



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
MASTER EN INGENIERÍA MECÁNICA Y MATERIALES

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

Estudio de las propiedades microestructurales y mecánicas de aleaciones de Ti-Mo obtenidas por pulvimetalurgia

Autor: Francisco Devesa Albeza

Director: Vicente Amigó Borrás

València, 2011

1. Antecedentes y motivación.....	15
2. Objetivos.	17
3. Panorama científico.....	19
3.1. El Titanio y sus aleaciones.	19
3.1.1. Historia del titanio.	19
3.1.2. Estructura cristalina.	21
3.1.3. Clasificación de las aleaciones de titanio.....	23
3.1.3.1. Aleaciones α y casi- α	23
3.1.3.2. Aleaciones $\alpha + \beta$	23
3.1.3.3. Aleaciones β	24
3.1.4. Aleaciones Titanio - Molibdeno.	24
3.2. Propiedades mecánicas de distintas aleaciones de titanio.	26
3.3. Aplicaciones especiales de las aleaciones de titanio.	28
3.3.1. Superconductividad.	28
3.3.2. Resistencia al fuego.	29
3.3.3. Almacenamiento de hidrógeno.	30
3.3.4. Efecto de memoria de forma.	32
3.3.5. Aplicaciones biomédicas.	33
3.3.6. Sector de la automoción.	34
3.3.7. Equipamiento deportivo.	36
3.3.8. Sector aeroespacial.	37
3.3.9. Aplicaciones estéticas.	37
3.4. Aspectos fundamentales de la pulvimetalurgia.	39
3.4.1. Procesos de obtención de polvo.....	40
3.4.2. Procesado del polvo.....	43
3.4.3. Técnicas de compactación y sinterizado.....	45

3.4.3.1. Compactación uniaxial.	46
3.4.3.2. Compactación isostática.	47
3.4.3.3. Sinterización.....	48
4. Planificación de la investigación.....	51
5. Metodología de los ensayos.....	53
6. Materiales.....	55
7. Desarrollo experimental.	59
7.1 Aleado mecánico de baja energía.....	60
7.1.1. Obtención de los polvos aleados mecánicamente.	60
7.1.2. Granulometría del polvo aleado.	62
7.1.3. Compactación.	63
7.1.4. Sinterizado.	64
7.1.5. Preparación metalografía.	65
7.1.5.1. Corte de las muestras.	66
7.1.5.2. Embutición de las muestras.	67
7.1.5.3. Desbaste y pulido.....	68
7.1.6. Microscopia óptica.....	69
7.1.7. Microscopia electrónica.....	70
7.1.8. Ensayo de microdureza.....	71
7.2 Mezcla elemental de polvos.	73
7.2.1. Obtención de polvos de mezcla elemental.....	73
7.2.2. Compactación.	74
7.2.3. Sinterizado.	74
7.2.4. Preparación metalografía.	75
7.2.5. Microscopia óptica.....	76
7.2.6. Microscopia electrónica.....	76
7.2.7. Ensayo de microdureza.....	76
7.2.8. Ensayo de nanoindentación.....	77
7.2.9. Ensayo de ultrasonidos.	79
7.2.10. Ensayo de flexión biaxial.....	81

8. Resultados.	85
8.1. Aleado mecánico de baja energía.....	85
8.2 Mezcla elemental de polvos.	102
9. Conclusiones.	135
10. investigaciones futuras.	139
11. Participación en congresos.	141
12. Referencias bibliográficas.	149

El titanio está tomando un papel fundamental en la metalurgia del siglo XXI. No por su volumen de producción pero si por sus aplicaciones clave, en las que hay muy pocos materiales que puedan competir en propiedades. Hoy en día abarca la práctica totalidad de campos, desde las aplicaciones deportivas hasta su utilización como biomaterial o incluso como elemento decorativo. Se utiliza el titanio puro o aleaciones base titanio en muchos campos de la industria en las que otros materiales no cumplirían los requerimientos en servicio o lo harían con un resultado mucho peor. Más concretamente, las aleaciones de titanio con estructura β , presentan unas características singulares muy interesantes como el bajo módulo elástico o la buena resistencia a la corrosión.

En el proyecto que se ha llevado a cabo se ha obtenido aleaciones de Ti tipo β por vía pulvimetalúrgica. La pulvimetalurgia es una de las técnicas de procesado más interesantes para el titanio, dada su alta reactividad y su alta temperatura de fusión, que hace que otras técnicas sean más costosas. Se ha estudiado la influencia del molibdeno en aleaciones de titanio, ya que es uno de los principales estabilizadores de la fase beta. Por otro lado se ha investigado las características finales de las aleaciones obtenidas según el polvo utilizado. Dicho polvo ha sido obtenido por dos técnicas diferentes: la mezcla elemental de polvos y el aleado mecánico de baja energía.

Los resultados obtenidos muestran que mediante la pulvimetalurgia convencional, con mezcla elemental de polvos, puede obtenerse resultados muy esperanzadores para este tipo de aleaciones y con ello, abre un importante camino en la investigación y desarrollo de estas aleaciones.

El titani està prenent un paper fonamental en la metal·lúrgia del segle XXI. No pel seu volum de producció però sí per les seves aplicacions clau, en les que hi ha molt pocs materials que puguin competir en propietats. Hui en dia abraça la pràctica totalitat de camps, des de aplicacions esportives fins a la utilització com a biomaterial o fins i tot com a element decoratiu. S'utilitza el titani pur o aliatges base titani en molts camps de la indústria en les que altres materials no complirien els requeriments en servei o ho farien amb un resultat molt pitjor. Més concretament, els aliatges de titani amb estructura β , presenten unes característiques singulars molt interessants com el baix mòdul elàstic o la bona resistència a la corrosió.

En el projecte que s'ha dut a terme s'han obtingut aliatges de Ti tipus β per via pulvimetal·lúrgia. La pulverimetal·lúrgia és una de tècniques de processat més interessants per al titani, donat la seva alta reactivitat i la seva alta temperatura de fusió, que fa que altres tècniques siguin més costoses. S'ha estudiat la influència del molibdè en aliatges de titani, ja que és un dels principals estabilitzadors de la fase beta. D'altra banda, s'han investigat les característiques finals dels aliatges obtinguts segons la pols utilitzat. Aquest pols ha estat obtinguda per dues tècniques diferents: la mescla elemental de pols o el aliatge mecànic de baixa energia.

Els resultats obtinguts mostren que mitjançant la pulvimetal·lúrgia convencional, amb mescla elemental de pols, es pot obtenir resultats molt esperançadors per a aquest tipus d'aliatges i amb això, s'obri un important camí en la investigació i desenvolupament d'aquests aliatges.

Titanium is taking a fundamental role in the metallurgy of the XXI century. This is not caused by its production levels but for its key applications, where there are very few materials that can compete with its properties. Titanium covers practically every field nowadays, from sports to biomaterial applications or even as a decorative element. Titanium is used pure or as titanium-base alloys in many industrial fields where many other materials do not fulfill the requirements or they would give a poor outcome. More specifically, titanium alloy with β structure shows very interesting singular feature such as low elastic modulus or good corrosion resistance.

Ti- β alloys have been carried out in this project via powder metallurgy. Powder metallurgy is one of the most interesting techniques to process the titanium because it's high reactivity and its high melting point temperature that makes any other technique to be more expensive. The influence of the Molybdenum has been studied in Titanium alloys, since it is one of the main stabilizers of the β phase. On the other hand the final features of the alloys have been researched taking into account the powder used. This powder has been obtained by two different techniques: elemental powder blending method and the mechanical alloying of low energy.

The results obtained show that by conventional powder metallurgy, with elemental mixture of powders, it is possible to obtain very hopeful results for this type of alloys; therefore it opens an important way in the research and development of these alloys.

1. Antecedentes y motivación.

Dentro del grupo de investigación del Instituto de Tecnología de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia surge el interés por el estudio de aleaciones base titanio con contenido en diferentes elementos estabilizadores de la fase β . Este tipo de aleaciones presentan propiedades como una buena resistencia mecánica junto a una excelente resistencia frente a la corrosión y excelente biocompatibilidad [1]. Además se caracterizan por presentar un bajo módulo elástico en comparación con el Ti c.p. o la aleación más usada, la Ti-6Al-4V. Esta propiedad las hace interesantes para aplicaciones específicas en el sector aeroespacial o deportivo. Además permite la reducción de los problemas de apantallamiento de tensiones (stress-shielding) en el caso de ser utilizado en implantes quirúrgicos, en las que el material se encuentra en contacto con el hueso [2-4].

El Molibdeno es uno de los principales elementos estabilizadores de la fase β a temperatura ambiente y además no presenta toxicidad para el cuerpo humano por lo que es de especial interés las aplicaciones anteriormente comentadas [5].

Una de las vías de obtención para este tipo de aleaciones es la pulvimetalurgia. Esta técnica permite conseguir aleaciones a la carta a partir de la mezcla elemental de polvos y posterior compactación y sinterizado. Además es posible obtener materiales con porosidad controlada con el fin de conseguir módulos elásticos todavía menores y materiales porosos con estructuras poro-material que favorezcan el crecimiento óseo y la osteointegración [6]. La pulvimetalurgia también representa una de las grandes líneas de obtención de

materiales con las que se trabaja en el Instituto de Tecnología de Materiales y se cuenta con gran variedad de trabajos previos con distintas técnicas pulvimetalúrgicas y con diferentes materiales [7, 8].

En todo trabajo de investigación se ha tener muy clara cuál es la estructura lógica y cuál es el objetivo de dicho trabajo. El primer punto a tratar es la motivación por la que se han planteado una serie de preguntas y problemas a los cuales se ha de buscar la solución óptima y los cuales fijan unos objetivos. A continuación se plantea el panorama científico en el cual se enmarca dicha investigación y el alcance dentro del área de conocimiento en el cual se desarrolla el proyecto. Una vez llegado a este punto, se puede detallar completamente una metodología experimental seguida por la definición de materiales y, por consiguiente, los equipos y las técnicas que van a ser utilizadas.

Con todos los puntos anteriores realizados se puede entrar de lleno en el análisis y explicación de los resultados obtenidos para cada tipo de ensayo. Esta fase ha de ser lo más aséptica y objetiva posible ya que no se ha de confundir en ningún momento con la discusión de resultados. En esta fase de análisis de resultados se ha de interpretar y dar explicación lógica a cada uno de los valores obtenidos teniendo en cuenta todos los factores que han intervenido en la investigación y contrastando los resultados obtenidos con la bibliografía relacionada. Por último, se extraerán las principales conclusiones de los resultados obtenidos.

En el presente trabajo se han intentado seguir todos los puntos nombrados anteriormente. La motivación principal de este trabajo se encuadra dentro de la línea de investigación que lleva a cabo el instituto tecnológico de materiales sobre titanio.

2. Objetivos.

El objetivo general de este trabajo se centra en la caracterización mecánica y microestructural de aleaciones Ti-Mo obtenidas mediante diferentes procesos, todos ellos enmarcados dentro del procesado de polvos o pulvimetalurgia.

Como objetivos específicos podemos destacar los siguientes:

- Obtención de aleaciones Ti-Mo densas, de bajo módulo elástico, por vía pulvimetalúrgica a partir de aleado mecánico de baja energía y mezcla elemental de polvo y caracterizar dichos procesos para concluir cual es el mejor método de procesado de polvo.
- Análisis de la microestructura resultante en ambos procesos poniendo especial hincapié en la homogeneidad de las muestras y observar la evolución de la microestructura en función del contenido de molibdeno.
- Estudio de la evolución de la porosidad y las principales características de procesado en función del contenido en molibdeno.
- Caracterización mecánica de las muestras obtenidas y profundizar dicha caracterización en las muestras que mejores resultados muestran a priori. También se va a poner especial interés en observar la evolución del módulo elástico en función del contenido de

molibdeno como consecuencia de la estabilización de la fase β dado su gran interés como biomaterial.

3. Panorama científico.

3.1. El Titanio y sus aleaciones.

3.1.1. Historia del titanio.

El titanio es el noveno elemento más abundante en la corteza de la Tierra, con un 0,8% en peso, si bien no es tan frecuente su existencia en concentraciones que hagan económicamente viable su extracción. Principalmente está presente en rocas ígneas y en los sedimentos derivados de ellas, pero también en muchos silicatos reemplazando al silicio. Los minerales que muestran una mayor concentración de titanio son el rutilo (TiO_2) y la ilmenita ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$), además de la anatasa y la brookita (ambas son también TiO_2) [9].

El titanio y sus aleaciones son materiales de ingeniería relativamente nuevos. Aunque el titanio como elemento químico fue identificado en 1791, la utilización industrial del titanio y sus aleaciones no comenzó hasta casi mediados del siglo XIX. Es a partir del año 1946 que se empieza a usar el titanio fuera del laboratorio y en la década del 60 y 70 juega un papel muy importante en la guerra fría.

El titanio se ha clasificado como un metal ligero, con una densidad de $4,505 \text{ g/cm}^3$, la mitad de la del hierro y el doble de la del aluminio. Proporcionan alta resistencia específica así como alto punto de fusión, excelente resistencia a la corrosión y excelente biocompatibilidad, aunque tiene poca conductividad térmica y eléctrica. También destaca que su coste es elevado.

Las características básicas del titanio y sus aleaciones se muestran en la figura 3.1 en comparación con otros materiales metálicos: hierro, níquel y aluminio. Aunque el titanio es el que presenta mejores propiedades específicas (relación entre resistencia y densidad), se destina solamente a aplicaciones muy puntuales en determinadas áreas debido a su elevado coste. Este coste es debido principalmente a su gran reactividad con el oxígeno que hace necesario en la etapa de obtención y procesado, trabajar en condiciones de vacío o atmósfera inerte. Por otra parte, su gran reactividad con el oxígeno permite la formación inmediata de una capa de óxido de TiO_2 cuando se expone al aire. Esta capa no se desprende con facilidad, queda muy bien adherida (como en el aluminio) y le confiere una excelente resistencia a la corrosión y a la contaminación en diferentes medios agresivos, especialmente en medios ácidos acuosos.

	Ti	Fe	Ni	Al
Melting Temperature (°C)	1670	1538	1455	660
Allotropic Transformation (°C)	β_{882} , α	γ_{912} , α	-	-
Crystal Structure	bcc \rightarrow hex	fcc \rightarrow bcc	fcc	fcc
Room Temperature E (GPa)	115	215	200	72
Yield Stress Level (MPa)	1000	1000	1000	500
Density (g/cm^3)	4.5	7.9	8.9	2.7
Comparative Corrosion Resistance	Very High	Low	Medium	High
Comparative Reactivity with Oxygen	Very High	Low	Low	High
Comparative Price of Metal	Very High	Low	High	Medium

Figura 3.1. Características más importantes del titanio y de los metales más utilizados: hierro, níquel y aluminio.

La temperatura de fusión del titanio (1668 °C) es mucho más alta que la del aluminio, su competidor en aplicaciones donde se requiere ligereza. Esto es una ventaja en aplicaciones donde la temperatura supera los 150 °C. La alta reactividad del titanio con el oxígeno limita su uso a temperaturas máximas de 600°C aproximadamente ya que a mayores temperaturas la difusión del oxígeno a

través de la capa de óxido protectora es muy rápida lo que causa un crecimiento excesivo de la capa de oxido y una fragilización de las capas adyacentes, muy ricas en oxígeno [10].

3.1.2. Estructura cristalina.

El titanio es el único metal ligero que presenta dimorfismo, ya que en estado puro presenta una transformación alotrópica a 882°C, cambiando de una estructura cristalina hexagonal compacta (fase α) a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase β). En la figura 2 se pueden observar ambas estructuras cristalinas.

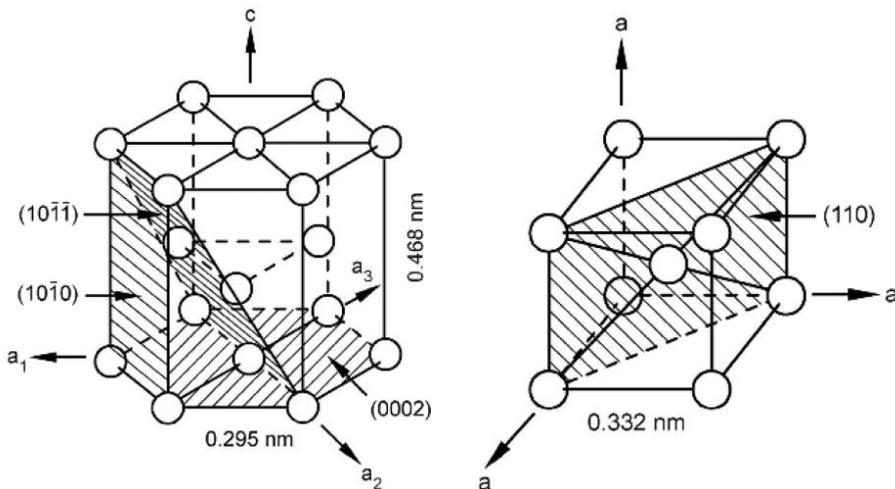


Figura 3.2. Estructura cristalina del titanio: (a) Titanio α : estructura hexagonal compacta, (b) Titanio β : estructura cúbica centrada en cuerpo [10].

Esta transformación posibilita la obtención de aleaciones con microestructuras del tipo α , β o $\alpha + \beta$, dependiendo de los elementos aleantes que estabilizan una u otra fase.

Los elementos de aleación cambian la temperatura de la transformación alotrópica y pueden dividirse en cuatro grupos, α -estabilizadores (Al, O, N, C), β -estabilizadores, que se a su vez se subdividen en: β -isomorfos (V, Mo, Nb, Ta) y β -eutectoide (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si) y neutralizadores (Zr, Sn). Ciertas adiciones como las de estaño producen un endurecimiento por solución sólida sin afectar la temperatura de transformación. En la figura 3 se muestra el efecto de los aleantes en el diagrama de fases del titanio.

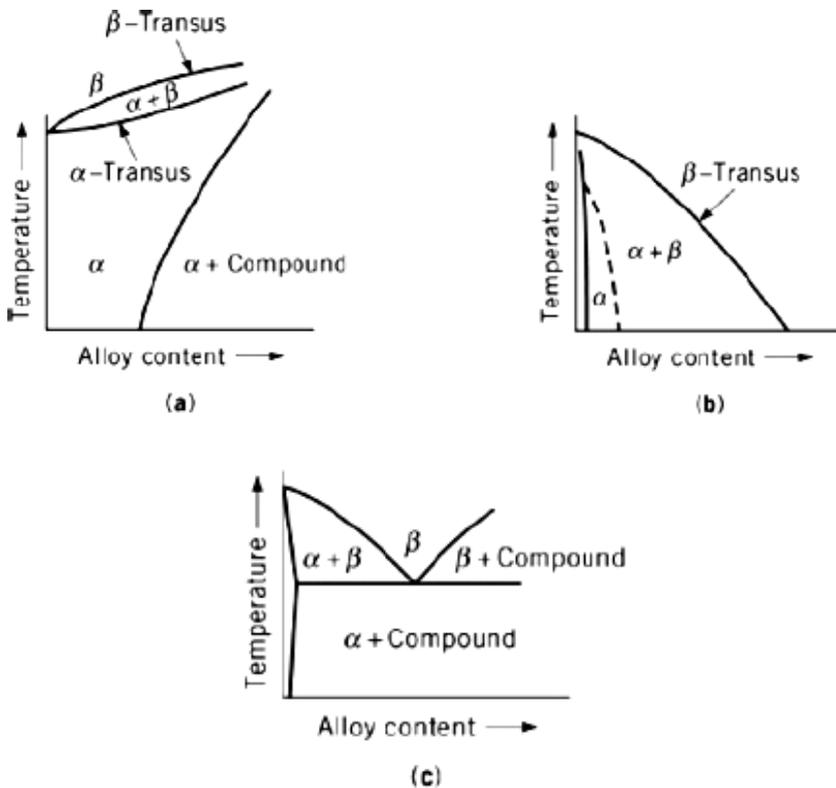


Figura 3.3. Efecto de los elementos de aleación en el diagrama de fases del titanio: (a) estabilizador α , (b) estabilizador β isomorfo y (c) estabilizador β eutectoide.

3.1.3. Clasificación de las aleaciones de titanio.

Es frecuente dividir las aleaciones de titanio en tres grupos, en función de las fases presentes [11]:

- Aleaciones α y casi- α
- Aleaciones $\alpha + \beta$
- Aleaciones β

3.1.3.1. Aleaciones α y casi- α .

Las aleaciones de titanio α presentan estructura hexagonal compacta a bajas temperaturas. Contienen normalmente aluminio, estaño y/o circonio, siendo elegidas principalmente para aplicaciones a temperaturas elevadas y criogénicas. No son sensibles a tratamientos térmicos por lo que se utiliza la combinación de trabajo en frío y enfriamiento controlado para modificar sus propiedades. Las aleaciones con este tipo de estructuras son generalmente más resistentes a la fluencia en caliente que las de estructura $\alpha + \beta$ ó β .

3.1.3.2. Aleaciones $\alpha + \beta$.

Las aleaciones $\alpha + \beta$ contienen, tanto elementos estabilizadores de la fase α como de la β . Estas aleaciones retienen a temperatura ambiente, tras el tratamiento térmico, más fase β que las aleaciones casi α . Las aleaciones $\alpha + \beta$ pueden mejorar sus características mecánicas por tratamientos térmicos de solubilización y envejecimiento. Estos tratamientos puede incrementar la resistencia a la tracción entre un 30 y un 50 % respecto a la resistencia en estado recocido.

En este grupo de aleaciones se encuentra la conocida Ti 6Al 4V, que es la aleación de titanio más popular y empleada de todas las existentes en la industria, aproximadamente un 45% de la producción de titanio se dedica a dicha aleación, mientras un 30% se destina a los grados de titanio sin alear (titanio puro comercial o Ti c.p.) y el otro 25% se reparte entre todas las demás aleaciones [11].

3.1.3.3. Aleaciones β .

Las aleaciones de titanio β tienen mayor contenido en elementos estabilizantes de la fase β y menor contenido de elementos alfégenos que las aleaciones $\alpha + \beta$. Se caracterizan por su elevada capacidad de endurecimiento, ya que, por ejemplo en espesores pequeños, llegan a templar al aire y retienen completamente la fase β .

Debido a su estructura predominante β , son aleaciones que se procesan muy bien mediante conformación por deformación plástica, pudiéndose deformar en frío mucho mejor que las aleaciones α o $\alpha + \beta$. Su módulo de elasticidad suele ser bajo por lo que son adecuadas para algunas aplicaciones concretas en el campo biomédico [12] ya que evitan el apantallamiento de tensiones de la prótesis hacia el hueso o aplicaciones aeroespacial [13].

3.1.4. Aleaciones Titanio - Molibdeno.

Las aleaciones Ti-Mo se muestran como una de las grandes familias de aleaciones dentro de las aleaciones β -Ti. Como ya se ha comentado con anterioridad el Molibdeno es un elemento estabilizante de la fase β , por lo que disminuye la temperatura de transición de estructura β a estructura α y estabiliza

la fase β . Dicha temperatura se ve directamente incrementada con la presencia de elementos aleantes estabilizadores de la fase β y en muchos casos, esta temperatura está por debajo de la temperatura ambiente, por lo que las aleaciones que poseen dicha característica presentan estructura β en condiciones de uso a temperatura ambiente. A continuación en la figura 3.4 se muestra el diagrama de equilibrio del Ti-Mo. Se puede observar como hasta contenidos muy altos de Mo se obtiene estructura α según el diagrama. En la realidad esto no es cierto ya que en porcentajes iguales o superiores al 15% en masa de molibdeno ya aparece estructura β completa en enfriamientos dentro del horno (enfriamientos relativamente muy lentos) también se puede documentar en muchas de las publicaciones que existen sobre el tema [14].

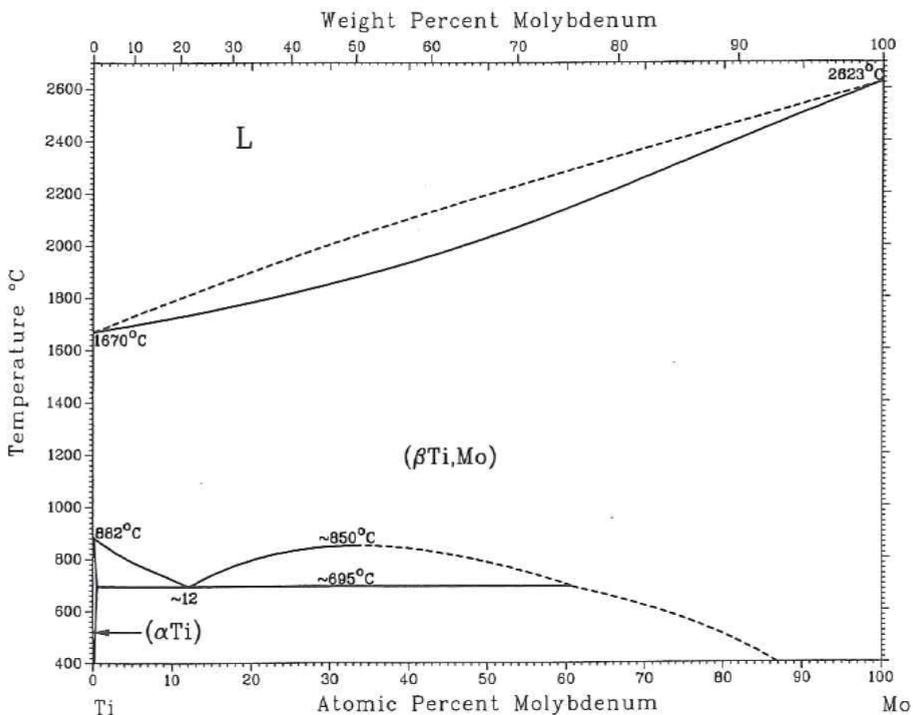


Figura 3.4. Diagrama de equilibrio titanio-molibdeno [15].

Las aleaciones de Ti-Mo como todas las aleaciones β -Ti presentan valores de módulo elástico bajos, alta procesabilidad mediante deformación plástica y aceptables propiedades resistentes.

3.2. Propiedades mecánicas de distintas aleaciones de titanio.

Como ya hemos visto en el apartado anterior, las propiedades de las aleaciones de titanio varían en función de los elementos aleantes que contienen ya que producen cambios en la estructura cristalina. En la tabla 3.1 se muestran las propiedades mecánicas más importantes de diferentes aleaciones de titanio en función de su microestructura.

Aleación	Micro-estructura	Dureza (HV)	E (GPa)	S_y (MPa)	S_u (MPa)
<i>Ti c.p. Grado 2</i>	α	155-165	100-105	276-360	345-490
<i>Ti 6Al 4V</i>	$\alpha + \beta$	380-420	110-117	800-1100	900-1200
<i>Ti 6Al 7Nb</i>	$\alpha + \beta$	270-290	100-110	898-905	995-1010
<i>Ti 13Nb 13Zr</i>	Casi β	280-300	76-82	800-900	900-1050
<i>Ti 12Mo 6Zr 2Fe</i>	β	330-350	63-90	900-1150	980-1140

Tabla 3.1. Propiedades mecánicas más importantes de distintas aleaciones de Ti [16].

Una de las principales características de las aleaciones tipo β es que presentan módulos elásticos más bajos que las aleaciones $\alpha + \beta$ manteniendo el resto de propiedades mecánicas.

En la figura 3.5 se puede observar de manera más clara la comparación de propiedades entre varias aleaciones de titanio y se observa como las aleaciones β o casi β son las que mejor se posicionan en cuanto a la relación entre bajo módulo elástico y alta resistencia mecánica. Las aleaciones $\alpha + \beta$ presentan resistencia mecánica mayores en algunos casos, sin embargo, no alcanzan módulos elásticos tan bajos como las aleaciones β .

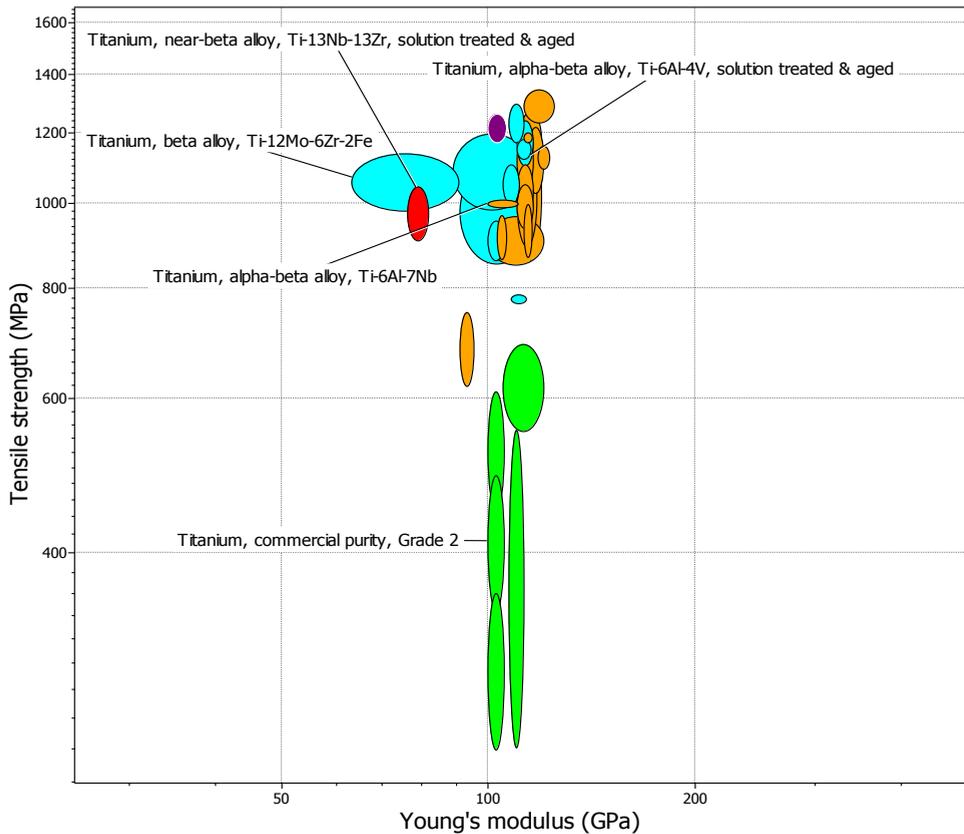


Figura 3.5. Gráfico Ashby con las propiedades mecánicas más importantes de distintas aleaciones de Ti [16].

3.3. Aplicaciones especiales de las aleaciones de titanio.

En este apartado se pretenden resumir aquellas propiedades especiales del titanio y sus aleaciones que las hacen apropiadas para aplicaciones en las que otros materiales difícilmente pueden competir. Se trata de aplicaciones como instrumentos biomédicos, componentes de automoción, equipamiento deportivo, así como otras aplicaciones relacionadas con la estética, como joyería o arquitectura. Muchas de ellas quedan justificadas por la inusual combinación de propiedades que permite el material. Se ha hecho especial hincapié a aquellas en las que se aprovecha el bajo módulo de elasticidad de las aleaciones de titanio tipo β para cumplir con los requerimientos necesarios en servicio [10].

3.3.1. Superconductividad.

Se denomina superconductividad a la capacidad intrínseca que poseen ciertos materiales para conducir corriente eléctrica sin resistencia y pérdida de energía nulas en determinadas condiciones. La resistividad eléctrica de un conductor metálico disminuye gradualmente a medida que la temperatura se reduce. Sin embargo, en los conductores ordinarios, como el cobre y la plata, las impurezas y otros defectos producen un valor límite. Incluso cerca de cero absoluto una muestra de cobre muestra una resistencia no nula. La resistencia de un superconductor, en cambio, desciende bruscamente a cero cuando el material se enfría por debajo de su temperatura crítica.

La superconductividad ocurre en una gran variedad de materiales, incluyendo elementos más comunes como el estaño y el aluminio, diversas aleaciones metálicas y algunos semiconductores fuertemente dopados. En

cambio, no ocurre en metales nobles como el oro y la plata, ni en la mayoría de los metales ferromagnéticos. Las aleaciones Nb-Ti son unas de las más utilizadas como superconductores, junto con las aleaciones Nb-Zr y el compuesto intermetálico Nb₃Sn.

Las aplicaciones de la superconductividad pueden ser cuantiosas, desde imanes superconductores capaces de generar altos campos con poco consumo de potencia para equipos científicos y de investigación o para producir imágenes por resonancia magnética (MRI) en el campo médico. Además de otras aplicaciones potenciales como podría ser la transmisión de potencia eléctrica a través de materiales superconductores (con pérdidas insignificantes); imanes para aceleradores de partículas de alta energía; conectores de alta velocidad y transmisión de señales para ordenadores; trenes de alta velocidad levitados, siendo la levitación el resultado de la repulsión de campos magnéticos.

3.3.2. Resistencia al fuego.

Cuando el titanio se combina con el oxígeno se crea una fuerte reacción exotérmica. Bajo determinadas condiciones de elevada presión y temperatura el titanio puede ser autoinflamable. En los últimos años ha habido varios ejemplos de incendios en motores de avión a causa de este fenómeno. Como solución a este problema se está trabajando en cambios en el diseño de los motores que minimicen el riesgo de incendio.

Se han desarrollado nuevas aleaciones menos susceptibles al fuego como *Alloy C* (Ti-35V-15Cr), *BurTi* (Ti-25V-15Cr-2Al-0.2C) y *Ti40* (Ti-25V-15Cr-xSi) en busca de aleaciones de titanio más resistentes. A pesar de esto, hay que

considerar que cualquier metal puede arder bajo determinadas condiciones de presión, flujo o temperatura por lo que la resistencia al fuego será un término relativo. En la figura 3.6 se muestra la mejora obtenida para la aleación resistente al fuego, Alloy C, en comparación con la aleación Ti-6Al-4V.

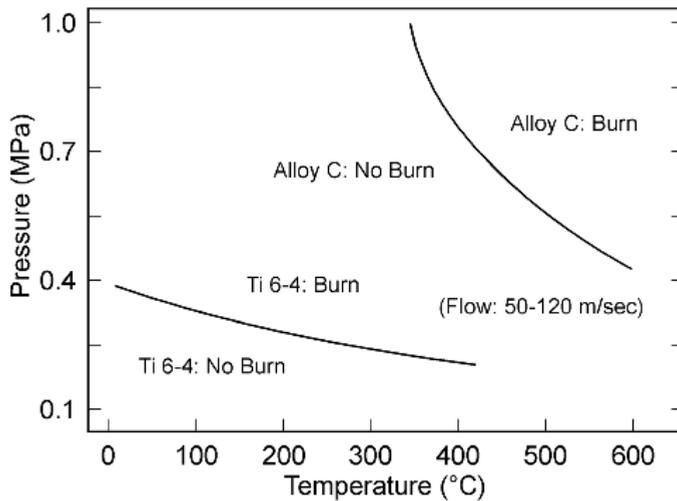


Figura 3.6. Mejora obtenida para la aleación resistente al fuego, Alloy C, en comparación con la aleación Ti-6Al-4V, en función de la presión y la temperatura.

Las aleaciones de titanio resistentes al fuego no son ampliamente usadas debido a su elevado coste. La decisión de incorporarlas en un motor depende de hasta qué punto la reducción de peso es importante. Por ejemplo, tienen su aplicación en motores militares en los que la reducción de peso es más importante que el coste.

3.3.3. Almacenamiento de hidrógeno.

En los últimos años el hidrógeno se está posicionando como una de las fuentes de energía o combustibles alternativos a los combustibles fósiles, en

algunas ciudades ya se pueden ver autobuses que usan el hidrógeno como combustible. La ventaja más clara del uso del hidrógeno como combustible es que su producción no es excesivamente cara, se puede obtener del agua de manera ilimitada, y el único subproducto que genera su quema es agua. Sin embargo, hay problemas técnicos como su menor rendimiento energético, su almacenaje, dificultades en el transporte y distribución que hacen que todavía no pueda competir en situación de igualdad con los combustibles fósiles.

Se ha estudiado el almacenamiento de gas hidrógeno (H_2) por adsorción en metales, encerrado a alta presión en nanotubos de carbono, atrapado en redes de moléculas orgánicas y en materiales microporosos como las zeolitas.

El titanio es un metal ligero que tiene capacidad para enlazar varias moléculas al mismo tiempo. La ventaja de usar óxidos de titanio microporosos es que combinan el almacenamiento físico en fase gaseosa con el almacenamiento químico por enlace débil con el centro metálico de titanio.

Se están realizando esfuerzos continuos para desarrollar medios de almacenamiento de hidrógeno basados en titanio y más recientemente, a partir de compuestos intermetálicos TiFe y TiMn. Otros estudios se centran en aleaciones Ti-V-Cr-Al con el fin de determinar la cantidad de hidrogeno que puedo ser absorbido y la cinética de absorción y liberación en función de la composición, el procesado, la historia en servicio y el número de veces que el material ha sido cargado y descargado.

A pesar de su coste, el titanio sería una alternativa atractiva para este tipo de aplicaciones que permitan el almacenamiento de hidrogeno para su utilización como combustible.

3.3.4. Efecto de memoria de forma.

Las aleaciones con memoria de forma se caracterizan por ser capaces de recuperar su forma inicial después de haber sido deformadas plásticamente. Esta recuperación después de la deformación sufrida a baja temperatura, ocurre si se incrementa la temperatura. Las aleaciones TiNi son conocidas desde hace varias décadas por presentar esta propiedad. El rango de temperaturas sobre el que tiene lugar esta recuperación de la deformación es muy sensible a la composición de la aleación pero suele situarse entre los -150°C y los $+150^{\circ}\text{C}$. Bajo las condiciones apropiadas de composición y temperatura, estos materiales son además capaces de soportar grandes deformaciones elásticas, propiedad que se conoce como superelasticidad [17].

En el caso de las aleaciones TiNi, las propiedades de memoria de forma son el resultado de la transformación martensítica reversible junto con el demaclado de la martensita durante la deformación y los importantes cambios asociados. Estas aleaciones son de especial interés en aplicaciones como sensores, transductores, implantes médicos, etc. En particular las aleaciones TiNi son muy utilizadas en catéteres y componentes de ortodoncia en general.

El uso de aleaciones con memoria de forma está creciendo a medida que van siendo más conocidas. A pesar de esto, el coste de este tipo de aleaciones se ve siempre incrementado por el especial cuidado que requieren en cuanto a un ajustado control de la composición, por lo que las aleaciones con memoria de forma se utilizan en cantidades limitadas.

3.3.5. Aplicaciones biomédicas.

El uso del titanio en el campo biomédico está muy extendido ya que es un material que cumple con todos los requerimientos. Mejora en la mayoría de parcelas a sus competidores (acero inoxidable, aleaciones Cr-Co, etc...). Las propiedades que lo hacen tan interesante son su resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, bioadhesión (posibilita el crecimiento óseo), módulo de elasticidad (que debe ser lo más próximo posible al del hueso que se sitúa entre 10 y 30 GPa), resistencia a fatiga y facilidad de procesado, incluyendo la fundición y las uniones soldadas. Entre ellas destacan especialmente la excelente resistencia a la corrosión y la biocompatibilidad a la hora de elegir el titanio como material para aplicaciones biomédicas. Incluso el precio del titanio, que suele ser uno de los grandes inconvenientes, es sólo ligeramente mayor comparado con las aleaciones Cr - Co o los aceros inoxidables típicamente utilizados en este campo.

Existen muchos elementos médicos fabricados con de titanio o con aleaciones base titanio, como placas y tornillos, implantes de cadera, stents, válvulas cardíacas y muchos otros utilizados en el área dental.

En biomedicina tienen aplicación tanto el titanio c.p., como las aleaciones $\alpha + \beta$ y las aleaciones β . Tradicionalmente el titanio c.p. y la aleación Ti-6Al-4V fueron las primeras aleaciones de titanio utilizadas en este campo y todavía hoy son usadas en la mayoría de aplicaciones. Sin embargo, a causa de los problemas de toxicidad a largo plazo que puede presentar el vanadio, en los años 80 fueron desarrolladas las aleaciones $\alpha + \beta$, Ti-5Al-2,5Fe y Ti-6Al-7Nb, que presentan microestructuras y propiedades similares a la Ti-6Al-4V [18]. A partir de los años 90 empezaron a desarrollarse gran variedad de aleaciones β principalmente por su mayor resistencia a fatiga y su menor módulo elástico en comparación con las

aleaciones $\alpha + \beta$. Por tanto, el esfuerzo en los últimos años se ha centrado en el desarrollo de nuevas aleaciones tipo β para su aplicación como implantes a partir de elementos de aleación biocompatibles como el Nb, Ta, Zr o Mo. Algunas de estas aleaciones son Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si, Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-29Nb-13Ta-4.9Zr y Ti-29Nb-13Ta-4Mo y existen numerosas publicaciones científicas que abordan el tema [19, 20].

Este tipo de aleaciones β minimizan el efecto de apantallamiento de tensiones. Este efecto aparece cuando se coloca una prótesis cumpliendo requisitos estructurales en el cuerpo humano. La gran diferencia entre el módulo elástico del material de la prótesis y el hueso provoca que cuando se carga el conjunto prótesis-hueso dicha carga sea soportada casi en su totalidad por la prótesis. Esto motiva que el hueso sea reabsorbido por el cuerpo humano, ya que no cumple ninguna función. Las aleaciones β minimizan este efecto debido a que poseen un módulo elástico muy parecido al del hueso, por lo que al ser cargado el sistema prótesis-hueso la carga se reparte de forma más homogénea entre la prótesis y el hueso.

3.3.6. Sector de la automoción.

El titanio es adecuado en muchos de los componentes de automoción, pero, a causa de su elevado precio, no ha sido implementado en la producción masiva de automóviles. El titanio c.p. es muy adecuado para los tubos de escape por su facilidad de conformado y soldabilidad, la aleación Ti-6Al-4V se usa en bielas por su alta resistencia a fatiga y óptima temperatura de trabajo, las aleaciones de titanio β son la mejor opción en muelles de suspensión por su alta resistencia y bajo módulo de elasticidad, los intermetálicos de titanio pueden ser

usados en válvulas o rotores de turbocompresores porque combinan alta temperatura en servicio con baja densidad, incluso los materiales compuestos de matriz metálica de titanio pueden encontrar su aplicación en este campo.

La primera aleación convencional de titanio fue introducida en la fabricación de coches a gran escala por Volkswagen en 2001 en su modelo Lupo FSI, que contó con muelles en la suspensión trasera fabricados a partir la aleación β de bajo coste Ti-LCB (Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al). Los muelles de titanio reemplazaron al acero. El bajo módulo de elasticidad del titanio, junto con su alto límite elástico consiguen muelles con un menor número de vueltas necesarias que con el acero. Además se consigue una reducción del 40% en peso del muelle si se utiliza titanio en lugar de acero. En la figura 3.7 se observan ambos muelles fabricados en diferente material.



Figura 3.7. Muelles de suspensión trasera para automóvil. A la izquierda muelle de acero, la derecha muelle de Ti-LCB.

3.3.7. Equipamiento deportivo.

Existen numerosas aplicaciones del titanio en el área del equipamiento deportivo. La principal razón de la utilización del titanio es las altas características específicas, es decir, aúna alta resistencia con una baja densidad. Esto permite la fabricación de componentes ligeros y resistentes [21]. En algunos casos, el bajo módulo de elasticidad, la excelente resistencia a la corrosión y la elevada temperatura de trabajo son también importantes. La ligereza en el equipamiento deportivo es una ventaja en prácticamente todos los deportes tanto para elementos que han de ser movidos por el atleta como para elementos que son impulsados por fuerzas externas y transportan al atleta, por ejemplo coches o motocicletas de competición. En estos casos, donde el precio no es tan decisivo como el caso de automóviles de producción en masa, muchos de los componentes pueden estar fabricados en titanio.

En el caso de componentes que han de ser físicamente movidos por el atleta, el ahorro en peso es todavía más importante. Un ejemplo son las bicicletas, donde prácticamente todos los componentes están fabricados en titanio. Lo mismo ocurre con las sillas de ruedas utilizadas por los atletas en las paralympicadas.

Existen otras aplicaciones, como las cabezas de palos de golf, que pueden ser fabricadas en Ti-6Al-4V por colada o bien por forja utilizando varias aleaciones tipo β (Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn, Ti-22V-4Al, Ti-20V-4Al-1Sn). En ambos casos las piezas son producidas por separado y luego soldadas. Para el caso de los bates de softball (variante de béisbol que se juega con pelota blanda) se utiliza la vía pulvimetalúrgica, por ejemplo a partir de la aleación Ti-6Al-6V-2Sn que ofrece mayor resistencia que la aleación Ti-6Al-4V.

Por último, otra aplicación diferente son las recientemente desarrolladas botellas de aire fabricadas en titanio tanto para buceadores como para bomberos.

3.3.8. Sector aeroespacial.

En la última década, el interés del desarrollo de las aleaciones de titanio ha pasado del sector aeroespacial a las aplicaciones industriales. Sin embargo, la industria del titanio continúa dependiendo del mercado aeroespacial ya que constituye un porcentaje bastante significativo del consumo total de titanio. Las principales causas del interés del titanio en la industria aeroespacial son el ahorro de peso, principalmente reemplazando al acero; las temperaturas en servicio, reemplazando al Al, Ni o aceros; la resistencia a la corrosión, reemplazando al Al y a los aceros de baja aleación y la compatibilidad con materiales compuestos, reemplazando al Al [22].

El titanio y sus aleaciones se aplican en la aeronáutica básicamente para construir forjados estructurales en los aviones, discos de ventilación, álabes y palas de turbinas. Tubos de aleación de titanio y aleación de níquel-titanio con memoria de forma para los sistemas hidráulicos de la industria aeroespacial. Aleación β -Ti en remaches y cierres para altas temperaturas.

3.3.9. Aplicaciones estéticas.

Podemos diferenciar dos aplicaciones relacionadas con la estética en el caso del titanio. Por una parte tenemos un grupo de aplicaciones en las que la

apariencia natural grisácea del titanio se conserva, incluso después de años de exposición en el exterior debido a la estable capa de óxido de titanio formada. En el segundo grupo tenemos aquellas aplicaciones en las que el color del titanio es cambiado intencionadamente por anodizado para aplicaciones en joyería o artes decorativas.

Las áreas de mayor aplicación del titanio en este campo son los tejados, cúpulas o paredes de edificios y monumentos de prestigio, como por ejemplo el monumento Gagarin, construido en 1961 en Moscú; la cúpula Fukuoka, construida en Japón en 1993 con techo retráctil de titanio; el museo Guggenheim de Bilbao, de 1997 o el Glasgow Science Center, construido en el año 2000. En la figura 3.8 pueden verse algunos de estos ejemplos.



Figura 3.8. Aplicaciones del titanio en arquitectura. A la izquierda museo Guggenheim, en Bilbao y a la derecha cúpula Fukuoka, en Japón.

Otra aplicación que conserva la apariencia del titanio son los relojes de muñeca o cámaras fotográficas. El titanio c.p. grado 2 es el más utilizado en estas aplicaciones, en muchos casos con recubrimientos transparentes inorgánicos que previenen los arañazos o las marcas de huellas dactilares.

En cambio, en otras aplicaciones en joyería la apariencia del titanio se ve modificada mediante anodizado. El anodizado bajo condiciones controladas permite la creación de finas capas de óxido de diferentes colores, en función de la capa de óxido y el voltaje aplicado. La figura 3.9 muestra la relación entre estos parámetros y el color obtenido.

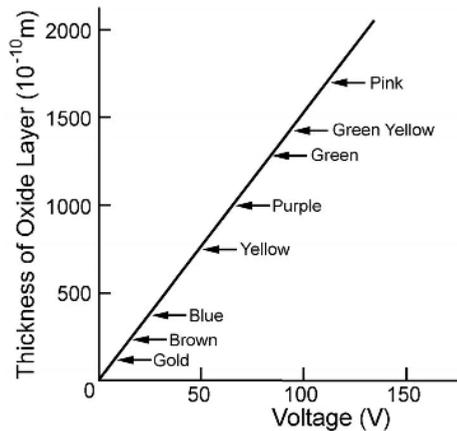


Figura 3.9. Relación entre el voltaje aplicado en el proceso de anodización, el espesor de la capa de óxido formada y el color obtenido.

3.4. Aspectos fundamentales de la pulvimetalurgia.

Dentro de las tecnologías de procesamiento posibles para la obtención de piezas de titanio destaca la pulvimetalurgia ya que, por su gran versatilidad, nos permite obtener geometrías complejas y formas cercanas a las de la pieza acabada, con el consecuente ahorro de tiempos y costes en procesos de mecanizado posteriores. Esta técnica reduce hasta un 50% los costes de fabricación y es especialmente apreciada en las aleaciones de titanio por la ausencia de textura y anisotropía, así como la mayor homogeneidad en comparación con otros procesos. Además es una técnica que permite el diseño de

aleaciones con porosidad controlada en cuanto a porcentaje y morfología, de gran interés para algunas aplicaciones específicas como aquellas biomédicas que requieran de osteointegración.

La técnica aprovecha la gran reactividad del titanio con otros elementos que facilita la formación de aleaciones. Esta alta reactividad es a la vez una ventaja y un inconveniente ya que el titanio no solo reaccionara con el elemento añadido para formar la aleación sino también con otros elementos con los que pueda estar en contacto. La facilidad de contaminación del titanio con estos elementos no deseados deberá tenerse en cuenta a lo largo de todo el procesado.

A continuación se resumen las nociones básicas de la técnica, desde la obtención de polvo hasta las características destacadas del proceso en cada una de sus etapas hasta la obtención de la pieza final.

3.4.1. Procesos de obtención de polvo.

Para la obtención de polvo metálico se utilizan tanto procesos mecánicos como químicos. Dentro de los procesos mecánicos podemos destacar la atomización, la condensación y el proceso de liofilización:

Atomización por gas: La materia prima o el material aleado se funde por inducción y una vez líquido que deja caer a través de una cámara con gas inerte a alta presión que desintegra la columna de metal fundido en pequeñas gotas que solidifican rápidamente dando lugar a las partículas de polvo. Este tipo de polvo de forma esférica no puede compactarse por su incapacidad de conformar piezas en verde con la suficiente resistencia.

Atomización por agua: En este caso el material fundido se hace pasar a través de unos chorros de agua. El polvo solidifica rápidamente adoptando formas angulares. En este caso será necesaria la eliminación del óxido formado en la superficie de las partículas de polvo con tratamientos posteriores.

Atomización centrífuga: Se aplica un potencial eléctrico elevado a un lingote que gira sobre su propio eje provocando su fusión. Como resultado de la fuerza centrípeta, las gotas del metal fundido se desprenden del lingote y solidifican en forma de polvo esférico. Esta morfología de polvo tampoco es adecuada para la compactación por su incapacidad de conformar piezas en verde con la suficiente resistencia.

Condensación: Se produce la sublimación del metal y a continuación se condensa en forma sólida. El polvo que se obtiene es muy fino y tiene forma esférica.

Proceso de liofilización: Consiste en la rápida congelación de una disolución líquida de los elementos metálicos. Al eliminar el disolvente por sublimación se obtienen polvos aleados.

Por otra parte, dentro de los procesos químicos, destacan los siguientes procesos:

Proceso de reducción: Basado en la eliminación de los óxidos metálicos mediante un agente reductor. Se obtiene un polvo esponjoso con forma irregular.

Proceso carbonilo: Basado en la descomposición térmica de metales que reaccionan con el monóxido de carbono formando carbonilos metálicos. Se obtiene un polvo muy fino y puro.

Proceso hidruración/deshidruración: Aprovecha la gran afinidad del metal con el hidrógeno. Consiste en introducir altas concentraciones de H a temperaturas elevadas. Luego, a temperatura ambiente, el carácter frágil de los hidruros precipitados durante el enfriamiento permite la fácil pulverización del material. Una vez obtenido, el polvo se deshidrura sometiéndolo a alta temperatura en alto vacío. El polvo obtenido presenta formas angulares y es muy adecuado para la compactación en frío y la densificación en el sinterizado. Este procesado es el más utilizado para la pulvimetalurgia del titanio.

Proceso electrolítico: Basado en la aplicación de una corriente eléctrica a través de un baño electrolítico entre un ánodo soluble del metal y un cátodo de acero inoxidable. El polvo es obtenido mediante una serie de procesos de lavado y triturado, a partir de una película esponjosa del metal que se deposita sobre el cátodo.

Proceso de precipitación: Basado en la precipitación del material desde el estado líquido o desde el estado gaseoso. Se obtiene polvo de aspecto plumoso y frágil.

Proceso de pirolisis: Basado en la condensación de carbonilos del metal en estado vapor. Posteriormente se descompone el carbonilo en monóxido de carbono gaseoso y metal en polvo, en forma de pequeñas esferas.

Proceso de corrosión: Se utiliza para la producción de polvos de acero inoxidable. Tras el proceso de sensibilización se atacan con una disolución de sulfato de cobre en ácido sulfúrico en ebullición, pulverizándose posteriormente por nitruración.

Proceso de amalgamación: Basado en la capacidad de algunos metales de amalgamarse con mercurio. Después de esto se descomponen los compuestos intermetálicos formados y se evapora el mercurio consiguiéndose polvos muy finos.

En general, los procesos de obtención más utilizados para la producción de polvo de titanio disponible comercialmente son la atomización por gas, la atomización centrífuga y el proceso químico de hidruración-desidruración.

3.4.2. Procesado del polvo.

Es posible obtener polvo de elementos puros o polvo aleado, en este caso diferenciaremos entre aleaciones obtenidas por mezcla elemental de polvo, constituidos por una mezcla homogénea de partículas de polvo de los diferentes elementos o aleaciones en las que cada partícula de polvo presenta la misma composición que la aleación.

En cualquier caso el polvo de metal puede ser molido y mezclado según los requerimientos necesarios para que adquiera determinadas características fundamentales para el procesado posterior. Generalmente los metales puros presentan pobres características mecánicas por lo que en la mayoría de los casos son utilizados en aleaciones o mezclas.

Mediante el proceso de molienda o mezclado se consigue la homogeneización de la mezcla y además permite:

- Cambios en el tamaño de partícula.
- Cambios en la forma de la partícula.
- Aglomeración de partículas.
- Aleación en estado sólido.
- Modificación de propiedades como la densidad, la fluibilidad o la acritud.
- Mezclado o unión de dos o más materiales.

Los molinos pueden ser de bolas rotatorios, de bolas vibratorios o attritors. El movimiento relativo entre bolas y entre bolas y jarra provoca esfuerzos de impacto, desgaste, compresión y cortadura y producen la molienda del polvo.

Para la mezcla elemental de polvo se utilizan mezcladores centrífugos, de turbulencia, de cono, en V, etc. con el fin de conseguir una perfecta homogeneización del polvo. En este caso el conjunto del polvo guarda la proporción requerida pero cada partícula de polvo está constituida únicamente por un solo elemento.

En algunas ocasiones es recomendable el empleo de algún tipo de lubricante con el fin de incrementar la fluidez del polvo para que la densidad del componente acabado sea elevada y homogénea. Además reduce la fricción tanto entre las paredes de la matriz y el punzón, como entre el compacto y las paredes de la matriz y entre las partículas entre sí. La mezcla del polvo con el lubricante se realiza en mezcladores de doble cono o en V a temperatura superior de la de fusión del lubricante para facilitar su impregnación en estado líquido. El empleo

de lubricantes presenta como inconveniente que el contacto entre las partículas de polvo se ve disminuido por lo que se dificultan los procesos de difusión en la etapa de sinterizado.

3.4.3. Técnicas de compactación y sinterizado.

En el procesado de los polvos se incluyen como etapas básicas la compactación y la sinterización. Entendemos por compactación el proceso de prensado de los polvos bajo determinada presión dando lugar a la pieza en verde, cuya densidad denominaremos densidad en verde. Esta pieza en verde presenta la suficiente consistencia para mantener su integridad durante la manipulación necesaria hasta la sinterización. La cohesión del polvo viene dada por varios fenómenos como la rotura de la película que envuelve la partícula de polvo, el ensamblaje facilitado por las irregularidades de la superficie de los polvos, los calentamientos localizados producidos por la presión que pueden llegar a provocar soldaduras en caliente o la soldadura en frío debida a la captura de electrones libres de la superficie y a las fuerzas de Van der Waals.

El prensado del polvo se realiza en el interior de una matriz que será el negativo correspondiente a la geometría de la pieza requerida. Por regla general, cuanto mayor es la presión aplicada durante la compactación, mayor será la densidad en verde alcanzada, que a su vez tendrá influencia sobre la densidad final alcanzada después del sinterizado aunque existen presiones límite determinadas por el polvo y por la geometría de la pieza.

Las dimensiones de la pieza obtenida en verde difieren bastante de las dimensiones de la pieza final ya que se producen importantes cambios de volumen durante el proceso de sinterización.

3.4.3.1. Compactación uniaxial.

El prensado uniaxial o convencional es el método más utilizado por ser el más simple. Podemos diferenciar entre:

Prensas de acción simple: cuando la presión es aplicada por el movimiento relativo entre un punzón y la matriz mientras que el otro soporte se mantiene fijo. No se consiguen distribuciones de presiones uniformes, a medida que nos alejamos del punzón, las presiones alcanzadas serán menores. Por lo tanto este fenómeno se ve incrementado al aumentar la altura de las piezas.

Prensas de doble acción: cuando la presión se aplica simultáneamente a través de un punzón superior y otro inferior. De esta manera se consigue una distribución de las presiones de compactación más uniforme.

Prensas de matriz flotante: cuando la presión es aplicada por un punzón superior pero la matriz no es fija. Existe un pequeño movimiento de la matriz que acompaña al movimiento del punzón. De este modo se logra que el gradiente de tensiones entre las caras de la pieza sea menor.

Prensas de matriz móvil: cuando la presión es aplicada simultáneamente por un punzón superior y otro inferior pero a distinta velocidad.

La compactación uniaxial puede producirse tanto a temperatura ambiente como en caliente, aplicando calor. La compactación uniaxial en caliente también es llamada sinterización bajo presión. En este caso, se produce a la vez el proceso de compactación y el de sinterización. Ofrece ventajas como la reducción de tiempos y temperaturas de sinterización en comparación con la compactación uniaxial en frío seguida del sinterizado sin presión. Además se minimiza la porosidad. Con todo esto se obtiene mejores propiedades mecánicas que las obtenidas por compactación uniaxial en frío.

3.4.3.2. Compactación isostática.

En el caso de la compactación isostática se utiliza un líquido o un gas para transmitir la presión en lugar de la matriz y el punzón convencionales. La masa de polvo, rodeada por una membrana flexible o funda hermética, es colocada dentro de una cámara de presión, donde es sometida a presión por todas las direcciones. Se consiguen distribuciones de presiones uniformes y es posible compactar formas que no podrían ser compactadas por prensado uniaxial. Como inconvenientes, se trata de una técnica bastante complicada y de coste económico elevado. Además el control dimensional es menor que en el caso de compactación uniaxial.

Al igual que en compactación uniaxial, existe compactación isostática en frío (CIP) y compactación isostática en caliente (HIP). En el primer caso, el polvo se rodea de una funda de caucho o molde elastomérico. Normalmente se alcanzan mayores densidades en la superficie externa del compacto. En el segundo caso, el proceso se realiza en medio gaseoso inerte y se utilizan materiales que puedan deformarse a elevadas temperaturas para envolver el polvo. La compactación y

sinterización se producen de manera simultánea y es posible alcanzar densidad total en muchos materiales por lo que presentan propiedades mecánicas equivalentes a los obtenidos por forja o incluso superiores.

3.4.3.3. Sinterización.

La pieza compacta en verde es frágil debido al débil enlace entre las partículas por lo que se requiere una etapa posterior de sinterización para obtener las propiedades mecánicas requeridas.

La sinterización es un proceso de calentamiento bajo atmósfera protectora a temperaturas inferiores a las de fusión de la fase mayoritaria (65-80%) durante el tiempo necesario para permitir los fenómenos de soldadura y difusión entre partículas. Se trata de un proceso espontáneo pero muy lento en el que podemos distinguir 3 etapas.

Crecimiento de los puentes de enlace. Aumenta el área de contacto entre partículas, las dimensiones del compacto varían ligeramente y aumenta la resistencia.

Densificación y crecimiento de grano. Las partículas independientes empiezan a perder su identidad. Aumenta la densidad y se siguen produciendo cambios dimensionales en la pieza.

Aparición de poros aislados. Se produce la coalescencia de partículas. Los poros pequeños desaparecen y los grandes crecen adoptando formas

redondeadas. En esta etapa, los cambios dimensionales y de densidad son muy pequeños.

Los fenómenos que intervienen en la sinterización pueden ser sin transferencia de materia; por adherencia o por evaporación y condensación, o con transferencia de materia; por difusión en la red de vacantes, átomos intersticiales o en el límite de grano; por fluencia plástica; por cizallamiento de los límites de grano o por recristalización.

El mecanismo de adherencia tiene lugar al ponerse en contacto dos partículas bajo presión durante la etapa de compactación.

A temperaturas de entorno al 30% de la de fusión empiezan a aparecer los mecanismos de difusión superficial. Se produce el movimiento de los átomos desde las zonas convexas a las zonas cóncavas de las partículas de polvo conectadas aumentando los puentes de enlace entre partículas sin aumentar el acercamiento entre sus centros y sin producir cambios dimensionales.

A temperaturas más elevadas tiene lugar el fenómeno de evaporación y condensación del metal que produce el redondeo de los poros a partir de la disminución de las superficies convexas y el aumento de las cóncavas.

Al llegar a temperaturas entorno al 50% de la de fusión, actúan los mecanismos de difusión de la red a partir de las imperfecciones como vacantes y dislocaciones. Se sigue aumentando el puente de enlace entre partículas y se redondean los poros.

El proceso de sinterización tiene lugar bajo atmósferas protectoras con el fin de evitar la oxidación del metal, ya sean atmosferas reductoras, inertes,

carburantes, nitrantes u oxidantes o bien en vacío, en función del material a sinterizar. El control de la atmósfera se produce en el interior del horno capaz de controlar a su vez la temperatura, el tiempo y las velocidades de calentamiento y enfriamiento.

4. Planificación de la investigación.

Se ha realizado un amplio barrido tanto de los tipos de aleación que se pueden obtener como de los porcentajes de titanio y molibdeno presentes en cada material. La aleación de partida ha sido la Ti-15Mo. Se ha elegido esta aleación porque es un material que se encuentra en la industria y aparece en la mayoría de catálogos de las empresas que ofrecen productos de titanio. También es el porcentaje de molibdeno mínimo que garantiza que la estructura final del material sea tipo beta en pulvimetalurgia. Esto repercute en la obtención de unas características mecánicas únicas y más favorables para los requerimientos en servicio del material.

El procesado de las aleaciones se ha llevado de forma simultánea, es decir, la obtención de aleaciones por mezcla elemental de polvos y por aleado mecánico se ha hecho a la vez. A nivel general los pasos seguidos en la investigación han sido:

- Obtención del polvo de la aleación.
- Compactación del polvo.
- Sinterización de los compactos.
- Preparación de muestras.
- Realización de ensayos.
- Estudio de resultados.

Las características que se han tenido en cuenta son:

- Tamaño y forma del grano.

- Presencia de distintas fases (microestructura).
- Porosidad y características de los poros (porosidad abierta o cerrada, tamaño de poro, etc...).
- Características mecánicas (dureza, módulo elástico, etc...).
- Composición química.

5. Metodología de los ensayos.

Dentro de este trabajo hay una finalidad muy clara a la hora de seguir los pasos adecuados para llegar a buen fin. El primer paso es obtener las muestras de aleaciones de Ti-Mo. Para ello, se han fijado por experiencias previas unas condiciones óptimas de procesado. En segundo lugar se han llevado a cabo diferentes ensayos en cada uno de las etapas del procesado para tener un control minucioso de lo que sucede en cada momento. Por último se han obtenido las características finales de los materiales procesados y se han comparado entre ellos y con referencias bibliográficas de autores que también investigan este tipo de aleaciones β -Ti.

Mediante estudios previos, se han fijado los parámetros óptimos de procesado. Esto no quita que hayan surgido problemas intrínsecos de trabajar con un material tan reactivo como el titanio. Hay que tener en cuenta que se ha de ser muy cuidadoso cuando se está trabajando con polvo de titanio ya que es muy fácil que se contamine con partículas de otros metales u óxidos, lo que desemboca en la obtención de aleaciones o intermetálicos en la etapa de sinterización no deseados. Se han tenido muchos problemas en la etapa del sinterizado ya que las muestras se sinterizan en un horno de tubo de alto vacío. Este tubo ha de estar perfectamente limpio y no se pueden sinterizar otros materiales, si se sinterizasen otros materiales habría una contaminación posterior del titanio ya que en la etapa del sinterizado se aporta mucha energía al material en forma de calor y sería muy fácil contaminar las muestras.

Por otro lado se ha aprovechado esta alta reactividad del titanio para procesar las muestras mediante mezcla elemental de polvos y por aleado

mecánico de baja energía. Este tipo de procesado es de baja energía, fácilmente reproducible y no repercute en grandes costes. Gracias a la alta reactividad del titanio todos los procesos que desembocan en la obtención de las aleaciones se llevan a cabo en estado sólido y se obtienen muestras prácticamente homogéneas, aunque este punto será discutido más adelante.

Por último, se ha llevado a cabo la caracterización final de las muestras. Se han utilizado la mayoría de los equipos de los que se disponen en los laboratorios del Instituto de Tecnología de Materiales. Al realizar tantos tipos de ensayos se ha conseguido una idea general muy clara y también un conocimiento amplio de las principales características mecánicas que se requieren para este tipo de materiales. Los resultados obtenidos muestran la validación de unos procesos y técnicas. También se puede extraer de los resultados que algunos procesos no son los adecuados para este tipo de material y de muestras.

6. Materiales.

Principalmente se han utilizado dos tipos de material. Polvo de titanio y polvo de molibdeno. En ambos casos se trata de polvos metálicos de laboratorio. Es decir, no están expresamente destinados a su procesado mediante pulvimetalurgia, sobre todo el polvo de molibdeno. En el primer caso se trata de polvo de titanio suministrado por la empresa Sejong Materials Co. LTD. El titanio es un metal de transición de color gris plata. Comparado con el acero, metal con el que compite en aplicaciones técnicas, es mucho más ligero ($4,5 \text{ g/cm}^3$ frente a $7,8 \text{ g/cm}^3$). Tiene alta resistencia a la corrosión y gran resistencia mecánica, pero es mucho más costoso que el acero, lo cual limita su uso industrial.

El titanio es un metal abundante en la naturaleza; se considera que es el cuarto metal estructural más abundante en la superficie terrestre y el noveno en la gama de metales industriales. No se encuentra en estado puro sino en forma de óxidos, en la escoria de ciertos minerales de hierro y en las cenizas de animales y plantas. Su utilización se ha generalizado con el desarrollo de la tecnología aeroespacial, donde es capaz de soportar las condiciones extremas de frío y calor que se dan en el espacio y en la industria química, por ser resistente al ataque de muchos ácidos; asimismo, este metal tiene propiedades biocompatibles, dado que los tejidos del organismo toleran su presencia, por lo que es factible la fabricación de muchas prótesis e implantes de este metal.

Los polvos de titanio utilizados fueron obtenidos por la técnica de hidruado-deshidrirado (HDH). El Ti, como en otros materiales del grupo IVb en la tabla periódica, es posible introducir altas concentraciones de hidrógeno a temperaturas elevadas, mientras que a temperatura ambiente la baja solubilidad

terminal produce la precipitación de hidruros. El carácter frágil de estos precipitados facilita la pulverización del material. Una vez obtenido, el polvo se deshidrura sometiéndolo a alta temperatura en alto vacío [23].

Se ha estudiado la granulometría inicial del titanio, se muestra en la siguiente figura. Se puede observar como las partículas tienen un tamaño uniforme y una distribución gaussiana en la que el máximo se encuentra en torno a 20 micras.

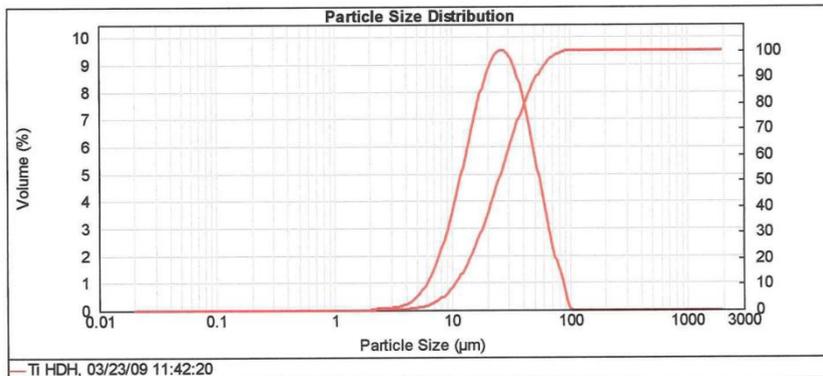


Figura 6.1. Distribución granulométrica del polvo de titanio en estado de suministro.

El molibdeno ha sido suministrado por Cymit Química S.L. Se trata de un metal de transición. El metal puro es de color blanco plateado y muy duro; además, tiene uno de los puntos de fusión más altos de entre todos los elementos puros (2.623 °C). De los elementos naturales, sólo el tantalio, el osmio, el renio, el wolframio y el carbono tienen puntos de fusión más alto. En pequeñas cantidades, se emplea en distintas aleaciones de acero para endurecerlo o hacerlo más resistente a la corrosión.

En este caso, no se ha realizado ningún estudio granulométrico ya que en muchos casos se ha tamizado el polvo metálico para favorecer los procesos de difusión pero este paso ya se explicara con mayor detalle en los apartados correspondientes.

7. Desarrollo experimental.

Llegados a este punto hay que diferenciar de forma clara los dos procesos de obtención de aleación que se han estudiado. Por un lado se han obtenido aleaciones mediante mezcla elemental de polvos. Este método tiene grandes ventajas: la sencillez o el poco coste en equipos y procesos. En definitiva solo hay que mezclar los polvos metálicos de cada elemento en la proporción adecuada. En contraposición, existen varias limitaciones ya que por ejemplo todos los procesos de difusión se llevan a cabo en estado sólido lo que limita la homogeneidad de los materiales y aumenta de forma notable la influencia de factores como el tipo de partícula, la granulometría del polvo o la superficie útil.

El otro método utilizado ha sido el aleado mecánico; este método introduce nuevas variables en el proceso como son el tiempo de molienda, la energía suministrada, la proporción de bolas-material, etc... También hay que tener en cuenta que el titanio es muy reactivo y puede reaccionar con el material de la jara en la cual se lleva a cabo el aleado mecánico. Por otro lado, mediante esta técnica se obtienen unas propiedades del polvo notablemente distintas a las iniciales y materiales totalmente homogéneos.

7.1 Aleado mecánico de baja energía.

7.1.1. Obtención de los polvos aleados mecánicamente.

Los polvos que se han utilizado, como ya se ha dicho en apartados anteriores ha sido polvo de Ti y polvo de Mo. Las probetas que se han obtenido son, en este caso, todas de la aleación Ti-15Mo porque utilizando solo esta aleación se han podido aislar variables intrínsecas de la composición y se han podido estudiar con mayor nivel de profundidad variables del proceso y características del procesado.

El aleado mecánico se ha llevado a cabo en un molino planetario MODELO PM400/2 de la empresa RETSCH. Este tipo de molinos es adecuado para este tipo de materiales en forma de polvo. Se han utilizado jarras de 500 cm³ de volumen, el material interior es circona (ZrO₂); que es un material muy inerte que no reacciona prácticamente con el Ti, las bolas utilizadas también son de de circona y la relación bolas-material es de veinte a uno. Es decir 20 g. de bolas por cada gramo de material.



Figura 7.1. Molino planetario.

En la siguiente figura se muestra la secuencia básica de llenado de las jarras. Primero se introducen las bolas, luego el material y por último se cierra la jarra con la araña.



Figura 7.2. Llenado de las jarras del molino planetario.

En este tipo de molinos se puede variar la velocidad de giro, el tiempo total de molienda, ciclos de marcha y paro, el tiempo de paro en estos ciclos y

también se puede seleccionar si el giro se hace siempre en el mismo sentido o cambia de sentido cuando hay un paro. Las condiciones iniciales han sido:

- Tiempo de molienda: 2 h.
- Velocidad del molino: 150 r.p.m.

7.1.2. Granulometría del polvo aleado.

Se ha medido la granulometría del polvo obtenido después de la molienda en el molino planetario. Para ello se ha utilizado un equipo que mide el tamaño de las partículas suspendidas en un fluido mediante la interacción con un laser. El equipo utilizado es el que se muestra en la figura 7.3:



Figura 7.3. Equipo de medida de tamaño de partícula mediante laser.

El fluido que se ha utilizado en el granulómetro es agua destilada ya que los polvos metálicos utilizados no interactúan (no se oxidan si no hay un aporte energético) con dicho fluido. Esta técnica es la misma que se ha utilizado para caracterizar los polvos de titanio de partida que ya se ha comentado en el apartado de materiales.

7.1.3. Compactación.

Los polvos utilizados se han compactado en una prensa uniaxial manual en frío y la matriz utilizada es una matriz de acción simple. Es decir, solo existe el movimiento relativo entre el punzón de la matriz y el cuerpo de la matriz que permanece inmóvil, esto comprime el polvo y se obtiene la pieza en verde. Todo esto se realiza a temperatura ambiente, no se aplica calor. La matriz es cilíndrica con un diámetro de 20 mm. Y la prensa manual alcanza una presión máxima de 25 toneladas. En la siguiente figura se puede ver la prensa y la matriz utilizadas:



7.4. Prensa manual de acción simple (uniaxial).

La presión de compactación en todos los casos ha sido de 400 MPa. Este valor se ha obtenido como resultado de estudios previos realizados sobre probetas de aleaciones de titanio y con el mismo tipo y lote de polvo. No se ha utilizado en ningún caso lubricante ya que la presencia de restos de lubricante en grandes cantidades podría desembocar en la aparición de aleaciones o compuestos intermetálicos no deseados dada la alta reactividad del titanio.

7.1.4. Sinterizado.

Todas las muestras obtenidas por aleado mecánico se han sinterizado a la misma temperatura y utilizando el mismo ciclo térmico. El ciclo utilizado es el SIN1250 con las siguientes rampas de calentamiento y de enfriamiento:

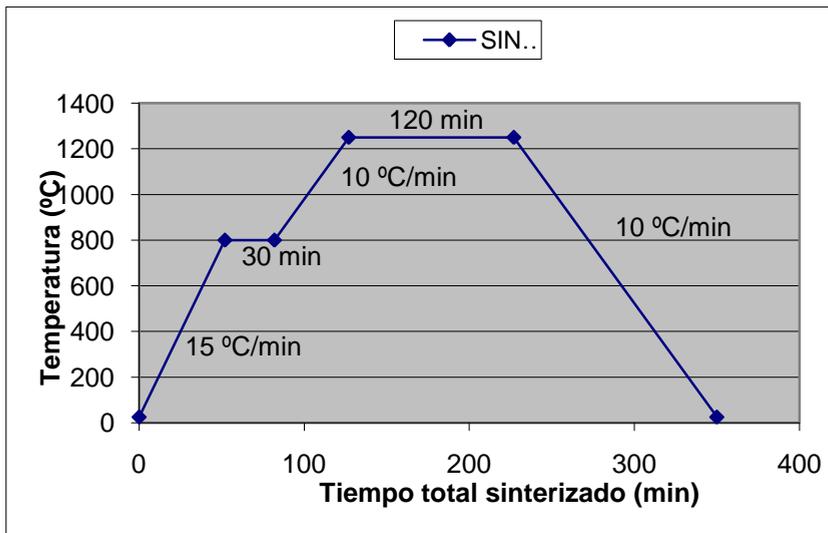


Figura 7.5. Ciclo de sinterizado.

El calentamiento inicial de 800 °C se mantiene durante 30 minutos para atemperar el horno y el material y evitar agrietamientos por gradientes térmicos.

La sinterización en sí se lleva a cabo a 1250 °C durante 2 horas. El horno utilizado no tiene la capacidad de enfriamientos rápidos por lo que la velocidad de la rampa de enfriamiento final no se puede controlar a bajas temperaturas (a partir de 600 °C aproximadamente) por lo que todos los enfriamientos se realizan de forma muy lenta. Cabe reseñar que todos los ciclos de sinterizado se han llevado a cabo en un horno de tubo en alto vacío dada la gran reactividad del titanio. El modelo exacto del horno es Carbolite modelo HVT 15/75/450. Las muestras obtenidas después del sinterizado son las siguientes:



Figura 7.6. Probetas obtenidas después de sinterizado.

7.1.5. Preparación metalografía.

Los pasos seguidos para la preparación metalografía de las muestras ha sido la optimizada en estudios anteriores ya que el titanio es un material un poco complicado a la hora de desbastar ya que se puede generar una gran deformación plástica que distorsione y enmascare las características reales del material. También hay que tener en cuenta que se está trabajando con materiales con una

porosidad relativamente alta. Se ha preparado una muestra de cada serie estudiada.

7.1.5.1. Corte de las muestras.

Las muestras se han cortado por la mitad para poder estudiar la parte interna y superficial de las probetas y de esta forma apreciar diferencias entre la superficie y el interior del material. Los cortes se han llevado a cabo en una cortadora de precisión Accutom-50 de Struers. Este tipo de cortadoras de precisión permiten el control de todos los parámetros que afectan al corte (posición de la muestra, velocidad de giro del disco, velocidad relativa entre la muestra y el disco, etc...). hay que tener una mucho cuidado cuando se hacen los cortes ya que si la velocidad es muy elevada o la refrigeración no es suficiente podría haber una modificación de la microestructura de la muestra. La cortadora Accutom-50 de Struers se muestra en la siguiente figura:



Figura 7.7. Cortadora Accutom-50.

7.1.5.2. Embutición de las muestras.

Las muestras se han embutido en resina polimérica para facilitar su manipulación y sobre todo los procesos posteriores de desbaste y pulido. El polímero utilizado ha sido el PMMA (Polimetilmetacrilato) y es suministrado en forma de polvo. Se trata de un plástico técnico transparente, muy duro y que resiste muy bien los impactos y los ataques químicos en comparación con otros polímeros por lo que es idóneo para esta aplicación. Las muestras se embuten en una embutidora como la que se muestra en la figura 7.8 y las condiciones en las que se han embutido las muestras son:

- Temperatura: 180 °C.
- Presión: 15 KN.
- Tiempo de calentamiento: 6 min.
- Tiempo de enfriamiento: 8 min.



Figura 7.8. Equipo para embutir muestras metalográficas.

Se ha colocado las dos partes de la muestra de tal modo que en el plano inferior quede una parte superficial de la muestra y una superficie de corte.

7.1.5.3. Desbaste y pulido.

En este punto de la preparación metalografía tiene mucho peso la habilidad a la hora de desbastar y pulir las muestras ya que es un trabajo manual en el que, como se suele decir, la experiencia es un grado. Se han utilizado unos platos giratorios como las de la figura:



Figura 7.9. Platos giratorios para preparar muestras metalográficas.

El desbaste se ha llevado a cabo en tres pasos. Se ha utilizado papel de lija de carburo de silicio de tamaño de partícula 500, 1000 y 4000. Se ha utilizado agua para refrigerar la zona desbastada y se ha procedido a lavar las muestras con agua destilada cada vez que se cambia de lija para que no se rayen las muestras por la presencia de partículas más grandes de etapas anteriores.

En la etapa de pulido se han utilizado dos tipos de abrasivos en dos etapas. En la primera etapa se ha pulido la muestra con pasta de diamante de tamaño de partícula 3 micras sobre un paño magnético y utilizando un refrigerante oleo. En la segunda etapa se ha utilizado una suspensión básica de sílice coloidal de 0,05 micras de tamaño de partícula (MASTERMET). Esta disolución hay que hidratarla con agua destilada ya que cristaliza con facilidad y estos cristales pueden rayar las muestras. El pulido con mastermet se hace en una pulidora automática ya que se controla mucho mejor la presión uniforme en toda la superficie y por tanto la planitud de la muestra. Entre cada fase y al final del pulido se ha lavado la muestra con agua y jabón, posteriormente con agua destilada y para finalizar con alcohol etílico. Las muestras después de todo el proceso de pulido y desbastado se observan como en la figura siguiente:



Figura 7.10. Muestras preparadas para metalografía.

7.1.6. Microscopia óptica.

Mediante microscopia óptica se ha podido observar tanto la porosidad existente como la homogeneidad obtenida. Para una correcta observación de la microestructura se han atacado las muestras con reactivo Kroll (3 ml HF, 6 ml

HNO₃, 100 ml H₂O). El procedimiento seguido ha consistido en pasar, durante unos pocos segundos, un trozo de algodón previamente mojado en el reactivo, sobre la superficie de las probetas ya pulidas con la ayuda de unas pinzas. Se ha repetido este proceso hasta que se ha conseguido revelar la microestructura.

Se han tomado imágenes tanto de las probetas sin atacar como de las probetas atacadas. A partir de las fotografías de probetas sin atacar y con la ayuda de un programa de análisis de imágenes se ha caracterizado la porosidad existente y a partir de las fotografías de las probetas atacadas se ha observado tanto la homogeneidad microestructural como las fases existentes y el tamaño de grano.

7.1.7. Microscopia electrónica.

La microscopia electrónica ofrece una mejor observación de la microestructura, en concreto la Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). El equipo utilizado ha sido un JEOL JSM 6300. Por su mayor resolución y profundidad de campo nos permite obtener detalles de las muestras. Se han tomado imágenes tanto por electrones secundarios como por electrones retrodispersados que nos permite identificar las diferencias de composición de la muestra por de las diferencias de pesos atómicos a partir de distintas tonalidades en la escala de grises.

Además se han obtenido las composiciones de las zonas de interés con análisis de espectrometría de fluorescencia de Rayos X por dispersión de energía (EDX). Se ha realizado la metalización de las muestras con una fina capa de carbono para hacer conductora la muestra de metalografía (el titanio más el

soporte de PMMA). Se ha hecho con carbono y no con oro como es habitual porque el oro, al hacer el análisis por EDX tiene un pico muy próximo a uno del titanio por lo que puede haber una distorsión de los resultados. En cambio con el carbono ningún pico molesta a la hora de analizar los resultados obtenidos por EDX.

7.1.8. Ensayo de microdureza.

El ensayo de microdureza mide la resistencia de las muestras a ser penetradas por un indentador (penetrador), consiste en aplicar sobre la muestra una pequeña fuerza durante un corto tiempo a través del indentador. Después de la descarga se observa la huella dejada por el penetrador sobre la superficie de la muestra, resultado de la deformación plástica del material. En función de las dimensiones de esta huella se puede determinar la dureza del material.



Figura 7.11. microdurómetro Matsuzawa MHT2.

Se ha utilizado un microdurómetro Matsuzawa MHT2, como el que se muestra en la figura y un indentador Vickers, con punta piramidal de base cuadrada. Con la siguiente expresión se determina la dureza del material estudiado:

$$HV = \frac{1,85 * 1000 * P}{d^2}$$

Siendo P la fuerza aplicada y d la media de las dos diagonales medidas sobre la huella.

En este caso se ha aplicado una carga de 300 g para todas las probetas durante 15 segundos con el fin de obtener una huella fácilmente medible. Se han tomado 10 medidas para cada una de las muestras, 5 pertenecientes a la sección vertical y 5 pertenecientes a la sección horizontal. A continuación se han medido

las dos diagonales principales de la huella de la penetración y se ha calculado la dureza Vickers según la expresión anterior.

7.2 Mezcla elemental de polvos.

Mediante esta técnica se han obtenido muestras de diversas aleaciones de Ti-Mo. Como ya se ha dicho con anterioridad es una técnica asequible tanto económica como técnicamente. Muchos de los equipos y los ensayos que se han realizado con los materiales obtenidos mediante aleado mecánico por lo que no se va a volverá explicar su funcionamiento y sus principales propiedades de uso. Los polvos de partita de titanio y molibdeno también son los mismos que se han utilizado en los apartados anteriores y que se han comentado su caracterización en el apartado de materiales.

7.2.1. Obtención de polvos de mezcla elemental.

Para la mezcla homogénea de los polvos se ha utilizado una túbula. Este equipo proporciona un movimiento rotacional con dos ejes de rotación con velocidad uniforme que facilita una mezcla uniforme en el polvo y ausencia de heterogeneidades en la distribución de los polvos de los elementos aleantes en el polvo de titanio. La mezcla se lleva a cabo en un recipiente estanco con 4 bolas de zirconio para evitar contaminación. La mezcla se lleva a cabo durante 20 minutos a una potencia de 7 sobre 10.

7.2.2. Compactación.

Se ha utilizado el mismo equipo de compactación y la misma matriz de 20 mm de diámetro de acción simple que con las muestras de aleado mecánico. La presión utilizada también ha sido de 400MPa.

7.2.3. Sinterizado.

Las muestras obtenidas por mezcla elemental se han sinterizado a la misma temperatura y utilizando el mismo ciclo térmico que las muestras de aleado mecánico. El ciclo utilizado es el SIN1250 con las siguientes rampas de calentamiento y de enfriamiento:

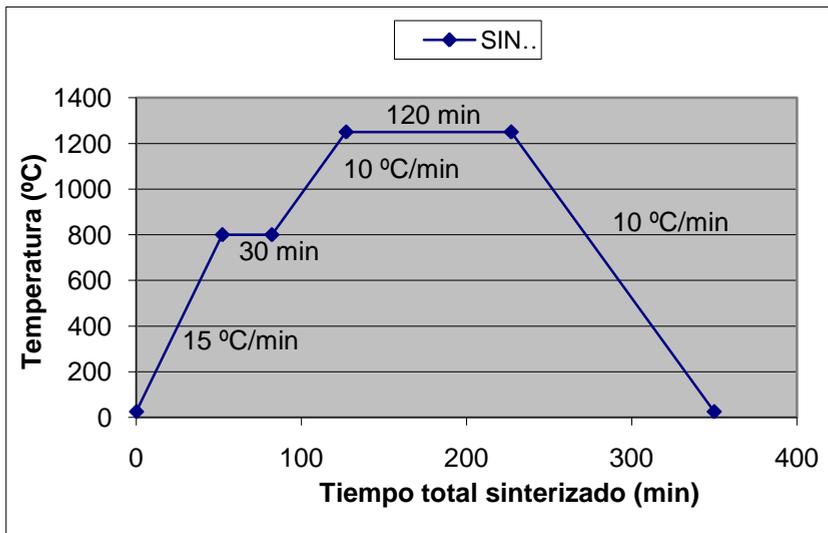


Figura 7.12. Ciclo de sinterizado SIN1250.

También ha habido una serie de muestras que se han sinterizado a una temperatura mayor, 1300 °C durante 2 horas. El ciclo térmico SIN1300 es el siguiente:

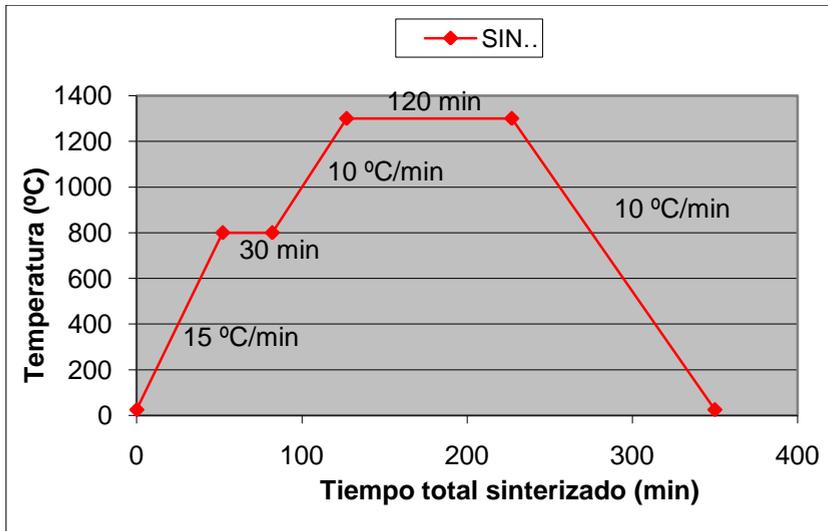


Figura 7.13. Ciclo de sinterizado SIN1300.

El ciclo térmico es muy similar al SIN1250 y también se ha llevado a cabo en un horno de tubo de alto vacío.

7.2.4. Preparación metalografía.

Los pasos seguidos para la preparación metalografía son los mismos que se han expuesto para la preparación de las muestras de aleado mecánico.

7.2.5. Microscopia óptica.

La observación mediante microscopia óptica es de gran utilidad para este tipo de muestras. Se ha podido observar la porosidad de las muestras y la microestructura después de que las muestras hayan sido atacadas con reactivo Kroll. Los pasos que se han seguido son homólogos que los seguidos en las muestras de aleado mecánico.

7.2.6. Microscopia electrónica.

El equipo de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) ha sido un JEOL JSM 6300. El mismo que con las muestras anteriores. Se han tomado imágenes tanto por electrones secundarios como por electrones retrodispersados que nos permite identificar las diferencias de composición de la muestra por de las diferencias de pesos atómicos a partir de distintas tonalidades en la escala de grises. También se han obtenido las composiciones de las zonas de interés con análisis de espectrometría de fluorescencia de Rayos X por dispersión de energía (EDX). Estas muestras también se han metalizado con fina capa de carbono para hacer

7.2.7. Ensayo de microdureza.

En este ensayo se ha variado ligeramente la fuerza aplicada en comparación con las muestras de aleado mecánico ya que estas se caracterizan por tener una dureza mayor en general dado el endurecimiento por deformación

plástica que han sufrido los polvos en la etapa de molienda. El equipo y el procedimiento de obtención de los valores de dureza Vickers son los mismos.

7.2.8. Ensayo de nanoindentación.

La técnica de nanoindentación es un ensayo mecánico a nivel manométrico por el cual se puede obtener la dureza y el módulo elástico de cualquier material. El equipo utilizado ha sido un Nanoindenter G200 de MTS con una punta de diamante Berkovich. Se ha aplicado una carga constante de 200 mN con lo que se ha obtenido huellas que varían entre 1500-2500 nm en función de la dureza de la aleación. Los valores de dureza y módulo elástico tomados corresponden al punto de máxima carga. Teniendo en cuenta la porosidad de las muestras, para cada probeta se han realizado 25 indentaciones en forma matricial de 5x5 con el fin de obtener la suficiente cantidad de datos válidos. La figura 7.14 muestra el equipo utilizado y el esquema básico:

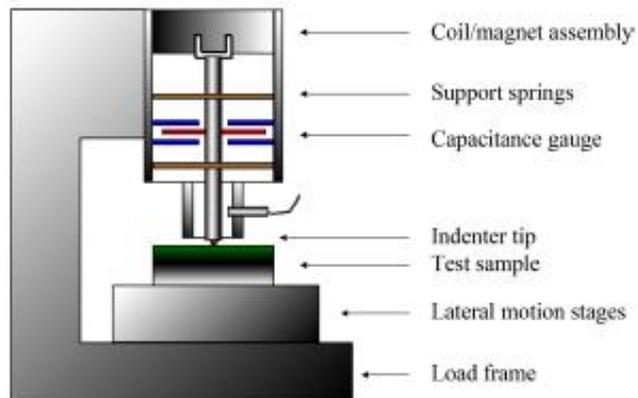
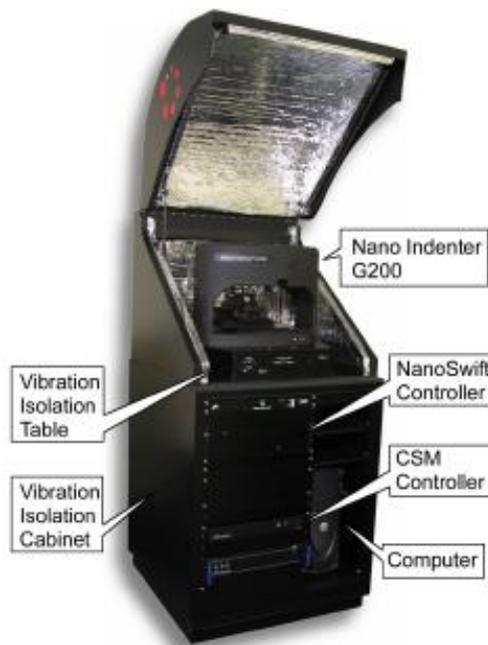


Figura 7.14. Nanoindentador

La forma de pirámide triangular del indentador Berkovich que se ha utilizado se muestra en la figura siguiente:

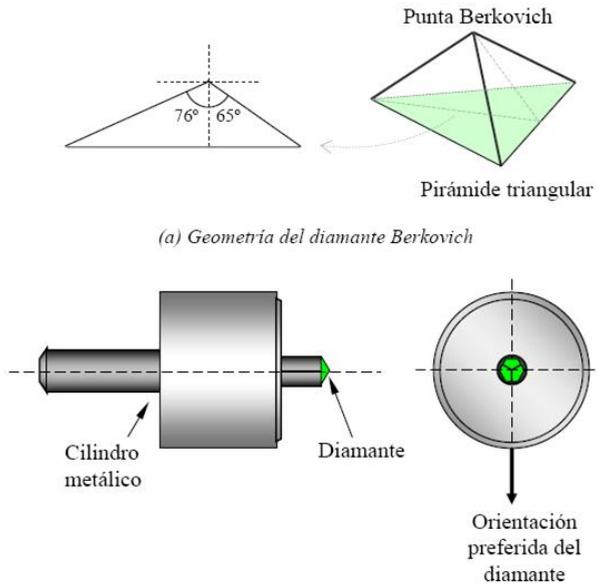


Figura 7.15. Pirámide triangular del indentador Berkovich.

7.2.9. Ensayo de ultrasonidos.

El ensayo de ultrasonidos es un ensayo no destructivo (END) con el que se obtienen entre otras características elásticas del material. En este caso se ha utilizado para obtener el módulo elástico de las aleaciones de Ti-Mo estudiadas. Es una técnica muy apropiada al tipo de muestra que se obtiene ya que tiene en cuenta la porosidad del material y, por el tipo de medición que realiza, ejecuta como una especie de media del módulo elástico de todo el espesor de la muestra. En este ensayo se mide la velocidad de las ondas ultrasónicas al desplazarse en el material, por este motivo aunque el material no sea del todo homogéneo (material macizo, poros, heterogeneidad de composición, etc...) la velocidad que se obtiene es la relativa a todas las velocidades de la muestra por lo que se

obtiene un valor global del material. Este tipo de ensayo no necesita ningún tipo de preparación previa sobre los materiales obtenidos después del sinterizado.

El equipo utilizado ha sido un KRAUTKRAMER USM 35. Mediante esta técnica, se han medido la velocidad transversal y longitudinal de propagación de la onda ultrasónica y a partir de la ecuación que se muestra a continuación, planteada por Masafumi Kiokuchi [24] se ha calculado el módulo elástico:

$$E = \rho \frac{3V_L^2 V_T^2 - 4V_T^4}{V_L^2 - V_T^2}$$

donde V_L es la velocidad longitudinal, V_T es la velocidad transversal en Km/s y ρ la densidad en g/cm^3 . El equipo utilizado y el esquema básico del mismo se muestra en la siguiente figura:

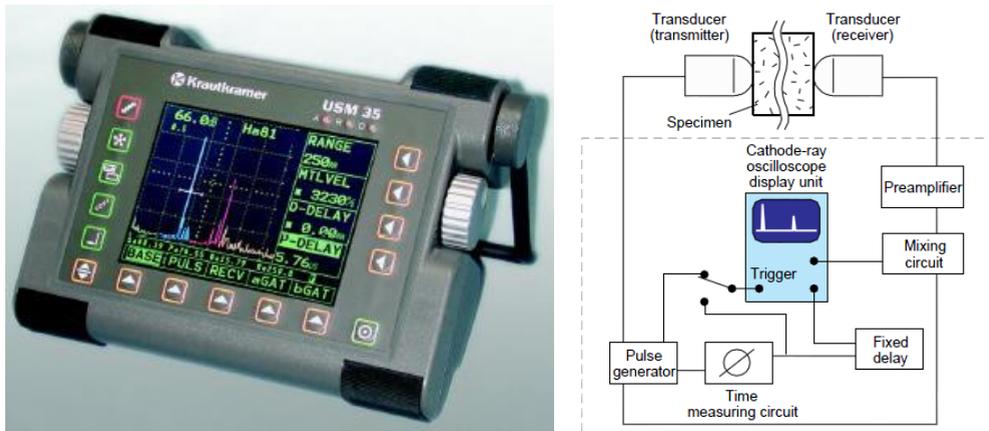


Figura 7.16. Equipo de ultrasonidos KRAUTKRAMER USM 35.

7.2.10. Ensayo de flexión biaxial.

El ensayo de flexión biaxial es un ensayo que normalmente se utiliza con materiales muy frágiles. Es muy utilizado en el campo de los materiales cerámicos. En este caso se ha utilizado por varios motivos:

- Facilidad de preparación de las muestras.
- Mejor tolerancia a la planitud de las muestras.
- Mínima fricción entre las bolas del utillaje y la muestra.

El esquema del montaje se muestra en la figura 7.17. Se trata de un triple apoyo compuesto por bolas de acero de 1,5 mm de radio y colocadas formando una circunferencia y distantes entre ellas 120° . Sobre estos apoyos se han colocado las muestras a ensayar y sobre éstas, totalmente alineado, otro apoyo (otra bola de las mismas características que las del apoyo inferior) que es la parte móvil del útil, encargada de transmitir la carga a la probeta de ensayo. Este útil se coloca en una maquina universal de ensayo para monitorizar todos los parámetros. Los ensayos se han llevado a cabo con una célula de carga de 50 KN y una velocidad de aplicación de carga de 0.5 mm/min.

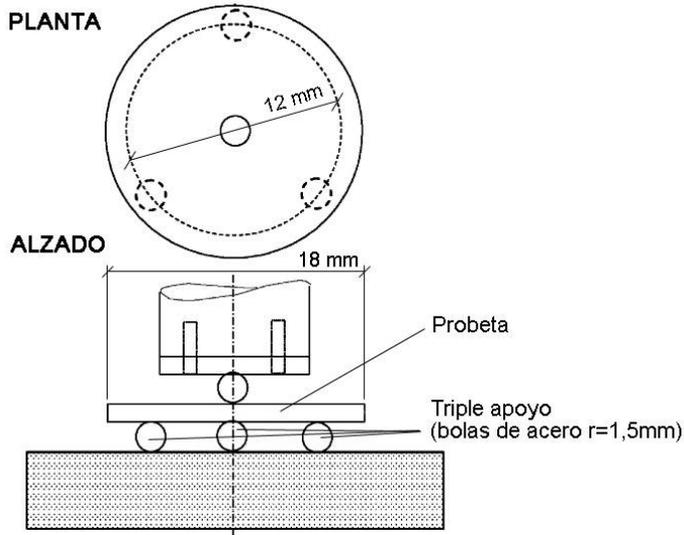


Figura 7.17. Esquema del útil para los ensayos de flexión biaxial.

De los datos obtenidos en dicho ensayo se ha obtenido la curva de fuerza-desplazamiento y se ha calculado la tensión máxima aplicada a partir de la aproximación recogida en el trabajo de Börger A. [25]. Además, con los datos obtenidos del ensayo se ha calculado una aproximación a la rigidez del material a partir de la pendiente de la parte elástica de la curva de fuerza-desplazamiento.

La aproximación propuesta por Timoshensko recogida por Börger A. como ya se ha dicho con anterioridad, en la que se asume un radio de contacto muy pequeño entre el disco y los apoyos y no se tiene en cuenta el módulo de elasticidad del material:

$$\sigma_{\max} = \frac{F}{t^2} \left\{ (1 + \nu) \left[0.485 \ln \left(\frac{R_a}{t} \right) + 0.52 \right] + 0.48 \right\}$$

donde, F es la fuerza máxima soportada en el momento de la rotura, ν es el coeficiente de Poisson correspondiente al material, t es el espesor de la probeta y

Ra es el radio del círculo que forman los tres apoyos de la parte inferior del montaje. El coeficiente de Poisson para este tipo de aleación se ha considerado igual a 0,34 [23].

8. Resultados.

A continuación se van a exponer y razonar los resultados obtenidos en los ensayos que en el punto anterior se han comentado y realizados en las muestras obtenidas. Siguiendo el esquema común en toda la tesina se han diferenciado los resultados de los materiales obtenidos mediante aleado mecánico y por la técnica de mezcla elemental de polvos. Como más adelante se puede observar se ha realizado un estudio más pormenorizado de las muestras de obtenidas por mezcla elemental de polvos, ya que es la técnica que mejores resultados ha dado. También porque es una vía relativamente fácil de obtener muestras.

8.1. Aleado mecánico de baja energía.

Mediante molienda mecánica en molino planetario como se ha expuesto en el punto anterior se han obtenido una serie de muestras con diferentes características que optimizan la obtención de materiales que cumplan con los requisitos en servicio planteados. Este punto de la investigación parte de un trabajo previo en el cual se han podido figur algunos parámetros para profundizar la investigación en otros que se consideran más importantes.

La gran mayoría de las muestran obtenidas muestran un comportamiento análogo con un aumento exagerado del tamaño de partícula, un endurecimiento del polvo obtenido después de la molienda, un empeoramiento en la compresibilidad del polvo y, por consiguiente, un aumento de la porosidad final. Con las condiciones de molienda comentadas en el punto 7.1.1. se ha observado este comportamiento, sirva como ejemplo esta muestra que se han compactado y

sinterizado en condiciones estándar. La contracción durante el sinterizado es de 6.67 % y la porosidad obtenida es de 41 %.

Imagen	Valor	Porosidad (%)
1	60,63	39,37
2	55,82	44,18
3	61,68	38,32
4	61,18	38,82
5	60,46	39,54
6	55,04	44,96
7	57,08	42,92
8	58,12	41,88
9	58,02	41,98
10	62,62	37,38
Promedio		40,93
Desviacion Standard		2,60

Tabla 8.1. Porosidad de una de las muestras obtenida por aleado mecánico.

Como se puede observar se han tomado diez imágenes de distintas zonas de la probeta para tener una idea general de la porosidad. Estas imágenes se han analizado con un programa de tratamiento de imagen para obtener el porcentaje de porosidad. La figura siguiente es un ejemplo de las imágenes utilizadas para medir la porosidad.

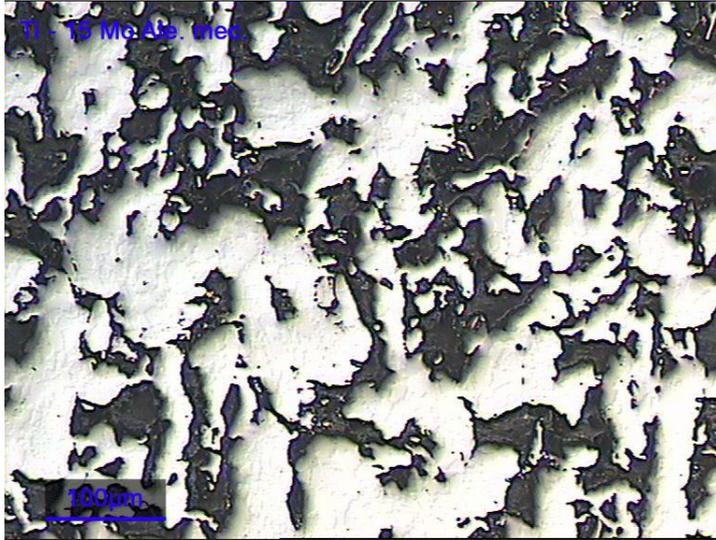


Figura 8.1. Imagen tomada para obtener la porosidad mediante un programa de tratamiento de imagen.

También se ha medido la porosidad mediante el método de Arquímedes en los laboratorios de la universidad de Sevilla en una serie de estancias cortas de colaboración entre universidades. La densidad teórica para realizar los cálculos por este método es de 4.95. Los resultados obtenidos son equivalentes entre las dos técnicas.

Id.	Muestra	P. Seco	P. Sumg.	P. Sat.	Vext	Vpa	P. Ap.
1-2	A	4,0500	3,2617	4,3535	1,09	0,30	27,80
	B	3,9400	3,1754	4,2289	1,05	0,29	27,42
	Promedio	3,9950	3,2186	4,2912	1,0727	0,2962	27,6105
	Muestra	Gr. Spf.	D Exp.	D. Rel%	P. Cerrada	P. total	
	A	5,14	3,7095	82,30	-10,1028	25,0612	
	B	5,15	3,7399	82,98	-10,4030	24,4462	
	Promedio	5,1453	3,7247	82,6424	-10,2529	24,7537	

Tabla 8.2. Porosidad de las muestras de aleado mecánico obtenido por el método de Arquímedes.

En el estudio metalográfico de estas primeras muestras indican que la microestructura es tipo beta, la esperada, pero aparece una capa de óxido en la superficie de las muestras que hace que estas muestras sean rechazadas.

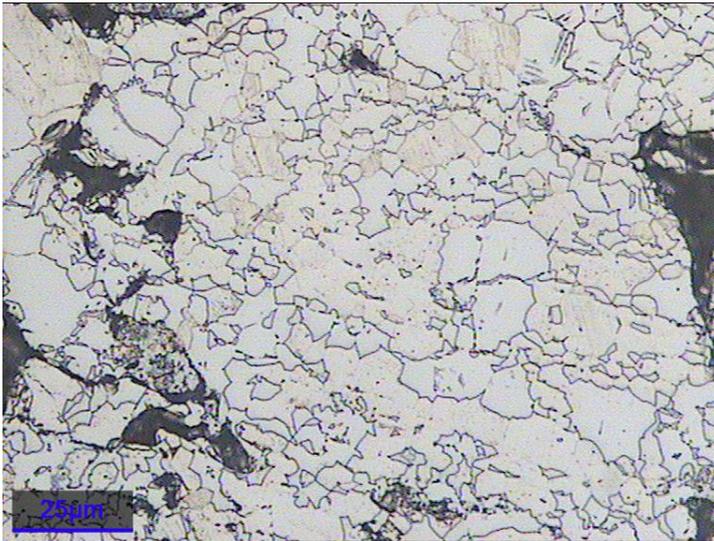


Figura 8.2. Microestructura de las muestras de aleado mecánico tipo β .

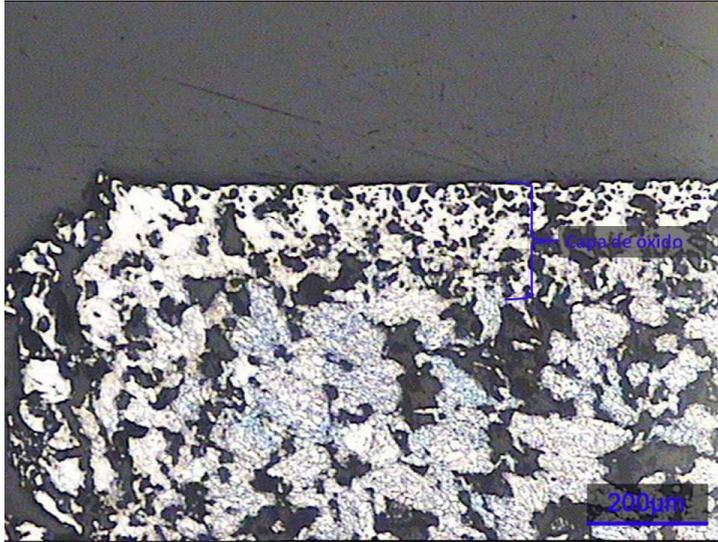


Figura 8.3. Capa superficial de óxido de las primeras muestras de aleado mecánico.

A continuación se han intentado resolver los diversos problemas que han surgido:

- Oxidación de las muestras.
- Aumento del tamaño de partícula.
- Endurecimiento del polvo después de la molienda.

La oxidación de las muestras se ha solucionado llenando la jara del molino en una caja ambiental (urna estanca) con flujo de argón para que no hubiese aire en el momento de la molienda que pudiese oxidar el polvo ya que el argón es un gas inerte. También se ha abierto la jara (después de dejar reposar unas horas) dentro de la cámara ambiental. Esto evita que la oxidación rápida de las partículas de polvo. Estas partículas después de la molienda tienen zonas superficiales en las que no existe la capa de óxido de titanio debido a la misma molienda. Al abrir la

En la atmósfera de argón se evita que estas zonas se oxiden de forma violenta o incluso se dé una combustión repentina del polvo.

El problema del aumento de grano y el endurecimiento del polvo van unidos. Porque el aumento de tamaño de partícula es debido a la unión de partículas y estas se endurecen por acritud. Es decir, al unirse las partículas experimentan una deformación plástica que provoca un endurecimiento. Para minimizar estos inconvenientes se han realizado varias series de probetas en las que se ha variado el ciclo de molienda. También se ha estudiado la influencia de diversos tratamientos térmicos de recocido sobre las probetas y sobre el propio polvo. La relación de probetas que se han estudiado es la siguiente:

Id.	Aleación	Tiempo de molienda (horas)	Velocidad de giro (r.p.m.)	Recocido del polvo	Recocido del compacto
19	Ti - 15 Mo	4	150	No	No
20	Ti - 15 Mo	4	150	No	Si
22	Ti - 15 Mo	2	150	No	No
24	Ti - 15 Mo	4	150	Si	No

Tabla 8.3. Relación de probetas estudiadas de aleado mecánico de baja energía.

Antes de entrar en el estudio de las distintas muestras se ha llevado a cabo un estudio granulométrico del polvo molido 4 horas y del polvo molido 2 horas. Se observan cambios significativos en el tamaño de partícula, lo que indica que en la molienda de 2 horas no han empezado a actuar los procesos de unión de partículas y por tanto no hay un efecto de aleado mecánico sino que solo un efecto de mezcla de polvos. En las siguientes imágenes se puede ver de forma clara esta diferencia:

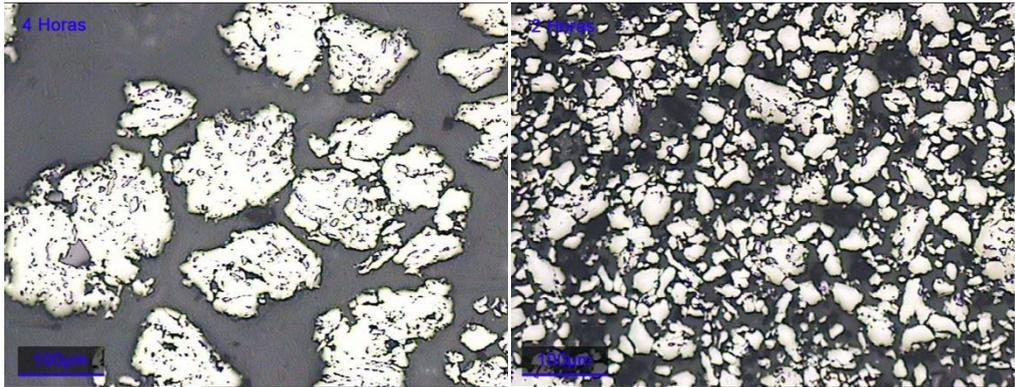


Figura 8.4. Micrografía del polvo aleado mecánicamente (4 y 2 horas).

Se observa como el tamaño de partícula en la figura a (4 h.) es mucho mayor que en la figura b (2 h.). También se puede observar como en las partículas del polvo de 4 h. aparecen pequeñas inclusiones de molibdeno adherido. Esto demuestra que ha habido una buena aleación mecánica. En el polvo de 2 h. solo aparece en las partículas más grandes lo que demuestra que el proceso de aleado mecánico apenas ha empezado. Por otro lado se ha medido la distribución granulométrica del polvo en el que se observa de forma clara la distribución gaussiana de este tipo de polvo. En la gráfica del polvo de 2 horas se observa que existe aun polvo con el tamaño de partícula del Ti de partida que ya se ha estudiado anteriormente mientras que en el polvo de 4 horas todas las partículas tiene un tamaño que ronda las 800 micras:

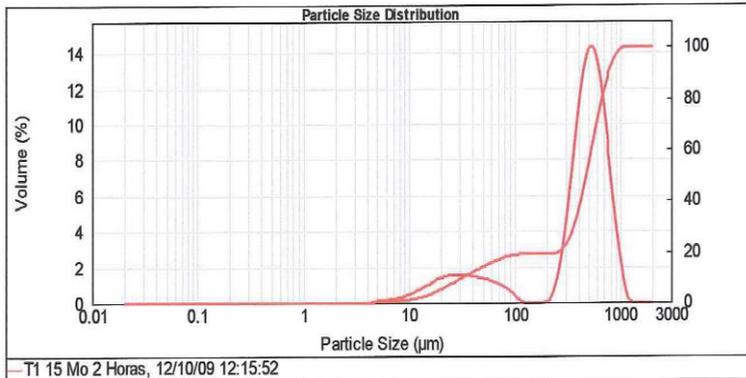


Figura 8.5. Distribución granulométrica del polvo de aleado mecánico de 2 horas.

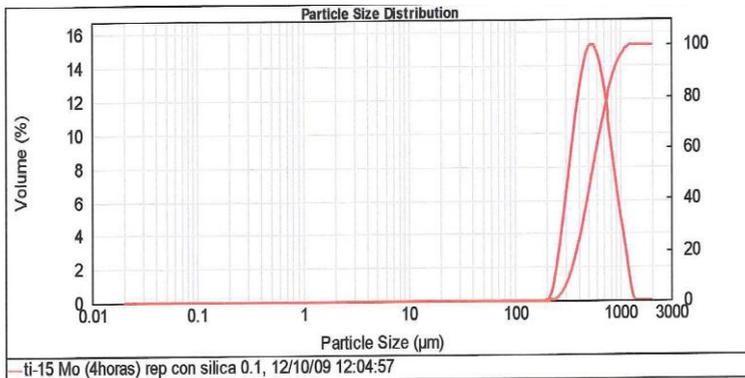


Figura 8.6. Distribución granulométrica del polvo de aleado mecánico de 4 horas.

Se ha medido la dureza del polvo de molienda de 4 horas para observar los posibles cambios al realizar un recocido del polvo a 890 °C durante 2 horas. La temperatura de 890 °C. Ha sido escogida porque es la temperatura máxima de transición entre estructura alfa a estructura beta (temperatura β -trans) en las aleaciones de titanio. Se puede observar que los valores de dureza son muy parejos entre los dos polvos e incluso mayor en el polvo con recocido. Los valores de dureza del polvo de 4 h. con recocido y sin recocido se muestran a continuación:

Polvo Ti 15Mo Aleado Mecanico 4h 150 rpm						
	Carga	D1	D2	DV1	DV2	DV
1	0,3	39,00	39,50	365,76	356,56	361,16
2		39,00	39,50	365,76	356,56	361,16
3		40,00	40,50	347,70	339,17	343,43
4		45,00	42,00	274,73	315,37	295,05
5		45,00	44,50	274,73	280,93	277,83
6		39,00	40,00	365,76	347,70	356,73
7		41,50	44,00	323,02	287,36	305,19
8		42,50	41,50	308,00	323,02	315,51
Media						327,007
Desviación Standard						32,81

Tabla 8.4. Microdureza del polvo de aleado mecánico de 2 horas.

Polvo Ti 15Mo Ale. Mec. 4h 150 rpm con RECOCIDO en el polvo 2h 890°C						
	Carga	D1	D2	DV1	DV2	DV
1	0,3	37,00	38,50	406,37	375,32	390,85
2		33,50	33,00	495,72	510,85	503,29
3		39,00	41,00	365,76	330,95	348,35
4		39,00	40,50	365,76	339,17	352,46
5		38,50	38,00	375,32	385,26	380,29
6		35,00	37,00	454,14	406,37	430,25
7		40,00	38,50	347,70	375,32	361,51
8		36,50	37,00	417,58	406,37	411,97
9		36,50	38,00	417,58	385,26	401,42
10		37,00	36,50	406,37	417,58	411,97
Media						399,24
Desviación Standard						45,64

Tabla 8.5. Microdureza del polvo de aleado mecánico de 4 horas.

Por último se ha realizado un análisis mediante SEM del polvo. En la siguiente imagen se puede observar la granulometría y la forma de las partículas de Ti – 15Mo de los polvos de 2 y 4 horas:

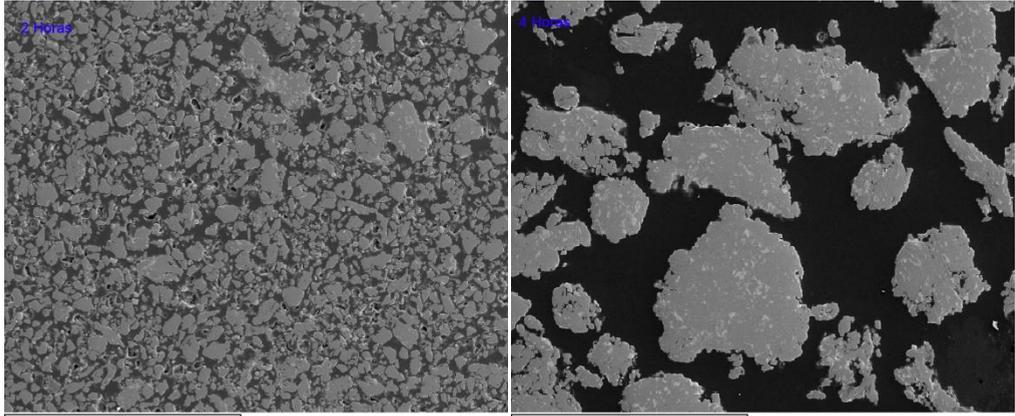


Figura 8.7. Imágenes de SEM del polvo aleado mecánicamente 2 y 4 horas preparado para metalografía.

Se han tomado imágenes del polvo en conjunto sin hacer una preparación metalografía.

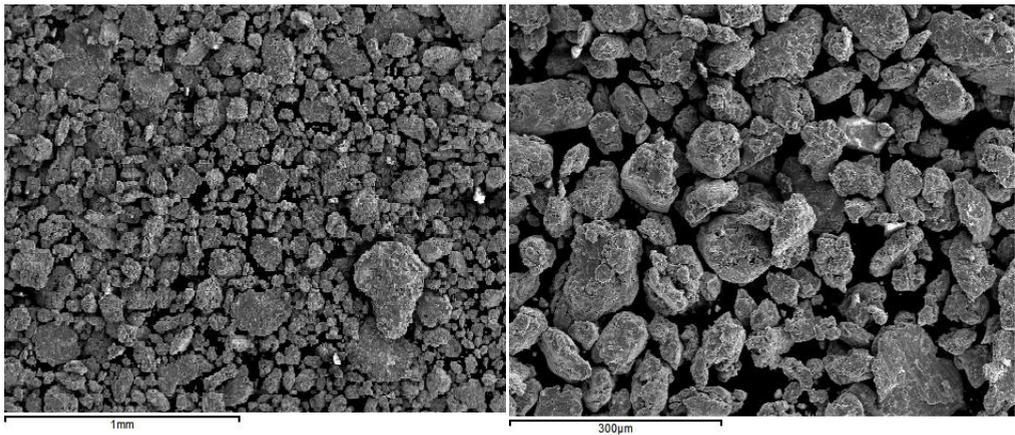


Figura 8.8. Imágenes de SEM del polvo aleado mecanicamete 2 y 4 horas sin preparar.

En la figura siguiente se observa con detalle como en el polvo que ha estado en el molino 4 horas si que ha habido aleado mecánico. Esta imagen ha sido tomada mediante electrones electrodispersados ya que ofrecen mayor contraste y diferencia entre las distintas composiciones. Mediante análisis

cuantitativo de los elementos presentes se observa como la parte de la partícula más abundante es titanio, la parte más brillante corresponden a inclusiones de molibdeno en la partícula mayor de titanio y las partículas restantes (más claras) son de circonita, procedente de la jarra donde se ha realizado la molienda. Cabe destacar que en todos los análisis a aparecido oro y es debido a la metalización que se le ha de hacer a las muestras para que sean totalmente conductoras y puedan ser observadas sin ningún tipo de problema.

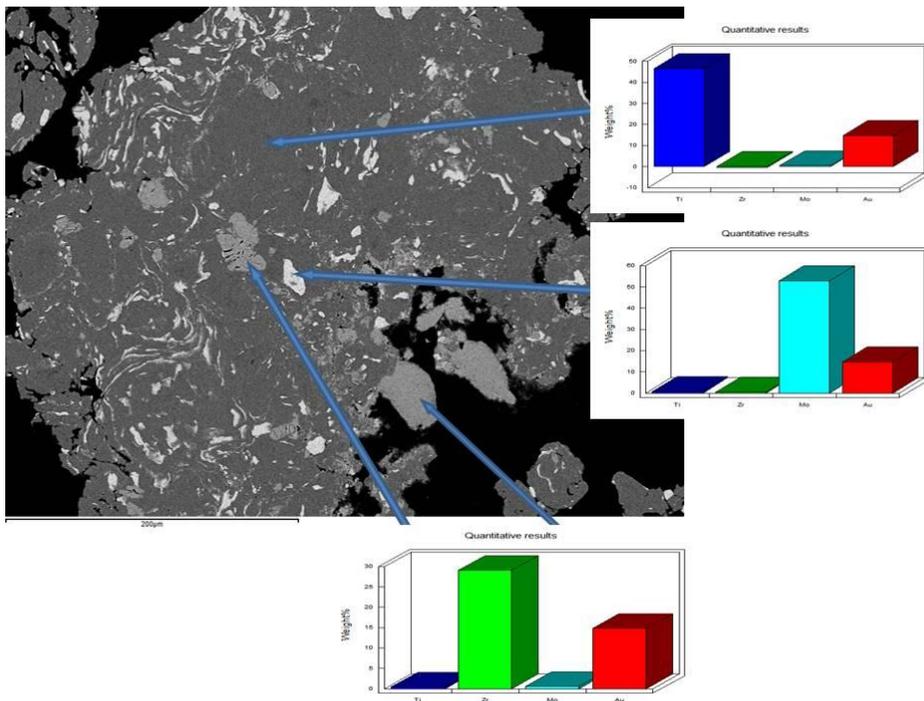


Figura 8.9. Composición química del polvo aleado mecánicamente durante 4 horas.

En el polvo que se ha molido 2 horas solo aparecen algunas partículas más grandes en las que si que se puede observar como esta empezando el aleado mecanico.

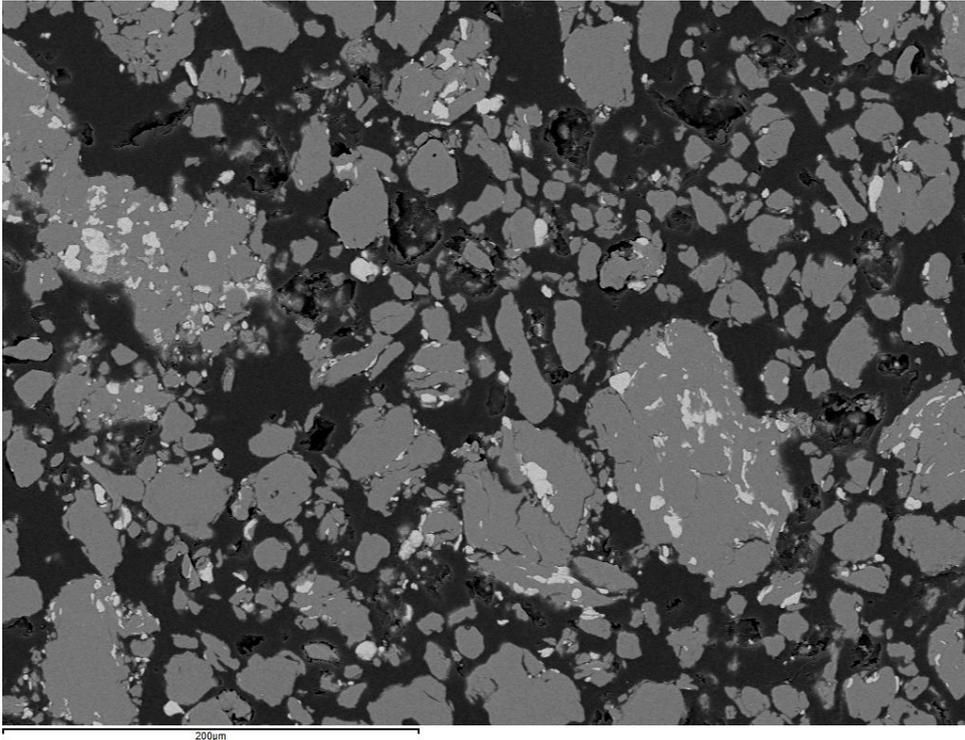


Figura 8.10. Vista general de SEM del polvo aleado mecánicamente durante 2 horas.

Entrando en el análisis de las muestras ya sinterizadas y con los tratamientos de recocido en los casos que anteriormente se han nombrado, se puede observar como la microestructura de las muestras obtenidas es semejante en todos los casos.

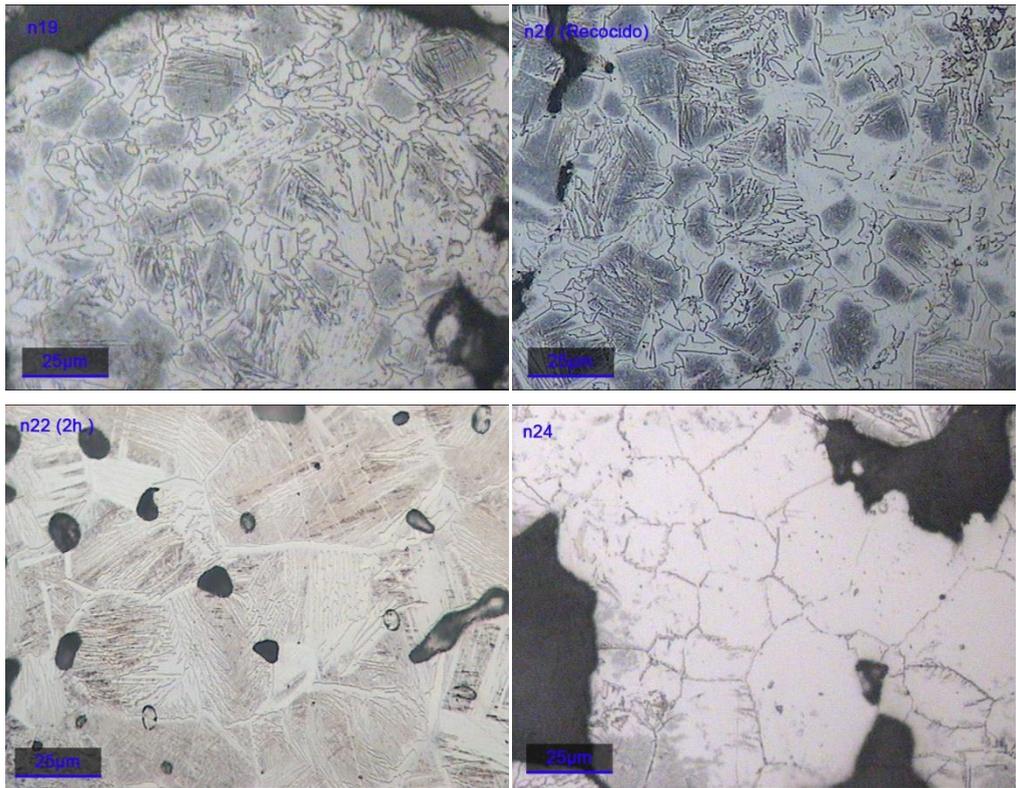


Figura 8.11. Microestructura de las muestras obtenidas por aleado mecánico de baja energía.

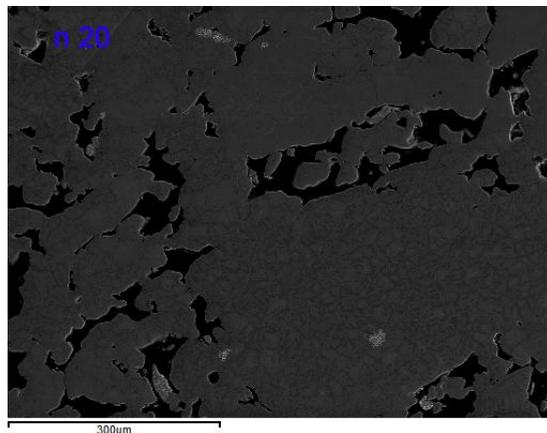
Se observa la influencia del tamaño de partícula en la comprensibilidad de las muestras. El menor tamaño de partícula de la muestra n22 (molienda de 2 horas) proporciona una porosidad menor y un poro mas redondeada. La caracterización geométrica de las muestras se expone en la siguiente tabla resumen:

Id.	Aleación	Contracción (%)	Porosidad (%)	Densidad en verde (g/cm ³)	Densidad (g/cm ³)
19	Ti - 15 Mo	3,91	29	3,40	3,51
20	Ti - 15 Mo	5,91	33	3,40	3,60
22	Ti - 15 Mo	20,19	12	3,52	4,73
24	Ti - 15 Mo	4,62	34	3,31	3,46

Tabla 8.6. Caracterización física de probetas obtenidas por aleado mecánico de baja energía.

Se puede observar como la contracción en las muestras en que si que ha habido aleado mecánico es muy baja y la porosidad muy alta. Por consiguiente los valores de densidad en verde son muy bajos y también muy próximos a los valores de densidad después de sinterizar.

Las imágenes de SEM revelan que los distintos tratamientos de recocido no repercuten en resultados o cambios destacables en las muestras. También se puede observar la gran diferencia entre la muestra en la que el polvo solo ha estado 2 horas en el molino (n20) y las demás, que han estado 4 horas.



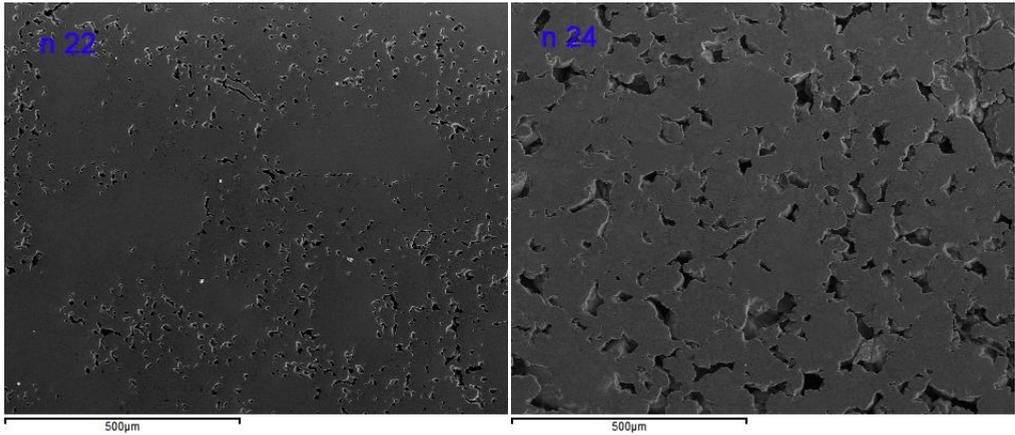


Figura 8.12. Imágenes tomadas con SEM de las aleaciones obtenidas por aleado mecánico.

Cabe destacar como en las muestra n22 se observa la forma primitiva de las partículas que si que ha habido aleado que al tener una dureza mayor no han permitido una buena compactación de el polvo de titanio sin alear. Esto se puede comprobar analizando de forma cuantitativa la presencia de los distintos elementos.

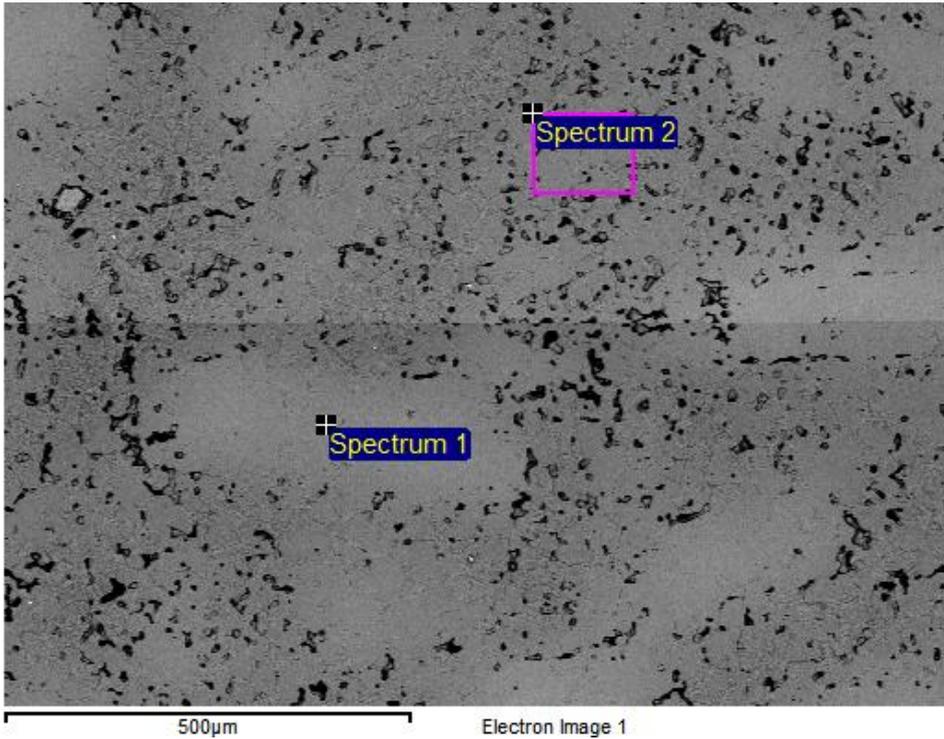


Figura 8.13. Imagen de detalle tomada con SEM de la aleación n22.

	Ti	Zr	Mo
Spectrum 1	79.99	0.53	19.48
Spectrum 2	83.96	1.30	14.74

Tabla 8.7. Composición química de varias zonas de la aleación n22 obtenida por EDX.

En cuanto a las muestras n20 y n24 se observa la misma microestructura y una composición equivalente en ambas. Se observa como aparece una fase muy pobre en contenido de molibdeno en ambas muestras.

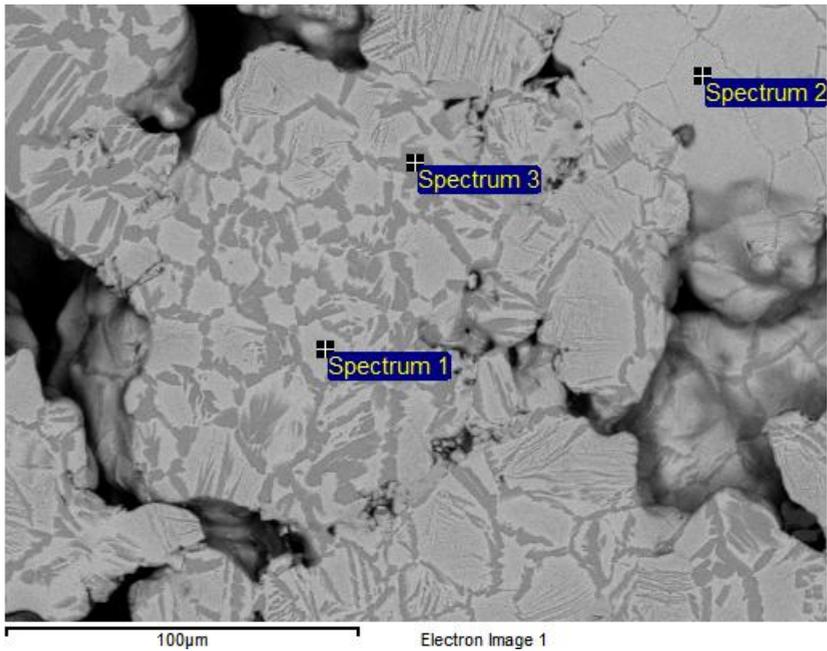


Figura 8.14. Imagen de detalle tomada con SEM de la aleación n20.

	Ti	Zr	Mo
Spectrum 1	81.96	3.23	14.81
Spectrum 2	79.01	3.04	17.95
Spectrum 3	97.32	1.59	1.09

Tabla 8.8. Composición química de varias zonas de la aleación n20 obtenida por EDX.

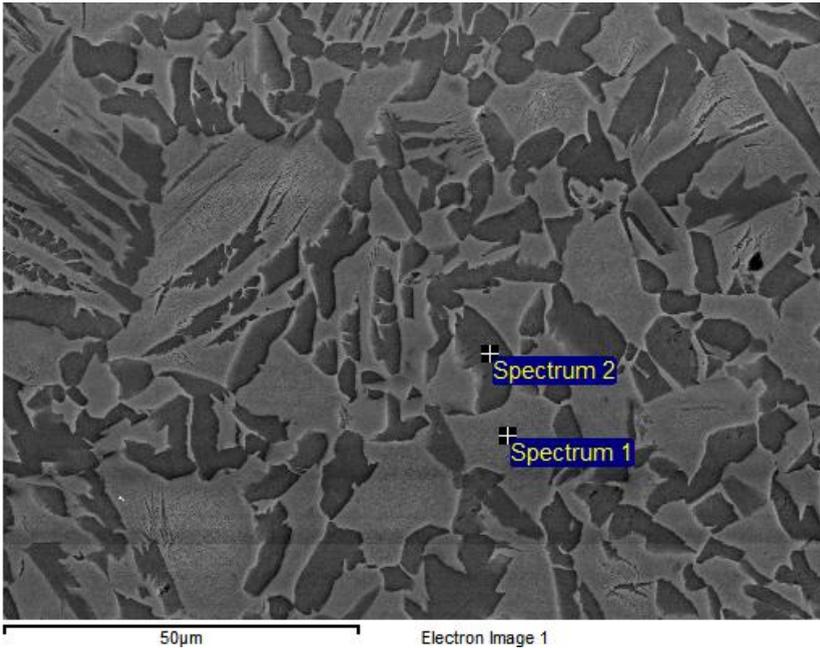


Figura 8.15. Imagen de detalle tomada con SEM de la aleación n24.

	Ti	Zr	Mo
Spectrum 1	81.40	3.42	15.17
Spectrum 2	96.58	1.93	1.49

Tabla 8.9. Composición química de varias zonas de la aleación n22 obtenida por EDX.

8.2 Mezcla elemental de polvos.

Mediante mezcla elemental de polvos se ha llevado a cabo el procesado de distintas series de probetas de la familia del Ti-Mo. Con esta técnica se han obtenido de forma relativamente fácil muestras de las aleaciones de titanio con molibdeno que se han estudiado y ensayado con posterioridad. El primer paso para obtener dichas muestras es realizar la mezcla elemental de polvos metálicos del titanio y del molibdeno. Tanto el titanio como el molibdeno utilizados en estas

series son los mismos que se han utilizado con anterioridad y por lo tanto tienen las mismas referencias y características anteriormente comentadas.

El polvo de titanio se ha utilizado tal y como se recibe. Mientras que el molibdeno se ha tratado con diversos procesos anteriores a la mezcla elemental. Esto se realiza para optimizar los procesos de difusión y obtener muestras homogéneas. La relación de aleaciones que se han estudiado es la siguiente:

Id.	Aleación	Presión de compactación (MPa)	Temperatura de sinterizado (°C)	Molibdeno
15	Ti - 15 Mo	400	1250	sin modificar
17	Ti - 15 Mo	400	1300	sin modificar
18	Ti - 7,5Mo	400	1250	sin modificar
23	Ti - 15 Mo	400	1250	tamizado <0,1mm
25	Ti - 15 Mo	400	1250	tamizado <0,025mm
26	Ti - 20 Mo	400	1250	tamizado <0,025mm
27	Ti - 25 Mo	400	1250	tamizado <0,025mm
28	Ti - 30 Mo	400	1250	tamizado <0,025mm

Tabla 8.10. Relación de probetas obtenidas mediante mezcla elemental de polvos.

Para obtener todas las muestras se ha seguido el mismo esquema:

- Mezcla de polvos metálicos en la proporción adecuada en túbula.
- Compactación de las muestras mediante prensa uniaxial manual y matriz cilíndrica de acción simple de 20 mm. de diámetro a temperatura ambiente.
- Sinterizado en horno de alto vacío.

La mezcla elemental de polvos se ha llevado a cabo en una túbula. Los polvos han estado en la túbula 20 minutos en total y la potencia de giro ha sido

media alta (7 sobre 10). La sinterización se ha realizado en el horno de tubo en alto vacío que ya se ha comentado en el apartado experimental. Hay una pequeña variación entre la temperatura máxima de sinterización ya que la muestra 17 se ha sinterizado a 1300 °C en vez de los 1250 °C que se han sinterizado todas las otras muestras.

En primer lugar se han caracterizado las variaciones dimensionales y de densidad que han experimentado las muestras antes y después de sinterizado. Para calcular un valor de densidad representativo se ha optado por calcular la densidad relativa en función de la densidad teórica de las aleaciones. La tabla 8.11 muestra la densidad teórica de las aleaciones.

Aleación	Masa Ti (%)	Masa Mo (%)	Densidad Ti (gr/cm ³)	Densidad Mo (gr/cm ³)	Densidad teórica (gr/cm ³)
Ti - 7,5Mo	92,5	7,5	4,51	10,28	4,70
Ti - 15 Mo	85	15			4,92
Ti - 20 Mo	80	20			5,08
Ti - 25 Mo	75	25			5,24
Ti - 30 Mo	70	30			5,42

Tabla 8.11. Densidad teórica de las aleaciones Ti-Mo.

Los cálculos se han realizado siguiendo la siguiente expresión donde m_1 y m_2 es el porcentaje en masa de cada elemento de la aleación y ρ_1 y ρ_2 son las densidades correspondientes a cada elemento.

$$\rho_t = \frac{100}{\left(\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} + \dots\right)}$$

Con esto, en la siguiente tabla se observa la densidad relativa de las muestras cuando estas están en verde (antes de sinterizar) y la densidad relativa final:

Id.	Aleación	Densidad teórica de la aleación (gr/cm ³)	Densidad en verde (gr/cm ³)	Des. Stand.	Densidad final (gr/cm ³)	Des. Stand.
15	Ti - 15 Mo	4,92	3,35	0,09	4,40	0,13
17	Ti - 15 Mo	4,92	3,28	0,04	4,46	0,11
18	Ti - 7,5Mo	4,70	3,27	0,05	4,15	0,31
23	Ti - 15 Mo	4,92	3,67	0,03	4,50	0,06
25	Ti - 15 Mo	4,92	3,58	0,04	4,53	0,07
26	Ti - 20 Mo	5,08	3,58	0,03	4,53	0,05
27	Ti - 25 Mo	5,24	3,76	0,05	4,65	0,05
28	Ti - 30 Mo	5,42	3,86	0,06	4,67	0,07
Id.	Aleación	Densidad relativa en verde (%)		Densidad relativa final (%)		
15	Ti - 15 Mo	68,08		89,47		
17	Ti - 15 Mo	66,66		90,64		
18	Ti - 7,5Mo	69,51		88,22		
23	Ti - 15 Mo	74,58		91,45		
25	Ti - 15 Mo	72,76		92,06		
26	Ti - 20 Mo	70,52		89,24		
27	Ti - 25 Mo	71,73		88,71		
28	Ti - 30 Mo	71,23		86,18		

Tabla 8.12. Caracterización física de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental.

Se puede observar como la densidad en verde es relativamente baja rondando los valores del 70 % de la densidad teórica, también se puede ver como la densidad final es bastante alta dado que los valores de densidad relativa final están en torno al 90 % por lo que en la etapa de sinterizado se produce un alta densificación ya que se pasa de valores del 70 % al 90 %. Esto se ve reflejado en la

contracción de las muestras. Se ha medido la contracción radial, ya que es la dimensión mayor y los cambios se observan con mayor claridad. También se ha medido la contracción volumétrica que muestra una idea más general de la contracción total sufrida en la etapa de sinterizado.

Id.	Aleación	Radio en verde (mm)	Des. Stand	Radio final (mm)	Des. Stand	Contracción radial (%)
15	Ti - 15 Mo	10,07	0,02	9,07	0,05	9,83
17	Ti - 15 Mo	10,09	0,02	9,05	0,05	10,36
18	Ti - 7,5Mo	10,07	0,01	9,12	0,03	9,40
23	Ti - 15 Mo	10,03	0,01	9,27	0,03	7,54
25	Ti - 15 Mo	10,03	0,02	9,18	0,06	8,46
26	Ti - 20 Mo	10,05	0,01	9,25	0,05	8,03
27	Ti - 25 Mo	10,05	0,01	9,36	0,05	6,89
28	Ti - 30 Mo	10,05	0,01	9,45	0,05	6,03
Id.	Aleación	Des. Stand	Contracción volumétrica (%)		Des. Stand	
15	Ti - 15 Mo	0,45	-32,81		3,49	
17	Ti - 15 Mo	0,33	-35,87		2,62	
18	Ti - 7,5Mo	0,29	-27,09		9,12	
23	Ti - 15 Mo	0,25	-22,58		2,22	
25	Ti - 15 Mo	0,52	-26,41		1,84	
26	Ti - 20 Mo	0,50	-27,64		1,88	
27	Ti - 25 Mo	0,43	-23,47		2,03	
28	Ti - 30 Mo	0,43	-21,11		2,73	

Tabla 8.13. Contracción de las muestras obtenidas por mezcla elemental.

Se observa una contracción homogénea en todas las muestras con valores nunca mayores del 10 % en la contracción radial y entre 20 – 30 % para valores de contracción volumétrica. Cabe destacar que la contracción es mucho mayor en la muestra 17 (Ti - 15Mo) ya que esta muestra se sinterizo a una temperatura máxima de sinterizado de 1300 °C por lo que este factor se caracteriza como clave a la hora de estudiar la contracción en las aleaciones Ti – Mo. Hay que considerar

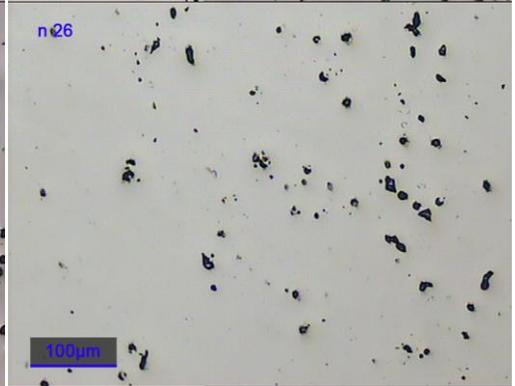
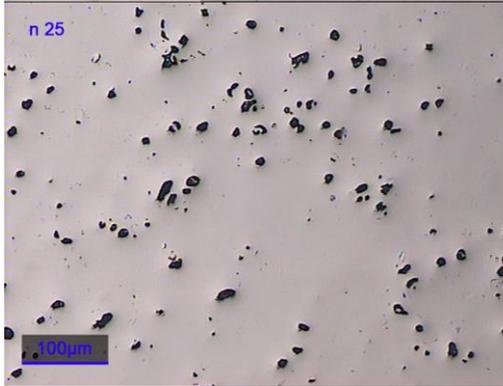
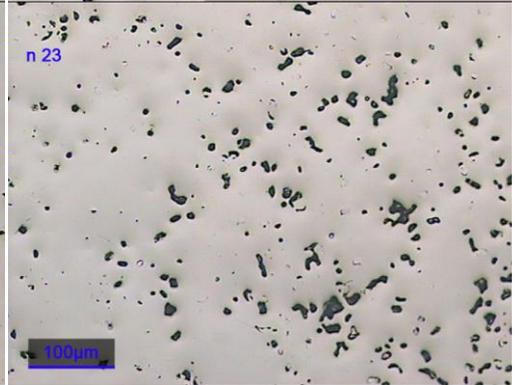
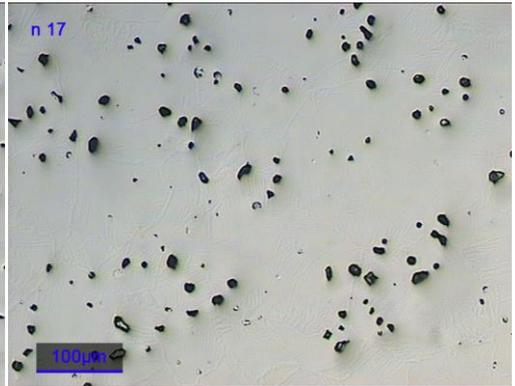
que no se encuentra ningún tipo de cambio de comportamiento, tanto en la contracción como en la densidad, influenciado por el porcentaje de molibdeno o por el procesado de este.

Por otro lado se ha medido la porosidad de las muestras. Como ya se ha observado en las muestras de aleado mecánico, la diferencia entre las mediciones de porosidad con el ensayo del método de Arquímedes y por medio de tratamiento de imagen es mínima por lo que aquí solo se van a exponer los resultados de tratamiento de imagen. Los valores de porosidad para las muestras de mezcla elemental son los siguientes:

Id.	Aleación	Porosidad Media (%)	Desviación Standard
15	Ti - 15 Mo	3,47	0,9
17	Ti - 15 Mo	3,75	0,8
18	Ti - 7,5Mo	2,76	0,24
23	Ti - 15 Mo	7,89	3,86
25	Ti - 15 Mo	6,48	1,83
26	Ti - 20 Mo	2,31	0,51
27	Ti - 25 Mo	4,03	1,15
28	Ti - 30 Mo	4,22	0,79

Tabla 8.14. Porosidad de las muestras procesadas mediante mezcla elemental.

Se observa como los valores son muy bajos en todos los caso. La influencia de factores como la temperatura de sinterizado o el tamizado del molibdeno no es perceptible en ninguno de los casos. El tipo de porosidad que se observa en las aleaciones con menor contenido de elemento aleante es redondeado, con poros grandes y uniformemente distribuidos por todo el material. En las siguientes imágenes se observa la porosidad de las muestras.



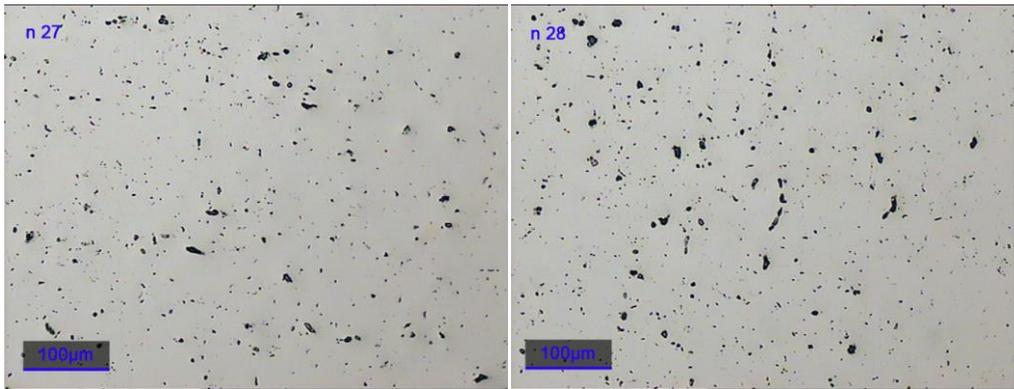


Figura 8.16. Imágenes obtenidas para medir la porosidad.

Una vez se ha estudiado la porosidad de las muestras se ha procedido a realizar el ataque químico con reactivo de Kroll como se indica en el apartado experimental. Esto ha revelado la microestructura de las aleaciones y los bordes o fronteras de grano con lo que se puede estudiar la microestructura, la homogeneidad de la misma, el tamaño de grano, la forma de los granos, etc...

En las muestras con mayores contenidos en elemento aleante se han tenido problemas a la hora de atacar la muestra ya que el porcentaje de molibdeno es muy alto y no se revela de forma homogénea la microestructura en todas las zonas por lo que se ha tenido que hacer un estudio de los mejores reactivos que se podían utilizar pero se ha llegado a la conclusión de que el mejor reactivo a utilizar es el reactivo de Kroll que se ha estado utilizando desde el principio, 3 ml HF + 6 ml HNO₃ + 100 ml H₂O. En las primeras muestras en las que el molibdeno no estaba tamizado se puede observar como se forman aglomerados y heterogeneidades que repercuten en la aparición de partículas de molibdeno no disueltas en la matriz de titanio. Por consiguiente el contenido de molibdeno en el resto de la muestra es menor de lo esperado y la microestructura no es β sino que es $\alpha + \beta$. en las zona próximas a las partículas de molibdeno la concentración de este es mayor por lo que si que aparece estructura β . En las siguientes imágenes se observan las partículas de molibdeno, la microestructura α

+ β y los granos de β que aparecen cuando la concentración de molibdeno es mayor. Estas imágenes pertenecen a la muestra n 15 (Ti - 15Mo sin tamizar).

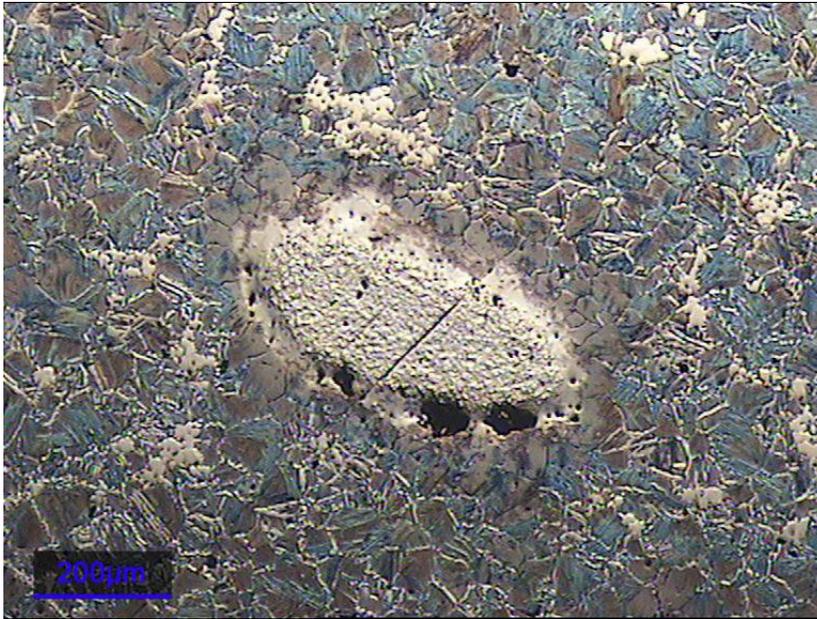


Figura 8.17. Detalle de una partícula de molibdeno en la muestra n15.

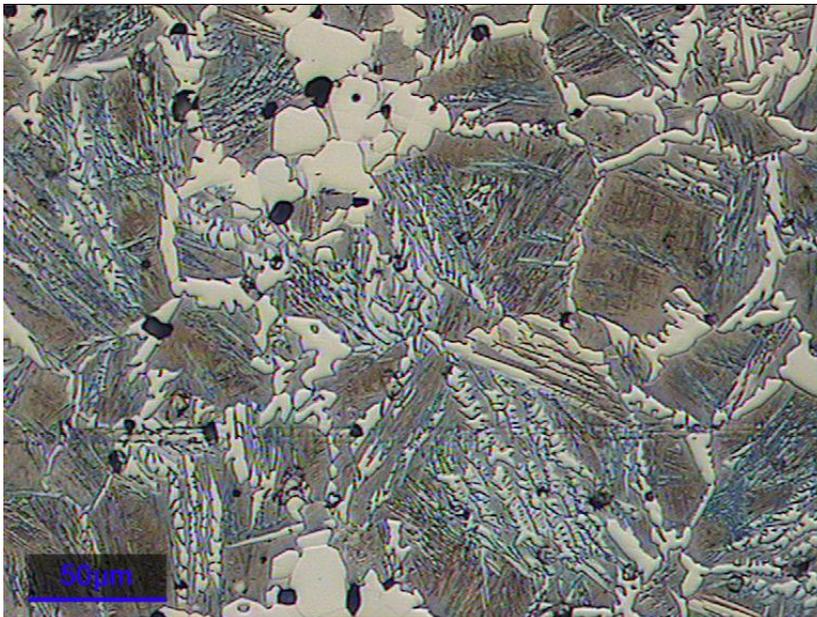


Figura 8.18. Microestructura $\alpha + \beta$ de la muestra n15.

La muestra n 17 contiene el mismo porcentaje de molibdeno pero se ha intentado corregir la falta de homogeneidad estructural aumentando la temperatura de sinterizado, de 1250 °C se ha pasado a 1300 °C. Al aumentar la temperatura se aumenta la energía libre del sistema por lo que hay mayor facilidad de que se den los procesos de difusión en estado sólido que son al fin y al cabo por los que se logra el aleado del material. Se observan la misma falta de difusión del molibdeno por lo que este aumento de temperatura es inútil. La microestructura continua siendo $\alpha + \beta$ aunque parece que hay mejor distribución y homogeneidad estructural.



Figura 8.19. Detalle de una partícula de molibdeno en la muestra n17.



Figura 8.20. Microestructura $\alpha + \beta$ de la muestra n17.

En las siguientes figuras se observa la microestructura de la muestra con un 7.5 % de Mo (n 18). No hay ningún tipo de cambio en la difusión ni en la microestructura $\alpha + \beta$.



Figura 8.21. Detalle de una partícula de molibdeno en la muestra n18.

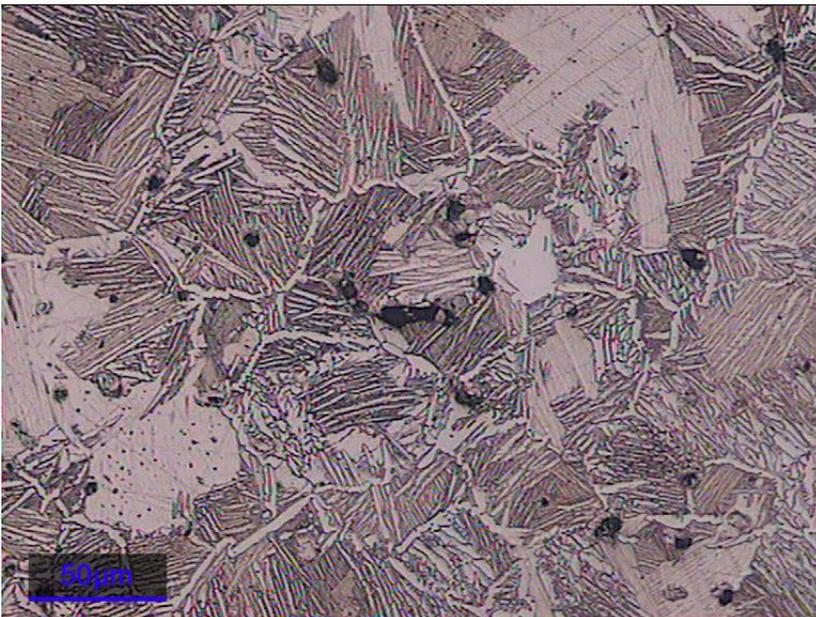


Figura 8.22. Microestructura $\alpha + \beta$ de la muestra n18.

Para evitar esta falta de homogeneidad y la aparición de partículas embebidas dentro de la matriz de titanio se ha optado por tamizar el molibdeno

para que la superficie útil sea mayor y se pueda dar con mayor facilidad la difusión del molibdeno al titanio o viceversa. En la muestra n 23 se ha tamizado el Mo con una luz de malla de 1 mm como se ha indicado con anterioridad.

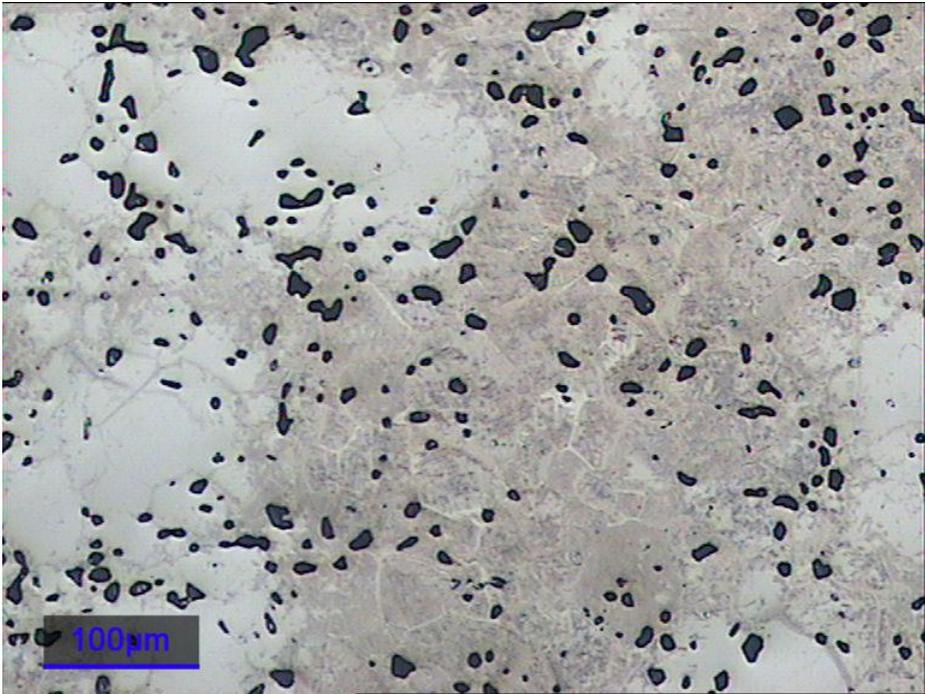


Figura 8.23. Imagen general de la microestructura de la muestra n23.

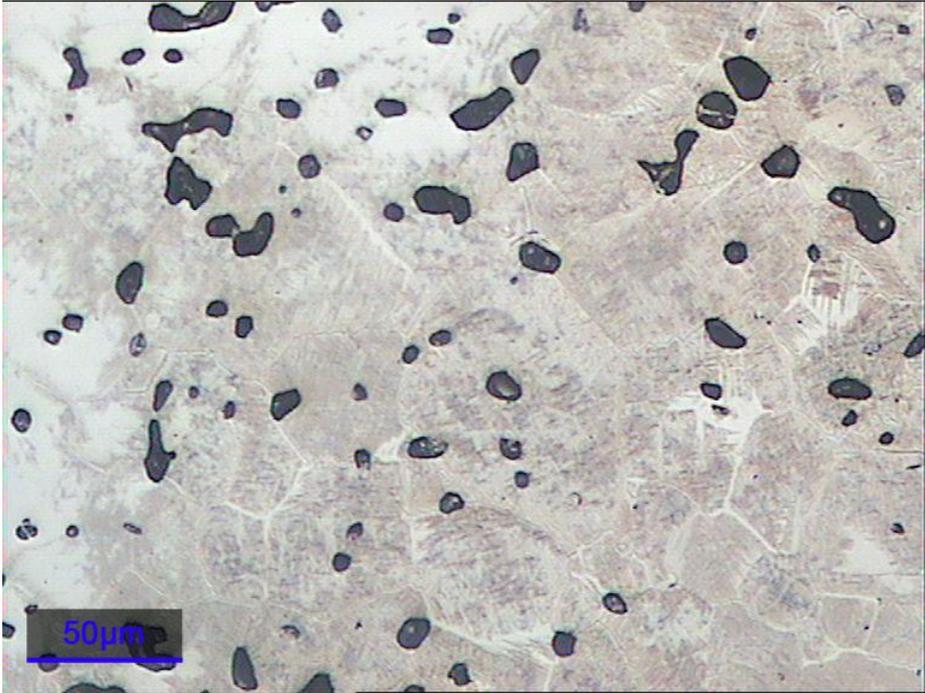


Figura 8.24. Microestructura $\alpha + \beta$ de la muestra n23.

Ya no se observan partículas embebidas de molibdeno pero sí que se observa una heterogeneidad en la efectividad y penetración del ataque químico, lo que da a entender que hay una diversidad composicional, esta suposición se va a debatir más tarde mediante imágenes de microscopía óptica de barrido.

Se ha optado por tamizar el molibdeno con una luz de malla menor favorecer aun más la difusión en la etapa de sinterizado. En la muestra n 25 (Ti – 15Mo) se ha utilizado molibdeno con un tamaño de partícula menor de 25 micras. Se observa que el ataque es prácticamente homogéneo, la microestructura continua siendo $\alpha + \beta$ pero ya mucho más fina, las laminas de $\alpha + \beta$ son casi imperceptibles. Este método de tamizar el molibdeno con un tamiz con luz de malla menor de 25 micros se ha tomado como estándar para obtener las

aleaciones con mayores porcentajes de Mo ya que se observa que la microestructura es prácticamente homogénea.

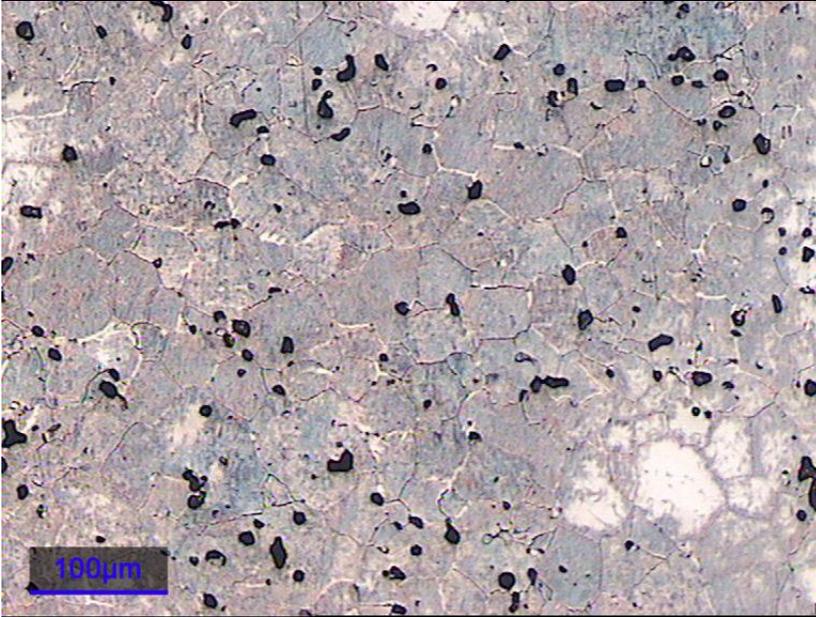


Figura 8.25. Imagen general de la microestructura de la muestra n25 (Ti-15Mo).

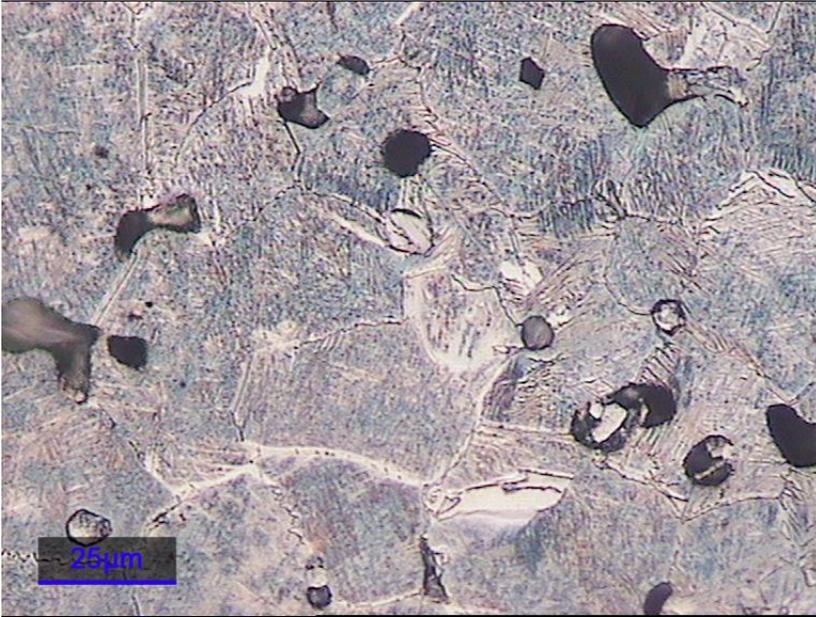


Figura 8.26. Microestructura $\alpha + \beta$ de la muestra n25 (Ti-15Mo).

Las imágenes de las muestras n 26, n 27 y n 28 muestra que la microestructura ya es totalmente β .

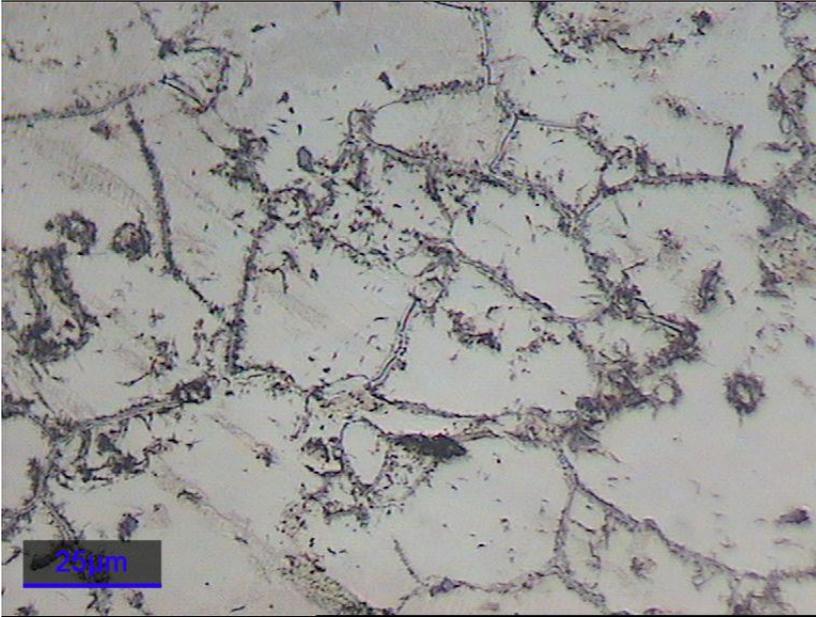


Figura 8.27. Microestructura β de la muestra n26 (Ti-20Mo).

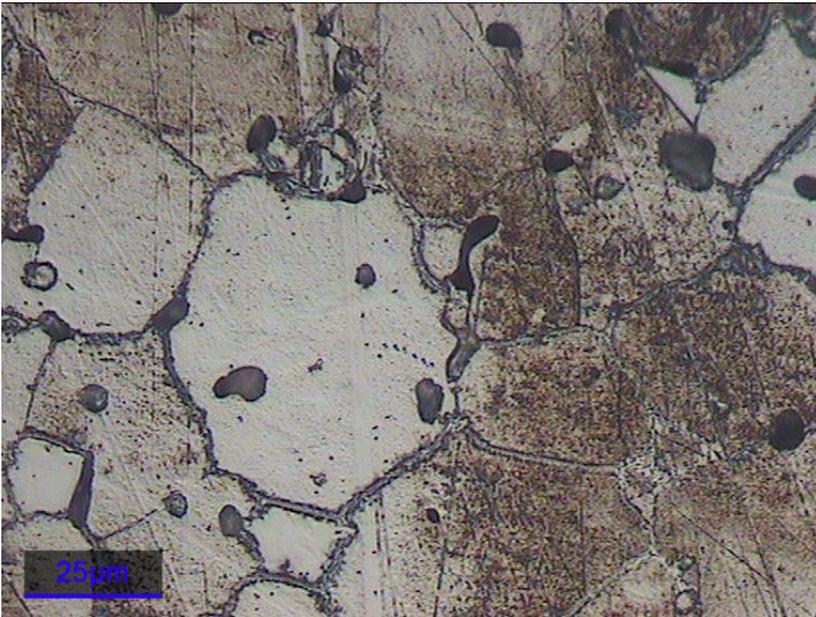


Figura 8.28. Microestructura $\alpha + \beta$ de la muestra n27 (Ti-25Mo).

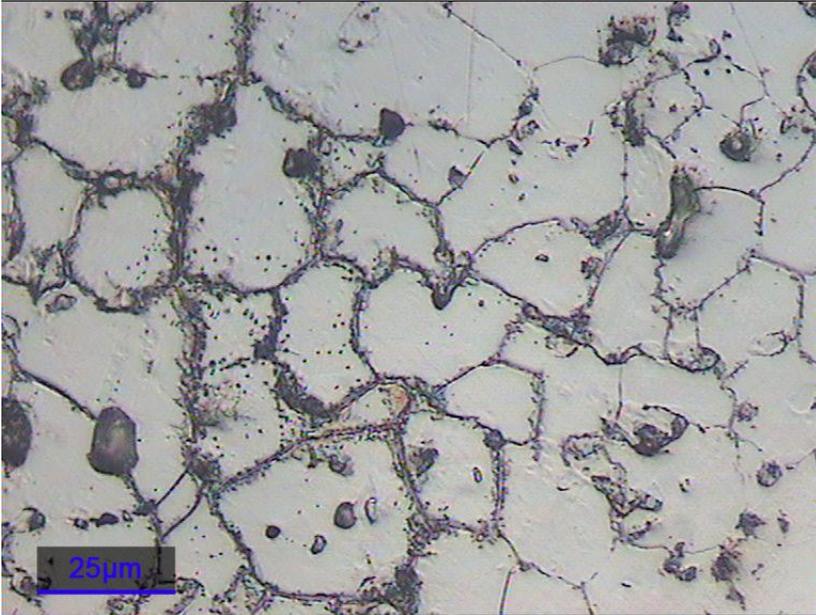


Figura 8.29. Microestructura β de la muestra n28 (Ti-30Mo).

Como se puede observar en todas las figuras anteriores el tipo de grano que prevalece en todas las muestras es de tipo equiaxial ya que en todos los casos el enfriamiento ha sido lento y uniforme por lo que hay suficiente tiempo y calor para que no se formen granos dendríticos. No aparece ningún tipo de influencia por el porcentaje de molibdeno o del procesado.

Se ha medido el tamaño de grano a partir de las imágenes microestructurales tomadas. Cabe destacar que los siguientes ensayos se han realizado solo sobre las muestras n25, n26, n27 y n28, es decir, Ti – 15Mo, Ti – 20Mo, Ti – 25Mo y Ti – 30Mo con el molibdeno tamizado con un tamaño de partícula menor de 25 micras, ya que ha sido el proceso de preparación que mejores resultados han dado. En la tabla que se muestra a continuación se pueden ver el tamaño de grano medio:

Id.	Aleación	Tamaño de grano (μm)	Desviación Standard
25	Ti - 15 Mo	59,9	3,66
26	Ti - 20 Mo	35,67	9,61
27	Ti - 25 Mo	29,75	12,87
28	Ti - 30 Mo	19,71	7,97

Tabla 8.15. Tamaño de grano de la serie de mezcla elemental estudiada.

En la siguiente figura se puede observar la tendencia que sigue el tamaño de grano en función del contenido de Molibdeno:

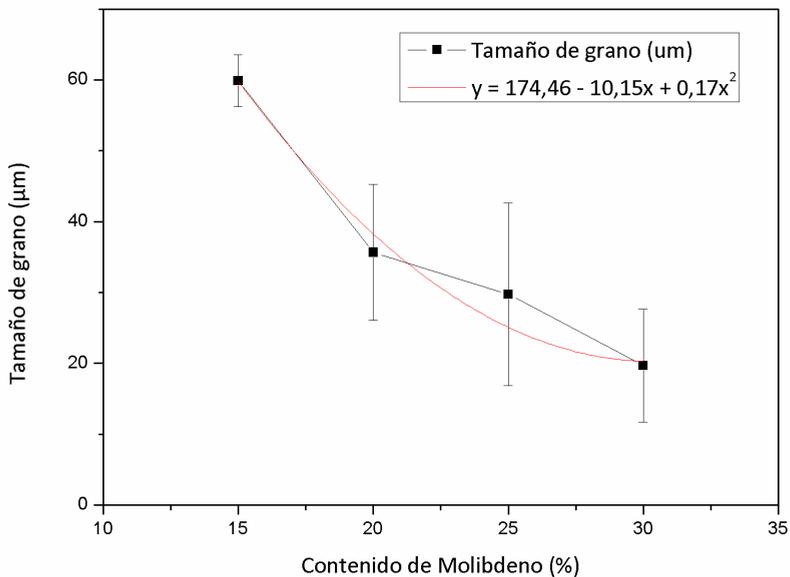


Figura 8.30. Gráfica del tamaño de grano & porcentaje de Mo y su tendencia.

Una vez se tiene ya una idea general de la microestructura de las muestras se ha procedido a caracterizarlas mecánicamente. El primer ensayo que se ha realizado ha sido el de microdureza. Para este ensayo se han utilizado las muestras que se han preparado para observar la microestructura pero cuando están en estado de pulido, antes de atacar químicamente. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos.

Id.	Aleación	Dureza Vickers	Desviación Standard
25	Ti - 15 Mo	331	29
26	Ti - 20 Mo	250	16
27	Ti - 25 Mo	230	34
28	Ti - 30 Mo	176	23

Tabla 8.16. Microdureza de las aleaciones de mezcla elemental.

Como con la caracterización del tamaño de grano de las muestras, se observa mucho mejor la evolución de la dureza de la aleación en función del contenido de molibdeno en una gráfica:

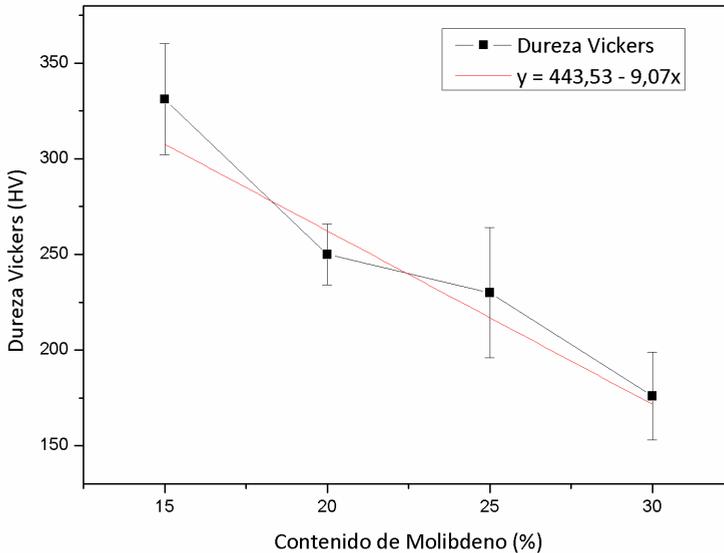


Figura 8.31. Gráfica de la microdureza & porcentaje de Mo y su tendencia.

Una vez se tiene los datos de dureza se ha procedido a obtener el módulo elástico de las probetas con el ensayo de ultrasonidos. Como ya se ha comentado en apartados anteriores este ensayo no destructivo relaciona la velocidad de propagación de una onda ultrasónica con el módulo elástico del material. Estos ensayos también se han hecho en la Universidad de Sevilla como con las muestras

de aleado mecánico. El procedimiento experimental seguido ya se ha explicado en el apartado pertinente. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos de módulo elástico para las probetas con el Mo tamizado con un tamaño de partícula menor de 25 micras. El resultado mostrado es la media del ensayo a 5 probetas distintas de cada serie.

Id.	Aleación	Módulo Elástico (GPa)	Desviación Standard
25	Ti - 15 Mo	90,61	3,12
26	Ti - 20 Mo	87,20	1,28
27	Ti - 25 Mo	84,21	2,94
28	Ti - 30 Mo	75,53	0,42

Tabla 8.16. Módulo elástico obtenido por ultrasonidos de las aleaciones de mezcla elemental.

El ensayo de nanoindentación se ha realizado para complementar los datos obtenidos de módulo elástico obtenidos en el ensayo de ultrasonidos y los datos de dureza obtenidos mediante microdureza. Este ensayo es muy específico y la zona de ensayo es muy reducida por lo que se han realizado múltiples indentaciones en el material para descartar los valores anómalos (se indenta cerca de un poro o en una zona deformada plásticamente, etc...). Se ha indentado una matriz de 5 x 5 en cada muestra:

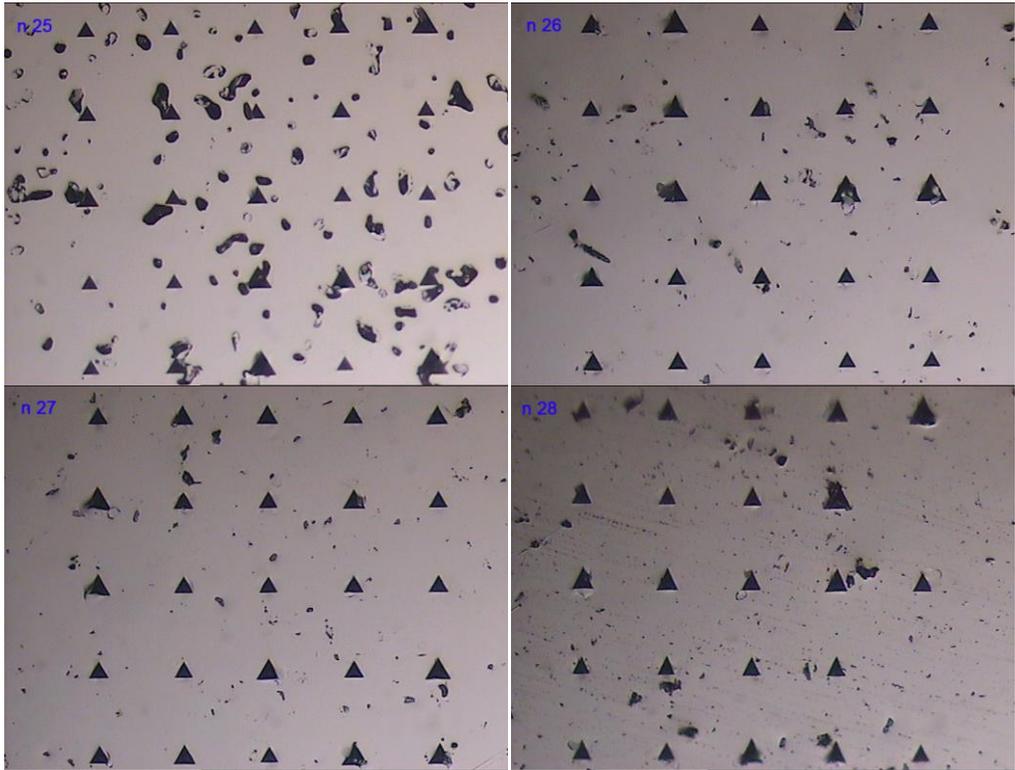


Figura 8.32. Matrices de nanoindentación.

Mediante estudios previos se ha optimizado el método de ensayo y se ha aplicado una carga constante de 200 mN con lo que se ha obtenido huellas que varían entre 1500-2500 nm en función de la dureza de la aleación. Los valores de dureza y módulo elástico tomados corresponden al punto de máxima carga. Las curvas que se obtienen de los ensayos de dureza y módulo elástico son las siguientes:

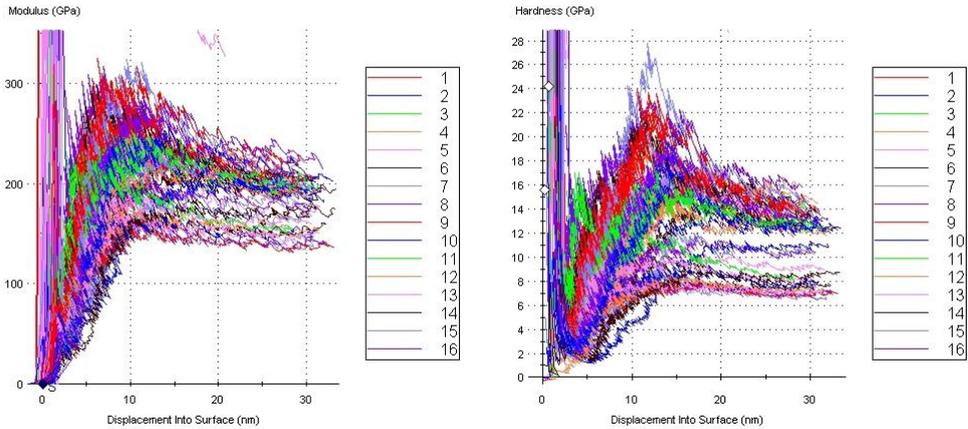


Figura 8.33. Ejemplo de las curvas de módulo y dureza obtenidas en el ensayo de nanoindentación.

Después de llevar a cabo un intenso tratamiento de los resultados se obtienen los valores promedio de las indentaciones validas:

Id.	Aleación	Módulo Elástico (GPa)	Desviación Standard	Nanodureza (GPa)	Desviación Standard
25	Ti - 15 Mo	105,03	11,34	3,54	0,75
26	Ti - 20 Mo	97,03	8,54	3,35	0,75
27	Ti - 25 Mo	99,59	8,33	3,23	0,44
28	Ti - 30 Mo	94,16	7,07	2,85	0,51

Tabla 8.17. Resultados de módulo elástico y nanodureza obtenidos en el ensayo de nanoindentación de las muestras de mezcla elemental de polvos.

Como complemento a estos resultados se pueden comparar con los ensayos anteriores. En la siguiente figura se muestra la evolución de la dureza Vickers (en GPa) y la dureza obtenida con el nanoindentador en función del contenido de molibdeno.

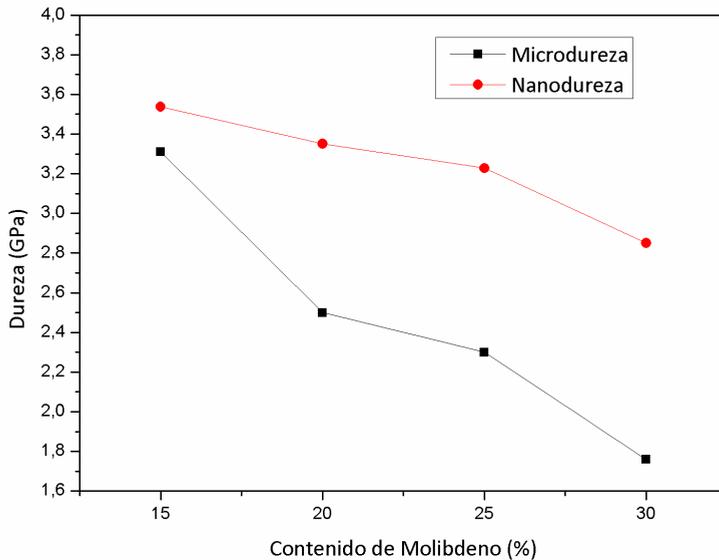


Figura 8.34. Evolución de la dureza de las aleaciones frente al contenido de Mo en los ensayos de microdureza Vickers y nanoindentación.

Se observa que la evolución es la misma, los valores de dureza se reducen cuanto mayor es el contenido de molibdeno en la aleación. La diferencia entre los ensayos es debida a las diferencias en la obtención de los resultados ya que, por ejemplo, en el ensayo de microdureza la medida se toma sin carga, es decir cuando ya ha habido la recuperación elástica del material mientras que en el ensayo de nanoindentación la medida se efectúa cuando la carga es máxima por lo que se tiene en cuenta la deformación plástica.

En el siguiente gráfico se observa la evolución del módulo elástico en función del porcentaje de Mo en los ensayos de nanoindentación y de ultrasonidos. Se observa la misma evolución en los resultados, a pesar de la diferencia entre ambas técnicas los resultados son muy parejos. Dicha comparación ha sido investigada y documentada en muchas publicaciones ya que

son dos métodos muy utilizados en la obtención del módulo elástico y más concretamente en aleaciones de titanio [26].

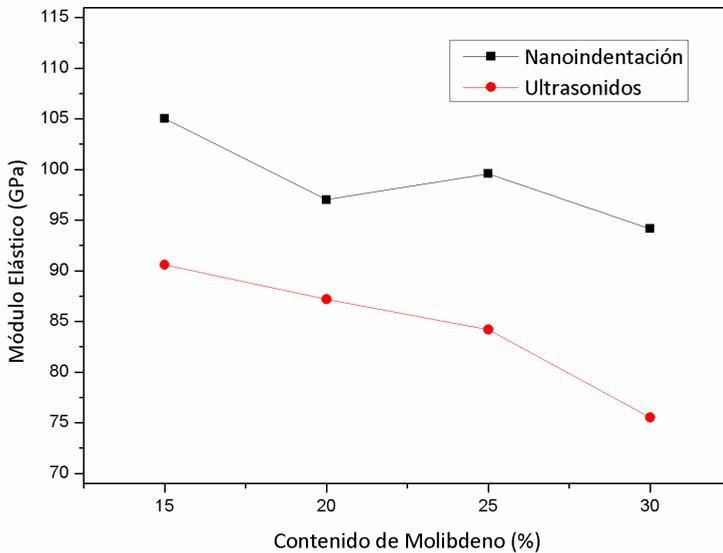


Figura 8.35. Evolución del módulo de elasticidad obtenidos por ultrasonidos y nanoindentación frente al contenido de Mo.

Para acabar con la caracterización mecánica se han llevado a cabo ensayos de flexión biaxial para comprobar la resistencia máxima de las aleaciones. El procedimiento que se ha llevado a cabo es el anteriormente comentado en el apartado experimental. Cabe destacar que ha habido grandes dificultades a la hora de obtener resultados viables de los ensayos ya que este ensayo está pensado para materiales frágiles como materiales cerámicos y las aleaciones con las que se ha estado trabajando no son lo bastante frágiles. Al realizar el ensayo las muestras con menores porcentajes de molibdeno experimentaban una deformación plástica excesiva en la zona de los apoyos. Esta deformación permitía colisionar el resto de la probeta con el cuerpo del soporte por lo que invalidaba el

ensayo. En la siguiente figura se muestra un ejemplo de cómo acaban las probetas no validas.



Figura 8.36. Imagen de las probetas después del ensayo de flexión biaxial.

Se puede observar como si que ha habido un inicio de grieta pero en ningún caso una rotura frágil. Estas aleaciones con las que no se ha llegado a la roturas son: n25, n26 y n27; es decir Ti – 15Mo, Ti – 20Mo y Ti – 25Mo. La aleación de Ti – 30Mo (n28) si que ha mostrado un comportamiento más frágil por lo que se ha podido llegar hasta la rotura, la fuerza máxima media soportada por las muestras es de 1560 MPa. La gráfica de uno de los ensayos es la que se puede observar en la figura 8.37.

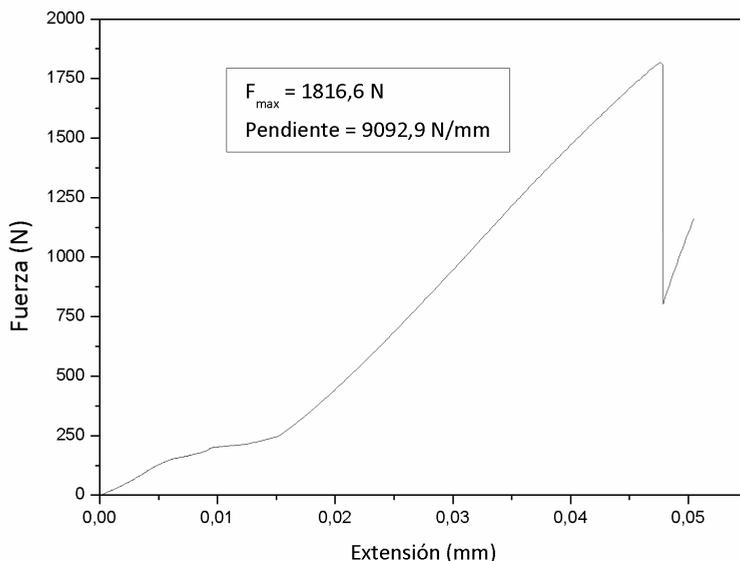


Figura 8.37. Gráfico del ensayo de flexión biaxial y la pendiente de la recta de la zona elástica en dicho ensayo.

Como se puede ver en la gráfica se ha calculado la pendiente en la zona elástica. Este valor es una aproximación a las propiedades elásticas del material y puede dar una idea de la evolución de dichas propiedades. Como no se han podido finalizar los ensayos en las demás aleaciones no se ha podido ver la evolución de dichas propiedades elásticas en función del porcentaje de elemento aleante.

Por último, se han obtenido imágenes mediante microscopia electrónica de barrido. Utilizando la técnica de electrones retrodispersados (EBS) se obtiene imágenes con mucho mas contraste, es decir, cuando la composición química es distinta aparece en distinta tonalidad. En el caso que nos ocupa aparecen zonas con distinta tonalidad lo que indica una falta de homogeneidad en la composición química del material. Cuanto mayor es el porcentaje de molibdeno mayor es esta

heterogeneidad. En las siguientes figuras se observan las imágenes tomadas por SEM mediante EBS.

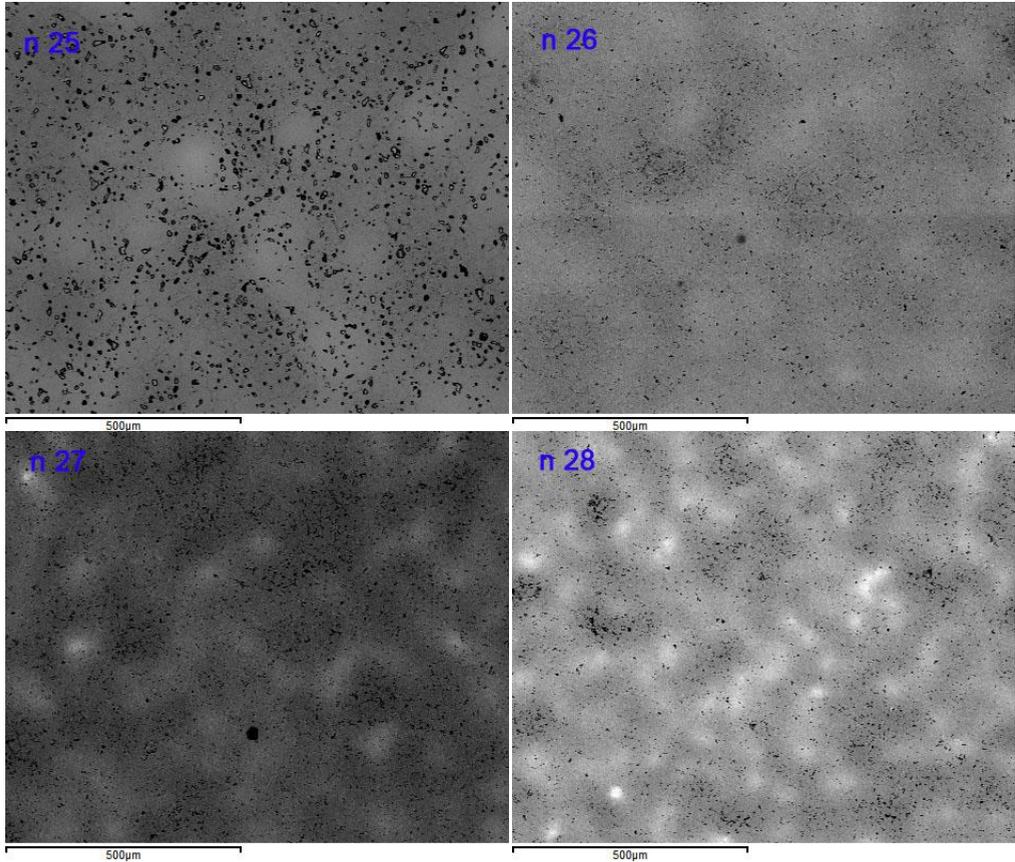


Figura 8.38. Vista general de las aleaciones de mezcla elemental obtenidas por SEM y EBS.

El análisis cuantitativo de las diferentes muestras confirma las distintas composiciones y la falta de homogeneidad:

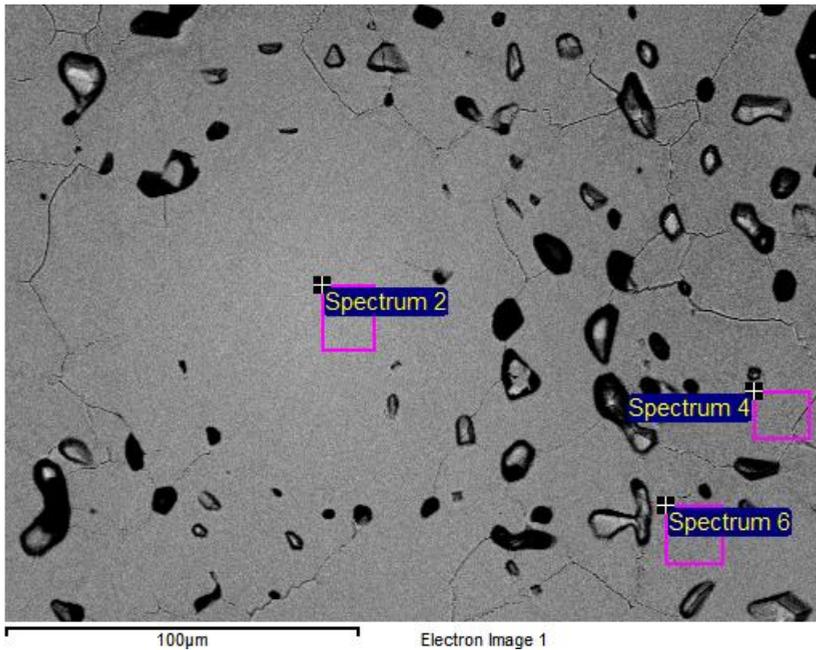


Figura 8.39. Imagen de detalle de la muestra n25 (Ti-15Mo).

	Ti	Mo
Spectrum 2	78.54	21.46
Spectrum 4	83.62	16.38
Spectrum 6	83.08	16.92

Tabla 8.18. Composición química de varias zonas de la aleación n25 (Ti-15Mo) obtenida por EDX.

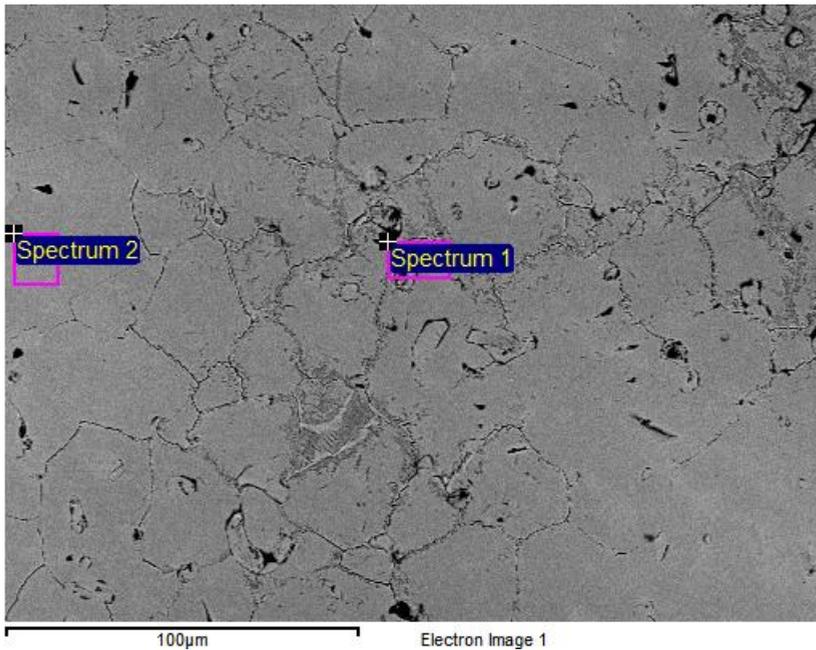


Figura 8.40. Imagen de detalle de la muestra n26 (Ti-20Mo).

	Ti	Mo
Spectrum 1	80.66	19.34
Spectrum 2	77.97	22.03

Tabla 8.19. Composición química de varias zonas de la aleación n26 (Ti-20Mo) obtenida por EDX.

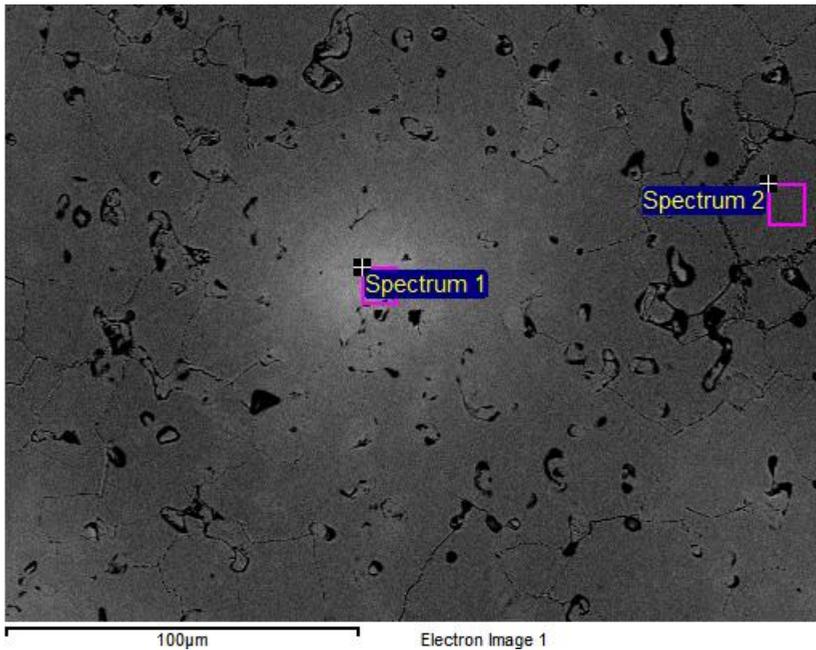


Figura 8.40. Imagen de detalle de la muestra n27 (Ti-25Mo).

	Ti	Mo
Spectrum 1	59.77	40.23
Spectrum 2	78.15	21.85

Tabla 8.20. Composición química de varias zonas de la aleación n27 (Ti-25Mo) obtenida por EDX.

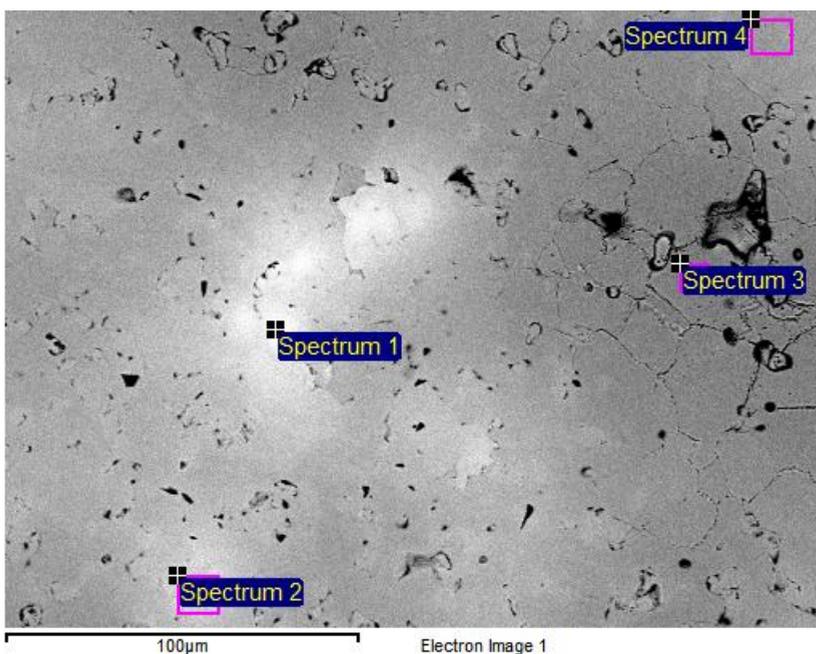


Figura 8.41. Imagen de detalle de la muestra n28 (Ti-30Mo).

	Ti	Mo
Spectrum 1	42.29	57.71
Spectrum 2	55.81	44.19
Spectrum 3	75.10	24.90
Spectrum 4	68.33	31.67

Tabla 8.21. Composición química de varias zonas de la aleación n28 (Ti-30Mo) obtenida por EDX.

9. Conclusiones.

Las conclusiones principales de este trabajo vienen definidas por los dos tipos de obtención de las aleaciones que se han utilizado. Cabe destacar también que se ha profundizado mucho más en las muestras procesadas mediante mezcla elemental de polvos ya que, a priori, mostraban mejores resultados que las muestras obtenidas por aleado mecánico de baja energía.

Los resultados globales del trabajo son los siguientes:

- Mediante pulvimetalurgia convencional es posible obtener aleaciones de titanio con altos contenidos de elementos aleantes y con alta tasa de repetitividad gracias a la gran capacidad de difusión del titanio. La pulvimetalurgia se muestra como una gran alternativa a la hora de procesar este tipo de materiales ya que ofrece grandes ventajas frente a otros procesos de obtención y conformado, reduciendo de forma notable los pasos en el procesado.
- El titanio y sus aleaciones está experimentando un gran auge en su utilización como se ha podido extraer en el apartado de panorama científico. Esta espectacular subida viene dada por las excelentes características en servicio y, sobre todo, por las altas propiedades específicas de estos materiales.
- Aunque todavía nos encontramos lejos del módulo de elasticidad del hueso, con la adición de elementos estabilizadores de la fase β al titanio se consiguen alcanzar valores bastante bajos en comparación con otras aleaciones.

En cuanto al aleado mecánico de baja energía se puede concluir:

- Se consigue homogeneidad estructural. Se observa en las muestras de Ti-15Mo que toda la estructura es de tipo β lo que indica que el molibdeno se ha distribuido por igual en todo el material. Por otro lado, se ha logrado eliminar la aparición de una fina capa de óxido que se obtenía en las primeras muestras.

- Las imágenes obtenidas mediante SEM muestran que ha habido un buen aleado mecánico en el polvo que se ha molido durante 4 horas. en cambio en el polvo que solo se ha molido durante 2 horas no aparece un aleado mecánico en todo el polvo.

- Existe un gran inconveniente en el aleado mecánico por el aumento del tamaño de partícula y el aumento de acritud. Este problema se ha intentado solucionar con distintos ciclos de recocido pero no se ha llegado a una solución óptima.

- La contracción sufrida por las muestras de aleado mecánico en la etapa de sinterizado es muy baja rondando valores del 4.5 %. En cambio la porosidad es muy alta debido al gran tamaño de partícula del polvo y sobre todo a la alta dureza de este.

Las conclusiones referentes a las probetas obtenidas mediante mezcla elemental de polvos son:

- Aunque la densidad relativa obtenida en verde es baja, la contracción sufrida durante el sinterizado es alta y se obtienen valores de densidad final muy próximos a los teóricos.

- La falta de homogeneidad estructural de las muestras viene dada por la falta de difusión del molibdeno en el titanio. Se ha intentado mejorar este factor tamizando el polvo de molibdeno antes de hacer la mezcla elemental pero se ha mostrado insuficiente.

- En las muestras en las que se ha utilizado polvo de molibdeno tamizado por debajo de 25 micras aparece siempre microestructura tipo β . cabe destacar que el contenido de molibdeno mínimo en estas muestras es del 15 % en peso.

- La microdureza y la nanodureza experimentan la misma evolución decreciente con el aumento de contenido de molibdeno a pesar de la disminución del tamaño de grano por lo que se puede afirmar que la influencia del molibdeno es mayor que la del tamaño de grano.

- A partir del ensayo de nanoindentación y el ensayo de ultrasonidos se han obtenido valores de módulo elástico decrecientes con el contenido en Mo a pesar de las diferencias encontradas entre ambas técnicas.

- El ensayo de flexión biaxial no es un ensayo válido para este tipo de muestras pulvimetalúrgicas con altos porcentajes de elementos ya que el material no es suficientemente frágil y existe una deformación plástica excesiva en la zona de los apoyos en las muestras con menores contenidos de molibdeno.

10. investigaciones futuras.

Dado que los resultados obtenidos en esta investigación han sido los esperados se plantean nuevas incógnitas sobre este tipo de aleaciones de titanio.

- Se pretende investigar otro tipo de elementos aleantes que estabilicen la fase β en las aleaciones de titanio para que su módulo elástico sea más bajo. También se intentará obtener, no solo aleaciones bifásicas, sino aleaciones en las que actúen varios elementos aleados con el titanio y formen una sinergia que mejore las prestaciones globales.

- La homogeneidad de las muestras es un punto clave y se va a intentar mejorar utilizando ciclos térmicos en la etapa de sinterizado mucho más energéticos, ya sea aumentando el tiempo o la temperatura máxima de sinterizado.

- Por otro lado se va a utilizar como material de partida polvo prealeado de Ti-Mo. De este modo se elimina por completo el problema de la heterogeneidad en la composición.

- Por último, se pretenden obtener más probetas para efectuar otro tipo de ensayos que mejore la caracterización de los materiales. Desde obtener probetas de tracción o compresión hasta obtener probetas con otras técnicas como prensado isostático en caliente (HIP).

11. Participación en congresos.

Los resultados de la investigación junto con otros obtenidos anteriormente y los resultados del trabajo de investigación de E. Benavente han servido para completar datos obtenidos de estudios anteriores y finalmente han surgido varios trabajos para participación en congresos de interés.

El primero de ellos, realizado junto con E. Benavente, V. Amigó y Y. Torres, lleva por título “Influencia del porcentaje de Fe en las propiedades mecánicas en aleaciones Ti-25Nb-xFe obtenidas por pulvimetalurgia” y fue presentado en el III Congreso Nacional de Pulvimetalurgia celebrado en Valencia el 13 y 14 de junio de 2010.

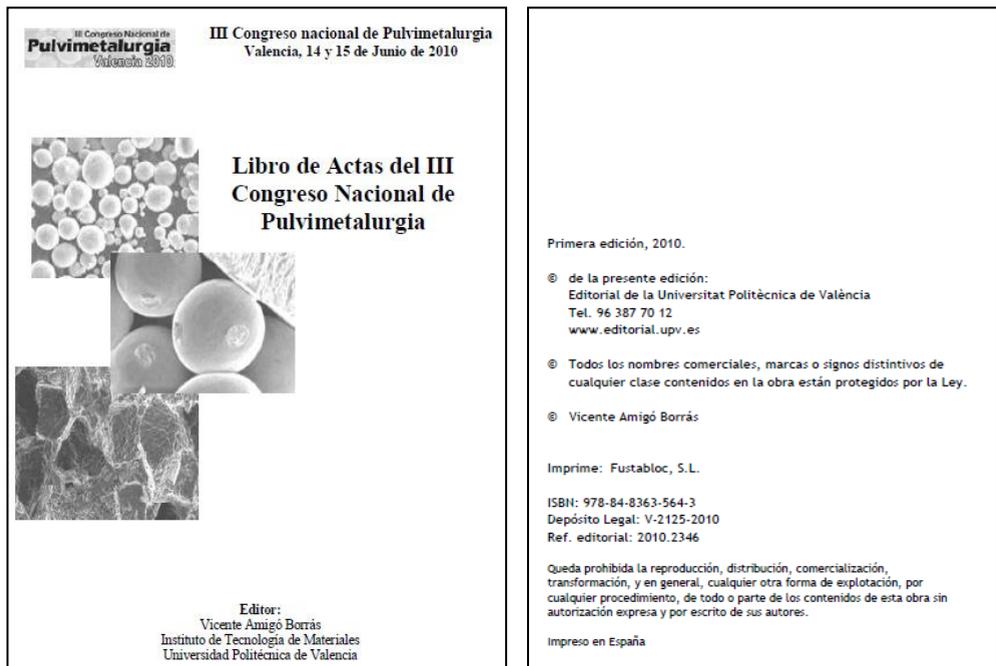


Figura 11.1. Libro de Actas del III Congreso Nacional de Pulvimetalurgia: Portada y créditos (ISBN).

En el trabajo se estudia la variación de la microestructura y de las propiedades mecánicas de las aleaciones Ti-25Nb-1Fe, Ti-25Nb-3Fe, Ti-25Nb-5Fe y Ti-25Nb-7Fe mediante de ensayos como la microdureza, la nanoindentación, los ultrasonidos y la flexión biaxial. La homogeneidad conseguida en para todas las muestras es bastante buena y se demuestra que los valores de dureza disminuyen con el contenido en Fe. Por otra parte, se consiguen módulos de elasticidad bastante bajos pero la pérdida de resistencia mecánica es también importante.



Figura 11.2. Libro de Actas del III Congreso Nacional de Pulvimetalurgia: Primera página del trabajo en la publicación.

El segundo de ellos, realizado junto con E. Benavente, C. Tojal y V. Amigó, fue presentado en XI Congreso Nacional de Materiales celebrado en Zaragoza del 23 al 25 de junio de 2010 y lleva por título “Caracterización de aleaciones Ti-beta obtenidas por vía pulvimetalúrgica”.



Figura 11.3. XI Congreso nacional de materiales. Portada libro electrónico.

En este caso se realizó un estudio comparativo entre las familias de aleaciones Ti-Mo y Ti-Nb. En concreto, las aleaciones obtenidas fueron Ti-20Mo, Ti-25Mo, Ti-30Mo y Ti-30Nb, Ti-35Nb y Ti-40Nb. El niobio también es un estabilizador de la fase beta. El caso del niobio presentó mejores resultados en general, incluso presentó mayor homogeneidad estructural a pesar del mayor porcentaje de elemento aleante.

CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES Ti- β OBTENIDAS POR VÍA PULVIMETALÚRGICA

F. Devesa, E. Benavente, C. Tejal, V. Amigó

Instituto de Tecnología de Materiales. UPV. Camino de Vera s/n. 46022 Valencia. vamigo@upvnet.upv.es

Resumen: El amplio uso de las aleaciones de Ti en diversas aplicaciones impulsa una mejora continua de sus características. Una vía para aprovechar su versatilidad es la adición de diferentes elementos con el objetivo de diseñar nuevas aleaciones base Ti.

En el presente trabajo se desarrollan por vía pulvimetalúrgica aleaciones tipo β con altos contenidos en Mo y Nb. Se analiza la influencia de la presencia de estos elementos en función de su contenido tanto en las condiciones del proceso de sinterización como en las propiedades finales de los materiales obtenidos.

Estas aleaciones se caracterizan tanto microestructural como mecánicamente usando de especial interés: la información obtenida a partir de los ensayos de flexión biaxial.

Los resultados obtenidos confirman que mediante esta técnica podemos obtener las características que el material requiere en servicio, siendo posible el diseño de aleaciones a medida.

Palabras clave: Pulvimetalurgia, titanio, aleaciones tipo beta, flexión biaxial.

1. INTRODUCCIÓN.

El titanio y sus aleaciones son materiales que debido a su gran versatilidad pueden ser usados en diversos campos. Uno de los usos más conocidos es en el campo de la biomedicina donde se conoce por ser un material biocompatible con buenas propiedades frente a la corrosión y adecuadas propiedades mecánicas [1]. Pero en otros campos como en el sector aeronáutico [2] o incluso en el área de equipamiento deportivo [3] es un material que resulta por su buena relación resistencia frente a peso.

Dentro de los tipos de aleaciones de titanio las aleaciones tipo β destacan por su buena tenacidad a fractura y elevada resistencia a tracción con un menor módulo elástico, lo que las hace atractivas como materiales con un efecto sinérgico [4]. Respecto a las aleaciones tipo beta, el reto de los investigadores está en conseguir aleaciones con un bajo módulo elástico aunque con mayor resistencia mecánica que lo aportado en las aleaciones comerciales. Para ello se utilizan elementos no ferrosos como el Nb, Ta, Zr, Mo o Sn [5,6]. Concretamente las aleaciones con adiciones de Mo tienen un amplio uso en el campo dental [7] y como implante osteoestructural [8]. La adición de elementos de aleación puede provocar la caída de las propiedades frente a la corrosión del material debido al entropiçamento de la capa de TiO₂, aspecto de otros elementos [9,10] lo cual afecta a la biocompatibilidad de los materiales, pero su adición para determinados usos fuera del campo de la biomedicina.

En el presente trabajo se desarrollan por vía pulvimetalúrgica aleaciones tipo β con altos contenidos en Mo y Nb. Estas aleaciones se caracterizan tanto microestructural como mecánicamente mediante

realización de ensayos de flexión biaxial [11,12] a los materiales sinterizados.

2. EXPERIMENTAL.

La obtención de piezas por vía pulvimetalúrgica incluye dos etapas básicas, por una parte la obtención del polvo y por otra parte la compactación y sinterización. Los polvos de titanio se obtienen por la técnica de EDH y fueron suministrados por Sanyo Materials Co. LTD. Los polvos de Molibdeno y Niobio han sido suministrados por Cerat Quantum S.L. Dichos polvos se han tamizado para conseguir un tamaño de partícula inferior a 15 μ m para favorecer los procesos de difusión. A continuación se ha realizado una mezcla elemental de polvo y se han compactado 4 g de polvo en prensa uniaxial a una presión de 400 MPa en una matriz cilíndrica de 20 mm de diámetro, lo que proporciona un espesor aproximado de 4 mm.

Los sustratos obtenidos se han sometido a un ciclo térmico de sinterización en un horno Carbolite de alto vacío modelo HVT 1575450. El ciclo térmico se caracteriza por un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 800°C a velocidad de 15 °C/min. Esta temperatura es mantenida durante 30 minutos para que todas las muestras y el horno alcancen una temperatura uniforme y no se aparezcan problemas de agrietamiento o gradientes de temperatura. A continuación, la temperatura es aumentada hasta 1250 °C a 10 °C/min donde se mantiene durante 2 h. Finalmente se realiza un enfriamiento a 10 °C/min hasta temperatura ambiente. Todo este ciclo se lo realizando en condiciones de alto vacío debido a la gran reactividad que presenta el titanio. Se han obtenido una serie de probetas de la familia Ti-Mo y Ti-Nb. Variando el porcentaje de elemento aleante desde el valor mínimo

Figura 11.2. Libro de Actas del XI Congreso Nacional de Materiales: Primera página del trabajo en la publicación.

El tercero de ellos, realizado junto con E. Benavente y V. Amigó, lleva por título “Caracterización mecánica de aleaciones Ti-Nb mediante ensayos de flexión biaxial” y fue presentado en el XII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de los Sólidos, celebrado en Aránzazu, Guipúzcoa, del 15 al 17 de septiembre de 2010.

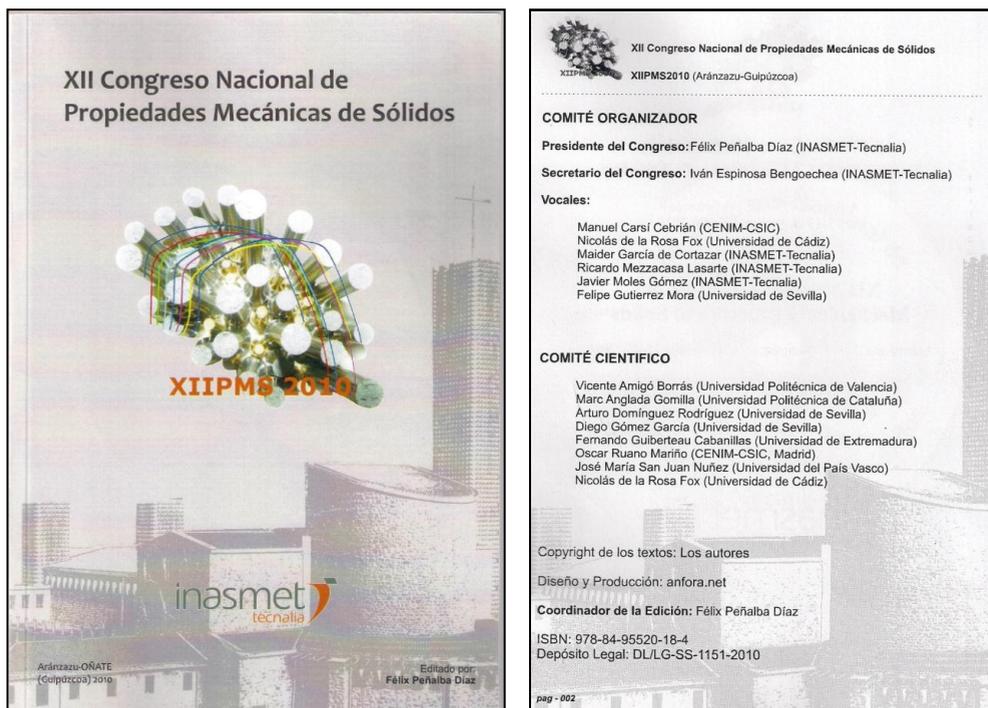


Figura 11.3. Libro de Actas del XII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos: Portada y créditos (ISBN).

Aleaciones de composiciones Ti-20Nb, Ti-25Nb, Ti-30Nb, Ti-35Nb y Ti-40Nb fueron caracterizadas mediante el ensayo de flexión biaxial, junto con otros ensayos como la microdureza, nanoindentación y obtención del módulo elástico por ultrasonidos. Se observó la relación entre la cantidad de niobio añadida y la microestructura obtenida y se consiguieron alcanzar valores de módulo elástico en torno a 70 MPa para las aleaciones de mayor contenido en niobio aunque por otra parte presentaron ciertos problemas de homogeneización.



Figura 11.4. Libro de Actas del XII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos: Primera página del trabajo en la publicación.

Por último, realizado junto con E. Benavente, V. Amigó y Y. Torres, fue presentado en “PM2010 powder metallurgy World Congress & Exhibition” celebrado en Florencia del 10 al 14 de octubre de 2010 y lleva por título “Study of influence of the alloying elements in the final properties of β -Tipe alloys obtained by PM”.

PM2010
POWDER METALLURGY
World Congress & Exhibition

World PM2010 CD Proceedings

10th - 14th October 2010, Fortezza da Basso Centre, Florence

Home Keyword Search Contents Authors Search About the CD Contact Us

Welcome to the World PM2010 Congress Proceeding CD-ROM

The World PM2010 Congress & Exhibition is an all topic Technical Programme covering Powder Metallurgy and associated sectors.

This CD contains all of the World PM2010 Congress Technical Presentations in Adobe PDF format. To navigate the CD you can either:

- Use the Category Listing links, right.
- View by alphabetical Author Index, on the Main Menu.
- Use the Search facility, to find specific words or phrases, on the Main Menu.

If you have any difficulties with this CD please view the 'About this CD' first. Contact information for the EPMA Secretariat can be found under 'Contact Us'.

Categories please select below

- Sintered Steels
- PM Tool Materials
- PM Functional Materials
- Powder Manufacture & Processing
- Powder Injection Moulding
- Miniaturization & Nanotechnology
- PM Lightweight & Porous Materials
- Non Ferrous PM Materials
- PM Biomaterials
- Powder Pressing
- Sintering
- Tools for Improving PM
- Full Density
- Secondary & Finishing
- PM Applications

EPMA European powder metallurgy association
Click here to visit one of the World's most comprehensive sources of PM information

Figura 11.5. PM2010 powder metallurgy World Congress & Exhibition. Portada libro electrónico.

En este trabajo se expusieron los resultados obtenidos de la caracterización de aleaciones binarias de Ti-Nb y Ti-Mo. Todas estas aleaciones poseen altos contenidos de elementos aleantes y una microestructura tipo β .

Manuscript refereed by Dr Alessandro de Nicolo, GKN Sinter Metals Spa

Study of Influence of the Alloying Elements in the Final Properties of β -Ti Alloys Obtained by PM

F. Devesa⁽¹⁾, E. Benavente⁽¹⁾, Y. Torres⁽²⁾, V. Amigó⁽³⁾

(1) Instituto de Tecnología de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n. 46102 Valencia, Spain
 (2) Metalurgia e Ingeniería de los Materiales, Universidad de Sevilla, Avda. de Los Descubrimientos s/n. E.S.I. 41092 Sevilla, Spain

ABSTRACT

Nowadays, different alloys have appeared because there is a wide range of needs that have to be satisfied by the based Ti materials, it present the versatility of changing its behavior by means of the alloy elements. The aim in the present work is to develop type β alloys. It must obtain optimum characteristics for the application of the material used. This is pretended to be achieved by adding different quantities of alloying elements in Ti based alloys. During the experimental process high percentages of alloying elements have been in use in the obtaining of the alloys. The total characterized from the final alloys have been performed, emphasizing the utilization of the biaxial bending test. The results suggest that the variation of the alloying elements and its concentration inside the material fits the characteristics obtained into the requirements. That results in the possibility of designing alloy according the applications necessities.

INTRODUCTION

Titanium and titanium alloys are materials that are used in many engineering fields [1]. It is used in fields as diverse as automotive [2] or sports [3] but is especially well known for being used in biomedical applications [4, 5] because it presents the best behavior in vivo for its excellent balance of mechanical properties, physicochemical and biofunctional [6]. These materials are interesting mostly for their high specific properties and to gather good mechanical properties with low density [7]. There are also numerous studies that characterize the corrosion resistance [8, 9] and fatigue behavior [10].

Within the field of titanium alloys are increasingly relevant β type alloys as evidenced by the large number of publications that study their behavior [4, 10-12]. These alloys exhibit very favorable properties for use as an implant because of its elastic modulus is much lower than Ti α or Ti64 and have good fracture toughness and optimum mechanical properties [12]. Also, it has to be taken into account the proven safety of the main alloying elements that stabilize the β -phase (Nb, Ta, Zr, Mo and Fe) [13, 14].

In this work, the final properties and processing characteristics of the families of Ti-Mo and Ti-Nb alloys have been studied. High percentages of alloying elements have been used to guarantee β -type alloy and low values of elastic modulus. Samples were obtained by conventional powder metallurgy, microstructural characterization and final properties were studied. Since the elastic modulus is the most characteristic property of the type β alloys [14-16] have been used different methods to determine it. Also note the use of biaxial bending test.

MATERIALS AND METHODS

In the specimens processing, elemental powder mixture has been used. The titanium used, supplied by Sejong Materials Co. LTD was obtained by the technique of HDH. The powders of molybdenum and niobium have been supplied by Alfa Aesar. Alloying elements powder

STUDY OF INFLUENCE OF THE ALLOYING ELEMENTS IN THE FINAL PROPERTIES OF β -Ti ALLOYS OBTAINED BY PM.

F. Devesa (1), E. Benavente (1), Y. Torres (2), V. Amigó (3)

(1) Instituto de Tecnología de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n. 46102 Valencia, Spain
 (2) Metalurgia e Ingeniería de los Materiales, Universidad de Sevilla, Avda. de Los Descubrimientos s/n. E.S.I. 41092 Sevilla, Spain



ABSTRACT

Nowadays, different alloys have appeared because there is a wide range of needs that have to be satisfied by the based Ti materials, it present the versatility of changing its behavior by means of the alloy elements. The aim in the present work is to develop type β alloys. It must obtain optimum characteristics for the application of the material used. This is pretended to be achieved by adding different quantities of alloying elements in Ti based alloys. During the experimental process high percentages of alloying elements have been in use in the obtaining of the alloys. The total characterized from the final alloys have been performed, emphasizing the utilization of the biaxial bending test. The results suggest that the variation of the alloying elements and its concentration inside the material fits the characteristics obtained into the requirements. That results in the possibility of designing alloy according the applications necessities.

INTRODUCTION

Titanium and titanium alloys are materials that are used in many engineering fields [1]. It is used in fields as diverse as automotive [2] or sports [3] but is especially well known for being used in biomedical applications [4, 5] because it presents the best behavior in vivo for its excellent balance of mechanical properties, physicochemical and biofunctional [6]. These materials are interesting mostly for their high specific properties and to gather good mechanical properties with low density [7]. There are also numerous studies that characterize the corrosion resistance [8, 9] and fatigue behavior [10].

MATERIALS AND METHOD

In the specimens processing, elemental powder mixture has been used. The titanium used, supplied by Sejong Materials Co. LTD was obtained by the technique of HDH. The powders of molybdenum and niobium have been supplied by Alfa Aesar. Alloying elements powder

Alloy	Microhardness	Microcompression test
Ti-20Nb	2.95	2.36
Ti-20Mo	2.32	2.23
Ti-20Nb	2.82	2.47
Ti-20Mo	2.81	2.22
Ti-20Nb	2.59	1.02

Table. Hardness of the specimens of Ti-Nb and Ti-Mo obtained from the microhardness test and microcompression test.

RESULTS AND DISCUSSION

Results of the microhardness test of the specimens show a large grain size and because of it a decrease of the microhardness. Grains are separated in the test and during the typical type specimens very well defined. EDC analysis shows the homogeneity of the material. In the case of the Ti-Nb specimens there is a small homogeneity in the distribution. This is a consequence of the high percentages of alloying elements used. The samples with Mo were a homogeneous grain through the percentages of alloying elements is lower than in the case of Ti-Nb. This shows that the diffusion is better in the Nb. Table shows the hardness of the specimens of Ti-Nb and Ti-Mo obtained from the microhardness test. Microhardness was calculated from biaxial bending test and decreases very consistent with the higher content of alloying elements. Total of microhardness was obtained from microcompression test. It outlines a correlation between both test data is a Young's modulus increase with the increase in the percentage of alloying elements.

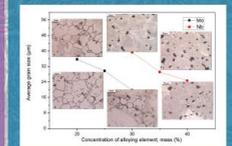


Figure. Grain size versus alloying element content of Ti-Nb and Ti-Mo at their respective percentages. Microstructural images obtained in each specimen.

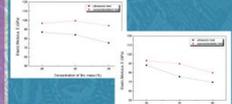


Figure. Elastic modulus vs concentration of alloying elements.

CONCLUSIONS

The results of the microhardness measurements showing that different processes for the alloying EDC especially on the range of 50 degrees in lower percentages of alloying elements but even though there is a significant property and increase the bulk of compression and there was low values of elastic modulus. Despite this, there is a large fluctuation in the bending test.

The results acknowledge the strong support of Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (MAT-CM) and MAT-CM 2010 program. It was also supported by the Universidad Politécnica de Valencia (UPV) for economic support through the I+D+D program.

Figura 11.6. Libro de Actas del PM2010 powder metallurgy World Congress & Exhibition: Primera página del trabajo en la publicación y poster presentado en el congreso.

12. Referencias bibliográficas.

- [1] Kawahara H.: “Cellular responses to implant materials: biological, physical and chemicals factors”. *Int Dent* 1983; 33:350-75.
- [2] McCracken M. “Dental Implant Materials: Commercially”. *Journal of Prosthodontics* Vol 8, No 1, (1999) 40-43
- [3] Dan-Jae Lin, Cheng-Chung Chuang. “Bone formation at the surface of low modulus Ti–7.5Mo implants in rabbit femur”. *Biomaterials*, 28 (2007) 2582–2589.
- [4] Dalcy Roberto dos Santos, Vinicius André Rodrigues Henriques, Carlos Alberto Alves Cairo, Marcelo dos Santos Pereira: “Production of a Low Young Modulus Titanium Alloy by Powder Metallurgy”. *Materials Research*, Vol. 8, No. 4, 439-442, 2005.
- [5] H.M. Silva, S.G. Schneider, C. Moura Neto: “Study of non-toxicity aluminum and vanadium free titanium alloys for biomedical applications”. *Materials Science and Engineering C* 24 (2004) 679–682.
- [6] Sauli Kujala, Jorma Ryhanen, Anatoli Danilov, Juha Tuukkanen: “Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight-bearing nickel–titanium bone graft substitute”. *Biomaterials* 24 (2003) 4691–4697.
- [7] M.D. Salvador, V. Amigó, N. Martinez, C. Ferrer, “Development of Al–Si–Mg alloys reinforced with diboride particles”. *Journal of Materials Processing Technology* 143–144 (2003) 598–604.

[8] V. Amigo, M.D. Salvador, F. Romero, C. Solves, J.F. Moreno. "Microstructural evolution of Ti-6Al-4V during the sintering of microspheres of Ti for orthopedic implants". *Journal of Materials Processing Technology* 141 (2003) 117-122.

[9] Francisco Javier Gil Mur, Conrado Aparicio Bádenas, José María Manero Planella, Daniel Rodríguez Rius: "Aleaciones ligeras", Ediciones UPC, ISBN: 8483014807 ISBN-13: 9788483014806.

[10] Gerd Lütjering and James C. Williams: "Titanium" 2007, DOI: 10.1007/978-3-540-73036-1.

[11] Julián Rodríguez Montes, Lucas Castro Martínez, Juan Carlos del Real Romero: "Procesos industriales para materiales metálicos"

[12] Mitsuo Niinomi, "Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications". *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 1 (2008) 30-42.

[13] Dalcy Roberto dos Santos, Vinicius André Rodrigues Henriques, Carlos Alberto Alves Cairo, Marcelo dos Santos Pereira: "Production of a Low Young Modulus Titanium Alloy by Powder Metallurgy". *Materials Research*, Vol. 8, No. 4, 439-442, 2005.

[14] YAO Qiang, SUN Jian, XING Hui, GUO Wen-yuan: "Influence of Nb and Mo contents on phase stability and elastic property of B-type Ti-X alloys". *Trans. Nonferrous Met. SOC. China* 17(2007) 1417-1421

- [15] ASM Metals Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams 1992.
- [16] Cēs Edupack 2007. Cartas Ashby.
- [17] F. Sun, S. Nowak, “Influence of a short thermal treatment on the superelastic properties of a titanium-based alloy”. *Scripta Materialia* 63 (2010) 1053–1056.
- [18] Marc Long, H.J. Rack: “Titanium alloys in total joint replacement. A materials science perspective”. *Biomaterials* 19 (1998) 1621-1639.
- [19] N. Nomura, T. Kohama, “Mechanical properties of porous Ti–15Mo–5Zr–3Al compacts prepared by powder sintering”. *Materials Science and Engineering C* 25 (2005) 330 – 335.
- [20] S.J. Li, M. Niinomi, “Fatigue characteristics of bioactive glass-ceramic-coated Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr for biomedical application”. *Biomaterials* 25 (2004) 3369–3378.
- [21] Moxson V.S., Froes F.H., “P/M components in sports equipment”. *International journal of powder metallurgy*. 37 (3) (2001) 59-65.
- [22] Vinicius A. R. Henriques: “Titanium production for aerospace applications”. *Journal of Aerospace Technology and Management*.
- [23] ASM Materials Properties Handbook: Titanium Alloys. 1994.
- [24] M. Kikuchi, M. Takahashi, “Elastic moduli of cast Ti–Au, Ti–Ag, and Ti–Cu alloys”, *Dental Materials* 22 (2006) 641–646.

[25] A. Börger, P. Supancic, “The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc”. 22 (2002) 1425–1436.

[26] P. Majumdar, S.B. Singh, M. Chakraborty: “Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques - A comparative study”. Materials Science and Engineering A 489 (2008) 419–425.