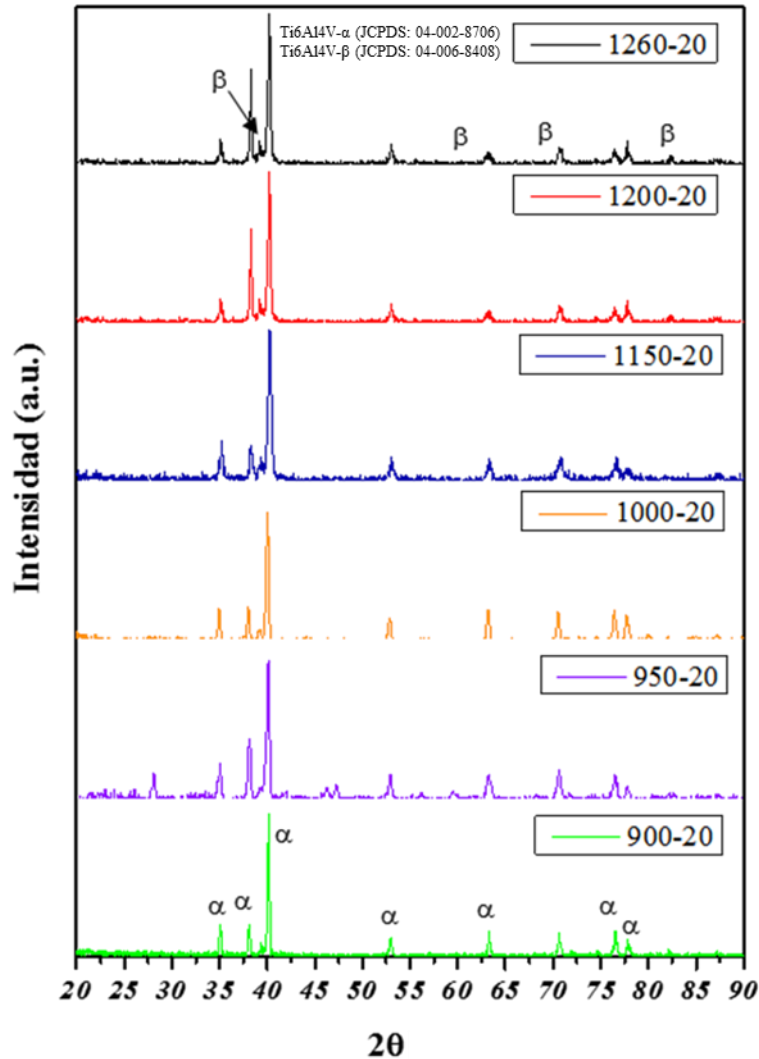


Figura 4.18. Patrones de difracción de rayos X de las muestras sinterizadas a las diferentes temperaturas con un rango de tamaño de distribución de partícula inferior a 20  $\mu\text{m}$ .

El patrón de difracción de rayos X de las muestras con un rango de tamaño de distribución inferior a 20  $\mu\text{m}$  se presenta en la Figura 4.18, se pueden observar los picos característicos de la fase alfa del Titanio, lo mismo para las muestras con el rango de tamaño de distribución de partícula entre 20 y 45 como se aprecia en la Figura 4.19, esta fase resulta característica en las muestras sinterizadas a bajas temperaturas (<1150°C) para los tres diferentes rangos de tamaño de distribución de partícula, como ocurre también con los polvos gruesos entre 45 y 75  $\mu\text{m}$ , tal como se ve en el patrón de difracción en la Figura 4.20.

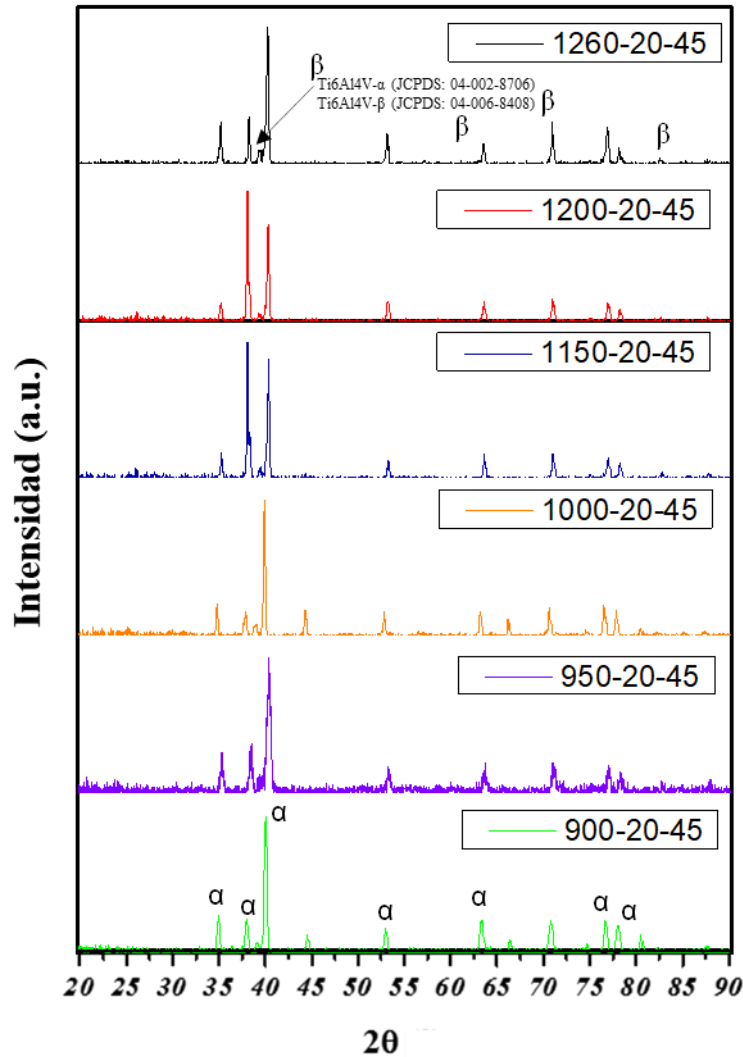


Figura 4.19. Patrones de difracción de rayos X de las muestras sinterizadas a las diferentes temperaturas con un rango de tamaño de distribución de partícula entre 20 y 45  $\mu\text{m}$ .

Sin embargo, las dos fases se encuentran en todas las muestras sinterizadas a temperaturas elevadas (rango  $\geq 1150^\circ\text{C}$ ). La fase  $\beta$  es característica de este rango de temperaturas, algo que no se distingue con la misma facilidad en las muestras sinterizadas a  $1150^\circ\text{C}$  y  $1200^\circ\text{C}$  con un rango de tamaño de distribución de partícula entre 45 y 75  $\mu\text{m}$ , correspondiente a los polvos gruesos, esto por medio del análisis de microscopía electrónica de barrido. Así mismo para los tres distintos rangos de tamaño de distribución de partícula se puede observar en los distintos patrones de difracción de rayos X adquiridos, que en ninguna de las muestras sinterizadas a bajas temperaturas ( $\leq 1000^\circ\text{C}$ ) se tiene la presencia de la estructura cristalina bcc de la fase  $\beta$  del Ti. Estas fases según sea el caso, se encuentran

presentes después de la sinterización y por encima de la temperatura de transición de  $\alpha$  a la fase  $\beta$  transus [140-143], debido al efecto de la temperatura y el tamaño de partícula utilizado. Que para este caso en específico se encontró que el cambio de transición de la estructura hccp a la bcc en los polvos de la aleación Ti-6Al-4V se da por encima de los 1093°C según el análisis dilatométrico realizado en función de los experimentos obtenidos [140].

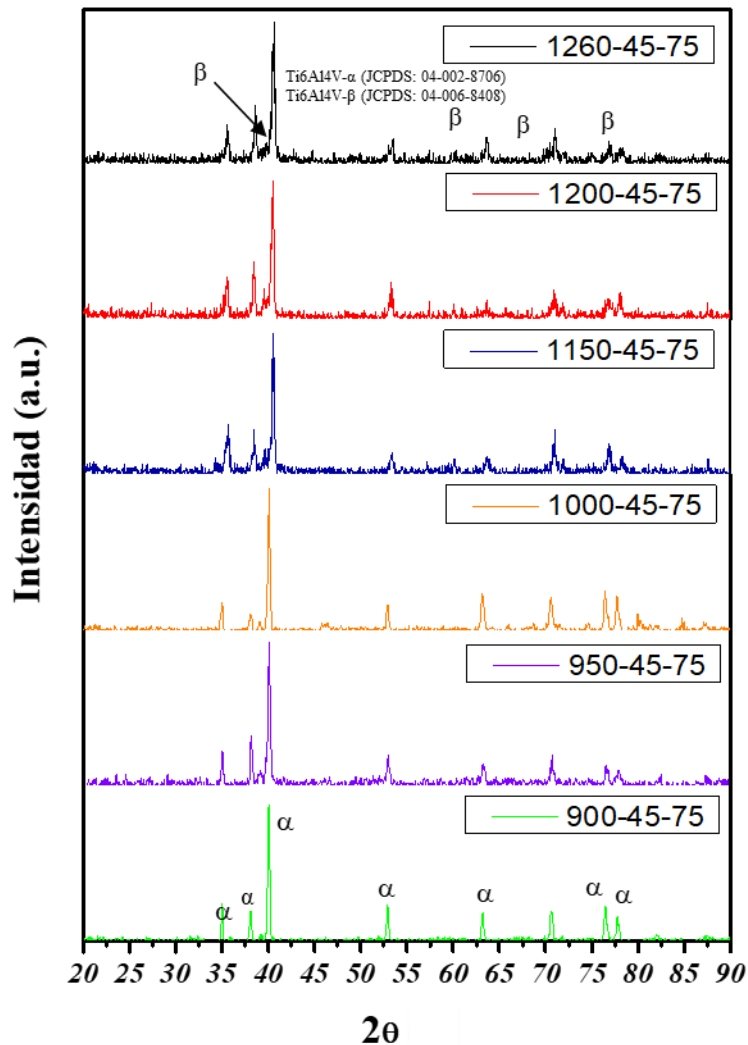


Figura 4.20. Patrones de difracción de rayos X de las muestras sinterizadas a las diferentes temperaturas con un rango de tamaño de distribución de partícula entre 45 y 75  $\mu\text{m}$ .

Por lo que, los picos característicos de la fase  $\beta$  únicamente pueden apreciarse en las Figuras de los patrones de difracción presentados en las muestras sinterizadas en el rango de temperaturas elevadas, que por consiguiente se han denotado como temperaturas en el rango

de la fase  $\beta$  a las muestras sinterizadas entre 1150-1260°C y a las muestras sinterizadas a bajas temperaturas como dentro del rango de la fase  $\alpha$  entre 900-1000°C. Es importante mencionar que la fase  $\beta$  que se logra distinguir tanto en los patrones de difracción como en las imágenes por MEB previamente mostrados corresponde a una estructura de la fase  $\beta$  remanente [144], es decir, parte de la microestructura cristalina que no transformó en su totalidad en  $\alpha$  durante el enfriamiento. Ya que durante la sinterización y al sobrepasar la temperatura de transición que se determinó en 1093°C se tiene un cambio de volumen en la estructura cristalina del material, pero posteriormente en el enfriamiento se vuelve a tener un cambio reversible de una estructura bcc a una hcp [145]. Debido a que se tiene un enfriamiento lento que no se controla, es que al final se logra formar una microestructura de  $\alpha + \beta$  remanente; esta es la fase beta que no alcanzó a transformar en su totalidad a la fase  $\alpha$  [146]. Lo que corrobora la presencia de ambas fases en las imágenes de MEB y que es afirmado de la misma manera en los patrones de difracción de rayos X de las muestras sinterizadas a temperaturas elevadas.

En la Tabla 4-3 se muestran los valores correspondientes a los picos de la aleación Ti-6Al-4V. Se puede observar en la Tabla 4-3, que los picos característicos de la fase  $\beta$  se encuentran con un valor de  $2\theta$  alrededor de 39° y 71°, que se encuentra presente para las distintas muestras sinterizadas a temperaturas elevadas, sin embargo, a temperaturas bajas, la fase  $\alpha$  es la que se encuentra presente. El análisis de difracción de rayos X, resultó de importancia en la presente investigación, ya que permitió tener una visión clara del cambio de la estructura cristalina hexagonal compacta de la fase  $\alpha$  a la cúbica centrada en el cuerpo de la fase  $\beta$  de la aleación, determinando el rango de temperaturas de trabajo de una u otra fase en los polvos de la aleación Ti-6Al-4V sinterizados. Se comprobó que la fase  $\beta$  aún después del sinterizado permanece de manera remanente y no regresa completamente a la fase  $\alpha$ , quedando distribuida en forma lamelar sobre la matriz de  $\alpha$  [147-149], tal como se observa en las imágenes obtenidas por MEB para las distintas muestras.

Por último, se puede mencionar que no se obtuvo la formación de la fase  $\beta$  a bajas temperaturas que era algo se pretendía lograr, para comparar las características asociadas al

comportamiento mecánico de la aleación de Ti-6Al-4V, para cuando se tiene la fase  $\beta$  en relación a la fase  $\alpha$ .

Tabla 4-3. Datos de difracción de rayos X para las muestras sinterizadas de la aleación Ti-6Al-4V [150-152].

$2\theta$ (grados)	d (nm)	I	hkl- $\alpha$	hkl- $\beta$
35.40	0.2536	100	100	
38.50	0.2338	12	002	
39.45	0.2284	18		110
40.45	0.2230	78	101	
53.30	0.1719	2	102	
57.00	0.1614	1		200
63.55	0.1464	2	110	
71.00	0.1328	2	103	211
74.90	0.1268	7	200	
76.80	0.1241	3	112	
78.10	0.1224	21	201	
82.50	0.1169	1	004	220
84.95	0.1141	1	202	
87.50	0.1114	2	104	

## 4.5 Evaluación de propiedades mecánicas

### 4.5.1 Microdureza

Con la finalidad de evaluar el progreso de la sinterización entre las partículas de la aleación Ti-6Al-4V en la matriz, se realizaron mediciones de microdureza en escala Vickers, sobre la superficie pulida y paralela a la otra cara, en la matriz con una carga de 500 gramos, las mediciones fueron realizadas sobre los cuellos interparticulares, para tener un valor que represente solamente la unión interparticular durante el sinterizado. El promedio de estos valores como una función de la temperatura de sinterización se presentan en la Figura 4.21, adicionalmente como una función de la densidad relativa en la Figura 4.22. Se incluyen todos los valores para las muestras sinterizadas con los polvos más finos, en el caso de los polvos intermedios se excluye la temperatura de 900°C y para los polvos más gruesos solo se reportan los valores de la muestras sinterizadas a temperaturas elevadas; sin incluir las



temperaturas de 900-1000°C, esto debido a que no fue posible realizar indentaciones para obtener las mediciones de microdureza como consecuencia de la baja densificación de las muestras sinterizadas, por el efecto del rango del tamaño de distribución de partícula y de la temperatura de sinterización. La ausencia de la formación de los cuellos interparticulares fue evidente, tal como se presentó previamente en el análisis de las imágenes obtenidas por MEB, donde se ve la forma casi esférica de las partículas de los polvos de la aleación Ti-6Al-4V y donde únicamente la adhesión entre ellas es visible, afectando las mediciones de la dureza, como se muestra en las Figuras 4.15 y 4.17, respectivamente

Como se observa en la Figura 4.21 se encontró que los valores de la microdureza aumentan hasta llegar a un valor máximo para las muestras sinterizadas a 1260°C para los diferentes rangos de tamaño de distribución de partícula. Por lo que, el efecto de la temperatura es evidente conforme esta disminuye, de la misma manera que conforme el tamaño de partícula incrementa. El mismo efecto que se encontró en el análisis de resultados de dilatometría discutidos en la sección 4.1. El valor máximo de microdureza que se obtuvo y se puede apreciar claramente en la Figura 4.21 fue de 353 Hv que corresponde a la muestra sinterizada a la mayor temperatura (1260°C) y con el tamaño de partícula más fino (0-20  $\mu\text{m}$ ) que resulta ser casi cuatro veces mayor que el obtenido para el valor más bajo que se obtuvo y se presenta en la Figura 4.21 con un valor de 89 Hv para la muestra sinterizada a la temperatura de 950°C con el tamaño de partículas de polvos intermedios, esto representan una disminución de la dureza del 75%. Este valor máximo que se obtuvo es semejante al obtenido por Yan y col. [106] quienes determinaron un valor de 354 Hv para una muestra de polvos de la aleación Ti-6Al-4V con un tamaño de partícula de 44  $\mu\text{m}$  con un temperatura de sinterización semejante. También son similares a los valores reportados por Chavez y col. [95] para polvos con una distribución de tamaño inferior a 45  $\mu\text{m}$  sinterizados entre 1200 y 1400°C. Sin embargo, estos valores son ligeramente menores que los reportados por Khan y col. [153] que sinterizaron polvos pre aleados de la aleación Ti-6Al-4V (<20  $\mu\text{m}$ ) a una temperatura de 1300°C, con valores de microdureza de 364 a 483 Hv. Lo que se observa en la Figura 4.21 es que los valores obtenidos disminuyen a medida que el tamaño de partícula aumenta para la misma temperatura, de esta manera, se analiza que el tamaño de las partículas también presenta un papel importante que ayudan a mejorar las propiedades de dureza y con

ello la resistencia en la matriz, siendo más perjudiciales las de mayor tamaño, lo que se puede observar en la Figura 4.21.

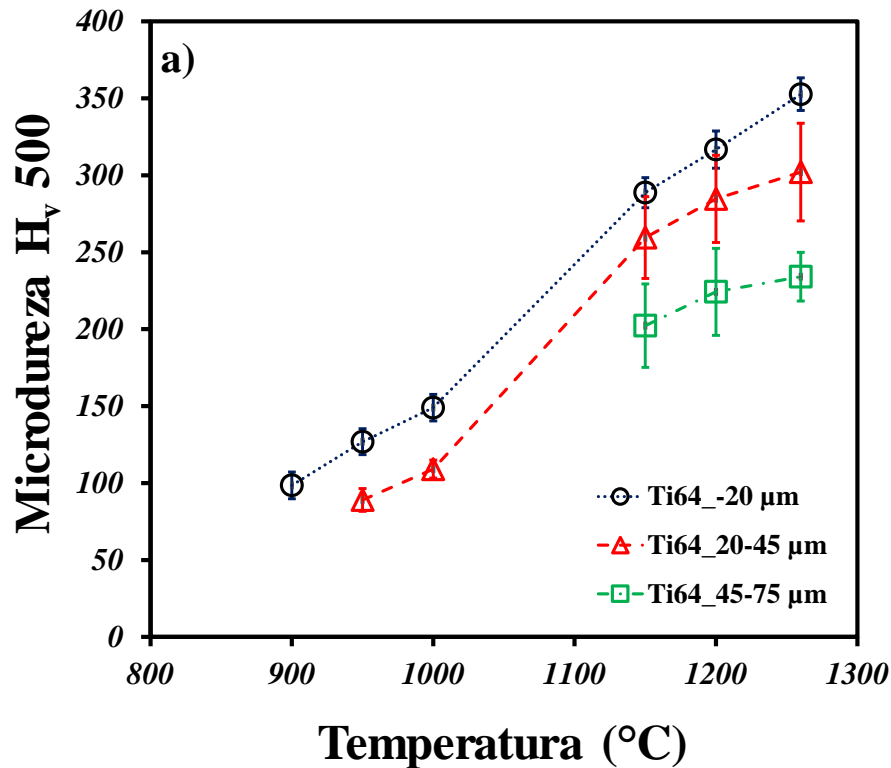


Figura 4.21. Valores de microdureza como una función de la temperatura de sinterización para los diferentes rangos de tamaño de distribución de partícula según se especifique.

Esto podría explicarse principalmente porque la densidad relativa alcanzada por los polvos más gruesos es menor que la obtenida con los más pequeños. Es importante mencionar que, por lo tanto, el incremento en la densidad relativa de las muestras está íntimamente asociado con la temperatura de sinterización, véase la Figura 4.7. Esto es acorde a los resultados obtenidos por Bolzoni [94] que mencionan que los valores de microdureza en polvos de la aleación Ti-6Al-4V sinterizados siguen la misma tendencia que la evolución de la densidad relativa y que estos aumentan continuamente con el incremento de la temperatura.

A partir de lo concluido anteriormente, se analizan los resultados de los valores obtenidos de la microdureza para las muestras sinterizadas a partir de polvos de la aleación Ti-6Al-4V como una función de la densidad relativa, que se presentan en la Figura 4.22 de

la misma manera que en la Figura anterior para los diferentes tamaños de partícula y temperaturas de sinterización utilizadas en las muestras. En este caso, se puede observar el incremento evidente de los valores de la microdureza de las muestras que se obtuvieron conforme la porosidad residual disminuye por efecto de la temperatura de sinterización o el tamaño de la partícula. La Figura 4.22 muestra los valores promedio de la microdureza que aumentan en función de la densidad relativa y se puede observar un comportamiento lineal, donde la microdureza aumenta tanto como la densidad relativa. En la Figura 4.22 puede observarse que el valor más elevado de la microdureza corresponde a la muestra con un valor en la densidad relativa del 96 %, lo que concuerda con la Figura 4.21 que corresponde a la muestra sinterizada a 1260°C con el tamaño más fino de partícula. Esto también puede complementarse con la Figura 4.7 para identificar la muestra en función de la temperatura de sinterización con el valor de su densidad relativa. Si una mayor temperatura de sinterización está íntimamente ligada al incremento en la densidad relativa, y si los valores de microdureza incrementan en función de la temperatura como se observa en la Figura 4.21, es indudable el comportamiento de la Figura 4.22 que resulta ser igual pero en función de la densidad relativa. Para este caso, el valor más bajo de la microdureza reportado, es muy parecido tanto para la muestra con un valor de la densidad relativa del 62% como para la muestra con un valor del 61%, que corresponde a los polvos de tamaño intermedio y a los más finos, respectivamente. Con un valor de 89.1 Hv para la muestra con 61% de densidad relativa y un valor de 98.56 Hv para la muestra con un 38% de porosidad. Es decir, que se podría señalar que los valores de microdureza para la misma densidad relativa, pero con diferente tamaño de partícula presentan efectos contradictorios. Para densidades más bajas, las partículas más pequeñas tienen un valor de la microdureza más alta, mientras tanto, las muestras con densidades relativas de alrededor del 90%, muestran valores más altos que para los tamaños de partícula intermedios con respecto a los más finos. Esto podría estar asociado al tamaño de grano, que probablemente creció durante la sinterización de las partículas más finas, como se puede observar en la Figura 4.12 y en la Figura 4.14. Eso hace que la porosidad residual tenga una influencia menor que el tamaño de grano, lo que indica que el tamaño de partícula también tiene un efecto sobre los valores de la microdureza, ya que el crecimiento del cuello resulta ser más prolongado para partículas más pequeñas en relación a partículas de mayor tamaño [134, 154, 155]. La Figura 4.22 permite analizar que se tiene un valor de

292.67 Hv en la microdureza cuando se tiene un valor de la densidad relativa del 78% que es semejante para la muestra que presentan una densidad relativa del 92.785% con un valor en la microdureza de 288.75 Hv, con esto se puede notar que los valores de la microdureza en las muestras sinterizadas con polvos de la aleación Ti-6Al-4V no solo están influenciados por la temperatura de sinterización que está prácticamente ligada con la densidad relativa, sino que, el tamaño de partícula de los polvos influye de manera significativa en la propiedades mecánicas de microdureza. Por lo tanto, mientras haya un espacio mayor dejado entre las partículas donde no existe una unión interparticular tan fuerte por la inhibición de la formación de los cuellos como cuando se tiene una mayor densificación, es que se presenta una menor resistencia en los valores de la microdureza final del compacto fabricado, lo que confirma lo encontrado en la evaluación de la densificación de las muestras ya discutido.

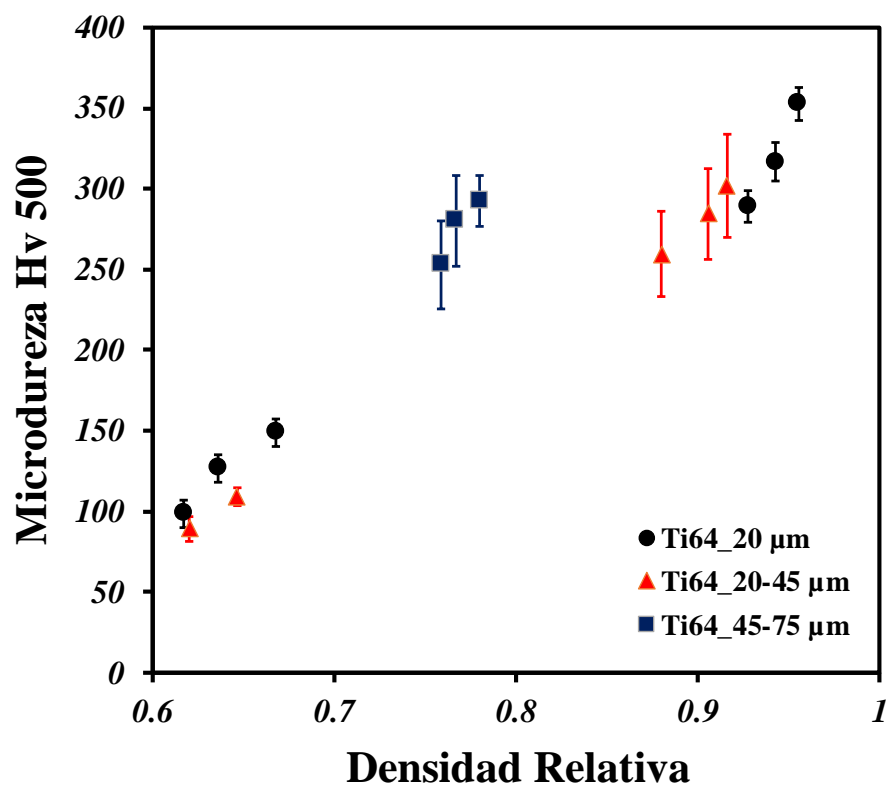


Figura 4.22. Valores de microdureza como una función de la densidad relativa para los diferentes rangos de tamaño de distribución de partícula según se especifique.

## 4.5.2 Compresión

Posterior a la sinterización las muestras fueron preparadas tanto en la superficie inferior como en la superior con un acabado plano y pulido a espejo con la finalidad de someterlas a pruebas de compresión que se realizaron bajo la norma ASTM D695-02 [156, 157] utilizando una máquina de ensayos mecánicos universal Instron serie 1150 a una velocidad de cruceta de  $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  [93]. Las curvas correspondientes a los ensayos de compresión del esfuerzo como una función de la deformación para las muestras de la aleación Ti-6Al-4V con las distintas temperaturas de sinterización y con los tres diferentes tamaños de partícula se muestran de la Figura 4.23 a la Figura 4.25, respectivamente. En todos los ensayos realizados el resultado obtenido es evidente, de la misma manera que se ha comentado previamente, con la influencia de la temperatura y el tamaño de partícula. Observando que la deformación disminuye conforme la temperatura de sinterización es mayor, es decir, que la resistencia a la compresión disminuye con la temperatura de sinterización. Por lo que, para todos los casos conforme el esfuerzo generado en las muestras se incrementa la deformación resulta ser menor. Esto concuerda con la menor densidad relativa alcanzada durante la sinterización. Las curvas esfuerzo deformación muestran tres etapas. La primera es un aumento brusco del esfuerzo que corresponde al comportamiento elástico lineal. En la segunda etapa, el esfuerzo aumenta suavemente sugiriendo deformación plástica. La etapa final muestra una caída del esfuerzo que indica una falla en la muestra.

En la Figura 4.23 se presentan los resultados obtenidos del esfuerzo como una función de la deformación para las muestras sinterizadas a las diferentes temperaturas de sinterización pero con el tamaño de partícula fino, en este caso, el menor esfuerzo se obtiene para la muestra sinterizada a  $900^\circ\text{C}$  que presenta la mayor deformación en relación a todas las demás muestras sinterizadas con el mismo tamaño de partícula. El esfuerzo que se obtuvo para esta muestra corresponde a un valor de aproximadamente 400 MPa que resulta ser tres veces menor en relación al valor máximo del esfuerzo de cedencia de 1200 MPa que corresponde a la muestra sinterizada a  $1260^\circ\text{C}$  y con el tamaño de partícula inferior a  $20 \mu\text{m}$ . Este valor que se obtuvo es 5% menor al reportado por Yan y col. [106] quienes sinterizaron polvos de la aleación Ti-6Al-4V pero con un tamaño de partícula de los polvos dos veces mayor ( $44 \mu\text{m}$ ). Analizando las muestras sinterizadas en el rango de la fase  $\alpha$  puede encontrarse una similitud entre la muestra sinterizada a  $900^\circ\text{C}$  y la muestra de  $950^\circ\text{C}$ , siendo más notable el

cambio en la muestra sinterizada a  $1000^{\circ}\text{C}$  con un valor en el esfuerzo de cedencia de alrededor de 600 MPa que presenta un incremento de alrededor del 50% en función del esfuerzo obtenido para las dos muestras sinterizadas a las temperaturas más bajas. Si se compara este valor del esfuerzo de cedencia que correspondería a la muestra sinterizada en el rango más cercano de  $\beta$ -transus durante el incremento de temperatura para las muestras sinterizadas en el rango de bajas temperaturas, se observa que este valor resulta ser la mitad del valor que se obtiene para la muestra sinterizada a  $1260^{\circ}\text{C}$  con un valor de 1200 MPa.

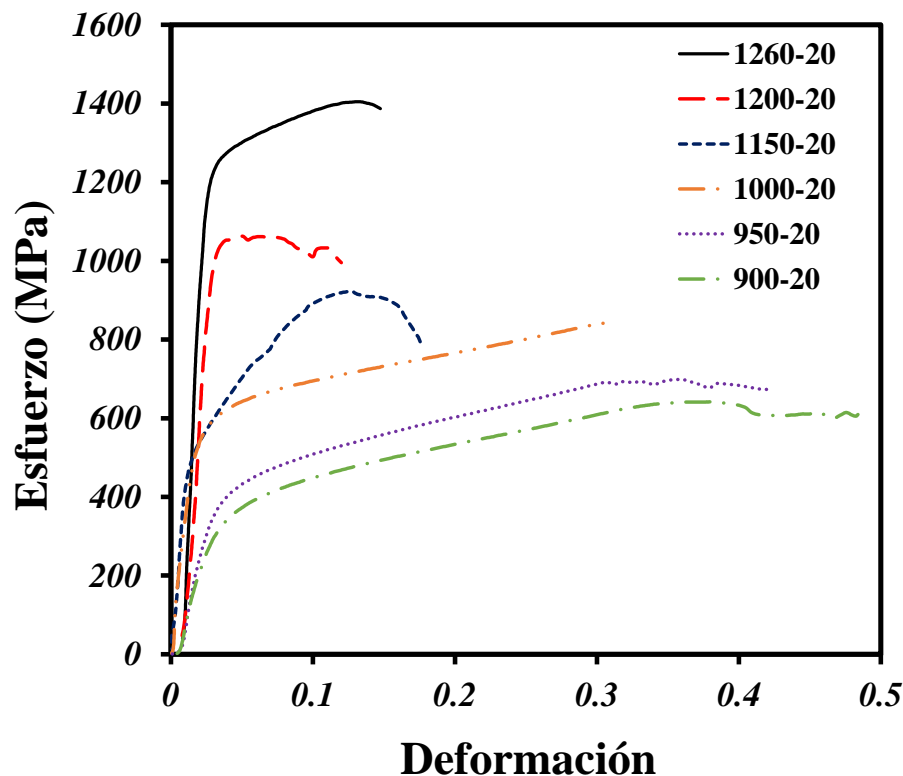


Figura 4.23. Ensayos de compresión representando el esfuerzo como una función de la deformación para las muestras sinterizadas con un tamaño de partícula inferior a  $20\ \mu\text{m}$ .

Para las muestras con un tamaño de partícula entre 20 y  $45\ \mu\text{m}$  y con las diferentes temperaturas de sinterización se presenta la Figura 4.24 que muestra el esfuerzo de cedencia como una función de la deformación. El mismo comportamiento del incremento del esfuerzo en función de la temperatura de sinterización puede apreciarse, en este caso el valor máximo del esfuerzo de cedencia que se obtiene es de alrededor de 600 MPa que es casi 10 veces mayor comparándolo con el valor más bajo que se obtuvo para la muestra sinterizada a  $900^{\circ}\text{C}$

con un valor del esfuerzo de 62 MPa, esta afectación debido al efecto de la temperatura, que equivale a mencionar que el esfuerzo disminuye un 90% de cuando se utiliza la mayor temperatura de sinterización en relación a la más baja, para este tamaño de polvos.

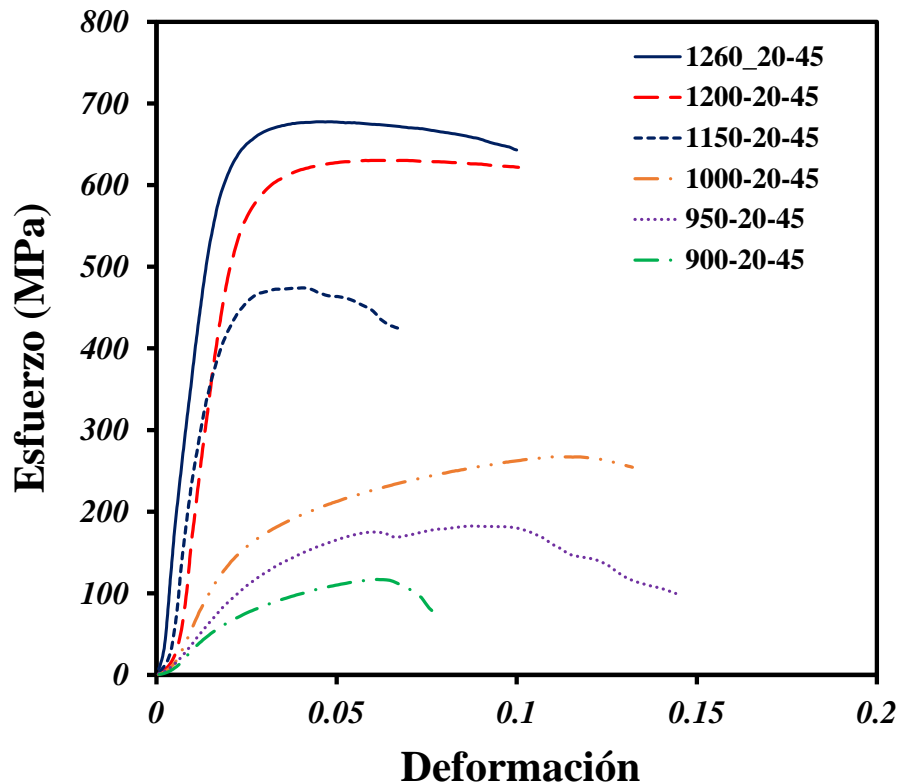


Figura 4.24. Ensayos de compresión representando el esfuerzo como una función de la deformación para las muestras sinterizadas con un tamaño de partícula entre 20 y 45 $\mu$ m.

El valor máximo que se encontró en las muestras con los polvos intermedios resulta ser semejante al que se obtuvo con la muestra sinterizada a 1000° pero con el tamaño de partícula más fino, lo que puede apreciarse en la Figura 4.23. Si se observan las curvas del esfuerzo como una función de la deformación para las muestras sinterizadas a 1260°C y 1200°C, para este tamaño de partícula se encuentra una semejanza entre los valores con una diferencia entre ambas del 17% en relación al valor de la temperatura más elevada. Si se observa la muestra sinterizada a 1150°C que corresponde a la temperatura inicial dentro del rango de temperaturas elevadas, para este tamaño de partícula el valor en el esfuerzo que se obtuvo fue de alrededor de 400 MPa que resulta ser 6.5 veces mayor en relación al valor más bajo que corresponde la muestra sinterizada a 900°C. El valor más alto del esfuerzo que se

logró para la muestra sinterizada a la mayor temperatura dentro del rango de temperaturas bajas fue de alrededor de 130 MPa siendo 52% mayor al valor del esfuerzo que se obtuvo para la muestra sinterizada a 900°C.

Para los polvos de la aleación con un tamaño de partícula entre 45 y 75  $\mu\text{m}$  se presenta la Figura 4.25 que muestra el esfuerzo como una función de la deformación para las distintas temperaturas de sinterización empleadas, que se obtuvo a partir de los ensayos de compresión. Al igual que para los polvos finos e intermedios, para los polvos gruesos el comportamiento resulta ser semejante; ya que la deformación incrementa conforme aumenta la deformación, excepto para la muestra sinterizada a 1260°C. Sin embargo, el esfuerzo para cada muestra resulta ser mayor conforme la temperatura de sinterización empleada en la muestra fue mayor. En este caso, el esfuerzo máximo alcanzado para la muestra sinterizada a 1260°C fue de 400 MPa que es 10 veces mayor en relación a la temperatura más baja de sinterización de 900°C con un valor del esfuerzo de 40 MPa. Como se observa en la Figura 4.25 el valor del esfuerzo para la muestra sinterizada a 1150°C es de alrededor de 120 MPa, mientras que para la muestra sinterizada a 1200°C el valor incrementa un 33% siendo alrededor de 180 MPa, esta muestra tiene un valor 2.2 veces menor en relación a la muestra sinterizada a la mayor temperatura de sinterización, todo esto comparando para el rango de temperaturas de la fase  $\beta$  del Ti. Ahora si se compara el rango de temperaturas bajas para este tamaño de partícula se encontró que a 1000°C el valor del esfuerzo resulta ser de alrededor de 100 MPa es decir 2.5 veces mayor en relación a la muestra sinterizada a 900°C. Y si se compara la muestra sinterizada a 950°C se encuentra un valor en el esfuerzo de 75 MPa lo que indica que este valor es 46% mayor en relación a la muestra sinterizada a 900°C. Estas comparaciones permiten determinar que los valores del esfuerzo se ven más perjudicados con los polvos gruesos ya que los valores que se obtienen son más bajos que para los polvos intermedios y los gruesos. Si compara el valor máximo del esfuerzo que se obtiene para las muestras con un tamaño grueso de partícula en relación al valor máximo para las muestras con un tamaño fino de partícula a la misma temperatura de 1260°C se encontró que el esfuerzo resulta ser 3 veces menor con los polvos gruesos en relación a los más finos. Cada una de las Figuras del esfuerzo en función de la deformación, previamente explicadas,



permiten analizar la influencia que tiene la temperatura de sinterización para cada tamaño de partícula empleado.

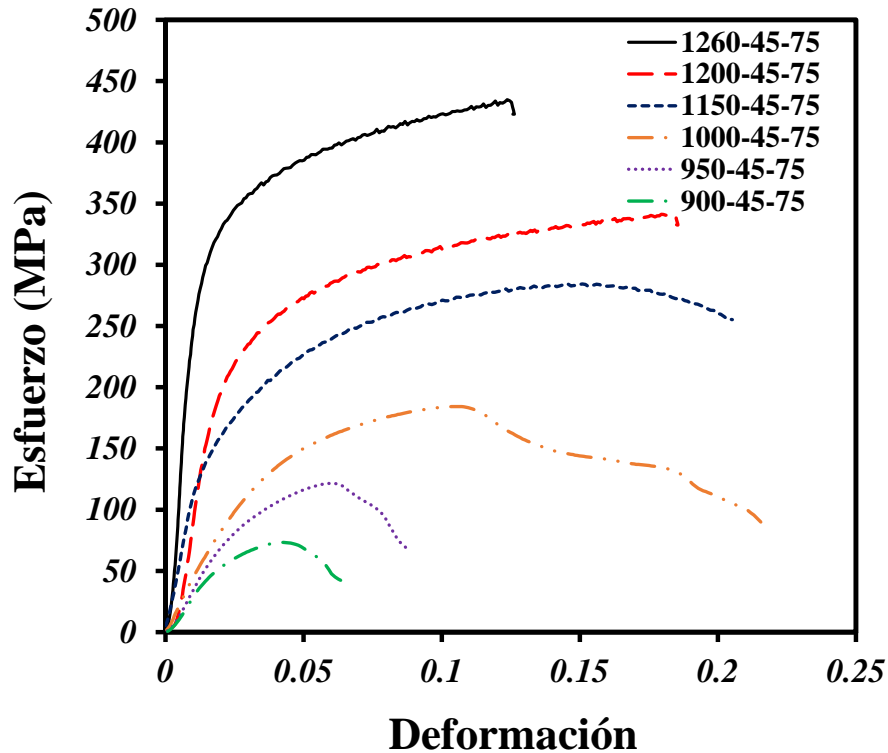


Figura 4.25. Ensayos de compresión representando el esfuerzo como una función de la deformación para las muestras sinterizadas con un tamaño de partícula entre 45 y 75 $\mu$ m.

De la misma manera al comprar los valores del esfuerzo a una misma temperatura, pero con diferente tamaño de partícula de los polvos de la aleación Ti-6Al-4V un efecto desfavorable conforme el tamaño de partícula incrementa es apreciado. Este efecto es más notorio al comprar las temperaturas más bajas de sinterización empleadas (900°C) para los polvos finos en relación a los polvos gruesos, donde el valor del esfuerzo disminuye 10 veces de utilizar los polvos finos en comparación a los polvos gruesos. Esto se debe a que con los polvos gruesos se logra obtener una menor densificación durante el sinterizado para una misma temperatura. Según lo que especifican algunos autores mencionando que las curvas de esfuerzo-deformación medidas a partir de ensayos de compresión están directamente ligadas a la cantidad de poros [93, 158, 159].

A continuación, para evaluar el efecto del tamaño de partícula y el empaquetamiento inicial, se presenta la Figura 4.26 de las curvas del esfuerzo como una función de la deformación para diferentes tamaños de partículas sinterizadas a 1260°C y preparadas a partir de compresión uniaxial y polvos sueltos. Puede observarse que la resistencia a la compresión disminuye a medida que el tamaño de partícula aumentaba. Esto es lógico porque la densidad relativa es más baja también. La Figura 4.26 muestra que la porosidad efectivamente juega un papel principal en las propiedades mecánicas de compresión más que el tamaño de partícula de los polvos o que el empaquetamiento inicial de las muestras. La fracción en volumen de los poros restantes después de la sinterización no aumenta la deformación de las muestras, como se ha reportado para muestras con poros grandes formados artificialmente [123, 160].

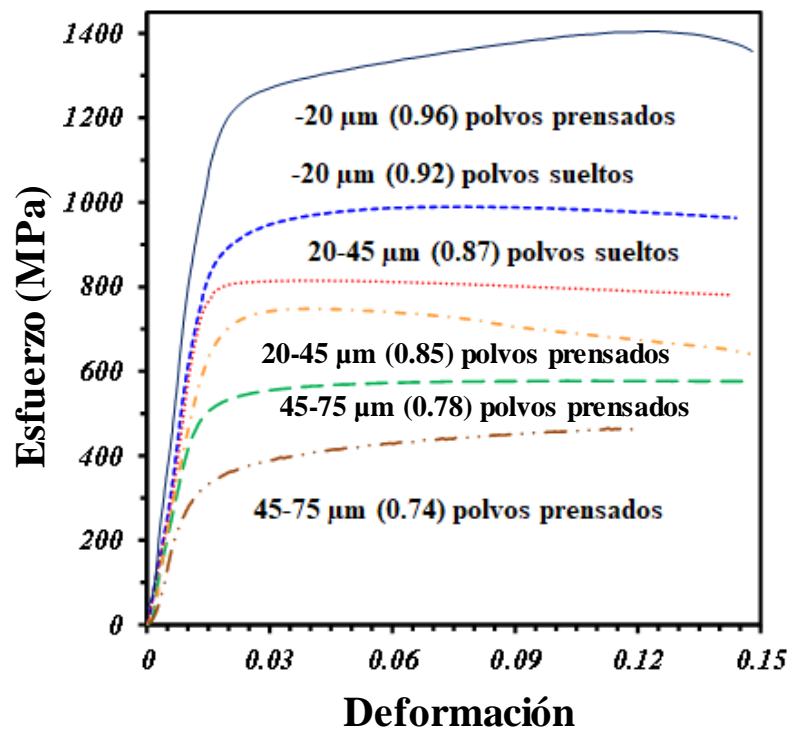


Figura 4.26. Curvas de los ensayos de compresión del esfuerzo como una función de la deformación, representando a las muestras con diferente rango de tamaño de distribución de partícula sinterizadas a 1260°C.

Para establecer el efecto del tamaño de partícula sobre la resistencia mecánica, los valores del módulo de Young ( $E$ ) y el límite de elasticidad ( $\sigma_{\text{yield}}$ ) se estimaron a partir de las curvas esfuerzo-deformación. Dado que la resistencia mecánica depende en gran medida de

la porosidad, los valores de  $E$  (Figura 4.27) y  $\sigma_{\text{yield}}$  (Figura 4.28) se trazan en función de la densidad relativa. Se puede observar que los valores de  $E$  presentan un comportamiento polinómico exponencial conforme incrementa el valor de la densidad relativa, que se encuentra asociada a la porosidad de las muestras. Los valores más bajos de  $E$  se encuentran para los polvos sinterizados con un tamaño de partícula entre 45 y 75  $\mu\text{m}$ , lo que asocia a estos con una mayor porosidad. Mientras que los valores más elevados se tienen con los polvos más finos. Sin embargo, aunque se tengan diferentes tamaños de polvos puede observarse que existen valores semejantes de  $E$  independientemente del tamaño de partícula, encontrando valores semejantes para un mismo valor de la densidad relativa. Comparando los valores de  $E$  de las muestras con aproximadamente la misma densidad relativa pero preparadas con diferentes tamaños de partículas se indica que los valores son muy cercanos lo que puede observarse por ejemplo al 65 y al 85% de la densidad relativa. Todo esto a excepción de las muestras con un 75% de densidad relativa, con muestras preparadas con polvos finos por debajo de 20  $\mu\text{m}$  y con polvos de tamaño de partícula entre 45 y 75  $\mu\text{m}$ . Con este valor de densidad relativa puede observarse que las muestras con los polvos más gruesos tienen un valor dos veces más alto que el obtenido para las partículas finas. Esto podría deberse a la temperatura de sinterizado usada para obtener la misma densidad relativa. En este caso, los polvos más gruesos se sinterizaron a 1260°C, y los polvos más finos estaban sinterizados a 1000°C. La temperatura de sinterización probablemente afecte el tamaño de los cuellos interparticulares desarrollados durante la sinterización. Esto da como resultado una mayor elasticidad de las muestras. Es por ello que al inicio se menciona que la resistencia mecánica de los materiales fabricados está en función de la porosidad del material, esto tanto para  $E$  como para  $\sigma_{\text{yield}}$ , véase la Figura 4.28. La Figura 4.27 permite ver que se obtuvo un rango amplio de valores de  $E$  que van desde 3 hasta 85 GPa, aquí se encuentra un rango que es similar al del hueso humano [161, 162].

Adicionalmente, en la Figura 4.27 se ha añadido como punto de referencia el valor teórico del módulo de Young de la aleación Ti-6Al-4V de 110 GPa (valor del módulo de la aleación obtenido por fundición), considerando que tiene el 100% de densificación sin ninguna porosidad remanente entre las partículas. Una fracción en volumen del 10% de poros puede reducir el valor teórico de  $E$  para la aleación por fundición hasta un 50%. Si se

comparan los valores más elevados para cada uno de los diferentes tamaños de partícula que se emplearon, se encuentra que el módulo cambia de 85 GPa para los polvos finos a un valor de 59 GPa para los polvos intermedios y finalmente 44 GPa con los polvos gruesos. Lo que permite analizar que el valor más elevado que se obtiene con los polvos finos disminuye casi la mitad en relación al valor más elevado de E que se obtuvo para los polvos gruesos, lo que representa una reducción del 49%, recordando que es considerando únicamente los valores más elevados para cada tamaño de partícula y no todo el rango de valores.

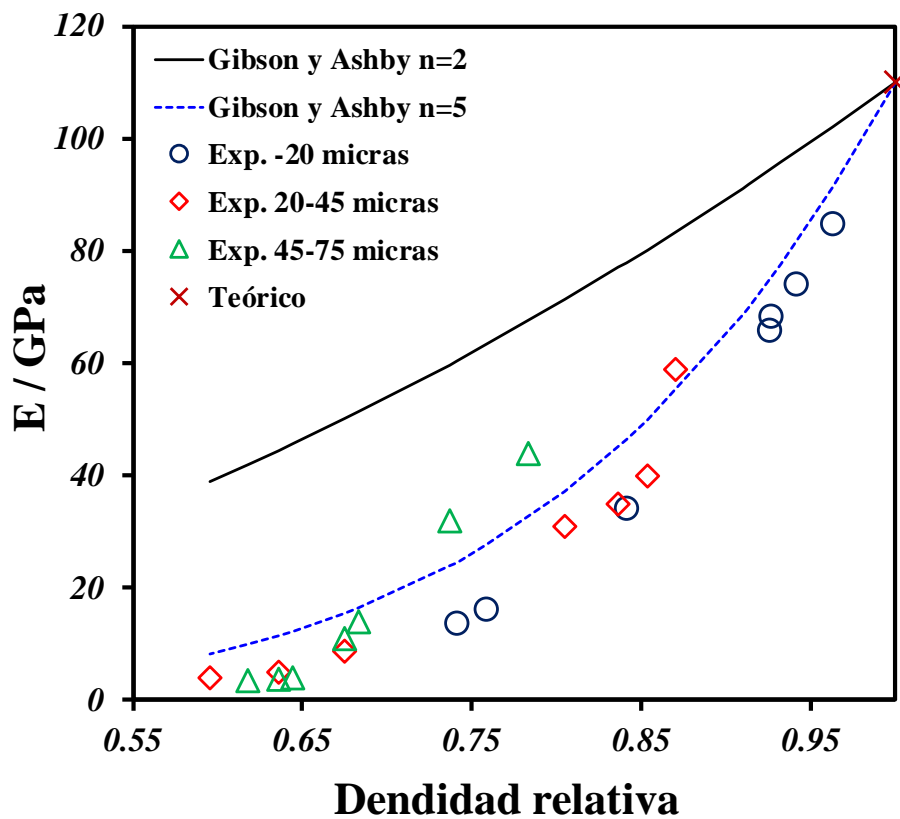


Figura 4.27. Propiedades mecánicas de las muestras sinterizadas representando el módulo de Young como una función de la densidad relativa.

Los valores del  $\sigma_{\text{yield}}$  presentados como una función de la densidad relativa en la Figura 4.28 permite observar un comportamiento polinómico de estos al igual que con E. Un rango amplio del  $\sigma_{\text{yield}}$  también fue obtenido con valores que van desde 40 hasta 800 MPa. De la misma manera, se incluye el valor del límite elástico teórico obtenido por fundición de la aleación Ti-6Al-4V con un valor de 930 MPa, esto como punto de referencia a los valores

experimentales que se obtuvieron. En este caso, un valor que resulta ser poco mayor al considerado por E, con una fracción en volumen del 15% de porosidad para el  $\sigma_{yield}$  permite observar que el valor teórico del  $\sigma_{yield}$  puede reducirse hasta un 50%. El valor más elevado del  $\sigma_{yield}$  que se obtuvo en las muestras es de 867 MPa que corresponde a la muestra sinterizada a 1260°C con el tamaño de partícula más fino. Este valor resulta ser 20 veces mayor en relación al valor más bajo que se obtuvo para la muestra sinterizada a 900°C con el tamaño más grueso de polvos.

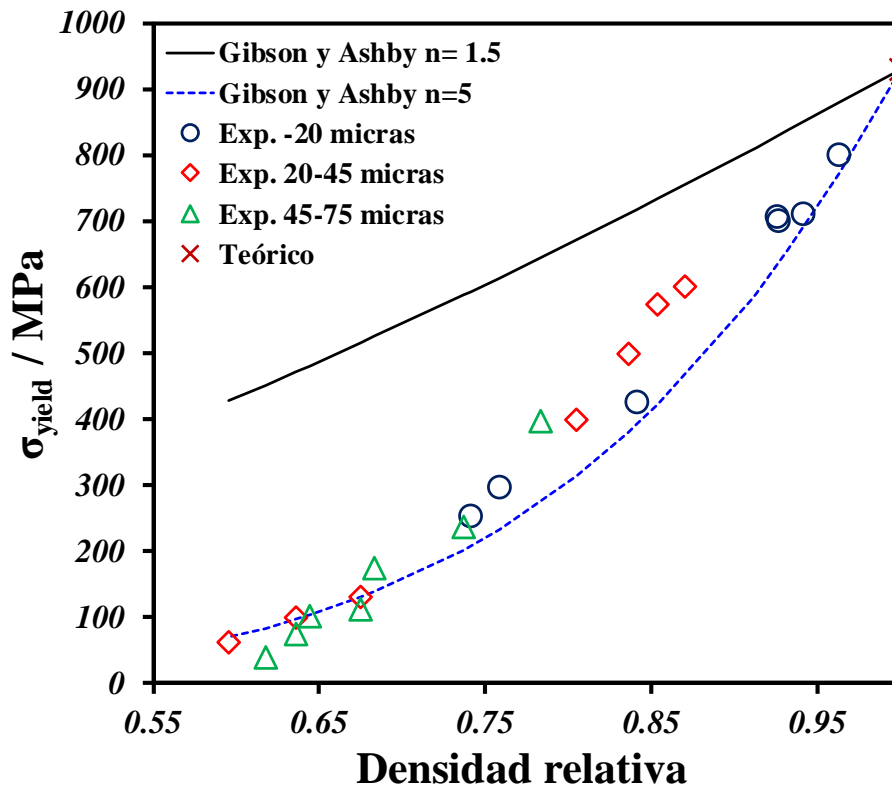


Figura 4.28. Propiedades mecánicas de las muestras sinterizadas representando el esfuerzo de cedencia como una función de la densidad relativa.

Si se comparan los valores más elevados del  $\sigma_{yield}$  para cada uno de los tamaños de partícula distintos se tienen valores de 400, 600 y 800 MPa para los polvos gruesos, intermedios y finos, respectivamente. Es decir, que el valor máximo del  $\sigma_{yield}$  se reduce a la mitad con los polvos gruesos en comparación a los finos. Estas dos muestras fueron sinterizadas a 1260°C por lo que los valores del  $\sigma_{yield}$ , se encuentran directamente asociados a la porosidad que presenta el material, tal como ya se había mencionado y se corrobora con

este análisis de la misma forma que con E. Algunos valores se encontraron semejantes entre sí, a pesar de que se utilizó distinto tamaño de partícula, de la misma manera que con E el  $\sigma_{\text{yield}}$ , presenta una relación entre el esfuerzo y la densidad relativa; para los polvos más gruesos y los intermedios alrededor del 63% y el 67% de densificación, y otra para los polvos más finos con los más gruesos cercano al 74% de la densidad relativa. Por lo que el  $\sigma_{\text{yield}}$  no se ve afectado por el tamaño de partícula, ya que el esfuerzo está relacionado al cuello formado entre las partículas durante el sinterizado [93, 163].

Tabla 4-4. Modelos propuestos para predecir el comportamiento de E y  $\sigma_{\text{yield}}$  como una función de la densidad relativa.

Modelo	Valores de las constantes	Autores
$E = E_0 \left(1 - \frac{P}{a}\right)^n$	a= 0.45 n= 1.64	Kovacik [164, 165]
$E = E_0 (D)^n$	n= 2	Ashby [166]
$E = E_0 (a)(1-P)^n$	a= 1.018 n= 2.707	Simoneau [167]
$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{D}{D_0}\right)^n$	n= 1.5	Ashby [166]
$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{D}{D_0}\right)^n$	n= 1.5	Simoneau [167]
$E = E_0 \left[ \frac{(1-p)^2}{1 + \left(\frac{1}{F_r} - 1\right)p} \right]$	$F_r = 4pA / pE^2$	Nielsen [168]

Los resultados se comparan con varios modelos propuestos en la literatura para E [164-168] .y del  $\sigma_{\text{yield}}$  [166, 167], véase la Tabla 4-4. La mayoría de estos modelos se basan en la ley de potencia de Gibson y Ashby [166] cambiando algunos parámetros relacionados con la forma del poro, la fracción de volumen de poro crítico, etc. Sin embargo, estos parámetros no son fáciles de evaluar y la mayoría solo funcionan para el sistema propuesto por cada autor. Por lo tanto, se utilizó una línea recta para comparar los resultados experimentales con la ley de potencia propuesta por Gibson y Ashby ( Figura 4.27 y Figura 4.28). Los valores obtenidos del modelo sobreestiman los experimentales tanto para E como para el  $\sigma_{\text{yield}}$ , sin embargo, el comportamiento propuesto por la ley de potencia es pertinente. Por lo tanto, el exponente “n” en la ley de potencia se procedió a realizarle un ajuste en función de los valores de E experimentales, y n= 5 da una buena aproximación con los valores experimentales de la Figura 4.27. Una vez que se adaptó este ajuste a la ley de potencia de

los distintos modelos, se procedió a utilizar este mismo valor de “n” para estimar el  $\sigma_{yield}$  que de la misma forma muestra una buena aproximación y ajuste de acuerdo con los resultados experimentales como se observa en la Figura 4.28.

### Análisis de la fractura

Las imágenes de la fractura después de los ensayos de compresión de muestras con diferentes valores de la densidad relativa se presentan en la Figura 4.29. Las imágenes se ordenan de acuerdo al progreso de la densidad relativa de las muestras del 58% al 96%. La Figura 4.29 (a-c) exhibe las muestras con una densidad relativa inferior al 88%, y se observa claramente que la falla se presenta en los cuellos interparticulares. Esto indica la concentración de estrés en esa área. Por otro lado, las muestras con una densidad relativa del 92% muestran falla tanto en el cuello de las partículas como en el interior de las partículas, véase la Figura 4.29 (d) [32, 158, 169].

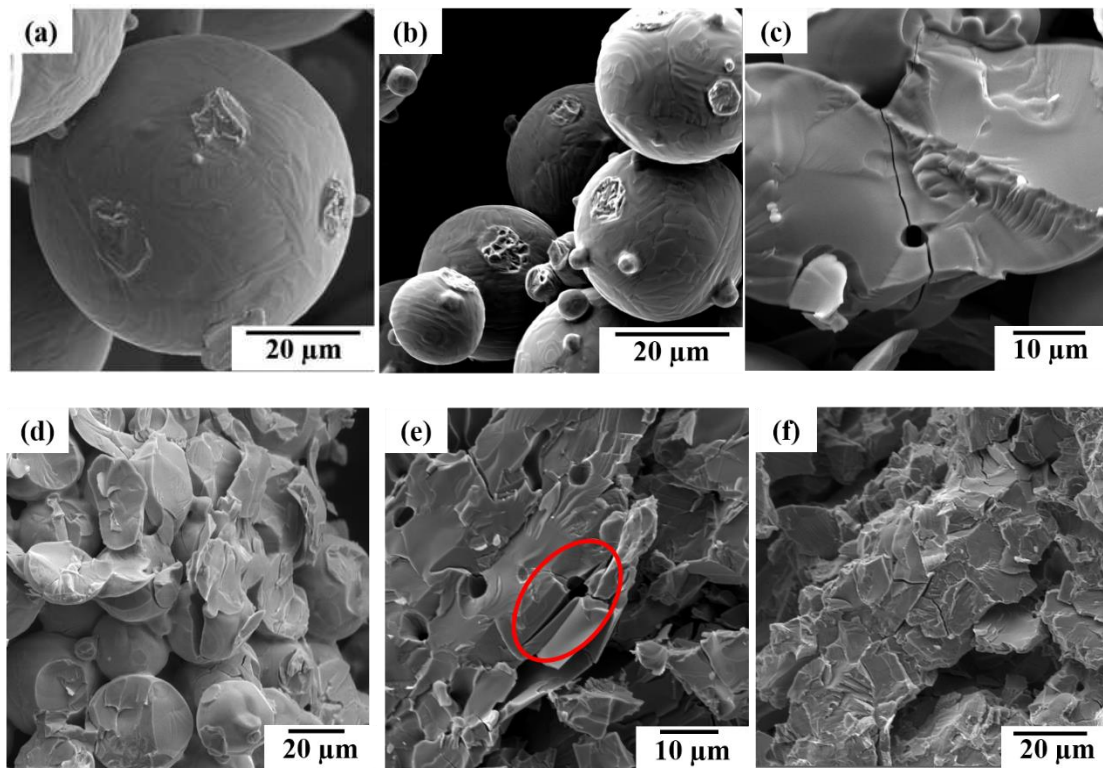


Figura 4.29. Imágenes de MEB de muestras con diferente densidad relativa después de los ensayos de compresión; a) 58%, b) 62%, c) 88%, d) 92%, e) 94% y f) 96%, respectivamente.

Esto indica que la resistencia alcanzó este grado de densificación para facilitar una matriz continua. Esto significa que la porosidad comienza a estar más aislada; por lo tanto, la falla puede ocurrir en cualquier lugar. La muestra con una densidad del 94%, véase la Figura 4.29 (e) que muestra que la falla se origina en los poros aislados, y este es un concentrador de esfuerzos. Finalmente, la muestra con la densidad más alta (96%) que puede apreciarse en la Figura 4.29 (f), muestra falla a nivel intergranular. Esta fractura se genera preferentemente a través de lo que serían los límites del grano o más bien en la división de la microestructura laminar obtenida de la sinterización de este tipo de polvos. Esto es en paralelo a las láminas de la fase  $\beta$  que son las más débiles de la aleación [170-172]. El tipo de fractura que se encuentra en las muestras con una densificación superior al 92% se asocia con poros aislados que son casi esféricos en las aleaciones de titanio forjadas [173]. Este análisis sugiere que el tipo de ruptura generada durante las pruebas de compresión son una función del tamaño de cuello entre las partículas, que está estrechamente relacionado con la densidad relativa en las muestras. Por lo tanto, la geometría de sinterización muestra que la relación entre la contracción ( $\Delta L/L_0$ ) y la relación del cuello ( $X/D$ ) es la siguiente [32]:

$$\left(\frac{X}{D}\right) = \left(\frac{\Delta L}{L_0} b\right)^{1/2} \quad \text{Ec. 4.4}$$

Donde:

( $X/D$ ), la relación entre el diámetro del cuello y el diámetro de la partícula.

$\Delta L/L_0$ , el encogimiento de la muestra

$B$ , es un parámetro determinado experimentalmente con un valor de 3.6.

De forma similar, la suposición habitual es que los cambios de volumen durante la sinterización ( $\Delta V / V_0$ ) son isotrópicos. Por lo tanto, si la masa permanece constante durante la sinterización, entonces la densidad relativa depende de la densidad en verde inicial y la contracción de la siguiente manera [32]:

$$D = \frac{D_0}{\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad \text{Ec. 4.5}$$

Donde:

$D_0$ , es la densidad relativa inicial o el valor en verde

$D$ , valor de la densidad relativa alcanzado



Por lo tanto, se puede obtener una estimación de los valores de densidad relativa en función del tamaño del cuello y la relación del diámetro de la partícula a partir de la Ec. 4.4 y la Ec. 4.5, respectivamente. Los valores del cuello se midieron para diferentes muestras de imágenes de MEB, se midió el valor promedio de 50 cuellos, y el tamaño de partícula se consideró constante durante el proceso de sinterización. Para medir los cuellos entre partículas, se obtuvo el diámetro de ferret a partir de las imágenes fracturadas. Para el caso en que la densidad relativa de las muestras es superior al 90%, los valores de los tamaños del cuello se obtuvieron midiendo entre los poros esféricos. Esto induce un pequeño error para las muestras con valores superiores al 90% de densificación, donde el crecimiento del grano puede ser importante. Sin embargo, el error puede considerarse más pequeño debido al tamaño de partícula utilizado aquí.

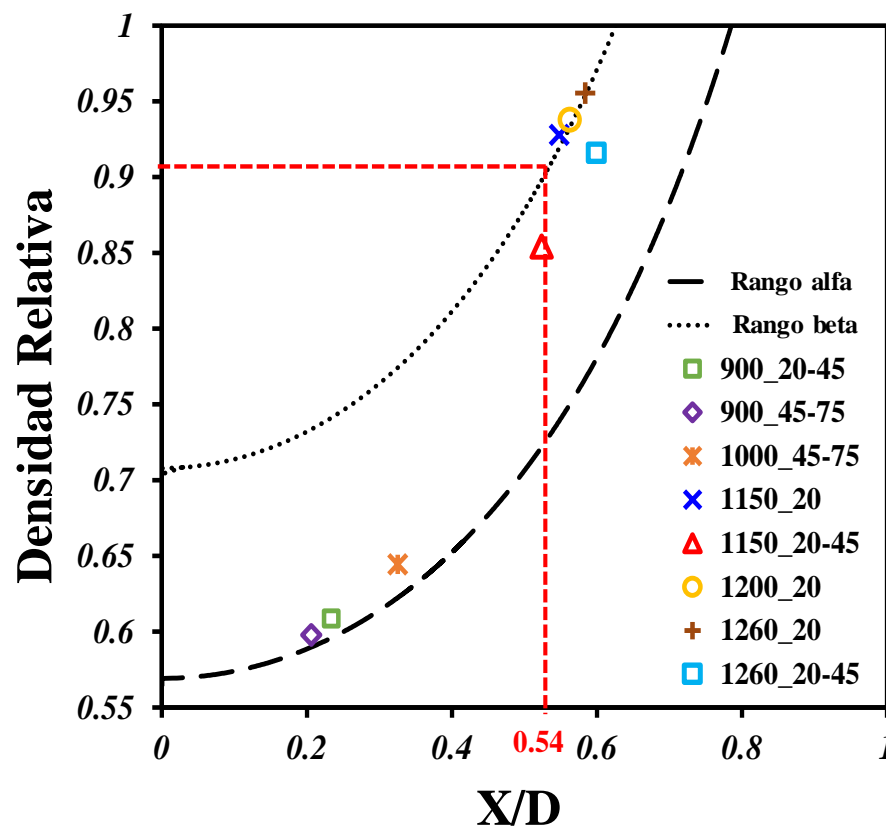


Figura 4.30. Densidad relativa como una función de la relación entre el cuello y el diámetro de la partícula.

La Figura 4.30 muestra la densidad relativa como una función de la relación del cuello entre el tamaño de la partícula, estimada a partir de la Ec. 4.4 y la Ec. 4.5, así como los valores

experimentales obtenidos de las muestras fracturadas. Los valores estimados a partir de la Ec. 4.5 y la Ec. 4.5 tienen una aproximación que se ajusta bastante bien a los resultados experimentales. Como se discutió anteriormente en la Figura 4.29, el tipo de fractura que se presenta con una densificación de la muestra de aproximadamente el 92% se puede ver en ambas; partículas y cuellos interparticulares. Esto implica una transición en el mecanismo de fractura. Teniendo en cuenta este valor de la densidad relativa en la Figura 4.30, se estima que la falla se generará en los cuellos entre las partículas con una relación de  $X/D < 0.54$ . Mientras tanto, una relación de  $X/D > 0.54$  producirá fallas intergranulares. Este análisis indica que la porosidad juega un papel principal en las propiedades mecánicas de los materiales sinterizados en lugar del tamaño de las partículas y/o las condiciones de sinterizado.

## 4.6 Conclusiones

La sinterización de las muestras preparadas con diferentes tamaños de partícula se investigó para evaluar el efecto que presentan los distintos tamaños de partícula en la cinética de sinterización y sobre las propiedades mecánicas de los compactos sinterizados. Se presentan las siguientes conclusiones:

Como era de esperarse, la densificación de las muestras depende del tamaño de partícula y de la temperatura de sinterización, así como del empaquetamiento inicial. Esto fue más alto para partículas más pequeñas y temperaturas más elevadas.

Sin embargo, los distintos tamaños de partícula no afectaron los mecanismos de difusión. Por el contrario, la evolución de la porosidad se evaluó durante la sinterización (o densificación). Esto impulsa los mecanismos de difusión predominantes y cambian en función del valor en la densidad relativa. La difusión en volumen predomina por debajo del 80% de densificación. La difusión en los límites de grano impulsa el transporte de masa del 80 al 90%, y nuevamente la difusión en volumen es predominante por encima del 90%.

La fuerza de compresión también se vio fuertemente afectada por la fracción en volumen de poro, pero el tamaño de partícula y las condiciones de sinterización no afectan su

comportamiento. Esto puede predecirse mediante la ley de potencia propuesta por Gibson y Ashby con un ajuste del exponente a partir de los resultados experimentales.

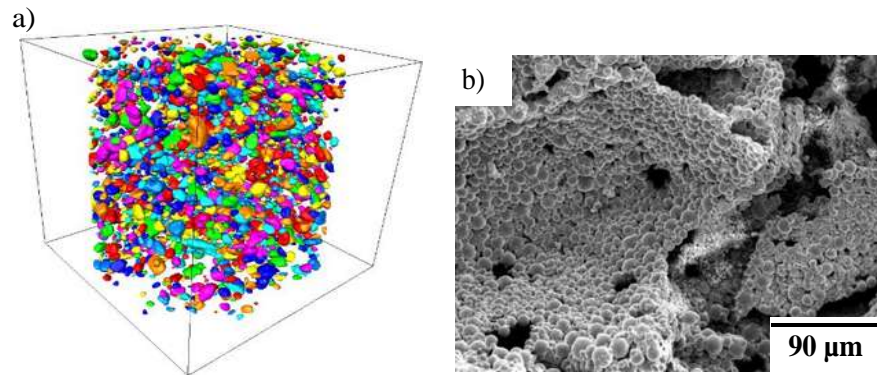
La microdureza muestra un comportamiento lineal en función de la densidad relativa, sin embargo, las muestras con densidades relativas superiores al 90% podrían verse afectadas por el crecimiento de grano y se pueden encontrar valores más altos de microdureza para tamaños intermedios de partículas.

Los mecanismos de fractura están vinculados a la relación entre el cuello y el tamaño de la partícula, que está estrechamente relacionado con la densidad relativa o la fracción en volumen de poro. Además, la forma y la interconectividad de la porosidad juegan un papel importante en los mecanismos de fractura durante las pruebas de compresión. Por lo tanto, los cambios de fractura de los cuellos entre partículas al espacio intergranular se estiman en una relación de  $X/D$  de alrededor de 0.54 cuando los poros se aíslan.

Se concluye que el tamaño de partícula y las condiciones de sinterización afectan la densificación, pero los mecanismos de difusión, las propiedades de compresión y los mecanismos de fractura no se ven afectados directamente ya que estas propiedades están relacionadas a los valores de densidad relativa que pueden obtenerse en función de los parámetros utilizados.

## CAPÍTULO V

# RESULTADOS. SISTEMA POROSO



(a) Procesamiento de volumen en 3D de poros

(b) Muestra con 50% de en vol. de sales

J. L. Cabezas-Villa y col., (2018) J. Material Research. Vol. 33, No. 6

### 5.1 Dilatometría

### 5.2 Caracterización microtomográfica

### 5.3 Observación por MEB

### 5.4 Comportamiento mecánico

### 5.5 Estudio del comportamiento de compresión y permeabilidad mediante microtomografía

### 5.6 Conclusiones

## 5 RESULTADOS. SISTEMA POROSO

En esta sección se desarrollaron materiales porosos con el propósito de semejar la estructura del tejido poroso y esponjoso del hueso, como una buena alternativa para reemplazar diferentes huesos en el cuerpo humano, ya que mejoran la osteointegración, el crecimiento del tejido y simulan las propiedades mecánicas de los huesos humanos. Tales características dependen en gran medida de las características de los poros y la fracción en volumen. Para esto se realizó un análisis cinético obtenido por ensayos de dilatometría, caracterización microtomográfica de rayos X y observación por MEB para observar las características de los poros y evaluar la influencia de la fracción en volumen de las partículas de sal en el tamaño y distribución de los poros. Las características como tamaño, forma, orientación, conectividad y coordinación de los poros se determinaron a partir del análisis de imágenes en 3D. El comportamiento de la compresión se evaluó mediante pruebas de compresión interrumpidas y, después de eso, se adquirieron nuevas imágenes en 3D. Para evaluar la permeabilidad, se llevaron a cabo simulaciones numéricas de flujo a lo largo de las imágenes 3D utilizando el software Avizo. Así como la evaluación correspondiente a las propiedades mecánicas del esfuerzo de cedencia, el módulo de Young y la dureza que se logra obtener para las muestras con diferentes gradientes de porosidad. Se propone un modelo analítico simple para estimar la densidad relativa en función de la fracción en volumen de sal. Este modelo combinado con las ecuaciones de potencia clásicas de Gibson y Ashby para las propiedades mecánicas puede predecir la fracción de sal necesaria para obtener las propiedades prescritas.

### 5.1 Dilatometría

La Figura 5.1(a) muestra la deformación axial como una función del tiempo durante todo el ciclo de sinterización con una temperatura máxima de 1260°C para las muestras que contienen diferentes cantidades de sal entre 0 y 50% en volumen. Se encuentra que en cualquier momento dado la contracción axial aumenta al aumentar la fracción en volumen de sal. El encogimiento final de la muestra con 50% en volumen de sal es dos veces el de la muestra sin partículas de sal. El mismo comportamiento se encontró para las muestras sinterizadas a temperaturas bajas. Un efecto opuesto podría haberse esperado ya que el encogimiento resulta de la sinterización del contacto entre partículas y el número de

coordinación interparticular se reduce a medida que aumenta el volumen de poros grandes dejados por las partículas de sal. Se observó un comportamiento similar para un polvo de cobre durante los experimentos de microtomografía in situ, en donde los autores midieron una indentación de partículas más baja para alcanzar la misma deformación macroscópica en muestras con poros grandes que las encontradas en muestras sin poros grandes [59, 174]. Este fenómeno se ha explicado por la restricción más baja experimentada por las partículas situadas cerca de los poros grandes, lo que aumenta la movilidad de estas partículas.

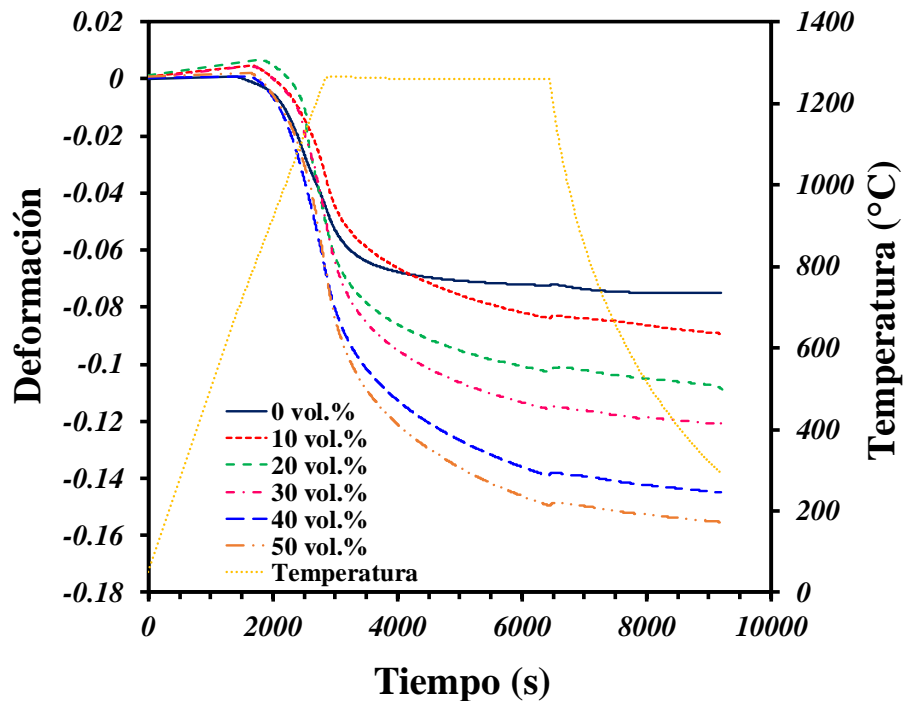


Figura 5.1. Variación de la deformación axial durante el progreso de la sinterización a 1260°C para las muestras con las diferentes fracciones en volumen de partículas de sal.

Para estimar la densidad relativa durante todo el ciclo térmico, se supone que el desplazamiento radial sigue la misma variación que el axial medido, siendo el factor de corrección la relación final de contracción radial a axial. Esta relación representa la anisotropía de la deformación de la muestra durante la sinterización. Se encontró una relación de 0.8 para una muestra sin partículas de sal, lo que significa que la contracción radial es mayor que la axial. Cuando se añaden partículas de sal, esta proporción es superior a uno y aumenta de 1.3 a 2.7 con la cantidad de sal aumentando de 10 a 50% en volumen. Esto

significa que la contracción radial se reduce cuando la cantidad de sal es mayor. La densidad relativa en función de la temperatura se muestra en la Figura 5.2 donde se observa que la densidad relativa inicial disminuye al aumentar la fracción en volumen de sal, lo que se esperaba. Durante el ciclo térmico, la densidad relativa disminuye lentamente hasta alrededor de 850°C debido a la expansión térmica. A esa temperatura, comienza a aumentar fuertemente, evidenciando el comienzo de la sinterización, hasta que se alcanza la temperatura de sinterización. Se observa un incremento adicional en la densidad relativa durante la meseta de temperatura. Finalmente, la densidad continúa suavemente durante el periodo de enfriamiento como resultado de la contracción térmica. El aumento de la densidad relativa durante la meseta de sinterización se reduce cuando la cantidad de partículas de sal se hace más grande.

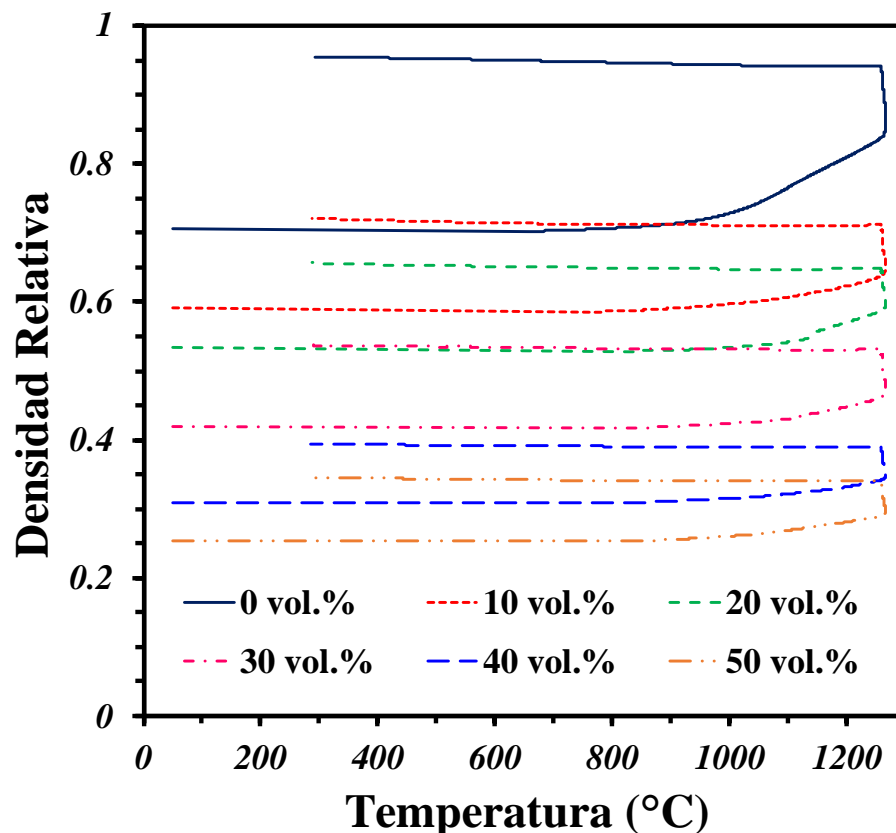


Figura 5.2. Progreso de la densidad relativa durante el sinterizado a 1260°C para las muestras con las diferentes fracciones en volumen de partículas de sal.

Un comportamiento similar fue reportado por Shang et al. En la fabricación de cerámicas porosas [175] y se encuentra comúnmente durante el procesamiento de compuestos a partir de una mezcla de sinterización y partículas inertes. Este comportamiento también podría estar asociado a un menor número de coordinación entre las partículas de la matriz, que se reduce por la presencia de poros grandes, según lo informado por Olmos y col. [174].

La Figura 5.3 muestra la densidad relativa de todas las muestras sinterizadas ( $D_f$ ) en función de la fracción de volumen de sal. También incluye la densidad relativa de los compactos en verde ( $D_0$ ).

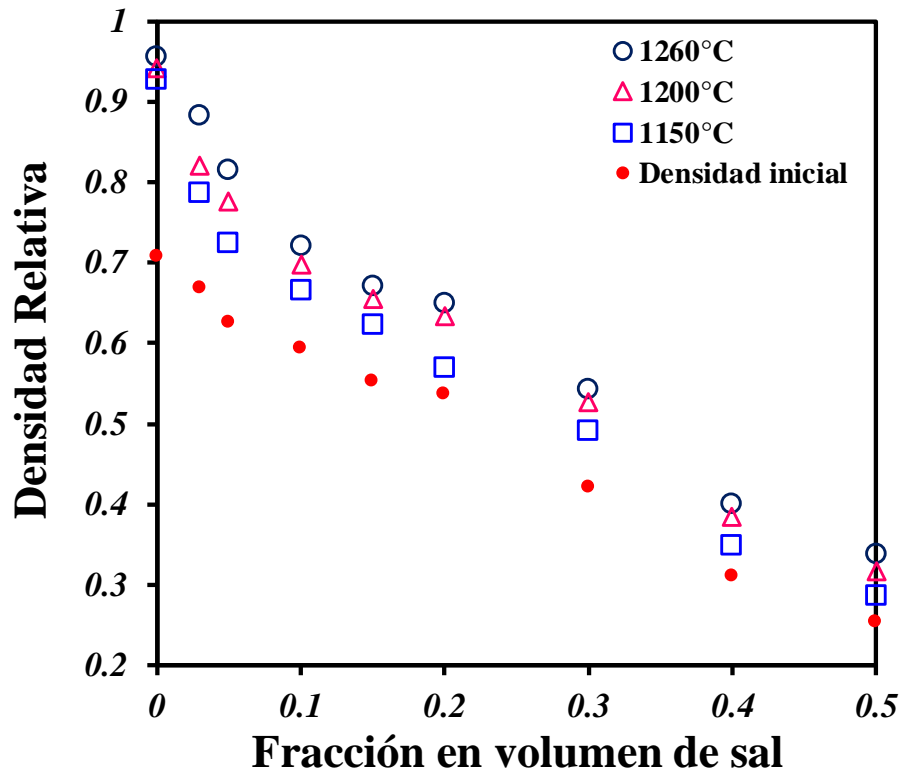


Figura 5.3. Densidad relativa inicial (verde) y final (sinterizada a diferentes temperaturas) en función de la fracción volumétrica de sal para todos los materiales fabricados.

En primer lugar, se puede observar que la densidad relativa en verde disminuye aproximadamente de forma lineal al aumentar la fracción volumétrica de la sal.  $D_0$  va de 0.26 para las muestras con 50% en volumen de sal hasta 0.7 para las muestras sin formador de



poros. Como se esperaba, la densidad final también disminuye al aumentar la fracción de sal y aumenta al incrementar la temperatura de sinterización, aunque el efecto de la temperatura sobre la densidad final es relativamente limitado. La densidad relativa de la muestra que contiene 3% en volumen de sal es 0.88, que es 9% más baja que la obtenida sin sal (0.96), mientras que la densidad relativa más baja (0.28) corresponde a la muestra que contiene 50% en volumen de sal y sinterizada a 1150°C. Este valor es 70% menor que el obtenido sin sal en las mismas condiciones de sinterización.

## 5.2 Caracterización microtomográfica

Los volúmenes de las imágenes en 3D ( $1100 \times 1100 \times 2300$  píxeles) se filtraron, trataron y analizaron con los complementos incluidos en el software ImageJ (Instituto Nacional de la Salud, Bethesda, Maryland). Se utilizaron filtros de máscara y mediana de enfoque para mejorar el contraste entre los granos y los poros. Luego, se aplicó un procedimiento de umbral para separar la fase sólida y porosa en función del coeficiente de absorción de radiación de rayos X de los materiales [59]. Se utilizó un umbral manual restringido con la densidad relativa global que se midió previamente en toda la muestra a partir de la masa y el volumen. En las imágenes binarias obtenidas, la fase sólida se representó con una intensidad de voxel de 255 y la fase de poros con una intensidad de voxel de 0. Esto se logró de manera directa gracias al fuerte contraste entre ambas fases. Luego, para mejorar la calidad de las imágenes binarias, se aplicaron sucesivas operaciones morfológicas como apertura y cierre con un octaedro como elemento estructural. La densidad relativa se calculó dividiendo el número de voxeles contenidos en la fase sólida por el número total de voxeles de la imagen con una macro desarrollado en el software ImageJ. La distribución del tamaño de los poros se evaluó utilizando la técnica de apertura 3D [176], basada en la caracterización del volumen poroso accesible a un octaedro como un elemento estructural con un tamaño creciente, utilizado anteriormente por otros autores [59, 174, 175, 177]. La porosidad puede estar compuesta por varios poros no conectados que aparecen como objetos individuales en la imagen 3D. Estos objetos se etiquetaron en segundo lugar y se obtuvo un nuevo volumen que identificó cada objeto en la imagen con un valor de gris diferente. En tercer lugar, como la porosidad interconectada era el poro más grande dentro de la muestra, el objeto con ese valor de nivel de gris se extrajo de la imagen mediante un umbral. Finalmente, se calculó la fracción

de volumen total de los objetos restantes en la imagen y el valor de la porosidad interconectada se obtuvo por la diferencia entre esta fracción de volumen y la porosidad total.

Para evaluar la interconectividad entre los poros grandes, se logró un procedimiento de segmentación utilizando el método de cuenca con el software Avizo (FEI, Hillsboro, Oregón), como se explica en las referencias [174, 175, 178]. Este procedimiento identificó los poros grandes como elementos individuales, llamados "poros", lo que permitió que se calculara y obtuviera información adicional, como la posición de los poros, el tamaño de contacto entre partículas, el número de coordinación de poros y la orientación de los poros. El número de coordinación de poros ( $Z$ ) se estimó de la siguiente manera: las áreas de contacto se obtuvieron a partir de imágenes intermedias del proceso de separación de poros. En esas imágenes, cada objeto (poro o área de contacto) fue etiquetado, de modo que se identificaron los contactos asociados a cada poro (distancia  $<1$  voxel), así como la lista de poros que lo tocaban. El número medio de coordinación se calculó para todo el volumen. Este método induce una ligera sobreestimación del número de coordinación debido a la resolución de imagen no nula [179] que puede corregirse en función de la resolución y el tamaño de poro promedio, según lo propuesto por Vagnon y col. [178]. El radio mínimo de contacto detectable  $x_{\min}$  para los poros con el radio  $R$  viene dado por:

$$\frac{x_{\min}}{R} = \sqrt{\frac{2p}{R}} \quad \text{Ec. 5.1}$$

donde  $p$  es la resolución de tamaño de voxel y  $R$  es el radio de poro promedio. Para las muestras tratadas aquí,  $p$  oscila entre 9.98 y 10.64 y el radio de poro varía entre 99 y 106  $\mu\text{m}$ . Por lo tanto,  $x_{\min} / R$  es alrededor de 0.44.

Para investigar la posible anisotropía microestructural, la orientación de los poros se calculó como el ángulo  $\varphi$  entre el eje de inercia menor del poro y el plano horizontal. Los valores de  $\varphi$  van desde  $0^\circ$ , para un poro con el eje mayor orientado en la dirección horizontal, hasta  $90^\circ$ , para un poro con el eje mayor orientado en el eje vertical de la muestra. Más de 1000 poros fueron evaluados para obtener un valor estadístico representativo.

Las Figuras 5.4 (a-c) muestran rebanadas virtuales de las muestras que contienen 10, 30 y 50% en volumen de partículas de sal. Se observa que los poros grandes representados en gris oscuro se distribuyen aleatoriamente en cada muestra. La cantidad de poros grandes aumenta al incrementar la fracción de sal. No se detectó ninguna grieta dentro de las muestras a pesar de las diversas etapas involucradas en el proceso: compactación, eliminación de sal y PVA y sinterización. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la resolución de las imágenes en 3D no permite la observación de las características por debajo de  $40\ \mu\text{m}$ , lo que significa 4 veces el tamaño del voxel.

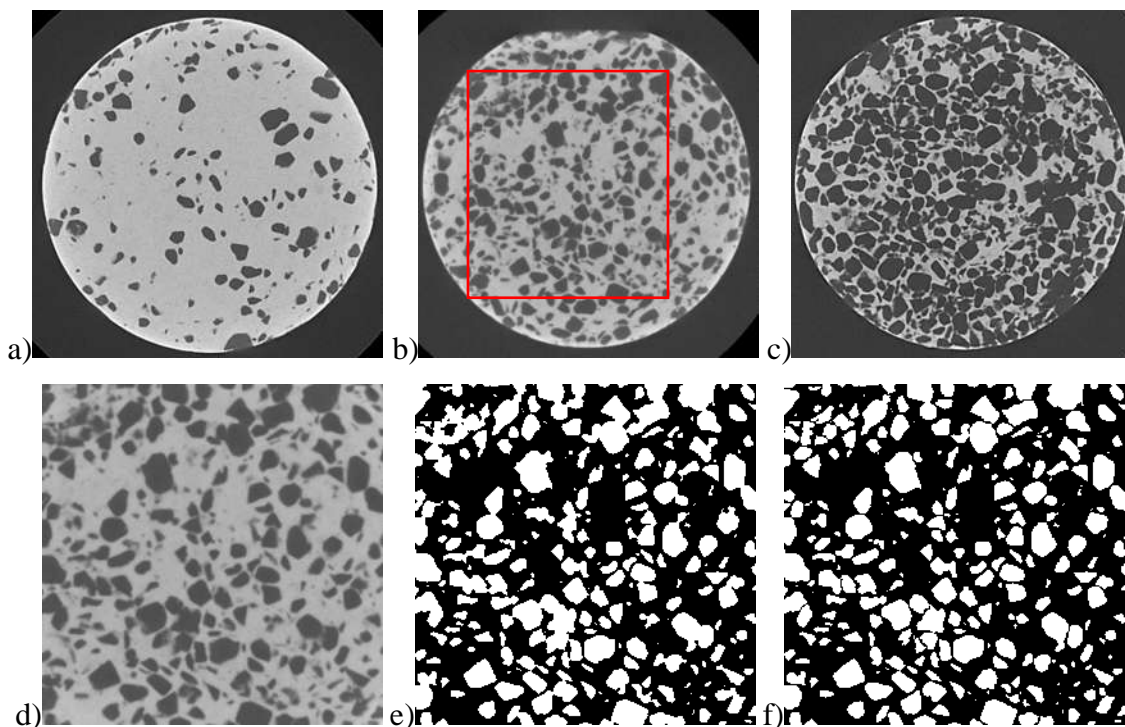


Figura 5.4. Rebanadas virtuales 2D de las muestras sinterizadas a  $1260^{\circ}\text{C}$  que contienen a) 10, b) 20 y c) 50% en volumen de partículas de sal, y procesamiento de ROI del 20% en volumen de muestra (cuadrado rojo), d) Inicial, e) matriz de poros binarios y f) poros segmentados. La resolución permite una revelación precisa de poros grandes.

Con el fin de eliminar los efectos de borde en el análisis cuantitativo de la macroporosidad, se recortó un volumen paralelepípedo rectangular de  $4,5 \times 4,5 \times 7,5\ \text{mm}$  (denominada Región de Interés) dentro del cilindro, como se muestra en la Figura 5.4(b) (cuadrado rojo). A continuación, los poros y la matriz en el ROI fueron separados por umbrales, ver imagen binaria en la Figura 5.4(e) y finalmente los poros grandes fueron

segmentados, como se describió en la sección experimental, con el objetivo de obtener información sobre cada poro individual, véase la Figura 5.4(f). A partir de imágenes binarias, se calculó la fracción volumétrica de poros (véase la Tabla 5-1). Todos los valores obtenidos son aproximadamente 10% más altos que los calculados a partir de la masa y de las dimensiones de la muestra. Esto se debe en parte a que los poros entre partículas no se pueden detectarse con la resolución de imágenes en 3D y también debido a la incertidumbre en las operaciones de tratamiento de imágenes.

Para ilustrar la interconectividad de los poros grandes, se presenta una representación 3D de la porosidad en los volúmenes analizados en las Figuras 5.5 (a-c) Los pseudocolores indican poros interconectados. La muestra con 10% en volumen de partículas de sal muestra una interconexión de poros limitada entre los poros grandes, como se indica por los diferentes colores dentro de la imagen, véase la Figura 5.5(a). También esta figura demuestra que los poros grandes están distribuidos homogéneamente en el material. El número de elementos coloreados es mucho menor en la muestra de sal del 20% en volumen como se aprecia en la Figura 5.5(b) y la muestra de sal del 50% en volumen de sal contiene casi un solo elemento, véase la Figura 5.5(c). La conectividad de los poros se define como el volumen del poro más grande dividido por el volumen total de poros. La Tabla 5-1 muestra que este parámetro va de 0.02 a 0.86 cuando la fracción volumétrica de las partículas de sal aumenta de 10 a 15 %, y es 0.99 para la muestra de sal al 50 % en volumen. Otro parámetro importante es la distribución del tamaño de los poros, que se ha calculado en imágenes binarias 3D de los volúmenes recortados con la técnica de apertura descrita anteriormente para el volumen estudiado. La distribución es bastante similar en todas las muestras, lo que confirma la distribución aleatoria de las partículas de sal dentro de las muestras. Se desplaza alrededor de 100  $\mu\text{m}$  con respecto a la distribución de tamaño de las partículas de sal iniciales, que se ha agregado como referencia, véase la Figura 5.5(d). Este cambio puede explicarse por la contracción de los poros grandes durante la sinterización, pero también por diferentes métodos de medición del tamaño de partícula, ya que la distribución de referencia se obtuvo a partir de imágenes 2D SEM.

Tabla 5-1. Características de los poros deducidas de las imágenes CMT para las muestras sinterizadas a 1260°C.

% de sal	Fracción en volumen de poro	Conectividad de poro (%)	Número de coordinación promedio	Mediana del tamaño de poro ( $\mu\text{m}$ )	Mediana del tamaño de canal ( $\mu\text{m}$ )	Fracción de poro con $\phi < 30^\circ$ (%)
10	0.16	2	0	202	0	65.4
15	0.23	86	2.4	213	70	71.4
20	0.32	92	2.74	202	72	69.4
30	0.4	96	3.36	197	72	66.6
50	0.6	99	4.98	212	64	66.8

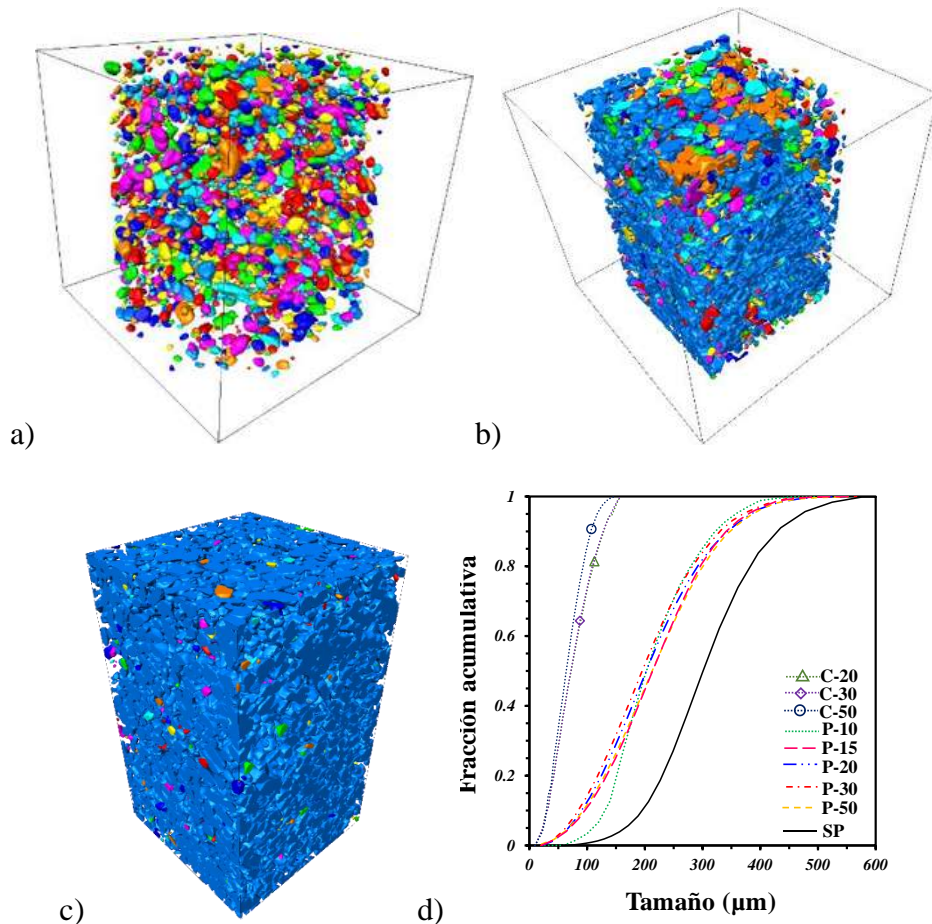


Figura 5.5. Procesamiento de volumen 3D de poros para muestras con diferentes fracciones de volumen de sal, a) 10%, b) 20% y c) 50% (pseudocolor indica poros interconectados), d) contacto entre los poros (C), poro (P) y distribuciones de tamaño de partícula de sal inicial (SP) para muestras que contienen diferentes fracciones de volumen de partículas de sal (10-50).

### 5.3 Observación por MEB

La Figura 5.6 muestra la morfología de los poros de tres muestras sinterizadas observadas por MEB. En cada imagen, los poros creados por las partículas de sal tienen una forma irregular y un tamaño entre 100 y 300  $\mu\text{m}$ . La matriz de las partículas de Ti6Al4V que rodean estos poros está bien sinterizada, aunque son visibles poros pequeños entre las partículas.

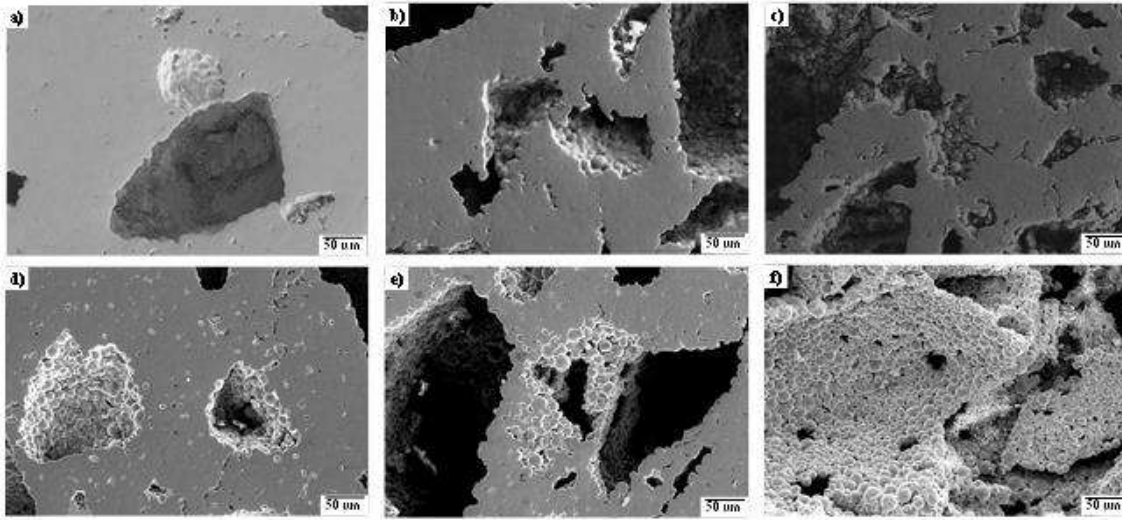


Figura 5.6. Micrografías de MEB de las muestras sinterizadas: (a) – (c) a 1260°C con 10, 30 y 50% en peso  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ , y (d) – (f) a 1150°C con 10, 30 y 50% en volumen de sal, respectivamente

Parece que la matriz es menos densa cuando la fracción en volumen de sal es mayor, lo que sugiere que la sinterización se ve perturbada por la presencia de poros grandes. Esto sucede porque el número de contacto entre partículas es inferior al de las partículas ubicadas cerca de poros grandes, como lo demuestran las superficies de forma esférica que aparecen en las micrografías. Como se esperaba, las muestras que se sinterizaron a 1150°C, véase la Figura 5.6 (d) – (f), muestran más poros entre las partículas que las muestras sinterizadas a 1260°C, como se puede observar en la Figura 5.6 (a) – (c). Se puede suponer que los poros grandes están conectados entre sí en la Figura 5.6(c) y en la Figura 5.6 (f) mientras estos se encuentran aislados en la Figura 5.6(a) y en la Figura 5.6(d). Estas microestructuras son diferentes que las obtenidas por EBM, ya que por esta técnica las partículas se funden [156]

## 5.4 Comportamiento mecánico

La Figura 5.7 muestra la respuesta esfuerzo-deformación de las muestras sinterizadas con diferentes valores de densidades relativas bajo compresión simple. La curva muestra tres etapas. En la primera etapa el aumento del esfuerzo pronunciado corresponde al comportamiento elástico lineal. En la segunda etapa, el estrés crece suavemente, evidenciando una deformación plástica. La etapa final muestra una caída del esfuerzo que indica el fallo de las muestras. Este último comportamiento no es evidente para las muestras menos densas. El esfuerzo máximo aumenta al incrementar la densidad relativa, mientras que la deformación a la falla disminuye al aumentar la densidad relativa, excepto para la muestra más densa. Es importante señalar que la porosidad residual dejada por el proceso de sinterización afecta fuertemente la resistencia de las muestras más densas al reducir un 30% el esfuerzo de compresión máximo obtenido con un aumento de tan solo el 5% de los poros entre las partículas.

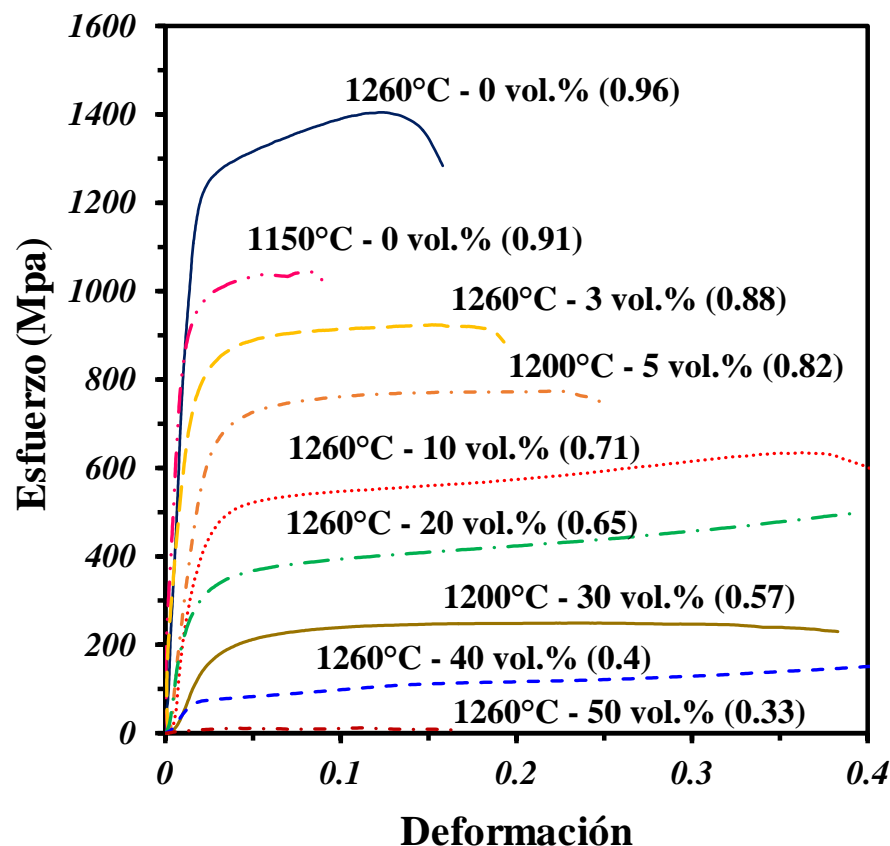


Figura 5.7. Diagrama esfuerzo deformación de las muestras sinterizadas, bajo compresión simple. La densidad relativa de cada muestra se indica entre paréntesis.

El módulo de Young ( $E$ ) se definió como la pendiente promedio de la sección lineal inicial de las curvas esfuerzo-deformación. De la misma manera el esfuerzo de cedencia ( $\sigma_y$ ) se obtuvo para ser el valor de cedencia final de esta sección.  $E$  y  $\sigma_y$  se grafican como funciones de la densidad relativa y se muestran en la Figura 5.8 y en la Figura 5.9, respectivamente. Debe señalarse que los valores que fueron considerados deben tomarse con mesura debido a que puede observarse que las curvas son bastantes irregulares para todos los casos, tal como se muestra en la Figura 5.7. Además, como es señalado por Torres y col. [123] los valores del módulo de elasticidad obtenidos a partir de pruebas de compresión simples generalmente se subestiman con respecto a los medidos por técnicas ultrasónicas.

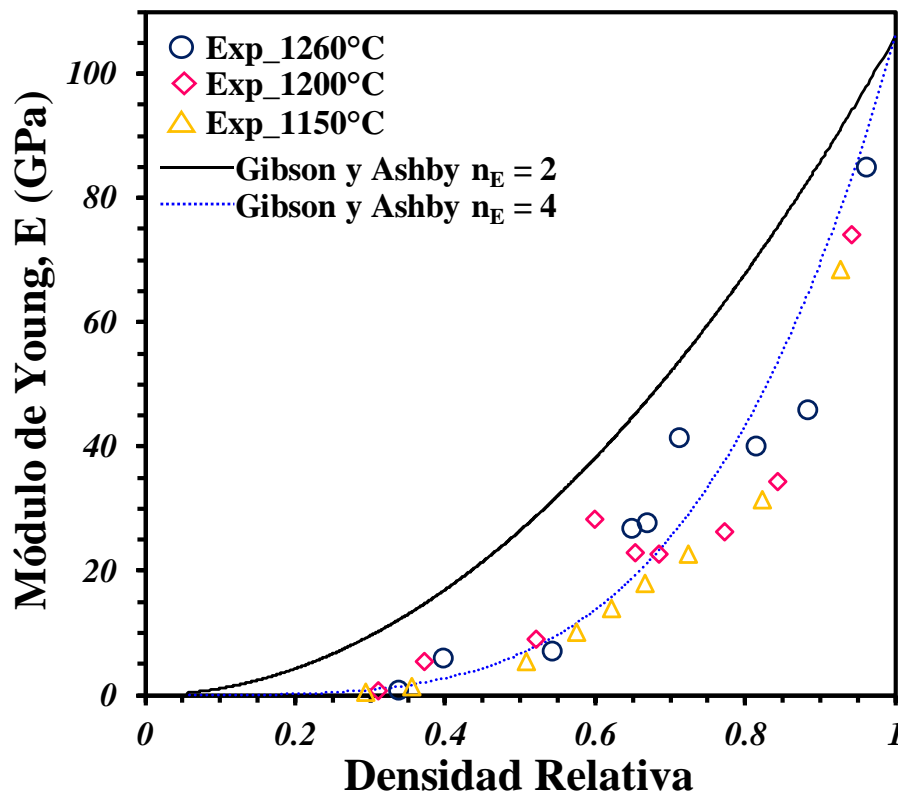


Figura 5.8. Propiedad mecánica del módulo de Young como una función de la densidad relativa, de las muestras sinterizadas.

Sin embargo, los valores tanto de  $E$  y  $\sigma_y$  mostrados en la Figura 5.8 y 5.9 probablemente dan buenos órdenes de magnitud y pueden compararse entre sí para analizar el efecto del material y los parámetros del proceso en el comportamiento mecánico de las muestras porosas. La Figura 5.8 y 5.9 muestran que tanto  $E$  como  $\sigma_y$  aumentan al incrementar



la densidad relativa. Se puede observar un pequeño efecto de la temperatura de sinterización, ya que se encontraron valores de  $E$  y  $\sigma_y$  mayores para muestras sinterizadas a temperaturas más altas a una densidad relativa dada. Sin embargo, la dispersión de los datos y la inexactitud hacen que este efecto no sea claro. Se observa que con 10% en volumen de sal  $E$  resulta ser alrededor de 3 veces menor en relación al valor máximo obtenido que se obtuvo para la muestra de la aleación Ti-6Al-4V sinterizada a 1260°C sin formadores de poros. De la misma forma si se compara el valor más bajo que resultó ser de aproximadamente 0.2 GPa que se ha obtenido con la muestra que fue sinterizada con el 50% en volumen de sal y sinterizada a 1150°C, este valor resulta ser 300 veces menor en relación al máximo valor obtenido para la muestra sin formadores de sal sinterizada a la mayor temperatura.

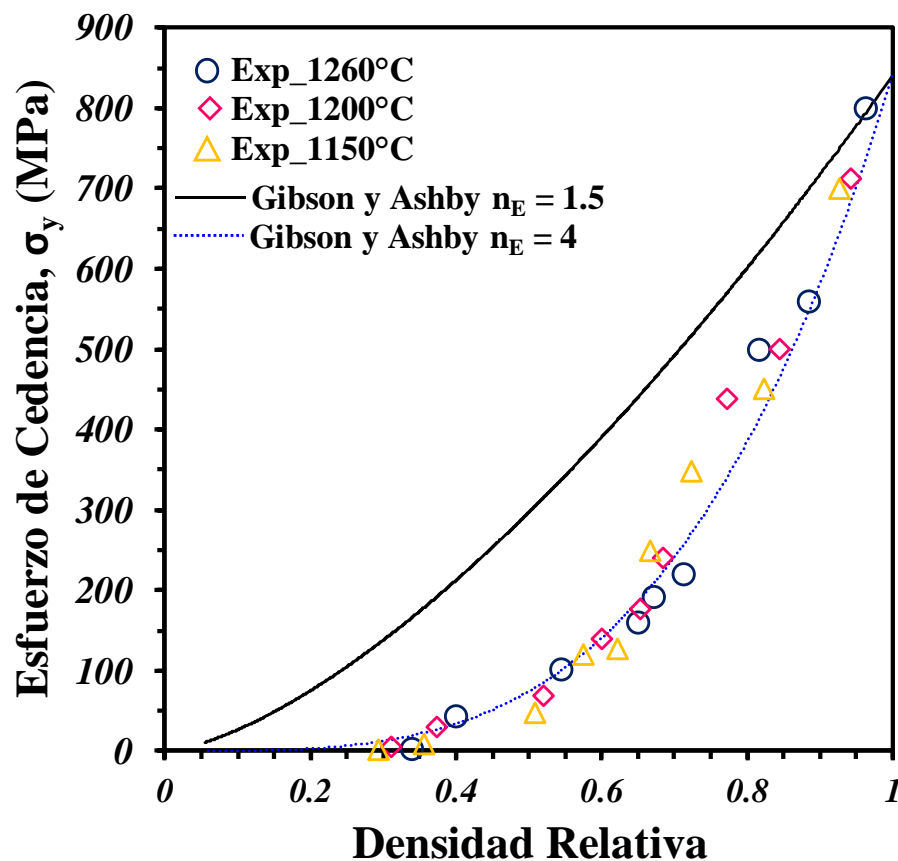


Figura 5.9, Propiedad mecánica del esfuerzo de cedencia como una función de la densidad relativa, de las muestras sinterizadas.

La misma tendencia se observa para  $\sigma_y$ , donde el límite de elasticidad del material con 10% en volumen de sal y sinterizado a 1260°C es de alrededor de 450 MPa, es decir, alrededor de la mitad del valor del límite elástico máximo que se obtiene para la muestra sinterizada a 1260°C sin formadores de poros con un valor máximo en la densidad relativa del 96%. Mientras que el límite elástico del material con 50% en volumen de sal y sinterizado a 1260°C resulto ser de 4 MPa, es decir, 200 veces menor que el valor máximo obtenido. Estos valores son similares a los reportados para muestras porosas producidas por EBM, con la misma fracción en volumen de poros y diferente distribución de tamaño del poro [156]. E y  $\sigma_y$  también se han graficado como funciones de la fracción en volumen de poros para las distintas temperaturas de sinterización, tal como se observa en la Figura 5.10 donde un comportamiento de forma exponencial al igual que en las figuras anteriores puede apreciarse, al encontrarse como una función de la cantidad de sales un comportamiento inverso resulta semejante al expresado en función de la densidad relativa.

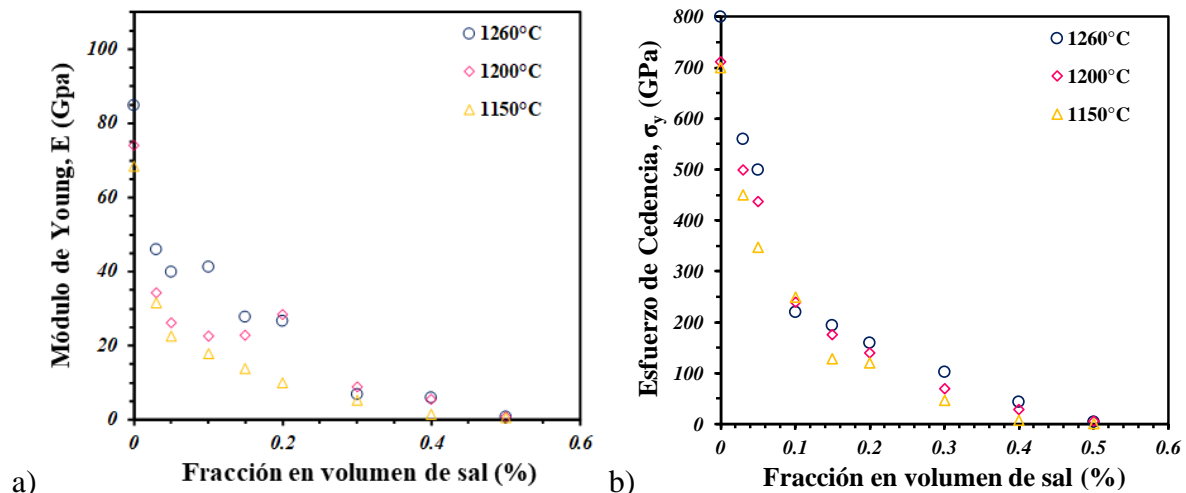


Figura 5.10. Propiedades mecánicas de las muestras sinterizadas como una función de la fracción en volumen de las partículas de sal, a) módulo de Young y b) límite elástico.

En la Figura 5.10 (a) puede apreciarse valores de E que van desde 0.48 hasta 84.8 GPa, por lo que, el rango de valores de E obtenidos son similares a los reportados para diferentes huesos, el más bajo en la literatura de 0.56 GPa, siendo representante el hueso trabecular de mandíbula [162, 180]. Y el más alto, 18.2 GPa, del hueso de fémur [161]. En cuanto a  $\sigma_y$ , véase la Figura 5.10 (b), todos los valores experimentales muestran un

comportamiento con menor dispersión al obtenido con E, ya que todos los puntos experimentales tienen la tendencia dentro de la misma curva, por lo tanto, se hace referencia a que la densidad relativa es un parámetro clave, siendo este más relevante que las temperaturas de sinterización que fueron empleadas, por lo discutido previamente en la Figura 5.9. Adicionalmente se puede mencionar que, para E los valores son más dispersos, véase la Figura 5.10 (a), lo que puede indicar que las características de porosidad juegan un papel importante.

#### **5.4.1 Discusión. Propuesta de acoplamiento de un modelo para predecir el comportamiento mecánico**

Como ya fue mencionado anteriormente en el análisis del estudio del sistema denso en la parte final de la sección 4.6.2, se han propuesto numerosos modelos para predecir el módulo de Young de materiales porosos en función de la densidad relativa  $D$  o de la porosidad  $P = (1-D)$  [179, 181, 182]. Por ejemplo, para las espumas metálicas Gibson y Ashby propusieron [166] una ley de potencia simple relacionando  $E$  y  $D$ :

$$E = E_0(D)^{n_E} \quad \text{Ec. 5.2}$$

Donde  $E$  es el módulo de Young de los materiales totalmente densos y  $n_E$  es una constante que depende de la estructura de la espuma. El valor de  $n$  más comúnmente utilizado es 2.

Phani y Niyogi [182] elaboraron un modelo para materiales policristalinos porosos que toma en cuenta la morfología del grano y la geometría de los poros:

$$E = E_0(1 - aP)^n \quad \text{Ec. 5.3}$$

Donde  $a$  se encuentra entre 1 y 3.85, y  $n$  depende de la morfología de los poros, siendo 2.14 para los poros esféricos cerrados y 4.12 para los poros irregulares interconectados.

Kovacik propuso un modelo cercano basado en la teoría de la percolación [165]:

$$E = E_0 \left(1 - \frac{P}{P_c}\right)^f \quad \text{Ec. 5.4}$$

Donde  $P_c$  es el valor crítico de la porosidad para que el valor de  $E$  se igual a 0 y  $f$  depende de la morfología de las partículas y de la geometría de los poros. En el caso de los poros creados por las partículas espaciadoras, el valor utilizado es 4.35, cercano al propuesto por Phani y Niyogi.

El modelo de Nielsen introduce un factor de forma de poro ( $F_f$ ) [168]:

$$E = E_0 \left[ \frac{(1-p)^2}{1 + \left(\frac{1}{F_f} - 1\right)p} \right] \quad \text{Ec. 5.5}$$

Donde  $F_f = 4pA/PE^2$ ,  $A$  es el área del poro y  $PE$  es el perímetro del poro, ambos se miden por imágenes de MEB. Este tipo de medición induce un error importante, ya que el perímetro y el área de los poros se modifican claramente por el proceso de preparación de la superficie a la observación por MEB.

Dado que las constantes que aparecen en los modelos más complejos son difíciles de obtener, el modelo de Gibson y Ashby ha sido elegido para el análisis de los datos. En cuanto al límite de elasticidad, los mismos autores también propusieron una ecuación basada en la ley de potencia que se utilizará para evaluar estos materiales:

$$\sigma = \sigma_{y_0}(D)^{n_\sigma} \quad \text{Ec. 5.6}$$

Donde  $\sigma_{y_0}$  es el límite elástico del material denso y  $n_\sigma$  es una constante que depende de las características de los poros. El valor reportado con mayor frecuencia es de  $n_\sigma = 1.5$ . Las variaciones de  $E$  y  $\sigma_y$  como funciones de la densidad relativa se han calculado con la Ecs.

5.2 y 5.6 utilizando valores de  $E= 110$  GPa,  $\sigma_y= 930$  MPa, y los valores clásicos de  $n_E$  y  $n_\sigma$  reportados anteriormente. Estos son representados gráficamente en la Figura 5.11 para las muestras en verde y en la Figura 5.12 para las muestras sinterizadas, en ambos casos representados por la línea recta negra. Los valores experimentales de  $E$  y  $\sigma_y$  están sobre estimados. Por lo que, de esta manera se han buscado los valores de los exponentes más adecuados que resulten ser óptimos.

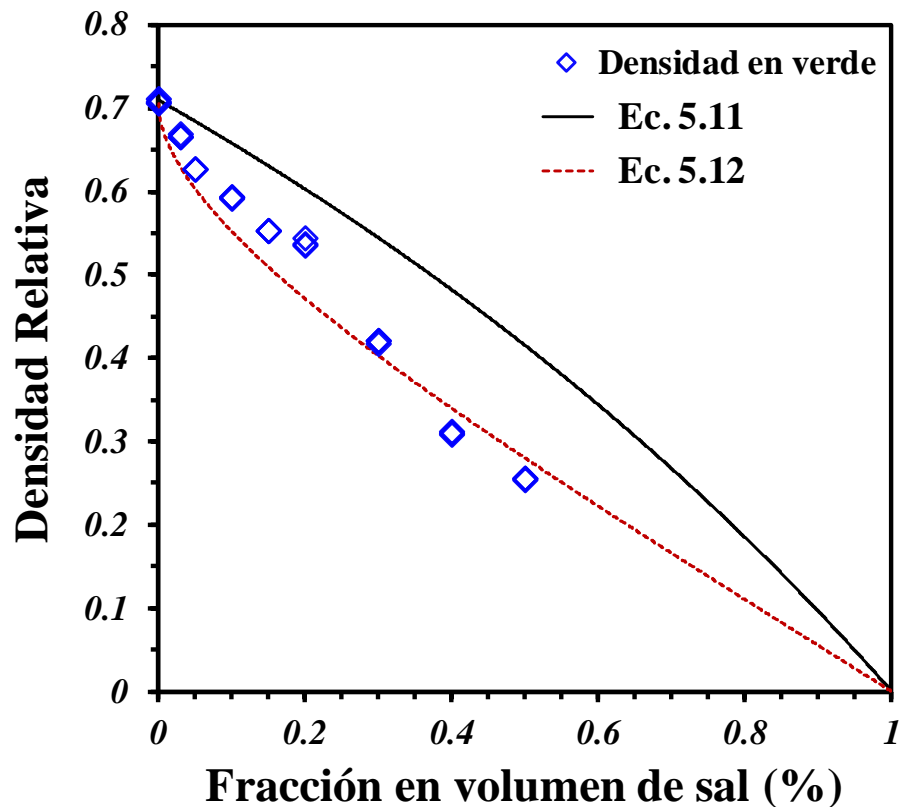


Figura 5.11. Comparación de los valores de densidad relativa resultantes de los experimentos y calculados a partir de las ecuaciones 5.2 y 5.5, después de la compactación. La ecuación modificada resulta ser más relevante.

Se ha obtenido un buen ajuste tanto del módulo de Young como del esfuerzo de cedencia con el mismo valor del exponente,  $n_E = n_\sigma = 4$ , que en ambas figuras está representada por la línea punteada de color roja, tanto en la Figura 5.11 como en la Figura 5.12. Se considera que estos valores son cercanos a los propuestos por Phani y Niyogi, como por Kovacic en sus modelos planteados [165, 182].

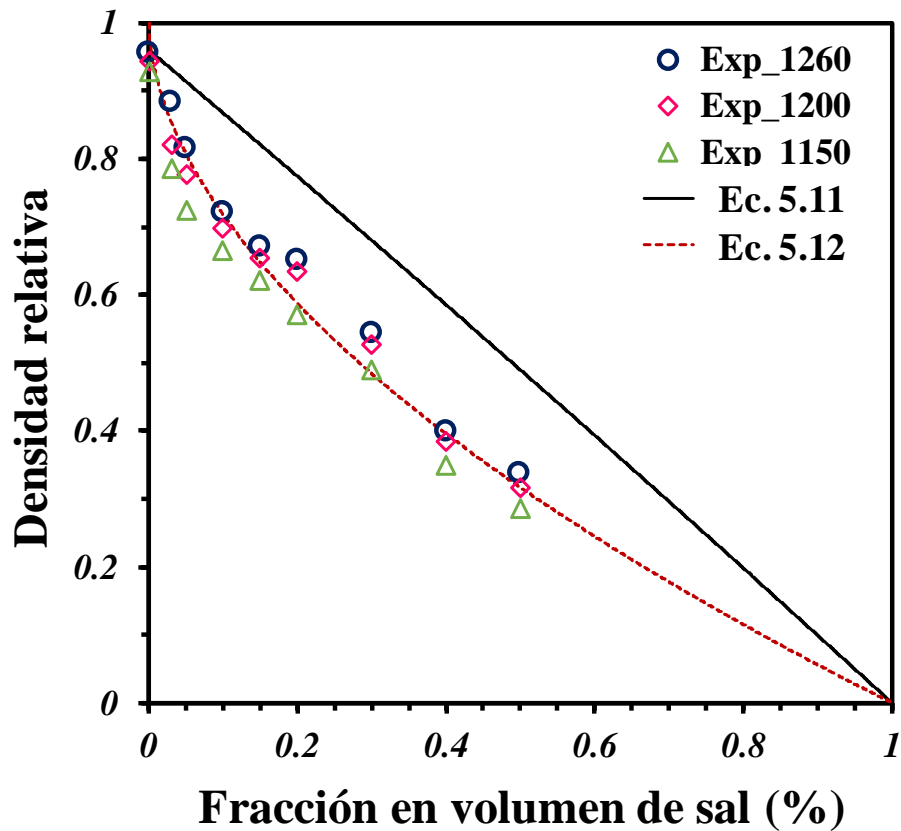


Figura 5.12. Comparación de los valores de densidad relativa resultantes de los experimentos y calculados a partir de las ecuaciones 5.2 y 5.5, después de la sinterización. La ecuación modificada resulta ser más relevante.

A modo de resumen de este capítulo, cabe mencionar que se fabricaron materiales porosos de Ti-6Al-4V mediante compactación y sinterización sucesivos de polvos finos mezclados con partículas de sal mucho más grandes que actuaron como soportes espaciadores para formar poros. Variando la cantidad de partículas de sal entre 0 y 50% en volumen y la temperatura de sinterización entre 1150 a 1260°C, con lo que se obtuvieron muestras con una densidad relativa situada en un intervalo de 0.25 a 0.96. Encontrando que el efecto de la temperatura de sinterización en el rango seleccionado de 1150-1260°C es secundario. De esta manera se propone el desarrollo de un modelo simple para expresar la densidad relativa en función de la fracción volumétrica de las partículas de sal. Se supone que el material está compuesto por partículas de sal (después de la compactación) o poros dejados por estas partículas (después de la sinterización) y una matriz porosa con partículas de Ti-6Al-4V compactadas o sinterizadas. El modelo que se propone se basa en el supuesto

de que las partículas de sal son mucho más grandes que las partículas de la aleación de los polvos de Ti-6Al-4V y, por lo tanto, no influyen en la densificación de la matriz que las rodea. La fracción en volumen de las partículas de sal es  $f_s$ , y el valor de la densidad relativa obtenida sin las partículas de sal después de compactar o sinterizar es  $D_m$ .

Asumiendo que las partículas de Ti-6Al-4V ocupan un volumen  $D_m$ . El volumen de los poros de la matriz es entonces:

$$P_m = 1 - D_m \quad \text{Ec. 5.7}$$

Si  $P_s$  es el volumen de partículas de sal o el volumen de poros que dejan las partículas de sal,  $f_s$  se puede escribir como:

$$f_s = \frac{P_s}{D_m + P_s} \quad \text{Ec. 5.8}$$

A partir de la Ec. 5.8 se deduce:

$$P_s = \frac{D_m f_s}{1 - f_s} \quad \text{Ec. 5.9}$$

Por lo tanto, el valor de la densidad relativa de las muestras porosas después de la eliminación de la sal se puede calcular como:

$$D = \frac{D_m}{D_m + P_m + P_s} \quad \text{Ec. 5.10}$$

Sustituyendo la Ec. 5.7 en la Ec. 5.10, se tiene:

$$D = \frac{D_m}{1 + P_s} \quad \text{Ec. 5.11}$$

Por último, introduciendo la Ec. 5.9 en la Ec. 5.11, se convierte en:

$$D = \frac{D_m}{1 + \frac{D_m f_s}{1 - f_s}} \quad \text{Ec. 5.12}$$

Los valores predichos por la Ec. 5.12 con  $D_m = 0.71$  para las muestras en verde (compactadas) y  $D_m = 0.96$  para las muestras sinterizadas, sobreestiman claramente los valores experimentales en ambos casos, tal como se observa en las Figuras 5.11 y 5.12, respectivamente. Esta discrepancia puede atribuirse a una sobreestimación del volumen disponible para el empaquetamiento de las partículas de la aleación Ti64. Varias causas pueden explicar un mayor volumen inadecuado: la forma irregular de las partículas de las sales de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , el volumen inaccesible en los contactos entre las partículas de sal y el efecto de pared alrededor de las partículas de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Para tomar en cuenta globalmente todos estos fenómenos,  $f_s$  simplemente se reemplaza por  $f_s^m$  ( $m > 1$ ) en la Ec. 5.12, lo que conduce:

$$D = \frac{D_m}{1 + \frac{D_m f_s^m}{1 - f_s^m}} \quad \text{Ec. 5.13}$$

Las muestras sinterizadas se han caracterizado en términos de microestructura y propiedades mecánicas. Con respecto a la microestructura, se ha puesto énfasis en las características de los poros grandes dejados por las partículas de sal, que fueron observados por microtomografía computarizada de rayos X (CMT) con una resolución de  $10 \mu\text{m}$ . A partir del análisis cuantitativo de imágenes en 3D, se demostró que estos poros forman una red continua de porosidad abierta e interconectada cuando la cantidad de sal es del 20% en volumen o superior. Cabe mencionar que la conectividad de los poros es crucial para la osteointegración ya que permite que más fluidos corporales se transporten a través de los poros. Este transporte de fluidos posteriormente acelera el proceso de curación al permitir que el tejido crezca dentro de los implantes y con esto se mejora la fijación biológica, como lo demostró Bandyopadhyay y col. [183]. Así mismo, también se señaló que la conectividad



de los poros mejora la proliferación celular al proporcionar un mejor camino para transportar nutrientes y oxígeno a través de los andamios referentes a las estructuras porosas [91, 184, 185]. Los poros grandes de los materiales sinterizados tienen un tamaño entre 100 y 400  $\mu\text{m}$  con un tamaño medio de 200  $\mu\text{m}$  y están conectados entre sí a través de canales grandes de 10-100  $\mu\text{m}$  con un tamaño medio de 70  $\mu\text{m}$ . Aunque el efecto del tamaño de los poros en el proceso de crecimiento óseo todavía resulta ser controvertido, se ha sugerido en la referencia [186] que el rango de tamaño de poro óptimo debe ser de entre 100 a 400  $\mu\text{m}$ , es decir, exactamente el rango reportado anteriormente. Además, el tamaño del canal es de aproximadamente  $1/3$  del tamaño del poro obtenido después de la sinterización, que se encuentra dentro del rango recomendado para mejorar la osteointegración [181, 187]. La permeabilidad del andamio es otro parámetro relevante que depende en gran medida de la porosidad y del tamaño del canal del poro [188]. La permeabilidad de las muestras fabricadas en el presente estudio pudo estimarse a partir de imágenes 3D y se comparó con los valores óseos del hueso natural proporcionados, por ejemplo, por Grimm y Williams [189] y Nauman y col. [190].

El módulo de Young y el esfuerzo de cedencia de cada muestra se dedujeron de pruebas de compresión simples. Estos parámetros varían dentro de un rango muy amplio, 0-100GPa y 0-700 MPa, respectivamente, y aumentan específicamente al incrementar la densidad relativa. Estos datos experimentales han sido acoplados con las leyes de potencia clásicas de Gibson y Ashby con un valor del exponente de 4. Para los huesos reales, las propiedades mecánicas dependen de características diferentes como la edad del hueso, el sitio atómico y la calidad del hueso. Como ya se mencionó, según la referencia [181], el módulo de Young se encuentra dentro de un rango de 0.06 a 20 GPa y el límite elástico está en el rango de 5 a 200 MPa [181]. Además de las propiedades mecánicas las propiedades de flujo son muy importantes para los implantes óseos, ya que la permeabilidad desempeña un papel importante en la citocompatibilidad y la osteointegración. Grimm y Williams midieron experimentalmente, la permeabilidad de un hueso trabecular, que obtuvo un valor de  $4 \times 10^{-10} \text{ m}^2$  [189]. Andamios de Ti64 con un rango de 50 a 72% de fracción en volumen de poros, producidos por la técnica del espaciador o AM, exhibieron un módulo de Young entre 1 y 7 GPa y una resistencia a la compresión de entre 80 y 200 MPa [156, 191-194]. Por ejemplo,

Torres y col. Encontraron un módulo de Young de 3 GPa y un esfuerzo de cedencia de alrededor de 200 MPa para andamios con una fracción en volumen del 50% de poros y con tamaño de poros entre 50 y 150  $\mu\text{m}$ , con lo que concluyeron que tales características son relevantes para la adhesión celular y el blindaje contra el estrés. Además, algunos estudios se enfocaron en investigar el efecto de las características de los poros en la permeabilidad, pero los autores no midieron las propiedades mecánicas [195-198]. Singh y col. Reportaron valores de permeabilidad entre  $1.17$  y  $1.63 \times 10^{-10} \text{ m}^2$  para espumas de titanio con 65% fracción en volumen de poro y tamaños de poro entre 50 y 800  $\mu\text{m}$  [195]. Despis y Mortensen encontraron que la permeabilidad de las espumas de aluminio con 80% en volumen de poros aumentó  $4 \times 10^{-10}$  a  $7.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2$  al aumentar el tamaño de los poros de 500 a 100  $\mu\text{m}$  para andamios con 50% fracción en volumen de poros [197]. Diaz y col. Informaron que la permeabilidad aumenta de  $7 \times 10^{-9}$  a  $30 \times 10^{-9} \text{ m}^2$  al incrementar el tamaño de poros de 500 a 1000  $\mu\text{m}$  para andamios con un 50% en volumen de poros [198]. Sin embargo, los tamaños de poros sugeridos para facilitar la adhesión celular y el crecimiento óseo se encuentran entre 50 y 400  $\mu\text{m}$  [199, 200].

Las características de los materiales porosos procesados en el presente estudio son totalmente consistentes con las figuras proporcionadas anteriormente. Además, al combinar los modelos propuestos para la densidad relativa en función de la cantidad de formadores de poros ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) para el módulo de Young y el esfuerzo de cedencia como funciones de la densidad relativa es posible estimar la cantidad de formadores de poros necesarios para obtener una propiedad mecánica prescrita con los polvos de la aleación Ti-6Al-4V de este estudio, tal como se muestra en la Figura 5.13. Por ejemplo, para obtener un valor en el módulo de Young de 5 GPa, se requiere un 31% en volumen de partículas de sal y se espera que el esfuerzo de cedencia sea de 38 MPa. Las características de poro obtenidas para un material de este tipo con un tamaño promedio de poro de 200  $\mu\text{m}$  sugiere que la permeabilidad debe ser de alrededor de 10 a 11  $\text{m}^2$ , lo que es adecuado para la osteointegración. Para desacoplar  $E$  y  $\sigma_y$ , se debe introducir otro parámetro de proceso. Este podría ser la temperatura de sinterización que se encuentra en un rango más amplio que la utilizada en este estudio.

Finalmente, debe señalarse que los materiales en polvo de este estudio mostraron un comportamiento anisotrópico durante la sinterización, que fue más relevante para una mayor cantidad de sal, debido a la deformación de las partículas de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  durante la compactación. Significa que los materiales procesados eran anisotrópicos, como lo confirma la orientación preferencial de los poros grandes en el plano horizontal. Por lo que, resultaría interesante investigar la anisotropía de la permeabilidad y las propiedades mecánicas de estos materiales.

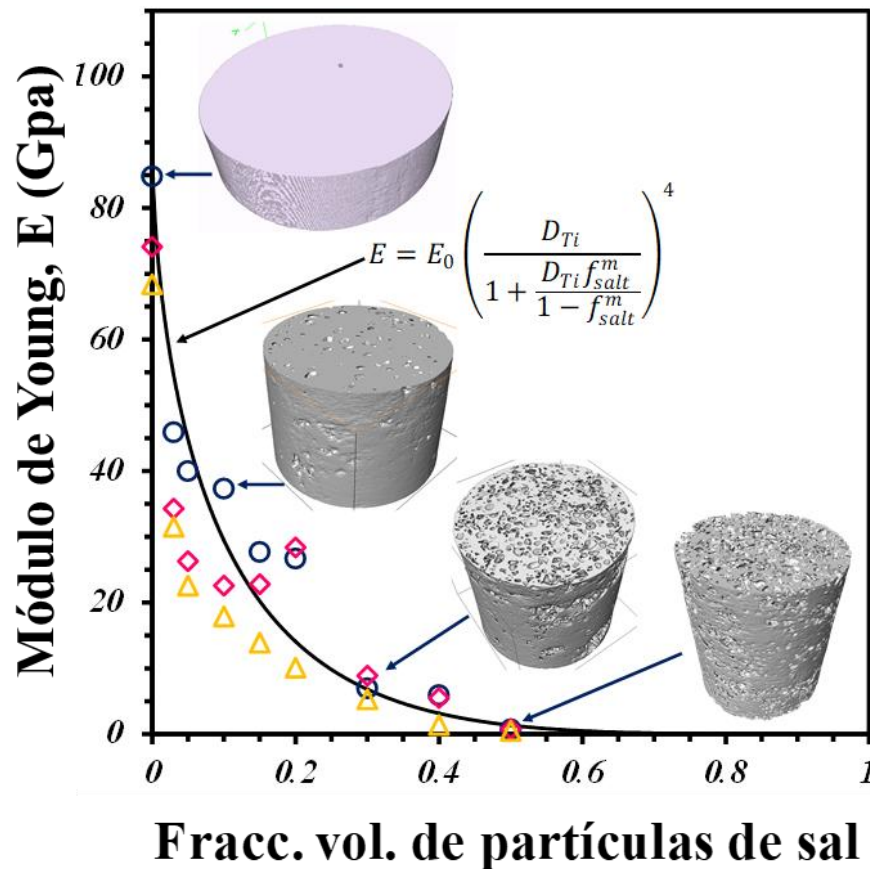


Figura 5.13. Propiedad mecánica del módulo de Young como una función de la fracción en volumen de partículas de sal de los valores obtenidos experimentalmente y con el acoplamiento del modelo matemático propuesto (línea recta) para la estimación de estos valores. Se han agregado imágenes obtenidas por microtomografía computarizada que representan algunas muestras analizadas.

## 5.5 Estudio del comportamiento a la compresión y permeabilidad mediante microtomografía computarizada

Los materiales porosos se desarrollan como una buena alternativa para reemplazar diferentes huesos en el cuerpo humano, lo que ya se ha mencionado anteriormente, ya que mejoran la osteointegración, el crecimiento del tejido y simulan las propiedades mecánicas de los huesos humanos. Tales propiedades dependen en gran medida de las características de los poros y la fracción en volumen. Las muestras con una fracción en volumen de poro entre 16 y 60% y con una distribución de tamaño de poro entre 100 a 500  $\mu\text{m}$  se analizaron mediante microtomografía computarizada. La adquisición de imágenes en 3D se realizó a una resolución en píxeles de 10  $\mu\text{m}$ , al igual que el estudio analizado en la sección 5.3, lo que permitió observar la muestra completa. El propósito de esta parte del trabajo fue caracterizar el efecto de la fracción en volumen de poros sobre el comportamiento de compresión y las propiedades de flujo de las muestras porosas de Ti-6Al-4V fabricadas por la técnica del espaciador. Para esto, el comportamiento de compresión se evaluó mediante pruebas de compresión interrumpidas y, después de eso, se adquirieron nuevas imágenes en 3D de muestras con diferentes fracciones en volumen de poros mediante microtomografía de rayos X, es decir, antes y después de las pruebas de compresión. Para evaluar la permeabilidad y estudiar las propiedades de flujo, se llevaron a cabo simulaciones numéricas de flujo a través de la porosidad real utilizando el software Avizo® en las direcciones axial y radial. Además, las características de los poros como tamaño, forma, orientación, la interconectividad, la distribución del tamaño de poros, la tortuosidad, la superficie específica y el número de coordinación se evaluaron a partir del análisis de imágenes en 3D.

### 5.5.1 Adquisición y análisis de imágenes

Las imágenes en 3D fueron adquiridas como ya fue que fue descrito en la parte experimental en la sección 3.7 y en la parte de resultados de la sección 5.2. La resolución de voxel de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  que se eligió permitió observar toda la muestra y con ello analizar los poros grandes. La calidad de las imágenes 3D después de la reconstrucción fue notable, y con el objetivo de mejorar el contraste entre la fase sólida y la fase porosa, las imágenes en 3D de los volúmenes se filtraron con los complementos incluidos en el programa Image J.

Ambas: utilizaron filtros de mascara y mediana de enfoque para mejorar el contraste entre los granos y los poros. En la Figura 5.14 se muestran cortes en 2D de todas las muestras con diferentes fracciones en volumen de formadores de poros, antes y después de los ensayos de compresión.

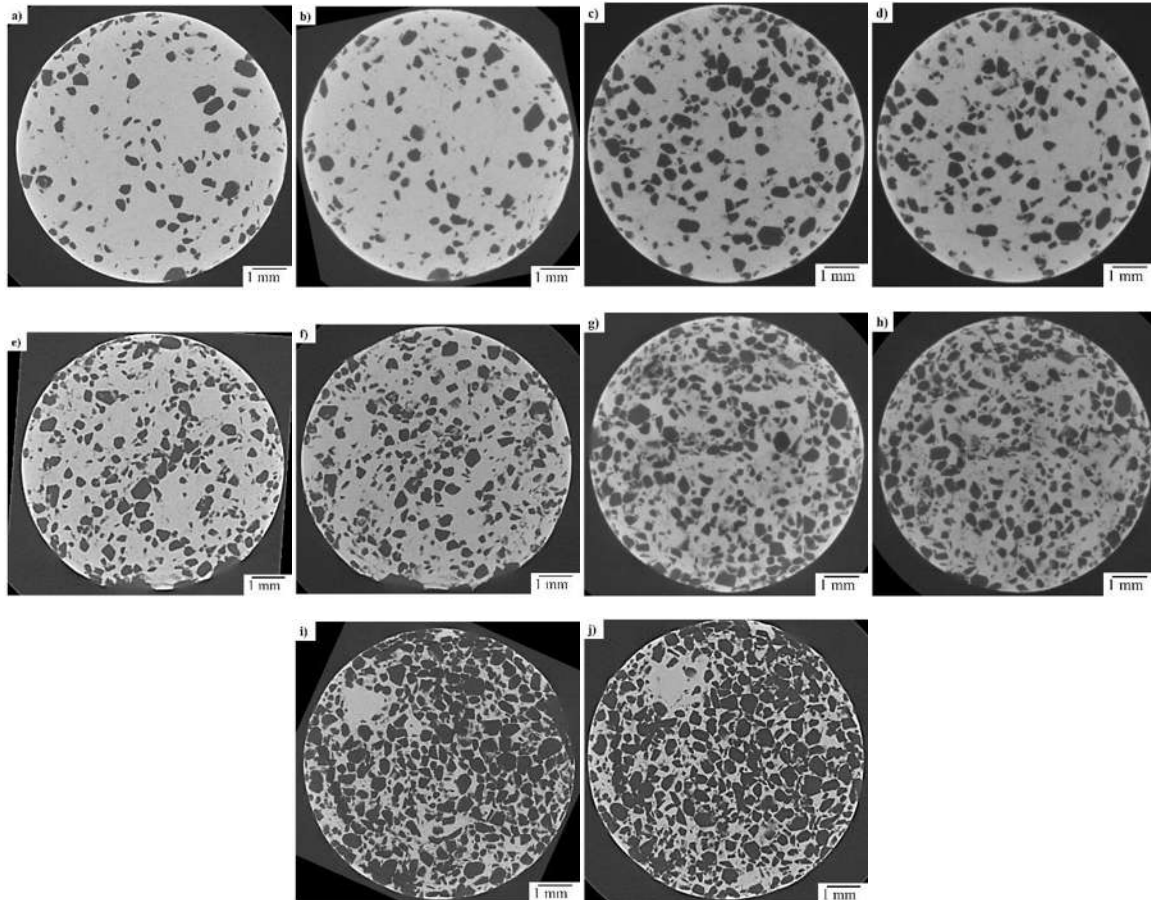


Figura 5.14. Rebanadas virtuales en 2D de las muestras que contienen diferentes fracciones en volumen de formadores de poros, antes y después de los ensayos de compresión, a) y b) 10%, c) y d) 15%, e) y f) 20%, g) y h) 30%, por último, i) y j) 50%.

La separación de la fase sólida y porosa se realizó de la misma manera que fue descrito en la sección 5.2, en función del nivel de gris que se logra mediante un procedimiento de umbral seleccionando el nivel de gris de los voxels, que se determina por el coeficiente de absorción de las muestras. El cual para este caso resulta directo, ya que el Ti64 tiene mayor absorción en comparación a los poros. De la misma manera, la fase sólida se representó con una intensidad de voxel de 255, mientras que la fase de poro con una intensidad de voxel de

0. También fueron requeridas operaciones morfológicas para mejorar la calidad de las imágenes binarias, como la apertura y el cierre. La operación de apertura permite eliminar pequeñas islas y picos o capas afiladas en la imagen. Por el contrario, la operación de cierre suaviza los contornos ayudando a eliminar pequeños orificios y rellenando huecos en los contornos. La imagen procesada se muestra en la Figura 5.15 utilizando la muestra con 50% en volumen de formadores de poros. La Figura 5.15 (a) muestra la imagen antes de emplear el método del umbral, y la Figura 5.15 (b) muestra la imagen binaria después de las operaciones morfológicas. Con el objetivo de obtener información de los poros grandes individuales, se aplicó un procedimiento de segmentación para separar los poros grandes como objetos aislados dentro de la imagen 3D. Esto se logró utilizando el método de cuenca hidrográfica ampliamente utilizado y el software Aviso para partículas segmentadas [59]. La Figura 5.15 (c) muestra la imagen binaria de poros grandes obtenidos mediante el negativo de la imagen binaria sólida de la Figura 5.15 (b). Finalmente, se obtuvo una imagen segmentada de poros, véase la Figura 5.15 (d), esto después de la aplicación del método de cuenca. Desde esta imagen, es posible obtener información para cada poro grande que se encuentra dentro de la imagen 3D, como el número de coordinación, la orientación y la esfericidad. La fracción en volumen de los poros se calculó utilizando las imágenes binarias de la Figura 5.15 (b), dividiendo el número de voxeles correspondientes a la fase de poros por el número total de voxeles en la imagen. La distribución del tamaño de los poros se estima a partir de las imágenes binarias de poros que se muestran en la Figura 5.15 (c), midiendo el volumen de poros globales en un elemento estructural octaédrico, que comienza con un tamaño de 2 voxeles por lado y aumenta en cada paso. Esta metodología ha sido utilizada por diferentes autores para determinar una distribución de poros cuando la porosidad está interconectada para ambos; en espumas metálicas y cerámicas [174, 201]. La interconectividad se calculó de manera similar a la descrita en la sección 5.3. (i) Primero, la porosidad se estableció con una intensidad de 255 y la fase sólida con 0, como se muestra en la Figura 5.15 (c). (ii) Posteriormente, se etiquetaron estos objetos y se obtuvo un nuevo volumen para identificar cada objeto en la imagen con un valor de gris diferente. (iii) por último, como la porosidad interconectada representa el poro más grande dentro de la muestra, es posible extraerla de la imagen mediante el umbral de la imagen con el valor de nivel de gris de este objeto que representa el poro. Finalmente, se calculó la fracción en volumen de

los objetos restantes en la imagen y el porcentaje de porosidad cerrada de obtuvo por la diferencia en la porosidad total existente [202].

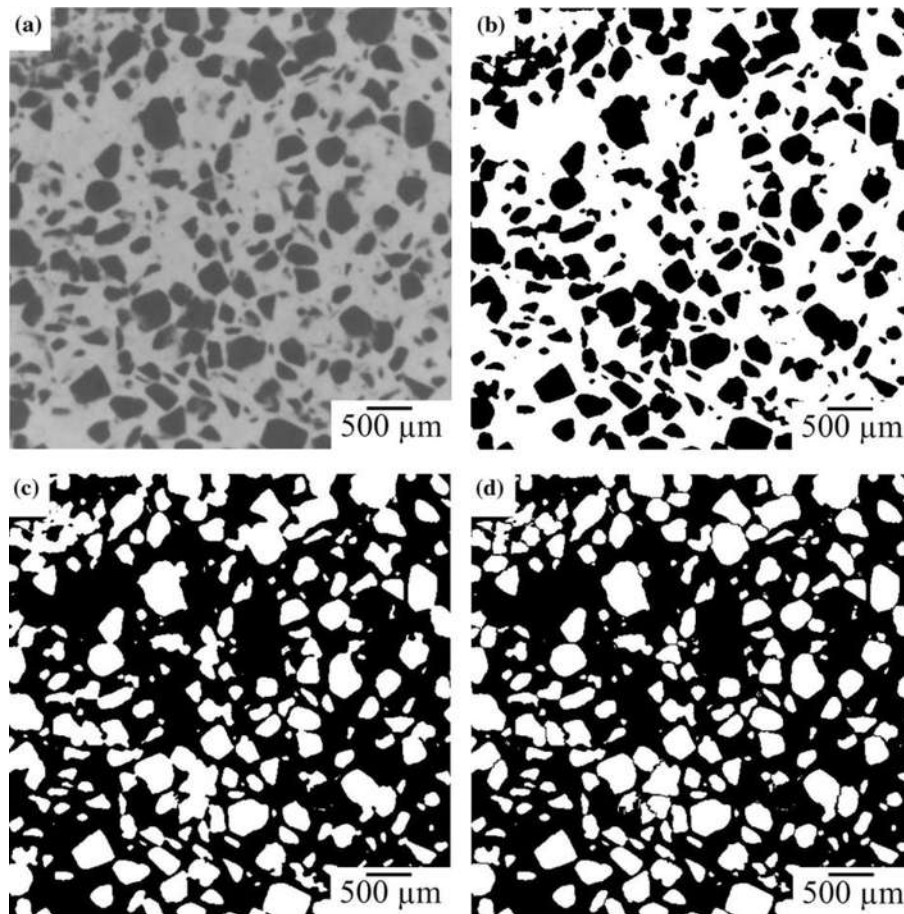


Figura 5.15. Cortes en 2D de la muestra con 50% en volumen de formadores de poros; a) inicial, b) binaria, c) poros binarios, y d) poros binarios segmentados.

La esfericidad se definió como el área de la superficie de la esfera que encierra el mismo volumen que el objeto 3D:

$$S_p = 6V \sqrt{\frac{\pi}{S^3}} \quad \text{Ec. 5.14}$$

Donde  $S_p$  es la esfericidad,  $V$  y  $S$  son el volumen y la superficie, respectivamente. Este parámetro clásico, derivado del índice de forma 3D de Saltykov [203] se utilizó para describir la forma de las partículas y poros [201] y es un indicador de la irregularidad de las partículas.

Cuando  $S_p$  se aproxima a un valor de 1, la partícula se considera de forma esférica. A partir de la imagen segmentada en la Figura 5.15 (d), se etiquetaron todos los poros; así, el valor promedio final de todos los poros encontrados en la imagen se muestra en la Tabla 5-2.

Tabla 5-2. Datos cuantitativos de las muestras porosas con diferentes fracciones en volumen de formadores de poros, antes y después de los ensayos de compresión.

% vol. sal	Fracción en volumen de poro	Conectividad del poro (%)	D <sub>10</sub> poro (μm)	D <sub>50</sub> poro (μm)	D <sub>90</sub> poro (μm)	Mediana del tamaño de canal (μm)
<b>Antes de compresión</b>						
10	0.16	2	130	202	322	0
15	0.24	86	95	213	340	70
20	0.32	92	90	202	343	72
30	0.4	96	84	197	330	72
50	0.6	99	92	212	347	64
<b>Después de compresión</b>						
10	0.13	3	76	181	311	0
15	0.22	70	100	208	339	67
20	0.28	87	78	177	303	65
30	0.41	93	84	194	318	80
50	0.69	99.8	106	230	364	93

El número de coordinación de poros ( $z$ ) se estimó de la misma forma como fue explicado en la sección 5.2 considerando que el método aquí empleado induce una ligera sobrestimación en el número de coordinación debido a la imagen no nula [179], lo que también ya fue señalado y que puede corregirse en función de la resolución y el tamaño de poro promedio propuesto por Vagnon y col. [178]. La Figura 5.16 ilustra un poro extraído del volumen en 3D de muestras con 15% y 50% en volumen de partículas de sal, Figura 5.16 (a) y (b), respectivamente. La superficie de contacto con otros poros circundantes también se muestra, lo que significa el número de coordinación de los poros. Además, los poros que se muestran en la Figura 5.16 presentan diferentes valores de esfericidad; 0.69 para la Figura 5.16 (a), y 0.79 para la Figura 5.16 (b).



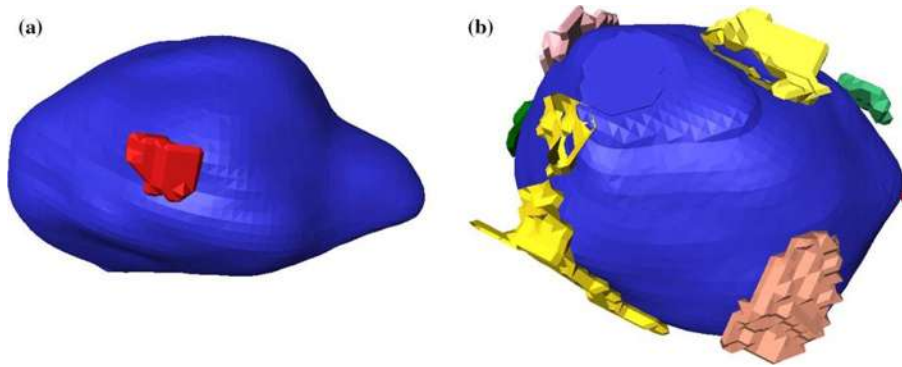


Figura 5.16. Representación de un poro en 3D con un contacto (a), (b) un poro con múltiples contactos. Muestras con 15% (izquierda) y 50% en volumen de formadores de poros (derecha).

### 5.5.2 Ensayos de compresión

Después de la adquisición de las imágenes en 3D de las muestras sinterizadas, se llevaron a cabo pruebas de compresión bajo las condiciones descritas en la sección 3.9 tal como se ha venido realizando en todos los experimentos. Los valores del módulo de Young  $E$ , y el esfuerzo de cedencia  $\sigma_y$  fueron los adquiridos y analizados en la sección 5.4. Recordando que la deformación axial se calculó como la relación entre el desplazamiento axial real (después de la corrección de la rigidez de la máquina) y la altura inicial de las muestras. Los ensayos de compresión se interrumpieron cuando la deformación axial alcanzó el 5%. En este caso, se logra la deformación plástica de las muestras y se puede seguir la evolución de los poros.

### 5.5.3 Simulaciones numéricas de permeabilidad

Las propiedades de flujo de las muestras porosas se evaluaron mediante simulaciones numéricas de permeabilidad realizadas con el uso del software Avizo® en las imágenes binarias en 3D que contienen porosidad. Antes de ejecutar las simulaciones numéricas, el volumen mínimo representativo (MRV) se estimó recortando la imagen en pequeños cubos de volumen ( $20 \times 20 \times 20$  voxeles) en el centro de la imagen y posteriormente se calculó la densidad relativa para este volumen. Estas operaciones se repitieron aumentando el volumen del cubo en 20 voxeles por lado hasta alcanzar una densidad relativa constante. El volumen mínimo útil para obtener suficiente precisión en los resultados tuvo que ser calculado, ya que existen limitaciones computacionales y, para acortar el tiempo en las simulaciones

numéricas. Se encontró que el volumen en el que la densidad relativa alcanzó un valor casi constante es de alrededor de  $250^3$  voxeles. Se utilizó un volumen de  $300 \times 300 \times 300$  voxeles, que representa  $27 \text{ mm}^3$ , para ejecutar las simulaciones numéricas que se realizaron en las tres direcciones principales del cubo, en las que “x” e “y”, representan el plano horizontal y el eje vertical z.

Las simulaciones en Avizo ® se basan en la ley de Darcy, al resolver las ecuaciones de Navier Stokes con un método de volumen finito. La simulación consideró un fluido newtoniano incompresible de una fase de flujo laminar de estado estable y una viscosidad de 0.045 Pa. S, que representa la viscosidad de la sangre. Las condiciones de los límites utilizados fueron la presión de entrada y salida, con valores de 130 y 10 kPa, respectivamente.

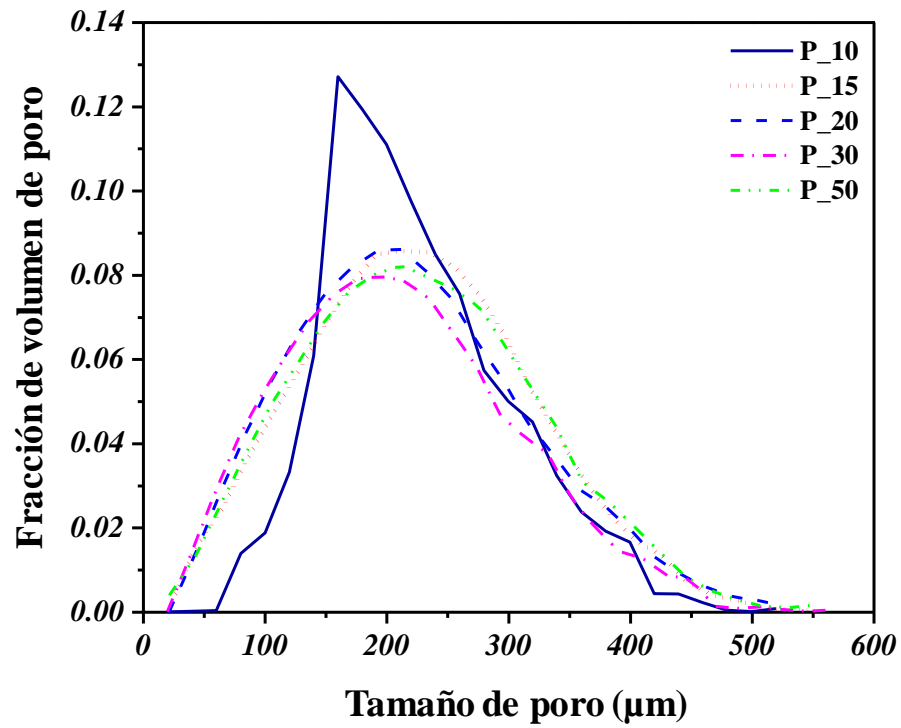
#### **5.5.4 Análisis cualitativo y cuantitativo después de la sinterización**

Los cortes virtuales en 2D mostrados en la Figura 5.14 (a), (c), (e), (g) y (i) ilustran la distribución de los poros grandes creados después de la evaporación de las partículas de bicarbonato de amonio. Se obtiene una distribución aleatoria de poros sin aglomeración de poros, lo que sugiere que la diferencia de tamaños de partículas de la matriz y los formadores de poros ayuda a mejorar las condiciones de empaquetamiento. Las partículas de la matriz más pequeñas pueden rodear las partículas de sal más grandes, para crear paredes pequeñas entre los poros después de la sinterización, esto se observa particularmente en muestras con 30 y 50% en volumen de partículas formadoras de poros. La fracción en volumen de poros de las muestras después de la sinterización aumentó del 16% al 60%, dependiendo del porcentaje de partículas de sal, esto puede consultarse en la Tabla 5-2. La conectividad de los poros también aumentó con la fracción en volumen de formadores de poros, sin embargo, para muestras con 10% en volumen de partículas de sal; la conectividad de los poros grandes es despreciable. Mientras tanto, se logra alcanzar el 86% de la conectividad de los poros cuando se agrega el 15% de las partículas de sal, y se obtiene una conectividad total para la muestra que contiene el 50% de partículas de sal, como se indica en la Tabla 5-2. La interconectividad de los poros se originó en la muestra que contiene un 20% en volumen de partículas de sal demostrando que forman una red continua dentro de la muestra antes de ser eliminadas. Las simulaciones numéricas de mezclas bimodales de partículas esféricas

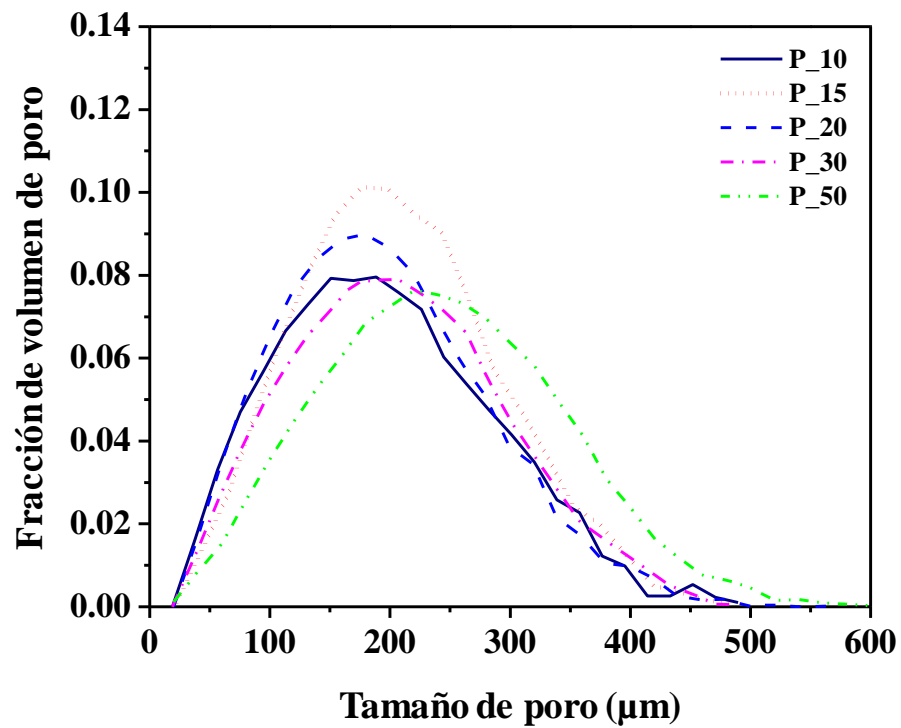
mostraron que se requiere una fracción en volumen de 30% de partículas grandes, para que estas partículas se filtren cuando la relación del tamaño de partícula es de 3 [180].

La distribución del tamaño de los poros es bastante similar para todas las muestras, sin importar la fracción en volumen de las partículas de sal utilizadas. Esto indica una buena dispersión de los poros grandes dentro de la muestra, aunque la muestra con un 10% en volumen de partículas de sal muestra una mayor cantidad de poros con 200  $\mu\text{m}$ , como se observa en la Figura 5.17 (a). Esto podría atribuirse a una mejor dispersión de las partículas de la sal dentro de la matriz, ya que la fracción en volumen es menor y la posibilidad de encontrar otras partículas de sal disminuye, por lo que, se encuentra un mayor número de partículas de sal aisladas. Sin embargo, el tamaño medio de los poros ( $D_{50}$ ) es casi el mismo para todas las muestras, lo que confirma una buena dispersión de las partículas de sal. Por otro lado, los poros más grandes a 400  $\mu\text{m}$  pueden formarse por la coalescencia de dos o más partículas de sal, esto influye en el tamaño de poro  $D_{90}$  que aumenta para una fracción de mayor volumen de partículas de sal, lo que puede verse en la Tabla 5-2. La distribución del tamaño de poros después de los ensayos de compresión se muestra en la Figura 5.17 (b). Se observa una reducción en la dispersión de la distribución para las muestras entre 10 y 30% en volumen de partículas de sal, lo que genera una reducción en el tamaño de poro  $D_{50}$ . Lo contrario sucede con la muestra que contiene un 50% en volumen de partículas de sal, ya que la campana de Gauss se mueve ligeramente hacia a la derecha, lo que significa un aumento en el tamaño de los poros, como se muestra en la Tabla 5-2.

El tamaño del canal del poro para las muestras con conectividad del poro casi-completa se calculó a partir de la superficie obtenida durante el proceso de segmentación. El diámetro promedio de los canales después de la sinterización es bastante similar para todas las muestras, de alrededor de 70  $\mu\text{m}$ . El tamaño del canal juega un papel importante en la permeabilidad y en la proliferación celular dentro de los materiales porosos. Los valores medidos del diámetro del canal se encuentran dentro del rango adecuado para promover el cultivo celular. Se ha demostrado que los diámetros de canal que se encuentran entre el rango de 30-100  $\mu\text{m}$  resultan ser favorables para la adhesión celular [204, 205]. Griffon y colaboradores sugirieron que el cultivo celular mejora al aumentar el diámetro del canal, lo que aumenta la difusión de nutrientes y células a través de los andamios [206].



a)



b)

Figura 5.17. Distribución del tamaño de poros de muestras con diferentes fracciones en volumen de poros, a) antes, y b) después del ensayo de compresión.

La conectividad de los poros grandes artificiales en las muestras es un parámetro importante, que se puede lograr a través de la porosidad entre las partículas que permanece después de la sinterización, pero los poros también pueden conectarse por el contacto directo entre las partículas de sal antes de su eliminación. Como la resolución de las imágenes en 3D no es suficiente para determinar los poros entre las partículas, el número de coordinación ( $Z$ ) entre los poros grandes se calcula a partir del método utilizado en la sinterización de partículas esféricas, que se describió en la sección 5.2. Se encontró que  $Z$  aumenta a medida que incrementa la fracción en volumen de los poros, lo que se esperaba. Después de la sinterización, el valor de  $Z$  aumentó de 2.4 a 5 para fracciones en volumen de poro de 24 y 60%, respectivamente, como se muestra en la Figura 5.18. Con el objetivo de determinar el comportamiento de  $Z$ , se emplea el modelo de Artz [207] para estimar el número de coordinación de partículas esféricas dentro del empaquetamiento de polvos sometidos a compresión, se extrapola para densidades relativas más bajas que se utilizan tradicionalmente:

$$Z = Z_0 + 1.55 \left[ \left( \frac{D_0}{0.64} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad \text{Ec. 5.15}$$

Donde  $Z_0$  y  $Z$  son el número de coordinación inicial y real, respectivamente,  $D$  es la densidad relativa real. Para una densidad de 0.64, el valor sugerido para  $Z_0$  es de 6. Para este estudio, la densidad relativa representa la fracción en volumen de poro, que va desde 0.1 hasta 0.6. Como se puede observar en la Figura 5.18, el modelo de Artz muestra un buen ajuste con los valores obtenidos en las imágenes en 3D antes de la compresión. La diferencia entre el modelo de Artz y los valores experimentales se puede atribuir a la forma no esférica de los poros grandes, cuyo valor promedio de esfericidad es de alrededor de 0.75 como se muestra en la Tabla 5-3. La orientación de los poros se estimó de manera semejante como fue señalado en la sección 5.2, cuantificando el número de poros con ejes más grandes orientados a  $30^\circ$  o menos con respecto al plano horizontal, perpendicular al eje de la muestra. Se encontró que antes de los ensayos de compresión, alrededor del 70% de los poros se encuentran orientados cerca del plano horizontal, lo que probablemente se debe al efecto de la gravedad y los efectos de presión.

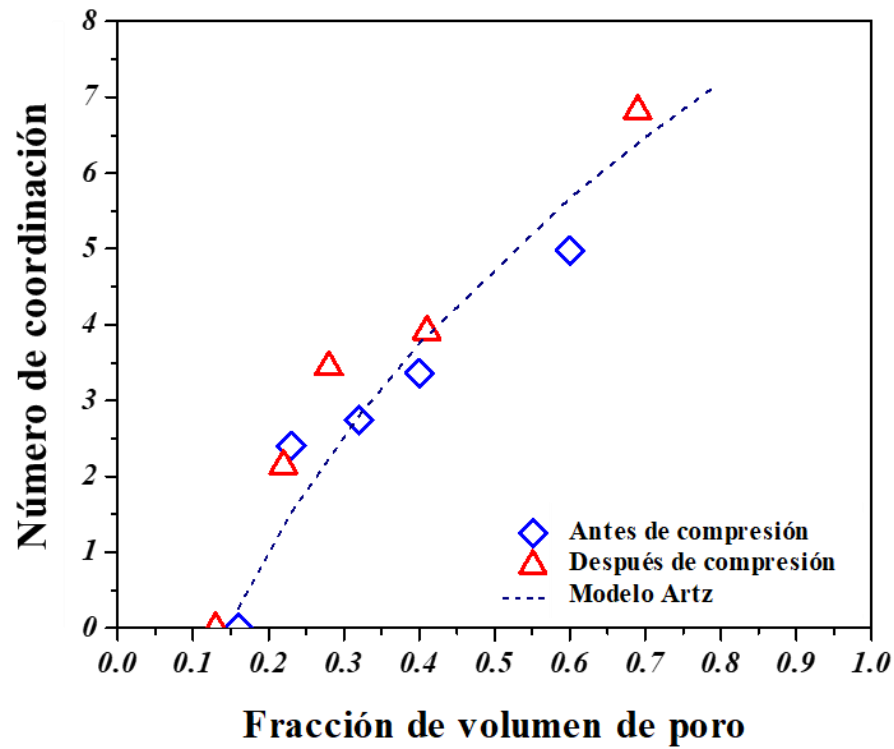


Figura 5.18. Número de coordinación de poros grandes como una función de la fracción en volumen de poros.

Tabla 5-3. Características de los poros en 3D como una función de la fracción en volumen de los poros, antes y después de los ensayos de compresión.

Fracción de volumen de poro	Esfericidad del poro	Superficie esférica (m <sup>-1</sup> )	$\phi < 30^\circ$ (%)	Tortuosidad
<b>Antes de compresión</b>				
0.16	0.73	2200.18	65.4	-
0.24	0.78	5046.34	71.5	2.21
0.32	0.75	6970.52	69.4	1.74
0.4	0.74	8885.01	66.7	1.53
0.6	0.77	9944.08	66.8	1.29
<b>Después de Compresión</b>				
0.13	0.69	3373.18	71.4	-
0.22	0.69	4551.37	72.1	2.13
0.28	0.70	6884.37	72.3	1.86
0.41	0.71	9177.52	69.4	1.46
0.69	0.57	9744.21	52	1.24

La orientación de los poros puede desempeñar un papel importante en el comportamiento de la permeabilidad de las muestras, ya que el flujo sigue el camino más simple. Otro parámetro geométrico importante para la permeabilidad es la tortuosidad ( $\tau$ ) que se estimó mediante el uso del software Avizo®. Encontrando que  $\tau$  disminuye de 2.21 a 1.29 a medida que la fracción en volumen de los poros aumenta de 24% a 60 %, esto puede analizarse consultando la Tabla 5-3. Por otra parte, la superficie específica incrementa a medida que la fracción en volumen de poros también lo hace, lo cual resulta ser lógico, porque depende directamente del volumen de los poros y del tamaño de las partículas, e influirá en la permeabilidad de las muestras.

### 5.5.5 Análisis de compresión

La Figura 5.19 (a) muestra el comportamiento de compresión de las muestras porosas. Se observa que el esfuerzo de cedencia aumenta a medida que la fracción en volumen de las partículas de sal disminuye, como se esperaba, ya que la porosidad juega un papel importante en las propiedades mecánicas. Las pruebas de compresión se interrumpieron cuando la deformación axial alcanzó aproximadamente el 5%. Después de esto, se realizó una segunda adquisición de imágenes en 3D de cada muestra. Para estimar el efecto de la fracción en volumen de poros, el módulo de Young ( $E$ ) y el esfuerzo de cedencia ( $\sigma_y$ ) se estimaron de la curva esfuerzo deformación de la Figura 5.19 (a), y se representó como una función de la fracción en volumen de poros en la Figura 5.19 (b). El valor de  $E$  disminuyó 15 veces al aumentar la fracción en volumen de poros desde 16% hasta 60%. Se encontró el mismo comportamiento para el  $\sigma_y$ , esto es congruente a la ley de potencia propuesta por Gibson y Ashby [166] con el exponente modificado que aquí se propone por Cabezas y col. [140], como se discutió en la sección 5.5.1. Los valores de  $E$  encontrados para las muestras con un volumen de poros superior al 30% coinciden con los informados para las aplicaciones como implantes óseos. Después de los ensayos de compresión interrumpidos aproximadamente a la misma deformación (5%) para todas las muestras, se realizó una nueva adquisición de imágenes en 3D. La Figura 5.15 (b), (d), (f), (h) y (j) muestran cortes virtuales en 2D después de los ensayos de compresión en las muestras.

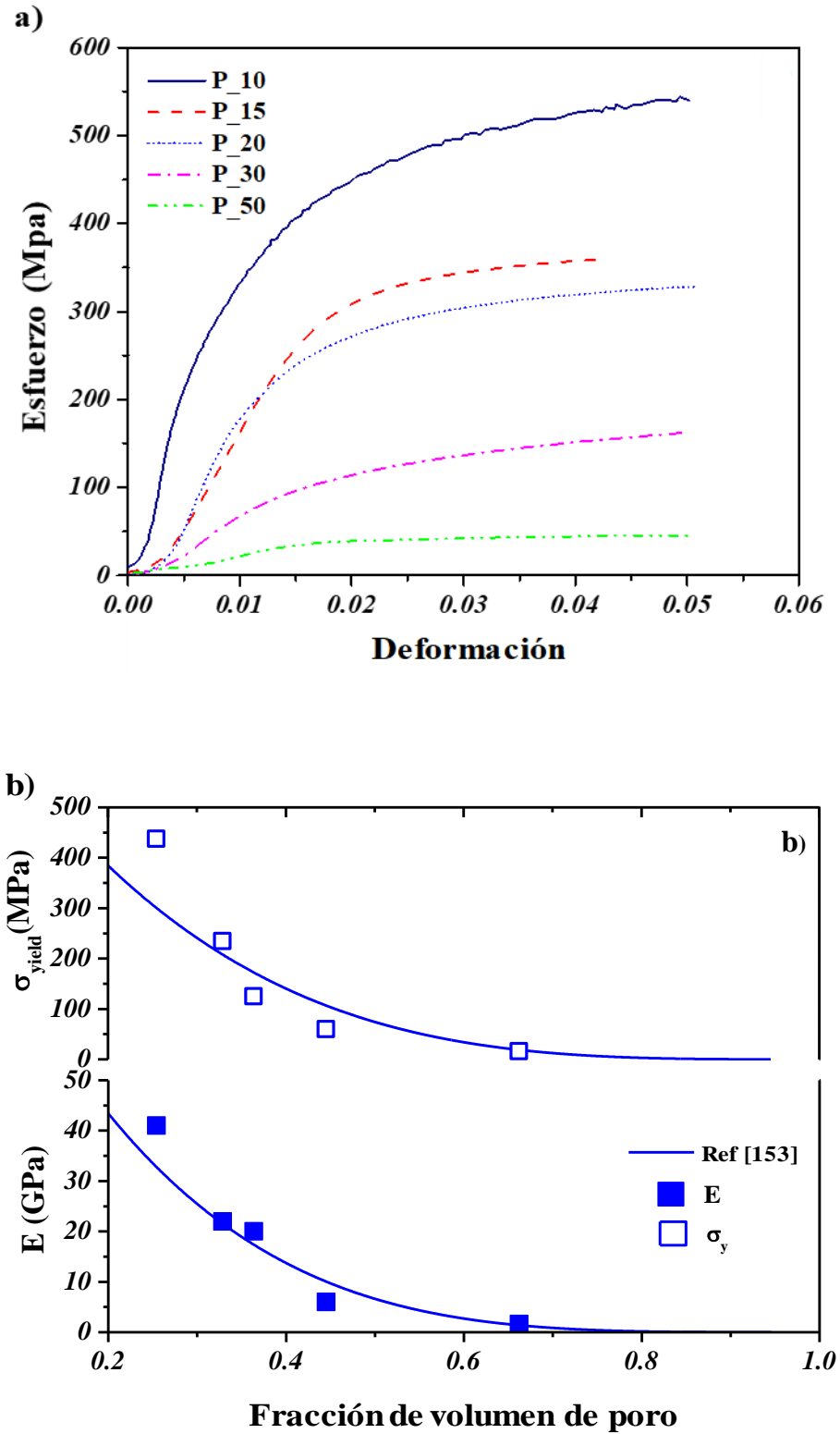


Figura 5.19. Curva esfuerzo deformación de los ensayos de compresión a), y módulo de Young y esfuerzo de cedencia como una función de la fracción de volumen de poro b).



El análisis cualitativo indica que se lograron pequeños cambios en la porosidad de las muestras después de compresión. Gracias a esto, es posible identificar el mismo volumen analizado antes de la compresión. Se observó en las muestras con una fracción en volumen de poro inferior al 32% que algunos poros se unen para formar otros más grandes y la mayoría de los poros pequeños disminuyen su tamaño, o finalmente se cierran completamente. Este comportamiento también fue encontrado por Sing y col. [208] asociando el cierre del poro a su orientación. Por otro lado, para las muestras con fracciones en volumen de poros mayores, se observa la formación de algunas grietas que se propagan a lo largo de los poros grandes. Las grietas observadas van en dirección horizontal, que es perpendicular a la carga de compresión. Los datos cuantitativos confirman que la fracción en volumen de poros disminuyó para las muestras con una fracción en volumen de poros del 32% y que aumenta para muestras con fracciones en volumen mayores. La muestra con la fracción en volumen de poros más baja y más alta presentó la mayor reducción del 18% y un incremento del 15% de la fracción en volumen de poros, respectivamente. La misma tendencia se encontró para la conectividad de los poros, que disminuyó de 87% a 70% por una reducción en la fracción en volumen de poros de 24 % a 22%.

Los tamaños de poros muestran una tendencia diferente, ya que la mayoría de las muestras redujeron sus tamaños de poros, lo que indica que los poros se están cerrando, por lo que, se obtiene una reducción en la fracción de volumen de poros. Al contrario, para la muestra con una fracción en volumen del 60%, el tamaño de los poros aumentó, lo que indica que los poros se están uniendo entre sí. Este efecto podría generarse debido al fallo puntual de las partículas de Ti-6Al-4V, que crea y propaga grietas dentro de la muestra. Esta suposición se encuentra respaldada por el valor de esfericidad de los poros para la muestra con la fracción en volumen de poros más alta que disminuye de 0.77 a 0.57, mientras que, en las otras muestras la esfericidad mostró una reducción insignificante de 0.75 a 0.7 que se debe a la disminución del tamaño de los poros. La orientación de los poros también sugiere que la muestra con la mayor fracción en volumen presenta un comportamiento de compresión diferente, ya que la orientación de los poros se reduce de 66.8 a 52, mientras que, para las otras muestras, la orientación de los poros aumentó ligeramente.

Con el objetivo de ilustrar ambos comportamientos de compresión, en la Figura 5.20 se muestran cortes transversales; antes y después de los ensayos de compresión, para muestras fabricadas con 15% y 50% en volumen de partículas de sal. Además, como ejemplo, los poros seleccionados antes y después de los ensayos de compresión se muestran con la finalidad de ilustrar lo mencionado anteriormente. Se observa que la deformación es homogénea en toda la muestra, reduciendo su altura y aumentando su diámetro. Esto indica que las partículas presentan una sinterización avanzada, formando una matriz sólida interconectada.

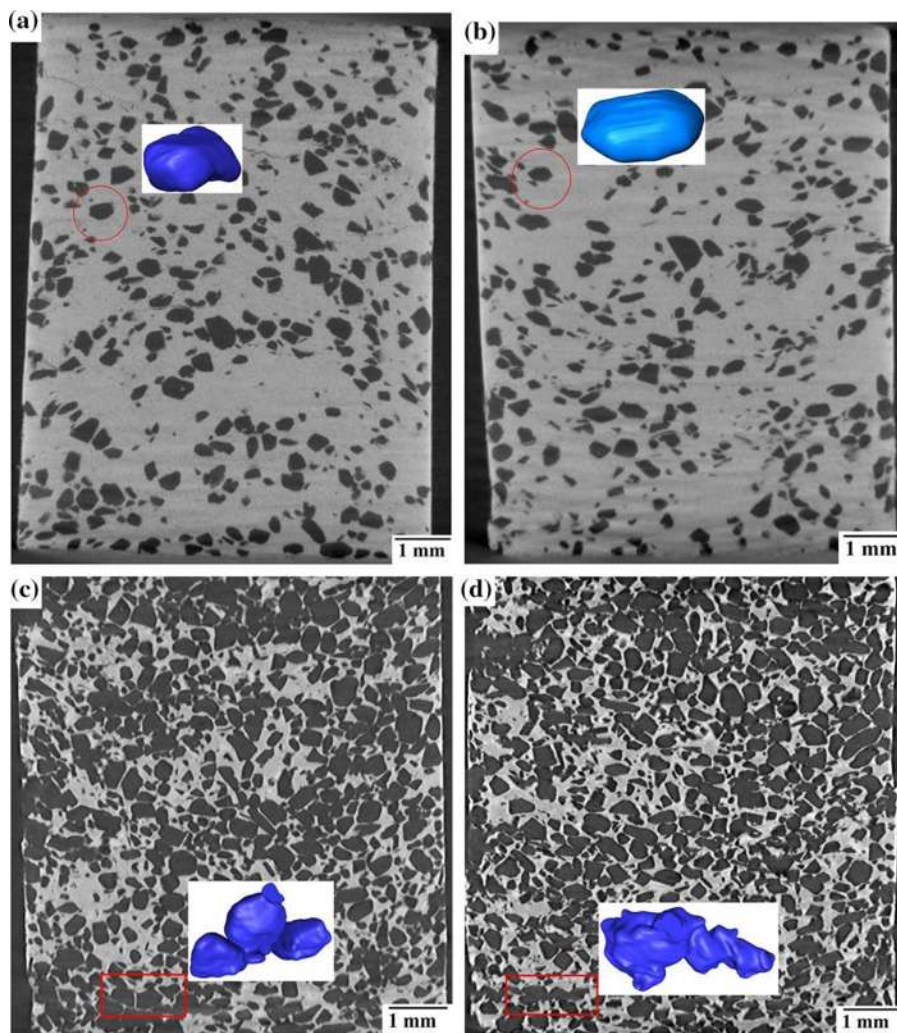


Figura 5.20. Representación en 3D de poros de muestras con; a) y b) 15% antes y después de compresión, respectivamente, lo mismo para c) y d) pero con 50%.

Este comportamiento resulta diferente al reportado por Farías y col. [209], en el que encontraron que las heterogeneidades en la microestructura inducen deformación anisotrópica después de los ensayos de compresión. El análisis cualitativo de los cortes transversales indica que los poros grandes redujeron su tamaño después de la compresión de la muestra con 15% en volumen de partículas de sal, como se observa en las Figuras 5.20 (a) y 5.20 (b), también muestran que el poro tiene una forma alargada en dirección radial a la muestra que se ilustra mediante el poro en 3D, que se observa antes y después de la compresión. A pesar de que los poros parecen estar más redondeados después de la compresión, su tamaño más grande se alarga en la dirección radial, lo que hace que esfericidad disminuya y la orientación de los poros aumente. Lo contrario se observa para la muestra que contiene el 50% en volumen de partículas de sal, ya que el análisis cualitativo indica que se observa una mayor porosidad y que los poros grandes parecen aumentar su tamaño. Esto se logra probablemente rompiendo los contactos puntuales que separan los poros grandes entre ellos, como se muestra en el rectángulo de color rojo en las Figuras 5.20 (c) y 5.20 (d). La representación de los poros en 3D muestra inicialmente tres poros separados por finas paredes sólidas, véase la Figura 5.20 (c), posteriormente, después de la compresión las paredes se rompen y los tres poros se convierten en un poro más grande, lo que aumenta su tamaño y reduce su esfericidad, esto confirma los datos cuantitativos discutidos anteriormente.

### 5.5.6 Análisis de permeabilidad

Una representación de la muestra fabricada con un 50% de partículas de sal se presenta en la Figura 5.21 para ilustrar la selección del volumen utilizado en las simulaciones numéricas de permeabilidad. En la Figura 5.21(a) se presenta la muestra completa con un volumen de  $27 \text{ mm}^3$  en el centro de la muestra, lo que permite observar la porosidad contenida en dicho volumen. La Figura 5.21 (b) muestra la representación en 3D del volumen que se utilizó para las simulaciones, en la que se observan los poros grandes distribuidos sobre todo el volumen. En la Figura 5.21 (c) se observa una representación en 3D del volumen utilizado y de las líneas de flujo a través de los ejes principales de la muestra, donde “x” e “y” representan la dirección radial y “z” el eje vertical. Los valores de permeabilidad obtenidos en los ejes “x” e “y” resultaron muy similares entre ellos, sin embargo, como representan la dirección radial

de las muestras, se calculó un promedio de ambas para obtener el valor de permeabilidad en la dirección radial.

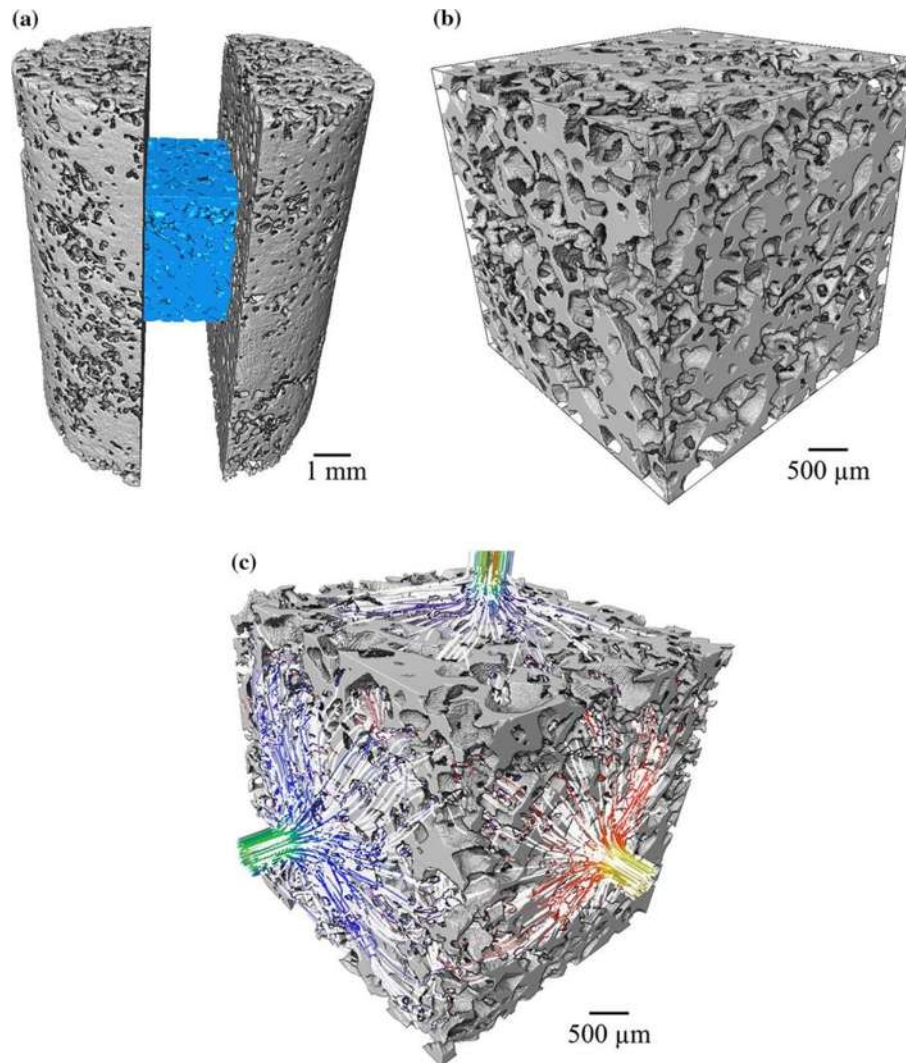


Figura 5.21. Representación en 3D de la muestra fabricada con 50% en volumen de partículas de sal, a) muestra completa, b) volumen en 3D utilizado para las simulaciones numéricas de permeabilidad, y c) volumen en 3D con las líneas de flujo en las tres direcciones principales.

La Figura 5.22 (a) y la Figura 5.22 (d) muestran una representación en 3D de la porosidad contenida en el volumen utilizado para estimar la permeabilidad de las muestras fabricadas con 15 y 50% en volumen de partículas de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Los pseudocolores se utilizan para ilustrar la interconectividad entre los poros, siendo el color azul el de mayor predominio de poro interconectado dentro del volumen. Como se observa en la muestra

fabricada con 15% en volumen de partículas de sal, muestra algunos poros grandes desconectados del poro principal, a pesar del hecho de que la conectividad de los poros es superior al 90%, como se mencionó anteriormente. Esto resulta importante ya que el camino para el transporte de los fluidos se vuelve más complicado y con esto se disminuye la permeabilidad. Las Figuras 5.22 (b) y (c) muestran los patrones de flujo simulados a través de la muestra con 15% en volumen de partículas de sal, que tienen una fracción en volumen de poros del 24%.

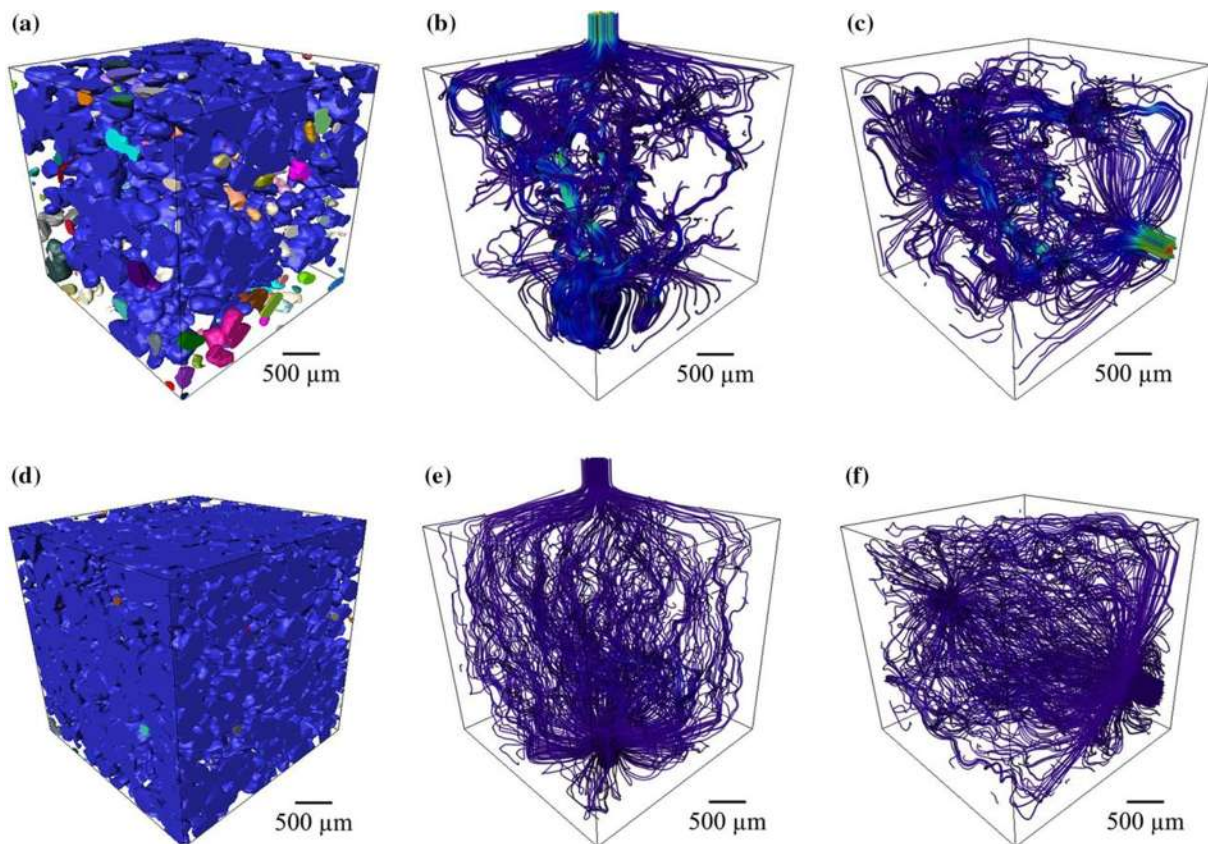


Figura 5.22. Representación del volumen en 3D de la porosidad y de las líneas de flujo para el flujo sanguíneo a través de los poros en las direcciones vertical y horizontal, para las muestras con 15% en volumen de partículas de sal; a), b) y c), y para muestras con un 50% en volumen de partículas de sal; d), e) y f).

En este caso, se puede ver que el fluido pasa principalmente a través del centro de las muestras en la dirección axial, véase la Figura 5.22 (b), que muestra un aumento en la velocidad del fluido en diferentes zonas del volumen que se identifica por los colores verde y amarillo en las trayectorias. Para la dirección radial, véase la Figura 5.22 (c), se puede

observar que el fluido encontró más vías para pasar a través del volumen, aunque se observa el mismo aumento de la velocidad en el mismo lugar que el observado en la dirección axial. Por otro lado, para la muestra fabricada con 50% en volumen de partículas de sal, que contiene una fracción en volumen de poros del 60%, es posible observar más líneas de flujo de trayectoria en ambas direcciones tanto axial como radial, y no se detecta un incremento en la velocidad sanguíneo simulado al mostrar colorees similares en los patrones de fluidos, lo que se observa en las Figuras 5.22 (e) y 5.22 (f).

Los valores de permeabilidad obtenidos de las simulaciones numéricas de los volúmenes en 3D obtenidos a partir de las imágenes de microtomografía se muestran en la Figura 5.23. Las simulaciones numéricas se realizaron en muestras antes (BC) y después de compresión (AC), así como en ambos ejes; vertical y radial. La Figura 5.23 (a) muestra los valores de permeabilidad en función de la fracción en volumen de poro y se encontró que la permeabilidad aumenta a medida que incrementa la fracción en volumen de poros, tal como se esperaba. También se encontró que la permeabilidad resulta ser mayor en la dirección radial que en la dirección vertical, que es el eje de compactación. Los valores de permeabilidad de las muestras antes de la compresión en la dirección vertical se encuentran en el rango de 0.16 hasta  $1.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ , mientras que en la dirección radial van de 0.25 a  $2.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ . La relación de la permeabilidad en la dirección radial con respecto a la axial disminuye de 1.8 a 1.3 a medida que la fracción en volumen de los poros incrementa de un 24 a un 60%. Esto es consistente con la orientación de los poros que disminuyó de 72% a 66% a medida que aumentaba la fracción en volumen de poros. Se encontró que la permeabilidad aumenta alrededor de diez veces al aumentar la fracción en volumen de 24 a 60% en ambas direcciones. Los valores de permeabilidad coinciden con los medidos experimentalmente por Nauman y col. [190] en huesos de fémur proximales y vertebrales humanos, que informaron un rango de valores de permeabilidad amplio para los huesos humanos ( $2.68 \times 10^{-11}$  a  $2 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ ). También encontraron una anisotropía alta cuando la permeabilidad se mide en la dirección longitudinal y transversal de los huesos, cuya relación va de 2.05 a 23.3 y concluyeron que la anisotropía es relativa al sitio atómico del hueso. Los valores de permeabilidad estimados mediante simulaciones numéricas en este trabajo son ligeramente más bajos que los reportados para el hueso trabecular humano ( $0.4\text{-}11 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ )

medidos a partir de calcáneo fresco congelado de cadáveres pro Grimm y Williams [210]. Los valores de permeabilidad también son consistentes para materiales porosos con cantidades similares de fracción en volumen y tamaño de poro fabricados por la técnica del soporte espaciador [195] o por la fabricación de aditivos [196, 198].

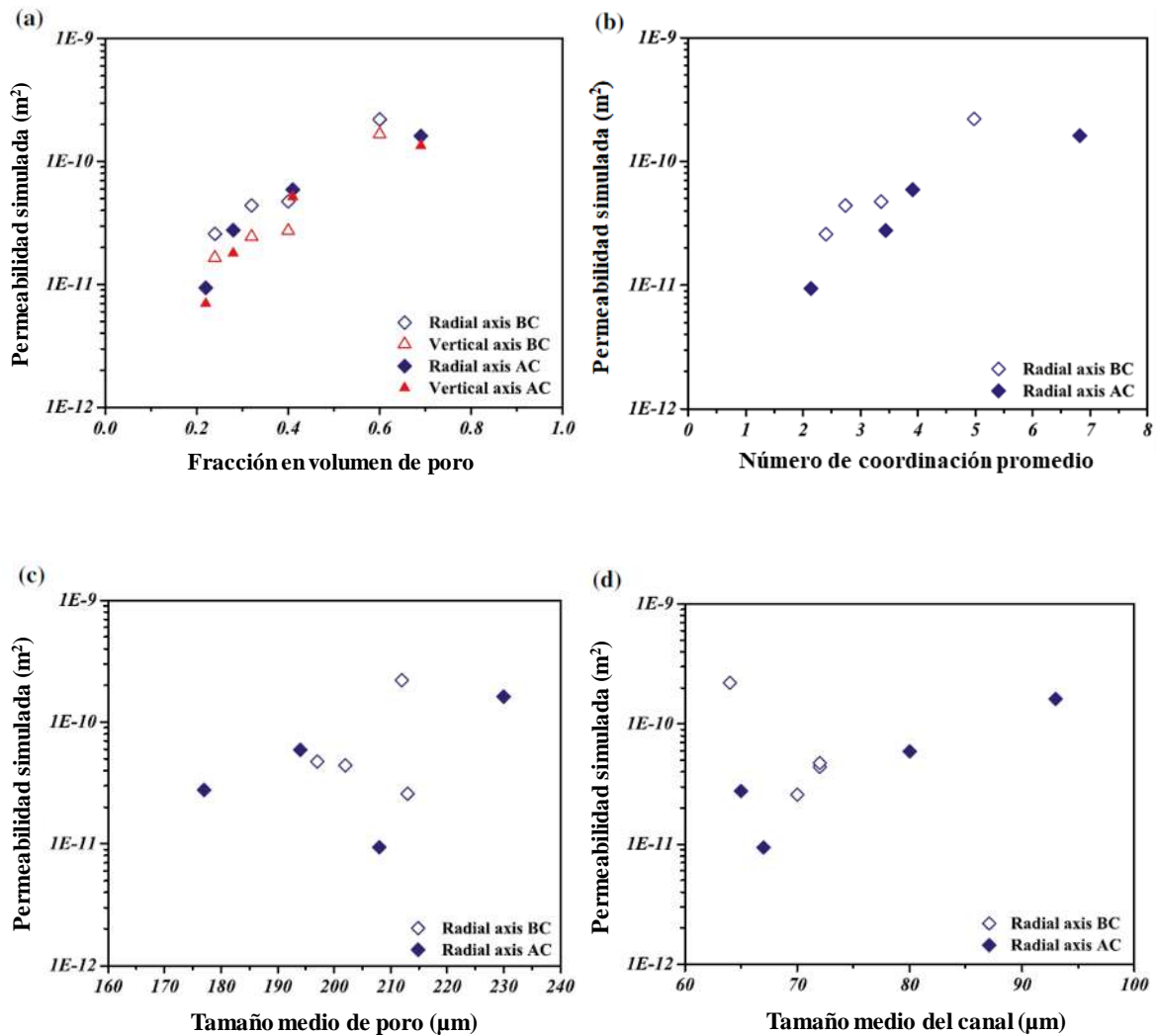


Figura 5.23. Permeabilidad estimada a partir de las simulaciones numéricas en función de; a) fracción en volumen de poro, b) número de coordinación promedio de poros grandes, c) tamaño medio de poro, y c) tamaño medio del canal.

Con el objetivo de establecer las características que afectan la permeabilidad, las Figuras 5.23 (b), (c) y (d) muestran la permeabilidad en función del número de coordinación, el tamaño medio de poro y el tamaño medio del canal, respectivamente. En este caso, se

encontró que la permeabilidad aumentó linealmente cuando también lo hicieron el número de poros de coordinación y el tamaño de canal. También se observa un aumento en el tamaño de poro generando que la permeabilidad incremente, pero la tendencia resulta ser menos clara, tal vez porque el tamaño medio de poro es casi la misma para todas las muestras. Diferentes trabajos han evaluado el efecto del tamaño del poro sobre la permeabilidad, así como la unión celular y han demostrado que la permeabilidad aumenta tanto como lo hace el tamaño del poro, han evaluado tamaños de poro entre 80 y 325  $\mu\text{m}$  [211, 212]. El número de coordinación y el tamaño del canal influyen la permeabilidad, ya que reducen la tortuosidad de las rutas de flujo y con ello aumentan la cantidad de rutas de flujo posibles, como se mencionó anteriormente, véase las Figuras 10 (b), (c), (e) y (f).

Finalmente, la permeabilidad de las muestras después de la compresión muestra una pequeña reducción de su valor, sin embargo, esto se debe principalmente a la reducción del volumen de los poros y del tamaño del canal. De hecho, el tamaño de canal medio parece tener un efecto mayor sobre la permeabilidad de las muestras después de los ensayos de compresión.

## 5.6 Conclusiones

Materiales con un amplio rango de porosidad se fabricaron sinterizando polvos de la aleación Ti-6Al-4V con partículas de sal de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  que actuaron como soportes espaciadores. Se han evaluado el comportamiento cinético mediante ensayos de dilatometría, el comportamiento de sinterización, las propiedades mecánicas, análisis y obtención de imágenes en 3D, así como el efecto de la fracción en volumen de poros sobre el comportamiento de compresión y la permeabilidad mediante microtomografía computarizada y simulaciones numéricas de flujo y las características de los poros, y las principales conclusiones son las siguientes:

Como era de esperar, la densidad relativa disminuye al incrementar la fracción en volumen de las partículas de sal y se ha propuesto un modelo analítico simple para predecir los posibles valores de la densidad en verde y de las muestras sinterizadas, lo que tiene en cuenta el efecto



esférico de la introducción de las partículas grandes e irregulares dentro del empaquetamiento de las pequeñas y esféricas.

La contracción axial se promueve tanto como se añade mayor cantidad de fracción en volumen de partículas de sal, porque las partículas que se encuentran alrededor de los poros grandes son libres para reorganizarse y por la deformación de los poros grandes debido al esfuerzo generado por la sinterización.

Los poros grandes generados por las partículas de las sales, se distribuyeron de manera al azar dentro de las muestras sin formar aglomeraciones, teniendo una distribución homogénea de éstas, esto debido a que las partículas de los polvos de la aleación Ti-6Al-4V son más pequeñas que las partículas de la sal, lo que permite una mejor distribución. El análisis de imágenes en 3D indicó que la interconectividad completa de los poros grandes se logra cuando la fracción en volumen de las partículas de sal se encuentra por encima del 20% en volumen. Además, este análisis proporcionó distribuciones de tamaño de poro y canal, que se encuentran en el rango de tamaños que son sugeridos para implantes óseos.

Las propiedades mecánicas de compresión deducidas de la densidad simple cubren rangos de valores amplios que son consistentes con los datos del hueso humano. Estos valores aumentan a medida que la densidad relativa incrementa, siguiendo las leyes de potencia propuestas por Gibson y Ashby, con un exponente ajustado a partir de los datos experimentales obtenidos.

Acoplando la ecuación propuesta para estimar los valores de la densidad relativa en verde y sinterizada, así como la ley de potencia de Gibson y Ashby, es posible predecir las propiedades mecánicas en función de la fracción en volumen de las partículas de sal de bicarbonato de amonio, siguiendo el procedimiento utilizado aquí, que será muy útil para producir materiales con propiedades a la medida o requeridos.

Las características del poro obtenidas en las muestras porosas concuerdan con las características de las partículas de los formadores de poros que indican una buena dispersión

dentro de la matriz de las partículas de la aleación de Ti-6Al-4V. Por lo tanto, la forma alargada de las partículas generó una orientación preferencial de los poros debido a la técnica de procesamiento empleada. Gracias al análisis de microtomografía también fue posible analizar el número de coordinación de poros grandes, cuyo promedio sigue el modelo de Artz en función de la fracción en volumen de poros. También se demostró que la fracción en volumen de poros obtenida después de la sinterización está íntimamente relacionada con la cantidad de formadores de poros utilizados.

Se detectaron dos comportamientos de compresión diferentes en muestras porosas que dependen de la fracción en volumen de poros y del espesor de la pared del material sólido. Para fracciones en volumen de poros inferiores al 40% se encontró que los poros se cierran durante la deformación plástica, lo que sugiere que absorben energía durante las pruebas de compresión. Por otro lado, cuando la fracción en volumen de los poros es superior al 40%, la coalescencia de los poros se produce al agrietar los puntos de contacto sólidos finos que dan origen a las fisuras, que se propagan en la muestra aumentando el tamaño del poro y la fracción en volumen de poros.

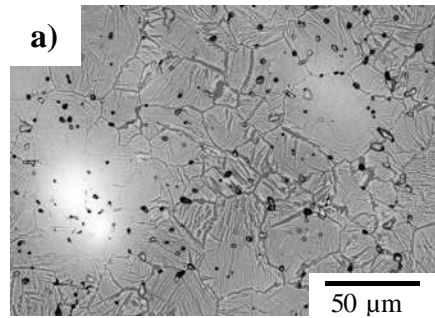
La permeabilidad se vio influenciada por la fracción en volumen de poros, el tamaño medio del canal, el número de coordinación de poros y la forma de los poros. Los tres primeros generan un incremento en la permeabilidad cuando estos aumentan. El tamaño del canal tiene una respuesta lineal en función del número de coordinación promedio de los poros. Mientras tanto, la fracción en volumen de los poros parece tener un comportamiento que sigue la ley de potencia con respecto a la permeabilidad. Por otro lado, la forma de los poros induce una anisotropía en la permeabilidad, que es más alta en la dirección de la dimensión más grande de la orientación de los poros. Esta anisotropía resulta adecuada porque los huesos reales muestran el mismo comportamiento anisotrópico, aunque mucho más alto que el medido aquí. Sin embargo, podría ser posible replicar valores similares de anisotropía en las propiedades de flujo utilizando formadores de poros más alargados que crean una dirección preferencial durante las etapas de procesamiento.



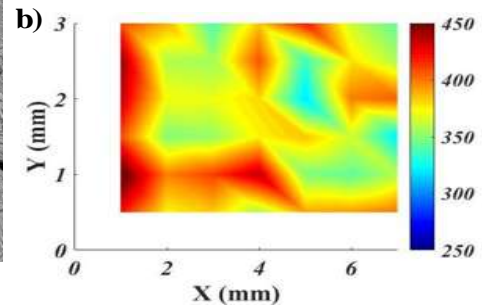
También se concluye que la muestra con una fracción en volumen de poros del 60 % mostró propiedades cercanas a las reportadas para los huesos reales con respecto a las propiedades mecánicas y de permeabilidad. Las características de los poros también se encuentran entre las recomendadas para el cultivo de osteoblastos y la ingeniería del tejido del cartílago. Por lo tanto, será posible el uso para implante óseo de este tipo de muestras.

## CAPÍTULO VI

# RESULTADOS. SISTEMA COMPUESTO



(a) Imagen por MEB de Ti64 con 30% Ta



(b) Distribución de los valores de microdureza

6.1 Dilatometría

6.2 Energía de Activación

6.3 Observación por MEB

6.4 Microscopia Óptica

6.5 Difracción de rayos X

6.6 Evaluación de propiedades mecánicas

6.7 Conclusiones

## 6 RESULTADOS. SISTEMA COMPUESTO

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la fabricación de materiales compuestos que consiste en estudiar el efecto de la inclusión de partículas diferentes a la aleación Ti64 sobre la cinética de densificación. En este caso se estudió la adición de partículas de Ta, debido a que mejoran las propiedades de dureza y además ayudan con la biocompatibilidad de la aleación. Se analizó el efecto que se tiene con los diferentes porcentajes en volumen de inclusiones de Ta sobre la cinética de sinterización, la determinación de los valores de la energía de activación para conocer los parámetros activos durante el sinterizado de los compuestos, los cambios microestructurales mediante MEB, DRX y MO fue llevada a cabo en los compuestos sinterizados y la evaluación de las propiedades mecánicas pertinentes al módulo de Young, el esfuerzo de cedencia y dureza.

### 6.1 Dilatometría

A partir del análisis de los datos obtenidos por dilatometría se presenta la Figura 6.1 que muestra la evolución de la densidad relativa como una función de la temperatura para las muestras sinterizadas a 1260°C con los distintos porcentajes en volumen de Ta utilizados. En este caso, se observa que los valores iniciales de la densidad relativa para cada una de las muestras son distintos, ya que estos valores disminuyen conforme el porcentaje de Ta incrementa, lo mismo que sucede con los valores finales de la densidad relativa, notando de esta manera la influencia que tiene el incremento del material de refuerzo para una misma temperatura, incluso el progreso de la densificación relativa que se alcanza durante el periodo isotérmico es mayor para la muestra sin inclusiones en relación a las muestras que contienen distintos porcentajes de Ta.

Para mostrar el efecto de las diferentes temperaturas de sinterización se presentan las imágenes de la Figura 6.2 que de la misma manera muestran el progreso de la densificación relativa en función de la temperatura, en cada una de ellas se exhiben las curvas correspondiente a las diferentes temperaturas de sinterización (1150-1260°C) para cada porcentaje en volumen de Ta empleado (0-30%), según se indique en cada una de las imágenes.

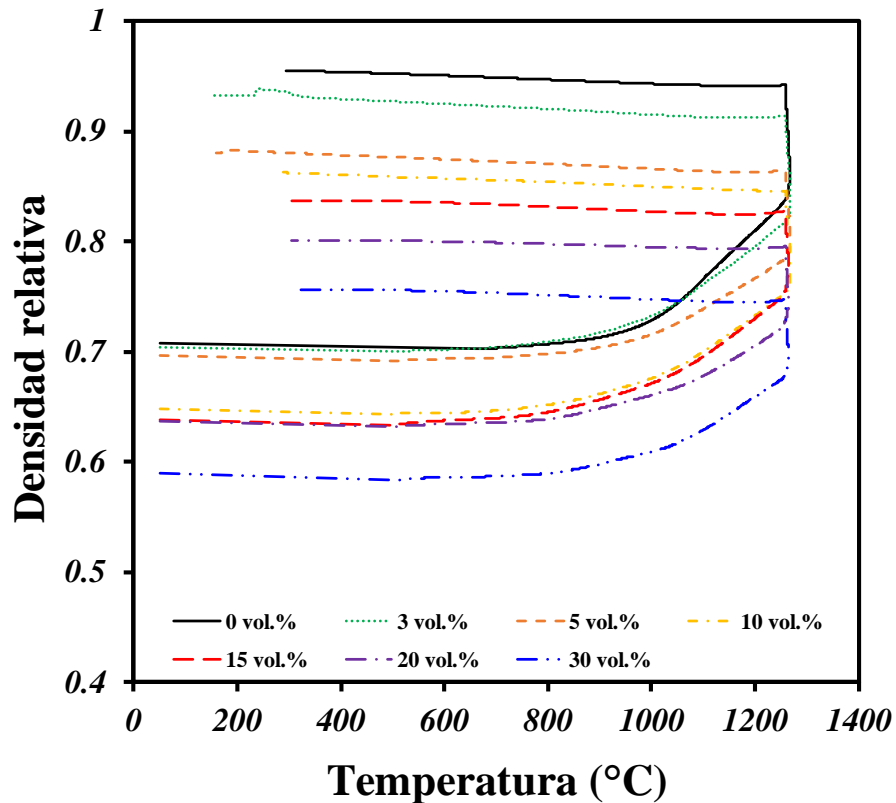


Figura 6.1. Progreso de la densificación relativa como una función de la temperatura de sinterización a 1260°C, con los distintos porcentajes de Ta utilizados para cada muestra.

En este caso el comportamiento es evidente según lo que indica la teoría del sinterizado, ya que a menor temperatura; la densificación que se logra obtener al final es menor en relación a la mayor temperatura, en este caso, este comportamiento puede observarse a pesar de que se tengan diferentes fracciones en volumen de Ta para cada una de las muestras, tal como era de esperarse, por lo que el incremento de Ta en las muestras no afecta el comportamiento de la temperatura para ninguno de los casos. Según lo observado en las Figuras 6.1 y 6.2 (a-b) la densidad relativa inicial disminuye lentamente durante los primeros instantes de manera casi inapreciable hasta alrededor de los 850°C, este comportamiento es igual, pero hasta los 800°C para las muestras que contienen mayor porcentaje en volumen de Ta como se puede ver en la Figura 2(c-d). Este comportamiento es debido a la expansión térmica del material la cual disminuye para los porcentajes más bajos de Ta. A partir de esta temperatura, según sea el caso, se comienza a tener un incremento fuerte y repentino de la densificación lo que evidencia el comienzo del sinterizado, hasta llegar a la temperatura de sinterización con un incremento adicional en la densidad relativa

durante la meseta de temperatura isotérmica, posteriormente la densidad continúa avanzando suavemente durante el periodo de enfriamiento como resultado de la contracción térmica, mostrando un comportamiento lineal alrededor de hasta los 300°C.

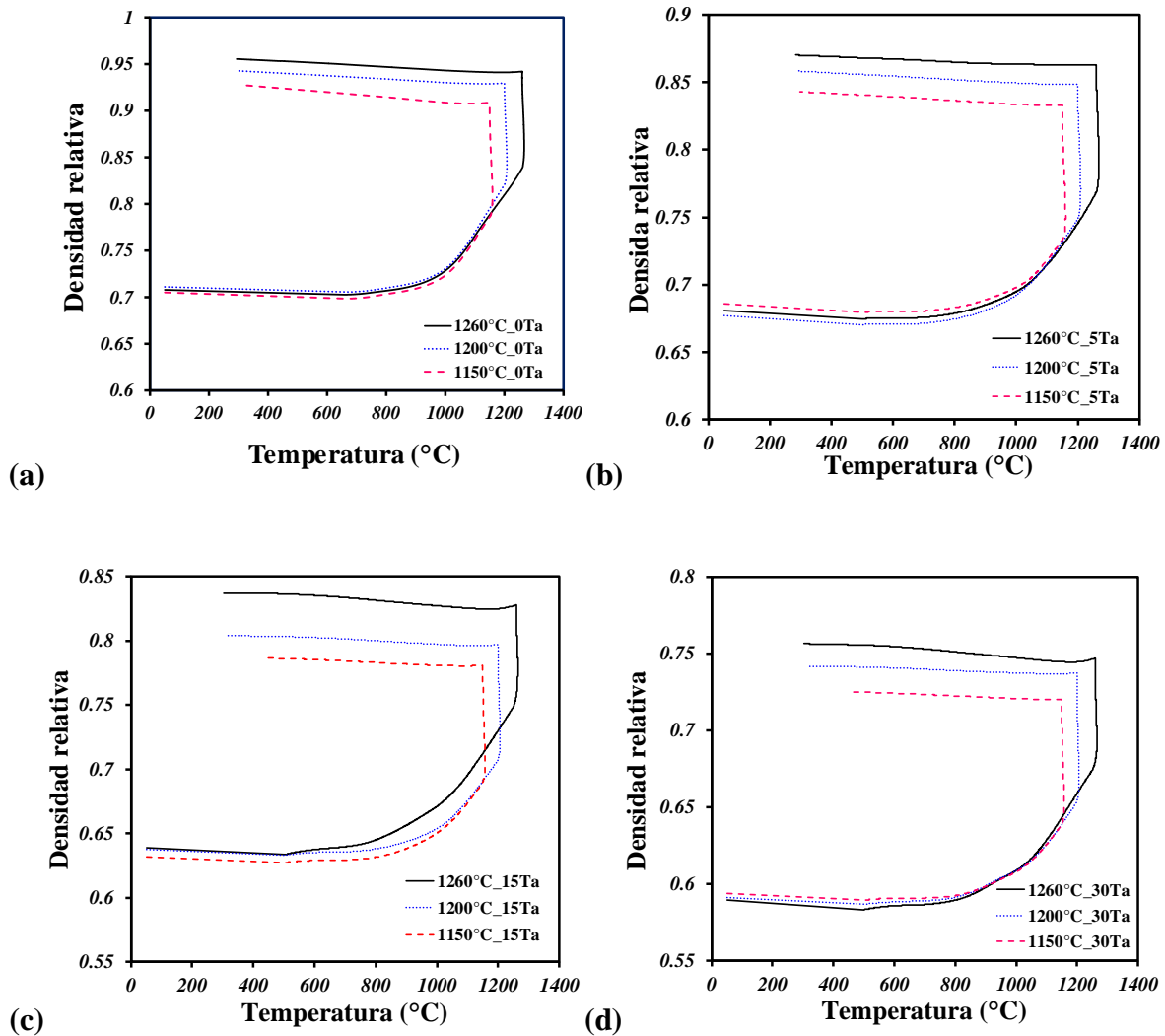


Figura 6.2. Evolución de la densificación relativa como una función de las distintas temperaturas de sinterización; a) sin Ta, b) 5% Ta, c) 15% Ta, y d) 30% Ta.

Como complemento adicional de comparación la Figura 6.3 muestra la densidad relativa final que se obtuvo para cada una de las muestras, como una función de los distintos porcentajes en volumen de inclusiones de Ta, esto para las distintas temperaturas de sinterización. Se observa una disminución con una tendencia casi lineal de la densidad máxima alcanzada (96%) conforme el porcentaje de Ta en las muestras incrementa y

conforme la temperatura de sinterización disminuye, lo que ya había sido mencionado anteriormente. En este caso la densificación menor que se tiene, corresponde a la muestra con 30% en volumen de Ta y sinterizada a 1150°C con un valor de la densidad relativa del 73% que es 30% menor en comparación con la muestra con 3% de Ta y sinterizada a 1260°C que presenta un valor en la densidad relativa del 94%, semejante a la muestra sin inclusiones pero sinterizada a 1150°C. Considerando la Temperatura más baja de sinterización (1150°C) la mayor densificación que se obtuvo para las muestras con inclusiones fue del 89%. Considerando todas los materiales sinterizados con y sin inclusiones en la Figura 6.3 puede verse que los valores de densidad relativa van desde un 73% hasta un 92% y si se analizan únicamente los materiales que contienen inclusiones de Ta se observa que los valores de la densidad relativa se encuentran en un rango que varía desde el 73% hasta el 94%. El efecto de la temperatura de manera general para todas las muestras también es apreciable en la Figura 6.3, lo que permite comparar entre sí los valores en función de la temperatura de sinterización y del porcentaje de Ta que contenga el compuesto.

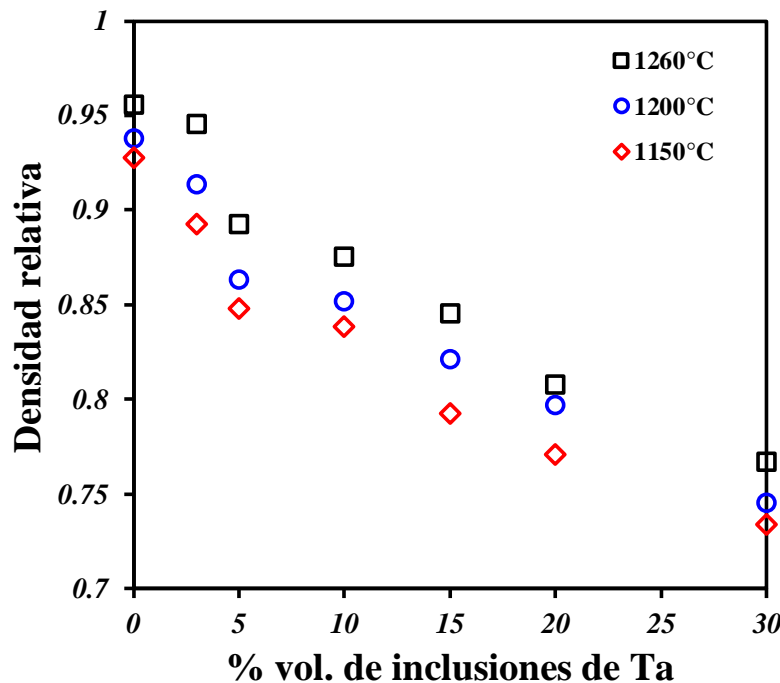


Figura 6.3. Densidad relativa final (sinterizada a diferentes temperaturas) como una función de la fracción en volumen de partículas de Ta, para los compuestos fabricados.



Para apreciar los cambios de volumen en bulto en la microestructura interna de los compuestos durante la sinterización con los distintos porcentajes en volumen de inclusiones se muestra la Figura 6.4 que representa la rapidez de densificación definida como  $dp/dt$ , está en función de la temperatura para las muestras sinterizadas a  $1260^{\circ}\text{C}$  con los distintos porcentajes en volumen de las inclusiones de Ta. El comportamiento que se aprecia en la Figura 6.4 es semejante para las otras temperaturas de sinterización. Se observa que hay dos cambios de volumen significativos representados como picos en las curvas, el primer cambio que se observa en las curvas entre el rango de temperaturas de  $740$  a  $920^{\circ}\text{C}$ , lo que indica que durante el calentamiento está sucediendo algo en la microestructura interna de los compuestos y en la muestra sin inclusiones, este efecto se ve afectado por el incremento de inclusiones de Ta, ya que la posición del pico se desplaza hacia la derecha conforme incrementa el Ta en los compuestos. Estos valores pueden observarse de manera más clara en la Tabla 6-1 donde el desplazamiento del primer cambio de volumen que se identifica en la Figura 6.4 es a una temperatura mayor para el 30% de Ta, siendo 24% la temperatura mayor en relación a la muestra sin inclusiones.

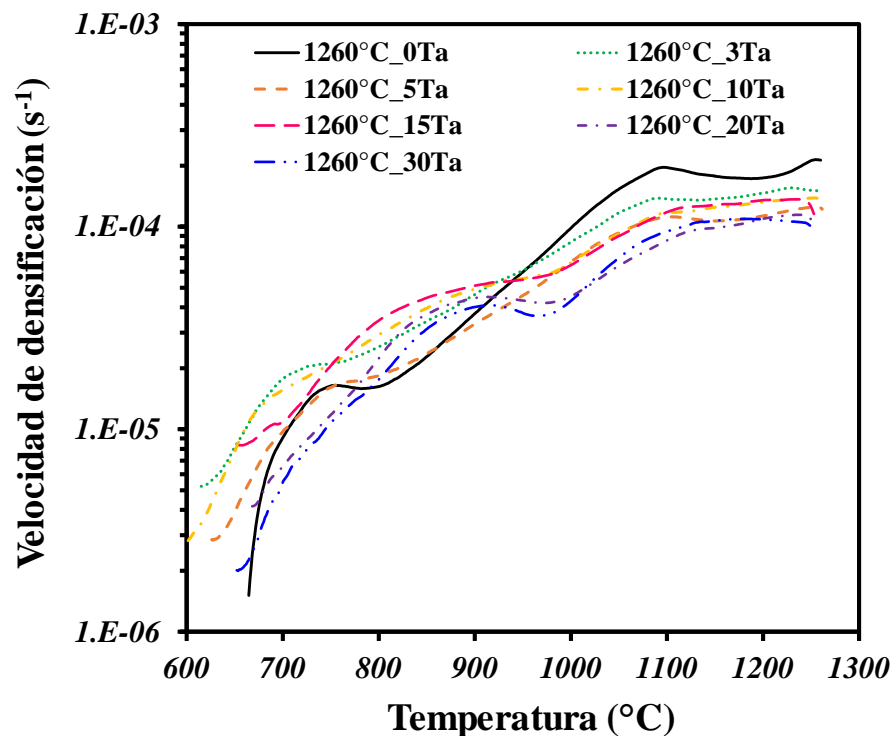


Figura 6.4. Velocidad de densificación como una función de la temperatura para las muestras sinterizadas a  $1260^{\circ}\text{C}$  durante el calentamiento, con todos los % en volumen de Ta utilizados.

Tabla 6-1. Cambios de volumen para cada uno de los picos registrados a distintas temperaturas en función del porcentaje en volumen de Ta en las muestras, obtenidos por dilatometría de la Figura 4.4.

% Vol. Ta	Temperatura (°C)		
	Pico 1 - Calentamiento	Pico 2 - Calentamiento	Pico 3 - Calentamiento
0	746.45	1093.95	1015.95
3	754.75	1104.65	10004.05
5	759.95	1117.05	996.25
10	830.05	1132.25	977.45
15	836.55	1151.55	937.05
20	891.95	1195.15	841.15
30	923.95	1221.45	814.75

Para analizar la influencia de este primer cambio de volumen (pico1) que se registra en función de la adición de las inclusiones de Ta, se presenta la Figura 6.5 que de igual manera muestra la rapidez de densificación como una función de la temperatura únicamente para tres muestras: (i) la muestra sin inclusiones, (ii) la muestra que tiene la menor cantidad de inclusiones (3%) y (iii) la que contienen el mayor número de inclusiones (30%). En este caso, se puede ver que se trazó un pendiente en cada uno de los primeros cambios de volumen del pico 1, de estas muestras que indican un cambio en sus pendientes, presentando una inclinación menor la pendiente de la muestra sin inclusiones e incrementando la inclinación de esta pendiente conforme la adición de Ta en los compuestos es mayor, lo que indica que la rapidez de densificación se retrasa, desplazándose de esta manera, el primer cambio de volumen a una mayor temperatura en función del aumento de Ta en los compuestos.

El primer cambio de volumen, no se asocia específicamente a un posible cambio en la microestructura del material, o que se haga mención al respecto, ya que no ha sido reportado en la literatura o trabajos previos de investigación. Sin embargo, existen otros trabajos que se han enfocado a estudiar el comportamiento cinético de la sinterización de polvos de la aleación Ti64 [18, 92, 213] y polvos de Ti [8, 71], en estos trabajos únicamente se hace énfasis al cambio de la transición de la fase  $\alpha$  a la fase  $\beta$  por encima de los 850°C que se dan en el titanio [214], sin dar información con respecto a lo que ocurre con el primer cambio de volumen que también se presenta en las muestras sin inclusiones pero sin ningún desfaseamiento de este, tal como se ve en la Figura 6.5. Por lo que, se propone que este primer

cambio de volumen registrado podría estar asociado a la difusión que existe entre las partículas de Ta en la matriz de la aleación Ti6Al4V. Presentando una mayor rapidez de difusión de las partículas de Ta en la matriz, cuando se tienen menor porcentaje en volumen de estas.

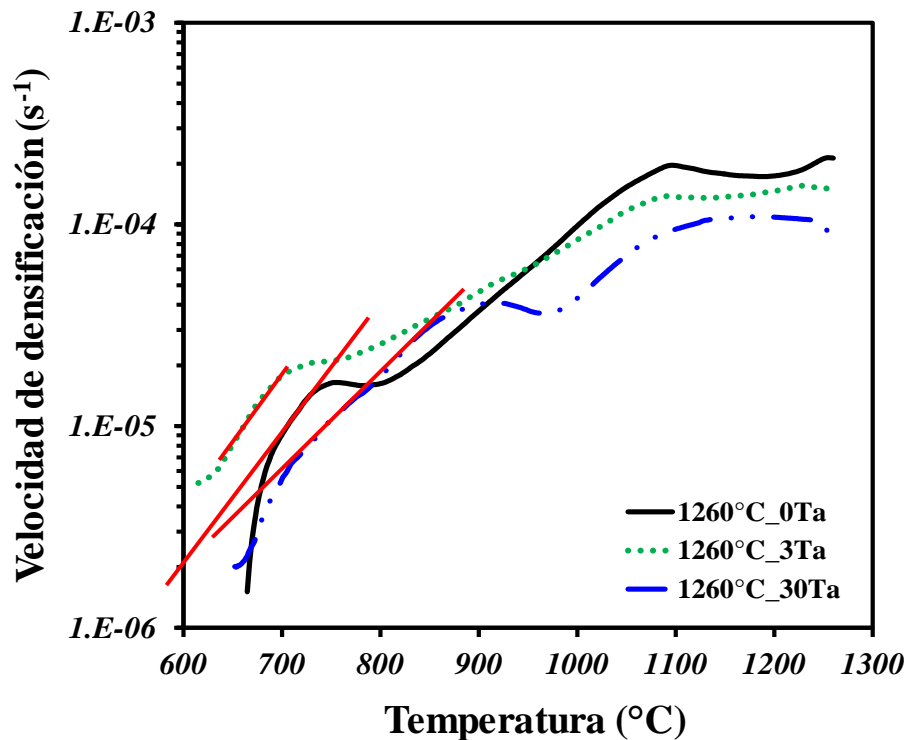


Figura 6.5. Velocidad de densificación como una función de la temperatura, sinterizadas a 1260°C durante el calentamiento. Únicamente para las muestras sin inclusiones, con el porcentaje más bajo y el más elevado de Ta.

El segundo cambio de volumen que se presenta en las muestras como se ve en la Figura 6.4 se da entre el rango de temperaturas de 1090 a 1220°C, estos valores han sido reportados en la Tabla 6-1 para conocer los valores exactos de temperatura a los que ocurre el segundo cambio de volumen del pico 2 durante el calentamiento, para cada una de las diferentes muestras sinterizadas a 1260°C y con los distintos porcentajes de Ta. Este cambio de volumen ya fue discutido anteriormente en la parte del estudio del sistema denso, que indica el cambio de transición de la fase  $\alpha$  a la fase  $\beta$  del titanio, cambiando de una microestructura hexagonal compacta (hcp) a una microestructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) [80, 214-216]. Se puede observar que el cambio de transición de una fase a otra,

también se desplaza a una mayor temperatura conforme el porcentaje en volumen de las partículas de Ta es mayor. Es decir, que con el 30% de Ta la transición de la fase  $\alpha$  a la fase  $\beta$  ocurre a los 1221.45°C que representa un incremento de 128 °C para la muestra sin inclusiones de Ta, donde la transición ocurre a una temperatura menor a los 1093.95°C.

Para tener una comparativa con respecto a los cambios de volumen durante el calentamiento, se presenta de la misma manera que en la Figura 6.5, la rapidez de densificación como una función de la temperatura para las muestras sinterizadas a una temperatura de 1260°C, durante el enfriamiento, pero de manera representativa de cuatro curvas correspondientes; a la muestra sin inclusiones, y muestras con 3, 15 y 30 % Ta, tal como se observa en la Figura 6.6. Únicamente el segundo cambio de volumen referido a la transición de  $\beta \rightarrow \alpha$  es apreciable durante el enfriamiento de las muestras sinterizadas, ya que el primer cambio de volumen no reaparece, lo que indica que el Ta se difunde en la matriz de la aleación Ti6Al4V únicamente durante el calentamiento y permanece distribuido sobre los compuestos posterior a la sinterización y al enfriamiento [80, 217].

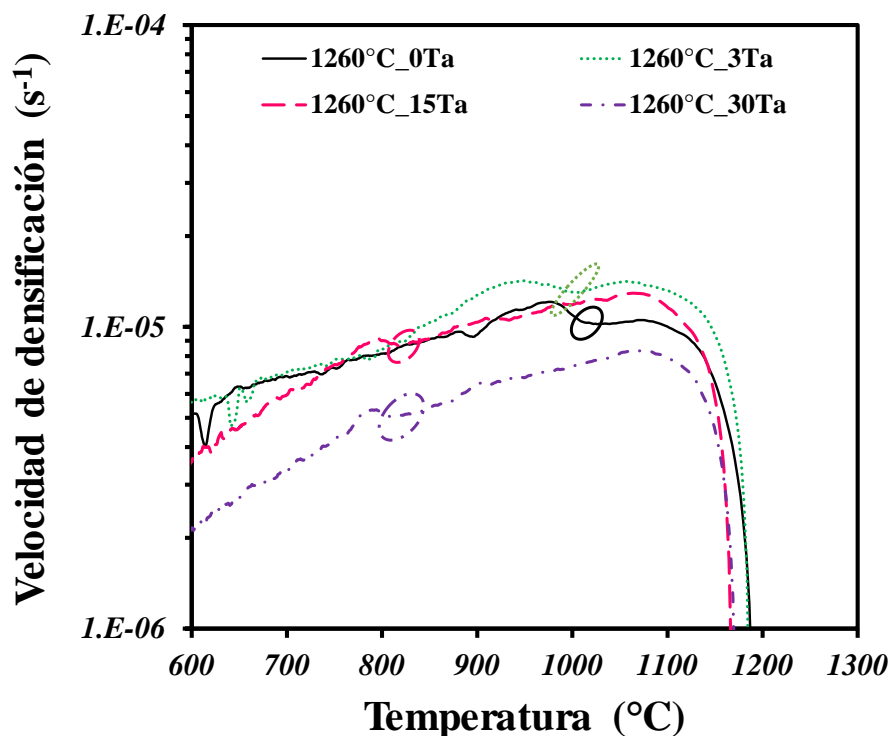


Figura 6.6. Rapidez de densificación como una función de la temperatura para las muestras sinterizadas a 1260°C durante el enfriamiento, para las muestras con 0, 3, 15 y 30% de Ta.

En cada una de las curvas que aparecen en la Figura 6.6 se marca con un círculo el cambio de volumen representado por el comienzo de cada uno de los picos. En este caso sucede lo contrario a lo sucedido durante el calentamiento en la Figura 6.4, ya que aquí la temperatura de transición se desplaza hacia una menor temperatura, estos valores están reportados en la Tabla 6-1 como pico 2 durante el enfriamiento para todos los porcentajes de Ta. Aquí se observa que la temperatura de transición de  $\alpha \rightarrow \beta$  para la muestra sin inclusiones es de 1015.95°C y va hasta 814.75 para la muestra que tiene el 30% Ta, esto debido a que el Ta actúa como estabilizador de la fase  $\beta$  en la aleación Ti6Al4V haciendo que permanezca esta fase sin cambiar durante un tiempo más prolongado en el enfriamiento, teniendo como resultado mayor cantidad de fase  $\beta$  remanente que es retenida por el efecto estabilizador de las inclusiones, permitiendo que la fase  $\beta$  sea más estable a temperatura ambiente [214, 218-220].

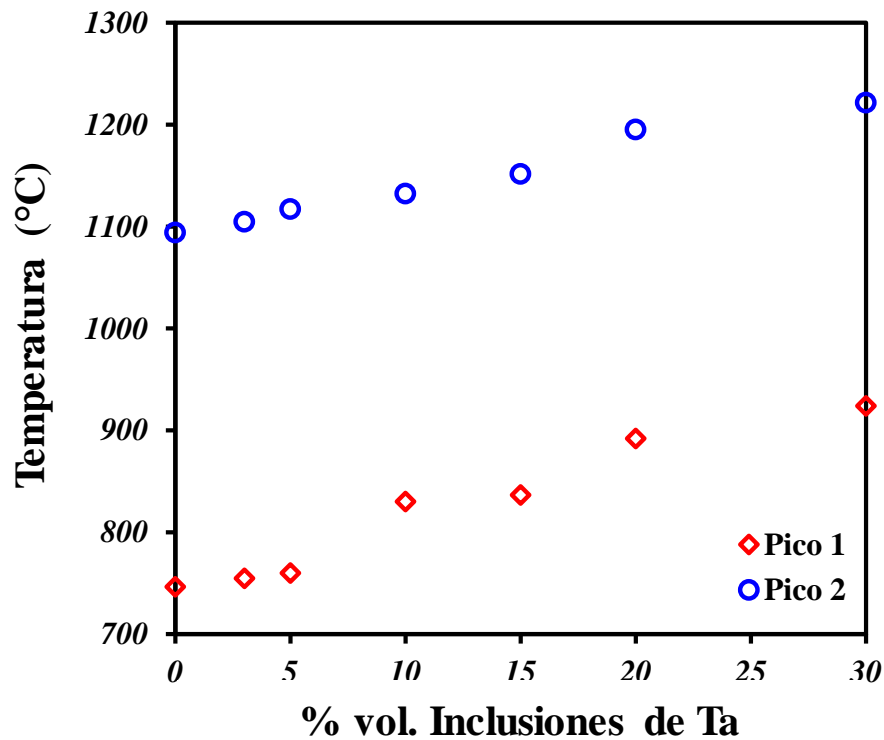


Figura 6.7. Valor de temperatura de los cambios de volumen registrados como una función del porcentaje en volumen de las diferentes inclusiones de Ta, para las muestras sinterizadas a 1260°C, durante el calentamiento para los dos picos.

Los valores reportados en la Tabla 6-1 son graficados y presentados en las Figuras 6.7 y 6.8 donde se muestra la temperatura como una función del porcentaje en volumen de Ta, para apreciar el comportamiento de los cambios de volumen para los picos durante el calentamiento en la Figura 6.7 y durante el enfriamiento del pico 2 referido al cambio de transición de fases en la Figura 6.8. Analizando la Figura 6.7 se observa un comportamiento lineal durante el calentamiento en los valores de la temperatura conforme incrementa el Ta en los compuestos tanto para el pico 1 como para el pico 2. En cambio, en la Figura 6.8 se incluye el pico 2 durante el calentamiento y se observa que estos valores se comportan de manera contraria a lo sucedido durante el enfriamiento en el pico 2, por lo mencionado anteriormente. El comportamiento del pico 2 durante el enfriamiento en el descenso de los valores de temperatura para el aumento del porcentaje en volumen de Ta no muestra un comportamiento semejante a una predicción tan lineal como la aproximación lineal del pico 2 durante el calentamiento.

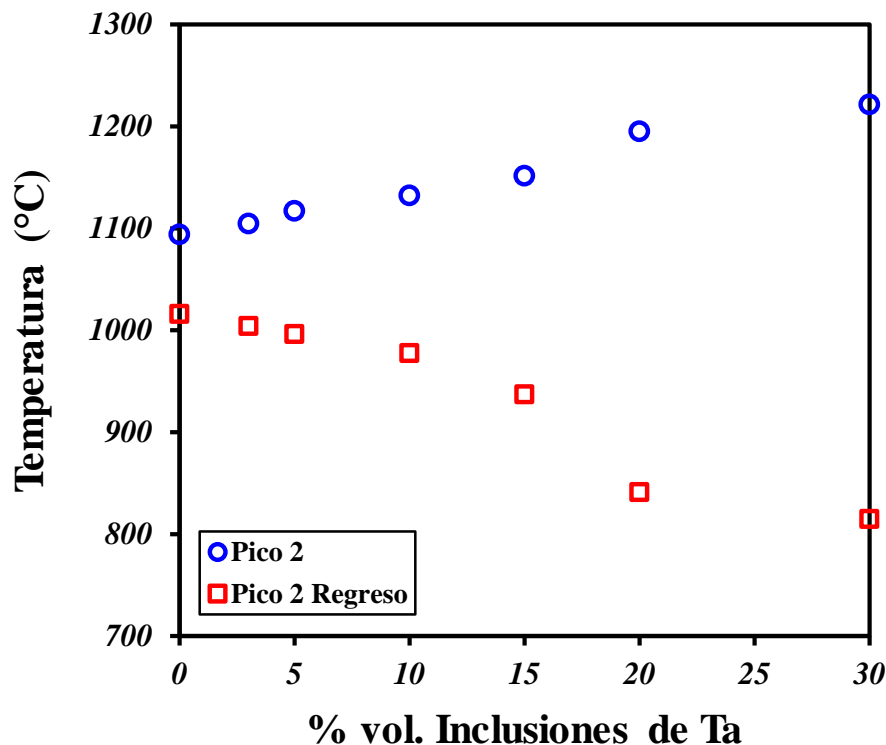


Figura 6.8. Valor de temperatura de los cambios de volumen registrados como una función del porcentaje en volumen de las diferentes inclusiones de Ta, para las muestras sinterizadas a 1260°C, durante el enfriamiento para el pico 2.

En la Figura 6.9 se presenta la rapidez de densificación ( $dp/dt$ ) durante la temperatura de sinterización isotérmica a  $1260^{\circ}\text{C}$  en función del tiempo. Se puede observar que la rapidez de densificación durante los primeros instantes de la isoterma es mayor para la muestra que no tiene inclusiones y que esta se ve afectada por el aumento de Ta en los compuestos, ya que conforme incrementa el porcentaje de estas inclusiones, tiende a ser menor la rapidez de densificación durante los primeros instantes, esto para la muestra con el mayor contenido de Ta. Ahora bien, conforme el tiempo progresa la rapidez de densificación tiende a igualarse alrededor de los 1000 segundos para todas las muestras independientemente de la cantidad de las partículas de Ta que pueda contener cada compuesto, con un comportamiento continuo hasta finalizar la etapa de sinterización isotérmica. Este efecto puede observarse de manera más clara realizando un ajuste logarítmico en la escala del tiempo para destacar las acentuaciones que se tiene en cada una de las curvas, como se muestra en la Figura 6.10, donde se distingue el efecto que se tiene para una mayor rapidez de densificación durante los primeros 100 segundos.

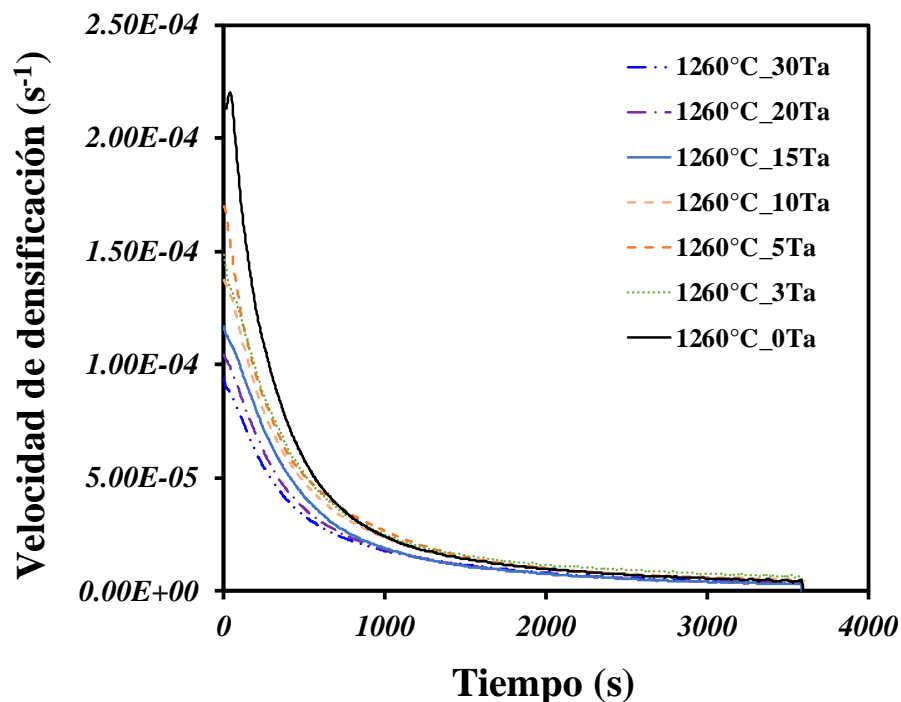


Figura 6.9. Velocidad de densificación como una función del tiempo durante la etapa de sinterización isotérmica a  $1260^{\circ}\text{C}$ , con los distintos porcentajes en volumen de Ta utilizados en los compuestos.

Ya que en el comienzo la rapidez de densificación para la muestra sin inclusiones resulta ser de 2.3 veces mayor en relación a la muestra con el 30 % Ta y si se realiza una comparación únicamente en las muestras con inclusiones, considerando a la que contiene el menor contenido de Ta resulta que es 1.82 veces mayor en relación a la de mayor contenido de Ta. La Figura 6.10 permite observar que la rapidez de densificación para las distintas muestras comienza a ajustarse alrededor de 100 segundos avanzando progresivamente e igualándose hasta los 1000 segundos donde prácticamente ya se tienen los mismos valores en la rapidez de densificación.

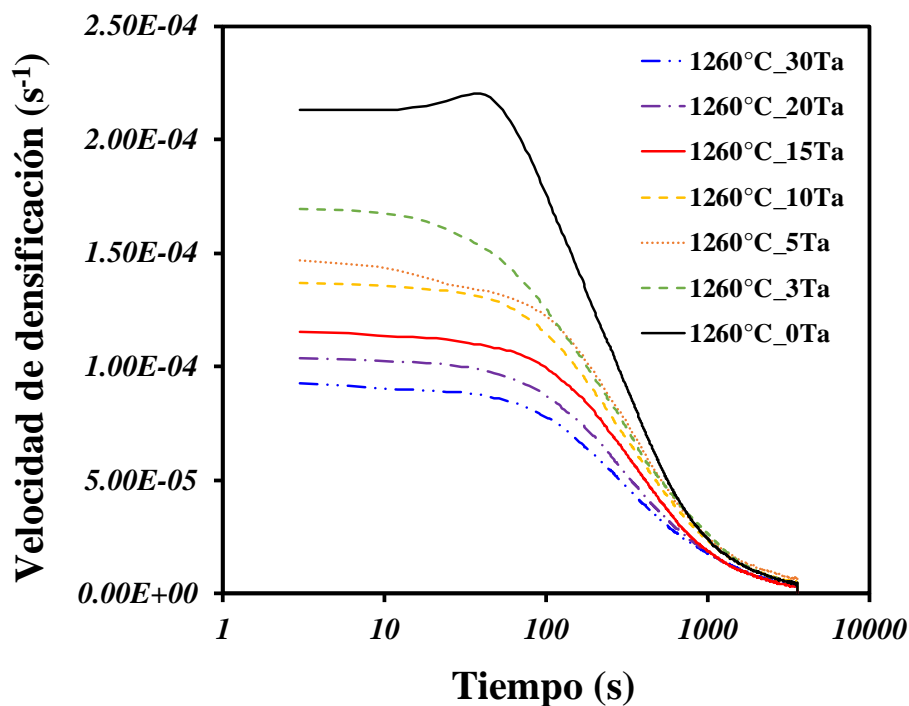


Figura 6.10. Velocidad de densificación en función del tiempo, reacomodando solo un rango del eje de las abscisas en escala logarítmica para resaltar los cambios de las curvas, durante la etapa de sinterización isotérmica a 1260°C, con los distintos porcentajes de Ta.

## 6.2 Energía de activación

Para estimar la energía de activación del sinterizado de los compuestos con los distintos porcentajes en volumen de Ta se prosiguió a utilizar el mismo método utilizado en el estudio del sistema denso ya presentado anteriormente, llevando a cabo las mediciones bajo condiciones de calentamiento constante a partir de los datos obtenidos por dilatometría por



el método Constant Heating Rate (CHR) [60, 62, 67, 71]. La energía de activación se calculó para el rango de temperaturas utilizadas de 1150-1260°C, para la muestra sin inclusiones, así como, para las muestras con inclusiones. Iniciando con la ecuación (1) que fue planteada por Wang y Raj [63];

$$\ln\left(T \overset{\circ}{T} \frac{d\rho}{dT}\right) = -\frac{Q}{RT} + \ln[f(\rho)] + \ln A - n \ln G \quad \text{Ec. 6.1}$$

Donde:

- $\overset{\circ}{T}$  es la velocidad de calentamiento
- G es el tamaño de grano
- $\gamma$  es la energía superficial
- V es el volumen molar
- R es la constante universal de los gases
- T es la temperatura absoluta
- Q es la energía de activación
- f( $\rho$ ) es solo una función de la densidad
- C es una constante
- A es un parámetro del material que es insensible a G, T o  $\rho$ .

Cabe mencionar que esta ecuación es utilizada para calcular la energía de activación por otro método llamado comúnmente; Temperatura Constante y Velocidad de Calentamiento Variable. Este método se utiliza cuando se tienen diferentes velocidades de calentamiento a una temperatura de sinterización constante sin tiempo de permanencia (no isotérmico) y para valorarse a la misma densidad, sin embargo, una modificación a esta ecuación permite adaptarla al método CHR para tener resultados más acordes según el sistema de estudio que se tenga, para este caso en particular, se procedió adaptando esta ecuación para emplearla con una misma velocidad de calentamiento, siendo constante y a diferentes temperaturas de sinterización isotérmica.

Esto es válido conociendo que  $\overset{\circ}{T}$  es igual a la diferencial de la velocidad de la temperatura en función del tiempo  $\frac{dT}{dt}$ , sustituyendo este valor en la Ec. 6.1, tendríamos:

$$\ln\left(T \frac{dT}{dt} \frac{d\rho}{dT}\right) = -\frac{Q}{RT} + \ln[f(\rho)] + \ln A - n \ln G \quad \text{Ec. 6.2}$$

De esta manera se obtiene la ecuación adaptada para calcular la energía de activación por el método CHR, eliminando el diferencial de la temperatura, quedando solo la velocidad de densificación en función del tiempo, siendo:

$$\ln\left(T \frac{d\rho}{dt}\right) = -\frac{Q}{RT} \quad \text{Ec. 6.3}$$

Tomando los valores obtenidos mediante dilatometría se construye un gráfico de Arrhenius de los datos de la velocidad de densificación en función del inverso de la temperatura absoluta de sinterización. De esta manera la energía de activación se calculó midiendo la velocidad de densificación en cada paso, a partir de la ecuación Ec. 6.3. La Figura 6.11 muestra el diagrama del  $\ln\left(T \frac{d\rho}{dt}\right)$  en función del inverso de la temperatura para temperaturas entre 1150°C-1260°C.

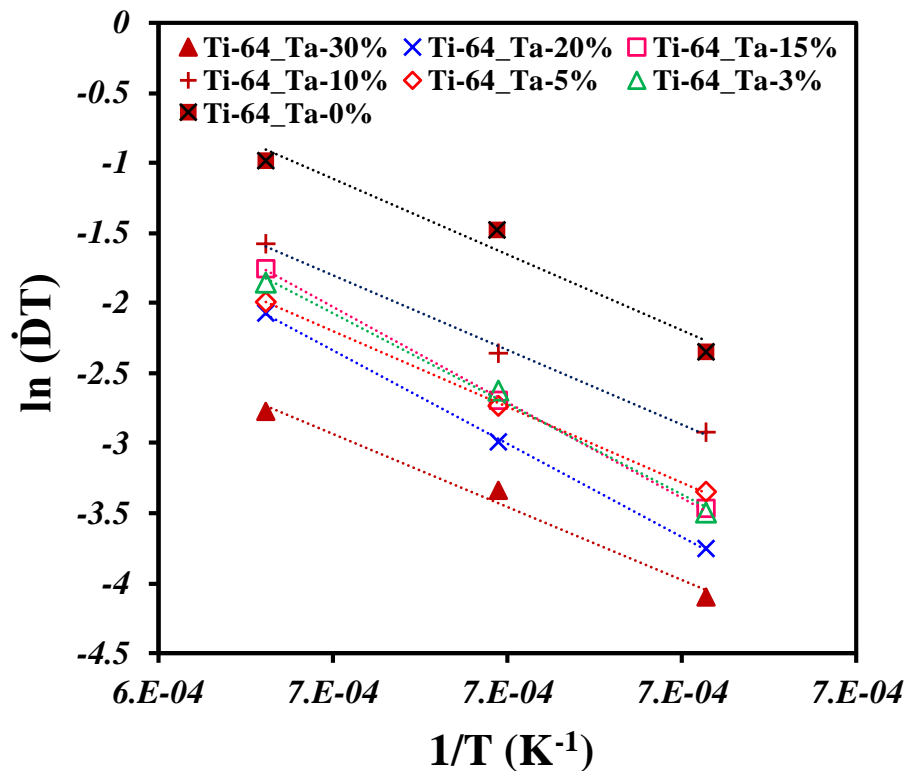


Figura 6.11. Gráfico de Arrhenius del logaritmo natural de la velocidad de densificación multiplicada por la temperatura de sinterización como una función del inverso de la temperatura, para las muestras con los distintos porcentajes en volumen de Ta.

Para calcular el valor de la energía de activación  $Q$ , se realiza una regresión lineal y el valor de la pendiente de los puntos corresponde a  $Q/R$ , donde se despeja el valor de la energía de activación  $Q$ , es decir, que el valor obtenido en la pendiente se multiplica por la constante universal de los gases. Los valores de energía de activación calculados se presentan en la Figura 6.11, considerando valores de la densificación desde el 60% hasta el 85% durante el periodo isotérmico, encontrando un valor de la energía de activación de  $225 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  que es muy semejante a los demás valores encontrados para las muestras con los distintos porcentajes de Ta con valores que de  $Q$  que van desde 223 hasta  $282 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , como puede verse en la Figura 6.11.

Tabla 6-2. Valores de la energía de activación de la aleación Ti-6Al-4V calculados en el rango de temperaturas de  $1150^\circ\text{C}$  a  $1260^\circ\text{C}$ , con los distintos porcentajes en volumen de Ta.

% Vol. Ta	$Q \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
0	$225 \pm 5$
3	$223 \pm 1$
5	$225 \pm 1$
10	$268 \pm 2$
15	$282 \pm 2$
20	$277 \pm 1$
30	$217 \pm 3$

Estos valores son semejantes entre sí, de la misma manera que si los comparamos con los obtenidos en el sistema denso, véase la Tabla 4-2. Esto indica que los mecanismos de difusión que están activos durante el sinterizado de los compuestos no se ven afectados por la adición de partículas de Ta a la aleación de Ti6Al4V incluso con el incremento de estas partículas de refuerzo, ya que no tienen ninguna influencia, considerando que se tiene prácticamente el mismo valor de energía de activación para las diferentes muestras.

### 6.3 Observación por MEB

La microestructura interna de los compuestos sinterizados a las distintas temperaturas y con los diferentes porcentajes en volumen de partículas de Ta, fueron analizados y observados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (JEOL JSM 6400). Para este caso en específico

los compuestos fueron cortados perpendicularmente al radio, con disco de diamante a una velocidad baja de 200 revoluciones por minuto, para evitar calentamiento y deformaciones, que tiene como objetivo no alterar la microestructura interna de los compuestos, así como sus propiedades. Estas fueron devastadas mediante las técnicas descritas en la sección experimental 3.5. En este caso, se presentan las imágenes de las muestras sinterizadas con bajos porcentajes de Ta (0-10%) representando las que contienen mayor porcentaje de partículas de Ta (15 y 30%) en la siguiente sección correspondiente al análisis por microscopía óptica (MO). Debido a que las que contienen bajos contenidos de Ta requirieron una mayor amplificación para tener una mejor representación visual y general. Esto no quiere decir, que no pudieron ser observadas por microscopía óptica o MEB, ya que todos los compuestos se analizaron por ambas técnicas, sin embargo, se consideró de manera representativa mostrar los resultados de MEB y MO de esta manera.

Las imágenes obtenidas por MEB por la técnica de electrones retrodispersados de los compuestos sinterizados a 1150°C se presentan en la Figura 6.12. En todas las imágenes de la Figura 6.12 (a-c) se distinguen las fases  $\alpha$  y  $\beta$  que son características de la aleación Ti6Al4V, donde la fase  $\alpha$  está caracterizada por ser en su mayoría la que conforma la aleación mientras que la fase  $\beta$  forma un contraste de líneas blancas indicada en la Figura 6.12 (a) para la muestra sin inclusiones (0% Ta).

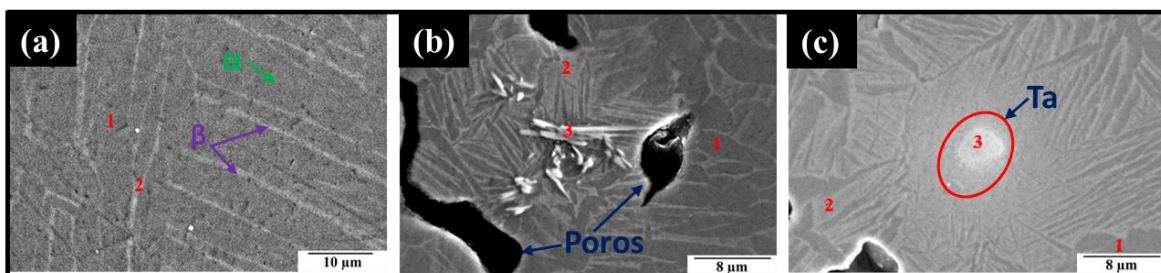


Figura 6.12. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los compuestos sinterizados a 1150°C; (a) sin inclusiones, (b) con 3% Ta y (c) con 10% Ta.

La estructura característica de líneas en forma laminar es atribuida al enfriamiento lento a temperatura ambiente, sin embargo, es importante mencionar que tal estructura es inferior en propiedades mecánicas a la equiaxial que es la recomendada para la fabricación

de implantes por lo que Cook y colaboradores [221, 222] encontraron que mediante tratamientos térmicos de recocido es posible cambiar la microestructura laminar por una acicular la cual mejora las propiedades del material en 5.1% y alrededor de 2.5% en pruebas de compresión y límite de resistencia (prueba de fatiga), respectivamente.

La muestra que contiene el porcentaje en volumen más bajo de partículas de Ta y que fue sinterizada a la temperatura más baja, se muestra en la Figura 6.12 (b) que a diferencia de la muestra que no contiene inclusiones y que fue sinterizada a la misma temperatura, véase la Figura 6.12 (a), presenta mayor porosidad, debido a que la adición de las partículas de Ta inhiben los contactos interparticulares y la formación de los cuellos entre las partículas de la matriz de la aleación Ti6Al4V, en este caso, la Figura 6.12 (b) muestra una imagen que se tomó sobre una zona localizada donde partículas de Ta rodeadas por poros entre la matriz fueron encontradas, a pesar del bajo porcentaje de inclusiones que se utilizó, ya que en ninguna otra zona de la superficie de la muestra fue posible encontrar partículas de Ta debido a la difusión de estas sobre la matriz, lo que ya fue mencionado en el análisis de dilatometría. Puede observarse en esta imagen y en las demás de la Figura 6.12, que tienen marcas del 1 al 3, donde cada una de estas numeraciones representa un análisis puntual obtenido por MEB mediante la técnica de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) con la finalidad de determinar los elementos que se encuentran presentes en cada una de las fases y analizar la influencia de Ta sobre estas. Ya que la localización de las partículas de Ta fue complicada e incluso en algunos de los compuestos sobre todo en los que contenían una adición inferior al 10% en volumen donde en algunos casos no fue posible encontrarlas. Es por eso que cada uno de los distintos EDS que se realizaron, se consideraron sobre; (1) la fase  $\alpha$ , (2) la fase  $\beta$  y (3) sobre partículas de Ta (si es que se encontraron). Para ejemplificar todos los resultados un análisis de EDS obtenido del compuesto con el 3% de Ta y sinterizado a 1150°C, correspondiente a la Figura 6.12 (b), se presenta en la Figura 6.13, donde cada uno de los EDS se señala, según se indique. El mismo comportamiento que se observa en la Figura 6.13 se presentó de manera general para los otros análisis de EDS que se llevaron a cabo. El pico característico del elemento de Ta puede observarse en la Figura 6.13 para el análisis puntual dentro de la fase  $\alpha$  (EDS 1) como de la fase  $\beta$  (EDS 2), lo que indica que las partículas de la aleación se difunden sobre la matriz, como ya se había mencionado antes, y

puede verse que la intensidad de este pico característico es mayor para el EDS 2 en relación al EDS 1, debido a que las partículas de Ta tienen mayor concentración, y por lo tanto, se difunden preferentemente sobre la fase  $\beta$ . Por último, el análisis EDS 3 indica que el pico característico con mayor intensidad en relación a los otros es de Ta, que corrobora que efectivamente se trata de una colonia de partículas de Ta donde el análisis puntual fue realizado, encontrando de la misma manera los demás elementos característicos de la aleación.

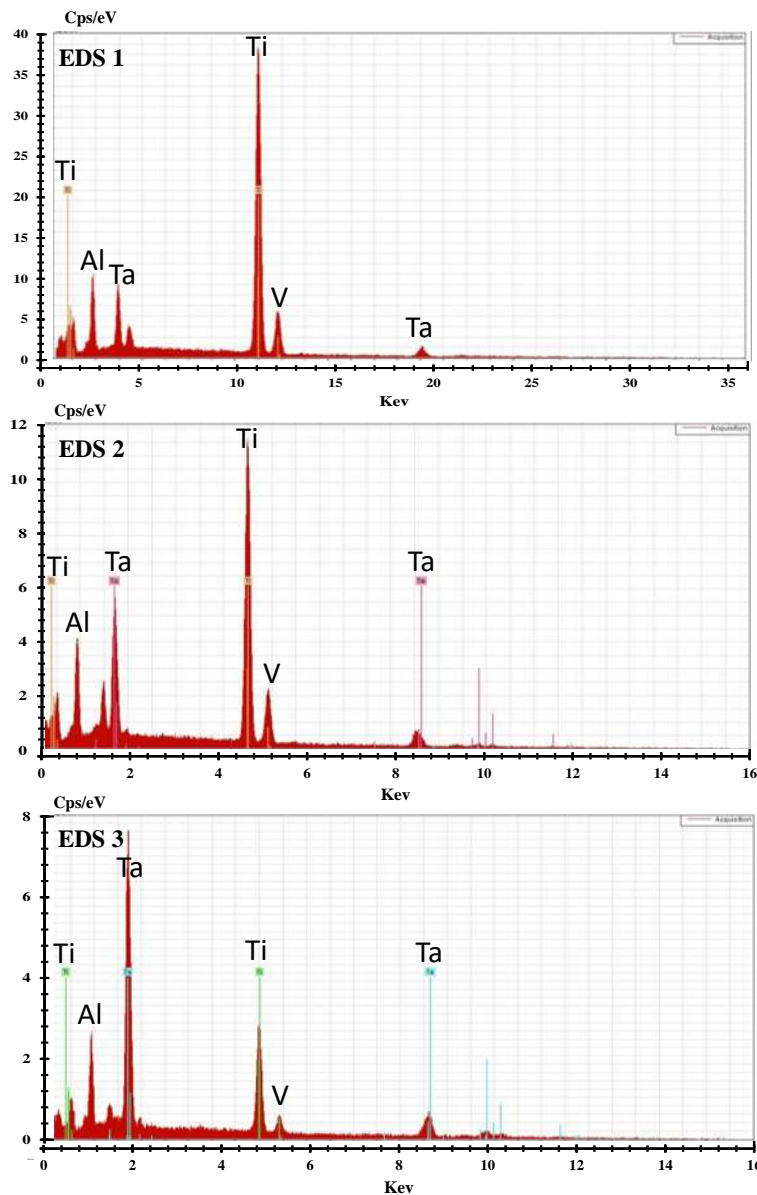


Figura 6.13. Análisis de espectrometría de dispersión de rayos X (EDS) realizados a la muestra con 3% de Ta y sinterizada a 1150°C. Según se indique para cada análisis puntual en la Figura 6.12 (c).

En la Figura 6.12 (c) se observa la muestra sinterizada a 1150°C y con el 10% en volumen de adición de partículas de Ta, con la apreciación de una partícula de Ta que está indicada por un círculo de color rojo, en este caso no se observan porosidades debido a que la localización sobre la que se obtuvo la imagen por MEB fue considerando la aparición de la partícula de Ta, ya que la densidad relativa de esta muestra es inferior a la de la Figura 6.12 (b) debido a un mayor contenido de partículas de Ta, pero exhibe una mayor difusión de estas ya que no fue posible encontrar más partículas dispersas de manera individual o en conjunto, tal como se ve en la Figura 6.12 (c) donde al parecer solo puede verse una sola partícula y no un conjunto de estas como en la Figura 6.12 (b).

La Figura 6.14 muestra la microestructura interna de los compuestos sinterizados a la mayor temperatura (1260°C), como era de esperarse la aparición de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  puede observarse lo que resulta lógico en relación a la Figura 6.12, debido a una temperatura de sinterización más elevada. La muestra sin inclusiones y sinterizada a esta temperatura puede observarse en la Figura 6.14 (a) que representa la muestra con la mayor densificación lograda (96%) en relación a todas las demás, únicamente con pequeñas porosidades residuales, debido a que no se tiene la adición de ninguna partícula de Ta que perturbe la densificación, ya que los compactos son menos densos conforme la temperatura de sinterización disminuye y el porcentaje en volumen de las partículas de Ta aumenta, dicho efecto fue descrito en la sección de dilatometría y puede verse en la Figura 6.3. Cabe mencionar que este valor es semejante en comparación al obtenido por Guo y colaboradores [76] para polvos de la aleación Ti6Al4V.

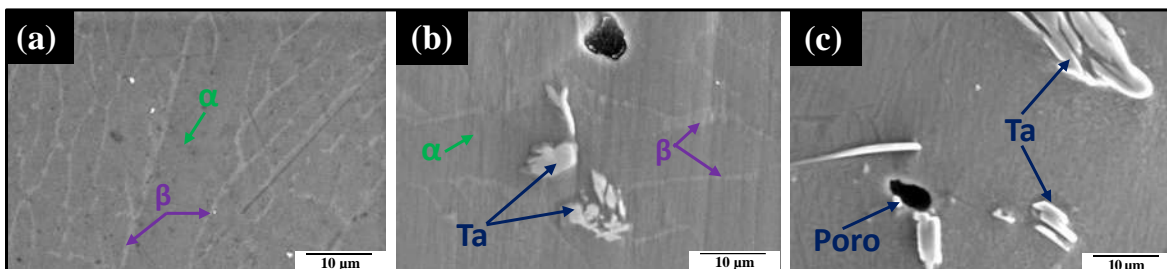


Figura 6.14. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los compuestos sinterizados a 1260°C; (a) sin inclusiones, (b) con 3% Ta, y (c) con 10% Ta.

La Figura 6.14 (b) muestra el compuesto con 3 % de adición de inclusiones de Ta, donde se observa una zona sobre la cual hay partículas de Ta sobre la matriz, que se encuentran cercanas a un poro, lo mismo que se puede apreciar en la Figura 6.14 (c) para la muestra sinterizada a la misma temperatura pero con un 10% en volumen de Ta.

Para corroborar que se trata de partículas de Ta sobre la matriz de la aleación de Ti6Al4V las cuales se indican en las Figuras 6.14 (b) y (c) se procedió a realizar un análisis puntual (EDS) sobre estas partículas. Cabe mencionar que en todas las muestras donde se encontró aparecen las partículas de Ta se llevó a cabo este tipo de análisis. Por lo que, la Figura 6.15 muestra un análisis puntual de EDS sobre una de las partículas que se indican como Ta en la Figura 6.14 (c), todos los análisis de EDS mostraron que efectivamente se trataba de partículas de Ta, como puede apreciarse en esta figura, donde el pico que aparece con mayor intensidad es el correspondiente al característico del elemento de Ta, teniendo de igual manera presente los elementos de la aleación Ti6Al4V.

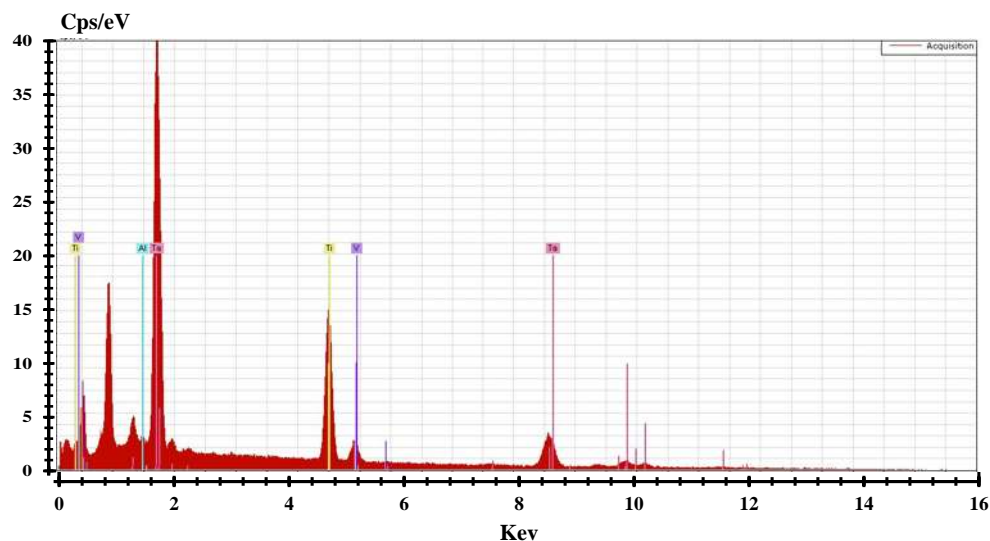


Figura 6.15. Análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) realizado sobre una inclusión, de la muestra con 10% de Ta y sinterizada a 1260°C. Según se indiquen las partículas de Ta para el análisis puntual en la Figura 6.14 (c).

En otras zonas distintas a la aparición de las inclusiones puede notarse mayor porosidad residual para el 10 % de Ta en relación al 3% de Ta, lo que confirma la influencia que tiene la adición de Ta en la matriz sobre la densificación final de las muestras. Aquí la



presencia de grandes poros o cuellos interparticulares no fue evidente en relación a la Figura 6.12, debido a la temperatura de sinterización que es más elevada, ya que los compactos sinterizados a 1260°C mostraron los valores más elevados de densificación relativa en relación a los compactos sinterizados a 1200 y 1150°C.

## 6.4 Microscopía óptica

Para tener un análisis general de la morfología, revelar la microestructura interna de los granos y apreciar la fase  $\alpha$  y  $\beta$  de los compuestos de Ti6Al4V con la adición de las partículas de Ta en distintos porcentajes en volumen, estos fueron cortados por la mitad en dirección paralela al radio y su superficie fue preparada metalográficamente hasta la etapa de pulido para tener un acabado a espejo y posteriormente la superficie de las secciones transversales se atacaron con reactivo de Kroll (3% HF + 5% HNO<sub>3</sub>) tomando como referencia la preparación del reactivo según Kim y col. [104]. Por lo que, las imágenes obtenidas por microscopía óptica tomadas con una amplificación a 500x de los compuestos sinterizados en el rango de temperaturas de 1150 a 1260°C para las muestras; sin inclusiones, con el 15% y con el 30% de Ta, se muestran en las Figuras 6.16 a 6.18, respectivamente. En cada una de las distintas imágenes según se indique se pueden distinguir los poros, la fase  $\alpha$  o  $\beta$  del Ti y partículas de Ta si es que hay, según sea el caso. Al igual que en microscopía electrónica de barrido se observa en las Figuras 6.16 a 6.18 que todas las muestras presentan una microestructura laminar, conformada por láminas de las fases  $\alpha$  (fase más clara) y  $\beta$  (fase más oscura) que es la microestructura comúnmente observada que se presenta posterior a la sinterización de partículas de forma esférica de la aleación Ti6Al4V [90, 158, 223].

La Figura 6.16 muestra las imágenes ópticas de los compuestos que fueron sinterizados con la temperatura más baja de sinterización (1150°C), para la muestra sin inclusiones como se observa en la Figura 6.16 (a) donde debido a una temperatura inferior puede apreciarse en algunas partes la forma esférica de las partículas, así como los contactos entre los cuellos interparticulares debido a una menor densificación, cabe mencionar que en este caso, la imagen que se obtuvo fue sobre una zona localizada con una porosidad elevada para tener un análisis de la influencia de la temperatura, ya que en la Figura 6.16 (b) la forma esférica de las partículas de la matriz de la aleación Ti6Al4V no son visibles de la misma manera que en la muestra sin inclusiones, esto también para la muestra que contiene el mayor

contenido de partículas de Ta y sinterizada a la misma temperatura, como puede verse en la Figura 6.16 (c). Sin embargo, la porosidad puede observarse en la Figura 6.16 (b) con una imagen que fue tomada en una zona donde se es visible una partícula de Ta sobre la matriz. Las partículas de Ta son más fáciles de identificar en la Figura 6.16 (c) debido al elevado porcentaje de Ta es el doble en relación a la Figura 6.16 (b), pero en este caso al tener una mayor cantidad de inclusiones la porosidad que se observa en la Figura 6.16 (c) que es mayor en relación para cuando únicamente se tiene el 15% de Ta, ya que las partículas inhiben el progreso de la densificación, como ya fue discutido previamente en el análisis dilatométrico en la sección 6.2.

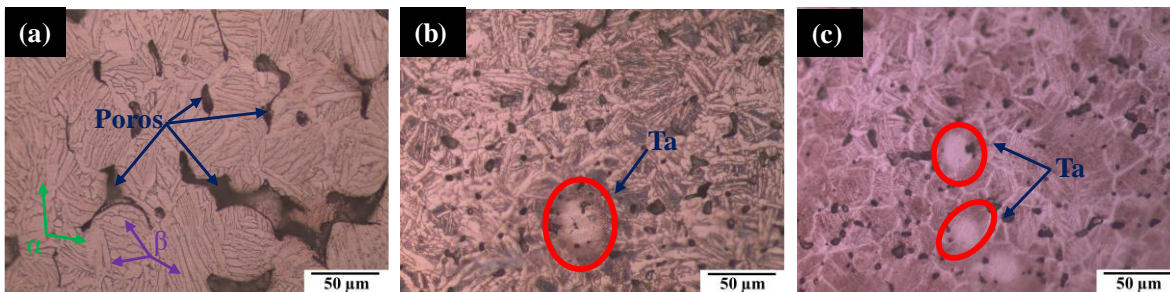


Figura 6.16. Imágenes de microscopía óptica con una amplificación a 500x de los compuestos sinterizados a 1150°C; (a) sin Ta, (b) 15% Ta, y (c) 30% Ta.

La Figura 6.17 muestra las imágenes tomadas por microscopía óptica de las muestras sinterizadas a una temperatura de 1200°C, de la misma manera para la muestra sin inclusiones como puede verse en la Figura 6.17 (a) con una menor cantidad de porosidad residual en relación a la muestra sinterizada a 1150°C que se observa en la Figura 6.16 (a). En este caso se observa al igual que en el caso anterior que la fase  $\alpha$  y  $\beta$  son visibles, lo que resultaría más lógico debido a una mayor temperatura. Es evidente que la porosidad incrementa conforme el porcentaje de Ta es mayor tal como se observa en la Figura 6.17 (c) en relación a la Figura 6.17 (b). En este caso se tiene un menor grado de porosidad en relación a las imágenes de la Figura 6.16 debido a la influencia de la temperatura. La Figura 6.17 (b) muestra una zona de la muestra donde una partícula de Ta es visible, en cambio para el mayor porcentaje de inclusiones no fue posible encontrar ninguna partícula de Ta sobre la matriz de la aleación de Ti6Al4V, lo que se observa en la Figura 6.17 (c), contrario a lo que sucede en la Figura 6.16 (c) para el mismo contenido de inclusiones, donde se aprecia el mayor número de

partículas de Ta en relación a todas las muestras de los compuestos. Con respecto a esta muestra, resulta evidente la influencia que tiene la temperatura de sinterización sobre los compuestos a pesar de que se tiene el mismo porcentaje en volumen de partículas de Ta, lo que corrobora a lo obtenido y analizado por dilatometría, donde se discute que el Ta se difunde sobre la matriz de la aleación Ti6Al4V y que esta difusión se da a distintas temperaturas dependiendo del porcentaje en volumen de Ta que se utilice así como de la temperatura de sinterización con la que se trabaje, lo que se observa en la Figura 6.4 y en la Tabla 6-1, según lo discutido en base a la observación de la Figura 6.16y en la Figura 6.17.

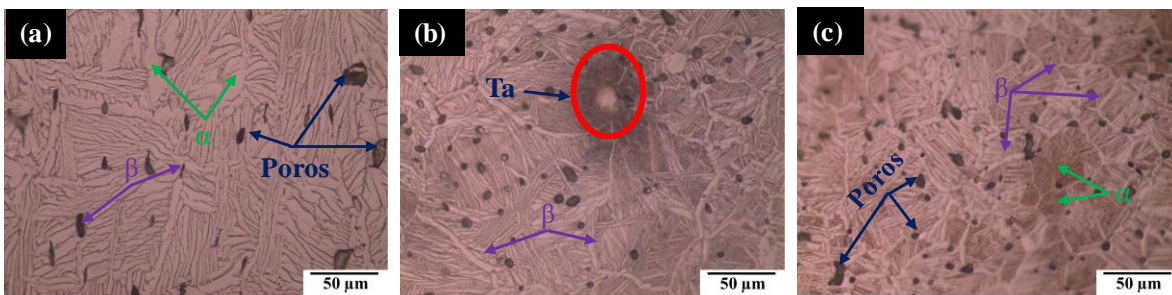


Figura 6.17. Imágenes de microscopía óptica con una amplificación a 500x de los compuestos sinterizados a 1200°C; (a) sin Ta, (b) 15%Ta, y (c) 30%Ta.

Las imágenes ópticas que fueron tomadas de las muestras sinterizadas con la mayor temperatura de sinterización (1260°C) se presentan en la Figura 6.18, comparando de la misma manera que en los casos anteriores la muestra sin inclusiones que se puede ver en la Figura 6.18 (a) con una menor porosidad en relación a las otras temperaturas de sinterización. Cabe mencionar que, para las muestras sin inclusiones, para cada una de las tres distintas temperaturas de sinterización la imagen que se obtuvo fue de una de las zonas donde fuera posible apreciar una mayor porosidad residual con el objetivo de analizar los cambios microestructurales en función del progreso de la densificación y apreciar un mayor o menor contenido de poros. En la Figura 6.17 (b) no fue posible localizar una zona que tuviera la presencia de partículas de Ta, que es contrario a lo que sucede a la temperatura de 1200°C, véase la Figura 6.16 (b), donde para el mismo contenido del 15% de Ta todavía era visible localizar estas inclusiones. La Figura 6.18 (c) muestra la imagen óptica de la muestra con el 30% de Ta y según lo mencionado anteriormente, era de esperarse que, en este caso, no fuera

posible ver la aparición de partículas de Ta, que es debido a la difusión del Ta que se da por una mayor temperatura de sinterización y por la variación de estas inclusiones.

Es importante mencionar, que, si se comparan las Figuras 6.16 a 6.18 entre sí mismas, se observa un comportamiento que resulta evidente, y se asocia a los cambios que presenta la microestructura interna de los compuestos. Ya que conforme incrementa la temperatura de sinterización y el porcentaje en volumen de Ta que se adiciona es mayor el tamaño de las colonias laminares de la fase  $\alpha$ . Este incremento en relación a la temperatura es debido a que las temperaturas de sinterización exceden la temperatura de cristalización del Ti6Al4V (700-785°C) [216, 224] y en función del porcentaje de Ta se debe a que este elemento actúa como un estabilizador de la fase  $\beta$  del Ti, desplazando la temperatura de transición durante el enfriamiento de  $\beta \rightarrow \alpha$  a una temperatura más baja conforme la adición de Ta es mayor, tal como se observa en la Tabla 6-1. De esta manera al tener un enfriamiento lento de las muestras a temperatura ambiente se disminuye la transformación haciendo que la fase  $\beta$  sea más estable a temperatura ambiente, donde una estructura bifásica con colonias más anchas de la fase  $\alpha$  y líneas laminares más gruesas de la fase  $\beta$  se distinguen de manera más clara en la Figura 6.18 (a) comparándola con la Figura 6.16 (a).

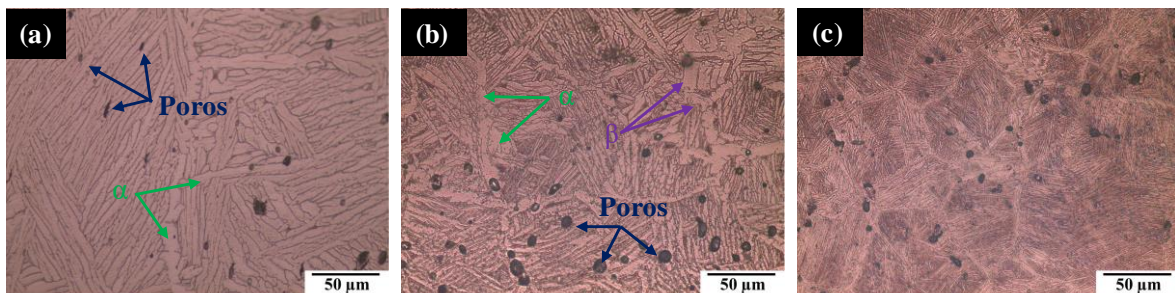


Figura 6.18. Imágenes de microscopía óptica con una amplificación a 500x de los compuestos sinterizados a 1260°C; (a) sin Ta, (b) 15%Ta, y (c) 30%Ta.

## 6.5 Difracción de rayos X

El análisis por difracción de rayos X (DRX) de los compuestos elaborados en el rango de temperaturas de sinterización de 1150-1260°C con los porcentajes en volumen más elevados de adición de partículas de refuerzo de Ta se presentan en la Figura 6.19, como un

complemento adicional a MEB y a dilatometría, con el objetivo de analizar la influencia de los distintos porcentajes de Ta en cada una de las muestras con las distintas temperaturas, así como la determinación de la estructura cristalina final de las fases  $\beta$  y  $\alpha$  (cúbica y hexagonal, respectivamente) del titanio. Puede observarse en la Figura 6.19 (a-c) que las dos fases se encuentran presentes para las muestras que no contienen inclusiones Ta en la matriz considerando las tres temperaturas de sinterización, lo que era de esperarse ya que las muestras fueron sinterizadas por encima de los  $1150^{\circ}\text{C}$ , que concuerda con el análisis previo presentado en el estudio del sistema denso donde se encontró que el cambio de transición de la estructura  $\alpha \rightarrow \beta$  se presenta por encima de los  $1093^{\circ}\text{C}$ , determinado de la misma manera que en este estudio a través del análisis cinético obtenido por dilatometría, tal como se presenta en la Tabla 6-1 para la muestra sinterizada a  $1260^{\circ}\text{C}$  sin inclusiones. De igual manera, puede verse claramente la influencia que tiene la adición de los distintos porcentajes de Ta y el incremento de la temperatura en cada uno de los compuestos ya que la intensidad de los picos correspondientes a la fase  $\beta$  tienden a incrementar de tamaño en función de la intensidad conforme el porcentaje de Ta y la temperatura de sinterización de los compuestos es mayor, presentando también una mayor definición de estos picos, según se especifique en cada patrón de difracción de rayos X de la Figura 6.19 (a-c), donde los distintos valores que corresponden a cada una de las fases características de la aleación Ti64 se consideran a partir de una recopilación de investigaciones previas y se muestran en la Tabla 4-3 descrita en el estudio del sistema denso [76, 90, 150, 225-227]. En ese caso se observa que los picos que son característicos de la fase  $\beta$  se encuentran en un valor de  $2\theta$  de alrededor de  $39, 57, 71$  y  $85^{\circ}$  siendo más evidentes para la muestra que contiene el 30% de Ta apreciando que el pico principal de esta fase es el de mayor intensidad con mayor elevación para cuando se tiene un valor de barrido de  $2\theta$  de  $39.45^{\circ}$  en relación a los demás picos característicos incluyendo el pico principal de la fase  $\alpha$  localizado en un valor de  $2\theta$  de  $40.45^{\circ}$  ya que con porcentajes por debajo del 30% Ta este pico disminuye progresivamente en función del porcentaje de Ta hasta la muestra sin inclusiones, este mismo efecto para las diferentes temperaturas de sinterización.

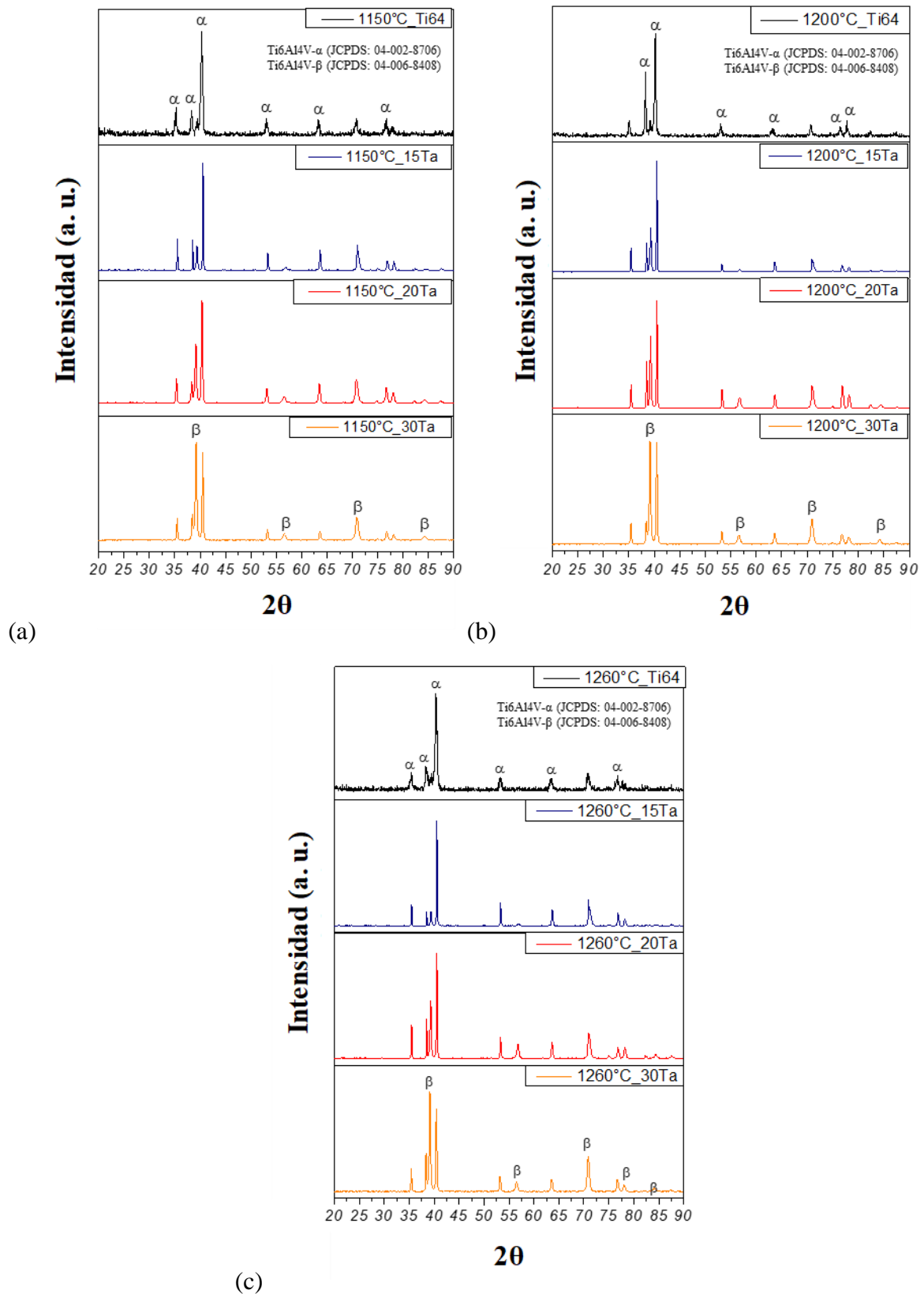


Figura 6.19. Patrones de difracción de rayos X de los compuestos sinterizados con distintos porcentajes en volumen de Ta, a distintas temperaturas de sinterización; (a) 1150°C, (b) 1200°C, y (c) 1260°C.

Es evidente que la adición de Ta en los distintos compuestos influye según los resultados de DRX, en este caso, incrementando la intensidad y definición de los picos correspondientes a la fase cristalina cúbica, que indica una difusión del Ta sobre la matriz de la aleación de Ti64 lo que corrobora lo discutido anteriormente en el análisis dilatométrico según los distintos cambios de volumen que se tienen en la Figura 6.4 y que presentan un desplazamiento en relación a la temperatura en función de los distintos porcentajes de Ta y de la misma manera un cambio en la transición de transformación de una fase a otra que se da a mayor temperatura conforme los valores de Ta aumentan, véase la Tabla 6-1. Así mismo el efecto de Ta actuando como estabilizador de la fase  $\beta$ , es corroborado de la misma manera por los patrones de DRX que se presentan en la Figura 6.19 (a-c) por las características mencionadas anteriormente, lo que también explica los desplazamientos de cambio de volumen referidos al cambio de fase cristalina, que se representan en la Figura 6.4 y que se reportan a las distintas temperaturas en función de los porcentajes de Ta en la Tabla 6-1 durante el enfriamiento posterior a la sinterización de las muestras, indicando que la fase  $\beta$  es predominante a una menor temperatura y con ello encontrando mayor proporción remanente de esta fase dispersa sobre la matriz de la aleación Ti6Al4V según el análisis discutido previamente por DRX.

## 6.6 Evaluación de propiedades mecánicas

### 6.6.1 Microdureza

Las mediciones de microdureza se realizaron para conocer la influencia en el progreso de la sinterización de los distintos porcentajes de Ta en la aleación Ti64 para evaluar las propiedades del compuesto fabricado en conjunto. Para estos ensayos se llevó a cabo el procedimiento experimental explicado en la sección 3.8. Así mismo, para este caso en específico, las indentaciones se distribuyeron de manera homogénea sobre toda la superficie pulida de cada una de las muestras cortadas en sección transversal, con el objetivo de tener un mapeo general. La Figura 6.20 muestra el promedio de todos los valores de microdureza obtenidos para las muestras como una función de los distintos porcentajes en volumen de Ta utilizados, donde se observa que los valores en la microdureza aumentan de la misma manera que el volumen de las inclusiones hasta llegar a un valor máximo, para el 10% en volumen

de Ta, este comportamiento es el mismo para las distintas temperaturas de sinterización. Después del 10% de Ta los valores disminuyen conforme el porcentaje en volumen de inclusiones se encuentra por encima del 15% de Ta. Incluso los valores para cuando se tiene el 30% de Ta resultan ser menores que para la muestra sin inclusiones para las distintas temperaturas de sinterización, tal como se observa en la Figura 6.20.

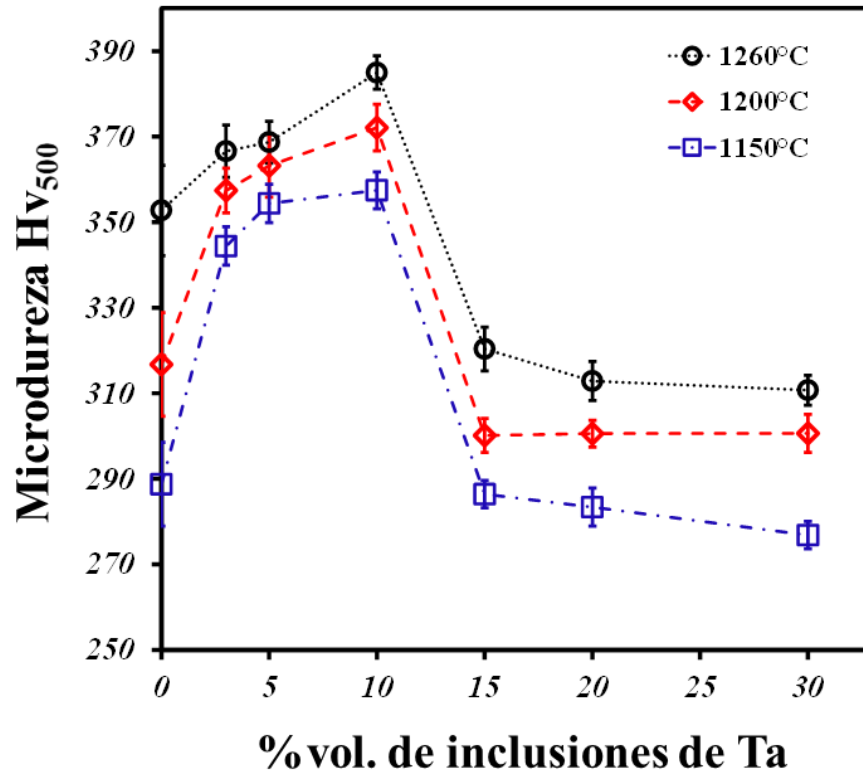


Figura 6.20. Valores obtenidos de la microdureza como una función del porcentaje en volumen de las partículas de inclusiones de Ta utilizadas.

El valor máximo de microdureza que se obtiene en este caso corresponde a la muestra que contiene el 10% de inclusiones de Ta y que fue sinterizada a una temperatura de 1260°C, con un valor que es solamente 9% mayor en relación a la muestra sin inclusiones y sinterizada a la misma temperatura, por lo que, la adición de Ta en la aleación Ti64 para la fabricación de estos compuestos no tiende a tener una importancia significativa en el incremento de la dureza. Sin embargo, los valores de dureza se ven un poco afectados para la mayor cantidad



en volumen de las inclusiones, ya que para el 30%Ta el valor de la microdureza disminuye un 14% en relación a la muestra sin inclusiones y sinterizada a 1260°C.

Los valores de la microdureza Vickers normalizados por la densidad relativa de cada una de las muestras para los distintos porcentajes de Ta en función de la temperatura de sinterización se presenta en la Figura 6.21, en este caso, para considerar la influencia de la densificación que se obtiene en cada muestra lo que está íntimamente relacionado con la temperatura de sinterización y el contenido de inclusiones de Ta en la matriz de Ti6Al4V.

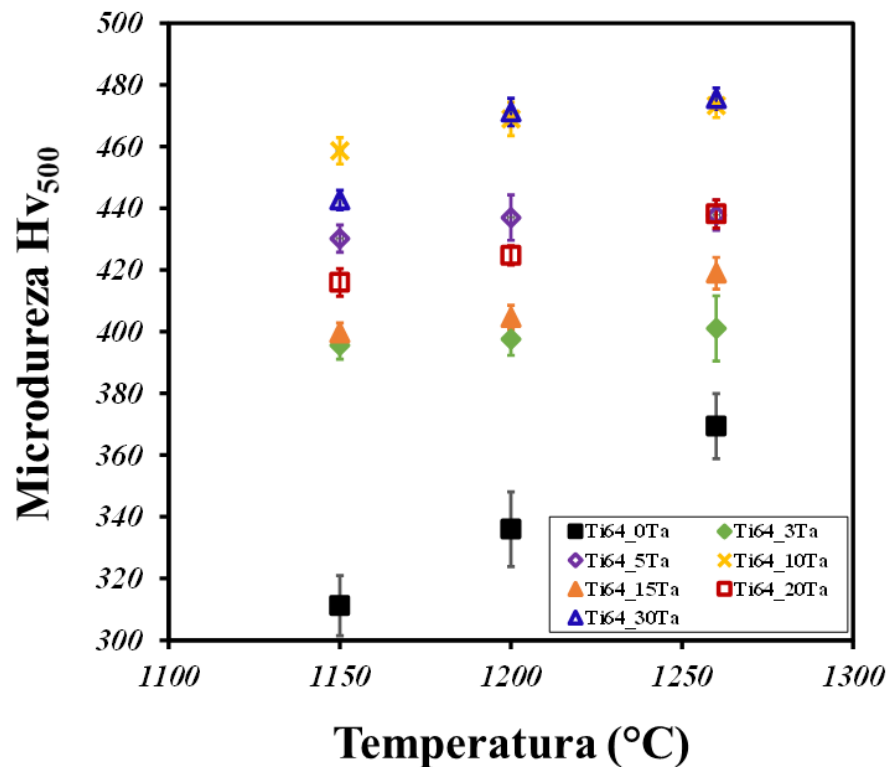


Figura 6.21. Valores de la microdureza normalizada por la densidad relativa en función de la temperatura de sinterización.

La Figura 6.21 permite ver la influencia de las distintas temperaturas de sinterización que fueron utilizadas sobre los valores de la microdureza, ya que en función del incremento en la temperatura y de la disminución de las inclusiones, la densidad relativa en las muestras es mayor, tal como se mencionó anteriormente y puede observarse en la Figura 6.3. Por lo tanto los valores de microdureza incrementan conforme la temperatura de sinterización también aumenta, Figura 6.20, este mismo comportamiento puede observarse en la Figura

6.21 para todas las muestras, lo que indica que los valores de microdureza efectivamente aumentan con el incremento de Ta y el aumento de la temperatura de sinterización, es decir, que conforme la porosidad sea menor el valor de microdureza será mayor, por lo que la influencia de las inclusiones es más vista en la Figura 6.2, ya que los valores de las muestras sin inclusiones son menores en relación a todas las muestras que contienen inclusiones de Ta.

Adicionalmente, para evaluar el comportamiento de los valores de microdureza de manera homogénea en toda la superficie de las muestras, se efectuaron alrededor de 135 indentaciones por cada probeta, con el objetivo de obtener un mapeo general. Para esto se consideró la técnica experimental explicada en la sección 3.8 siguiendo el patrón de distribución de indentaciones representado en la Figura 3.11 donde cada rombo de color rojo representa una huella hecha por el indentador del equipo. Por lo que, un mapeo general obtenido para las muestras sinterizadas a 1260°C con el 3%, 10%, 20% y 30% de partículas de refuerzo de Ta se muestran en la Figura 6.22, respectivamente. Como se observa en la Figura 6.22, la distribución en los valores de microdureza presentan un comportamiento distinto según el porcentaje de Ta que se tiene, de manera general considerando todos los valores; puede verse que la microdureza disminuye conforme el porcentaje de inclusiones de Ta incrementa, esto no solo para las muestras sinterizadas a 1260°C, sino que también para las muestras sinterizadas a las otras temperaturas, como ya se discutió previamente, donde este efecto puede verse claramente en la Figura 6.20 con una influencia en la temperatura de la misma manera. Para todos los casos que se presentan en la Figura 6.22 puede observarse que los valores de microdureza varían en el rango entre 250 Hv y 450 Hv. Donde los valores más elevados según la escala de pseudocolores se pueden analizar en la Figura 6.22 (b) para la muestra que contiene 10% Ta en relación a la muestra con los valores más bajos donde el pseudocolor representativo es el azul para la muestra que contiene un 30% de inclusiones de Ta como se ve en la Figura 6.22 (d). Un efecto que también puede verse de manera notable es que al tener menor porcentaje de inclusiones los valores de microdureza son mayores en los extremos de las muestras, es decir, en la parte exterior tal como se muestra en la Figura 6.22 (a) y en la Figura 6.22 (b), donde los valores más bajos de microdureza para estas probetas se presenta en el centro. Contrario a lo que sucede con los valores más elevados de

inclusiones de Ta sobre las muestras, ya que, en este caso, de manera global los valores más elevados de microdureza que se obtienen no se presentan sobre la periferia o la parte exterior en relación al centro de las muestras, como se observa en la Figura 6.22 (c) y en la Figura 6.22 (d). Para la muestra que contiene 20% de inclusiones de Ta, véase la Figura 6.22 (c), el valor más elevado de microdureza puede observarse en la parte central derecha casi cercana al extremo superior derecho que es contrario para la muestra con el 30% de inclusiones de refuerzo ya que el valor más elevado se presenta en la parte casi central del lado izquierdo muy cercana al extremo inferior izquierdo. Sin embargo, los pseudocolores más fuertes y cercanos al rojo se presentan para la muestra con el 10% de Ta como ya fue discutido anteriormente y lo que también es corroborado en la Figura 6.20, siendo el porcentaje más adecuado de inclusiones de Ta sobre la matriz de Ti64 en función del aporte de los valores de microdureza, siendo posible notar la distribución homogénea en la Figura 6.22 (b) para las indentaciones de microdureza realizadas.

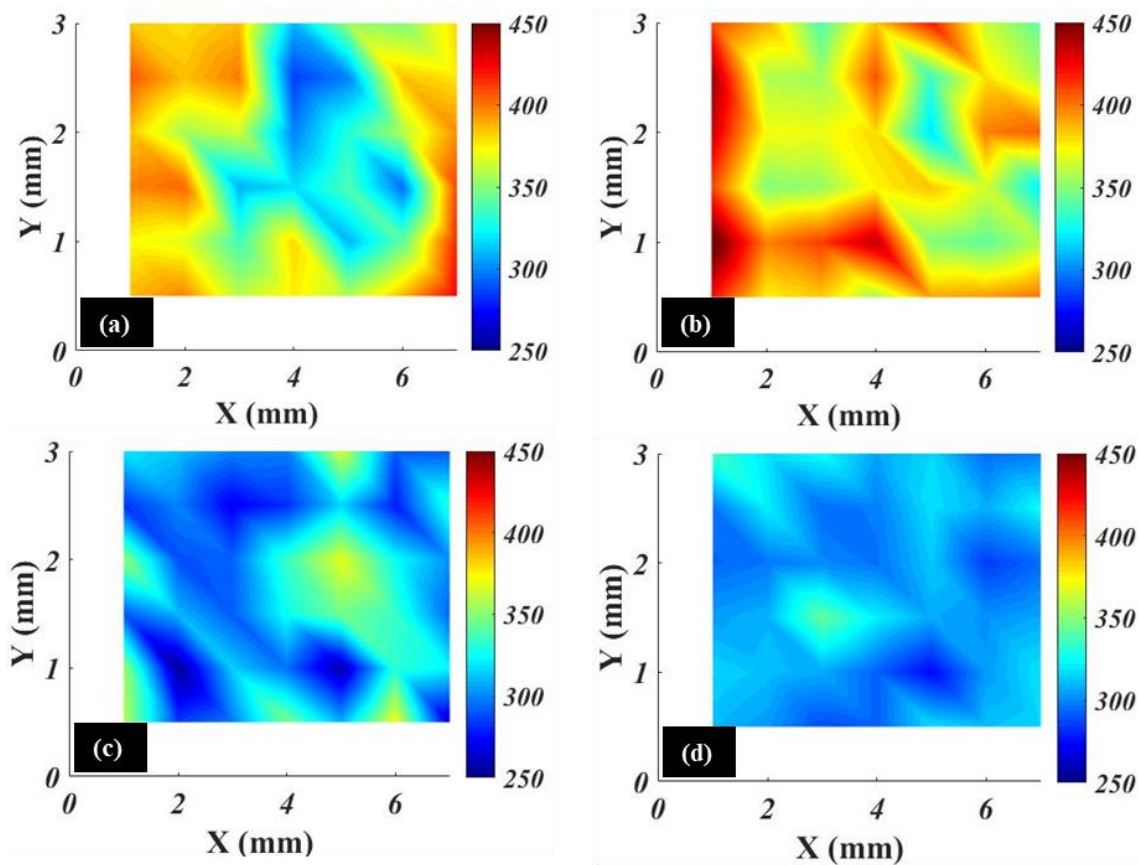


Figura 6.22. Distribución de las mediciones de microdureza Vickers estimada de las secciones transversales de las muestras sinterizadas a 1260°C; (a) 3% Ta, (b) 10% Ta, (c) 20% Ta, y (d) 30% Ta.

## 6.6.2 Ensayos de compresión

Para conocer los valores del Módulo de Young ( $E$ ) y del esfuerzo de cedencia ( $\sigma_y$ ) de los compuestos fabricados y determinar la influencia de las inclusiones de Ta en la matriz de la aleación Ti6Al4V sobre estas propiedades, fueron realizados ensayos de compresión sobre las muestras que fueron preparadas por ambas superficies tanto en la parte superior como en la parte inferior, con pulido tipo espejo dejando ambas caras paralelas y planas entre sí, que se realizaron bajo la norma ASTM D695-02, empleando para esto una máquina de ensayos mecánicos universal Instron serie 1150 con una velocidad de deformación de  $0.5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . En la Figura 6.23 se muestra el esfuerzo como una función de la deformación, correspondiente a las curvas de los compuestos con los distintos porcentajes en volumen de Ta y sinterizados a la mayor temperatura de  $1260^\circ\text{C}$ , también se adiciona la muestra sin inclusiones de Ta para analizar la diferencia que se presenta con la adición de Ta en la matriz de Ti6Al4V para la fabricación de los compuestos.

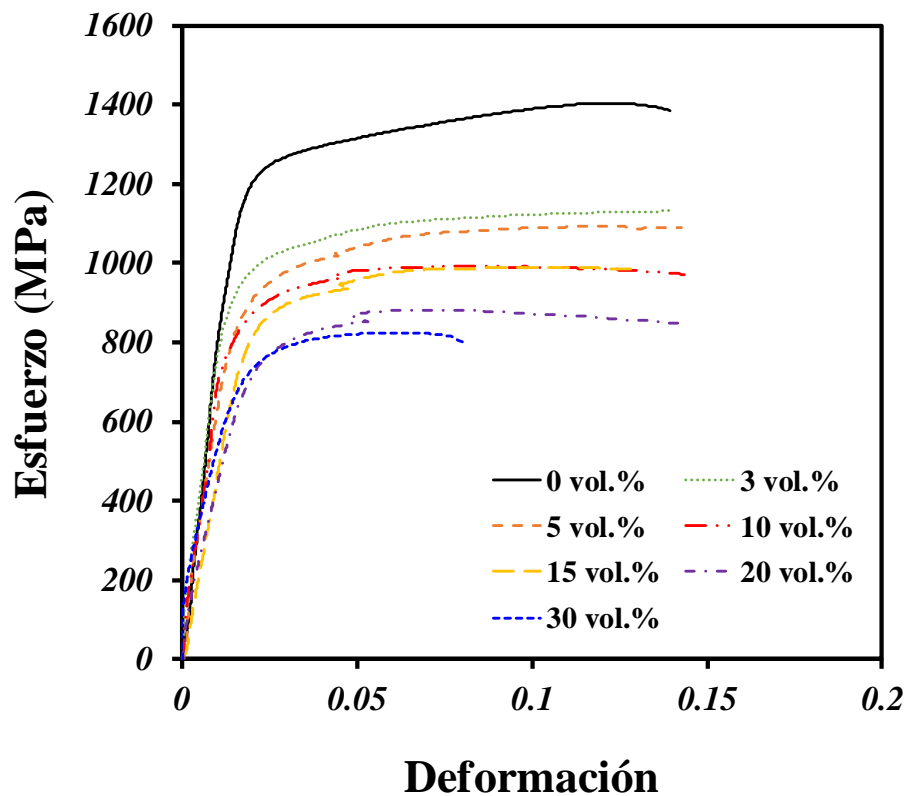


Figura 6.23. Ensayos de compresión realizados a los compuestos, representando el esfuerzo como una función de la deformación que se obtuvo, para las muestras con los distintos porcentajes de Ta y sinterizadas a  $1260^\circ\text{C}$ .

En todos los ensayos realizados, para todas las muestras a las diferentes temperaturas de sinterización el comportamiento es semejante entre sí, tal como se observa en la Figura 6.23, donde el valor más elevado del esfuerzo que se obtiene corresponde a la muestra sin inclusiones y sinterizada a una temperatura de 1260°C con un valor máximo al esfuerzo de cedencia de 1200 MPa, el comportamiento es evidente ya que conforme se adiciona más cantidad de partículas de Ta a los compuestos la deformación que se obtiene es menor. Al adicionar la menor cantidad de Ta correspondiente al 30% en volumen el esfuerzo disminuye alrededor de un 40%, en relación a las muestras que no contiene Ta, de un valor de 1200 MPa para la muestra sin inclusiones a un valor de 860 MPa para la muestra con la menor cantidad de adición de Ta, esto para las muestras sinterizadas a 1260°C, como se ve en la Figura 6.23. Si se compara la muestra con el 3% Ta en relación a la muestra que contiene el mayor porcentaje de Ta (30%) el valor del esfuerzo de cedencia disminuye hasta un valor máximo de un 56%, por lo que la resistencia al esfuerzo de cedencia se ve afectada para la mayor cantidad de inclusiones y conforme la temperatura de sinterización disminuye.

El modelo que fue propuesto y explicado en la sección 5.4.1 fue utilizado en esta parte del estudio de los ensayos de compresión del sistema compuesto, de la misma forma que en el estudio anterior del sistema poroso, con la intención de validar y observar que efectivamente el modelo propuesto da una buena aproximación al estimar los valores de  $E$  y  $\sigma_y$  en función para los parámetros que se han utilizado aquí, debido a que estos se ven influenciados por el valor en la densidad relativa que contenga el material, lo que ya fue analizado y discutido. Por lo que, se adicionan a los gráficos como una línea punteada de forma continua en las Figuras 6.24 y 6.25 para  $E$  y  $\sigma_y$ , respectivamente.

El módulo de Young de los materiales compuestos fue obtenido de la pendiente de la curva esfuerzo deformación dentro de la zona del límite elástico para cada una de las muestras con los distintos porcentajes de Ta y a las diferentes temperaturas de sinterización que se presenta en la Figura 6.24, donde se graficó como una función de la densidad relativa, adicionalmente, se agregaron los valores de las muestras que no contienen partículas de Ta y que fueron sinterizadas a las mismas temperaturas que las de los materiales compuestos que contienen inclusiones de Ta. Los valores de las muestras sin inclusiones fueron obtenidos del

estudio previo que se analizó y discutió correspondiente al sistema denso, en este caso se adicionaron estos valores con la intención de analizar las diferencias que se tiene cuando se adiciona el Ta en los materiales, para valores semejantes en la densificación y analizar el efecto de estas inclusiones. El comportamiento en los valores del módulo de Young para las muestras con inclusiones y sin inclusiones de Ta muestra un comportamiento exponencial en función del aumento de la densidad relativa, la cual está asociada a la porosidad residual de los materiales fabricados.

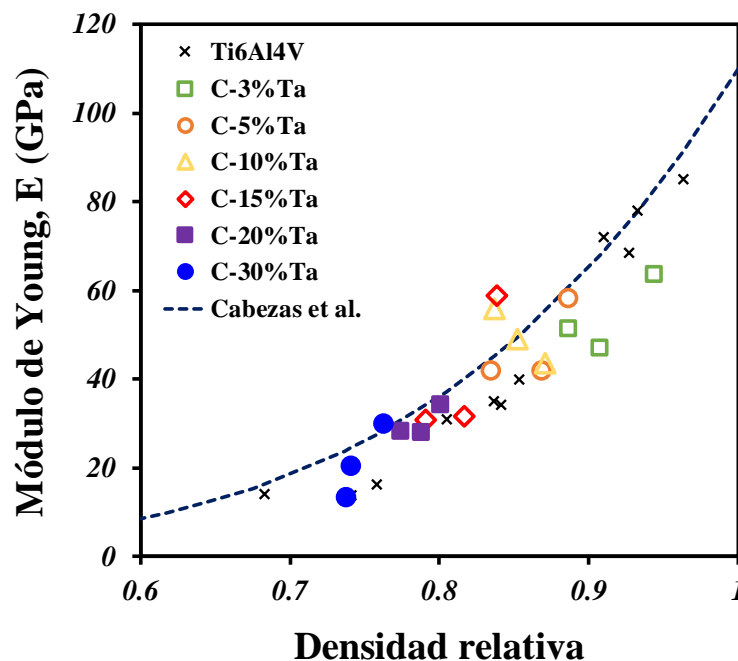


Figura 6.24. Módulo de Young como una función de la densidad relativa, para las muestras sinterizadas con los distintos porcentajes de inclusiones de Ta en la aleación Ti-6Al-4V.

En este caso, a diferencia de lo que sucede con el esfuerzo, los valores del módulo de Young son menores para las muestras sin inclusiones que para las muestras, que contienen partículas de Ta, incluso si se comparan valores para una misma densificación en las muestras se aprecia que el módulo es mayor para los compuestos con Ta, como se ve en la Figura 6.24. Al 80 % de la densidad relativa, en la Figura 6.24 se observa que para una muestra sin inclusiones se tiene un valor del módulo de Young de alrededor de 35 GPa y para ese mismo valor de densificación se observa que se tienen valores semejantes para una muestra que contiene el 5% y el 3% Ta. Los valores en el módulo de Young considerando únicamente las

muestras con inclusiones de Ta incrementan hasta un valor máximo de aproximadamente 64 GPa para una muestra que contiene el 3% de Ta y un valor mínimo de 13.4 GPa para una muestra que contiene 30% de Ta. En este caso para un valor en la densidad relativa de alrededor del 85% se tienen valores semejantes para dos muestras sin inclusiones con un valor de 35 GPa, este valor del módulo resulta ser casi dos veces mayor para dos muestras que contienen 10 y 15% de Ta a una densidad relativamente igual, como se aprecia en la Figura 6.24. Si comparamos todos los valores del módulo de Young se observa que el modelo que fue propuesto da una buena estimación que se ajusta cercanamente a los valores del módulo de Young en función de la densidad relativa de los distintos compuestos.

El esfuerzo al límite de cedencia de los compuestos se obtuvo de la misma manera que el módulo de Young, determinado de la curva esfuerzo deformación para los distintos porcentajes en volumen de Ta y con las diferentes temperaturas de sinterización, de igual manera, se graficó como una función de la densidad relativa y se le adicionaron los valores de las muestras sin inclusiones sinterizadas a las mismas temperaturas que los compuestos que contienen Ta, para evaluar la influencia que presenta la adición de estas partículas en la matriz de la aleación Ti64 sobre los valores del esfuerzo de cedencia que se presenta en la Figura 6.25, donde de la misma manera que en el módulo de Young para el esfuerzo de cedencia, se agrega el modelo propuesto para tener una predicción del comportamiento de esta propiedad, de igual manera que con el módulo en este caso, se aprecia un comportamiento exponencial de los resultados obtenidos experimentalmente como con el modelo introducido. Estos valores también incrementan conforme la densidad relativa de las muestras es mayor, lo que resulta ser más evidente para las muestras sin inclusiones en relación a las muestras que contienen Ta. En este caso, el efecto del Ta sobre la matriz de la aleación Ti64 es el mismo que en el módulo de Young, ya que estos son más altos en relación a las muestras sin inclusiones, para todos los casos, es decir, de un menor a un mayor contenido de Ta comparando con los mismos valores de densificación relativa. Si se observa de la Figura 6.25 para una muestra sin inclusiones de Ta con una densidad relativa de aproximadamente el 85%, se tiene un valor del esfuerzo de cedencia de 426 MPa y para este mismo valor de densificación relativa para una muestra que contiene el 10% Ta se tiene un incremento en esta propiedad a un valor de 708 MPa. El mayor efecto de la adición de Ta en

los compuestos para el esfuerzo de cedencia se observa al 75% de densificación relativa con un valor de 254 MPa para una muestra sin inclusiones y un valor para una densidad relativa muy semejante que incrementa hasta 632 MPa para una muestra que contiene el mayor porcentaje de Ta. Es decir, que aquí el esfuerzo de cedencia es 2.5 veces mayor para cuando se tiene el mayor porcentaje de Ta en relación a la muestra sin inclusiones, todo esto como se aprecia en la Figura 6.25.

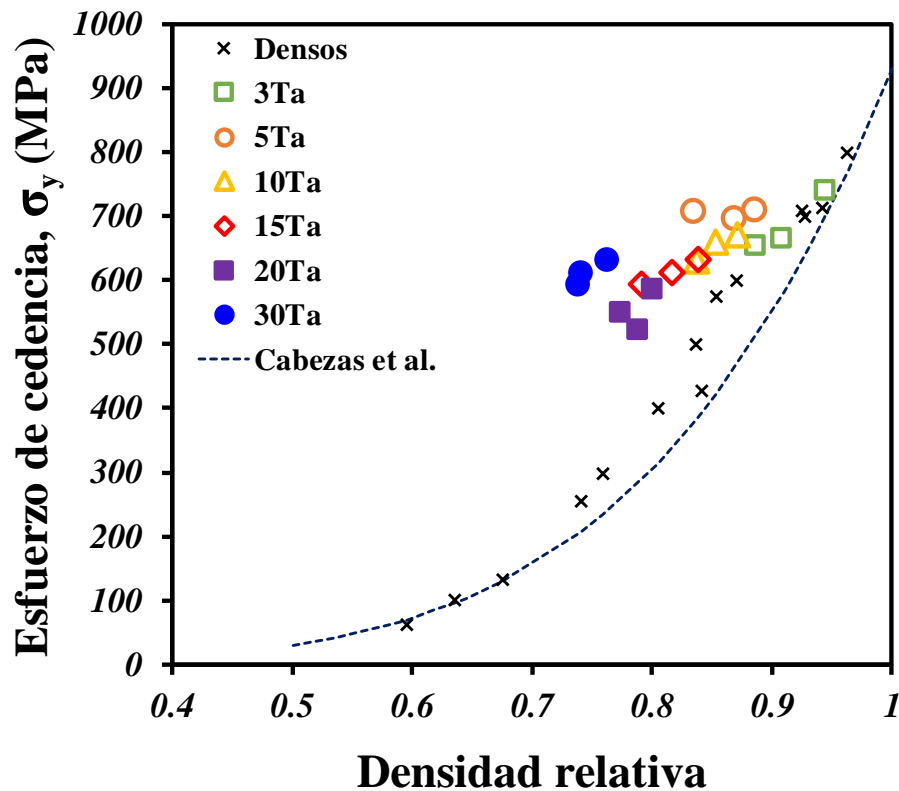


Figura 6.25. Esfuerzo al límite de cedencia como una función de la densidad relativa, de los compuestos sinterizados con los distintos porcentajes de Ta en la aleación Ti-6Al-4V.

Sin embargo, si se analizan todos los valores experimentales que se encuentran reportados en la Figura 6.25 en comparación a los valores que predicen el comportamiento de  $\sigma_y$  del modelo que aquí fue propuesto, se observa que la mayoría de los valores experimentales están por encima del modelo, es decir, que en este caso se tiene una menor aproximación a los valores del esfuerzo de cedencia que se esperaba, en comparación a los valores del módulo de Young donde se tiene una mayor aproximación. Aun así los valores obtenidos por el modelo propuesto no sobrepasan los valores experimentales y dan una buena



estimación de los posibles valores que se pueden obtener, por lo que, al pretender estimar un valor de  $\sigma_y$  no se tendrá un valor sobreestimado. Debido a que los valores del módulo y el esfuerzo dependen en gran medida de la densidad relativa, el modelo propuesto en la sección 5.4.1 es de utilidad en el sistema compuesto para tener una estimación de las propiedades mecánicas que se pueden obtener.

## 6.7 Conclusiones

En esta parte del trabajo se estudió el efecto de la adición de distintos porcentajes de inclusiones de Ta con propiedades biomédicas a la aleación Ti6Al4V sobre la cinética de densificación con el propósito de fabricar compuestos. La adición de las partículas de Ta se estudió, debido a que mejoran las propiedades de dureza, corrosión y tribocorrosión, y adicionalmente favorecen con la citocompatibilidad de la aleación, y se llegó a las siguientes conclusiones:

Se encontró que la densificación de las muestras disminuye a medida que el porcentaje en volumen de inclusiones de partículas de Ta incrementa y conforme la temperatura de sinterización disminuye.

Los resultados por dilatometría muestran que existe una estabilización de la fase  $\beta$  del Ti conforme la adición de partículas de Ta incrementa, lo que también es corroborado por microscopía y difracción de rayos x con cambios en la microestructura debido a una mayor cantidad de la fase  $\beta$  retenida debido a la influencia de estas inclusiones.

Los mecanismos de difusión atómica durante el sinterizado no cambian en función del porcentaje en volumen de inclusiones de Ta, encontrando valores semejantes de la energía de activación en relación a las muestras sinterizadas sin inclusiones. Por lo tanto, los mecanismos de difusión predominantes son; difusión en red y difusión en los límites de grano.



El efecto de la adición de Ta sobre la microdureza presenta un valor máximo hasta el 10% en volumen de inclusiones, teniendo un efecto negativo para una fracción en volumen de Ta superior.

Los valores del módulo de Young y el esfuerzo de cedencia son mayores a las muestras que no contienen inclusiones, para un mismo valor de la densidad relativa en ambos compac



## CAPÍTULO VII

---

# CONCLUSIONES GLOBALES

---

## 7 CONCLUSIONES. GLOBALES

Este proyecto de investigación de doctorado consistió en estudiar la cinética de sinterización de sistemas heterogéneos basados en polvos de la aleación biocompatible de Ti-6Al-4V e identificar la mejor manera de producir materiales con características convenientes para permitir su utilización como implantes óseos avanzados. Tres diferentes sistemas fueron estudiados (denso, poroso y compuesto) y analizados por separado obteniendo las conclusiones de manera particular para cada uno de los tres diferentes sistemas al final del apartado correspondiente a cada estudio. Sin embargo, de forma general se presentan a continuación las conclusiones a las que se llegaron englobando los tres sistemas en conjunto:

- Los mecanismos de difusión que se encuentran activos durante el sinterizado de la aleación Ti-6Al-4V no se ven afectados por; los distintos tamaños de partícula, los distintos porcentajes de porosidad de gran tamaño generados de modo artificial o por la adición de distintos porcentajes de inclusiones de Ta sobre la matriz de la aleación Ti64. Los valores de energía de activación que se calcularon para los diferentes sistemas no muestran un cambio significativo ya son semejantes entre sí, siendo predominantes los mecanismos: difusión en red y difusión por crecimiento de grano para la fase  $\beta$  y difusión en límite de grano para la fase  $\alpha$  de las muestras sinterizadas a temperaturas bajas.
- La temperatura de sinterización juega un rol fundamental en la densificación de las muestras exhibiendo el mismo comportamiento en los tres sistemas debido a que los valores de densidad relativa final incrementan con el aumento en la temperatura.
- Los valores de las propiedades mecánicas del módulo de Young y el esfuerzo de cedencia para los tres sistemas dependen en gran medida de la densidad relativa, ya que conforme esta aumenta estos parámetros incrementan de forma exponencial. Por lo que, para los tres sistemas el tamaño de partícula y las condiciones de sinterizado no afectan en gran medida estos parámetros, pero si el tamaño de los poros y el volumen de estos.

- Un modelo analítico simple fue propuesto en función del análisis y de los valores experimentales obtenidos para predecir las densidades en verde y de los materiales sinterizados, posteriormente este modelo se extrapola a la ley de potencia propuesta por Ashby y Gibson para conocer tanto el módulo como el esfuerzo. Siendo este modelo aplicable y de gran utilidad para los tres diferentes sistemas que permite adquirir una predicción con un ajuste adecuado y cercano a los valores experimentales obtenidos.

## 8 RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO

De acuerdo a los resultados obtenidos en este proyecto de investigación se enlistan una serie de recomendaciones y sugerencias para futuros proyectos y/o mejorar el presente proyecto.

- El comportamiento cinético de la aleación Ti-6Al-4V podría estudiarse bajo otros parámetros que los establecidos aquí. Como con un tamaño de partícula más pequeño ya que la densificación de las muestras depende en gran medida de este parámetro, así como del empaquetamiento inicial.
- El empleo de soportes de zirconia para llevar a cabo la sinterización de la aleación Ti64 resulta más conveniente debido a la elevada reactividad que presenta el titanio.
- Se recomienda realizar de tres a cuatro purgas de flujo de gas argón de alta pureza en el sistema de conductos, dejando en la última purga el gas dentro de la cámara cerrada durante 5 a 10 minutos y por último al abrir la cámara introducir un flujo elevado durante unos pequeños instantes. Todo esto antes de iniciar la sinterización.
- La compactación uniaxial es recomendable cuando se trata de muestras relativamente pequeñas ya que si se utiliza en muestras grandes se generan grandes diferenciales de presión lo que puede generar propiedades mecánicas anisotrópicas al momento de los ensayos físicos o mecánicos, en su lugar es preferible utilizar presiones biaxiales o isostáticas.
- Al momento de compactar las muestras es importante realizarlo a una velocidad de desplazamiento lento y con un tiempo de permanencia prologando de 1.5 a 3 minutos cuando se llegue a la carga necesaria, posteriormente se sugiere de la misma manera retirar la carga lo más lento posible para evitar deformaciones por un desprendimiento rápido en la carga de compactación y evitar la formación de agrietamientos.

- El método del espaciador presenta varias ventajas entre las que destacan la facilidad del proceso, para ello si se requiere tener un buen control de la porosidad es importante usar partículas de un solo tamaño o con un rango de tamaño de distribución lo más sesgado posible. Es importante mencionar que se tiene que dosificar la cantidad exacta de PVA puesto que un excedente en la cantidad provoca que las partículas por capilaridad se adhieran a la base del dado y al retirar el compacto este se rompa con facilidad.
- En cuanto al espaciador, se sugiere vaporizarlo en una primera etapa en un horno sin atmósfera controlada a una temperatura de 200°C dado que el titanio no se oxida, ya que si se utiliza vacío en la cámara del horno de vaporización es más rápida lo que provocaría la posible fractura de la muestra antes de ser sinterizada.
- Se sugiere estudiar el comportamiento de la fabricación de los andamios empleando partículas esféricas de gran tamaño y analizar los posibles cambios en relación a cuando se tienen partículas de forma irregular.
- Una manera de comprobar la relación que tiene la porosidad y el tamaño de los poros con el módulo elástico, es usar las partículas de la aleación Ti64 lo más pequeñas posibles utilizando espaciadores dentro de diferentes rangos de tamaño.
- La permeabilidad de los andamios fabricados así como la interconectividad fue analizada, por lo que, estudios de cultivos biológicos serían de gran aporte para evaluar la biocompatibilidad de los materiales producidos.
- La fabricación de los materiales compuestos requiere una continuidad que permita conocer los efectos que presenta la adición de las partículas de Ta en la matriz de Ti64 en el comportamiento de desgaste, tribocorrosión y corrosión.
- Se recomienda un análisis más preciso del efecto que producen las partículas de Ta en la matriz de Ti64 que permita conocer mejor la difusión que tienen estas

inclusiones y los efectos que producen en la microestructura interna del compuesto, fabricado, así como analizar la estructura cristalina final, en cuanto propiedades mecánicas se refiere.

- Se sugiere estudiar los compuestos con partículas biocompatibles distintas al Ta que presenten una buena estabilidad química en contacto con el Ti64, como, por ejemplo: WC, TiC o BN, así como estudiar la influencia que pueden presentar con distinta forma y tamaño en las propiedades mecánicas finales del compuesto elaborado.
- En base a los resultados obtenidos y con el estudio aportado para cada uno de los distintos sistemas (denso, poroso y compuesto) se propone tener una continuidad en el proyecto que permita fabricar materiales arquitecturados y de formas más complejas como es la elaboración de materiales bicapa o tricapa en la que se combinen los sistemas de distintas formas. Por ejemplo, fabricar materiales con capas porosas y densas, o materiales con capas densas y compuestas o incluso fabricar un material con la combinación de los tres sistemas con multicapas densas, porosas y compuestas de acomodo o combinación indistinta.



## 9 REFERENCIAS

1. Vera María, L.N., Julio Ares, Alicia Esther, Schvezov Carlos Enrique, *Oxidación Térmica de la Aleación Ti-6Al-4V en Atmósfera de Aire y de Oxígeno Electrolítico. Primeros Avances*. 2008, Segundo Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales–JovSAM.
2. Carvalho, D.R.d., Carvalho, Paulo Sérgio Perri de, Magro Filho, Osvaldo, Mello, José Daniel Biasoli de Beloti, Márcio Mateus Rosa, Adalberto Luiz, *Characterization and in vitro cytocompatibility of an acid-etched titanium surface*. Brazilian dental journal, 2010. 21(1): p. 3-11.
3. Isaac, J., Galtayries, Anouk Kizuki, Takashi Kokubo, Tadashi Berda, A Sautier, Jean-Michel, *Bioengineered titanium surfaces affect the gene-expression and phenotypic response of osteoprogenitor cells derived from mouse calvarial bones*. European cells & materials, 2009. 20: p. 178-196.
4. Pigatto, C.A., Leonardo M Schneider, Eduardo L Malfatti, Célia F, *Superficies Nanoestructuradas de la Aleación Ti6Al4V: Influencia del Tiempo de Electropulido*. Información tecnológica, 2012. 23(5): p. 13-22.
5. Sharma, M.G., GK Modi, OP Prasad, BK Gupta, Anil K, *Titanium foam through powder metallurgy route using acicular urea particles as space holder*. Materials Letters, 2011. 65(21): p. 3199-3201.
6. Tojal, C.D., J Amigó, V Calero, JA, *Caracterización mecánica de aleaciones porosas, base Ti, producidas mediante la técnica de sinterización con espaciador*. Revista de metalurgia, 2010. 46(Extra): p. 26-32.
7. Amigó, V.E., AV, *Materials per a disseny industrial. Aliatges Metàl. lics*. UPV, 2003: p. 141-173.
8. Leyens, C.P., Manfred, *Titanium and titanium alloys*. 2003: Wiley Online Library.
9. Nishiguchi, S.N., Takashi Kobayashi, Masahiko Kim, Hyun-Min Miyaji, Fumiaki Kokubo, Tadashi, *The effect of heat treatment on bone-bonding ability of alkali-treated titanium*. Biomaterials, 1999. 20(5): p. 491-500.
10. Luo, Y.G., Shi-rong Jin, Zhong-min, *Wettability modification for biosurface of titanium alloy by means of sequential carburization*. Journal of Bionic Engineering, 2009. 6(3): p. 219-223.
11. Tavera, J.R.B., Dario Yesid Peña Durán, Hugo Armando Estupiñán, *Relación entre las propiedades mecánicas y tribológicas de Ti6AL4V ELI nitrurado mediante descarga intensa de plasma*. Ciencia e Ingeniería Neogranadina, 2014. 24(2).
12. Ivasishin, O.M.S., Dmitrii G Froes, Francis H Sam Bondareva, Kseniya A, *Synthesis of Alloy Ti—6Al—4V with Low Residual Porosity by a Powder Metallurgy Method*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2002. 41(7-8): p. 382-390.
13. Chen, W.Y., Yukinori Peter, William H Clark, Michael B Nunn, Stephen D Kiggans, JO Muth, Thomas R Blue, Craig A Williams, James C Akhtar, K, *The investigation of die-pressing and sintering behavior of ITP CP-Ti and Ti-6Al-4V powders*. Journal of Alloys and Compounds, 2012. 541: p. 440-447.
14. Yan, Z.-q.F., CHEN Cai, Yi-xiang Jian, YIN, *Influence of particle size on property of Ti-6Al-4V alloy prepared by high-velocity compaction*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013. 23(2): p. 361-365.

15. Yin, H.L., He Qu, Xuanhui Khan, Matiullah Ali, Shujaat Iqbal, M Zubair, *Compaction of Ti-6Al-4V powder using high velocity compaction technique*. Materials & Design, 2013. 50: p. 479-483.
16. Yan, Y.N., Guiru Liu Nash, Philip, *Effect of density and pore morphology on fatigue properties of sintered Ti-6Al-4V*. International Journal of Fatigue, 2013. 55: p. 81-91.
17. Bolzoni, L.R.-N., Elisa María and E. Gordo, *Flexural properties, thermal conductivity and electrical resistivity of prealloyed and master alloy addition powder metallurgy Ti-6Al-4V*. Materials & Design, 2013. 52: p. 888-895.
18. Xu, X.N., Philip, *Sintering mechanisms of Armstrong prealloyed Ti-6Al-4V powders*. Materials Science and Engineering: A, 2014. 607: p. 409-416.
19. Lapovok, R.T., Dacian Muddle, BC, *Low-temperature compaction of Ti-6Al-4V powder using equal channel angular extrusion with back pressure*. Materials Science and Engineering: A, 2008. 490(1): p. 171-180.
20. Zhao, Y.G., Hongzhen Fu, MW Ning, Yongquan Yao, Zekun, *Fabrication of bulk ultrafine grained titanium alloy via equal channel angular pressing based thermomechanical treatment*. Materials & Design, 2013. 46: p. 889-894.
21. Ng, H.P.H., Christian Lapovok, Rimma Estrin, Yuri, *Improving sinterability of Ti-6Al-4V from blended elemental powders through equal channel angular pressing*. Materials Science and Engineering: A, 2013. 565: p. 396-404.
22. Domizzi, G.L., MI Ortiz, M Vigna, G, *HIDRURACIÓN DE TI-6AL-4V*.
23. Froes, F., *How to market titanium: Lower the cost*. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2004. 56(2): p. 39-39.
24. Amigó, V.R., F Salvador, MD Busquets, D, *Reactividad matriz-refuerzo en compuestos de matriz de titanio pulvimetalúrgico*. Revista de metalurgia, 2007. 43(6): p. 434-447.
25. Montealegre-Melendez, I., E. Neubauer, and H. Danninger, *Effect of starting powder grade on sintering and properties of PM titanium metal matrix composites*. Powder Metallurgy, 2009. 52(4): p. 322-328.
26. Benavente-Martínez, E., F. Devesa, and V. Amigó, *Caracterización mecánica de aleaciones Ti-Nb mediante ensayos de flexión biaxial*. Revista de metalurgia, 2010. 46(Extra): p. 19-25.
27. Reig, L.A., Vicente Busquets, David J Calero, Jose A, *Development of porous Ti6Al4V samples by microsphere sintering*. Journal of Materials Processing Technology, 2012. 212(1): p. 3-7.
28. Shaw, N.J., *Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models. I. Densification*. Powder Metall. Int., 1989. 21(3): p. 16-21.
29. Waldron, M.B. and B.L. Daniell, *Sintering*. 1978.
30. Yan, M., *Sintering of ceramics and metals*. Advances in powder technology, 1981: p. 99-133.
31. Handwerker, C.A., J.E. Blendell, and R.L. Coble, *Sintering of ceramics*, in *Science of Sintering*. 1989, Springer. p. 3-37.
32. German, R., *Sintering: from empirical observations to scientific principles*. 2014: Butterworth-Heinemann.
33. German, R.M., *Sintering theory and practice*. Solar-Terrestrial Physics (Solnechnozemnaya fizika), 1996: p. 568.

34. Lenel, F., *Sintering in the Presence of a Liquid Phase*. AIME TRANS, 1948. 15(4): p. 1-19.
35. Raj, R., *Analysis of the sintering pressure*. Journal of the American Ceramic Society, 1987. 70(9): p. C-210-C-211.
36. Geguzin, Y.E. and Y.I. Boiko, *Self-diffusion coefficients obtained in model sintering experiments*. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1982. 21(4): p. 271-273.
37. Swinkels, F. and M. Ashby, *Role of surface redistribution in sintering by grain boundary transport*. Powder Metallurgy, 1980. 23(1): p. 1-6.
38. Rabinovich, E., *Preparation of glass by sintering*. Journal of Materials Science, 1985. 20(12): p. 4259-4297.
39. Kuczynski, G., *Study of the sintering of glass*. Journal of applied physics, 1949. 20(12): p. 1160-1163.
40. Zagar, L. *Theoretical aspects of sintering glass powders*. in 'Sintering- New Developments'. Proc. Fourth Int. Round Table Conf. on Sintering held at Dubrovnik, Yugoslavia, Sept. 5-10, 1977. Edited by M. M. Ristic. Elsevier Sci. Publishing Co., Amsterdam, 1979. 1977.
41. Kingery, W.D. and M. Berg, *Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion*. Journal of applied physics, 1955. 26(10): p. 1205-1212.
42. Schatt, W. and E. Friedrich, *Dislocation activated sintering processes*. Powder Metallurgy, 1985. 28(3): p. 140-144.
43. Kolar, D., G. Kuczynski, and S. Chiang, *On the mechanism of pore coarsening*, in *Materials Science Research*. 1984, Springer. p. 81-88.
44. Coble, R., *Intermediate-Stage Sintering: Modification and Correction of a Lattice-Diffusion Model*. Journal of applied physics, 1965. 36(7): p. 2327-2327.
45. Petzow, G. and H.E. Exner, *Particle rearrangement in solid state sintering*, in *Sintering Key Papers*. 1990, Springer. p. 639-655.
46. Schatt, W., E. Friedrich, and K.-P. Wieters, *Dislocation-activated sintering*. Rev. Powder Metall. Phys. Ceram., 1986. 3(1): p. 1-111.
47. Kuczynski, G.C., *Self-diffusion in sintering of metallic particles*. AIME TRANS, 1949. 185: p. 169-178.
48. German, R., *Some Sources of Activation Energy Errors in Sintering Experiments*. Powder Metallurgy, 1979. 22(1): p. 29-30.
49. Exner, H.E., *Principles of single-phase sintering*. Rev. Powder Metall. Phys. Ceram. 1,(1/4), 1979, 1979.
50. Schatt, W. and E. Friedrich, *Sintering as a result of defect structure*. Crystal Research and Technology, 1982. 17(9): p. 1061-1070.
51. Mackenzie, J. and R. Shuttleworth, *A phenomenological theory of sintering*. Proceedings of the Physical Society. Section B, 1949. 62(12): p. 833.
52. Coble, R., *Initial sintering of alumina and hematite*. Journal of the American Ceramic Society, 1958. 41(2): p. 55-62.
53. Rockland, J.G., *The determination of the mechanism of sintering*. Acta Metallurgica, 1967. 15(2): p. 277-286.
54. German, R. and Z. Munir, *Morphology relations during bulk-transport sintering*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1975. 6(12): p. 2229-2234.

55. Amar, F., et al., *The shapes of first-stage sinters*. Journal of applied physics, 1989. 65(8): p. 3219-3225.
56. Olmos Navarrete, L.R., *Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète*. 2009, Grenoble, INPG.
57. German, R.M., *Sintering theory and practice*. Sintering Theory and Practice, by Randall M. German, pp. 568. ISBN 0-471-05786-X. Wiley-VCH, January 1996., 1996. 1.
58. Wray, P., *The geometry of two-phase aggregates in which the shape of the second phase is determined by its dihedral angle*. Acta Metallurgica, 1976. 24(2): p. 125-135.
59. Olmos, L., et al., *Analysing the sintering of heterogeneous powder structures by in situ microtomography*. Philosophical Magazine, 2009. 89(32): p. 2949-2965.
60. Zuo, F.B., Alexandre Saunier, Sébastien Goeuriot, Dominique, R. Heuguet, and S. Marinel, *Microwave versus conventional sintering: Estimate of the apparent activation energy for densification of  $\alpha$ -alumina and zinc oxide*. Journal of the European Ceramic Society, 2014. 34(12): p. 3103-3110.
61. Kang, S.-J.L., *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. 2004: Butterworth-Heinemann.
62. Benavidez, E. and C. GONZÁLEZ OLIVER, *Uso de métodos dilatométricos para el cálculo de la energía de activación asociada al sinterizado de compacto cerámico*. En: JORNADAS SAM, 2001: p. 859-866.
63. Wang, J. and R. Raj, *Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. 73(5): p. 1172-1175.
64. Sato, E. and C. Carry, *Effect of powder granulometry and pre-treatment on sintering behavior of submicron-grained  $\alpha$ -alumina*. Journal of the European Ceramic Society, 1995. 15(1): p. 9-16.
65. Su, H. and D.L. Johnson, *Master sintering curve: a practical approach to sintering*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. 79(12): p. 3211-3217.
66. Gil, F.P., JA, *Behaviour of normal grain growth kinetics in single phase titanium and titanium alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2000. 283(1): p. 17-24.
67. Pouchly, V., K. Maca, and Z. Shen, *Two-stage master sintering curve applied to two-step sintering of oxide ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2013. 33(12): p. 2275-2283.
68. Mayo, M.J., *Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles*. International materials reviews, 1996. 41(3): p. 85-115.
69. Kanters, J., U. Eisele, and J. Rödel, *Effect of initial grain size on sintering trajectories*. Acta materialia, 2000. 48(6): p. 1239-1246.
70. Pathak, L., et al., *Sintering studies on submicrometre-sized Y-Ba-Cu-oxide powder*. Journal of materials science, 1994. 29(20): p. 5455-5461.
71. Panigrahi, B.G., MM Das, K Mukunda, PG Ramakrishnan, P, *Sintering kinetics of micrometric titanium powder*. Materials Science and Engineering: A, 2005. 396(1): p. 255-262.
72. Bernard-Granger, G. and C. Guizard, *Apparent activation energy for the densification of a commercially available granulated zirconia powder*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. 90(4): p. 1246-1250.

73. Song, X., et al., *Two-Stage Master Sintering Curve Approach to Sintering Kinetics of Undoped and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped 8 Mol% Ytria-Stabilized Cubic Zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, 2011. 94(4): p. 1053-1059.
74. Shao, W., et al., *Apparent activation energy for densification of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder at constant heating-rate sintering*. Bulletin of Materials Science, 2008. 31(6): p. 903-906.
75. Skalak, R., S. Chien, and R. Mates, *Handbook of bioengineering*. 1987, American Society of Mechanical Engineers.
76. Guo, R., et al., *Microstructural evolution and mechanical properties of powder metallurgy Ti-6Al-4V alloy based on heat response*. Materials Science and Engineering: A, 2015. 639: p. 327-334.
77. Recio, J., *Obtención y caracterización de titanio poroso para implantes dentales [Tesis bachiller]*. Sevilla, España: Universidad de Sevilla, 2009.
78. Karp, G., *Biología celular y molecular: conceptos y experimentos (6a. 2011: McGraw Hill Mexico*.
79. Mendoza, A., *Estudio de las propiedades mecánicas del sistema óseo*. Ingeniería e Investigación, 1991(23): p. 14-19.
80. Joshi, V.A., *Titanium alloys: an atlas of structures and fracture features*. 2006: Crc Press.
81. PLANELL, F., *Aplicaciones biomédicas del titanio v sus aleaciones*. 1993.
82. Weißmann, V., et al., *Influence of the structural orientation on the mechanical properties of selective laser melted Ti6Al4V open-porous scaffolds*. Materials & Design, 2016. 95: p. 188-197.
83. Li, K., et al., *Fretting fatigue characteristic of Ti-6Al-4V strengthened by wet peening*. International Journal of Fatigue, 2016. 85: p. 65-69.
84. Felgueiras, H.P., et al., *Bone tissue response induced by bioactive polymer functionalized Ti6Al4V surfaces: In vitro and in vivo study*. Journal of Colloid and Interface Science, 2017. 491: p. 44-54.
85. Amigo V, S.M., Romero F, Solves C, Moreno JF, *Microstructural evolution of Ti-6Al-4V during the sintering of microspheres of Ti for orthopedic implants*. Journal of materials processing technology, 2003. 141(1): p. 117-122.
86. Gil, F.G., MP Planell, JA, *Metales y aleaciones para la substitución de tejidos duros. Biomecánica 1999, vol. VII, núm. 13, p. 73-78*.
87. Murr, L., et al., *Microstructures and mechanical properties of electron beam-rapid manufactured Ti-6Al-4V biomedical prototypes compared to wrought Ti-6Al-4V*. Materials Characterization, 2009. 60(2): p. 96-105.
88. Xu, L.G., Ruipeng Bai, Chunguang Lei, Jiafeng Yang, Rui, *Effect of Hot Isostatic Pressing Conditions and Cooling Rate on Microstructure and Properties of Ti-6Al-4V Alloy from Atomized Powder*. Journal of Materials Science & Technology, 2014. 30(12): p. 1289-1295.
89. Federation, M.P.I., *Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products*. 2002: Metal Powder Industries Federation.
90. Guden, M.C., E Akar, E Cetiner, S, *Compression testing of a sintered Ti6Al4V powder compact for biomedical applications*. Materials Characterization, 2005. 54(4): p. 399-408.

91. Kalantari, S.M., et al., *Biocompatibility and compressive properties of Ti-6Al-4V scaffolds having Mg element*. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 2015. 48: p. 183-191.
92. Dewidar, M., *Microstructure and mechanical properties of biocompatible high density Ti-6Al-4V/W produced by high frequency induction heating sintering*. *Materials & Design*, 2010. 31(8): p. 3964-3970.
93. Guden, M., et al., *Compression testing of a sintered Ti6Al4V powder compact for biomedical applications*. *Materials Characterization*, 2005. 54(4-5): p. 399-408.
94. Bolzoni, L., E.M. Ruiz-Navas, and E. Gordo, *Feasibility study of the production of biomedical Ti-6Al-4V alloy by powder metallurgy*. *Materials Science and Engineering: C*, 2015. 49: p. 400-407.
95. Chávez, J., et al., *Sintering behaviour and mechanical characterisation of Ti64/x TiN composites and bilayer components*. *Powder Metallurgy*, 2017. 60(4): p. 257-266.
96. Yang, X. and C.R. Hutchinson, *Corrosion-wear of  $\beta$ -Ti alloy TMZF (Ti-12Mo-6Zr-2Fe) in simulated body fluid*. *Acta Biomaterialia*, 2016. 42: p. 429-439.
97. German, R.M., *Powder metallurgy and particulate materials processing: the processes, materials, products, properties, and applications*. 2005: Metal powder industries federation Princeton.
98. Liu, Q., et al., *The influence of particles size and its distribution on the degree of stress concentration in particulate reinforced metal matrix composites*. *Materials Science and Engineering: A*, 2018. 731: p. 351-359.
99. Fruhstorfer, J. and C.G. Aneziris, *Influence of particle size distributions on the density and density gradients in uniaxial compacts*. *Ceramics International*, 2017. 43(16): p. 13175-13184.
100. Wang, S., et al., *Size effects on the tensile properties and deformation mechanism of commercial pure titanium foils*. *Materials Science and Engineering: A*, 2018. 730: p. 244-261.
101. Shivashankar, T.S., et al., *The effects of material attributes on powder-binder separation phenomena in powder injection molding*. *Powder Technology*, 2013. 243: p. 79-84.
102. Velmurugan, C., et al., *Densification and microstructural evolution of spark plasma sintered NiTi shape memory alloy*. *Advanced Powder Technology*, 2018.
103. Ran, Q., et al., *Osteogenesis of 3D printed porous Ti6Al4V implants with different pore sizes*. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2018. 84: p. 1-11.
104. Kim, Y., et al., *Characterization of the hot deformation behavior and microstructural evolution of Ti-6Al-4V sintered preforms using materials modeling techniques*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016. 676: p. 15-25.
105. Cheng, Y., et al., *Effect of particle size on densification of pure magnesium during spark plasma sintering*. *Advanced Powder Technology*, 2017. 28(4): p. 1129-1135.
106. Yan, Z.-q., et al., *Influence of particle size on property of Ti-6Al-4V alloy prepared by high-velocity compaction*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013. 23(2): p. 361-365.
107. Gómez, S.Y. and D. Hotza, *Predicting powder densification during sintering*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018. 38(4): p. 1736-1741.
108. Campbell, C.T., S.C. Parker, and D.E. Starr, *The effect of size-dependent nanoparticle energetics on catalyst sintering*. *Science*, 2002. 298(5594): p. 811-814.

109. Messing, G.L. and A.J. Stevenson, *Materials science: Toward pore-free ceramics*. Science, 2008. 322(5900): p. 383-384.
110. Spusta, T., J. Svoboda, and K. Maca, *Study of pore closure during pressure-less sintering of advanced oxide ceramics*. Acta Materialia, 2016. 115: p. 347-353.
111. Larsen, P.M., B. Maribo-Mogensen, and G.M. Kontogeorgis, *A collocation method for surface tension calculations with the density gradient theory*. Fluid phase equilibria, 2016. 408: p. 170-179.
112. Yan, M. and P. Yu, *An Overview of Densification, Microstructure and Mechanical Property of Additively Manufactured Ti-6Al-4V—Comparison among Selective Laser Melting, Electron Beam Melting, Laser Metal Deposition and Selective Laser Sintering, and with Conventional Powder*. Sintering Techniques of Materials, 2015.
113. Mishin, Y.H., Chr, *Diffusion in the Ti–Al system*. Acta materialia, 2000. 48(3): p. 589-623.
114. Pontau, A.E.L., D, *Diffusion of titanium and niobium in bcc Ti-Nb alloys*. Physical Review B, 1979. 19(8): p. 4027.
115. Köppers, M.H., Chr Friesel, M Mishin, Y, *Intrinsic self-diffusion and substitutional Al diffusion in  $\alpha$ -Ti*. Acta materialia, 1997. 45(10): p. 4181-4191.
116. Neumann, G.T., V Tuijn, C, *On the impurity diffusion in  $\beta$ -Ti*. Physica B: Condensed Matter, 2001. 296(4): p. 334-341.
117. Robertson, I. and G. Schaffer, *Some effects of particle size on the sintering of titanium and a master sintering curve model*. Metallurgical and materials transactions A, 2009. 40(8): p. 1968-1979.
118. Herzig, C.W., T Przeorski, T Hisiker, F Divinski, S, *Titanium tracer diffusion in grain boundaries of  $\alpha$ -Ti,  $\alpha$  2-Ti 3 Al, and  $\gamma$ -TiAl and in  $\alpha$  2/ $\gamma$  interphase boundaries*. Intermetallics, 2001. 9(5): p. 431-442.
119. Sundaresan, R., et al., *Sintering of  $\beta$  Titanium: Role of Dislocation Pipe Diffusion*. Powder Metallurgy, 2013. 39(2): p. 138-142.
120. Swinkels, F. and M. Ashby, *A second report on sintering diagrams*. Acta Metallurgica, 1981. 29(2): p. 259-281.
121. Brook, G., *Smithells light metals handbook*. 1998: Butterworth-Heinemann.
122. Kang, S.-J.L. and Y.-I. Jung, *Sintering kinetics at final stage sintering: model calculation and map construction*. Acta materialia, 2004. 52(15): p. 4573-4578.
123. 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.
124. Reig, L., et al., *Development of porous Ti6Al4V samples by microsphere sintering*. Journal of Materials Processing Technology, 2012. 212(1): p. 3-7.
125. Tarín, P.S., A García Piris, NM Badía, JM Antoranz, JM, *Caracterización de las transformaciones  $\alpha \leftrightarrow \beta$  de la aleación Ti–6Al–4V y de las características mecánicas y microestructurales obtenidas*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2004. 43(2): p. 267-272.
126. Frary, M.A., S Abkowitz, SM Dunand, DC, *Microstructure and mechanical properties of Ti/W and Ti–6Al–4V/W composites fabricated by powder-metallurgy*. Materials Science and Engineering: A, 2003. 344(1): p. 103-112.
127. Nandwana, P., et al., *Formation of equiaxed alpha and titanium nitride precipitates in spark plasma sintered TiB/Ti–6Al–4V composites*. Materials Letters, 2012. 83: p. 202-205.

128. Porter, D.A., K.E. Easterling, and M. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys, (Revised Reprint)*. 2009: CRC press.
129. Fang, Z.Z., *Sintering of advanced materials*. 2010: Elsevier.
130. Dai, J., et al., *Microstructure and high temperature oxidation behavior of Ti-Al-Nb-Si coatings on Ti-6Al-4V alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2018. 765: p. 46-57.
131. Wang, J., et al., *Grain morphology evolution and texture characterization of wire and arc additive manufactured Ti-6Al-4V*. Journal of Alloys and Compounds, 2018. 768: p. 97-113.
132. Donoghue, J., et al., *The effectiveness of combining rolling deformation with Wire-Arc Additive Manufacture on  $\beta$ -grain refinement and texture modification in Ti-6Al-4V*. Materials Characterization, 2016. 114: p. 103-114.
133. Kang, S.-J.L., *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. 2006: Elsevier.
134. Palmour III, H., R.M. Spriggs, and D. Uskokovic, *Science of sintering: new directions for materials processing and microstructural control*. 2013: Springer Science & Business Media.
135. German, R.M., *Coarsening in sintering: grain shape distribution, grain size distribution, and grain growth kinetics in solid-pore systems*. Critical reviews in solid state and materials sciences, 2010. 35(4): p. 263-305.
136. Bordia, R.K. and H. Camacho-Montes, *Sintering: fundamentals and practice*. Ceramics and Composites Processing Methods, 2012: p. 1-42.
137. Kuhn, H., *Powder metallurgy processing: the techniques and analyses*. 2012: Elsevier.
138. Laheurte, P., et al., *Mechanical properties of low modulus  $\beta$  titanium alloys designed from the electronic approach*. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2010. 3(8): p. 565-573.
139. Mohammed, M.T., Z.A. Khan, and A.N. Siddiquee, *Beta titanium alloys: the lowest elastic modulus for biomedical applications: a review*. Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng, 2014. 8(8).
140. Cabezas-Villa, J.L., et al., *Processing and properties of highly porous Ti6Al4V mimicking human bones*. Journal of Materials Research, 2018. 33(6): p. 650-661.
141. Ahmed, T. and H. Rack, *Phase transformations during cooling in  $\alpha$ +  $\beta$  titanium alloys*. Materials Science and Engineering: A, 1998. 243(1-2): p. 206-211.
142. Filip, R., et al., *The effect of microstructure on the mechanical properties of two-phase titanium alloys*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. 133(1-2): p. 84-89.
143. Fan, X.-g., et al., *Morphology transformation of primary strip  $\alpha$  phase in hot working of two-phase titanium alloy*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017. 27(6): p. 1294-1305.
144. Roy, S. and S. Suwas, *Unique texture transition during sub  $\beta$ -transus annealing of warm-rolled Ti-6Al-4V alloy: Role of orientation dependent spheroidization*. Scripta Materialia, 2018. 154: p. 1-7.
145. Gautam, S.K., et al., *Reversible phase transformation phenomenon in titanium dioxide films: Evidence beyond interface-nucleation and dissolution-precipitation kinetics*. Acta Materialia, 2018. 146: p. 253-264.



146. Foul, A., et al., *Dynamic transformation of  $\alpha \rightarrow \beta$  titanium at temperatures below the  $\beta$ -transus in commercially pure titanium*. Materials Science and Engineering: A, 2018. 722: p. 156-159.
147. Hidalgo, A.A., et al. *Influence of Alloying Elements in Fatigue Properties of  $\alpha/\beta$  Titanium Alloys*. in *Key Engineering Materials*. 2018. Trans Tech Publ.
148. Htwe, Y., et al., *Anisotropy of  $\langle a \rangle$  slip behaviour in single-colony lamellar structures of Ti-6Al-4V*. Materials Science and Engineering: A, 2018. 715: p. 315-319.
149. Zhang, W., et al., *Grain refinement and superplastic flow in a fully lamellar Ti-6Al-4V alloy processed by high-pressure torsion*. Materials Science and Engineering: A, 2018. 732: p. 398-405.
150. Da Silva, S.K., LO Amaral, L Dos Santos, CA, *X-ray diffraction measurements of plasma-nitrided Ti-6Al-4V*. Surface and coatings Technology, 1999. 116: p. 342-346.
151. He, B.B., *Two-dimensional X-ray diffraction*. 2018: John Wiley & Sons.
152. Dufrenoy, S., et al., *Comparison of 2 methodologies developed for the determination of residual stresses through X-ray diffraction: application to a textured hcp titanium alloy*. International Journal of Material Forming, 2018. 11(3): p. 341-355.
153. Khan, D.F., et al., *Compaction of Ti-6Al-4V powder using high velocity compaction technique*. Materials & Design, 2013. 50: p. 479-483.
154. Rahaman, M.N., *Ceramic processing and sintering*. 2003: CRC press.
155. Poondla, N., et al., *A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys: Commercially pure and Ti-6Al-4V*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. 486(1-2): p. 162-167.
156. Parthasarathy, J., et al., *Mechanical evaluation of porous titanium (Ti6Al4V) structures with electron beam melting (EBM)*. journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2010. 3(3): p. 249-259.
157. Plastics, A.C.D.-o., *Standard test method for compressive properties of rigid plastics*. 2008: ASTM International.
158. Taşdemirci, A., et al., *The effect of strain rate on the compressive deformation behavior of a sintered Ti6Al4V powder compact*. Materials Science and Engineering: A, 2008. 474(1-2): p. 335-341.
159. Atae, A., et al., *Anisotropic Ti-6Al-4V gyroid scaffolds manufactured by electron beam melting (EBM) for bone implant applications*. Materials & Design, 2018. 137: p. 345-354.
160. Cheng, X., et al., *Compression deformation behavior of Ti-6Al-4V alloy with cellular structures fabricated by electron beam melting*. journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2012. 16: p. 153-162.
161. Hamer, A., et al., *BIOMECHANICAL PROPERTIES OF CORTICAL ALLOGRAFT BONE USING A NEW METHOD OF BONE STRENGTH MEASUREMENT A COMPARISON OF FRESH, FRESH-FROZEN AND IRRADIATED BONE*. Journal of Bone & Joint Surgery, British Volume, 1996. 78(3): p. 363-368.
162. Misch, C.E., Z. Qu, and M.W. Bidez, *Mechanical properties of trabecular bone in the human mandible: implications for dental implant treatment planning and surgical placement*. Journal of oral and maxillofacial surgery, 1999. 57(6): p. 700-706.
163. Lesuer, D., *Experimental investigation of material models for Ti-6Al-4V and 2024-T3*. 1999.

164. Kováčik, J., *The tensile behaviour of porous metals made by GASAR process*. Acta materialia, 1998. 46(15): p. 5413-5422.
165. Kováčik, J., *Correlation between Young's modulus and porosity in porous materials*. Journal of materials science letters, 1999. 18(13): p. 1007-1010.
166. Gibson, L.J. and M.F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*. 1999: Cambridge University Press.
167. Simoneau, C., V. Brailovski, and P. Terriault, *Design, manufacture and tensile properties of stochastic porous metallic structures*. Mechanics of Materials, 2016. 94: p. 26-37.
168. Nielsen, L.F., *Elasticity and damping of porous materials and impregnated materials*. Journal of the American Ceramic Society, 1984. 67(2): p. 93-98.
169. Dizlek, M.E., et al., *Processing and compression testing of Ti6Al4V foams for biomedical applications*. Journal of materials science, 2009. 44(6): p. 1512-1519.
170. Ankem, S. and C. Greene, *Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys*. Materials Science and Engineering: A, 1999. 263(2): p. 127-131.
171. Rack, H. and J. Qazi, *Titanium alloys for biomedical applications*. Materials Science and Engineering: C, 2006. 26(8): p. 1269-1277.
172. Lütjering, G., *Influence of processing on microstructure and mechanical properties of ( $\alpha + \beta$ ) titanium alloys*. Materials Science and Engineering: A, 1998. 243(1-2): p. 32-45.
173. Eylon, D., et al., *Influence of thermomechanical processing on low cycle fatigue of prealloyed Ti-6Al-4V powder compacts*. Metallurgical Transactions A, 1983. 14(12): p. 2497-2505.
174. Olmos, L., et al., *Investigation of the sintering of heterogeneous powder systems by synchrotron microtomography and discrete element simulation*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. 92(7): p. 1492-1499.
175. Babin, P., et al., *Fast X-ray tomography analysis of bubble growth and foam setting during breadmaking*. Journal of Cereal Science, 2006. 43(3): p. 393-397.
176. Ronse, C. and H.J. Heijmans, *The algebraic basis of mathematical morphology: II. Openings and closings*. CVGIP: Image Understanding, 1991. 54(1): p. 74-97.
177. Crespo, J., J. Serra, and R.W. Schafer, *Theoretical aspects of morphological filters by reconstruction*. Signal processing, 1995. 47(2): p. 201-225.
178. Vagnon, A., et al., *3D statistical analysis of a copper powder sintering observed in situ by synchrotron microtomography*. Acta Materialia, 2008. 56(5): p. 1084-1093.
179. Marmottant, A., et al., *Coordination measurements in compacted NaCl irregular powders using X-ray microtomography*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. 28(13): p. 2441-2449.
180. Bouvard, D. and F. Lange, *Relation between percolation and particle coordination in binary powder mixtures*. Acta metallurgica et materialia, 1991. 39(12): p. 3083-3090.
181. Wang, X., et al., *Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: a review*. Biomaterials, 2016. 83: p. 127-141.
182. Phani, K.K. and S. Niyogi, *Young's modulus of porous brittle solids*. Journal of materials science, 1987. 22(1): p. 257-263.

183. Bandyopadhyay, A., et al., *Influence of porosity on mechanical properties and in vivo response of Ti6Al4V implants*. Acta biomaterialia, 2010. 6(4): p. 1640-1648.
184. Li, J.P., et al., *Bone ingrowth in porous titanium implants produced by 3D fiber deposition*. Biomaterials, 2007. 28(18): p. 2810-2820.
185. Takahashi, Y. and Y. Tabata, *Effect of the fiber diameter and porosity of non-woven PET fabrics on the osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells*. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 2004. 15(1): p. 41-57.
186. Itälä, A.I., et al., *Pore diameter of more than 100  $\mu\text{m}$  is not requisite for bone ingrowth in rabbits*. Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials, 2001. 58(6): p. 679-683.
187. Piemme, J.C. *Titanium PM for Orthopedic Implants*. in *European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings*. 2016. The European Powder Metallurgy Association.
188. Takemoto, M., et al., *Mechanical properties and osteoconductivity of porous bioactive titanium*. Biomaterials, 2005. 26(30): p. 6014-6023.
189. Grimm, M.J. and J.L. Williams, *Measurements of permeability in human calcaneal trabecular bone*. Journal of Biomechanics, 1997. 30(7): p. 743-745.
190. Nauman, E.A., K. Fong, and T. Keaveny, *Dependence of intertrabecular permeability on flow direction and anatomic site*. Annals of Biomedical Engineering, 1999. 27(4): p. 517-524.
191. Torres, Y., et al., *Processing, characterization and biological testing of porous titanium obtained by space-holder technique*. Journal of Materials Science, 2012. 47(18): p. 6565-6576.
192. Wen, C., et al., *Processing and mechanical properties of autogenous titanium implant materials*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2002. 13(4): p. 397-401.
193. Gagg, G., E. Ghassemieh, and F.E. Wiria, *Effects of sintering temperature on morphology and mechanical characteristics of 3D printed porous titanium used as dental implant*. Materials Science and Engineering: C, 2013. 33(7): p. 3858-3864.
194. Barui, S., et al., *Microstructure and compression properties of 3D powder printed Ti-6Al-4V scaffolds with designed porosity: Experimental and computational analysis*. Materials Science and Engineering: C, 2017. 70: p. 812-823.
195. Singh, R., et al., *Characterization of the structure and permeability of titanium foams for spinal fusion devices*. Acta biomaterialia, 2009. 5(1): p. 477-487.
196. Zhang, Z., et al., *Hierarchical tailoring of strut architecture to control permeability of additive manufactured titanium implants*. Materials Science and Engineering: C, 2013. 33(7): p. 4055-4062.
197. Despois, J.-F. and A. Mortensen, *Permeability of open-pore microcellular materials*. Acta Materialia, 2005. 53(5): p. 1381-1388.
198. Dias, M., et al., *Permeability analysis of scaffolds for bone tissue engineering*. Journal of biomechanics, 2012. 45(6): p. 938-944.
199. Camron, H., R. Pilliar, and I. Macnab, *The rate of bone ingrowth into porous metal*. Journal of biomedical materials research, 1976. 10(2): p. 295-302.

200. Bobyn, J., et al., *The optimum pore size for the fixation of porous-surfaced metal implants by the ingrowth of bone*. Clinical orthopaedics and related research, 1980(150): p. 263-270.
201. Lin, C. and J. Miller, *3D characterization and analysis of particle shape using X-ray microtomography (XMT)*. Powder Technology, 2005. 154(1): p. 61-69.
202. Olmos, L., et al., *Characterization of the swelling during sintering of uniaxially pressed copper powders by in situ X-ray microtomography*. Journal of materials science, 2014. 49(12): p. 4225-4235.
203. Saltykov, S.A., *Stereometrische Metallographie: mit 63 Tabellen*. 1974: Dt. Verlag f. Grundstoffindustrie.
204. Lu, J., et al., *Role of interconnections in porous bioceramics on bone recolonization in vitro and in vivo*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1999. 10(2): p. 111-120.
205. Perez, R.A. and G. Mestres, *Role of pore size and morphology in musculo-skeletal tissue regeneration*. Materials Science and Engineering: C, 2016. 61: p. 922-939.
206. Griffon, D.J., et al., *Chitosan scaffolds: interconnective pore size and cartilage engineering*. Acta biomaterialia, 2006. 2(3): p. 313-320.
207. Arzt, E., *Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: a comparative review*. Acta materialia, 1998. 46(16): p. 5611-5626.
208. Singh, R., et al., *Characterization of the deformation behavior of intermediate porosity interconnected Ti foams using micro-computed tomography and direct finite element modeling*. Acta biomaterialia, 2010. 6(6): p. 2342-2351.
209. Farias, I., et al., *Analyzing the compressive behavior of porous Ti6Al4V by X-ray microtomography*. Materials Research, 2017. 20(6): p. 1511-1517.
210. Grimm, M.J. and J.L. Williams, *Assessment of bone quantity and 'quality' by ultrasound attenuation and velocity in the heel*. Clinical Biomechanics, 1997. 12(5): p. 281-285.
211. O'Brien, F.J., et al., *The effect of pore size on permeability and cell attachment in collagen scaffolds for tissue engineering*. Technology and Health Care, 2007. 15(1): p. 3-17.
212. Murphy, C.M., M.G. Haugh, and F.J. O'Brien, *The effect of mean pore size on cell attachment, proliferation and migration in collagen-glycosaminoglycan scaffolds for bone tissue engineering*. Biomaterials, 2010. 31(3): p. 461-466.
213. Yu, X., et al., *Surface characterization and preparation of Ta coating on Ti6Al4V alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. 644: p. 698-703.
214. Stanford, N. and P. Bate, *Crystallographic variant selection in Ti-6Al-4V*. Acta materialia, 2004. 52(17): p. 5215-5224.
215. Jimenez-Melero, E., et al., *Martensitic transformation of individual grains in low-alloyed TRIP steels*. Scripta Materialia, 2007. 56(5): p. 421-424.
216. Leyens, C. and M. Peters, *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. 2003: John Wiley & Sons.
217. Hee, A.C., et al., *Corrosion behaviour and microstructure of tantalum film on Ti 6 Al 4 V substrate by filtered cathodic vacuum arc deposition*. Thin Solid Films, 2017.
218. Ahmed, T. and H.J. Rack, *Phase transformations during cooling in  $\alpha+\beta$  titanium alloys*. Materials Science and Engineering: A, 1998. 243(1): p. 206-211.
219. Lütjering, G. and J.C. Williams, *Titanium*. 2007: Springer.

220. Veiga, C., J. Davim, and A. Loureiro, *Properties and applications of titanium alloys: a brief review*. Rev. Adv. Mater. Sci, 2012. 32(2): p. 133-148.
221. Vasconcellos, M., et al., *Micro-Raman characterization of plasma nitrided Ti6Al4V-ELI*. Surface and Coatings Technology, 2007. 202(2): p. 275-279.
222. Cook, S.D., et al., *The effect of post-sintering heat treatments on the fatigue properties of porous coated Ti-6Al-4V Alloy*. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 1988. 22(4): p. 287-302.
223. Esen, Z., E.T. Bor, and A.Ş. BOR, *Characterization of loose powder sintered porous titanium and Ti6Al4V alloy*. Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, 2010. 33(3): p. 207-219.
224. Bayat, H., et al., *Particle size distribution models, their characteristics and fitting capability*. Journal of hydrology, 2015. 529: p. 872-889.
225. Hee, A.C., et al., *Corrosion behaviour and microstructure of tantalum film on Ti6Al4V substrate by filtered cathodic vacuum arc deposition*. Thin Solid Films, 2017. 636(Supplement C): p. 54-62.
226. Hee, A.C., et al., *Corrosion behaviour and adhesion properties of sputtered tantalum coating on Ti6Al4V substrate*. Surface and Coatings Technology, 2016. 307(Part A): p. 666-675.
227. Moussaoui, K., et al., *Studying the measurement by X-ray diffraction of residual stresses in Ti6Al4V titanium alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2016. 667(Supplement C): p. 340-348.
228. Guo, Z., S. Malinov, and W. Sha, *Modelling beta transus temperature of titanium alloys using artificial neural network*. Computational materials science, 2005. 32(1): p. 1-12.
229. Kim, Y., Y.-B. Song, and S.H. Lee, *Microstructure and intermediate-temperature mechanical properties of powder metallurgy Ti-6Al-4V alloy prepared by the prealloyed approach*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. 637: p. 234-241.
230. Helle, A., K.E. Easterling, and M. Ashby, *Hot-isostatic pressing diagrams: new developments*. Acta Metallurgica, 1985. 33(12): p. 2163-2174.
231. Yan, Y., G.L. Nash, and P. Nash, *Effect of density and pore morphology on fatigue properties of sintered Ti-6Al-4V*. International Journal of Fatigue, 2013. 55: p. 81-91.
232. Ivasishin, O., et al., *Fatigue resistance of powder metallurgy Ti-6Al-4V alloy*. Strength of materials, 2004. 36(3): p. 225-230.
233. Dalmau, A., et al., *Influence of fabrication process on electrochemical and surface properties of Ti-6Al-4V alloy for medical applications*. Electrochimica Acta, 2013. 95: p. 102-111.
234. Yan, Z., F. Chen, and Y. Cai, *High-velocity compaction of titanium powder and process characterization*. Powder technology, 2011. 208(3): p. 596-599.
235. Yuan, B., et al., *Influence of hydrogen content on tensile and compressive properties of Ti-6Al-4V alloy at room temperature*. Materials Science and Engineering: A, 2010. 527(16): p. 4185-4190.
236. Ferri, O., T. Ebel, and R. Bormann, *Influence of surface quality and porosity on fatigue behaviour of Ti-6Al-4V components processed by MIM*. Materials Science and Engineering: A, 2010. 527(7): p. 1800-1805.

237. Obasi, G., et al., *Influence of processing parameters on mechanical properties of Ti–6Al–4V alloy fabricated by MIM*. Materials Science and Engineering: A, 2010. 527(16): p. 3929-3935.
238. Long, Y., et al., *High-strength Ti–6Al–4V with ultrafine-grained structure fabricated by high energy ball milling and spark plasma sintering*. Materials Science and Engineering: A, 2013. 585: p. 408-414.
239. Tarín, P., et al., *Caracterización de las transformaciones  $\alpha \leftrightarrow \beta$  de la aleación Ti–6Al–4V y de las características mecánicas y microestructurales obtenidas*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2004. 43(2): p. 267-272.
240. Escuder, A.V., et al., *EVALUACIÓN DE LA MICRODUREZA EN ALEACIONES TI-6AL-4V OBTENIDAS POR SINTERIZACIÓN DE POLVOS. INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO*.
241. Smugeresky, J. and D. Dawson, *New titanium alloys for blended elemental powder processing*. Powder Technology, 1981. 30(1): p. 87-94.
242. Boyer, R., *An overview on the use of titanium in the aerospace industry*. Materials Science and Engineering: A, 1996. 213(1): p. 103-114.
243. Eriksson, M., et al., *Titanium–hydroxyapatite composite biomaterial for dental implants*. Powder Metallurgy, 2006. 49(1): p. 70-77.
244. Geetha, M., et al., *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review*. Progress in Materials Science, 2009. 54(3): p. 397-425.
245. Benea, L., E. Mardare-Danaila, and J.-P. Celis, *Increasing the tribological performances of Ti–6Al–4V alloy by forming a thin nanoporous TiO<sub>2</sub> layer and hydroxyapatite electrodeposition under lubricated conditions*. Tribology International, 2014. 78: p. 168-175.
246. Bolzoni, L., et al., *Mechanical behaviour of pressed and sintered CP Ti and Ti–6Al–7Nb alloy obtained from master alloy addition powder*. journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2013. 20: p. 149-161.
247. Van Noort, R., *Titanium: the implant material of today*. Journal of materials science, 1987. 22(11): p. 3801-3811.
248. Long, M. and H.J. Rack, *Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective*. Biomaterials, 1998. 19(18): p. 1621-1639.
249. Asaoka, K. and M. Kon. *Sintered porous titanium and titanium alloys as advanced biomaterials*. in *Materials Science Forum*. 2003. Trans Tech Publ.
250. Merle, C., et al., *Bone remodeling around stable uncemented titanium stems during the second decade after total hip arthroplasty: a DXA study at 12 and 17 years*. Osteoporosis international, 2011. 22(11): p. 2879-2886.
251. Niinomi, M. and M. Nakai, *Titanium-based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone*. International journal of biomaterials, 2011. 2011.
252. Bahraminasab, M., et al., *Aseptic loosening of femoral components—materials engineering and design considerations*. Materials & Design, 2013. 44: p. 155-163.
253. Tigges, S., R. Stiles, and J. Roberson, *Complications of hip arthroplasty causing periprosthetic radiolucency on plain radiographs*. AJR. American journal of roentgenology, 1994. 162(6): p. 1387-1391.
254. Ryan, G., A. Pandit, and D.P. Apatsidis, *Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications*. Biomaterials, 2006. 27(13): p. 2651-2670.

255. Padiál-Molina, M., et al., *Role of wettability and nanoroughness on interactions between osteoblast and modified silicon surfaces*. Acta biomaterialia, 2011. 7(2): p. 771-778.
256. Saldaña, L. and N. Vilaboa, *Effects of micrometric titanium particles on osteoblast attachment and cytoskeleton architecture*. Acta biomaterialia, 2010. 6(4): p. 1649-1660.
257. Ravanetti, F., et al., *In vitro cellular response and in vivo primary osteointegration of electrochemically modified titanium*. Acta biomaterialia, 2010. 6(3): p. 1014-1024.
258. Klein, M.O., et al., *Long-term response of osteogenic cells on micron and submicron-scale-structured hydrophilic titanium surfaces: sequence of cell proliferation and cell differentiation*. Clinical oral implants research, 2010. 21(6): p. 642-649.
259. Kuroda, D., et al., *Mechanical properties and microstructures of new Ti-Fe-Ta and Ti-Fe-Ta-Zr system alloys*. Materials Science and Engineering: C, 2005. 25(3): p. 312-320.
260. Niinomi, M., *Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications*. journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2008. 1(1): p. 30-42.
261. Le Guéhennec, L., et al., *Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration*. Dental Materials, 2007. 23(7): p. 844-854.
262. Velasco-Ortega, E., et al., *In vitro evaluation of cytotoxicity and genotoxicity of a commercial titanium alloy for dental implantology*. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2010. 702(1): p. 17-23.
263. Elias, C.N., et al., *Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque*. journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2008. 1(3): p. 234-242.
264. Frauchiger, V., et al., *Anodic plasma-chemical treatment of CP titanium surfaces for biomedical applications*. Biomaterials, 2004. 25(4): p. 593-606.
265. Popat, K.C., et al., *Influence of nanoporous alumina membranes on long-term osteoblast response*. Biomaterials, 2005. 26(22): p. 4516-4522.
266. Esen, Z. and Ş. Bor, *Processing of titanium foams using magnesium spacer particles*. Scripta Materialia, 2007. 56(5): p. 341-344.
267. Aparicio, C., et al., *Corrosion behaviour of commercially pure titanium shot blasted with different materials and sizes of shot particles for dental implant applications*. Biomaterials, 2003. 24(2): p. 263-273.
268. Reig, L., et al., *Microstructure and Mechanical Behavior of Porous Ti-6Al-4V Processed by Spherical Powder Sintering*. Materials, 2013. 6(10): p. 4868-4878.
269. Comín, M., et al., *Biomecánica de la fractura ósea y técnicas de reparación*. 1999, Instituto de Biomecánica de Valencia. Valencia. Ed. Martin.
270. Li, J., et al., *Cancellous bone from porous Ti-6Al4V by multiple coating technique*. Journal of materials science: materials in medicine, 2006. 17(2): p. 179-185.
271. Kunze, H., *Production of highly porous materials and parts by powder metallurgy*. Metal Powder Report, 1995. 50(9): p. 36.
272. Harrysson, O.L., et al., *Direct metal fabrication of titanium implants with tailored materials and mechanical properties using electron beam melting technology*. Materials Science and Engineering: C, 2008. 28(3): p. 366-373.
273. Murr, L., et al., *Next-generation biomedical implants using additive manufacturing of complex, cellular and functional mesh arrays*. Philosophical Transactions of the

- Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2010. 368(1917): p. 1999-2032.
274. Marin, E., et al., *Characterization of cellular solids in Ti6Al4V for orthopaedic implant applications: Trabecular titanium*. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 2010. 3(5): p. 373-381.
275. Wegrzyn, J., et al., *Performance of porous tantalum vs. titanium cup in total hip arthroplasty: randomized trial with minimum 10-year follow-up*. *The Journal of arthroplasty*, 2015. 30(6): p. 1008-1013.
276. Li, J., et al. *Comparison of porous Ti6Al4V made by sponge replication and directly 3D fiber deposition and cancellous bone*. in *Key Engineering Materials*. 2007. Trans Tech Publ.
277. Vasconcellos, L.M.R.d., et al., *Porous titanium scaffolds produced by powder metallurgy for biomedical applications*. *Materials Research*, 2008. 11(3): p. 275-280.
278. Müller, U., et al., *Do human osteoblasts grow into open-porous titanium*. *Eur Cell Mater*, 2006. 11: p. 8-15.
279. Olivares, A.L., et al., *Finite element study of scaffold architecture design and culture conditions for tissue engineering*. *Biomaterials*, 2009. 30(30): p. 6142-6149.
280. Hazlehurst, K., C. Wang, and M. Stanford, *The potential application of a Cobalt Chrome Molybdenum femoral stem with functionally graded orthotropic structures manufactured using Laser Melting technologies*. *Medical hypotheses*, 2013. 81(6): p. 1096-1099.
281. Schwerdtfeger, J., et al., *Auxetic cellular structures through selective electron-beam melting*. *physica status solidi (b)*, 2010. 247(2): p. 269-272.
282. Robertson, I. and G. Schaffer, *Swelling during sintering of titanium alloys based on titanium hydride powder*. *Powder Metallurgy*, 2010. 53(1): p. 27-33.
283. Li, C., Z. Zhu, and T. Liu, *Microhardness of pore walls in porous titanium prepared with novel powder metallurgy*. *Powder Metallurgy*, 2005. 48(3): p. 237-240.
284. Muñoz, S., et al., *On the influence of space holder in the development of porous titanium implants: Mechanical, computational and biological evaluation*. *Materials Characterization*, 2015. 108: p. 68-78.
285. Limberg, W., et al., *Influence of the sintering atmosphere on the tensile properties of MIM-processed Ti 45Al 5Nb 0.2 B 0.2 C*. *Materials Science and Engineering: A*, 2012. 552: p. 323-329.
286. Dewidar, M.M. and J. Lim, *Properties of solid core and porous surface Ti-6Al-4V implants manufactured by powder metallurgy*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008. 454(1): p. 442-446.
287. Jo, Y., et al., *Mechanical properties of fully porous and porous-surfaced Ti-6Al-4V implants fabricated by electro-discharge-sintering*. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007. 194(1): p. 121-125.
288. Lee, W. and C. Hyun, *Fabrication of fully porous and porous-surfaced Ti-6Al-4V implants by electro-discharge-sintering of spherical Ti-6Al-4V powders in an one-step process*. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007. 189(1): p. 219-223.
289. Kim, Y., et al., *Self-assembled microporous Ti-6Al-4V implant compacts induced by electro-discharge-sintering*. *Scripta Materialia*, 2007. 56(6): p. 449-451.
290. Wen, C., et al., *Processing of biocompatible porous Ti and Mg*. *Scripta Materialia*, 2001. 45(10): p. 1147-1153.



291. Chevalier, E., et al., *Fabrication of porous substrates: a review of processes using pore forming agents in the biomaterial field*. Journal of pharmaceutical sciences, 2008. 97(3): p. 1135-1154.
292. Karlsson, J., et al., *Characterization and comparison of materials produced by Electron Beam Melting (EBM) of two different Ti–6Al–4V powder fractions*. Journal of Materials Processing Technology, 2013. 213(12): p. 2109-2118.
293. Bolzoni, L., et al., *Microstructural evolution and mechanical properties of the Ti–6Al–4V alloy produced by vacuum hot-pressing*. Materials Science and Engineering: A, 2012. 546: p. 189-197.
294. Wen, C., et al., *Novel titanium foam for bone tissue engineering*. Journal of materials research, 2002. 17(10): p. 2633-2639.
295. Oh, I.-H., et al., *Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering*. Scripta Materialia, 2003. 49(12): p. 1197-1202.
296. Bansiddhi, A., et al., *Porous NiTi for bone implants: a review*. Acta biomaterialia, 2008. 4(4): p. 773-782.
297. Simske, S.J., R.A. Ayers, and T. Bateman. *Porous materials for bone engineering*. in *Materials science forum*. 1997. Trans Tech Publ.
298. Kupp, D., et al., *Processing of controlled porosity titanium-based materials*. ADVANCES IN POWDER METALLURGY AND PARTICULATE MATERIALS, 2002(2): p. 2-126.
299. Dewidar, M., *MECHANICAL AND MICROSTRUCTURE PROPERTIES OF HIGH POROSITY SINTERED TI-6AL-4V POWDER FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS*.
300. Takemoto, M., et al. *3-d analysis of pore structure of porous biomaterials using micro focus x-ray computed tomography*. in *Key Engineering Materials*. 2006. Trans Tech Publ.
301. Heimann, R.B., *Materials science of crystalline bioceramics: a review of basic properties and applications*. CMU J, 2002. 1(1): p. 23-46.
302. Reynier, T., et al., *Numerical and experimental analysis of the effect of pore formers on the processing and properties of solid oxide fuel cell electrode*. Journal of the European Ceramic Society, 2015. 35(9): p. 2523-2530.
303. Biswas, N., et al., *Deformation and fracture behavior of laser processed dense and porous Ti6Al4V alloy under static and dynamic loading*. Materials Science and Engineering: A, 2012. 549: p. 213-221.
304. Aşık, E.E. and Ş. Bor, *Fatigue behavior of Ti–6Al–4V foams processed by magnesium space holder technique*. Materials Science and Engineering: A, 2015. 621: p. 157-165.
305. Litonjua, L.A., et al., *Tooth wear: attrition, erosion, and abrasion*. Quintessence international (Berlin, Germany: 1985), 2003. 34(6): p. 435-446.
306. Turssi, C.P., B. de Moraes Purquerio, and M.C. Serra, *Wear of dental resin composites: insights into underlying processes and assessment methods—a review*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2003. 65(2): p. 280-285.
307. Kim, Y., et al., *Microstructure and mechanical properties of hot isostatically pressed Ti–6Al–4V alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. 603: p. 207-212.
308. Božić, D., et al., *The influence of microstructural characteristics on the mechanical properties of Ti6Al4V alloy produced by the powder metallurgy technique*. Journal of the Serbian Chemical Society, 2006. 71(8-9): p. 985-992.

309. Gronostajski, Z., P. Bandoła, and T. Skubiszewski, *Influence of cold and hot pressing on densification behaviour of titanium alloy powder Ti6Al4V*. Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2009. 9(2): p. 47-57.
310. Bolzoni, L., et al., *Inductive hot-pressing of titanium and titanium alloy powders*. Materials Chemistry and Physics, 2012. 131(3): p. 672-679.
311. Doni, Z., et al., *Dry sliding and tribocorrosion behaviour of hot pressed CoCrMo biomedical alloy as compared with the cast CoCrMo and Ti6Al4V alloys*. Materials & Design, 2013. 52: p. 47-57.
312. Balla, V.K., et al., *Microstructure, mechanical and wear properties of laser surface melted Ti6Al4V alloy*. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2014. 32: p. 335-344.
313. Souza, J.C., et al., *Wear and corrosion interactions on titanium in oral environment: literature review*. Journal of Bio-and Tribo-Corrosion, 2015. 1(2): p. 13.
314. Souza, J., et al., *Simultaneous degradation by corrosion and wear of titanium in artificial saliva containing fluorides*. Wear, 2012. 292: p. 82-88.
315. Shirliff, V. and L. Hench, *Bioactive materials for tissue engineering, regeneration and repair*. Journal of materials science, 2003. 38(23): p. 4697-4707.
316. Gu, Y., K. Khor, and P. Cheang, *Bone-like apatite layer formation on hydroxyapatite prepared by spark plasma sintering (SPS)*. Biomaterials, 2004. 25(18): p. 4127-4134.
317. Buciumeanu, M., et al., *Study of the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V – HA biocomposites*. Tribology International, 2017. 107(Supplement C): p. 77-84.
318. Lee, C.-K., *Fabrication, characterization and wear corrosion testing of bioactive hydroxyapatite/nano-TiO<sub>2</sub> composite coatings on anodic Ti-6Al-4V substrate for biomedical applications*. Materials Science and Engineering: B, 2012. 177(11): p. 810-818.
319. Family, R., et al., *Surface modification for titanium implants by hydroxyapatite nanocomposite*. Caspian journal of internal medicine, 2012. 3(3): p. 460.
320. Singh, G., S. Singh, and S. Prakash, *Surface characterization of plasma sprayed pure and reinforced hydroxyapatite coating on Ti6Al4V alloy*. Surface and Coatings Technology, 2011. 205(20): p. 4814-4820.
321. Kester, M., et al., *Influence of thickness on the mechanical properties and bond strength of HA coatings applied to orthopaedic implants*. Trans Orthop Res Soc, 1991. 16(95): p. i991.
322. Geesink, R., K. de Groot, and C. Klein, *Bonding of bone to apatite-coated implants*. Bone & Joint Journal, 1988. 70(1): p. 17-22.
323. Filiaggi, M., N. Coombs, and R. Pilliar, *Characterization of the interface in the plasma-sprayed HA coating/Ti-6Al-4V implant system*. Journal of biomedical materials research, 1991. 25(10): p. 1211-1229.
324. Kumar, A., K. Biswas, and B. Basu, *Fretting wear behaviour of hydroxyapatite-titanium composites in simulated body fluid, supplemented with 5 g l<sup>-1</sup> bovine serum albumin*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013. 46(40): p. 404004.
325. Salman, S., et al., *Sintering effect on mechanical properties of composites of natural hydroxyapatites and titanium*. Ceramics International, 2009. 35(7): p. 2965-2971.
326. Doni, Z., et al., *Tribocorrosion behaviour of hot pressed CoCrMo– HAP biocomposites*. Tribology International, 2015. 91: p. 221-227.

327. Arifin, A., et al., *Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy: a review*. *Materials & Design*, 2014. 55: p. 165-175.
328. Chang, J.-K., et al., *Eight-year results of hydroxyapatite-coated hip arthroplasty*. *The Journal of arthroplasty*, 2006. 21(4): p. 541-546.
329. Thian, E., et al., *Microstructures and mechanical properties of powder injection molded Ti-6Al-4V/HA powder*. *Biomaterials*, 2002. 23(14): p. 2927-2938.
330. Zhu, S., et al., *Formation of Ti-based bulk glassy alloy/hydroxyapatite composite*. *Scripta Materialia*, 2008. 58(4): p. 287-290.
331. Chu, C., et al., *Fabrication and characterization of titanium-matrix composite with 20 vol% hydroxyapatite for use as heavy load-bearing hard tissue replacement*. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2006. 17(3): p. 245-251.
332. Ning, C. and Y. Zhou, *In vitro bioactivity of a biocomposite fabricated from HA and Ti powders by powder metallurgy method*. *Biomaterials*, 2002. 23(14): p. 2909-2915.
333. Lopez-Esteban, S., et al., *Zirconia/stainless-steel continuous functionally graded material*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002. 22(16): p. 2799-2804.
334. RAHMAN, H.S.A., et al., *In vivo and in vitro outcomes of alumina, zirconia and their composited ceramic-on-ceramic hip joints*. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2013. 121(1412): p. 382-387.
335. Carvalho, O., et al., *Optimization of AlSi-CNTs functionally graded material composites for engine piston rings*. *Materials & Design*, 2015. 80: p. 163-173.
336. Carvalho, O., et al., *Development of a method to produce FGMs by controlling the reinforcement distribution*. *Materials & Design*, 2016. 92: p. 233-239.
337. Matsuno, H., et al., *Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium*. *Biomaterials*, 2001. 22(11): p. 1253-1262.
338. Liu, Y., et al., *The physicochemical/biological properties of porous tantalum and the potential surface modification techniques to improve its clinical application in dental implantology*. *Materials Science and Engineering: C*, 2015. 49: p. 323-329.
339. Silva, R., et al., *Electrochemical and microstructural studies of tantalum and its oxide films for biomedical applications in endovascular surgery*. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2002. 13(5): p. 495-500.
340. Black, J., *Biologic performance of tantalum*. *Clinical materials*, 1994. 16(3): p. 167-173.
341. Ching, H.A., et al., *Effects of surface coating on reducing friction and wear of orthopaedic implants*. *Science and technology of advanced materials*, 2014. 15(1): p. 014402.
342. McCafferty, E., *Introduction to corrosion science*. 2010: Springer Science & Business Media.
343. Boyer, R., *An overview on the use of titanium in the aerospace industry*. *Materials Science and Engineering: A*, 1996. 213(1-2): p. 103-114.
344. Niinomi, M., *Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods*. *Science and technology of advanced Materials*, 2003. 4(5): p. 445.
345. Nine, M.J., et al., *Wear debris characterization and corresponding biological response: artificial hip and knee joints*. *Materials*, 2014. 7(2): p. 980-1016.

346. McMinn, D., et al., *Metal on Metal Surface Replacement of the Hip: Experience of the McMinn Prosthesis*. Clinical orthopaedics and related research, 1996. 329: p. S89-S98.
347. Hu, W., et al., *Corrosion and wear behaviours of a reactive-sputter-deposited Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoceramic coating*. Applied Surface Science, 2016. 368: p. 177-190.
348. Grill, A., *Diamond-like carbon: state of the art*. Diamond and related materials, 1999. 8(2): p. 428-434.
349. Mareci, D., et al., *Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental applications*. Acta Biomaterialia, 2009. 5(9): p. 3625-3639.
350. Sing, S.L., W.Y. Yeong, and F.E. Wiria, *Selective laser melting of titanium alloy with 50 wt% tantalum: Microstructure and mechanical properties*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. 660: p. 461-470.
351. Badawy, W., S. Elegamy, and K.M. Ismail, *Comparative study of tantalum and titanium passive films by electrochemical impedance spectroscopy*. British Corrosion Journal, 1993. 28(2): p. 133-136.
352. El Abedin, S.Z., U. Welz-Biermann, and F. Endres, *A study on the electrodeposition of tantalum on NiTi alloy in an ionic liquid and corrosion behaviour of the coated alloy*. Electrochemistry Communications, 2005. 7(9): p. 941-946.
353. Fu, Y. and H. Du, *Effects of the counterface materials on the tribological characteristics of CNX coating deposited on plasma-nitrided Ti-6Al-4V*. Materials Science and Engineering: A, 2001. 298(1-2): p. 16-25.
354. Koczak, M.J., et al., *Metal-matrix composites for ground vehicle, aerospace, and industrial applications*. 1993: Butterworth-Heinemann.
355. Yazdaniyan, M.M., A. Edrissy, and A.T. Alpas, *Vacuum sliding behaviour of thermally oxidized Ti-6Al-4V alloy*. Surface and coatings Technology, 2007. 202(4-7): p. 1182-1188.
356. Li, X., et al., *Tantalum coating on porous Ti6Al4V scaffold using chemical vapor deposition and preliminary biological evaluation*. Materials Science and Engineering: C, 2013. 33(5): p. 2987-2994.
357. Sing, S.L., W.Y. Yeong, and F.E. Wiria, *Selective laser melting of titanium alloy with 50 wt% tantalum: Microstructure and mechanical properties*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. 660(Supplement C): p. 461-470.
358. Yu, X., et al., *Surface characterization and preparation of Ta coating on Ti6Al4V alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. 644(Supplement C): p. 698-703.
359. Baloyi, N.M., A.P.I. Popoola, and S.L. Pityana, *Microstructure, hardness and corrosion properties of laser processed Ti6Al4V-based composites*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015. 25(9): p. 2912-2923.
360. BARTOLOMEU, F., et al., *Wear behavior of Ti6Al4V biomedical alloys processed by selective laser melting, hot pressing and conventional casting*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017. 27(4): p. 829-838.
361. Buciumeanu, M., et al., *Study of the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V-HA biocomposites*. Tribology International, 2017. 107: p. 77-84.
362. Toptan, F., et al., *Tribocorrosion behavior of bio-functionalized highly porous titanium*. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2017. 69: p. 144-152.



363. Wang, S., et al., *Study on improved tribological properties by alloying copper to CP-Ti and Ti-6Al-4V alloy*. *Materials Science and Engineering: C*, 2015. 57: p. 123-132.

## 10 ANEXO A: ANTECEDENTES DEL SISTEMA DENSO

Para el desarrollo, el análisis y discusión de resultados del capítulo 4 se han considerado distintas investigaciones y antecedentes bibliográficos, así como para la comparación de estos mismos, por lo que algunos trabajos de investigación considerados relevantes, para este capítulo, a continuación, se mencionan de manera muy objetiva, esto como completa a la descripción de los resultados de la primera parte correspondiente al *sistema denso*.

**Kim y col. [104]** estudiaron el comportamiento de deformación en caliente de preformas sinterizadas de 10 mm de longitud de la aleación Ti-6Al-4V mediante ensayos de compresión en caliente en temperaturas de 800 a 1100°C con velocidades de deformación de 0.001 a 10.0 s<sup>-1</sup>. Para preparar las muestras de compresión, utilizaron polvos de la aleación Ti-6Al-4V que compactaron a 400 Mpa en un cilindro de acero con diámetro de 12 mm. Los compactos se calentaron a 1350°C a 5°C/min y se mantuvieron durante 120 minutos a esta temperatura y posteriormente se enfriaron lentamente en un horno. La densidad relativa de las muestras sinterizadas fue alrededor del 0.95 del valor teórico de la aleación (4.43 g/cm<sup>3</sup>), medido por el principio de Arquímedes. Predijeron la temperatura  $\beta$  transus aproximadamente en 991°C por análisis de regresión lineal basado en datos de espectrometría [228]. En la microestructura de las muestras sinterizadas definieron la fase  $\beta$  con granos de 70.49  $\mu\text{m}$  de tamaño, argumentaron que el rango  $\alpha+\beta$  se encontró en las muestras sinterizadas a 800°C y únicamente el rango  $\beta$  a 1100°C, por lo que las estructuras laminares se formaron por debajo y encima de la temperatura de transformación  $\beta$  transus que definieron, debido al enfriamiento lento. Las microestructuras se observaron mediante el uso de dos técnicas: microscopía óptica después del grabado con el reactivo Kroll (3% de HF + 5% HNO<sub>3</sub> + 92% H<sub>2</sub>O) y difracción de retro dispersión de electrones mediante microscopía electrónica de barrido para analizar la estructura cristalina. Encontraron que el esfuerzo disminuye significativamente al aumentar la temperatura y con la disminución de la velocidad de deformación. A medida que aumentó más la deformación, el esfuerzo de cedencia disminuyó gradualmente a través de la densidad disminuida de las dislocaciones, que compensan el endurecimiento del material. La fase beta exhibe baja tensión de deformación contrario a lo que sucede con las muestras que sinterizaron a 800°C. Por lo que concluyen que la

deformación es más rápida para las muestras sinterizadas a bajas temperaturas ( $\alpha+\beta$ ) que a temperaturas elevadas (región  $\beta$ ). Finalmente lograron calcular la energía de activación aparente para la deformación en caliente, a través de una ecuación de Arrhenius. Para la deformación en caliente en la fase  $\alpha+\beta$  y en la fase  $\beta$  por la técnica de modelado cinético se estimaron los valores de 147.35 y 235.95  $\text{kJmol}^{-1}$ , respectivamente. Estos valores son muy similares a los reportados para lattice difusión ( $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y para el mecanismo de fluencia ( $242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) en  $\alpha$ -Ti.

**Li y col. [83]** Investigaron los efectos del tratamiento de granallado en húmedo en el comportamiento a la fatiga por rozamiento y la propagación de grietas en la aleación Ti-6Al-4V. Encontraron que el granallado en húmedo induce una tensión residual de compresión de 0-160  $\mu\text{m}$  de profundidad y que mejora la dureza la aleación Ti-6Al-4V en una profundidad de 0-80  $\mu\text{m}$ . Los resultados de los ensayos de fatiga que obtuvieron, muestran que este tratamiento puede reducir de manera eficiente el daño provocado por fatiga. Por otra parte, concluyen que el granallado húmedo aumenta también de manera efectiva la resistencia a la fatiga de rozamiento. Revelaron sobre el mecanismo de propagación de grietas el aumento de la dureza mejorada y la tensión residual de compresión inducida en la capa modificada de granallado húmedo. La dureza mejorada pudo resistir la fatiga local en la etapa de formación de grietas, con lo que la tensión residual de compresión puede retardar el crecimiento de las grietas.

**Bolzoni y col. [94]** Utilizaron como ruta alternativa de procesamiento la metalurgia de polvos como planteamiento a la fabricación de implantes biomédicos, por medio de prensado uniaxial y sinterización de polvos de la aleación Ti-6Al-4V. Partieron de polvos de la aleación Ti-6Al-4V que se vertieron dentro de la cavidad de un troquel para su consolidación en una prensa uniaxial. Sinterizaron las muestras en verde en un horno tubular de resistencias eléctricas en alto vacío ( $10^{-5}$  mbar) a temperaturas entre 1250 y 1350°C con un tiempo de permanencia de 2 horas. Determinaron la densidad de las muestras por medio de la medición de sus dimensiones, dividiendo la densidad obtenida por las dimensiones entre la densidad teórica considerando un valor de  $4.43 \text{ g/cm}^3$ , para el análisis microestructural cortaron y devastaron la superficie con papeles abrasivos de SiC de diferentes granulometrías, con

pulido de gel de sílice para obtener pulido a espejo y por último grabado con Kroll. Realizaron medición de dureza Vickers ( $Hv_{30}$ ) en unmedidor de dureza universal Wilson Wolpert DIG-Testor 930. Los ensayos de tracción los realizaron en base al estándar de la ASTM E8 en una máquina universal MicroTest con una velocidad de cruceta de 1 mm/min y los análisis de microscopia electrónica utilizando un equipo Philips XL-30. Encontraron que la densidad en verde de las muestras fue de aproximadamente el 86%. Observaron que el encogimiento aumenta linealmente con el incremento de la temperatura de sinterización de 1250 a 1350°C. En los análisis de microscopia observaron que la microestructura se componía de granos alfa y láminas de  $\alpha+\beta$  de diferente orientación que quedó después del crecimiento de la fase  $\alpha$  durante el enfriamiento. En cuanto a la porosidad residual, el incremento de la temperatura de sinterización conduce a su porcentaje de reducción volumétrica, pero el tamaño medio parece estar aumentando debido al hecho de que los poros tienden a coalescer. La gran mayoría de los poros que observaron, los definieron de forma irregular y situados en los límites entre granos alfa adyacentes, divididos por las láminas. De los datos de mediciones de microdureza Vickers que realizaron a la sección transversal de las muestras sinterizadas, mencionan que esta sigue la misma tendencia que la densidad relativa, por lo tanto, aumenta continuamente con el incremento de la temperatura de sinterización. De las curvas tensión-deformación de tracción típicas para las muestras de la aleación Ti-6Al-4V encontraron que se componen de una parte elástica, hasta aproximadamente 800 Mpa, con algo más de deformación plástica que es alrededor de 3%, la deformación plástica disminuye conforme la temperatura de sinterización lo hace. Concluyendo que a partir de estas curvas también se pudo notar que, independientemente de la temperatura de sinterización, todos los materiales muestran una forma similar y el módulo de Young. Para el esfuerzo de fluencia determinaron que existe un ligero incremento con la temperatura de procesamiento, mientras que la ductilidad disminuye con la temperatura.

**Kim y col. [229]** Estudiaron las propiedades mecánicas de piezas fabricadas por medio de metalurgia de polvos de la aleación Ti-6Al-4V, producidas a partir de polvos Prealeados por prensado isostático en caliente, evaluaron sobre el rango de temperatura intermedia de 300 a 500°C. Observaron una estructura totalmente equiaxial o laminar en función de la temperatura de procesamiento, los cambios microestructurales los atribuyeron a la



temperatura  $\beta$ -transus que predijeron a  $977^{\circ}\text{C}$ . Discutieron que a medida que la temperatura de la prueba incrementaba, la resistencia y la ductilidad de las morfologías de las fases equiaxiales eran más elevadas que los de la estructura laminar. Además, concluyeron que las estructuras equiaxiales más finas exhiben una mayor resistencia y una ductilidad más baja que las morfologías más gruesas. Estos resultados los atribuyen a la microestructura inicial de las muestras de la aleación Ti-6Al-4V, que confirmaron mediante la evaluación de sus características de fractura.

**Guo y col. [76]** Produjeron componentes por medio de la metalurgia de polvos producidos por prensado isostático en caliente (HIPing) a partir de polvos esféricos de la aleación Ti-6Al-4V producidos por inducción de electrodo de fusión de atomización gas. El tamaño de los polvos fue de 100 a 300  $\mu\text{m}$ . Vertieron los polvos en contenedores de acero de bajo carbono (espesor de pared de 3mm) seguido de desgasificado en caliente y sellado al vacío. Determinaron las densidades relativas por el método de Arquímedes. Diferentes tratamientos térmicos para evaluar la microestructura, así como la presión de compactación variaron, las temperaturas de  $800\text{-}940^{\circ}\text{C}$  y la presión de 40-120 Mpa. La densidad final de las muestras se obtuvo del 97.1% al 99.7%. Para analizar la microestructura, cortaron las muestras, llevaron a cabo pulido a espejo y atacaron la superficie con reactivo de Kroll (2% HF + 4% HNO<sub>3</sub>), analizando las superficies de fractura de las probetas provocadas por los ensayos de tracción y fatiga. Los ensayos de tracción los realizaron en una máquina de ensayos Instron 5582 a una velocidad de deformación inicial de  $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  y  $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  de acuerdo a la norma ASTM E8-08, las pruebas impacto Charpy con muesca en “U” las realizaron en una máquina de ensayos SAN-ZBC2452-C. Encontraron que la densidad inicial de los compactos en verde fue de 68% la cual incrementó hasta un valor máximo del 99%, discutiendo que influye la temperatura y la presión isostática en caliente para la consolidación de los polvos. Sin embargo, encontraron que la densidad relativa final disminuye conforme incrementa la temperatura isostática, por lo cual, sugieren que el rango más adecuado de temperaturas es de  $900\text{-}940^{\circ}\text{C}$  con una presión mayor a 100 Mpa, ya que las muestras con estas condiciones son las que presentaron mayor valor de la densidad relativa. En el análisis microestructural describen una estructura completamente densa con zonas oscuras que consisten de la fase  $\alpha$  y las zonas claras que son de la fase  $\beta$ . Determinaron que el porcentaje en volumen de la fase

$\beta$  fue de aproximadamente el 5%. Reafirmaron la teoría de Ashby [230], que la densificación de los polvos durante la presión isostática en caliente consta de tres pasos: deformación plástica, la fluencia de la ley de la potencia y la unión por difusión. Argumentando que la microestructura equiaxial se genera más fácil en los límites de polvos grandes, debido a gran deformación y recrystalización de la superficie de estos durante la presión isostática en caliente. Los autores también describen diversos micro poros (menores a  $1 \mu\text{m}$ ) los cuales se encuentran en las distintas muestras. Todas las muestras presentan la fase  $\alpha+\beta$ , ya que todas las temperaturas que utilizaron están por encima de esta región se encuentra la fase  $\alpha$  acicular con laminillas de la fase  $\beta$  que se generan después del enfriamiento, teniendo también zonas de  $\alpha+\beta$ . Lograron calcular la fracción en volumen de poros a partir de análisis topográfico que fue de 0.022% y 0.01999%, que no puede ser detectado por el método de Arquímedes. En los ensayos de tracción encontraron que la mayor resistencia se obtuvo con un valor de 930 Mpa y de 970-1120 Mpa para las muestras que presentaron una fase  $\alpha+\beta$ , concluyen que los resultados de resistencia a la tracción frente a la elongación de Ti-6Al-4V preparados por ruta de metalurgia de polvos son mejores, en comparación a los materiales de forjado y fundición.

**Xu y Nash [18]** Partieron de polvos aleados de Ti-6Al-4V con un tamaño de partícula medio de  $3 \mu\text{m}$ , para producir compactados en verde a una presión de 690 Mpa, en base a las especificaciones standard MPIF [89]. Los compactos en verde fueron sinterizados en un dilatómetro con un flujo de argón a distintas velocidades de calentamiento de 20, 15, 10 y  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta una temperatura de  $1371^\circ\text{C}$ . A partir del método de temperatura constante y velocidad de calentamiento variable evalúan la energía de activación para diferentes densidades (79-93%) y rangos de temperatura ( $850\text{-}1330^\circ\text{C}$ ). A una densificación del 87, 90 y 92 % obtienen valores de 166, 286 y 294 KJ/mol, respectivamente.

**Yan y col. [231]** Utilizaron polvos Armstrong de la aleación Ti-6Al-4V con un tamaño de partícula de  $45\text{-}250 \mu\text{m}$ , investigaron las propiedades a la fatiga de sinterizado de esta aleación como una función de la densidad de sinterización y la morfología de los poros. Realizaron un análisis cuantitativo de la microestructura que se correlaciona con las propiedades de tracción y fatiga para comprender la influencia de la densidad de sinterización

y la morfología de los poros. Llevaron a cabo pruebas de fatiga de ciclo bajo y pruebas de fatiga de ciclo alto utilizando dos muestras de la aleación con diferentes densidades de sinterizado (95 y 99%). Encontraron que no había diferencia significativa en la resistencia a la tracción, pero el límite de fatiga de resistencia se incrementó en un 20 % cuando la densidad de sinterización se incrementó de 95% a 99%. Realizaron análisis en la zona de fractura lo que indicó que las grietas de fatiga se inician desde el conjunto de poros, ya sea en la superficie o en el subsuelo próximo. El efecto de la morfología de los poros y la porosidad en el comportamiento mecánico y la fractura por fatiga de la obtención de los materiales por la ruta de metalurgia de polvos de la aleación Ti-6Al-4V la cuantificaron usando el factor de forma de los poros. La diferencia entre el límite de resistencia a la fatiga entre las muestras con bordes agudos y los redondos fue de aproximadamente 100 Mpa. Compararon sus resultados con otro trabajo realizado por Ivasishin [232] donde se implica la concentración de esfuerzos en las esquinas de los bordes agudos de los poros lo que juega un papel significativo en el límite de resistencia a la fatiga. Con lo que el límite de resistencia a la fatiga que predijeron fue alrededor de 2.8 veces más alto en la condición de flexión que en el límite de fatiga que obtuvieron por la carga axial.

**Khan y col. [153]** Estudiaron el efecto de la fuerza de impacto en las densidades sinterizadas de las muestras producidas con la aleación Ti-6Al-4V. Aplicaron técnica de alta velocidad de compactación a polvos pre-aleados de Ti-6Al-4V. El polvo lo prensaron en una sola etapa con una velocidad de compactación de 7.10-8.70  $\text{ms}^{-1}$ . Cuando utilizaron la velocidad de 8.70  $\text{ms}^{-1}$ , la densidad relativa de los compactos alcanzó una densidad relativa del 85.89%, con una densidad en verde de 3.831  $\text{g cm}^{-3}$ . Las muestras en verde las sinterizaron a 1300°C en atmósfera de gas-Ar. Mediante microscopia electrónica de barrido analizaron la superficie de las muestras sinterizadas. La densidad y las propiedades mecánicas tales como microdureza Vickers y resistencia a la flexión de las muestras en polvo fueron investigadas. Los resultados experimentales indicaron que, con el aumento en la fuerza de impacto, las propiedades mecánicas y la densidad de los compactos aumentaron. Encontraron que los compactos sinterizados exhiben una densidad relativa máxima de 99.88% con una densidad de sinterización de 4.415  $\text{g cm}^{-3}$ , valores de dureza de 364 a 483 Hv y la resistencia a la

flexión en el intervalo de 103 a 126.78 Mpa. La recuperación elástica de los compactos disminuyó con el aumento de la fuerza de impacto.

Las muestras verdes se sinterizaron a 1300 ° C en atmósfera de Ar-gas. La superficie de las muestras sinterizadas fue observada por MEB. La densidad y propiedades mecánicas tales como Vickers micro dureza y resistencia a la flexión de las muestras de polvo fueron investigados. Los resultados experimentales indicaron que, con el aumento de la fuerza de impacto, las propiedades de densidad y mecánicas de los compactos aumentaron. Los compactos sinterizados exhiben una densidad relativa máxima de 99,88% con una densidad de sinterización de 4.415 g cm<sup>-3</sup>, dureza de 364 a 483 HV y la resistencia a la flexión en el intervalo de 103 a 126,78 Mpa. La recuperación elástica de los compactos disminuyó con el aumento de fuerza de impacto.

**Dalmau y col. [233]** Evaluaron el comportamiento electroquímico de la aleación Ti-6Al-4V mediante la comparación de las técnicas de fundición y metalurgia de polvos. Emplearon diferentes técnicas electroquímicas con el fin de estudiar la influencia del proceso de fabricación en los mecanismos de corrosión de las aleaciones de titanio. Antes de la realización de los ensayos electroquímicos, realizaron una activación en la superficie del electrodo con la finalidad de minimizar el efecto de la formación espontánea de óxidos de titanio y para cuantificar el área electroquímica activa de las aleaciones. Reportaron en los resultados que el laminado y la aleación sinterizada tienen un comportamiento electroquímico similar, pero la aleación sinterizada presenta mayor resistencia a la corrosión que el laminado. Determinaron por espectroscopia el factor de rugosidad asociada al proceso de fabricación por medio de la metalurgia de polvos por impedancia electroquímica y obtuvieron un área activa 1.54 veces mayor que en el laminado de Ti-6Al-4V. Llegan a la conclusión de que las piezas sinterizadas presentan un mayor factor de rugosidad, por tanto, la corrosión se promueve en las muestras sinterizadas, de esta manera afirman que la pulvimetalurgia es una técnica de fabricación prometedora para la obtención de aleaciones de titanio para aplicaciones biomédicas de acuerdo con la resistencia a la corrosión óptima que obtuvieron comprándola con la laminada.

**Yan y col. [106]** Estudiaron tres tamaños diferentes de polvos de la aleación Ti-6Al-4V con un tamaño de diámetro medio de 103, 66 y 44  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Los polvos los colocaron en un troquel cilíndrico de diámetro interior de 20 mm, antes de colocar los polvos en el troquel la pared de la matriz la lubricaron con estereato de zinc disuelto en acetona para facilitar la expulsión de las muestras. Para la compactación llenaron con el troquel polvos hasta obtener una longitud de 20 mm, para esto utilizaron tecnología de alta velocidad de compactación (HVC) con una energía de impacto de 304 a 913 J y 2.12-3.68 m/s [234], respectivamente. Las muestras prensadas las sinterizaron a 1300 °C durante 2.5 horas en alto vacío (10-4Pa) con una velocidad de calentamiento de 4 °C/min. La densidad de las muestras fue determinada por los autores mediante el método de Arquímedes, y la densidad relativa la calcularon sobre la base de la densidad teórica de la aleación Ti-6Al-4V de 4.43 g/cm<sup>3</sup>. Las muestras fueron cortadas y pulidas a espejo y grabadas con Kroll (3 ml HF + 6 ml de HNO<sub>3</sub> + 100 ml H<sub>2</sub>O) para su observación en microscopía óptica. Las mediciones de dureza las determinaron en la escala Vickers con una carga de 19.6 N y un tiempo de 15 s. Para las pruebas de compresión (muestras cilíndricas de 4 mm de diámetro y 6mm de altura) se llevaron a cabo en una máquina universal de ensayos con una velocidad de 0.5 mm/min, donde la carga y el desplazamiento obtenidos lo utilizaron para calcular el valor del esfuerzo y la deformación [235]. Muestran que la densidad en verde de los polvos con 103  $\mu\text{m}$  de diámetro aumenta lentamente con el aumento de la energía de impacto, mientras que con 66 o 44  $\mu\text{m}$  de diámetro aumenta más rápido, especialmente por encima de la energía de impacto de 761 J. Al mismo valor de energía de impacto, la densidad en verde de para los polvos de 103  $\mu\text{m}$  de diámetro es más alta y la más baja es para los polvos de 44  $\mu\text{m}$ , con una diferencia en la densidad máxima entre ellos de 0.53 g/cm<sup>3</sup> a la menor energía de impacto de 304 J. de esta manera, concluyen que la diferencia disminuye con el aumento de la energía de impacto hasta 0.09 g/cm<sup>3</sup> para la energía de impacto de 913 J. Por el contrario, la densidad en verde para los polvos de 66 y 44  $\mu\text{m}$  de diámetro son muy cercanos y la diferencia entre ellos la reportan en el rango de 0.07-0.16 g/cm<sup>3</sup>. La densidad máxima en los compactos fue de 87.2, 86.6 y 85.1 % para los polvos de 103, 66 y 44  $\mu\text{m}$  de diámetro, respectivamente. En cuanto a los valores de densidad posterior a la sinterización el comportamiento es contrario a los valores de densidad en verde, siendo el valor más elevado en la densidad final para los polvos de 44  $\mu\text{m}$  y con los polvos de 103  $\mu\text{m}$  el valor más bajo. Los valores más elevados de la

densidad con los polvos sinterizados de 103 y 66  $\mu\text{m}$  son 4.08  $\text{g}/\text{cm}^3$  (92.1 % de densidad relativa) y 4.23  $\text{g}/\text{cm}^3$  (95.6% de densidad relativa), respectivamente. Considerando que las densidades de las muestras con un tamaño de polvo de 44  $\mu\text{m}$  de diámetro están en el rango de 4.22-4.35  $\text{g}/\text{cm}^3$  (95.5%-98.2% de densidad relativa), de esta manera pudieron obtener más densificación que por la técnica de moldeo por inyección de metal con valores de 96% [236] y 97.1% [237]. En las micrografías ópticas de las tres muestras sinterizadas describen una microestructura totalmente laminar con la presencia adicional de poros, más grande e irregulares para los polvos más gruesos. Concluyen que los valores más elevados de dureza y resistencia a la compresión corresponde a la muestra con un tamaño de polvos de 44  $\mu\text{m}$ , con valores de Hv de 354 y 1265 Mpa, respectivamente. La dureza aumenta en un 45.1% y la resistencia a la compresión aumenta 24.4% para los polvos más finos en relación a los más gruesos, esto lo atribuyen principalmente a la densidad de sinterización.

**Long y col. [238]** utilizaron partículas muy finas de la aleación Ti-6Al-4V fabricadas en un molino de bolas de alta energía y sinterizadas por plasma de chispa. Los compactos sinterizados presentaron granos equiaxiales de la matriz  $\alpha+\beta$  con tamaños de grano promedio de 0.51 a 0.89  $\mu\text{m}$  y de 2-8% de granos  $\alpha$  de tamaño micrométrico. Cuando aumentaron el tiempo de molienda de bolas de 10 a 50 horas, se redujo la fracción de volumen de granos gruesos en la microestructura de la aleación Ti-6Al-4V. Los compactos que sinterizaron con estructuras muy finas de grano exhibieron una resistencia a la compresión desde 80 hasta un 120% mayor que la de la aleación con grano grueso. Encontraron que cuando el tiempo de molienda fue por 10 horas la resistencia a la deformación de compresión fue de 1260 Mpa con una resistencia máxima a la compresión máxima de 1663 Mpa.

**Reig y col. [124]** Evaluaron la rigidez del titanio que es demasiado elevada en comparación con la de los huesos corticales, por lo que su rigidez fue disminuida mediante el desarrollo de una red porosa por sinterización de microesferas. Sinterizaron dos tamaños diferentes de microesferas, finas (FG) y gruesas (CG), de la aleación Ti-6Al-4V utilizados para revestimiento de implantes quirúrgicos y médicos (especificación ASTM F15580-01) a 1300°C y 1400°C de 2 a 8 horas en moldes de alúmina, itrio y zirconia, elegidos por su estabilidad, debido a que el titanio es altamente reactivo a temperaturas elevadas. Las

microesferas de Ti6Al4V se vertieron en los moldes por gravedad, realizaron la sinterización en un horno al vacío Carbolite HVT 15/75/450 (10-4-10-5 mbar), la densidad aparente, porosidad y tamaño de poro lo evaluaron mediante el uso de un PIM AutoPore IV (9500). Las muestras mejor sinterizadas las encontraron cuando utilizaron moldes de itria, debido a que presentaron mejores propiedades mecánicas en comparación con las otras. Encontraron que la porosidad de las muestras sinterizadas era abierta e interconectada y que fue ligeramente afectada por los parámetros de sinterización y fue de alrededor de 32% para el tamaño de microesferas. El tamaño medio de poro que determinaron fue de 55 (30-280) y 140 (70-190) micras utilizando FG y CG, respectivamente. Mientras que la resistencia a la flexión incrementa linealmente con la temperatura de sinterización ( $T$ , °C), logarítmicamente con el tiempo de sinterización ( $t$ , h) y disminuye con las microesferas de diámetro más grande ( $d_i$ ,  $\mu\text{m}$ ).

**Tasdemirci y col. [158]** Investigaron el comportamiento de alta velocidad de deformación ( $220\text{-}550\text{ s}^{-1}$ ) y la deformación cuasi-estática ( $0.0016\text{ s}^{-1}$ ) de un polvo compacto de la aleación Ti-6Al-4V sinterizado. El compacto lo prepararon utilizando partículas esféricas atomizadas con un tamaño de  $100\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$  lo cuales contenían  $38 \pm 1\%$  de porosidad. El avance de la deformación fue registrado por una cámara de alta velocidad y se analizaron en función del esfuerzo. El fracaso del compacto en la prueba de deformación fue similar tanto para la alta velocidad de deformación como para la deformación cuasi-estática, concluyendo que la fractura de la superficie se origina en los poros de mayor tamaño, así como en la unión entre la partícula. Demostraron que el efecto de la velocidad de deformación solo aumenta la tensión de fluencia y la resistencia a la compresión, mientras que la deformación crítica corresponde a la tensión máxima, por lo que concluyen que la velocidad de deformación es independiente.

**Guden y col. [93]** realizaron un estudio del comportamiento de deformación de compresión de polvos compactos de Ti-6Al-4V que contenían del 36 al 38% de porosidad. Los compactos fueron preparados utilizando partículas esféricas atomizadas de la aleación (Phelly Materials), la composición química de los polvos cumplió con la norma ASTM F1580-01, 2001. El tamaño de partícula que utilizaron oscilaba entre  $74$  y  $250\text{ }\mu\text{m}$ , con un tamaño

promedio de partícula de 140  $\mu\text{m}$ . Para preparar las muestras en verde, con longitud de 10 mm y diámetro de 15 mm, compactaron los polvos de manera uniaxial en una matriz de acero grado herramienta con una presión de 400 Mpa, empleando una solución de polivinil alcohol (PVA 10% vol.) como material de unión en la cantidad de 10 % en masa. Posteriormente sometieron los compactos a un ciclo térmico previo, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta 450°C con un tiempo de permanencia de 0.5 h con la finalidad de permitir la eliminación del aglutinante. Enseguida los compactos fueron sinterizados a una temperatura de 1200°C con un tiempo de permanencia de 2 h en un horno de tubo horizontal herméticamente cerrado en una atmósfera de argón de alta pureza (99.998%). Una vez que obtuvieron los compactos sinterizados, llevaron a cabo ensayos de compresión cuasi estáticos, en una máquina de prueba de desplazamiento controlado SHIMADZU AG-1 universal de tensión-compresión, con velocidades de desplazamiento del elemento de carga desplazamiento de  $1.6 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$  y  $1.6 \times 10^{-1}$  s<sup>-1</sup>, respectivamente. Encontraron cambios en la microestructura de los compactos sinterizados, desde la fase  $\alpha$  acicular a la Widmanstätten ( $\alpha+\beta$ ) [86], que asumen que es influenciado por la temperatura elevada y la velocidad de enfriamiento lenta. En los ensayos de compresión concluyeron que conforme aumenta la velocidad de deformación aumenta tanto la tensión de fluencia como de resistencia a la compresión del compacto, pero no afecta a la deformación crítica para la localización del cizallamiento. La resistencia a la compresión aumenta aproximadamente 240 Mpa para velocidades cuasi-estáticas ( $1 \times 10^{-3}$  s<sup>-1</sup>) y 300 Mpa a velocidades de deformación altas (900 s<sup>-1</sup>), sin afectar de manera significativa la tensión correspondiente a la tensión de compresión máxima. También encontraron que el límite elástico de los compactos con alrededor del 30% de porosidad, se puede comparar al del hueso cortical humano, con un valor de 104-125 Mpa medido dentro del régimen de  $2-5 \times 10^{-2}$  s<sup>-1</sup>. Concluyendo que este material cumple con el requisito para sustitución del hueso cortical. Las micrografías de MEB de la superficie de fractura de las muestras fallidas, revelaron que se encuentran algunos mecanismos importantes de deformación del compacto, como la separación de partículas, que fue producido principalmente en la región de unión entre las partículas, donde la fractura de la región de unión entre partículas era de tipo dúctil compuesta por hoyuelos, lo que condujo finalmente al desarrollo de macro fisuras y la separación completa de la región de unión entre las partículas.



**Panigrahi y col. [71]** Emplearon polvos de titanio de 3  $\mu\text{m}$  de alta pureza para formar compactos cilíndricos de 4 mm de altura y un diámetro de 6.5 mm con una presión de 300 Mpa. Los compactos de polvos presentaron una densidad inicial del 70%, los sinterizaron en un dilatómetro (Schimadzu DT-30 sistema de análisis térmico) bajo una atmósfera de argón de alta pureza. La sinterización se llevó a cabo con una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min en un rango de temperaturas de 650°C-1250°C con un tiempo de permanencia de 60 minutos, por lo que utilizaron el método de velocidad de calentamiento constante y temperatura variable para evaluar la energía de activación. Como observaron una discontinuidad alrededor de los 900°C el análisis lo llevaron a cabo por separado, en tres partes: (i) en el rango  $\alpha$ -Ti (debajo de los 900°C), (ii) en el rango de la fase  $\beta$  (entre 900-1050°C) y (iii) En el rango  $\beta$  (por encima de 1050°C). Obtuvieron un valor de la energía de activación del sinterizado para el rango de temperaturas bajas de  $184 \pm 12$  KJ/mol, para el rango beta de  $158 \pm 11$  KJ/mol y 92 KJ/mol, respectivamente. Concluyendo que la sinterización en el intervalo alfa es controlada por el mecanismo de difusión en volumen con el origen de la materia en los límites de grano, en tanto para el intervalo beta es controlada por la difusión en volumen con algún tipo de mecanismo de rotación del límite de grano.

**Tarín y col. [239]** Utilizaron dos aleaciones de Ti-6Al-4V comerciales, una en forma de lancha de 16 mm de espesor, y otra en forma de barra de 26 mm de diámetro. Estudiaron y valoraron la cinética y otras características de transformación de la aleación Ti-6Al-4V, así como su influencia en transformaciones posteriores en enfriamiento, mediante técnicas de análisis térmico (diferencial y dilatométrico) y con medidas de conductividad eléctrica, estudios metalográficos y medidas de dureza, llevados a cabo tras la realización de tratamientos térmicos controlados. Los tratamientos térmicos realizados, a partir del estado de entrega (mil annealed) fueron calentamientos al vacío de 1 hora a temperaturas entre 650°C y 1050°C, con enfriamiento en agua con agitación, y posterior calentamiento a 530°C durante 6 horas y enfriamiento al aire. Fueron pulidas electroquímicamente y valoraron la cantidad de fase  $\alpha$  primaria presente en cada muestra. Dedujeron que la temperatura de solución para obtener un comportamiento mecánico óptimo es la comprendida en el margen de 925-975°C, ya que proporciona máxima resistencia y límite elástico sin que se produzca pérdida de la plasticidad. Discuten que las mediciones de dureza solo ponen de manifiesto

las transformaciones que se producen en la solución y en la maduración, por lo que no constituyen un método muy fiable para la valoración o control de la transformación. Las medidas de conductividad que realizaron tras los tratamientos, las consideraron representativas de las transformaciones producidas, sin embargo, creen que tampoco es un método muy fiable para valorar o controlar la transformación. Y finalmente observan que las curvas de dureza indican que no se puede obtener una correlación adecuada entre esta propiedad y la resistencia del material (como ocurre con los aceros).

**Ivasishin y col. [12]** Investigaron la posibilidad de producir una aleación de Ti-6Al-4V con porosidad residual mínima, a partir de mezclas de polvos elementales por el método de prensado y sinterización, sin deformación en caliente durante o después de la sinterización. Utilizaron varias mezclas de polvos a base de titanio y de hidruro de titanio con adiciones de la aleación primaria de cualquiera de los polvos elementales que tenían diferentes tamaños de partículas. Demostraron que la síntesis de Ti-6Al-4V a partir de las mezclas de hidruro de titanio y de la aleación primaria fue óptima con respecto a una elevada densidad relativa. En este caso, el material que sinterizaron presentó una densidad del 99%, con una microestructura homogénea, relativamente con pequeños granos (100-120 $\mu$ m) de la fase  $\beta$  y una baja concentración de impurezas, en particular de oxígeno, que proporcionan un alto nivel de propiedades mecánicas ( $\sigma_{ten} = 970$  Mpa,  $\delta = 6\%$ ).

**Escuder y col. [240]** Evaluaron las propiedades mecánicas, en forma de microdureza, obtenidas en aleaciones de Ti-6Al-4V compactadas en frío y sinterizadas a dos temperaturas distintas de 1290 y 1413°C que presentan un cambio microestructural importante. Partieron de polvos atomizados por gas de la aleación y por aleación obtenidos por el proceso de hidruración y deshidruración con granulometrías entre las 5 y 100  $\mu$ m. Los polvos los compactaron isostáticamente en frío obteniendo muestras redondas de 5 mm de diámetro con longitudes entre los 20 y 80 mm. Los compactos fueron sinterizados en vacío a las temperaturas mencionadas, con lo que evitaron su oxidación superficial. Determinaron que la sinterización a 1400°C corresponde a una sinterización en fase líquida. Analizaron su microestructura mediante microscopía óptica y electrónica, determinando por análisis de imagen el contenido de poros obtenidos en cada uno de los tratamientos. Finalmente

compararon las microdurezas obtenidas tras la sinterización, correlacionando las mismas con la microestructura final. Encontraron en las muestras sinterizadas una densificación muy elevada, que fue siempre superior al 97% lo que va en acuerdo con otros investigadores [241], con un valor máximo de 98.1%. A las temperaturas más elevadas (1413°C) encontraron también una elevada densificación con una microestructura muy similar a la obtenida en materiales de colada en estas aleaciones. Los valores más elevados de dureza en la aleación Ti-6Al-4V la encontraron en los compactos sinterizados a 1200°C durante 2-4 horas., obteniendo de esta manera los autores una relación entre la dureza o resistencia a la penetración de estos materiales de acuerdo a su densidad, que también fue mayor para las muestras sinterizadas a 1200°C. Los valores de microdureza incrementaron conforme la temperatura de sinterización incrementó hasta un valor máximo de 70.2 Rockwell A para la muestra sinterizada a 1200°C, posterior a esta temperatura encontraron que los valores disminuyeron para 1250, 1290, 1300 y 1413°C. de esta manera concluyeron que a temperaturas inferiores a 1200°C el material presenta bajas propiedades mecánicas, tanto en verde como tras la sinterización, ya que su coeficiente de difusión es bajo así como la unión interparticular, la temperatura que presentó la mejor respuesta mecánica corresponde a 1200°C, a temperaturas superiores no se aprecia, sino más bien una disminución en los valores de dureza al presentar la microestructura una coalescencia de los poros y el material una menor densidad, no obstante las propiedades mecánicas son elevadas. También argumentan que la compactación isostática en frío de los polvos, mejora las características de dureza, aunque en niveles inferiores al 5%.

En este capítulo, se presentan los resultados correspondientes al sistema denso, donde se investigó el efecto del tamaño de partícula, con diferentes ciclos térmicos, así como el empaquetamiento inicial en la cinética de sinterización y las propiedades mecánicas de los polvos de Ti-6Al-4V. La cinética de sinterización se estimó a partir de pruebas de dilatometría. Las características microestructurales se observaron mediante MEB, y las propiedades mecánicas se evaluaron mediante ensayos de microdureza y pruebas de compresión. Un análisis de falla después de las pruebas de compresión ayudó a observar las grietas después de la compresión, y el comportamiento de la falla se obtuvo en función de la densidad relativa.

## 11 ANEXO B: ANTECEDENTES DEL SISTEMA POROSO

La aleación Ti-6Al-4V es muy utilizada en la actualidad, con el objetivo de obtener materiales para diferentes aplicaciones industriales [25, 26], entre las cuales se encuentran la aeroespacial debido a la combinación única de propiedades mecánicas y excepcional resistencia a la corrosión de los materiales [8, 242]. Sin embargo, su principal uso en la actualidad está enfocado para aplicaciones biomédicas, en la fabricación de materiales porosos [243]. Siendo ampliamente utilizada en implantes ortopédicos, tales como prótesis para sustituir articulaciones, cadera rodillas y mandíbulas [9, 171, 244-247]. Además de la buena biocompatibilidad y la respuesta no alérgica, el titanio tiene la mitad del valor del módulo elástico del acero inoxidable o de la aleación cromo-cobalto [248]. Sin embargo, todavía existen algunas complicaciones asociadas con la sustitución de implantes metálicos densos, como el aflojamiento aséptico, en este contexto una razón de la pérdida del hueso, que se ha identificado, es debido a una transferencia de carga insuficiente y reducida del hueso adyacente que se debe principalmente al valor de la propiedad de la rigidez que presentan los mismos; esto debido a la gran diferencia entre la rigidez del hueso y del implante metálico [249], el cual es conocido como estrés de blindaje [250, 251], que tiene como consecuencia una diferente distribución de tensiones, “apantallamiento de tensiones”, generando una pérdida de masa ósea en el tejido óseo circundante que suele acabar en fractura ósea. Lo anterior, es un problema importante en el tratamiento de endoprótesis, conduciendo a la inestabilidad de los implantes, provocando una revisión temprana inevitable [252, 253]. Según Ryan y col. [254] esto puede causar debilitamiento y puede conducir a que el implante se afloje, por lo que, se requiere un buen agarre entre el implante y el hueso, ya que solo quedan incorporados mediante un contacto óseo, donde el metal necesita tener la capacidad de enlazarse al tejido óseo, por medio de la incorporación de los tejidos mejorando el injerto de los mismos y asegurando una buena fijación del material, que sea el adecuado para su uso constante. A su vez, la resistencia de los implantes, tiene que ser suficiente para soportar las cargas a las que se verá sometido, con el fin de regenerar un hueso sano y fuerte. En las últimas décadas, distintas investigaciones de biomateriales han desarrollado innovadoras técnicas para mejorar estos problemas, buscando una cicatrización óptima del mismo

(osteointegración), por ejemplo, algunos investigadores han modificado la superficie de los implantes, basándose en la respuesta que dan las células osteogénicas respecto a la adhesión, proliferación y diferenciación celular [255-257], ya que debido a su biocompatibilidad y propiedades fisicoquímicas favorables, el titanio se destaca como un sustrato ideal para esos tipos de modificaciones [258]. Varios autores como Kuroda y col. [259] y Niinomi [260], han reducido la rigidez de este material mediante el aumento de la cantidad de elementos de aleación del tipo  $\beta$ . Otras investigaciones realizadas demuestran que la rugosidad del implante afecta la osteointegración y fijación biomecánica [261, 262], pero los cambios de rugosidad también afectan la mojabilidad, siendo que estas determinen el comportamiento de las células, debido a la dinámica de absorción de las biomoléculas sobre la superficie [255]. Otros autores incluyen la deposición de hidroxiapatita y la incorporación de iones de calcio, fósforo, y fluorita [263]. Por otro lado, algunos autores usaron la técnica de anodización en soluciones electrolíticas conteniendo fosfatos para anodizar el titanio [264] o aluminio [265] como métodos alternativos para la obtención de materiales biocompatibles.

No obstante, las técnicas mencionadas previamente, por lo general, son más complicadas, requiriendo mayor elaboración en la preparación y en los costos de producción, debido al requerimiento de materiales adicionales, con variaciones en la composición y en la microestructura. Una de las técnicas más viables hoy en día a diferencia de las mencionadas anteriormente, que pueda evitar este problema es usando implantes con una menor rigidez, es decir, propiedades más parecidas a las del hueso. En este caso los materiales porosos (scaffolds) resultan ser los candidatos ideales, ya que su rigidez es menor que la de los materiales densos y facilitan la osteointegración, aportando una superficie de mayor fijación, con una mejor transmisión de esfuerzo entre el implante y el hueso [266], lo que da como resultado una excelente unión biológica entre el implante y el tejido vivo [267], evitando problemas de debilitamiento y aflojamiento [268-270]. De esta manera, ya desde hace varios años se viene estudiando el proceso de obtención de materiales porosos en la aleación Ti-6Al-4V, desarrollados por metalurgia de polvos, como una ruta alternativa viable, para la fabricación de implantes [271], con el fin de reducir el peso y la rigidez del implante, para aumentar la transferencia de carga a través del tejido óseo y para mejorar la fijación ósea con la estabilidad suficiente a largo plazo, las estructuras con porosidad se pueden emplear, para

el diseño de implantes con cualquier medida o con medidas estándar [272-275]. Hay diferentes posibilidades de incorporar la porosidad en materiales densos, la forma más simple es la sinterización parcial de una parte en verde, así como la impresión directa 3D [188], la fabricación de aditivos [112, 156, 276-281], también se han utilizado favorablemente polvos de hidruro de titanio [282]. Una técnica empleada en los últimos años, con un mejor control de la porosidad en términos de tamaño, forma y distribución, para la obtención de características específicas, como en el caso, de una microestructura funcionalmente graduada utilizada para una aplicación biomédica (por ejemplo Ti-6Al-4V) donde las propiedades mecánicas sean similares al hueso, es la técnica del espaciador [266, 283, 284].

Esta técnica consiste en utilizar partículas de bajo punto de fusión (llamadas espaciadores) que se mezclan con los polvos metálicos, que son eliminadas mediante un tratamiento térmico previo a baja temperatura, antes de la sinterización [27, 285-289], dejando poros en la microestructura después de la sinterización. Tales formadores de poros, en algunos casos suelen ser polvos orgánicos, siendo más utilizadas como espaciadores las partículas de bicarbonato de amonio  $\text{NH}_4 \text{HCO}_3$ , que pueden ser eliminadas fácilmente por descomposición térmica [290]. Un análisis exhaustivo de los procesos que utilizan formadores de poros está disponible en [291]. Solo pocos trabajos han estudiado el efecto de la fracción en volumen de poros, en las propiedades de la aleación sinterizada Ti-6Al-4V y llegaron a la conclusión de que el módulo de Young y el límite elástico, disminuyen a medida que la fracción de volumen de poro aumenta, mostrando que las propiedades en el intervalo de 4-12 GPa y 69-167 MPa, respectivamente [127, 248, 292, 293]. Estos valores son similares a los del hueso cortical, que se encuentra en el rango entre 6-21 GPa y 70-280 Mpa, respectivamente.

Es evidente la necesidad de realizar una investigación a detalle de la producción de materiales porosos de la aleación Ti-6Al-4V que ayude a proporcionar información útil para fabricar componentes con aplicaciones biomédicas, que presenten propiedades mecánicas adecuadas, como una menor rigidez y con características que permitan la osteointegración, con porosidad y tamaño de poro adecuado. Por lo tanto, en esta parte del trabajo el objetivo principal, es producir materiales porosos de la aleación Ti-6Al-4V con diferentes fracciones en volumen de poros para evaluar su comportamiento cinético de sinterizado, microestructura

y su rigidez mediante ensayos de compresión. Se espera que la porosidad obtenida sea interconectada ya que esto resulta benéfico para el crecimiento de los tejidos óseos [286, 294, 295]. Según diversos autores la porosidad optima que han encontrado, para permitir el crecimiento de los tejidos óseos se sitúa entre el 20 y el 80% [296, 297]. Pese a que no existe un acuerdo en relación al tamaño de poro ideal que permita la adhesión y crecimiento de los tejidos, diversos autores lo sitúan entre 100 y 500  $\mu\text{m}$  [294, 296-300]. De esta manera, se pretende fabricar muestras que cumplan con los requerimientos de tamaño y cantidad de poros mencionados. En relación a la rigidez a obtener, en función de las distintas porosidades en las muestras se esperan obtener valores del módulo de Young similares a las del hueso cortical, tomando como referencia los valores de la tabla 1, que ha sido reportada por otros autores [249, 269, 301].

Tabla 11-1. Propiedades mecánicas de diferentes huesos del cuerpo humano

Tipo de Hueso	Hueso	E, GPa	$\sigma$ , MPa
Cortical	Fémur	12-27.4	121
	Tibia	14-18.1	140
	Radio	12-18.6	149
	Húmero	17.2	130

Se eligió la ruta de la metalurgia de polvos por medio de la técnica de espaciadores como ruta de procesamiento para producir las estructuras porosas (scaffolds), debido a las ventajas y características finales en relación a las otras técnicas, como se ha discutido anteriormente. Estos materiales fueron consolidados por prensado en matriz y como formadores de poros se utilizaron partículas de bicarbonato de amonio, el cual ha sido utilizado con éxito en trabajos previos desarrollados. Algunas de las investigaciones más relevantes que se han considerado para el desarrollo de este trabajo, se mencionan brevemente a continuación.

**Guden y col. [90]** realizaron un estudio del comportamiento de deformación de compresión de polvos compactos de Ti-6Al-4V que contenían del 36 al 38% de porosidad. Los compactos fueron preparados utilizando partículas esféricas atomizadas de la aleación (Phelly Materials), la composición química de los polvos cumplió con la norma ASTM F1580-01,

2001. El tamaño de partícula que utilizaron oscilaba entre 74 y 250  $\mu\text{m}$ , con un tamaño promedio de partícula de 140  $\mu\text{m}$ . Para preparar las muestras en verde, con longitud de 10 mm y diámetro de 15 mm, compactaron los polvos de manera uniaxial en una matriz de acero grado herramienta con una presión de 400 MPa, empleando una solución de polivinil alcohol (PVA 10% vol.) como material de unión en la cantidad de 10 % en masa. Posteriormente sometieron los compactos a un ciclo térmico previo, con una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $450^\circ\text{C}$  con un tiempo de permanencia de 0.5 h con la finalidad de permitir la eliminación del aglutinante. Enseguida los compactos fueron sinterizados a una temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  con un tiempo de permanencia de 2 h en un horno de tubo horizontal herméticamente cerrado en una atmósfera de argón de alta pureza (99.998%). Una vez que obtuvieron los compactos sinterizados, llevaron a cabo ensayos de compresión cuasi estáticos, en una máquina de prueba de desplazamiento controlado SHIMADZU AG-1 universal de tensión-compresión, con velocidades de desplazamiento del elemento de carga desplazamiento de  $1.6 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$  y  $1.6 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Encontraron cambios en la microestructura de los compactos sinterizados, desde la fase  $\alpha$  acicular a la Widmanstätten ( $\alpha+\beta$ ) [86], que asumen que es influenciado por la temperatura elevada y la velocidad de enfriamiento lenta. En los ensayos de compresión concluyeron que conforme aumenta la velocidad de deformación aumenta tanto la tensión de fluencia como de resistencia a la compresión del compacto, pero no afecta a la deformación crítica para la localización del cizallamiento. La resistencia a la compresión aumenta aproximadamente 240 MPa para velocidades cuasi-estáticas ( $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) y 300 MPa a velocidades de deformación altas ( $900 \text{ s}^{-1}$ ), sin afectar de manera significativa la tensión correspondiente a la tensión de compresión máxima. También encontraron que el límite elástico de los compactos con alrededor del 30% de porosidad, se puede comparar al del hueso cortical humano, con un valor de 104-125 MPa medido dentro del régimen de  $2-5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Concluyendo que este material cumple con el requisito para sustitución del hueso cortical. Las micrografías de MEB de la superficie de fractura de las muestras fallidas, revelaron que se encuentran algunos mecanismos importantes de deformación del compacto, como la separación de partículas, que fue producido principalmente en la región de unión entre las partículas, donde la fractura de la región de unión entre partículas era de tipo dúctil compuesta por hoyuelos, lo que



condujo finalmente al desarrollo de macro fisuras y la separación completa de la región de unión entre las partículas.

**Ivasishin y col. [12]** Investigaron la posibilidad de producir una aleación de Ti-6Al-4V con porosidad residual mínima, a partir de mezclas de polvos elementales por el método de prensado y sinterización, sin deformación en caliente durante o después de la sinterización. Utilizaron varias mezclas de polvos a base de titanio y de hidruro de titanio con adiciones de la aleación primaria de cualquiera de los polvos elementales que tenían diferentes tamaños de partículas. Demostraron que la síntesis de Ti-6Al-4V a partir de las mezclas de hidruro de titanio y de la aleación primaria resultó ser óptima con respecto a una elevada densidad relativa. En este caso, el material que sinterizaron presento una densidad del 99%, con una microestructura homogénea, relativamente con pequeños granos (100-120 $\mu\text{m}$ ) de la fase  $\beta$  y una baja concentración de impurezas, en particular de oxígeno, que proporcionan un alto nivel de propiedades mecánicas ( $\sigma_{\text{ten}} = 970 \text{ MPa}$ ,  $\delta = 6\%$ ).

**Reig y col. [124]** Evaluaron la rigidez del titanio que es demasiado elevada en comparación con la de los huesos corticales, por lo que su rigidez fue disminuida mediante el desarrollo de una red porosa por sinterización de microesferas. Sinterizaron dos tamaños diferentes de microesferas, finas (FG) y gruesas (CG), de la aleación Ti-6Al-4V utilizados para revestimiento de implantes quirúrgicos y médicos (especificación ASTM F15580-01) a 1300°C y 1400°C de 2 a 8 horas en moldes de alúmina, itrio y zirconia, elegidos por su estabilidad, debido a que el titanio es altamente reactivo a temperaturas elevadas. Las microesferas de Ti6Al4V se vertieron en los moldes por gravedad, realizaron la sinterización en un horno al vacío Carbolite HVT 15/75/450 (10-4-10-5 mbar), la densidad aparente, porosidad y tamaño de poro lo evaluaron mediante el uso de un PIM AutoPore IV (9500). Las muestras mejor sinterizadas las encontraron cuando utilizaron moldes de itria, debido a que presentaron mejores propiedades mecánicas en comparación con las otras. Encontraron que la porosidad de las muestras sinterizadas era abierta e interconectada y que fue ligeramente afectada por los parámetros de sinterización y fue de alrededor de 32% para el tamaño de microesferas. El tamaño medio de poro que determinaron fue de 55 (30-280) y 140 (70-190) micras utilizando FG y CG, respectivamente. Mientras que la resistencia a la

flexión incrementa linealmente con la temperatura de sinterización ( $T$ , °C), logarímicamente con el tiempo de sinterización ( $t$ , h) y disminuye con las microesferas de diámetro más grande ( $d_i$ ,  $\mu\text{m}$ ).

**Dewidar y Lim [286]** Fabricaron materiales sólidos porosos para implantes, a partir de la mezcla, compactación y sinterización de polvos de la aleación Ti-6Al-4. Las muestras se constituyeron por un núcleo sólido y la parte exterior porosa. La porosidad la lograron mezclando los polvos de Ti-6Al-4V con carbamida, para obtener tres diferentes porcentajes en volumen de 30, 50 y 70%. Posteriormente, los polvos fueron prensados uniaxialmente y finalmente los sinterizaron a 1200, 1250 y 1300°C en vacío de  $10^{-3}$  Torr. Concluyeron que el límite elástico a la compresión encontrado fue en el rango de 150-270 MPa, que depende en gran medida del tamaño del núcleo y la porosidad de la superficie. Sugieren que estos resultados en las muestras porosas de Ti-6Al-4V podría ser una alternativa avanzada para la aplicación clínica en condiciones de carga, donde la región del núcleo sólido interno puede proporcionar la resistencia mecánica necesaria, mientras que la superficie exterior porosa la osteointegración del tejido óseo.

**Reyner y col. [302]** Tomaron en cuenta el caso de un ion de electrones del cátodo conductor mixto (SOFC). Realizaron simulaciones numéricas basadas en el método de los elementos discretos para imitar la sinterización de polvos cerámicos de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  fabricados con diversas fracciones de formadores de poros (0-40%) y relaciones de tamaño (1-5 veces el tamaño de las partículas de cerámica). A partir de los resultados obtenidos de estas simulaciones, analizaron el efecto del tamaño y la cantidad de partículas formadoras de poros, sobre la densificación en la sinterización, la conductividad y el área de superficie efectiva. Confirmando que el efecto de menor importancia es en relación al efecto del tamaño de partículas de los formadores de poros.

**Kalantary y col. [91]** Produjeron compuestos porosos, comúnmente llamados scaffolds (andamios) por medio de la mezcla de polvos de la aleación Ti-6Al-4V con diferentes cantidades de polvos de magnesio (utilizados como espaciadores) que variaron en 30, 45 y 60 % en fracción volumen. El rango de tamaño de los polvos de la aleación fue entre 37-90

$\mu\text{m}$  y de 90-180  $\mu\text{m}$  para los polvos de Mg. La mezcla de polvos la realizaron con 5% en masa de solución de polivinil alcohol (PVA) como aglutinante. Mezclaron durante 30 minutos para tener una distribución homogénea. Posteriormente la mezcla de polvos fue prensada uniaxialmente a 500 MPa en una matriz de acero, utilizando una prensa hidráulica. Eliminaron el PVA a 450°C con una permanencia de 2h, posteriormente sinterizaron las muestras en tubos de cuarzo a 900°C durante 2h utilizando un flujo de Ar de alta pureza. Realizaron análisis de difracción de rayos X verificando que no hubo la formación de nitruros ni de elementos indeseables que pudiesen reaccionar con el Ti o el Mg, o en su caso la aleación con las partículas de Mg. Empleando el método de Arquimides y el software Image Tool, encontraron los porcentajes de porosidad total y porosidad abierta en los scaffolds en el rango de 47-64% y 41-47%, respectivamente. Las propiedades de compresión de los scaffolds la obtuvieron usando una maquina Instron 1185, con una velocidad constante de 0.5 mm/min. Los scaffolds con aproximadamente 47, 54 y 64 % de porosidad presentaron un valor del módulo elástico de 132, 96, y 72 MPa, y valores del módulo de Young de 47, 41 y 37 GPa, respectivamente. Concluyeron que por medio de la técnica de metalurgia de polvos pueden obtener scaffolds de la aleación Ti-6Al-4V con diferentes cantidades de Mg, debido a la evaporación de este elemento utilizado como espaciador, teniendo resultados viables y efectivos con valores similares a los del hueso cortical humano, ya que el módulo elástico y el módulo de Young disminuye significativamente conforme la cantidad de Mg en las muestras se incrementa.

**Biswas y col. [303]** Investigaron experimentalmente la deformación y el comportamiento de fractura de láser procesado en la aleación Ti-6Al-4V densa y porosa bajo cargas de compresión uniaxial estática y dinámica. Fabricaron muestras con 0, 10 y 20 % de porosidad, usando una onda continua de laser Nd-YAG en un ambiente controlado. Las pruebas dinámicas las realizaron a velocidades de deformación de  $1 \times 10^3$ ,  $4 \times 10^3$  y  $8 \times 10^3$  a una velocidad de deformación de  $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ . Además, realizaron análisis de MEB para estudiar los mecanismos de fallo y el desarrollo de textura debido a la solidificación y a la deformación, mostrando sensibilidad a la velocidad de deformación tanto la fractura como la deformación. Encontraron que la muestra Ti-6Al-4V con 20% de porosidad presenta menor resistencia, pero mayor ductilidad en comparación con la muestra que contiene 10 % de porosidad, pero

a su vez el material con 10% de porosidad presentó menor resistencia y ductilidad que la del material denso (0% poroso), siendo comparable la ductilidad del material denso únicamente con la muestra que contiene 20% de porosidad, sin mostrar un aumento apreciable en la ductilidad.

**Parthasarathy y col. [156]** Discuten un análisis microestructural basándose en la imagen y la caracterización mecánica de estructuras porosas de Ti-6Al-4V, fabricadas por el proceso de fusión de haz de electrones EBM. En los estudios por MEB encontraron la fusión completa del material en polvo sin evidencia de una mala unión entre las capas. Mientras que un análisis de escaneado Micro-CT de las muestras indica que las estructuras de titanio que formaron son adecuadas y con poros totalmente interconectados, con porosidades en las muestras que varían del 49.75% al 70.32 %. En las pruebas de compresión que realizaron a las muestras presentaron valores de rigidez efectivos que van desde 0.57 ( $\pm 0.05$ ) hasta 2.92 ( $\pm 0.17$ ) GPa y valores de resistencia a la compresión de 7.28 ( $\pm 0.93$ ) hasta 163.02 ( $\pm 11.98$ ) Mpa. Con valores semejantes de porosidad de 49.75% y 50.75% una variación solamente del espesor puntual de los conjuntos de la muestra, donde la rigidez y la resistencia a la compresión disminuyeron significativamente de 2.92 GPa a 0.57 GPa (reducción del 80.5 %) y 163.02 MPa a 7.28 MPa (reducción del 93.54%), respectivamente. Adicionalmente, encontraron que la densidad del grano de las estructuras fabricadas fue de 4.423 g/cm<sup>3</sup> que es equivalente a las partes densas de Ti-6Al-4V, fabricadas por métodos convencionales. Desde el punto de vista de resistencia mecánica, han encontrado que las estructuras porosas producidas por el proceso de fusión de haces de electrones presentan un proceso de fabricación rápido y prometedor para la fabricación directa de los implantes de titanio.

**Aşık y Bor [304]** Fabricaron compactos con una elevada porosidad por la ruta de metalurgia de polvos (PM). Utilizaron una presión uniaxial de 500 MPa para compactar una mezcla de polvos de la aleación Ti-6Al-4V y magnesio con un tamaño promedio de partículas de 55  $\mu\text{m}$  y 375  $\mu\text{m}$ , respectivamente. La sinterización la llevaron a cabo en una atmósfera de argón a una temperatura de 1200°C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, para evitar el colapso de la espuma durante la fusión y la evaporación del soporte de espacio del magnesio. Obtuvieron compactos con porosidades que oscilaron entre el 51-61% con una red de macro

poros interconectados debido al espacio ocupado por el magnesio, y micro poros irregulares e interconectados por la sinterización de los polvos esféricos de la aleación Ti-6Al-4V. Encontraron un módulo y un rendimiento elástico fuerte de las espumas producidas, que se encontraron en los rangos de 4 a 12 GPa y de 69 a 167 MPa, respectivamente, disminuyendo con el aumento en el contenido de la porosidad. Las propiedades mecánicas de las espumas se encuentran en un intervalo adecuado para muchas aplicaciones, especialmente como materiales de implantes quirúrgicos, debido a la cercanía de módulos de elasticidad semejante a la del hueso.

**Cheng y col. [160]** Fabricaron espumas de la aleación Ti-6Al-4V mediante la técnica de fusión de haz de electrones (EBM). Encontraron que la resistencia a la compresión y el módulo de Young obtenido para las espumas es comparable a la del hueso cortical. Sin embargo, también encontraron un comportamiento frágil de fallo durante los ensayos de compresión.

**Weibman y col. [82]** Con el fin de reducir la rigidez de los implantes, realizaron una investigación de especímenes con poros abiertos en dos dimensiones geométricas (diseño trenzado). Los scaffolds los fabricaron por un proceso SLM utilizando Ti-6Al-4V, con una relación de la altura y del diámetro de 1 y 2 según la norma DIN EN 50106 (Prueba de los materiales metálicos para compresión), con altura de 18 mm y diámetro de 17 mm, con la finalidad de evitar el pandeo durante los ensayos de compresión. Determinaron las propiedades mecánicas de los materiales con ensayos de compresión uniaxial, hasta que se produjo la falla, según la norma DIN EN 50106, con una máquina de ensayos universal Z 250 Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Alemania) a una velocidad de desplazamiento constante de 2 mm/min en condiciones atmosféricas normales. El módulo elástico de los scaffolds varió entre 3.4 y 26.3 GPa, con porosidades en los especímenes desde 54 hasta 60 %. Los resultados de resistencia a la compresión variaron entre 103.7 y 402.9 MPa. Encontraron una relación lineal entre la tensión de compresión, resistencia a la compresión y módulo de elasticidad. Así mismo, mostraron en los resultados una clara influencia de la orientación de la celda unitaria en el módulo de elasticidad, resistencia a la compresión y a la tensión.

## 12 ANEXO C: ANTECEDENTES DEL SISTEMA COMPUESTO

En la última década, se ha reportado que la resistencia al desgaste y a la corrosión de los biomateriales es la razón principal del fracaso de un implante [305, 306]. En cuanto al uso como biomaterial (prótesis de implantes), el titanio (Ti) y sus aleaciones han sido ampliamente estudiados y se ha informado que la tecnología de procesamiento de Ti6Al4V y sus compuestos tienen gran influencia en la morfología microestructural y en el comportamiento mecánico, de desgaste y corrosión [183, 307-311]. Por lo tanto, cualquiera que sea la tecnología de procesamiento utilizada (por ejemplo, tecnologías de procesamiento convencionales, tales como fundición o técnicas modernas de procesamiento tales como: prensado en caliente (HP), fusión laser selectiva (SLM), creación de red por ingeniería laser (LENS), pulverización térmica) Las principales ventajas del titanio y sus aleaciones empleadas (principalmente en aplicaciones de soporte de carga) son sus excelentes propiedades mecánicas, mientras que las principales desventajas reportadas son las bajas capacidades de interacción con el tejido vivo y también su bajo comportamiento de desgaste [312-314]. La aleación Ti6Al4V es un biomaterial con excelentes capacidades de adaptación al tejido vivo [8], mientras que su principal desventaja es el aflojamiento aséptico, en este contexto una razón de la pérdida del hueso, debido a la gran diferencia de rigidez del hueso y del implante metálico [250], lo que es conocido como estrés de blindaje [251, 266], así como también su baja resistencia a la corrosión y al desgaste [315-317]. Por lo tanto, una solución para superar las desventajas anteriormente mencionadas de la aleación Ti6Al4V, cuando se usan en aplicaciones biomédicas para disminuir la rigidez en la actualidad es la fabricación de andamios (scaffolds) que consiste en la elaboración de materiales con grandes poros controlados [270, 275, 283, 317], y para mejorar las propiedades al desgaste y de corrosión sería la creación de un nuevo material biocompuesto que combine las excelentes propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V con la bioactividad de partículas de reforzamiento. Para esto algunos trabajos han propuesto: materiales cerámicos aplicados como recubrimientos sobre sustratos metálicos (pulverización de plasma, magnetic sputtering, procesamiento de sol-gel, etc.) [318-323] o materiales compuestos [324-327]. Se han reportado algunos resultados buenos al recubrir el Ti6Al4V con Hidroxiapatita (HA)

[318, 322, 323], pero según lo informado por Chang y col. [328] esta solución no es consistente a largo plazo, ya que el recubrimiento de HA como cualquier otro revestimiento es susceptible de degradación y delaminación. Por lo tanto, el último enfoque que consiste en la adición de materiales cerámicos a una matriz metálica o metales a una matriz cerámica, parece ser una mejor opción [324, 325, 327, 329-332]. Se ha dado una gran consideración a la adición de partículas en comparación con el enfoque de recubrimiento en aplicaciones biomédicas [333, 334], ya que permite una distribución mejorada de las tensiones residuales, y en consecuencia, mejores propiedades (mecánica, fatiga, desgaste, corrosión, etc.) debido a la transición moderada de la composición. Ya se ha demostrado que la ruta de pulvimetalurgia (PM) es adecuada para producir materiales compuestos [335, 336], por lo que se adapta la respuesta del material para cumplir criterios de diseño. Uno de los materiales más adecuados para ser utilizado en conjunto con la aleación Ti6Al4V en la fabricación de compuestos es el tántalo (Ta) ya que es un material prometedor para aplicaciones biomédicas debido a sus propiedades mecánicas superiores y su excelente biocompatibilidad *in vivo* e *in vitro* [337, 338]. El primer uso biomédico de Ta fue en la fabricación de stents para cirugía endovascular [339] y aplicaciones ortopédicas. Las propiedades deseables (alta dureza, moderada relación dureza a módulo elástico, excelente resistencia a la corrosión y biocompatibilidad) de Ta pueden sostener carga y facilitar el crecimiento óseo natural [340, 341]. Además, el tántalo es adecuado, ya que se comprobó que la actividad celular con interacciones entre las células madres humanas en las superficies de Ta aumenta en comparación con otras superficies, como el Ti y el cromo. La formación de un óxido pasivo en la superficie del metal hace que el Ta sea un buen candidato para ser utilizado como reforzamiento con alta estabilidad química [342]. Ti6Al4V es ampliamente utilizado en implantes metálicos que poseen una resistencia específica muy alta y una excelente resistencia a la corrosión y a la oxidación [343, 344]. Sin embargo, las aleaciones Ti tienen poca resistencia al desgaste y generan residuos de desgaste en aplicaciones de movimiento deslizante. Este último puede causar contaminación biológica al tejido circundante y, posteriormente, resorción ósea, aflojamiento y falla [345-347]. Además la liberación de vanadio y aluminio a niveles elevados podría provocar citotoxicidad [348]. A medida que aumenta la demanda de implantes ortopédicos para pacientes más jóvenes, existe la necesidad de repetir la cirugía más adelante en la vida. Los revestimientos cerámicos, como el fosfato

de calcio bioactivo, el nitruro de silicio o los revestimientos de carbono similares al diamante en implantes metálicos se han explorado previamente como un medio para mejorar el contacto hueso-implante. Sin embargo, el agrietamiento, la delaminación y la baja tenacidad a la fractura de los revestimientos cerámicos son obstáculos enormes para su aplicación generalizada. Por lo tanto, aún se requieren mayores avances en los implantes metálicos con soporte de carga con excelente rendimiento mecánico y electroquímico.

Es por esto, que adiciones de Ta a la aleación Ti6Al4V puede ser una solución a los problemas mencionados anteriormente. Varios investigadores han demostrado la excelente resistencia a la corrosión de las aleaciones de Ti con Ta [349, 350]. Existen estudios sobre recubrimientos para combinar las buenas propiedades de la aleación Ti6Al4V con el Ta [339, 351, 352]. Comprender el mecanismo de corrosión de la adición de Ta en la aleación Ti6Al4V es importante para disminuir el riesgo de degradación del metal en el cuerpo humano. Por lo que se requieren más investigaciones para mejorar la resistencia contra el desgaste y la corrosión de este material de implante con el fin de lograr una mejor integración en el tejido óseo. En este estudio, a través de la metalurgia de polvos se utilizaron diferentes porcentajes en fracciones en volumen de partículas de Ta, para investigar el efecto de las condiciones del sinterizado sobre las propiedades mecánicas de desgaste y corrosión en ensayos de tribocorrosión de las muestras fabricadas con un tamaño de partícula de la matriz de la aleación Ti6Al4V semejante a los refuerzos de Ta. La cinética de sinterizado para los distintos porcentajes fue estimada a partir de ensayos de dilatometría. Adicionalmente se evaluó el efecto que se puede tener con el incremento de Ta en los valores de microdureza y del módulo de Young mediante ensayos de compresión.

Algunas de las investigaciones más relevantes que se han considerado para el desarrollo de este trabajo, se mencionan brevemente a continuación.

**Doni y col. [311]** Evaluaron el comportamiento de deslizamiento en seco y tribocorrosión del material de implante que obtuvieron por prensado en caliente (HP) de CoCrMo en comparación con los materiales de implante comercialmente usados de Ti6Al4V y CoCrMo. Todos los experimentos tribológicos se llevaron a cabo bajo carga normal de 1 N, frecuencia de 1 Hz y una longitud de desplazamiento total de 3 mm, utilizando un tribómetro de bola sobre placa de movimiento recíproco. Los experimentos de tribocorrosión los realizaron tanto



a temperatura ambiente como a temperaturas corporales, en 8 g/L de solución de NaCl. El potencial de circuito abierto (OCP) lo midieron antes, durante y después del deslizamiento. Las superficies desgastadas las analizaron con un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo equipado con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS), y las velocidades de desgaste las calcularon utilizando un perfilómetro. Según sus resultados todas las muestras de HP-CoCrMo presentaron una mejor resistencia al desgaste después de las pruebas de deslizamiento en seco y tribocorrosión. Además, en comparación con las muestras de CoCrMo, las muestras de HP-CoCrMo presentaron una mejor resistencia al desgaste en condiciones de deslizamiento en seco y una resistencia al desgaste similar en condiciones de tribocorrosión.

**Doni y col. [326]** Investigaron el comportamiento de tribocorrosión de compuestos de CoCrMo mezclados con Hidroxiapatita (HA). Las pruebas de tribocorrosión las realizaron bajo potencial de circuito abierto (OCP) en 8 g/L de NaCl a 37°C utilizando un tribómetro de bola sobre placa. Según los resultados que obtuvieron encontraron que la adición de partículas de HA aumentó la velocidad de corrosión debido a la corrosión localizada que tiene lugar en los sitios porosos cerca de la matriz/interface de los refuerzos. Sin embargo, bajo la acción tribológica, encontraron que las muestras compuestas presentaron una tendencia relativamente menor a la corrosión y menores valores de coeficiente de fricción.

**Yongqing Fu y col. [353]** Utilizaron una placa de Ti-6Al4V con un diámetro de 50 mm y un espesor de 3 mm, que fueron preparadas metalográficamente y pulidas, posteriormente se limpiaron en ultrasonido con acetona. La rugosidad de la superficie de la muestra Ti-6Al-4V después del pulido fue de aproximadamente  $0.20 \pm 0.02 \mu\text{m}$ . Se llevó nitruración por plasma en las placas de Ti-6Al-4V con una potencia de 2 kW y una tensión de 1500 V. La temperatura de tratamiento fue de 750°C con duración de 16 horas. La rugosidad de la superficie después de la nitruración fue de alrededor de  $0.32 \pm 0.04 \mu\text{m}$ . Una película de 1  $\mu\text{m}$  de nitruro de carbono amorfo se depositaron sobre Ti-6Al-4V tratado por nitruración de plasma y también sobre Ti-6Al-4V sin tratar. La depositación se llevó por un sistema de pulverización catódica. La carga de descarga en el cátodo fue de 1 A, la temperatura del sustrato fue aproximadamente de 200°C y una tensión de polarización de 30V. Se evaluó la

adhesión de la película de nitruro de carbono amorfo sobre la superficie de Ti-6Al-4V. En un tribómetro ball-on-disc a temperatura ambiente de 25 °C, con bolas de alúmina con un diámetro de 9.5 mm como contraparte. Las cargas normales fueron de 1, 2, 5 y 10 N. La distancia de deslizamiento fue de 0.2 m/s. Durante cada prueba se registró el coeficiente de fricción. El desgaste de las películas se evaluó y la profundidad de la huella de desgaste por un perfilómetro láser Talysurf 5. Encontraron que el soporte de la carga se mejoró drásticamente con la aplicación de la capa nitrurada de plasma

**Frary y col. [126]** fabricaron compuestos de Ti (125  $\mu\text{m}$ ) y Ti-6Al-4V (-50  $\mu\text{m}$ ) ambos reforzados con tungsteno (3  $\mu\text{m}$ ) por metalurgia de polvos. Los polvos fueron compactados en verde en una matriz por prensado isostático en frío (379 MPa), luego fueron sinterizados en vacío a 1230°C durante 2.5 o 4 horas y finalmente los sometieron a presión isostática en caliente (HIP) a 900°C durante 2 horas a 100 MPa. Para tener un enfriamiento acelerado utilizaron flujo de argón aproximadamente 45 minutos. Prepararon dos matrices (Ti puro y Ti-6Al-4V) y tres contenidos de tungsteno (0, 10 y 15%), con un total de seis muestras (Ti, Ti/10%W, Ti/15%W y Ti-6Al-4V, Ti-6Al-4V/10%W, Ti-6Al-4V/15%W). Posteriormente todas las muestras las sometieron a un post-procesamiento con un sinterizado por 2 h excepto para las muestras de Ti que contenían un 10 y 15 % de W, con 4 h. Evaluaron microdureza vickers aplicando una carga de 200 g. Encontraron que todas las muestras exhiben una matriz con una de las dos fases  $\alpha/\beta$ , así como la formación de aglomerados finos de W, indicando que la difusión no era completa y que la microestructura no está en equilibrio. Observaron que una adición del 10% de W en la aleación Ti-6Al-4V incrementa la microdureza de 339 Hv a 408 Hv, pero no hay mejoramiento al utilizar un 15 % de W, de esta manera el Ti-6Al-4V/10%W podría reemplazar al Ti-6Al-4V en aplicaciones que requieran mayores propiedades mecánicas de desgaste como aplicaciones industriales. Esto es importante ya que los materiales compuestos que tienen un valor elevado de dureza son prometedores en aplicaciones que requieren buena resistencia al desgaste, por ejemplo, implantes médicos, hélices de los barcos, o para la matriz de compuestos que contienen partículas cerámicas duras [354].

**Ching Hee y col. [226]** Investigaron el rendimiento mecánico y de corrosión de un recubrimiento de tántalo sobre un sustrato de Ti6Al4V que realizaron por bombardeo iónico. Además de la estructura normal de la deposición de la película de tántalo sobre el sustrato, depositaron previamente una capa de titanio sobre el sustrato con la finalidad de mejorar la adhesión de la película. El examen de difracción de rayos X (DRX) que llevaron a cabo, muestra que los recubrimientos que realizaron con Ta exhiben una estructura de fase dual  $\alpha/\beta$ . Tanto el revestimiento único de Ta y el recubrimiento de Ta con una capa amortiguadora de Ti aumentaron significativamente la dureza aparente de la superficie del sustrato de Ti6Al4V. El esfuerzo residual de compresión del Ta/Ti del orden de 0.9 GPa se reduce notablemente en comparación con 1.2 GPa del revestimiento único de Ta, lo que da como resultado una adhesión mejorada entre la interfaz de revestimiento y sustrato. La hidrofobicidad de la superficie de Ti6Al4V después del recubrimiento de Ta también aumentó, lo que se cree que beneficia a la absorción de proteínas y mejora la lubricación. La densidad de corriente de corrosión del Ti6Al4V recubierto con Ta disminuyó de  $2.0 \times 10^{-8}$  a  $3.4 \times 10^{-9}$  A cm<sup>-2</sup> (a altas velocidades de barrido) en comparación con el sustrato de Ti6Al4V no revestido.

**Yazdanian y col. [355]** Con el fin de mejorar las propiedades tribológicas de una aleación de Ti-6Al 4V aplicaron una oxidación térmica, en proceso de 873 K durante 60 minutos, posteriormente el rendimiento al desgaste fue probado en vacío. La dureza de la superficie ( $382 \pm 20$  KH Knoop) aumentó a  $1631 \pm 240$  KH como resultado del tratamiento. Realizaron pruebas de deslizamiento en seco con una carga normal de 2N en condiciones ambientales, con una configuración de bola sobre disco (ball-on-disc) y una velocidad de deslizamiento de 0.05 m/s se aplicaron. En el vacío, la velocidad de desgaste para el Ti-6Al-4V fue menor que para la aleación sin tratar. Se mostraron resultados de desgaste más bajos para el Ti-6Al-4V al vacío que para la aleación sin tratar. Se utilizaron discos de 5 mm de espesor y 25 mm de diámetro de Ti-6Al-4V, con una rugosidad que se redujo a  $0.04 \pm 0.2$  micras por pulido mecánico antes del tratamiento de oxidación térmica. El tratamiento de oxidación térmica se realizó a 873 K durante 60 minutos. La rugosidad medida después del tratamiento aumentó a  $0.13 \pm 0.05$  micras. La microdureza de la capa oxidada fue de  $1631 \pm 241$  HV, el espectro de rayos X mostró la presencia de TiO<sub>2</sub> como resultado del tratamiento en la superficie. Se

llevaron a cabo ensayos de desgaste para determinar la carga de fallo crítico de la capa de óxido de  $\text{TiO}_2$  en la superficie de Ti-6Al-4V-A tratada durante una sola pasada de deslizamiento de un indentador de diamante Rocwell con un radio de  $200\ \mu\text{m}$ . La prueba se realizó bajo una carga de  $0.03\text{N}$  a  $2\ \text{N}$  usando un micro-scratch CSM, con una velocidad constante de  $0.02\ \text{mm/s}$ . La profundidad de la superficie desgastada fue mayor en el centro y fue de  $16.1\ \mu\text{m}$ . Por lo que, un daño considerable en la superficie se llevó a cabo, con una gran pérdida de masa.

**Ching Hee y col. [225]** Fabricaron películas de tantalio (Ta) de aproximadamente  $100\ \text{nm}$  de espesor sobre un sustrato de Ti6Al4V usando un sistema de deposición de arco vacío catódico filtrado con y sin una desviación de  $-100\text{V}$  entre el sustrato y la pared de la cámara. La estructura de la película depositada sobre el sustrato con un sesgo de cero, muestra una fase tetragonal pura ( $\beta\text{-Ta}$ ), y se encuentra una estructura cúbica centrada en el cuerpo ( $\alpha\text{-Ta}$ ) a medida que el sesgo del sustrato aumenta a  $-100\text{V}$ . La película depositada con un sesgo de  $-100\text{V}$  muestra una mejora significativa en la cohesión en comparación con la película depositada sin sesgo de sustrato. La polarización potencio dinámica y las pruebas de impedancia electroquímica en solución salina con fosfato, revelaron que la película de Ta a  $-100\text{V}$  muestra una buena resistencia a la corrosión con una baja densidad de corriente de corrosión de  $0.009\ \mu\text{A cm}^{-2}$ . La película muestra características hidrofóbicas, baja energía superficial libre y una superficie inerte que presenta una capa de óxido uniforme, que es prometedora para posibles aplicaciones de implantes biomédicos.

**Xiang Li y col. [356]** Depositaron una película de Ta en andamios porosos de Ti6Al4V usando la técnica de deposición de vapor químico (CVD). Por medio de análisis de microscopía digital y del microscopio electrónico de barrido encontraron que el recubrimiento de Ta cubría uniformemente toda la estructura del andamio. El análisis de difracción de rayos X mostró que el recubrimiento consistía en fase  $\alpha$  y  $\beta$  de Ta. Las células madre mesenquimales de cabra se sembraron y se cultivaron en los andamios de Ti6Al4V con y sin revestimiento. El ensayo colorimétrico basado en tetrazolio, exhibió una mejor adhesión y proliferación celular en los armazones revestidos con Ta en comparación con los andamios no recubiertos. Los andamios porosos se implantaron posteriormente en cabras

durante 12 semanas. El análisis histológico reveló una formación de hueso similar alrededor de la periferia de los implantes recubiertos y no recubiertos, pero el crecimiento interno del hueso es mejor dentro de los armazones revestidos con Ta. Para demostrar la capacidad de producir implantes personalizados para aplicaciones clínicas a través de esta tecnología, los autores diseñaron y fabricaron un andamio de Ti6Al4V poroso con forma mandibular segmentaria derivada de datos de tomografía computarizada del paciente.

**Swee Leong y col. [357]** En este estudio, se usó fusión láser selectiva (SLM) para fabricar muestras de aleación de titanio y tantalio (TiTa) que comprendía 50% en peso de cada elemento. Basado en la observación de microscopía electrónica de barrido, muestras fabricadas a partir de partículas de tantalio puro dispersas al azar en una matriz de TiTa. La microestructura exhibió granos equiaxiales de  $\beta$  titanio y tantalio en orientaciones aleatorias, determinados por combinación de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo, difracción de dispersión de electrones y difracción de rayos X. Las muestras resultantes tienen una resistencia a la tracción máxima de  $924.64 \pm 9.06$  MPa y un módulo elástico de  $75.77 \pm 4.04$  GPa. La aleación de TiTa producida puede ser un material potencial para aplicaciones biomédicas debido a su alta relación resistencia / módulo, en comparación con Ti6Al4V y titanio comercialmente puro.

**Lidia Benea y col. [245]** Realizaron una comparación del desgaste de (i) la aleación pura de Ti-6Al-4V, (ii) Ti-6Al-4V con una capa nano porosa delgada de TiO<sub>2</sub>, (iii) Ti-6Al-4V con recubrimientos de hidroxiapatita electro depositadas en la capa de óxido. Para la preparación de estas muestras, la aleación Ti-6Al-4V fue pulida, (i) la introdujeron en una celda electroquímica para tener un mayor potencial de anodización controlado y formar películas delgadas de óxido nanoporoso, (ii) las muestra con películas nanoporosas de TiO<sub>2</sub> delgadas se sumergieron a una solución de NaOH, con el fin de facilitar la nucleación de fosfato de calcio y mejorar la bioactividad del óxido de titanio nanoporoso y (iii) se realizó la electro deposición de fosfato de calcio (CaHPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) de revestimiento, como el precursor del recubrimiento de la hidroxiapatita. El análisis de fricción de las tres muestras se realizó en un micro-tribómetro (Falex Tribology N. V., Belgium), bajo una condición de deslizamiento de movimiento alternativo. Utilizaron bolas de alúmina de 10 mm de diámetro como contra

cuerpo en las pruebas de deslizamiento. La elección de la bola de alúmina como material de contra parte se hizo, debido a su elevada dureza, alta resistencia al desgaste, inercia química y propiedades de aislamiento eléctrico. Se utilizaron cargas de 400 mN (210 MPa), 600 mN (240 MPa) y 800mN (260 MPa) con un desplazamiento de 500  $\mu\text{m}$  y una frecuencia de deslizamiento de 3 HZ durante 1000 ciclos. Los experimentos se repitieron dos veces para comprobar la reproducibilidad de resultados. Durante el ensayo de deslizamiento, la fuerza normal, fuerza tangencial, el coeficiente de fricción, se monitorizaron de forma continua, así como el número de ciclos y el desplazamiento de contacto lineal. Observaron grandes oscilaciones en la aleación de Ti-6Al-4V sin tratar en relación a la aleación de Ti-6Al-4V tratada. Por lo que, un mejoramiento en las propiedades tribológicas es obvio en condiciones lubricadas para la aleación tratada. La anchura mayor se registró para la aleación sin tratar y la menor para la aleación con hidroxiapatita. La profundidad también fue mayor en el caso de la aleación sin tratar y los mejores resultados se obtuvieron con la hidroxiapatita.

**Xiaoming Yu y col. [358]** En este estudio, se realizó revestimiento de Ta de alta calidad sobre sustratos de la aleación de placas y poros de Ti6Al4V mediante deposición de vapor químico a presión atmosférica (APCVD), para mejorar aún más la resistencia a la corrosión y la biocompatibilidad de las aleaciones de Ti para aplicaciones médicas. Los análisis de Difracción de rayos X (DRX) mostraron que los revestimientos se componían principalmente de Ta con la temperatura del sustrato ( $T_s$ ) de 1000°C, 950°C y 900°C. La morfología, la microestructura y la composición de los elementos se caracterizaron por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Se encontró que la superficie del revestimiento se volvió mucho más lisa y uniforme a un caudal de gas  $\text{H}_2$  bajo de 120 ml / min, y la rugosidad media cuadrática (RMS) disminuyó con el aumento de  $T_s$ . La humectabilidad del revestimiento de Ta se investigó midiendo el contacto de agua y  $\alpha$ -bromonaftaleno ( $\alpha$ -BrNp). El recubrimiento Ta con  $T_s$  de 950°C mostró los valores más bajos de  $\gamma_s$ ,  $\gamma_{sd}$  y  $\gamma_{sd} / \gamma_{sp}$ , lo que indica una mejor compatibilidad del revestimiento de Ta que del sustrato. El comportamiento de la corrosión del revestimiento se estudió mediante prueba electroquímica en solución de NaCl al 0.9% a 37°C. El recubrimiento Ta mostró un mayor potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y una menor densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), lo que

indica una resistencia a la corrosión mejorada en comparación con el sustrato Ti6Al4V. El recubrimiento Ta se fabricó no solo en el sustrato de la placa, sino también en un sustrato poroso de Ti6Al4V. Los resultados anteriores permitieron desarrollar una nueva clase de implantes de aleación de Ti revestidos con Ta con amplias aplicaciones clínicas.

**Baloyi y col. [359]** Usaron polvos Nb y Ti-13Nb para mejorar la superficie de la aleación Ti6Al4V. La deposición de los polvos se llevó a cabo con diversas potencias de láser. La microscopía electrónica de barrido (SEM) -EDS y la microscopía óptica se utilizaron para la caracterización. El difractómetro de rayos X (DRX) se usó para analizar la composición elemental y los constituyentes de fase. Se mejoraron las propiedades de dureza, desgaste y corrosión. La corrosión y los comportamientos de desgaste de las capas depositadas se estudiaron en una solución de Hanks (fluido corporal simulado, SBF). Las microestructuras de recubrimientos Nb revelan la presencia de fases ortorrómbicas, dendríticas  $\alpha$  y metaestables  $\beta$ -Nb que producen una dureza desigual con un promedio de HV 364. Para recubrimientos Ti-13Nb, fases martensíticas  $\alpha$  'y metaestables  $\beta$ -Nb con una dureza promedio de HV 423 se observaron. La resistencia al desgaste por deslizamiento en seco del revestimiento de Ti-13Nb se atribuye al aumento de la dureza. Los resultados experimentales indican que la deposición de Nb y Ti-13Nb sobre Ti6Al4V reduce enormemente las fracciones de masa de Al y V en todos los revestimientos. En SBF, el refuerzo Nb produce el mejor recubrimiento que revela las mejores resistencias al desgaste y a la corrosión en comparación con el sustrato. Por lo tanto, este recubrimiento tendrá un mejor rendimiento para la mejora del material de implante ortopédico.

**Bartolomeu y col. [360]** El objetivo de este trabajo fue estudiar la influencia de la ruta de procesamiento en los componentes microestructurales, la dureza y el comportamiento tribológico (desgaste y fricción) de la aleación biomédica Ti6Al4V. En este sentido, se estudiaron tres rutas de procesamiento diferentes: fundición convencional, prensado en caliente y fusión selectiva con láser. Se realizó una caracterización metalúrgica, mecánica y tribológica exhaustiva mediante análisis de difracción de rayos X, pruebas de dureza Vickers y pruebas de desgaste recíproco de bola sobre placa de pares deslizantes Ti6Al4V / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados mostraron una gran influencia de la ruta de procesamiento en los componentes

microestructurales y las consiguientes diferencias en la dureza y el rendimiento del desgaste. La mayor dureza y resistencia al desgaste se obtuvieron para la aleación Ti6Al4V producida por fusión selectiva con láser, debido a una velocidad de enfriamiento marcadamente diferente que conduce a una microestructura significativamente diferente en comparación con el prensado en caliente y la colada. Este estudio evalúa y confirma que la fusión selectiva con láser tiene el potencial de producir implantes Ti6Al4V personalizados con un rendimiento de desgaste mejorado.

**Buciumeanu y col. [361]** Relacionaron un estudio con el comportamiento de tribocorrosión de los biocompuestos Ti6Al4V con Hidroxiapatita (HA). Fabricaron compuestos de Ti6Al4V reforzados con diferentes contenidos de partículas de HA (5-15 % vol.) mediante la técnica de prensado en caliente. Las pruebas de tribocorrosión las realizaron utilizando una configuración de bola sobre placa en saliva artificial a 37°C. Las pruebas se llevaron a cabo bajo potencial de circuito abierto (OCP), con una duración de deslizamiento de 1800 s, carga normal de 1 N y frecuencia de 1 Hz. Los resultados que obtuvieron sugieren que la HA juega un papel relevante en el comportamiento de tribocorrosión de los compuestos de Ti6Al4V-HA. Encontraron que todas las muestras de compuestos presentaron una mejor resistencia al desgaste y también una tendencia relativamente menor a la corrosión con un contenido de HA cada vez mayor.

**Toptan y col. [362]** Desarrollaron muestras de titanio muy porosas por medio de pulvimetalurgia aplicando la técnica del soporte espaciador seguido de un tratamiento anódico, todo esto con la finalidad de incrementar la resistencia al desgaste. Las pruebas de tribocorrosión las realizaron en una solución de 9 g/L NaCl usando un tribómetro pin-on-disc unidireccional bajo una carga nominal de 3 N, frecuencia de 1Hz y un diámetro de pista de 4mm. El potencial de circuito abierto (OCP) lo midieron antes, durante y después del deslizamiento. Las superficies desgastadas las analizaron por microscopia electrónica de barrido por emisión de campo equipado con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS). En base a los resultados que obtuvieron sugirieron que las muestras altamente porosas biofuncionalizadas presentaban una menor tendencia a la corrosión al deslizarse contra la



varilla de zirconia, principalmente debido al efecto de carga generado por las superficies de óxido protuberantes duras formadas por el tratamiento anódico.

**Song Wang y col. [363]** Realizaron un estudio para mejorar las propiedades tribológicas del CP-Ti (titanio puro comercial) y de la aleación Ti-6Al-4V. Los materiales de partida fueron CP-Ti (titanio puro comercial) y la aleación Ti-6Al-4V. Se agregó Cu como aditivo al 5 % (debido a que muestra un comportamiento antibacteriano), con la finalidad de estudiar a fondo la fricción y el desgaste de las propiedades de estos materiales. El Ti puro y la aleación de Ti-6Al-4V, se fundieron con cobre puro en un horno de fusión al vacío, para formar el Ti-5Cu y la aleación de Ti-6Al-4V-5Cu, respectivamente. En ambos casos el lingote se derritió 5 veces para asegurar la homogeneidad de la composición y luego fue forjada en caliente a 900°C. El Cp-Ti y la aleación Ti-6Al-4V de grado médico, se utilizaron como muestras de control. Como tratamiento térmico final el Cp-Ti y Ti-5Cu (después del forjado), se calentaron a 900°C durante 1 hora, seguido de enfriamiento al aire. La aleación Ti-6Al-4V y Ti-6Al-4V-5Cu después de la forja se calentaron a 900°C durante 1 hora y luego se envejeció a 550°C durante 6 horas, como tratamiento térmico final. Finalmente, las muestras con diámetro de 10-30 mm y un espesor de 5 mm se cortaron a partir, de las aleaciones tratadas térmicamente para los experimentos, posteriormente se prepararon metalográficamente. Posteriormente realizaron caracterización de la microestructura, composición y dureza, utilizando microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de transmisión (TEM), difracción de rayos X (DRX), y un medidor de microdureza, respectivamente. Los ensayos tribológicos de las muestras experimentales lo realizaron en un equipo de tribología tribotester UMT que permite controlar la temperatura, con bolas de ZrO<sub>2</sub> de 5 mm de diámetro, colocando la bola sobre la superficie de la muestra y deslizándola. Las pruebas las realizaron con una carga de 3 N y una tensión equivalente a 450 MPa. El tiempo de deslizamiento fue de 60 minutos constante. Se diluyó grasa animal de bovino al 25% que se utilizó como lubricante. La temperatura se mantuvo a  $37 \pm 1$  °C durante el proceso de desgaste, para simular el medio fisiológico alrededor de la zona de contacto de las prótesis in vivo. La variación del coeficiente de fricción con el tiempo de deslizamiento fue detectada por un sensor y se registró por un ordenador. Por lo que, el coeficiente promedio de fricción como una función del tiempo de la prueba se obtuvo mediante un promedio de varios valores

medidos, para obtener el promedio final y su desviación como se muestra en la Figura 26. Finalmente estudiaron los daños causados en la interfaz de las superficies desgastadas por MEB (FEI Quanta 200 FEG) así como análisis EDX. Las huellas de desgaste, la profundidad máxima de desgaste, el desgaste de ancho se midió por un perfilador de superficie 3D (MicroXAM 3D, ADE corp.) Los resultados revelaron que las precipitaciones de  $Ti_2Cu$  aparecieron en ambas aleaciones; Ti-5Cu y Ti-64-5Cu. Los resultados de la dureza para las diferentes muestras de menor a mayor son: CP-Ti < Ti-5Cu < Ti-6Al-4V < Ti-6Al-4V-5Cu. Los aditivos de Cu aumentaron la dureza de CP-Ti de 200 a 227 y la de Ti-6Al-4V de 334 a 397. Por lo tanto, la adición de Cu mejora la dureza de la superficie para ambos, esto puede ser debido a las precipitaciones del compuesto inter metálico  $Ti_2Cu$  en la matriz de la aleación. Los resultados tribológicos mostraron una mejora en la fricción y resistencia al desgaste tanto para Ti-5Cu y la aleación Ti-64-5Cu, debida a la precipitación del  $Ti_2Cu$ . Los resultados que encontraron también mostraron que el Ti-5 se comportó mejor a la resistencia al desgaste que el Ti-64 y el Ti-64-5Cu, debido a diferentes mecanismos de desgaste. Para Ti-5Cu se encontró desgaste adhesivo dominante con mecanismo de desgaste abrasivo secundario, mientras que para el Ti-64 y Ti-64-5Cu se encontró desgaste por abrasión severa y grietas con mecanismo de desgaste adhesivo secundario, debido a las diferentes durezas superficiales integradas por sus microestructuras y tipo de materiales.

## 13 PRODUCTIVIDAD

### • PUBLICACIONES INTERNACIONALES (Journals – Scopus)

1. *Sintering study of Ti6Al4V powders with different particle size and their mechanical properties* **J.L. Cabezas-Villa**, J. Lemus-Ruiz, D. Bouvard, O. Jiménez, H.J. Vergara-Hernández, L. Olmos. Aceptado en el International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, [ISSN: 1674-4799](#)
2. 2019. *Analysis of compression and permeability behavior of porous Ti6Al4V by computed microtomography*. L. Olmos, D. Bouvard, **J.L. Cabezas-Villa**, J. Lemus-Ruiz, O. Jimenez, D. Arteaga. Metals and Materials International, p. 1-14. ([ISSN: 1598-9623 \(Print\)](#), [2005-4149 \(Online\)](#), [DOI: 10.1007/s12540-018-00223-w](#)). Online
3. 2018. *Effect of particle size on sintering kinetics and mechanical properties of Ti6Al4V alloy powders*. **J.L. Cabezas-Villa**, J. Lemus-Ruiz, D. Bouvard, O. Jiménez, H.J. Vergara-Hernández, L. Olmos. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, Vol. 25, No. 12, p.1389-1401. ([ISSN:1674-4799 \(Print\)](#), [1869-103X \(Online\)](#) , [DOI: 10.1007/s12613-018-1693-5](#) )
4. 2018. *Processing and properties of highly porous Ti6Al4V mimicking human bones*. **Cabezas-Villa José Luis**, Olmos Luis, Bouvard Didier, Lemus-Ruiz José, Jimenez Omar. Journal of Materials Research, Vol. 33, No. 6, p. 650-661. ([ISSN: 0884-2914 \(Print\)](#), [2044-5326 \(Online\)](#), [DOI: 10.1557/jmr.2018.35](#))
5. 2017. *Investigation of the effect of inert inclusions on densification during solid-state sintering of metal matrix composites*. **J.L. Cabezas**, Luis Olmos, H.J. Vergara-Hernández, P. Garnica, O. Jiménez, M.L. Mondragón-Sánchez, J. Lemus-Ruiz. Science and Engineering of Composite Materials, Vol. 24, No. 5, p. 755-763. ([ISSN: 0334-181X](#), [DOI:10.1515/secm-2014-0188](#))
6. 2017. *Processing and properties of Titanium alloy-based materials with tailored porosity and composition*. **J.L. Cabezas-Villa**, L. Olmos, J. Lemus-Ruiz, D. Bouvard, J. Chavez, O. Jimenez, V.M. Solorio, European Physic Journal Web of Conference, Vol. 140, July, Art. 13007, p. 1-4. ([ISSN:2101-6275](#), [DOI:10.1051/epjconf/201714013007](#))

7. 2019. *Synthesis and characterization of Ti6Al4V/Ta alloy processed by solid state sintering*. J. L. Cabezas-Villa, Didier Bouvard, J. Lemus-Ruiz, L. A. Falcón-Francon, L. Olmos, o. Jiménez. Enviado y en revisión en el International Journal of Powder Metallurgy.
  8. 2019. *Wear corrosión and tribocorrosion evaluation of Ti6Al4V / Ta composites*. L. Cabezas-Villa, Didier Bouvard, J. Lemus-Ruiz, L. A. Falcón-Francon, L. Olmos, o. Jiménez. En revisión, pendiente de envió al International Journal of Materials Tribology of Scinces.
- **PUBLICACIONES INTERNACIONALES (Proceedings – Scopus)**
    1. 2018. *Processing and characterization of multilayer Ti6Al4V-based components for biomedical applications*. **J.L. Cabezas-Villa**, L. Poubeau, L. Olmos, D. bouvard, J. Lemus-Ruiz, in European Powder Metallurgy (EURO-PM2018-Biomaterials 1) Bilbao, Spain, Octubre, 6p. (Paper refereed by Dr. Sofia Tsipas, University Carlos III of Madrid Spain). ([www.europm2018.com](http://www.europm2018.com))
    2. 2016. *Sintering Behavior and Mechanical and Microstructural Properties of Highly Porous Ti6Al4V Powder Materials*. **J.L. Cabezas-Villa**; Didier Bouvard, L. Olmos; J. Lemus-Ruiz, in World PM2016 Proceeding, European Powder Metallurgy Association, October, 6p. (ISBN: 978-1-899072-48-4, [www.worldpmp2016.com](http://www.worldpmp2016.com), 9232bb4e235b393172ebfad328d344c.pdf, [European Powder Metallurgy Association](http://www.worldpmp2016.com))
  - **MEMORIAS EN EXTENSO**
    1. 2018. *Comportamiento del sinterizado y de las propiedades mecánicas de materiales en polvos elevadamente porosos de Ti6Al4V*, **J.L. Cabezas-Villa**, J. Lemus-Ruiz, L. A. Falcón-Franco. Memorias del Congreso Internacional de Investigación, Academia Journals, Vol. 3, p. 505-510. **ISBN: 978-1-939982-36-0**
    2. 2018. *Procesamiento de materiales compuestos de la aleación Ti6Al4V con la adición de partículas de Ta para la evaluación de sus propiedades*, **J.L. Cabezas-Villa**, J. Lemus-Ruiz, L.A. Falcón-Franco. XXXIX Encuentro Nacional de la

AMIDIQ, San José del Cabo, BCS, México, p. MAT403-MAT408. (ISBN: 978-607-95593-6-6)

3. 2015. *Análisis dilatométrico durante el sinterizado de polvos de Ti-6Al-4V*. **J.L. Cabezas-Villa**, L. Olmos, O. Jimenez-Aleman, J. Lemus-Ruiz. Memorias del Congreso Internacional de Investigación, Academia Journals, Vol. 7, No. 4, p. 661-665. *ISSN: 1946-5351 Online, 1948-2353 Cd Rom.*

- **CONGRESOS Y SEMINARIOS**

1. 2017. Sintering 2017, San Diego, California, USA. *PROCESSING OF Ti6Al4V COMPACTS WITH GRADED POROSITY FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS*. **José Luis Cabezas Villa**, Didier Bouvard, Luis Olmos, José Lemus Ruiz
2. 2017. Sintering 2017, San Diego, California, USA. *SINTERING BEHAVIOR AND MECHANICAL PROPERTIES OF Ti6Al4V COMPACTS OVER A BROAD RANGE OF POROSITY*. **José Luis Cabezas Villa**, Didier Bouvard, Luis Olmos, José Lemus Ruiz
3. 2017. XXVI International Materials Research Congress, Cancún, Q.R., México, Agosto. *STUDY OF THE EFFECT OF TEMPERATURE AND PARTICLE SIZE FOR THE MANUFACTURE OF POROUS MATERIALS BY SINTERING POWDER OF Ti-6Al-4V ALLOY*. **José Luis Cabezas Villa**, José Lemus Ruiz, Luis Olmos, Didier Bouvard
4. 2017. XXVI International Materials Research Congress, Cancún, Q.R., México, Agosto. *INFLUENCE OF PARTICLE SIZE AND TEMPERATURE FOR THE MANUFACTURE OF POROUS MATERIALS BY THE SINTERING OF POWDERS OF THE Ti6Al4V ALLOY*. **José Luis Cabezas Villa**, José Lemus Ruiz, Luis Olmos, Didier Bouvard
5. 2017. Colloque Poudres & matériaux Frittes PMF2017, 3-5 mai 2017, Toulouse, France. *ELABORATION ET CARACTÉRISATION DE MATÉRIAUX POREUX ARCHITECTURÉS EN ALLIAGE DE TITANE*, **Jose Luis Cabezas Villa**, Luis Olmos, Didier Bouvard, José Lemus Ruiz
6. 2017. VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales, del 8 al 10 de Marzo en Cuernavaca, Morelos, México. *INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE*

*PARTÍCULA SOBRE LA CINÉTICA DE SINTERIZACIÓN DE POLVOS DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V*, **J.L. Cabezas-Villa**, L. Olmos, J. Lemus-Ruiz, D. Bouvard.

7. 2015. 22nd Latin American Symposium on Solid State Physics-SLAFES2015, Puerto Varas, Chile, Nov-Dic. *DILATOMETRIC STUDY OF THE EFFECT OF THE SIZE OF REINFORCEMENT PARTICLES IN METAL MATRIX COMPOSITES*. **J.L. Cabezas-Villa**, L. Olmos, O. Jiménez, D. Bouvard, J. Lemus-Ruiz.

- **PUBLICACIONES EN COLABORACIÓN**

1. *Fabricación de un recubrimiento de TiN en materiales porosos de la aleación biomédica Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V mediante dilatometría in-situ*. L. Olmos, I. Farias, O. Jimenez, F. Alvarado-Hernández, H.J. Vergara-Hernández, **J.L. Cabezas-Villa**, M. Flores.
2. Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería de Materiales 2014, Celebrada en Puebla, Puebla, México. Poster
3. *Characterization of porous nitrided Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V biomedical alloys produced by solid state sintering*. Iván Gerardo Farías Velázquez, Omar Jiménez Alemán, Luis Olmos Navarrete, Francisco Alvarado Hernández, Héctor Javier Vergara Hernández, **José Luis Cabezas Villa**. XXIV International Materials Research Congress, Celebrado en Cancún, Q. Roo. Poster
4. *Fabrication of TiN coating in porous Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V biomedical materials by in-situ dilatometry*. L. Olmos, I. Farias, O. Jimenez, F. Alvarado-Hernández, H.J. Vergara-Hernández, **J.L. Cabezas-Villa**, M. Flores

## 14 DISTINCIONES



INTERNATIONAL CONFERENCE ON  
**SINTERING 2017**

### Third Place Poster Award

Presented to

**J. L. Cabezas-Villa**

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

For his poster titled

*Sintering behavior and mechanical properties of  $Ti_6Al_4V$  compacts over a broad range of porosity*

Co-Authors: D. Bouvard, L. Olmos, and J. Lemus-Ruiz

Presented at the

**International Conference on Sintering 2017**

November 12 - 16, 2017

Hyatt Regency Mission Bay, San Diego, CA

Rajendra K. Bordia, Conference Chair

Eugene A. Olevsky, Conference Chair