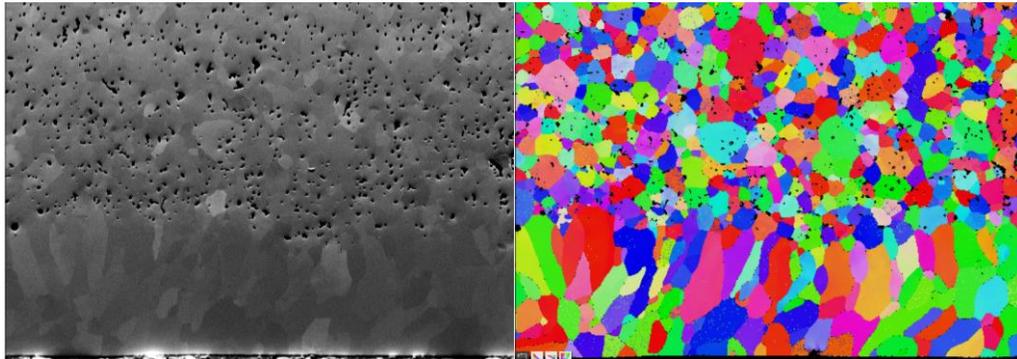




UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



**Desarrollo de aleaciones  $\beta$  Ti-Nb-Mo mediante  
pulvimetalurgia para aplicaciones biomédicas**



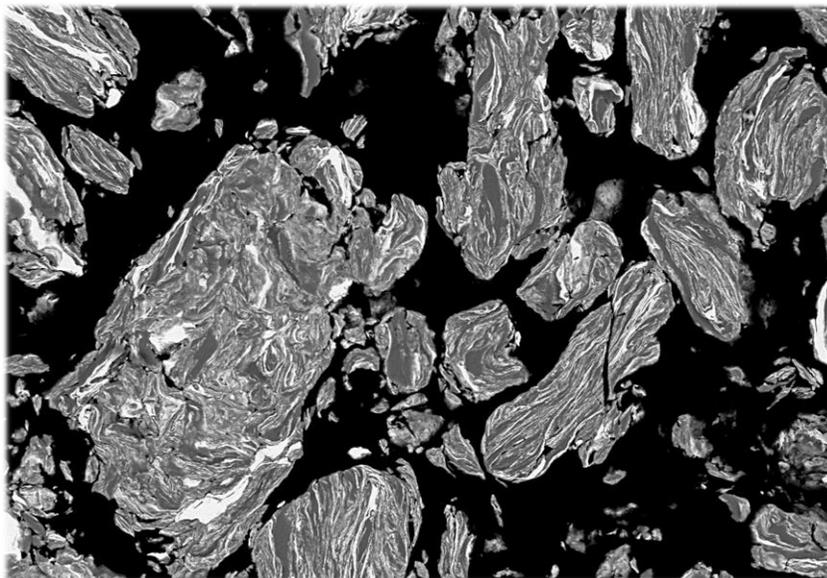
**TESIS DOCTORAL**

Mauricio Viera Sotillo

**DIRECTOR**

Vicente Amigó Borrás

**Valencia, junio de 2020**



Memoria presentada por Mauricio Viera Sotillo en la Escuela de Doctorado de la Universitat Politècnica de València, programa de Doctorado de Ingeniería y Producción Industrial, para optar al título de doctor.

El trabajo se realizó en el Instituto de Tecnología de Materiales y en el Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Universitat Politècnica de València, bajo la ayuda del proyecto MAT2014-53764-C3-1-R del Ministerio de Economía y Competitividad de España, y la subvención 2016/020 del programa SANTIAGO GRISOLIA, enmarcada en la convocatoria del 2015 de la Conselleria de Educación, Cultura y Deporte de la Generalitat Valenciana.



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA





UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales

# **Desarrollo de aleaciones $\beta$ Ti-Nb-Mo mediante pulvimetalurgia para aplicaciones biomédicas**

**TESIS DOCTORAL**

Mauricio Viera Sotillo

**DIRIGIDA POR**

Vicente Amigó Borrás

**Valencia, junio de 2020**



Memoria presentada por Mauricio Viera Sotillo en la Escuela de Doctorado de la Universitat Politècnica de València, programa de Doctorado de Ingeniería y Producción Industrial, para optar al título de doctor.

El trabajo se realizó en el Instituto de Tecnología de Materiales y en el Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Universitat Politècnica de València, bajo la ayuda del proyecto MAT2014-53764-C3-1-R del Ministerio de Economía y Competitividad de España, y la subvención 2016/020 del programa SANTIAGO GRISOLIA, enmarcada en la convocatoria del 2015 de la Conselleria de Educación, Cultura y Deporte de la Generalitat Valenciana



*A Dios, familia, amigos y especialmente a Mini*



## *Agradecimientos*

A Dios por las oportunidades y por brindarme la fuerza para sobreponerme ante obstáculos en tiempos de debilidad.

A mi Director de tesis, el Dr. Vicente Amigó Borrás por su apoyo incondicional y disposición de ayudarme en todo momento, dedicando el tiempo que fuera necesario para resolver todo tipo de dudas. Él siempre permitió que este documento fuera mi propio trabajo, pero me orientó en la dirección correcta cada vez que lo necesitaba.

A la Generalitat Valenciana por la financiación otorgada a través de la ayuda Santiago Grisolia 2016/020 para la realización del Doctorado en la Universidad Politécnica de Valencia y la ayuda BEFPI/2018/071 para la realización de la estancia de doctorado por un período de 4 meses en el extranjero. Asimismo, al Ministerio de Economía y Competitividad de España por todo el apoyo brindado al Instituto a través de la financiación enmarcada en el Proyecto MAT2014-53764-C3-1-R.

Al Prof. Conrado Afonso Ramos Moreira por ser uno de los pilares fundamentales en el desarrollo de mis conocimientos en la microscopía electrónica. Asimismo, por la tutoría y amistad brindada durante mi estancia en la Universidade Feredal do Sao Carlos, institución a la cual debo agradecer también por la oportunidad.

A mis padres Mercedes y Julio y principalmente a mi novia Mini por el apoyo inagotable y el estímulo continuo durante mis años de estudio y la redacción de esta tesis. Este logro no hubiera sido posible sin ustedes.

A los profesores, colegas, técnicos y trabajadores de contribuyeron de manera directa o indirecta en la culminación de otra victoria en mi vida, MUCHAS GRACIAS.



# Resumen

Dentro del sector biomédico, el titanio y sus aleaciones han desplazado a otros materiales como el acero inoxidable 316L y las aleaciones Co-Cr por ofrecer un módulo elástico más cercano al hueso cortical, lo que reduce sustancialmente el efecto de apantallamiento de tensiones. Una manera de disminuir aún más el módulo elástico es estabilizando la fase cúbica  $\beta$  (bcc) del titanio a temperatura ambiente mediante la adición de elementos como el Nb y Mo, cuya biocompatibilidad ha sido comprobada en numerosos estudios.

La ruta convencional para el procesado de estas aleaciones es la fundición y/o forja, pero en esta investigación se ha optado por la pulvimetalurgia ya que el desperdicio de material es mínimo y se reducen las etapas posteriores de tratamientos térmicos y mecanizado, facilitando el procesado en general y reduciendo los costos. Además, el carácter refractario de los elementos estabilizadores  $\beta$  justifica aún más el empleo de un método de consolidación en estado sólido como la pulvimetalurgia donde no es necesario alcanzar temperaturas tan elevadas.

Por tanto, en una primera aproximación se han procesado aleaciones de Ti-xNb-yMo ( $x = 13, 20, 27, 35$  ;  $y = 12, 10, 8, 6$  ; % en peso) mediante pulvimetalurgia convencional para estudiar el efecto del Nb y Mo en la microestructura y propiedades mecánicas de las aleaciones. A fin de atacar otros problemas inherentes del proceso como la porosidad y la falta de homogeneidad en la microestructura se ha acudido a la mezcla mecánica de polvos de la aleación Ti-35Nb-6Mo, evaluando también el efecto de diferentes agentes controladores de proceso en la molienda. Por último, se ha tratado la superficie de las aleaciones Ti-27Nb-8Mo y Ti-35Nb-6Mo mediante fusión por láser con diferentes parámetros para estudiar la capacidad del proceso de cerrar la porosidad abierta, mejorar la homogeneidad superficial, y evaluar su efecto en la microestructura y propiedades mecánicas de las aleaciones.

Pese a aumentar la porosidad en función del contenido de Nb, las aleaciones Ti-27Nb-8Mo y Ti-35Nb-6Mo de las obtenidas por mezcla elemental exhibieron las mejores

propiedades en general, con una microestructura casi  $\beta$  en su totalidad y un módulo de elasticidad de 67 - 74 GPa, que se acerca más al presentado por el hueso cortical en comparación con la aleación comercial Ti-6Al-4V ELI.

Por su parte, la mezcla mecánica mejoró considerablemente la homogeneidad química de la aleación Ti-35Nb-6Mo, pero promovió la formación de la fase  $\alpha$  y deterioró la resistencia y deformación mecánica debido a la ganancia en acritud del polvo y el aumento de la porosidad. No obstante, la microdureza de las aleaciones aumentó significativamente. En cuanto al agente controlador de proceso, el cloruro de sodio (NaCl) exhibió los mejores resultados en términos de rendimiento y distribución de tamaño de partícula, mientras que el ácido esteárico indujo la contaminación del polvo mediante la formación de la fase no deseada TiC.

El tratamiento de fusión superficial por láser consiguió cerrar efectivamente la porosidad abierta de las aleaciones y mejorar la homogeneidad microestructural. Adicionalmente, promovió un aumento de la resistencia y la deformación mecánica y una leve disminución del módulo elástico en ambas aleaciones. Por último, la aleación Ti-27Nb-8Mo tratada superficialmente a 1000W y 6,67 mm/s exhibió una microestructura  $\beta$  casi en su totalidad y las mejores propiedades mecánicas desde un punto de vista biomédico, con una resistencia de 1467 MPa, una deformación de 7% y un módulo de elasticidad de 67 - 72 GPa.

# Abstract

Within the biomedical sector, titanium and its alloys have replaced other materials such as 316L stainless steel and Co-Cr alloys due to a lower elastic modulus, closer to the cortical bone, which significantly reduces the stress shielding effect. An alternative to decrease the elastic modulus even more is to stabilize the cubic  $\beta$  phase (bcc) of titanium at room temperature by adding highly biocompatible elements such as Nb and Mo.

These alloys are normally processed by casting and/or forging, but in this work powder metallurgy was conducted due to lower material waste and less subsequent stages of heat treatments and machining, reducing costs significantly. Moreover, the refractory nature of  $\beta$  stabilizing elements justifies even more the use of a solid-state consolidation method such as powder metallurgy where it is not necessary to reach melting point temperatures. Therefore, in a first approach, Ti-xNb-yMo alloys ( $x = 13, 20, 27, 35$ ;  $y = 12, 10, 8, 6$ ; % by weight) were processed by conventional powder metallurgy to study the effect of Nb and Mo in the microstructure and mechanical properties of the alloys. In order to attack other powder metallurgy inherent problems, such as porosity and inhomogeneity in the microstructure, mechanical mixing was carried out for the Ti-35Nb-6Mo powder, evaluating the effect of different non-stick agents on the milling process. Finally, the surface of Ti-27Nb-8Mo and Ti-35Nb-6Mo alloys were treated by laser surface melting under different parameters to reduce open porosity, improve surface homogeneity, and evaluate its effect in the microstructure and mechanical properties of alloys.

Despite increasing porosity with the increase of Nb content, Ti-27Nb-8Mo and Ti-35Nb-6Mo alloys exhibited the best overall properties, consisting of a  $\beta$  phase microstructure. Mechanical mixing improved the chemical homogeneity of the Ti-35Nb-6Mo alloy but deteriorated the mechanical properties with the exception of microhardness. The laser surface melting treatment effectively closed the open porosity in the alloys and improved the microstructural homogeneity and mechanical properties. Lastly, the Ti-27Nb-8Mo alloy which surface was treated at 1000W and 6.67 mm/s exhibited a  $\beta$  microstructure and the best mechanical properties from a biomedical point of view.

Despite increasing porosity with Nb addition, Ti-27Nb-8Mo and Ti-35Nb-6Mo alloys exhibited the best overall properties, both consisting of a  $\beta$  phase microstructure and an elastic modulus of 67 - 74 GPa, which is closer to the cortical bone in comparison to the commercial Ti-6Al-4V ELI alloy.

On the other hand, the mechanical mixing significantly improved the chemical homogeneity of the Ti-35Nb-6Mo alloy, but induced the formation of  $\alpha$  phase and deteriorated the resistance and mechanical deformation due to the increase in porosity and the hardening effect produced during the milling process. Therefore, the microhardness increased significantly. Regarding the process control agent, sodium chloride (NaCl) exhibited the best results in terms of powder yield and particle size distribution, while stearic acid induced contamination by the formation of the undesired TiC phase.

The laser surface melting treatment was able to effectively close the open porosity of the alloys and improve microstructural homogeneity. Moreover, it promoted an increase in strength and mechanical deformation and a slight decrease in the elastic modulus in both alloys. Finally, the surface-treated Ti-27Nb-8Mo alloy at 1000W and 6.67 mm/s exhibited almost an entirely  $\beta$  microstructure and the best mechanical properties from a biomedical point of view, with a resistance of 1467 MPa, a deformation of 7% and a modulus of elasticity of 67 - 72 GPa.



# Resum

Dins del sector biomèdic el titani i els seus aliatges han desplaçat a altres materials com l'acer inoxidable 316L i els aliatges Co-Cr per oferir un mòdul elàstic inferior i més pròxim a l'os cortical, la qual cosa redueix substancialment l'efecte d'apantallament de tensions. Una manera de disminuir encara més el mòdul elàstic és estabilitzant la fase cúbica  $\beta$  (bcc) del titani a temperatura ambient mitjançant l'addició d'elements altament biocompatibles com el Nb i Mo.

La ruta convencional per al processament d'aquests aliatges és la fosa i/o forja, però en aquesta recerca s'ha optat per la pulvimetalurgia ja que el desaprofitament de material és mínim i es redueixen les etapes posteriors de tractament tèrmics i mecanitzat, facilitant el processament en general i reduint els costos. A més, el caràcter refractari dels elements estabilitzadors  $\beta$  justifica encara més l'ús d'un mètode de consolidació en estat sòlid com la pulvimetalurgia on no és necessari aconseguir temperatures tan elevada. Per tant, en una primera aproximació s'han processat aliatges de Tu-xNb-yMo ( $x = 13, 20, 27, 35$ ;  $y = 12, 10, 8, 6$ ; % en pes) mitjançant pulvimetalurgia convencional per a estudiar l'efecte del Nb i Mo en la microestructura i propietats mecàniques dels aliatges. A fi d'atacar altres problemes inherents del procés com la porositat i la falta d'homogeneïtat en la microestructura s'ha acudit a la mescla mecànica de pólvores de l'aliatge Tu-35Nb-6Mo, avaluant també l'efecte de diferents agents antiadherents en la mòltaa. Finalment, s'ha tractat la superfície dels aliatges Tu-27Nb-8Mo i Tu-35Nb-6Mo mitjançant fusió per làser amb diferents paràmetres per a estudiar la capacitat del procés per a tancar la porositat oberta, millorar l'homogeneïtat superficial, i avaluar el seu efecte en la microestructura i propietats mecàniques dels aliatges.

Malgrat augmentar la porositat en funció del contingut de Nb, els aliatges Tu-27Nb-8Mo i Tu-35Nb-6Mo van exhibir les millors propietats en general. La mescla mecànica va millorar l'homogeneïtat química de l'aliatge Tu-35Nb-6Mo però va deteriorar les propietats mecàniques amb excepció de la microdureza. El tractament de fusió superficial per làser va aconseguir tancar efectivament la porositat oberta dels aliatges i va millorar l'homogeneïtat microestructural i les propietats mecàniques. Finalment, l'aliatge Tu-27Nb-8Mo tractada superficialment a 1000W i 6,67 mm/s va exhibir una microestructura  $\beta$  gairebé íntegrament i les millors propietats mecàniques des d'un punt de vista biomèdic.



# Índice

INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Motivación.....	1
1.2. Objetivos.....	6
ANTECEDENTES .....	7
2.1. Aceros inoxidables en implantes .....	11
2.2. Aleaciones base Co en implantes.....	12
2.3. El titanio y sus aleaciones en implantes.....	12
2.4. Aleaciones $\beta$ de Ti en implantes .....	16
2.5. El procesado de aleaciones $\beta$ mediante pulvimetalurgia .....	23
2.6. Mezcla mecánica de aleaciones $\beta$ de Ti.....	24
2.7. Tratamiento de fusión superficial por láser .....	27
PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN .....	30
3.1. Fase 1. Materia prima .....	31
3.1.1. Selección de la materia prima.....	32
3.1.2. Caracterización de los polvos .....	33
3.2. Fase 2. Procesado por mezcla elemental.....	33

3.2.1. Mezcla elemental de los polvos de partida .....	34
3.2.2. Compactación .....	37
3.2.3. Sinterización .....	38
3.2.4. Caracterización mecánica y microestructural de los sinterizados.....	40
3.3. Fase 3. Procesado por mezcla mecánica .....	42
3.3.1. Mezcla mecánica de los polvos .....	42
3.3.2. Caracterización .....	45
3.4. Fase 4. Modificación superficial por fusión láser. ....	46
3.4.1. Optimización de los parámetros de proceso .....	47
3.4.2. Áreas extensas de superficie fundida.....	49
3.4.3. Caracterización .....	51
MATERIALES Y MÉTODOS.....	52
4.1. Materiales.....	52
4.1.1. Pulvimetalurgia.....	52
4.1.2. Fundición por arco eléctrico .....	56
4.2. Obtención de las aleaciones .....	57
4.2.1. Mezcla elemental .....	58
4.2.2. Mezcla mecánica .....	59
4.2.3. Compactación .....	59

4.2.4. Sinterización .....	61
4.2.5. Fundición por arco eléctrico .....	62
4.3. Modificación superficial por láser .....	64
4.4. Caracterización mecánica .....	65
4.4.1. Módulo elástico mediante Sonelastic® .....	65
4.4.2. Módulo elástico por ultrasonidos.....	66
4.4.3. Ensayo de flexión a tres puntos .....	67
4.4.4. Ensayo de microdureza.....	69
4.5. Caracterización microestructural .....	69
4.5.1. Preparación metalográfica .....	69
4.5.2. Difracción de rayos X.....	71
4.5.3. Microscopía óptica.....	72
4.5.4. Microscopía electrónica de barrido.....	73
4.5.5. Estudio cristalográfico EBSD.....	74
4.5.6. Microscopía electrónica de transmisión .....	75
<b>RESULTADOS .....</b>	<b>77</b>
5.1. Mezcla elemental .....	77
5.1.1. Propiedades geométricas .....	78
5.1.2. Propiedades mecánicas .....	80

5.1.3. Caracterización microestructural .....	83
5.2. Aleación de referencia Ti-27Nb-8Mo.....	101
5.3. Mezcla mecánica de los polvos.....	108
5.3.1. Efecto del PCA en la mezcla mecánica .....	108
5.3.2. Propiedades geométricas de los sinterizados .....	117
5.3.3. Propiedades mecánicas de los sinterizados.....	120
5.3.4. Caracterización microestructural de los sinterizados.....	124
5.4. Modificación superficial por láser .....	134
5.4.1. Optimización de los parámetros de proceso .....	135
5.4.2. Propiedades geométricas .....	138
5.4.3. Propiedades mecánicas .....	140
5.4.4. Caracterización microestructural .....	145
DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS .....	165
CONCLUSIONES .....	180
CONCLUSIONS .....	184
FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN.....	188
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	193

## 1.1. Índice de tablas

Tabla 2.1. Propiedades mecánicas del hueso cortical y materiales de uso común en implantes. ....	14
Tabla 2.2. Concentración mínima (% en peso) requerida de elementos estabilizadores $\beta$ en aleaciones binarias de Ti para estabilizar completamente la fase $\beta$ a temperatura ambiente. ....	17
Tabla 3.1. $M_{o_{eq}}$ para cada una de las composiciones escogidas en este trabajo. ....	34
Tabla 3.2. Número de probetas necesario para cada etapa. ....	35
Tabla 3.3. Masa correspondiente a los diferentes elementos para cada una de las aleaciones a fabricar por mezcla elemental.....	36
Tabla 3.4. Masa necesaria para obtener probetas en verde de 30 x 12 x 6 mm. ....	37
Tabla 3.5. Masa a medir de cada elemento para la mezcla mecánica de la aleación Ti-35Nb-6Mo.....	44
Tabla 3.6. Parámetros de proceso de la fusión por láser. ....	48
Tabla 3.7. Conjunto de parámetros o condición y solapamiento seleccionado para la obtención de áreas extensas de superficie fundida. ....	50
Tabla 4.1. Análisis certificado de la composición química del material de partida suministrado por el fabricante.....	56
Tabla 4.2. Densidad real tras la preparación de las mezclas para cada propósito. ....	58

Tabla 5.1. Contracción en los ejes X, Y, y X, y en todo el volumen de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental. ....	78
Tabla 5.2. Densidad en verde y tras la sinterización de la aleaciones obtenidas por mezcla elemental. ....	79
Tabla 5.3. Densidad y porosidad determinadas mediante el ensayo de Arquímedes de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental. ....	80
Tabla 5.4. Módulo elástico (Eu) y coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) por ultrasonidos, y módulo elástico por <i>Sonelastic</i> ® (Es), de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental. ....	81
Tabla 5.5. Resistencia máxima a flexión y elongación de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental. ....	82
Tabla 5.6. Dureza de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental. ....	83
Tabla 5.7. Porcentaje de fase determinado mediante el método de Rietveld para las aleaciones obtenidas por mezcla elemental. ....	85
Tabla 5.8. Porcentaje en peso obtenido por análisis EDS de la región de estudio de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental a 1250°C. ....	90
Tabla 5.9. Porcentaje de fase indexado mediante EBSD de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental. ....	98
Tabla 5.10. Tamaño de grano medido del análisis por EBSD de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental. ....	100
Tabla 5.11. Densidad por Arquímedes, densidad relativa con respecto al valor teórico y porosidad de la aleación de referencia Ti-27Nb-8Mo obtenida mediante fundición por arco eléctrico. ....	101

Tabla 5.12. Módulo elástico (Eu) y coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) por ultrasonidos, y módulo elástico por <i>Sonelastic</i> ® (Es), de la aleación de referencia Ti-27Nb-8Mo obtenida mediante fundición por arco eléctrico.....	102
Tabla 5.13. Porcentaje de fase indexado en la aleación Ti-27Nb-8Mo obtenida mediante fundición por arco eléctrico.....	108
Tabla 5.14. Porcentaje de fase determinado mediante el método de Rietveld de los polvos de Ti-35Nb-6Mo a 0, 6 y 12 horas de molienda.....	116
Tabla 5.15. Contracción en los ejes X, Y, y X, y en todo el volumen de las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica.....	117
Tabla 5.16. Densidad en verde y tras la sinterización de las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica. ....	118
Tabla 5.17. Densidad y porosidad determinadas mediante el ensayo de Arquímedes de las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica. ....	119
Tabla 5.18. Módulo elástico (Eu) y coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) por ultrasonidos, y módulo elástico por <i>Sonelastic</i> ® (Es), de las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica. ....	121
Tabla 5.19. Resistencia máxima a flexión y elongación de las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica. ....	122
Tabla 5.20. Dureza de las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica. ....	123
Tabla 5.21. Porcentaje de fase determinado mediante el método de Rietveld para las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica. ....	126

Tabla 5.22. Porcentaje en peso obtenido de los análisis EDS de las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica. ....	134
Tabla 5.23. Evaluación de los diferentes parámetros de proceso según los criterios establecidos en el apartado de planificación. ....	138
Tabla 5.24. Densidad y porosidad de las aleaciones tratada superficialmente por fusión láser. ....	139
Tabla 5.25. Módulo elástico ( $E_u$ ) y coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) por ultrasonidos, y módulo elástico por <i>Sonelastic</i> ® ( $E_s$ ), de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental. ....	140
Tabla 5.26. Resistencia máxima a flexión y elongación de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental. ....	142
Tabla 5.27. Dureza de las aleaciones tratadas superficialmente mediante fusión láser. ....	144
Tabla 5.28. Porcentaje de fase determinado mediante el método de Rietveld para las aleaciones tratadas superficialmente por fusión láser. ....	147
Tabla 5.29. Porcentaje de fase indexado mediante EBSD de las aleaciones tratadas superficialmente por fusión láser. ....	162
Tabla 5.30. Tamaño de grano medido mediante el análisis por EBSD de las aleaciones tratadas superficialmente por fusión láser. ....	164

## 1.2. Índice de figuras

Figura 2.1. Reemplazo total de A) cadera y B) rodilla. (Geetha et al., 2009).....	8
Figura 2.2. Resonancia magnética de la tibia tras 24 semanas de colocar el implante (Niinomi, 2008).....	9
Figura 2.3. Esquema de un diagrama de fase isomorfo pseudo binario donde se indica la temperatura de inicio de martensita $\alpha'$ ( $MS\alpha'$ ), temperatura de inicio de martensita ortorrómbica $\alpha''$ ( $MS\alpha''$ ) y regiones de fases $\alpha$ , $\beta$ y $\omega$ (Kolli & Devaraj, 2018). ....	18
Figura 2.4. Comparativa del módulo de elasticidad de aleaciones de titanio biomédicas (Niinomi, 1998). ....	20
Figura 2.5. Diagrama de equilibrio del sistema binario de aleaciones Ti-Nb y Ti-Mo (Murray, 1987).....	21
Figura 3.1. Esquema general de la planificación de la investigación propuesta. ....	31
Figura 3.2. Curva de compactación propuesta para la compactación de las mezclas elementales, donde se muestra la fuerza ejercida en función del tiempo. ....	38
Figura 3.3. Esquema del proceso de fusión superficial por láser. (Dutta Majumdar, Galun, Mordike, & Manna, 2003).....	47
Figura 3.4. Relación entre la relación de aspecto de los cordones y el grado de solapamiento entre ellos. ....	50
Figura 4.1. Difractómetro láser <i>Mastersizer 2000</i> de <i>Malvern Instruments</i> ®. ....	53

Figura 4.2. Tamaño de partícula de los polvos elementales de Ti, Nb y Mo suministrados por <i>Atlantic Equipment Engineers</i> ®. ....	54
Figura 4.3. Imágenes a diferentes aumentos con electrones secundarios de la morfología de los polvos elementales de partida. ....	55
Figura 4.4. Cámara de guantes <i>GP [Campus]</i> de <i>Jacomex</i> ® donde se almacenan los polvos metálicos en atmósfera controlada. ....	57
Figura 4.6. Molino planetario modelo <i>PM 400/2</i> marca <i>Retsch</i> ® empleado para la mezcla mecánica de los polvos. ....	59
Figura 4.7. a) Máquina universal de ensayos modelo <i>1343</i> marca <i>Instron</i> ®. b) Cavidad rectangular de la matriz flotante empleada. c) Probeta en verde obtenida tras la compactación. ....	60
Figura 4.9. Esquema de los ciclos de sinterización utilizados. ....	62
Figura 4.12. a) Horno de arco eléctrico <i>AM 200</i> de <i>Edmund Buehler</i> ®. b) Material depositado en la cavidad cónica antes de fundir. c) Lingote de Ti-27Nb-8Mo. d) Molde de cobre en el que se ha solidificado la aleación Ti-27Nb-8Mo. ....	64
Figura 4.13. Equipamiento láser de estado sólido Nd:YAG modelo <i>DY022</i> de <i>Rofin Sinar</i> ®, utilizado para la modificación superficial mediante fusión por láser (LSR). ....	65
Figura 4.16. a) Máquina universal de ensayos mecánicos modelo <i>Autograph AG-X plus 100 kN</i> marca <i>Shimadzu</i> ®. b) Utillaje para ensayo de flexión a 3 puntos. c) Muestra pintada para un mejor seguimiento con el extensómetro óptico. ....	68
Figura 4.20. Equipo de difracción de rayos <i>D2Phaser</i> de <i>Bruker</i> ®. ....	72

Figura 4.22. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) <i>Ultra 55</i> de <i>Zeiss</i> ® del Servicio de Microscopía de la UPV. ....	73
Figura 4.23. Microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (FESEM) modelo <i>AURIGA Compact</i> marca <i>Zeiss</i> , utilizado para el estudio cristalográfico. ....	74
Figura 4.24. Microscopios electrónicos de transmisión a) <i>TECNAI G<sup>2</sup> F20 HRTEM</i> y b) <i>TECNAI G2 S-TWIN</i> de <i>FEI</i> . ....	76
Figura 5.1. Curvas tensión-deformación de flexión a tres puntos para las muestras obtenidas por mezcla elemental. ....	82
Figura 5.2. Difracción de rayos X de las aleaciones procesadas por mezcla elemental. ....	84
Figura 5.3. imágenes de electrones retrodispersados de la microestructura de las aleaciones a) Ti-13Nb-12Mo, b) Ti-20Nb-10Mo, c) Ti-27Nb-8Mo y d) Ti-35Nb-6Mo sinterizadas a 1250°C y e) Ti-35Nb-6Mo sinterizada a 1350°C ....	86
Figura 5.4. Análisis de mapas de la distribución de elementos por EDS para la aleación Ti-13Nb-12Mo obtenida por mezcla elemental. ....	87
Figura 5.5. Imagen de electrones retrodispersados de la aleación Ti-13Nb-12Mo donde se muestra un aglomerado de Mo, confirmado mediante un análisis de área por EDS en la zona de interés. ....	88
Figura 5.6. Análisis de mapas de la distribución de elementos por EDS para la aleación Ti-27Nb-8Mo obtenida por mezcla elemental. ....	89
Figura 5.7. Imagen de electrones retrodispersados de la microestructura en detalle de las aleaciones a) Ti-13Nb-12Mo, b) Ti-20Nb-10Mo,	

c) Ti-27Nb-8Mo y d) Ti-35Nb-6Mo, sinterizadas a 1250°C, y e) Ti-35Nb-6Mo sinterizada a 1350°C .....	91
--	----

Figura 5.8. Análisis químico por EDS en 3 diferentes zonas de la microestructura de la aleación Ti-20Nb-10Mo, obtenida por mezcla elemental a 1250°C.....	92
---	----

Figura 5.9. Análisis químico por EDS en 3 diferentes zonas de la microestructura de la aleación Ti-35Nb-6Mo, obtenida por mezcla elemental a 1250°C.....	93
--	----

Figura 5.10. Análisis lineal por EDS atravesando un borde de grano de la aleación Ti-35Nb-6Mo, obtenida por mezcla elemental a 1350°C.....	94
--	----

Figura 5.11. a) Imagen en campo claro por TEM de la aleación Ti-27Nb-8Mo, obtenida por mezcla elemental, y los patrones SAED de las regiones b) 1, donde se obtiene la difracción de las fases $\alpha$ y $\beta$ , c) y 2, donde se obtiene el patrón de difracción de la fase $\beta$ en el eje de zona $[001]\beta$ . .....	95
--	----

Figura 5.12. Imágenes de TEM de la aleación Ti-27Nb-8Mo obtenida por mezcla elemental, en a) campo claro y b) campo oscuro. Y el c) patrón SAD en el eje de zona $[102]\beta$ .....	97
---	----

Figura 5.13. Estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-35Nb-6Mo obtenida por mezcla elemental a 1250°C. a) Imagen mixta mediante FSD. b) Análisis de fases. c), d) y e) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z, respectivamente. ....	99
--	----

Figura 5.14. Figura de polos de la fase $\beta$ indexada en el estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-35Nb-6Mo obtenida por mezcla elemental a 1250°C. ....	100
---	-----

Figura 5.15. Curvas tensión-deformación remodelada de flexión a tres puntos de la aleación Ti-27Nb-8Mo obtenida mediante fundición por arco eléctrico.....	103
Figura 5.16. Difracción de rayos X de la aleación Ti-27Nb-8Mo procesada mediante fundición por arco eléctrico.....	103
Figura 5.17. Imagen de electrones retrodispersados de la microestructura de la aleación Ti-27Nb-8Mo obtenida mediante fundición por arco eléctrico.....	104
Figura 5.18. Análisis de mapa por EDS de la aleación Ti-27Nb-8Mo obtenida mediante fundición por arco eléctrico.....	105
Figura 5.19. Estudio por EBSD de la aleación Ti-27Nb-8Mo obtenida mediante fundición por arco eléctrico. a) Imagen mixta mediante FSD. b) Análisis de fases. c), d) y e) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z, respectivamente. ....	106
Figura 5.20. Figura de polos de las fases $\beta$ y $\alpha''$ indexadas en el estudio por EBSD. ....	107
Figura 5.21. Rendimiento de los polvos con los diferentes PCA en el proceso de mezcla mecánica. ....	109
Figura 5.22. Distribución del tamaño de partícula de la mezcla mecánica para la aleación Ti-35Nb-6Mo con 1% de SA.....	110
Figura 5.23. Distribución del tamaño de partícula de la mezcla mecánica para la aleación Ti-35Nb-6Mo con 2% de NaCl de PCA.....	111
Figura 5.24. Distribución del tamaño de partícula de la mezcla mecánica para la aleación Ti-35Nb-6Mo con 1% Ca de PCA.....	112

Figura 5.25. Imágenes tomadas con electrones retrodispersados del corte transversal de los polvos mezclados mecánicamente durante 6h con los diferentes PCA.....	113
Figura 5.26. Imágenes tomadas con electrones retrodispersados del corte transversal de los polvos mezclados mecánicamente durante 12h con los diferentes PCA.....	114
Figura 5.27. Difracción de rayos X de las diferentes mezclas de Ti-35Nb-6Mo a 0, 6 y 12 horas de molienda.....	115
Figura 5.28. Micrografía tomada con electrones retrodispersados de la microestructura de la aleación Ti-35Nb-6Mo obtenida por mezcla mecánica con 0,5% Ca de PCA.....	120
Figura 5.29. Curvas tensión-deformación remodeladas de flexión a tres puntos de las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica.....	121
Figura 5.30. Medición de dureza en un grano de TiC en la aleación Ti-35Nb-6Mo obtenida por mezcla mecánica con SA como PCA.....	124
Figura 5.31. Difracción de rayos X de la aleación Ti-35Nb-6Mo procesada por mezcla mecánica utilizando 3 diferentes PCA.....	125
Figura 5.32. Imágenes de electrones retrodispersados de la microestructura de los sinterizados Ti-35Nb-6Mo obtenidos por mezcla mecánica utilizando diferentes PCA.....	127
Figura 5.33. Análisis químico por EDS en 2 diferentes zonas de la microestructura de la aleación Ti-35Nb-8Mo, obtenida por mezcla mecánica con 2% NaCl de PCA.....	128

Figura 5.34. Análisis químico por EDS en 2 diferentes zonas de la microestructura de la aleación Ti-35Nb-8Mo, obtenida por mezcla mecánica con 2% NaCl de PCA. ....	129
Figura 5.35. Imagen en campo claro por TEM de la microestructura de la aleación Ti-35Nb-6Mo obtenida por mezcla mecánica con NaCl como PCA. ....	130
Figura 5.36. Análisis lineal por EDS en la aleación Ti-35Nb-6Mo, obtenida por mezcla mecánica con 0,5% Ca de PCA. ....	131
Figura 5.37. Análisis de mapas por EDS de una región de la microestructura de la aleación Ti-35Nb-6Mo obtenida mediante mezcla mecánica con 1% de SA de PCA. ....	132
Figura 5.38. Análisis de mapas por EDS de una región en la microestructura de la aleación Ti-35Nb-6Mo obtenida mediante mezcla mecánica con 2% de NaCl de PCA. ....	133
Figura 5.39. Análisis de mapas por EDS de una región de la microestructura de la aleación Ti-35Nb-6Mo obtenida mediante mezcla mecánica con 0,5% de Ca como PCA. ....	133
Figura 5.40. Diagrama representativo de los cordones obtenidos de acuerdo con la velocidad de pasada y potencia aplicada para la aleación Ti-27Nb-8Mo ME. ....	136
Figura 5.41. Figura 5.42. Diagrama representativo de los cordones obtenidos de acuerdo con la velocidad de pasada y potencia aplicada para la aleación Ti-35Nb-6Mo ME. ....	137
Figura 5.43. Perfil del módulo elástico desde la superficie hasta el material base obtenido de las aleaciones tratadas superficialmente por fusión láser. ....	141

Figura 5.44. Curvas tensión-deformación por flexión a tres puntos de las aleaciones Ti-27Nb-8Mo y Ti-35Nb-6Mo tratadas superficialmente por láser bajo las condiciones 2 y 3.....	143
Figura 5.45. Perfil del dureza desde la superficie hasta el material base obtenido de las aleaciones tratadas superficialmente por fusión láser.....	145
Figura 5.46. Difracción de rayos X de las aleaciones tratadas superficialmente mediante fusión láser.....	146
Figura 5.47. Imágenes de electrones retrodispersados sobre un corte transversal de la aleación Ti-27Nb-8Mo tratada superficialmente por láser bajo las condiciones a) 2 y b) 3.....	148
Figura 5.48. Imágenes de electrones retrodispersados sobre un corte transversal de la aleación Ti-35Nb-6Mo tratada superficialmente por láser bajo las condiciones a) 2 y b) 3.....	149
Figura 5.49. Micrografía a mayores aumentos del corte transversal de la aleación Ti-27Nb-8Mo tratada superficialmente por láser bajo la condición 2.....	150
Figura 5.50. Análisis lineal por EDS desde la zona dendrítica hasta el material base de la aleación Ti-35Nb-6Mo tratada bajo la condición 3.....	151
Figura 5.51. Análisis de mapas de distribución de elementos por EDS de la aleación Ti-27Nb-8Mo obtenida por mezcla elemental y tratada superficialmente por fusión láser bajo la condición 2, obtenido del análisis por EBSD de la Figura 5.52.....	152
Figura 5.52. Estudio por EBSD de la aleación Ti-27Nb-8Mo tratada superficialmente por fusión láser bajo la condición 2. a) Imagen	

mixta mediante FSD. b) Análisis de fases. c), d) y e) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z, respectivamente. ....	154
Figura 5.53. Figura de polos correspondientes a las fases $\beta$ y $\alpha'$ indexadas en el estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-27Nb-8Mo tratada superficialmente por fusión láser bajo la condición 2.....	155
Figura 5.54. Estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-27Nb-8Mo de mezcla elemental tratada superficialmente por fusión láser bajo la condición 3. a) Imagen mixta de FSD. b) Análisis de fases. c), d) y e) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z, respectivamente. ....	156
Figura 5.55. Figura de polos correspondientes a las fases $\beta$ y $\alpha'$ indexadas en el estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-27Nb-8Mo de mezcla elemental tratada superficialmente por fusión láser bajo la condición 3. ....	157
Figura 5.56. Estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-35Nb-6Mo tratada superficialmente por fusión láser bajo la condición 2. a) Imagen mixta de FSD. b) Análisis de fases. c), d) y e) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z, respectivamente.....	158
Figura 5.57. Figura de polos correspondientes a las fases $\beta$ y $\alpha'$ indexadas en el estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-35Nb-6Mo tratada superficialmente por fusión láser bajo la condición 2.....	159
Figura 5.58. Estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-35Nb-6Mo tratada superficialmente por fusión láser bajo la condición 3. a) Imagen mixta de FSD. b) Análisis de fases. c), d) y e) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z, respectivamente.....	160

Figura 5.59. Figura de polos correspondientes a las fases $\beta$ y $\alpha''$ indexadas en el estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-35Nb-6Mo tratada superficialmente por fusión láser bajo la condición 3. ....	161
Figura 5.60. Mapa de contraste de bandas de Kikuchi obtenido del análisis por EBSD realizado en la aleación Ti-27Nb-8Mo C2. ....	163
Figura 6.1. Comparación de la morfología y tamaño de los poros en función de la ruta de procesamiento. ....	170
Figura 6.2. Reducción de la porosidad abierta en función de los parámetros del procesado láser. ....	171



# Capítulo 1

# Introducción

## 1.1. Motivación

El uso de implantes ortopédicos y dentales ha aumentado significativamente durante las últimas décadas. Por tratarse de un dispositivo que pasará la mayor parte de su vida útil dentro del cuerpo humano, debe satisfacer una serie de requerimientos asociados principalmente a los distintos tipos de compatibilidad (mecánica, química y biológica, entre otras) entre el biomaterial y el huésped. A medida que se mejora la compatibilidad, el implante ejerce una función más apropiada y se reduce el riesgo de padecer enfermedades ampliamente conocidas, en la mayoría de casos asociadas a una pobre biofuncionalidad del implante.

Dado que los implantes están sometidos constantemente a condiciones adversas, sea de forma temporal o permanente, es importante que sean biocompatibles con los fluidos y tejidos biológicos presentes en el organismo. Cuando se introduce un biomaterial en el cuerpo, se establece un desequilibrio químico entre ambos sistemas que tiende a

equilibrarse en el tiempo. Esta transferencia química que ocurre espontáneamente hacia la búsqueda de un estado termodinámicamente más estable puede perjudicar la integridad del implante mediante la corrosión de sus componentes, o bien al organismo vivo mediante su envenenamiento por el desprendimiento de elementos y/o compuestos tóxicos. Un claro ejemplo de ello es la liberación de iones de aluminio (Al) y vanadio (V) que ocurre a partir de la aleación comercial ampliamente utilizada Ti6Al4V. Numerosos estudios han confirmado que tales iones son, entre otras cosas, causantes de enfermedades posteriores de tipo neuronal o, en algunos casos, Alzheimer (Okazaki et al., 1998; Long & Rack, 1998; Y. Li et al., 2014; Österle et al., 2008).

La incompatibilidad mecánica que se origina principalmente por la diferencia entre el módulo elástico del implante y el tejido óseo, puede provocar el fenómeno conocido como “*stress shielding*” o apantallamiento de tensiones (Niinomi, 2003; Niinomi, 1998). El implante actúa como un escudo ante las sollicitaciones y termina sosteniendo gran parte de la carga aplicada debido al elevado módulo elástico en comparación con el del hueso. Como resultado, inicia un proceso de reabsorción ósea del tejido debido, provocando que disminuya su densidad y se debilite, puesto que no existe el estímulo que se requiere para la remodelación continua y el mantenimiento de la masa ósea (Atapour et al., 2011). La ley de Wolff, desarrollada por el anatomista y cirujano Julius Wolff (1836-1902) sostiene que el hueso en una persona sana se remodelará de acuerdo con las cargas a las que sea sometida (Chen et al., 2010).

En ese sentido, la necesidad de mejorar la compatibilidad del implante con el tejido óseo ha posicionado al titanio (Ti) y sus aleaciones como los materiales metálicos más apropiados para ser utilizados en implantes debido a que aportan una excelente combinación de propiedades. Desde una perspectiva biomédica, destaca su excelente biocompatibilidad, bajo módulo elástico y notable resistencia a la corrosión (Kuroda et al., 1998). Además, la combinación de baja densidad y resistencia mecánica elevada le confiere al metal una resistencia específica bastante elevada. Esta extraordinaria combinación de propiedades ha desplazado a otros biomateriales tradicionalmente utilizados como la aleación cromo-cobalto (Cr-Co) y el acero inoxidable 316L, que aún se utilizan debido a su bajo costo y a la posibilidad de utilizarlos de manera temporal. Ambos materiales poseen un módulo elástico por encima de los 200GPa (Geetha et al., 2009), muy distante de los 10-30GPa del hueso cortical (Y. Li et al., 2014), lo que acentúa el efecto de apantallamiento de tensiones. El Ti comercialmente puro (Ti-CP) y la aleación comercial más utilizada Ti6Al4V tienen un módulo entre 100 - 120 GPa

(Kwasniak, Wróbel, & Garbacz, 2018; Kwasniak et al., 2015), valores que se acercan más al módulo del hueso cortical.

A temperatura ambiente el Ti busca ordenarse en una estructura hexagonal compacta (HCP). No obstante, debido a su carácter alotrópico puede ordenarse también en una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) bajo condiciones concretas. Se denomina fase  $\alpha$  al ordenamiento HCP y fase  $\beta$  al ordenamiento BCC. La microestructura compuesta por fase  $\beta$  presenta un módulo elástico inferior a la compuesta por fase  $\alpha$ , lo que resulta interesante para aplicaciones biomédicas porque se obtienen aleaciones con módulos elásticos de alrededor de 50-70 GPa, muy por debajo del exhibido por las aleaciones  $\alpha$  ó  $\alpha + \beta$ .

Para obtener una microestructura de tipo  $\beta$  se deben agregar elementos que sean capaces de estabilizar esta fase a temperatura ambiente, tales como el niobio (Nb), molibdeno (Mo), tantalio (Ta) y el vanadio (V), entre otros. Una ventaja adicional que aportan estos elementos betágenos es su excelente biocompatibilidad. Se puede afirmar que el Nb ha sido el elemento de mayor estudio dentro de esta familia de aleaciones  $\beta$ , principalmente por la excelente biocompatibilidad que aporta y por ser capaz de estabilizar la fase  $\beta$  del Ti cuando es agregado en proporciones cercanas al 35% en peso. El Mo es capaz de estabilizar completamente la fase  $\beta$  a partir de un 15% en peso. Esta diferencia que existe entre un elemento y el otro para estabilizar completamente la fase  $\beta$  en el Ti puede llegar a ser determinante si el peso del implante entra dentro de las restricciones. No obstante, la biocompatibilidad del Mo no está del todo verificada y algunos estudios todavía lo cuestionan (Eisenbarth et al., 2004a).

Habitualmente este tipo de aleaciones son procesadas por técnicas convencionales como la colada y forja. Sin embargo, debido a que se trabaja con elementos de carácter refractario se deben alcanzar temperaturas muy elevadas para conseguir la fusión de todos los elementos, lo que puede resultar en costes excesivos. El coste puede elevarse todavía más con las etapas posteriores de conformado termoplástico y mecanizado, indispensables para la obtención del producto final. La pulvimetalurgia se muestra como una alternativa prometedora, principalmente por ser un método económico y rápido en obtener una preforma con tamaño de grano inicial pequeño, donde la consolidación del material se realiza en estado sólido, sin la necesidad de acudir a la fusión de los elementos. Las microestructuras de grano fino facilitan el conformado termoplástico

posterior que se encarga de estabilizar las fases deseadas, reducir el tamaño de grano aún más y aplicar la acritud y textura necesaria para aumentar la resistencia mecánica.

Por este motivo, se ha propuesto desarrollar en una primera aproximación aleaciones  $\beta$  de Ti-Nb-Mo mediante pulvimetalurgia y mezcla elemental de polvos. No obstante, debido a los cuestionamientos que se han levantado en contra de la biocompatibilidad del Mo, se ha decidido disminuir su concentración y sustituirla por Nb, estudiando el efecto que produce el aumento de la concentración de Nb en la microestructura y propiedades mecánicas de las aleaciones. Debido a que se trabaja con polvos y no se alcanza la fusión de los elementos, el control de la porosidad y su influencia en las propiedades finales, así como la homogeneidad microestructural, son tareas difíciles de abordar. Pero el principal reto de esta técnica es realmente el control de la microestructura, ésta debe ser lo más densa posible y con tamaño de grano fino, tener una estructura equiaxial mayoritariamente  $\beta$  tras la solubilización y con el menor módulo elástico posible, tratando de evitar la formación de la fase martensita  $\alpha''$  y de la fase  $\omega$ . Para conseguirlo, el control de la ganancia de oxígeno durante el procesado será fundamental.

Otro de los problemas en el procesamiento de aleaciones  $\beta$  de Ti mediante pulvimetalurgia es la poca homogeneidad de los elementos en la microestructura, principalmente debido a la falta de difusión de los elementos aleantes que presentan un elevado punto de fusión. Una forma de mejorar la interacción de los elementos es mezclando mecánicamente los polvos en una etapa previa a la compactación. La mezcla mecánica no solamente puede mejorar la homogeneidad química sino que también reduce el tamaño de grano y puede inducir transformaciones de fase, incluso alcanzando la estabilización de fases metaestables (Inamura et al., 2005; Suryanarayana & Froes, 1993; Fogagnolo et al., 2003). Sin embargo, uno de los principales problemas en la mezcla mecánica del Ti es la baja recuperación de polvo tras finalizar el proceso debido al dominio del fenómeno de soldadura en frío durante la molienda. Para evitar esto, a menudo se utilizan agentes antiadherentes (*process control agent*, PCA) que recubren el polvo y favorecen la fractura de las partículas sobre la soldadura en frío, consiguiendo de esta forma un mayor rendimiento del polvo. Dado que la literatura es particularmente escasa en el uso de PCA para aleaciones  $\beta$  de Ti, surge el interés de estudiar el efecto de distintos agentes en el rendimiento de la molienda y en las propiedades tanto del polvo como de las aleaciones finales.

Adicionalmente, la superficie de las aleaciones obtenidas por pulvimetalurgia mediante la mezcla elemental de los polvos suele presentar una porosidad abierta importante que puede ser perjudicial para las propiedades mecánicas del producto final. Lo ideal es aplicar un tratamiento superficial para intentar densificar el material en esta región y evitar que dicha porosidad pueda ser un inconveniente en el futuro. Una de las técnicas existentes capaces de resolver este problema es el tratamiento de fusión superficial por láser, que consiste en aprovechar la potencia de un haz láser para fundir áreas extensas de superficie mediante el solapamiento de cordones. En ese sentido, se propone utilizar dicho tratamiento para fundir la superficie de las aleaciones con mayor contenido de Nb, ya que de acuerdo la literatura son las que habitualmente presentan mayores niveles de porosidad. Más allá de cerrar la porosidad abierta, el aporte térmico también puede mejorar la homogeneidad de la capa superficial que alcanza la fusión, así como promover la transformación de fases.

## **1.2. Objetivos**

Este trabajo plantea desarrollar aleaciones  $\beta$  Ti-Nb-Mo mediante pulvimetalurgia para uso biomédico. Se ha estructurado la investigación en los siguientes propósitos específicos con la finalidad de alcanzar el objetivo general:

- Seleccionar y caracterizar la materia prima a utilizar en el desarrollo de las aleaciones.
- Estudiar el efecto de los elementos aleantes Nb y Mo en la microestructura y propiedades mecánicas del Ti mediante la obtención de aleaciones Ti-xNb-yMo ( $x = 13, 20, 27$  y  $35$ ;  $y = 12, 10, 8$  y  $6$ ; % en peso) por mezcla elemental de polvos y pulvimetalurgia convencional.
- Fabricar la aleación Ti-27Nb-8Mo mediante fundición por arco eléctrico, a fin de contar con una referencia frente al método convencional de metalurgia de polvos.
- Explorar la técnica de aleado mecánico para evaluar la capacidad de la técnica en mejorar la homogeneidad de las aleaciones.
- Evaluar el efecto de los distintos agentes controladores de proceso (PCA) en la mezcla mecánica para optimizar el rendimiento y prevenir la formación de fases indeseadas.
- Incursionar en la modificación superficial de las aleaciones procesadas por mezcla elemental mediante la fusión superficial por láser a fin de mejorar la homogeneidad superficial y evaluar la capacidad de la técnica para cerrar la porosidad abierta de las aleaciones
- Establecer los parámetros óptimos del proceso (potencia, velocidad de pasada y grado de solapamiento) tras el estudio de la interacción entre el láser y las diferentes aleaciones.
- Obtener áreas extensas de superficie fundida mediante el solapamiento del haz láser y caracterizar la evolución de la microestructura y las propiedades mecánicas.

## Capítulo 2

# Antecedentes

Las aleaciones metálicas, las cerámicas y los polímeros son comúnmente utilizados en implantes ortopédicos. Estos materiales poseen diferentes propiedades físicas, químicas y biológicas que se adaptan a aplicaciones específicas. Sin embargo, propiedades como la elevada resistencia mecánica y tenacidad a la fractura sitúan a los metales entre los materiales más idóneos para ser utilizados como implantes quirúrgicos en condiciones de carga, por ser éstos dos de los requisitos de seguridad más importantes en un biomaterial (Zeng et al., 2008). La Figura 2.1 muestra dos ejemplos de implantes habitualmente utilizados en articulaciones de cadera y rodilla.

Dado que los implantes deben operar bajo condiciones adversas de trabajo *in vivo*, la comprensión de los requisitos fundamentales de los materiales que los componen y su posterior respuesta biológica es crucial para el diseño y la optimización de sus funciones. A fin de producir implantes quirúrgicos permanentes que ofrezcan una larga vida útil sin que sean rechazados por el organismo, los biomateriales deben ofrecer propiedades mecánicas adecuadas, resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, resistencia al desgaste y, en la mayoría de los casos, osteointegración (Davis, 2003; Qizhi Chen & George Thomas, 2014; Langley-hobbs et al., 2009).

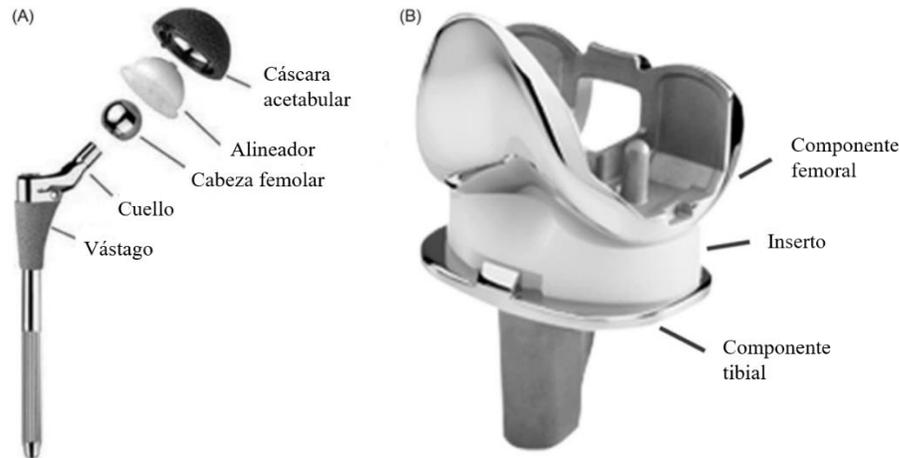


Figura 2.1. Reemplazo total de A) cadera y B) rodilla. (Geetha et al., 2009)

Los requisitos mecánicos dependerán de las condiciones de trabajo y la aplicación a la que sea sometido el implante. La resistencia máxima a la tracción, resistencia a la fractura, resistencia a la fluencia y elongación a la rotura son cinco de las propiedades mecánicas más relevantes a considerar en la selección de biomateriales para implantes ortopédicos. Otra propiedad de gran importancia es la resistencia a la fatiga, pero esta puede ser correlacionada y anticipada a partir de las 5 anteriores. Aunque, probablemente, la propiedad más relevante en cuanto a diseño de materiales para implantes es el módulo elástico, ya que éste debe ser lo más cercano al del hueso cortical (4 - 30 GPa). Cuando el módulo de Young del implante y del hueso se distancian, se produce la transferencia de carga del hueso al implante ante una sollicitación, lo que puede inducir la reabsorción ósea y aflojamiento del implante (Staiger, Pietak, Huadmai, & Dias, 2006). Esta incompatibilidad biomecánica que conduce al deterioro de las células óseas se le conoce como apantallamiento de tensiones o “*stress shielding*” (Niinomi, 2003; Niinomi, 1998). En la Figura 2.2 se puede observar el resultado de la reabsorción ósea pasadas las 24 semanas de colocación del implante, para 3 diferentes materiales, donde la aleación  $\beta$  TNZT posee el menor valor de módulo elástico y el acero inoxidable SUS316L el mayor. De allí la importancia en que los implantes sean compuestos preferiblemente por biomateriales con un módulo de elasticidad similar al del hueso cortical.

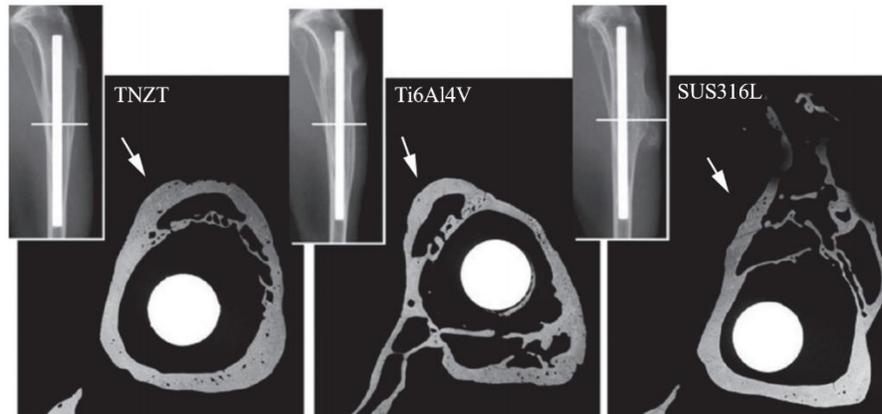


Figura 2.2. Resonancia magnética de la tibia tras 24 semanas de colocar el implante (Niinomi, 2008).

Visto desde una perspectiva de carga cíclica, la resistencia a la fatiga es otro de los requisitos mecánicos importantes, especialmente cuando se trata de reemplazos de articulaciones de caderas, rodilla o tobillo. En algunos casos, este fenómeno puede venir acompañado de corrosión y desgaste, lo que se conoce como fatiga por fricción o fatiga por corrosión-fricción, convirtiéndose ésta en la principal causa de falla prematura de los implantes ortopédicos, por lo que materiales con excelente resistencia a la fatiga tienen preferencia para este tipo de aplicaciones.

Otra de las propiedades de gran preocupación, particularmente para materiales metálicos *in vivo*, es la corrosión electroquímica. Normalmente, tiende a darse espontáneamente sobre las superficies metálicas de los implantes una vez situados dentro del entorno corrosivo, puesto que el cuerpo humano supone un ambiente agresivo debido a la presencia de cationes en los fluidos del organismo, como iones de sodio, potasio, calcio y magnesio; aniones como iones de cloruro, fosfato y bicarbonato; aminoácidos; proteínas; y oxígeno disuelto. Asimismo, pese a que el pH de los fluidos humanos se mantiene normalmente entre 7,2 y 7,4, este valor puede caer a 3 si se produce una infección tras una cirugía o lesión, y se ha reportado que la acidificación en el entorno fisiológico puede acelerar la corrosión de los materiales del implante (Manivasagam, Dhinasekaran, & Rajamanickam, 2010). Los productos de degradación liberados, como los iones metálicos, en particular los de cromo (Cr), cobalto (Co) y níquel (Ni) en cantidades excesivas, pueden ser tóxicos para el cuerpo humano. En el caso de los

implantes ortopédicos, especialmente los permanentes, el proceso de degradación puede reducir la integridad estructural de los implantes, resultando en un fallo prematuro y en la necesidad de una cirugía de revisión. Por tanto, el desarrollo de materiales para implantes que aporten una excelente resistencia a la corrosión en el entorno fisiológico es esencial para lograr la longevidad esperada de los implantes.

Por su parte, la biocompatibilidad probablemente es el aspecto más importante de los materiales para implantes, y se refiere, según la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), a la capacidad de un material para desempeñarse bajo una respuesta apropiada del huésped en una situación particular. Es fundamental que los biomateriales utilizados en implantes no sean tóxicos y no produzcan efectos perjudiciales para el huésped tras el contacto íntimo con los tejidos humanos. Los iones metálicos liberados hacia los tejidos adyacentes pueden activar el sistema inmunológico e inducir una respuesta de hipersensibilidad, lo que eventualmente puede contribuir a la falla del implante (Hallab et al., 2005). Por tanto, deben seleccionarse elementos de aleación no tóxicos durante las etapas de diseño y fabricación de nuevos implantes. Cuando se añaden oligoelementos que naturalmente existen en el cuerpo humano, es importante controlar las cantidades liberadas a niveles razonablemente bajos durante la vida útil de los implantes por medio de la mejoría de la resistencia a la corrosión. Asimismo, grandes cantidades de partículas liberadas por desgaste, corrosión o una combinación de estos dos procesos desde el implante, se convierten en cuerpos extraños que interactúan con el sistema inmunitario local e inducen una inflamación posterior invadiendo la interfaz hueso-implante. Esto puede llevar a una osteólisis aséptica y un eventual aflojamiento del implante, lo que podría entorpecer su desempeño (Hallab & Jacobs, 2009). Por tanto, los elementos de aleación seleccionados en los materiales del implante y la excelente resistencia a la corrosión y al desgaste en el entorno fisiológico son cruciales para una buena biocompatibilidad.

Recogiendo lo anterior, se justifica la utilización de los materiales metálicos en implantes ortopédicos, incluidos los implantes protésicos permanentes y los dispositivos de fijación temporal, debiéndose principalmente a la excelente resistencia mecánica, ductilidad, resistencia a la fractura, dureza, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad, todas necesarias para los componentes de carga, como las prótesis articulares y los dispositivos de fijación en fracturas. En ese sentido, los biomateriales de aleaciones metálicas más comunes se pueden clasificar en distintos grupos: aceros inoxidables, aleaciones base Co, aleaciones base Ti y aleaciones biodegradables (como

las aleaciones base Mg). Los materiales de los primeros tres grupos han sido aprobados por la Administración de Drogas y Alimentos de EEUU y se utilizan habitualmente en implantes ortopédicos, mientras que los materiales del último grupo se están desarrollando y sus propiedades pueden satisfacer requisitos clínicos especiales.

### **2.1. Aceros inoxidables en implantes**

Los aceros inoxidables fueron los primeros metales utilizados en implantes ortopédicos en 1926. Debido a su buena resistencia a la corrosión, los aceros inoxidables austeníticos, en particular el 316 y sus variantes, son utilizados ampliamente en los implantes ortopédicos. El acero inoxidable 316L (ASTM F138), con mejor resistencia en soluciones de Cl, se desarrolló en la década de 1950 reduciendo su contenido máximo de carbono a 0,03% en peso para retardar la formación de carburos de Cl. Mejores propiedades en general, incluida la resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y el desgaste, y biocompatibilidad se alcanzan con el acero inoxidable ASTM F2229. Sin embargo, su resistencia a la fractura se ve comprometida porque el gran contenido de nitrógeno hace que el acero se vuelva quebradizo.

En general, la biocompatibilidad de los aceros inoxidables es buena pero menos satisfactoria que otros metales tradicionales debido a una corrosión más rápida dentro del entorno fisiológico que conduce a la liberación de  $\text{Cr}^{3+}$  (Barceloux, 1999a) y  $\text{Ni}^{2+}$  (Barceloux, 1999b) tóxico. La resistencia a la fatiga y resistencia al desgaste de los aceros inoxidables son relativamente deficientes también y pueden causar fallas después de un tiempo. Estas son dos de las razones más importantes que restringen su aplicación como implantes permanentes en condiciones de carga. Debido al bajo costo en comparación con otras aleaciones, el acero inoxidable 316L ha mantenido su popularidad en dispositivos de fijación como las placas óseas, tornillos óseos y clavos intramedulares, que unen temporalmente dos piezas de tejidos y se eliminan después de la curación. El acero inoxidable 316L se puede utilizar en implantes permanentes bajo una carga pequeña, como los hombros. Mientras que el acero inoxidable *Orthinox* (ASTM F1586) se ha utilizado como material del vástago en los reemplazos permanentes de cadera ya que la resistencia a la fatiga está por encima del valor máximo de esfuerzo de carga de los vástagos de cadera y también debido a la resistencia a la corrosión a picaduras y bajo tensión (Qizhi Chen & George Thomas, 2014).

## **2.2. Aleaciones base Co en implantes**

Las aleaciones base Co, denominadas habitualmente como aleaciones Co-Cr, se utilizan principalmente de forma permanente en conjuntos articulares, como por ejemplo la cabeza femoral. Su primera aplicación en implantes protésicos de cadera data de 1939. Similar a los aceros inoxidable, las altas concentraciones de Cr presentes en las aleaciones conducen a la formación espontánea de una capa pasiva de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Por su parte, los elementos Mo y Ni le confieren mayor resistencia a la corrosión a la aleación. La adición de W aumenta la resistencia mediante el endurecimiento por solución sólida, el control del tamaño y la distribución de los carburos, sin embargo, altera la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión. Dada su composición química, la resistencia a la corrosión de las aleaciones Co-Cr es más de un orden de magnitud superior a la de los aceros inoxidable.

Las aleaciones Co-Cr-Mo y Co-Ni-Cr-Mo se usan comúnmente en implantes, y los cuatro principales tipos son la aleación fundida Co-Cr-Mo (ASTM F75) y las aleaciones forjadas Co-Cr-Mo (ASTM F799), Co-Cr-W-Ni (ASTM F90) y Co-Ni-Cr-Mo (ASTM F562) (J.R. Davis & ASM, 2003). La superior resistencia a la fatiga de las aleaciones forjadas a base de Co hace que sean populares en los componentes de carga, como los reemplazos totales de juntas. Asimismo, el uso clínico a largo plazo muestra que las aleaciones base Co exhiben buena biocompatibilidad y proporcionan una larga vida útil en el cuerpo humano. Sin embargo, aún existen inquietudes respecto del efecto de apantallamiento de tensiones que se produce por el alto módulo de Young (210–230 GPa) y la respuesta biológica a la posible liberación de iones tóxicos de Co, Cr y Ni o de los restos de desgaste de los implantes, lo que ha incentivado a la comunidad científica al desarrollo de nuevos materiales que dispongan de una adecuación más apropiada.

## **2.3. El titanio y sus aleaciones en implantes**

El Ti comercialmente puro (Ti-CP) y sus aleaciones se utilizan en la industria biomédica como material de implante ortodóncico u ortopédico debido a su buena biocompatibilidad, excelente resistencia a la corrosión y baja citotoxicidad. La principal desventaja de las aleaciones de titanio es su alto costo, que se debe en parte a los costos de las materias primas y, en gran medida, a los costos de extracción y procesamiento (Hallab et al., 2005; Hallab & Jacobs, 2009). Por este motivo, las aleaciones de titanio

suelen utilizarse en aplicaciones de alto valor donde se justifica la compensación entre el elevado costo y un rendimiento sobresaliente.

La utilidad y amplia gama de propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio se debe principalmente a su carácter alotrópico. A bajas temperaturas el titanio presenta una estructura cristalina hexagonal compacta (HCP), denominada comúnmente como  $\alpha$ , mientras que por encima de 883°C se ordena en una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), denominada  $\beta$ . La temperatura de transformación de  $\alpha \rightarrow \beta$  ( $\beta$ -transus) aumenta o disminuye en función de la naturaleza de los elementos de aleación. Los elementos de aleación (Al, O, N, etc.) que estabilizan la fase  $\alpha$  se denominan estabilizadores  $\alpha$  ya que aumentan la temperatura  $\beta$ -transus, mientras que los elementos que estabilizan la fase  $\beta$  se conocen como estabilizadores  $\beta$  (V, Mo, Nb, Fe, Cr, etc.) y disminuyen la temperatura  $\beta$ -transus. Algunos de los elementos que no tienen un efecto importante sobre la estabilidad de ninguna de las fases pero que forman soluciones sólidas con el titanio se denominan elementos neutros (Zr y Sn). Aunque Tang y col. indican que la adición de Zr estabiliza la fase  $\beta$  en la familia de aleaciones Ti-Nb-Ta-Zr (Tang, Ahmed, & Rack, 2000).

Las aleaciones que solamente contienen elementos estabilizadores  $\alpha$  y cuya microestructura es monofásica  $\alpha$  se conocen como aleaciones  $\alpha$ . Las aleaciones que contienen 1-2% de estabilizadores  $\beta$  y alrededor de 5-10% de fase  $\beta$  en su microestructura se denominan aleaciones casi- $\alpha$ . Las aleaciones cuya microestructura está compuesta por un 10-30% de fase  $\beta$  son consideradas  $\alpha + \beta$ . Por último, las aleaciones con un contenido más alto de estabilizadores  $\beta$  donde la fase  $\beta$  puede ser retenida en su totalidad tras el enfriamiento son conocidas como aleaciones metaestables  $\beta$ . La mayoría de las aleaciones biomédicas de titanio pertenecen a las del tipo  $\alpha + \beta$  o metaestable  $\beta$ .

En las aleaciones de Ti la temperatura  $\beta$ -transus juega un rol fundamental en la evolución de la microestructura y es de gran importancia para determinar el tratamiento térmico y la ruta de procesamiento. Las aleaciones procesadas o tratadas térmicamente por encima de la temperatura  $\beta$ -transus resultan en una estructura acicular o laminar. Cuando estas aleaciones se procesan mecánicamente por debajo de la  $\beta$ -transus y son tratadas térmicamente en la región  $\alpha + \beta$ , se obtiene una microestructura que consiste en una mezcla de fases equiaxiales  $\alpha + \beta$ . Dependiendo de la composición química de la aleación, la temperatura de tratamiento térmico y la velocidad de enfriamiento, la

fracción de volumen de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  puede variar. Bajo enfriamiento rápido, puede formarse martensita y agujas de  $\alpha$  dentro de la matriz de fase  $\beta$  retenida, mientras que con un enfriamiento lento la transformación de fase  $\beta$  puede ser retenida por completo.

Las aleaciones biomédicas metaestables se prefieren en condiciones de solución sólida y solución sólida envejecidas. Las estructuras  $\alpha + \beta$  se caracterizan por una mayor resistencia, ductilidad y fatiga de ciclo reducido, mientras que las estructuras  $\beta$  ofrecen mayor tenacidad a la fractura. La resistencia máxima a la tracción y la resistencia a la fluencia de las aleaciones  $\alpha + \beta$  y  $\beta$  son comparables con las de los aceros inoxidable 316L, pero inferiores a las de las aleaciones Co-Cr. Entre los principales inconvenientes de las aleaciones  $\beta$  están la inferior resistencia a la fatiga frente a las aleaciones Co-Cr y su pobre resistencia al desgaste. En general, la resistencia de una aleación aumenta con el aumento del contenido de estabilizadores  $\beta$ .

**Tabla 2.1. Propiedades mecánicas del hueso cortical y materiales de uso común en implantes.**

Material	Módulo elástico (Gpa)	Resistencia a la fluencia (Mpa)	Resistencia a tracción (Mpa)	Elongación (%)
Hueso cortical	7 - 30	-	164 - 240	-
316L	190	221 - 1213	586 - 1351	22
CoCr	210 - 253	448 - 1606	655 - 1896	10
Ti CP ( $\alpha$ )	102	170 - 483	240 - 550	15 - 24
Ti6Al4V ( $\alpha + \beta$ )	116	896 - 1034	965 - 1103	12 - 18
Ti35Nb7Zr5Ta ( $\beta$ )	80	864	911	13,2

La aleación Ti-6Al-4V (% en peso) ELI sigue siendo la aleación biomédica de Ti más utilizada debido a su buena biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y osteointegración, y normalmente se emplea en estado de recocido. El Al actúa como un estabilizador  $\alpha$  ya que aumenta la temperatura  $\beta$ -transus, mientras que el V estabiliza la fase  $\beta$  al disminuirla. La resistencia a la fatiga de Ti-6Al-4V ha demostrado ser superior al acero inoxidable 316L y comparable a la *Orthinox* y las aleaciones Co-Cr. Sin embargo, se sabe que el vanadio tiene efectos tóxicos en los estados elementales  $V^{4+}$  y  $V^{5+}$  y que los óxidos como el  $V_2O_5$  provocan efectos adversos en el desarrollo y reproducción en los mamíferos (Domingo, 1996). Aunque generalmente se considera

menos tóxico que el V, la presencia de Al en los implantes se ha asociado con la inducción de neurotoxicidad y enfermedades neurodegenerativas relacionadas con la edad, como el Alzheimer (Qazi, Rack, & Marquardt, 2004; Geetha et al., 2004). Además, los avances en la investigación sugieren que los implantes Ti-6Al-4V (% en peso) pueden causar estrés oxidativo, inflamación prolongada y osteólisis (Qazi, Rack, & Marquardt, 2004; Geetha et al., 2004). Estas inquietudes condujeron al desarrollo de aleaciones bifásicas de Ti  $\alpha + \beta$  sin la presencia V en la década de 1980, incluidas las aleaciones Ti-6Al-7Nb (% en peso) y Ti-5Al-2.5Fe (% en peso) que presentaban una relación de fracción de volumen de fase similar a la aleación Ti-6Al-4V (% en peso), y módulos de elasticidad de aproximadamente 110 GPa, prácticamente la mitad de lo que ofrecen los aceros inoxidables y las aleaciones Co-Cr (Geetha et al., 2009; Niinomi, 2002; Wang, 1996). No obstante, este valor es todavía muy superior al del hueso humano, lo que las hace propensas a padecer el efecto de apantallamiento de tensiones, y aún contienen elementos tóxicos como el Al. Además, las aleaciones de Ti  $\alpha + \beta$  generalmente presentan menor resistencia a la fatiga y al desgaste en comparación con las aleaciones de Ti- $\beta$  metaestables (Eisenbarth et al., 2004b).

En ortodoncia, las primeras aleaciones estaban conformadas habitualmente de aceros inoxidables y aleaciones de Ni-Cr-Co. Goldberg y Burnstone publicaron un primer estudio que evaluaba las aleaciones metaestables  $\beta$  de Ti para dispositivos y alambres de ortodoncia en 1979 (Goldberg & Burnstone, 1979). En la investigación demostraron que la aleación casi- $\beta$  Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn (% en peso) tenía un excelente potencial como reemplazo para el acero inoxidable austenítico 18-8 si era procesado (termomecánicamente) de forma adecuada. A esta aleación se le conoce como "TMA" y fue patentada como *Ormco*. En forma de alambre, esta aleación presenta un módulo de elasticidad más bajo y una relación de rendimiento resistencia-módulo más alta, lo que resulta deseable desde un punto de vista clínico. Una desventaja de las aleaciones de TMA es el potencial a la fractura (Kaneko et al., 2003). Goldberg y Shastry investigaron aleaciones  $\beta$  de Ti alternativas para alambres de ortodoncia, incluida la aleación metaestable Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (% en peso), la aleación metaestable Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn (% en peso), y la aleación casi- $\beta$  Ti-10V-2Fe-3Al (% en peso) (Goldberg & Shastry, 1984). Indican que la aleación Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn puede ser adecuada para uso clínico en alambres de ortodoncia. La expiración de la patente de la aleación TMA condujo a la introducción de muchas aleaciones de TMA modificadas que se están evaluando para su uso en dispositivos y alambres de ortodoncia (Martins et al., 2015; Verstrynge, Van Humbeeck, & Willems, 2006; Juvvadi et al., 2010; Iijima et al., 2011).

## **2.4. Aleaciones $\beta$ de Ti en implantes**

El deseo de eliminar elementos potencialmente tóxicos, reducir la diferencia del módulo elástico entre el implante y el hueso cortical, y mejorar la resistencia al desgaste de los implantes de Ti condujo al desarrollo de aleaciones metaestables  $\beta$  de Ti para su uso en implantes ortopédicos (Niinomi, 2003; Kuroda et al., 1998; Wang, 1996). De los elementos estabilizadores de la fase beta, el Nb, Ta, Zr, Mo y Sn han demostrado buena biocompatibilidad, baja toxicidad y mejores propiedades de corrosión en comparación con otros elementos (Niinomi, 2003; Kuroda et al., 1998; Eisenbarth et al., 2004b; Matsuno et al., 2001). Generalmente, las aleaciones  $\beta$  de Ti metaestables están diseñadas y tratadas térmicamente para que retener la microestructura  $\beta$  casi de manera completa tras un temple desde la región  $\beta$  hasta temperatura ambiente. Esto se consigue mediante la adición de elementos estabilizadores  $\beta$  en cantidades suficientes para anular la formación de las fases martensitas  $\alpha'$  y  $\alpha''$  y la fase de equilibrio  $\alpha$  durante el enfriamiento rápido. La mayoría de estos elementos estabilizadores son metales de transición y se clasifican en isomorfos o eutectoides, dependiendo del efecto que producen en el Ti (Tabla 2.2).

Los elementos isomorfos y eutectoides reducen la temperatura  $\beta$ -transus, aumentan el área de la región  $\beta$ , disminuyen el área de la región  $\alpha$ , o producen una combinación de estos tres efectos, tal como puede observarse en la . El efecto de los estabilizadores  $\beta$  en la microestructura del Ti depende de la concentración de estos en la aleación. Por tanto, es teóricamente posible agregar cantidades suficientes de elementos estabilizadores  $\beta$  para reducir la  $\beta$ -transus por debajo de la temperatura ambiente, lo que da como resultado una aleación estable  $\beta$  de Ti. En este caso, la fase  $\beta$  no se descompone durante el envejecimiento debido a su estabilidad y, por tanto, no es endurecible, a diferencia de las aleaciones  $\beta$  metaestables. La cantidad necesaria de elementos estabilizadores  $\beta$  para obtener una aleación  $\beta$  estable debe ser mayor que las concentraciones mínimas enumeradas en la Tabla 2.2 para aleaciones binarias de Ti y se representan de forma esquemática en la Figura 2.3.

**Tabla 2.2. Concentración mínima (% en peso) requerida de elementos estabilizadores  $\beta$  en aleaciones binarias de Ti para estabilizar completamente la fase  $\beta$  a temperatura ambiente.**

Elemento	Isomorfo / Eutectoide	Concentración mínima (% en peso)
Mo	Isomorfo	10,0
Nb	Isomorfo	36,0
Ta	Isomorfo	45,0
V	Isomorfo	15,0
W	Isomorfo	22,5
Co	Eutectoide	7,0
Cu	Eutectoide	13,0
Cr	Eutectoide	6,5
Fe	Eutectoide	3,5
Mn	Eutectoide	6,5
Ni	Eutectoide	9,5

La anulación de la formación de fase martensita  $\alpha'$  y fase martensita ortorrómbica  $\alpha''$  durante el enfriamiento dependerá de la cantidad de elementos estabilizadores  $\beta$  en la aleación. Para concentraciones por debajo de la concentración crítica, se formarán las fases martensíticas metaestables. Por ejemplo, se ha reportado que la fase martensita  $\alpha'$  se forma para concentraciones de Mo entre 1 y 4 % en peso, pero en concentraciones entre 4-10% en peso de Mo se estabiliza la fase martensita  $\alpha''$  en la aleación binaria Ti-Mo (Davis, Flower, & West, 1979). Concentraciones de Mo mayores de 10% en peso, anulan completamente las transformaciones martensíticas y se obtienen únicamente una microestructura conformada por fase  $\beta$  metaestable (Williams, Hickman, & Marcus, 1971). Se ha observado que la morfología de las fases martensíticas cambia de forma significativa de colonias lamelares a aciculares con el aumento del contenido de Mo. El resultado obtenido es similar en el sistema binario Ti-V (Menon & Krishnan, 1983).

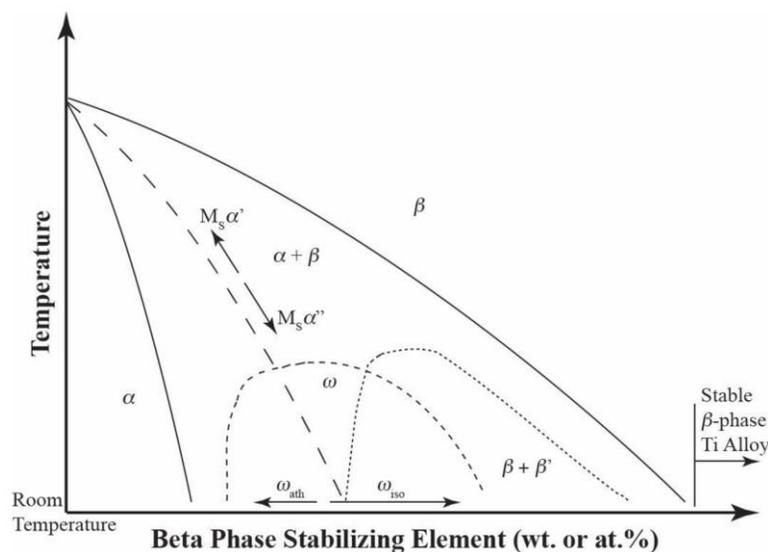


Figura 2.3. Esquema de un diagrama de fase isomorfo pseudo binario donde se indica la temperatura de inicio de martensita  $\alpha'$  ( $MS\alpha'$ ), temperatura de inicio de martensita ortorrómbica  $\alpha''$  ( $MS\alpha''$ ) y regiones de fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\omega$  (Kolli & Devaraj, 2018).

Además de las fases antes mencionadas, la fase atérmica metaestable  $\omega$  se observa a menudo en la microestructura de muchas aleaciones beta Ti comerciales. Esta fase puede formarse durante el enfriamiento desde la región monofásica  $\beta$  hasta temperatura ambiente con una estructura cristalográfica hexagonal (no compacta) cuando la concentración de elementos estabilizadores  $\beta$  es baja, mientras que a mayores cantidades de estabilizadores  $\beta$  la estructura cristalográfica es trigonal (Wang, 1996; Burstone & Goldberg, 1980; Kaneko et al., 2003; Goldberg & Shastry, 1984). Además, si están presentes las fases martensíticas metaestables y la fase  $\omega$  atérmica se descompondrán durante el envejecimiento isotérmico en fases  $\alpha + \beta$ ,  $\alpha + \beta + \omega_{iso}$  o  $\beta + \omega_{iso}$ , en función de la estabilidad de fase de la aleación y la temperatura y tiempo de envejecimiento. La fase isotérmica hexagonal  $\omega_{iso}$  se forma a partir de la fase  $\beta$  debido al envejecimiento a baja temperatura (Ankem & Seagle, 1984; Cotton et al., 2015; De Fontaine, Paton & Williams, 1971).

Un parámetro bien conocido y útil para caracterizar la estabilidad de la fase  $\beta$  en una composición dada de aleación de Ti es el molibdeno equivalente ( $Mo_{eq}$ ). Esta cantidad representa una medida combinada de los efectos de los elementos estabilizadores  $\beta$ , los elementos estabilizadores  $\alpha$  y los elementos neutros presentes en una aleación de Ti producen sobre la estabilidad de la fase  $\beta$ . Se utiliza el elemento Mo como una base elegida arbitrariamente y se normaliza la concentración de los otros elementos a un valor de molibdeno equivalente. La ecuación viene dada por (Cotton et al., 2015; Welsch, Boyer & Collings, 1993):

$$Mo_{eq} = 1,0 Mo + 0,67 V + 0,44 W + 0,28 Nb + 0,22 Ta + 2,9 Fe + 1,6 Cr + 1,25 Ni + 1,70 Mn + 1,70 Co - 1,0 Al \quad (2.1)$$

La constante que antecede la concentración de cada elemento (% en peso) en la ecuación es la relación de la concentración mínima de Mo para retener completamente la fase metaestable  $\beta$  tras el enfriamiento a temperatura ambiente y evitar la formación de las fases martensíticas. La concentración mínima para cada elemento estabilizador  $\beta$  se indica en la Tabla 2.2.

Una serie de aleaciones metaestables  $\beta$  de Ti se desarrollaron en la década de 1990 utilizando estos elementos para su uso en implantes. Kuroda y col. estudiaron la aleación ternaria Ti-29Nb-13Ta (% en peso), con un  $Mo_{eq}$  de 11.0, y múltiples variaciones cuaternarias al agregar Zr, Mo o Sn (Kuroda et al., 1998). La aleación Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (% en peso), con un  $Mo_{eq}$  de 10.2, fue desarrollada para su aplicación comercial por Niinomi y col. (Niinomi et al., 2002). Otras aleaciones  $\beta$  de Ti metaestables, casi- $\beta$  y  $\beta$  estables desarrolladas más recientemente para implantes ortopédicos son la aleación Ti-12Mo-6Zr-2Fe (% en peso), con  $Mo_{eq}$  de 16,8; Ti-13Nb-13Zr (% en peso), con de  $Mo_{eq}$  de 1.4; Ti-35Nb-5Ta-7Zr (% en peso), con  $Mo_{eq}$  de 9.7; y Ti-15Mo (% en peso), con  $Mo_{eq}$  de 15.0 (Niinomi, 1998; K. Wang, 1996; Nag, Banerjee, & Fraser, 2005, 2009; Trentani et al., 2002). Además del empleo de elementos menos tóxicos, estas aleaciones presentan un módulo de elasticidad mucho más bajo y próximo al del hueso cortical, lo que reduce considerablemente el efecto de apantallamiento de tensiones (Figura 2.4). Un aspecto importante de las aleaciones  $\beta$  es la posibilidad de obtener un amplio rango de

valores de módulo elástico en función de la composición y la fracción de volumen de fase mediante el método de procesamiento y/o tratamientos térmicos posteriores. Más recientemente, se han desarrollado nuevas aleaciones metaestables  $\beta$  de Ti experimentales en un esfuerzo por reducir aún más el módulo elástico, incluyendo Ti-35Nb-7Zr-6Ta-(0-2)Fe-(0-1)Si (% en peso) (Kopova et al., 2016), Ti-8Mo-(4-6)Nb-(2-5)Zr (% en peso) (Nnamchi et al., 2016) y Ti-33Nb-4Sn (% en peso) (S. Guo et al., 2015).

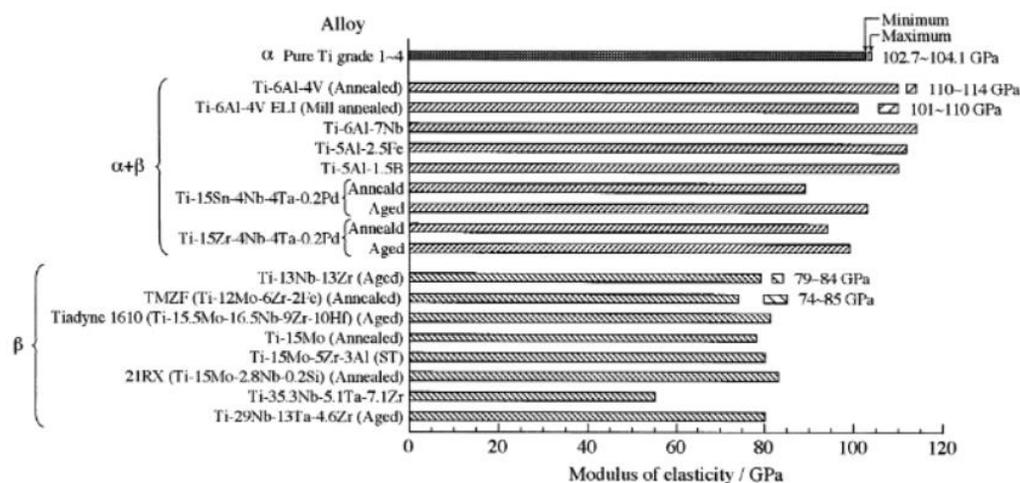


Figura 2.4. Comparativa del módulo de elasticidad de aleaciones de titanio biomédicas (Niinomi, 1998).

Puede verse que la gran mayoría de estudios incluyen los elementos Nb y Mo como los principales estabilizadores  $\beta$  en las aleaciones de Ti. Estos elementos son capaces de formar una solución sólida homogénea con Ti cuando se alean bajo concentraciones concretas (Mohammed & Geetha, 2015), como puede verse en los diagramas de equilibrio de la Figura 2.5 para los sistemas binarios Ti-Nb y Ti-Mo. Por un lado, el elemento Nb no solamente es capaz de disminuir la temperatura  $\beta$ -transus del titanio y estabilizar la fase  $\beta$  a temperatura ambiente, sino que ha demostrado una buena resistencia ante la corrosión en simulaciones de fluido corporal, así como una excelente biocompatibilidad (Okazaki et al., 1998; Matsuno et al., 2001). En cuanto al Mo, la principal ventaja que aporta este elemento es la fuerte capacidad para estabilizar la fase  $\beta$  en comparación con los elementos Nb, Ta o Zr, lo que facilita la síntesis de aleaciones

$\beta$  de Ti. Si bien algunos trabajos estudios han demostrado una compatibilidad mecánica adecuada y una buena cito-compatibilidad en aleaciones de Ti con presencia de Mo, tales como Ti-Mo, Ti-Mo-Ta o Ti-Mo-Zr-Fe (Nag et al., 2005; Trentani et al., 2002; Martins Júnior et al., 2011; Ho, Ju, & Chern Lin, 1999), existen algunos estudios que aún cuestionan la biocompatibilidad de este elemento (Eisenbarth et al., 2004b). Por este motivo, surge el interés de estudiar el sistema ternario de aleaciones  $\beta$  de Ti-Nb-Mo con la idea de aumentar la concentración de Nb y disminuir la concentración de Mo, siempre manteniendo un valor de  $Mo_{eq}$  en torno a los 15-16 % en peso, para asegurar la formación de una microestructura  $\beta$  estable y disminuir el módulo elástico de la aleación.

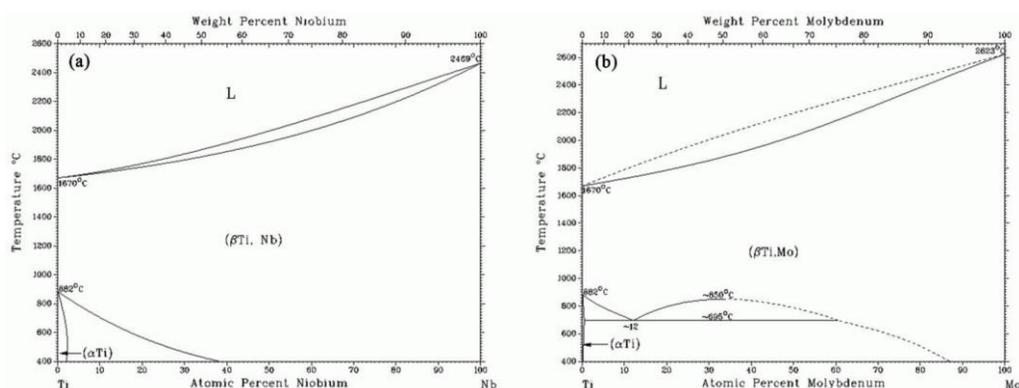


Figura 2.5. Diagrama de equilibrio del sistema binario de aleaciones Ti-Nb y Ti-Mo (Murray, 1987).

El módulo elástico de las aleaciones binarias Ti-Nb enfriadas desde la región  $\beta$  exhibe dos mínimos a 15 y 40 % en peso de Nb, donde la estructura dominante para aleación Ti-15Nb es la fase martensita  $\alpha'$ , mientras que para la aleación de Ti-40Nb es la fase  $\beta$  (Hanada, Matsumoto, & Watanabe, 2005). En aleaciones con niveles de Nb más altos (> 26% en peso) no hay formación de martensita y la fase  $\beta$  permanece estable hasta temperatura ambiente. Lee y col., encontraron que se necesita un mínimo de 30% en peso de Nb para retener casi de manera completa la fase  $\beta$  en la microestructura de aleaciones Ti-Nb fabricadas mediante fundición (Lee, Ju, & Lin, 2002). En las aleaciones con mayor contenido de Nb se espera que la fracción de volumen de  $\omega$  sea menor ya que el aumento en la estabilidad de la fase  $\beta$  desfavorece su formación (Koul & Breedis, 1970). De acuerdo con los cálculos, el módulo de Young de la fase  $\beta$  metaestable se encuentra alrededor de 35 GPa, mientras que la fase  $\alpha''$  presenta un

módulo de 46,93 GPa y la fase  $\omega$  75,62 GPa (Sun et al., 2007; Ikehata et al., 2004). Por tanto, se intenta evitar la formación de la fase martensita  $\alpha''$  y la fase  $\omega$  ya que aumentan el módulo de las aleaciones y fragilizan el material.

Múltiples estudios han destacado las excelentes propiedades y compatibilidad mecánica de las aleaciones de Ti que contienen Mo (Trentani, 2002), como Ti-15Mo (Junior et al., 2011), Ti-10Mo-10Nb (Xu, Chen, Liu, & Kong, 2008) y Ti-12Mo-5Ta (Mareci et al., 2015). Por ejemplo, la aleación Ti-15Mo exhibió un módulo de elasticidad de flexión de 75 GPa y una resistencia ante la corrosión bastante destacable. Estas aleaciones demostraron excelentes propiedades mecánicas tales como bajo módulo elástico de alrededor de 80 GPa, alto endurecimiento por deformación con un máximo de 2000 MPa y una deformación plástica y ductilidad notable ya que se obtuvo una elongación de alrededor de 40%. Además, Junior y col. encontraron que la aleación binaria Ti-15Mo no provocó ningún efecto citotóxico que interfirieran en el crecimiento celular (Junior et al., 2011).

El grupo de Gabriel y col. (Gabriel et al., 2013) investigó la correlación de las fases precipitadas con dureza y el módulo de elasticidad en una aleación Ti-12Mo-13Nb. La aleación se obtuvo mediante fundición por arco en atmósfera de argón, tratamiento térmico y forja en frío. Obtuvieron la relación más alta de microdureza-módulo elástico (320 y 84 GPa, respectivamente) cuando la microestructura consistía de fase  $\alpha$ , en forma de lamelas y precipitados, distribuidos de forma dispersa en una matriz  $\beta$ . El valor obtenido de la relación microdureza-módulo elástico es mayor el presentado por la aleación Ti-6Al-4V disponible comercialmente y el Ti-CP.

Entre otros investigadores que desarrollaron aleaciones de la familia Ti-Nb-Mo están Xu y col. quienes estudiaron el efecto del Nb en la microestructura y propiedades mecánicas en aleaciones Ti-15Mo-xNb ( $x = 5, 10, 15, 20$ ; % en peso) para aplicaciones biomédicas (Xu et al., 2013). Las aleaciones se obtuvieron mediante fundición por arco y no fueron sometidas a ningún tratamiento posterior. Los resultados revelan un dominio completo de la fase  $\beta$  en la microestructura de todas las aleaciones, con una disminución del tamaño de grano a medida que aumenta la concentración de Nb. La microdureza de las aleaciones se ubicó en el rango de 208 - 246 HV, donde los menores valores corresponden a las aleaciones con mayor contenido de Nb.

Por último, en el estudio de Neacsu y col. (Neacsu et al., 2015) se demostró que las aleaciones Ti-Mo-Nb presentan una buena biocompatibilidad y no tuvieron un impacto negativo en la adhesión, morfología, tasa de proliferación y potencial de diferenciación de los osteoblastos estudiado en comparación con el biomaterial de referencia Ti-CP. Además, no se obtuvo una respuesta inflamatoria significativa en macrófagos RAW 264.7 cultivados en estas aleaciones.

## 2.5. El procesado de aleaciones $\beta$ mediante pulvimetalurgia

La pulvimetalurgia es un proceso alternativo para el procesamiento de aleaciones de Ti con grandes ventajas como menor desperdicio de material, reducción de las etapas de procesamiento y permite el diseño de aleaciones personalizadas. El proceso de pulvimetalurgia difiere de los procesos metalúrgicos convencionales, ya que utiliza polvos metálicos y no metálicos como materia prima en ausencia de una fase líquida, donde es posible la fabricación de piezas en serie con geometrías complejas casi acabadas sin necesidad de mecanizado u otro acabado, lo que hace que el proceso sea altamente competitivo en relación con otros procesos convencionales (Klar & Samal, 2007). La particularidad del proceso radica en que la temperatura permanece por debajo de la temperatura de fusión del constituyente principal y la consolidación del material o sinterización se realiza en estado sólido.

En la pulvimetalurgia de las aleaciones de Ti, generalmente se necesitan temperaturas de 1200°C o superiores para facilitar la densificación y permitir una homogeneización suficiente de los elementos de aleación (Yang et al., 2011; Ivasishin & Savvakina, 2010). En el caso de las aleaciones  $\beta$ , esta temperatura está muy por encima de la  $\beta$ -transus, donde la microestructura consiste completamente de granos  $\beta$  equiaxiales en el orden de cientos de micras de diámetro y con una distribución homogénea de los elementos de aleación. A medida que el material se enfría lentamente, puede comenzar la nucleación preferencial de granos  $\alpha$  a lo largo de los límites de grano  $\beta$  dando como resultado una capa continua de "límite de grano  $\alpha$ " ( $\alpha$ GB). Los granos  $\alpha$  crecen en la mayor parte de los granos  $\beta$  como colonias de placas paralelas con una relación de Burger de  $(110) \beta \parallel (0001)\alpha$  (Eylon, 1979; Lütjering & Williams, 2007b). El tamaño de las colonias, así como las láminas  $\alpha$  individuales, está determinado por la velocidad de enfriamiento y la concentración de los elementos de aleación.

La porosidad es una característica inherente de la pulvimetalurgia, pero se puede minimizar empleando técnicas adicionales como compresión en caliente, alta presión en compactación convencional, o en este caso, de manera superficial mediante el tratamiento de fusión superficial por láser. En aplicaciones biomédicas, la porosidad puede ser interesante ya que disminuye el módulo elástico y permite una mayor osteointegración, lo que resulta en una fijación mecánica de la prótesis por el tejido óseo. Asimismo, se ha demostrado que el módulo elástico disminuye linealmente con el aumento de la porosidad. Por ejemplo, en el estudio de Oh y col. se obtuvieron valores de módulo elástico entre 9 y 90 GPa para aleaciones de Ti preparadas mediante pulvimetalurgia (Oh, Nomura, Masahashi, & Hanada, 2003).

Con respecto a las propiedades mecánicas, uno de los principales problemas de los materiales fabricados mediante PM es su resistencia a la fatiga, donde el factor principal que determina las propiedades mecánicas es precisamente la porosidad residual. El límite de resistencia a la fatiga es particularmente sensible a la porosidad, lo que causa no solo una baja resistencia a la fatiga, sino también una amplia dispersión de datos de fatiga. Otro factor clave que afecta las propiedades mecánicas es el contenido de oxígeno. En el caso de las aleaciones  $\beta$  de Ti el oxígeno actúa como un elemento estabilizador  $\alpha$  intersticial y puede afectar la ductilidad y tenacidad a la fractura de los materiales. Por mucho tiempo se ha considerado el vacío como una atmósfera ideal de sinterización para el titanio, en gran parte debido al trabajo realizado por Dean y col. en la década de 1940 (Dean, Long, Wartman, & Anderson, 1946). En la actualidad, la sinterización al vacío es el método más común de sinterizado de Ti. La densidad relativa típica de las aleaciones de Ti  $\alpha + \beta$  mediante PM (por ejemplo, Ti-6Al-4V, % en peso) sinterizadas en vacío es de aproximadamente 98% (Eylon, Froes, & Abkowitz, 1998). El contenido de oxígeno en los materiales sinterizados suele ser mayor que 0.2% en peso, dependiendo del tamaño de partícula y su distribución (Yang, 2015).

## **2.6. Mezcla mecánica de aleaciones $\beta$ de Ti**

La mezcla mecánica es un proceso flexible y potente que se utiliza para producir materiales avanzados en estado sólido. Consiste en deformar el polvo de forma repetitiva, continua y plástica a temperatura ambiente para crear nuevas aleaciones y/o microestructuras. Durante la mezcla mecánica, cada partícula de polvo se somete a dos procesos distintos: unión por soldadura en frío y fractura. La soldadura en frío de

diferentes partículas de polvo se produce cuando las partículas se incrustan sobre sí mismas tras el impacto. La fractura ocurre cuando las partículas más grandes se rompen en pedazos más pequeños después de impactos continuos. El equilibrio entre estos dos procesos proporciona un tamaño de partícula estable y permite que las bolas se muevan incesantemente sobre el polvo sin desacelerar o detener el proceso.

La mezcla mecánica del titanio y sus aleaciones es muy interesante porque se pueden obtener nuevas aleaciones sin requerir un proceso de fusión, que resulta costoso debido a la alta reactividad del titanio (Suryanarayana & Froes, 1993). Se ha demostrado que es posible estabilizar completamente la estructura  $\beta$  durante la mezcla mecánica del titanio en estado sólido (Manna et al., 2003). La molienda no solamente puede inducir transformaciones de fase, también puede conducir a la estabilización de las fases metaestables y ayuda a reducir el tamaño de grano (Inamura et al., 2005; Suryanarayana & Froes, 1993; Fogagnolo et al., 2003). Se han dedicado numerosos trabajos a la transformación de fases en estado sólido mediante mezcla mecánica, incluyendo la transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  en aleaciones de Ti (Manna et al., 2003; Dabhade, Rama Mohan, & Ramakrishnan, 2001; Phasha, Bolokang, & Ngoepe, 2010; Giffoni et al., 2008). En el caso de las aleaciones Ti- $\beta$  con un alto contenido de elementos de aleación, la mezcla mecánica puede ser beneficiosa para mejorar la homogeneidad de los elementos y la microestructura en la aleación final. Numerosos autores han reportado la falta de difusión de elementos como el Nb y Ta en aleaciones de Ti cuando son obtenidas por prensado y sinterizado convencional debido al elevado punto de fusión de los elementos estabilizadores  $\beta$ . Por tanto, la mezcla mecánica de alta energía puede mejorar la interacción de los elementos en la mezcla y prepararla de cara a la difusión durante la etapa de sinterización.

No obstante, el contacto entre la superficie limpia de las partículas de polvo metálico con las superficies de las herramientas de molienda conduce a una pronunciada soldadura en frío entre estas, lo que puede disminuir considerablemente el rendimiento del proceso (Grosjean & Roué, 2006). En el estudio de Pasha y col. con polvos de Ti y Mg indican que el rendimiento del polvo después de la mezcla mecánica disminuyó dramáticamente al aumentar el tiempo de molienda (Phasha, Maweja, & Babst, 2010). Esto suele suceder cuando el fenómeno de soldadura en frío domina el proceso. Por tanto, para asegurar un equilibrio adecuado entre la soldadura en frío y fractura se ha recomendado el uso de un agente de control de proceso (*process control agent*, PCA) que disminuya el coeficiente de fricción entre las bolas y el polvo y evite los contactos

directos metal con metal mediante el recubrimiento de las superficies de las partículas de polvo, para reducir o anular de esta forma los mecanismos de soldadura en frío e incrementa la tasa de fractura de las partículas por las colisiones entre el polvo y las bolas (Nouri, Hodgson, & Wen, 2010; Shaw et al., 2003; Hong, Lee, & Kim, 2000). Sin embargo, se debe poner especial cuidado en la escogencia del agente ya que éste puede tener efectos negativos en el polvo, por ejemplo, puede introducir elementos nuevos potencialmente indeseables en la mezcla y, por tanto, en la aleación final. Estos problemas son particularmente negativos para metales como el titanio, que requiere un control estricto de la composición química y la microestructura.

Uno de los agentes antiadherentes más utilizados en la molienda de múltiples materiales mecánicos, entre ellos el titanio, es el ácido esteárico [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ] (*stearic acid*, SA). Diversos autores han empleado este agente en la molienda de titanio (Lu & Zhang, 1999; Alireza et al., 2010; Nouri et al., 2010; Aguilar et al., 2016). Prácticamente todos coinciden en el buen desempeño del PCA en términos de rendimiento cuando se agrega en cantidades superiores a 1% en peso, pero su naturaleza orgánica promueve la descomposición de los elementos C, O y N que invaden el equilibrio químico del proceso y favorecen la formación de fases no deseadas en la aleación final. Debido a que se manipulan polvos para aplicaciones biomédicas, las restricciones sobre esta clase de contaminantes son bastante rigurosas. Cuando el C reacciona con el Ti estabiliza la fase TiC que presenta un módulo elástico muy superior al exhibido por la fase  $\beta$ . Por este motivo, en esta investigación se ha considerado utilizar 1% de SA por ser la mínima cantidad recomendada por la literatura para obtener un rendimiento aceptable sin comprometer la estabilidad química y microestructural de las aleaciones de Ti.

Otros compuestos inorgánicos han sido sugeridos como alternativas para evitar la contaminación del polvo. De acuerdo con algunos autores, el cloruro de sodio (NaCl) ha demostrado un gran potencial como PCA (Zhuravleva, et al., 2014; Zhuravleva et al., 2013; Hida, 1997; Bahmanpour, 2011; Hida et al., 1996; Zhuravleva et al., 2014). Hida y col. trabajaron con un 2% en peso de NaCl en la mezcla mecánica de aleaciones Ti-Mg y obtuvieron un excelente rendimiento del polvo (Hida et al., 1996). Zhuravleva y col. encontraron que una adición igual o mayor a 2% en peso durante la mezcla mecánica de aleaciones Ti-Nb es efectiva para conseguir estabilizar una aleación  $\beta$  nanoestructurada (tras 40h de molienda) con un alto rendimiento del polvo (Zhuravleva et al., 2013). Por tanto, en el presente trabajo se ha considerado emplear un 2% de NaCl como segundo PCA en la mezcla mecánica de aleaciones  $\beta$  Ti-35Nb-6Mo.

Además, se ha observado que el calcio y todos los metales de tierras raras tienen un reducido límite de solubilidad en el titanio (Massalski, 1992). Todos estos elementos tienen una mayor afinidad por el oxígeno que por el titanio, proporcionando un posible efecto protector y limitando la presencia de oxígeno en la solución sólida de la aleación (Fray, 2008; Khorev, 2011; Okabe et al., 1996). En ese sentido, el Ca parece ser un agente controlador de proceso prometedor y se ha planteado emplearlo en una proporción en peso de 0,5%, de acuerdo con la literatura.

## 2.7. Tratamiento de fusión superficial por láser

El tratamiento de fusión superficial por láser consiste en fundir la superficie del material con la potencia de un haz láser que se mueve a velocidad constante a lo largo de un camino previamente establecido (Steen & Mazumder, 2010). Cuando el láser se aleja de un punto en particular de la superficie, el material se enfría y el fundido se solidifica espontáneamente. La solidificación progresa desde el fondo de la piscina de material fundido hacia la superficie, creando una cordón de material solidificado. Estos cordones se solapan de forma parcial para obtener una cobertura de área extensa. La fusión y la consecuente solidificación de la superficie es un proceso extremadamente rápido que ocurre a altas velocidades de enfriamiento y puede alcanzar hasta  $10^8$ °C/s. Si se compara esta velocidad de enfriamiento con las experimentadas en los procesos convencionales de fundición ( $1-10^{-1}$ °C/s), es evidente que los mecanismos de solidificación en cada caso son distintos.

El motivo de fundir la superficie de las aleaciones de titanio con la potencia de un láser está en mejorar las propiedades superficiales como resultado de la solidificación rápida. Se pueden obtener mejores propiedades de corrosión y/o desgaste a través del refinamiento microestructural, la microsegregación y la producción de fases metaestables. En los implantes compuestos de titanio, las etapas habituales de fabricación generalmente conducen a la formación de una capa superficial oxidada y contaminada que a menudo presenta tensiones residuales, está deformada plásticamente, no es uniforme y está mal definida. Tales superficies claramente no son apropiadas para aplicaciones biomédicas y se debe realizar algún tratamiento superficial. Otra razón importante para llevar a cabo la modificación de la superficie de los dispositivos médicos de titanio es que a menudo se requieren propiedades específicas de la superficie diferentes del material base. Por ejemplo, para lograr la integración biológica, es

necesario disponer de una regeneración ósea apropiada. En los dispositivos que entran en contacto con la sangre, como las válvulas cardíacas artificiales, la compatibilidad de la sangre es crucial. En otras aplicaciones, también se requiere una buena resistencia al desgaste y a la corrosión.

En el caso de las aleaciones porosas típicas de la pulvimetalurgia surge el interés de corregir la superficie mediante el tratamiento láser por diversos motivos. Pese a que a la porosidad puede ofrecer múltiples beneficios en términos de osteointegración (Ryan, Pandit, & Apatsidis, 2006), puede empeorar otras propiedades importantes como la resistencia ante la corrosión debido al aumento de la superficie y al efecto contraproducente de las capas de óxido, principalmente cuando existe la presencia de poros muy pequeños y aislados (Seah, Thampuran, & Teoh, 1998), como los que habitualmente se obtienen a partir de la pulvimetalurgia convencional. Asimismo, la eliminación de la porosidad superficial puede mejorar propiedades mecánicas como la resistencia y deformación mecánica y tenacidad a la fractura (Perez, 2015).

La microestructura obtenida tras la solidificación depende de parámetros como los gradientes térmicos involucrados, la tasa de enfriamiento y la composición química del material (Monson & Steen, 1990). Se pueden obtener diferentes microestructuras variando la potencia del láser incidente y el tiempo local de interacción mediante la velocidad de traslación del haz láser, ya que la profundidad de la piscina de material líquido y la temperatura se ven afectados como consecuencia de ello (Kou, Hsu, & Mehrabian, 1981). La microestructura de tipo dendrítica típica que se forma tras la solidificación se atribuye al gradiente de alta temperatura y a la elevada tasa de enfriamiento durante el proceso de fundición de la superficie del láser.

En la piscina de metal líquido que se solidifica rápidamente después del movimiento del láser se produce una capa de martensita fina en la superficie de la aleación de Ti y una película de  $\text{TiO}_2$  en la superficie superior, que proporciona una excelente resistencia al desgaste y ante la corrosión. Langlade y col. en su trabajo de fundición por láser en Ti puro y Ti-6Al-4V encontraron que diferentes óxidos de titanio como  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  se formaron en las capas superficiales de las muestras en función de la variación de los parámetros del láser (Langlade et al., 1998). Del Pino y col. también obtuvieron resultados similares a los de Langlade (Del Pino, Serra, & Morenza, 2002). Yue y col. demostraron que la fusión por láser de superficie mejoró significativamente la resistencia a la corrosión de la aleación Ti-6Al-4V (Yue, Yu, Mei, & Man, 2002).

El efecto de la fusión láser en la microestructura, dureza y resistencia a la corrosión. de CP titanio (ASTM grado 2) fue estudiado por Sun y col. (Sun, Annergren, Pan, & Mai, 2003). El tratamiento con láser se realizó con un láser Nd:YAG, utilizando un flujo continuo de argón para proteger el volumen fundido de la oxidación. La observación por microscopía óptica indicó que la microestructura cambió de granos equiaxiales de fase  $\alpha$  a martensita  $\alpha'$  acicular, con una estructura cristalina hexagonal compacta. Simultáneamente, la dureza aumentó de 170 HV a 280 HV aproximadamente, no solamente debido al efecto de endurecimiento por el fenómeno de Hall-Petch sino también por el fortalecimiento intersticial inducido por el aumento contenido de nitrógeno u oxígeno. No obstante, indican que el aumento en la dureza por el efecto intersticial puede empeorar otras propiedades, como la tenacidad y resistencia a la corrosión.

Zhang y col. (Zhang et al., 2019) estudiaron la microestructura y propiedades mecánicas de la aleación  $\beta$  Ti-35Nb-2Ta-3Zr sometida a un tratamiento de fusión superficial con láser. Tras el tratamiento reportaron que la estructura equiaxial en la superficie del material se transformó a un estructura dendrítica, mientras que el tamaño medio de grano aumentó de 26.5  $\mu\text{m}$  en el material base (MB) hasta 55,2  $\mu\text{m}$  en la zona afectada térmicamente (ZAC). La difracción por rayos X permitió detectar la formación de la fase martensítica  $\alpha''$ , mientras que la presencia de la fase  $\omega$  fue confirmada por microscopía electrónica de transmisión. Indicaron que la microdureza aumentó de 165 HV en el material base hasta 264 HV en la región tratada, lo que indica que la fusión por láser endureció el superficie de la aleación.

En el trabajo de Fanton y col. (Fanton et al., 2020) se trabajó con la fusión superficial de una aleación  $\beta$  Ti-30Nb-4Sn deformada y reportaron que el tratamiento superficial produjo cambios en la dureza, el módulo elástico y textura cristalográfica similar a las producidas por el tratamiento térmico de recristalización, creando un gradiente de rigidez entre la superficie y el sustrato.

## Capítulo 3

# Planificación de la investigación

Con la finalidad de atender los objetivos planteados se ha diseñado una planificación adecuada en 4 fases. La Figura 3.1 muestra un esquema general de la ruta propuesta. Primero se debe seleccionar y caracterizar la materia prima que se utilizará a lo largo la investigación. Se acudirá a la mezcla elemental de polvos para estudiar la influencia del Nb y Mo en la microestructura y propiedades mecánicas del Ti. La aleación Ti-35Nb-6Mo es obtenida mediante mezcla mecánica para intentar mejorar la homogeneidad microestructural, para lo que se emplean diferentes agentes antiadherentes durante la molienda y se estudia su efecto. Por último, las aleaciones Ti-27Nb-8Mo y Ti-35Nb-6Mo son sometidas a un tratamiento de fusión superficial por láser para cerrar la porosidad abierta y mejorar la homogeneidad microestructural en la superficie de las aleaciones.

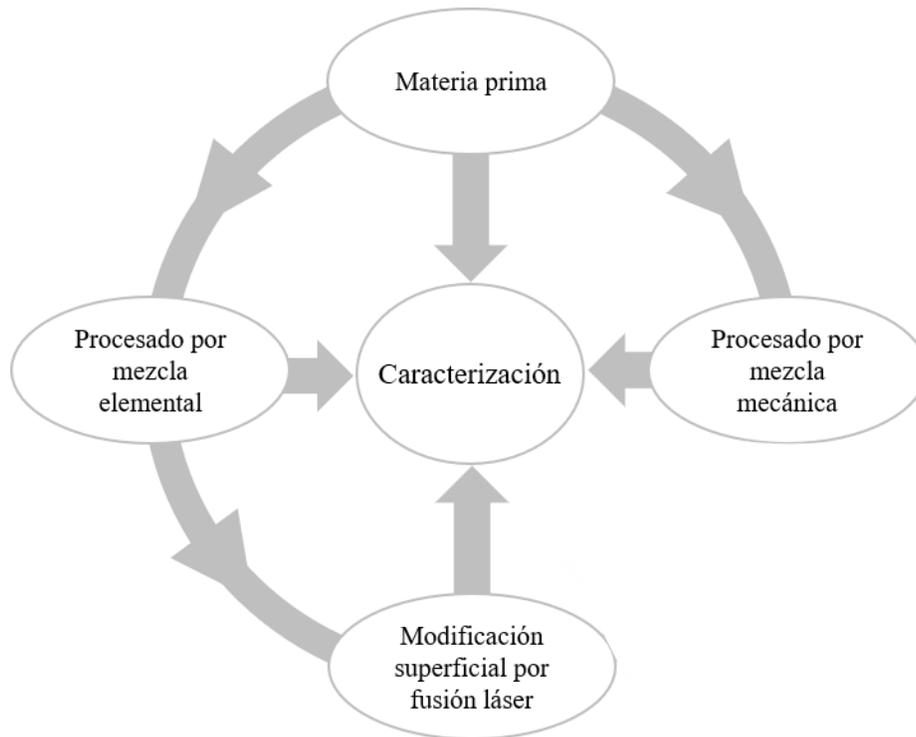


Figura 3.1. Esquema general de la planificación de la investigación propuesta.

### 3.1. Fase 1. Materia prima

Debido a la influencia de las diferentes propiedades de los polvos de partida en el desarrollo de la investigación, se ha asignado exclusivamente una fase para tratar la materia prima con el objeto de abordar dos aspectos fundamentales: selección de la materia prima que más se adecúe a las necesidades de la investigación y su caracterización posterior una vez sea suministrada por los proveedores.

La materia prima a utilizar estará compuesta por polvos elementales de Ti, Nb y Mo. El Ti será el elemento principal de la aleación, mientras que el Nb y Mo se añadirán como

elementos de aleación. Además, en la etapa de la mezcla mecánica de los polvos se emplearán ácido esteárico (SA), cloruro de sodio (NaCl) y calcio (Ca), como agentes controladores del proceso.

### ***3.1.1. Selección de la materia prima***

Tras una búsqueda por los principales proveedores de polvos metálicos y en base a las necesidades de la investigación se procederá a seleccionar el material de partida para el procesamiento de las aleaciones por pulvimetalurgia. Se ha planteado el uso de polvos elementales por la complejidad y el alto costo en la obtención de polvos prealeados. Entre los fabricantes de mayor renombre se encuentran Atlantic Equipment Engineers®, Phelly Materials®, A Aesar®, Höganäs®, Chempur® y TLS Technik®. La selección de los materiales y los proveedores deberá estar fundamentada sobre criterios como el coste, disponibilidad, forma de pago, facilidad de envío y propiedades del polvo. Adicionalmente, la naturaleza del proceso pulvimetalúrgico plantea la necesidad de emplear polvo con un tamaño de partícula lo más fino posible para contar con una mayor superficie específica y favorecer de esta forma la difusión de los elementos durante la sinterización. En el caso del Ti, los fabricantes habitualmente disponen de un polvo con un tamaño de partícula aproximado de  $<50\ \mu\text{m}$ , valor que a efectos de este trabajo puede considerarse aceptable debido a la alta reactividad del Ti, y por ser el elemento matriz de la aleación. Por su parte, el carácter refractario de los elementos Nb y Mo sugiere el empleo de polvos con un tamaño de partícula fino, si es posible menor que el Ti, con el objeto de establecer un mayor número de puntos de contacto y, por tanto, mejorar la difusión de los elementos de aleación. Con miras a favorecer la compactación de los polvos, es importante contar con una distribución granulométrica amplia y polvos de morfología irregular, buscando optimizar el empaquetamiento y anclaje mecánico de los polvos durante la aplicación de la carga. Por último, se recomienda emplear polvos con niveles de pureza por encima del 99% para evitar posibles contaminaciones que promuevan la estabilización de fases no deseadas, principalmente durante la etapa de sinterización.

### 3.1.2. Caracterización de los polvos

Este punto aborda la caracterización de la materia prima tras su llegada al laboratorio mediante el estudio de sus características y propiedades con el objetivo de garantizar su calidad. Para ello, debe estudiarse el tipo de morfología de los polvos mediante microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy*, SEM), así como comprobar la presencia o no de aglomerados en el polvo. El detector de electrones retrodispersados (BSE) del FESEM se utilizará para detectar las impurezas y/u otras variaciones químicas presentes en el material mediante la diferencia de contraste por peso atómico. Pese a que las imágenes obtenidas por SEM pueden dar una idea del tamaño de partícula de los polvos, esta propiedad realmente será determinada mediante ensayos de granulometría por difracción láser. El interés en la medición del tamaño de partícula está en evaluar su influencia en el empaquetamiento de los polvos y los procesos posteriores de compactación y sinterización. Por último, se identificará y cuantificará mediante difracción de rayos X y el método de Rietveld las fases cristalinas presentes en los polvos. La cantidad de masa necesaria para la realización de todos los ensayos antes mencionados será de aproximadamente de 1 gramo por mezcla.

### 3.2. Fase 2. Procesado por mezcla elemental

Una vez seleccionado y caracterizado el material de partida, el siguiente paso será estudiar el efecto que tiene la adición Nb y Mo en la microestructura y propiedades del Ti. Para ello se ha planteado conformar aleaciones de Ti-xNb-yMo ( $x = 13, 20, 27$  y  $35$ ;  $y = 12, 10, 8$  y  $6$ ; % en peso) mediante la mezcla elemental de polvos y pulvimetalurgia convencional, por tratarse de un método rápido, económico y efectivo, capaz de alcanzar el objetivo deseado. Dichas composiciones se han obtenido de acuerdo con la ecuación de Mo equivalente (Ecuación 2.1), bajo la premisa de reducir la proporción en peso de Mo de 12% a 6% en intervalos de 2 y mantener un valor de  $Mo_{eq}$  cercano a 15% (ver Tabla 3.1).

En ese sentido, se realiza la mezcla elemental de los diferentes polvos para obtener la composición deseada de cada una de las aleaciones, se conforman las probetas en verde mediante presión uniaxial en frío y finalmente son sinterizadas en alto vacío.

**Tabla 3.1.  $Mo_{eq}$  para cada una de las composiciones escogidas en este trabajo.**

Fracción (% en peso)		$Mo_{eq}$
Mo	Nb	
15		15
12	13	15,6
10	20	15,6
8	27	15,5
6	35	15,7

Con el objeto de establecer una referencia a frente a las aleaciones obtenidas por pulvimetalurgia, se obtendrá la aleación Ti-27Nb-8Mo mediante fusión por arco eléctrico en atmósfera controlada. Se escoge esta ruta por ser una técnica habitualmente empleada en la fabricación tanto de Ti y sus aleaciones como de metales en general. Para la fundición de la aleación se ha de emplear dos rutas: una primera donde se enfríe el lingote fundido de forma natural y otra en la que se succione el material fundido hacia un molde de cobre refrigerado, acelerando de esta forma el enfriamiento con la finalidad de refinar el tamaño de grano y maximizar la estabilización de la fase  $\beta$ . Es importante ejercer especial control sobre la atmosfera de trabajo, pues la alta reactividad del Ti puede provocar que reaccione fácilmente con elementos livianos residuales en la cámara como el oxígeno o nitrógeno. Ello plantea la necesidad de purgar el ambiente las veces que sea necesario.

### ***3.2.1. Mezcla elemental de los polvos de partida***

Se procederá a obtener las mezclas de acuerdo con la relación estequiométrica de cada composición. Este proceso ha de realizarse en atmósfera controlada a fin de evitar posibles contaminaciones. Se deberá homogenizar la mezcla para conseguir una distribución uniforme de todos elementos, sin ejercer ningún tipo de deformación mecánica o impacto, es decir, de forma elemental, preparando la mezcla para la compactación y sinterización posterior.

La masa a medir de cada elemento dependerá del volumen de la probeta, densidad teórica de la aleación y número de probetas a fabricar. El volumen se ha fijado en 1,986 cm<sup>3</sup>, según la norma UNE-EN 23995, en la que se establece la obtención de la resistencia a flexión (3 puntos) para compactos rectangulares en verde de dimensiones 30 x 12 mm. La densidad teórica ( $\rho_T$ ) se obtiene por la suma de las relaciones de la proporción en peso (%W<sub>i</sub>) y la densidad teórica de cada elemento ( $\rho_i$ ), tal como se muestra en la siguiente expresión.

$$\rho_T = \frac{100}{\frac{\%W_{Ti}}{\rho_{Ti}} + \frac{\%W_{Nb}}{\rho_{Nb}} + \frac{\%W_{Mo}}{\rho_{Mo}}} \quad (3.1)$$

El número de probetas se ha determinado en base a una planificación parcial de cada una de las fases, donde en algunas de éstas se pretende utilizar probetas de la misma geometría y fabricadas también por mezcla elemental, o bien porque se utilizarán los fragmentos obtenidos tras el ensayo de flexión a 3 puntos. La siguiente tabla recoge la planificación del número de probetas asignado para cada estudio.

**Tabla 3.2. Número de probetas necesario para las fases de mezcla elemental y fusión superficial por láser.**

Aleación	Nro. de probetas		
	PM mezcla elemental	Refusión láser	Total
Ti-13Nb-12Mo	5	7	12
Ti-20Nb-10Mo	5	7	12
Ti-27Nb-8Mo	5	7	12
Ti-35Nb-6Mo	10	7	17

Para el procesado por mezcla elemental se obtendrán 5 muestras de cada aleación, puesto que se necesitan un mínimo de 3 muestras para realizar los ensayos de flexión a 3 puntos

y obtener valores promedios. Las 2 muestras restantes se reservarán en caso de ocurrir algún percance durante los ensayos o de necesitar material adicional. Para el resto de los ensayos y caracterización se contará con los fragmentos obtenidos tras el ensayo de flexión a 3 puntos. En el caso de la aleación Ti-35Nb-6Mo se fabricarán 10 muestras ya que se utilizarán dos temperaturas diferentes durante la sinterización, el motivo será explicado con mayor detalle en el apartado de sinterización contenido en esta fase.

Una vez conocida la densidad teórica de las mezclas, el volumen de las probetas y el número de probetas a fabricar, se determina entonces la masa específica a medir de cada elemento para cada una de las composiciones, tal como se muestra en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3. Masa correspondiente a los diferentes elementos para cada una de las aleaciones a fabricar por mezcla elemental.**

Aleación	Elemento	$\rho$ elemento (g/cm <sup>3</sup> )	% en peso	$\rho$ teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Masa de mezcla (g)	Masa de elemento (g)
Ti-13Nb-12Mo	Ti	4,51	75,00			82,991
	Nb	8,57	13,00	5,175	110,65	14,385
	Mo	10,28	12,00			13,279
Ti-20Nb-10Mo	Ti	4,51	70,00			79,461
	Nb	8,57	20,00	5,308	113,52	22,703
	Mo	10,28	10,00			11,352
Ti-27Nb-8Mo	Ti	4,51	65,00			75,744
	Nb	8,57	27,00	5,449	116,53	31,463
	Mo	10,28	8,00			9,322
Ti-35Nb-6Mo	Ti	4,51	59,00			100,648
	Nb	8,57	35,00	5,631	170,59	59,706
	Mo	10,28	6,00			10,235

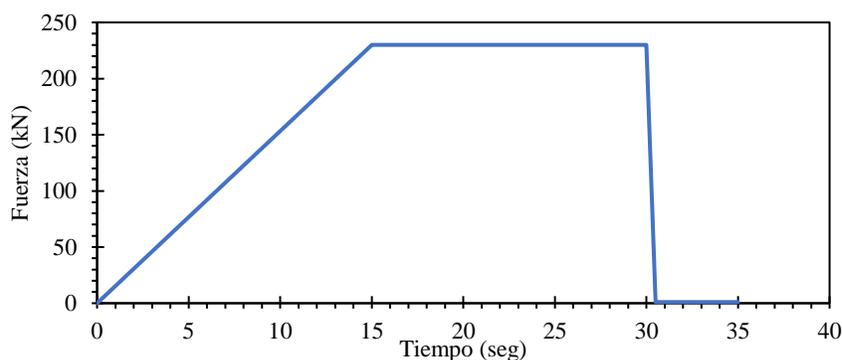
### 3.2.2. Compactación

Esta actividad consiste en compactar las mezclas obtenidas en la etapa previa mediante la aplicación de una fuerza uniaxial en frío con la finalidad de obtener probetas en verde geoméricamente estables y con puntos de contactos suficientes para su posterior sinterización. Se empleará una matriz flotante o de doble carga para promover un mejor reparto de la presión a lo largo del eje de aplicación de la carga. De acuerdo con las dimensiones de probeta indicadas en la norma UNE-EN 23995, la matriz deberá disponer de una cavidad rectangular de 30 x 12 mm, mientras que el espesor será controlado por la cantidad de material añadido en la cavidad de la matriz. En la Tabla 3.4 se indica la masa específica que se debe añadir de cada material para obtener un espesor aproximado de 6 mm que exige la norma.

**Tabla 3.4. Masa necesaria para obtener probetas en verde de 30 x 12 x 6 mm.**

	Ti-13Nb-12Mo	Ti-20Nb-10Mo	Ti-27Nb-8Mo	Ti-35Nb-6Mo
Masa flexión (g)	11.17	11.47	11.77	12.16

Partiendo de estudios previos en el grupo (Devesa, 2013; Amigó, 2017), se ha determinado que en el caso de la mezcla elemental una presión de 600 MPa es suficiente para producir el anclaje y los puntos de contacto necesarios de cara a una sinterización óptima, puesto que mayores presiones pudieran comprometer la integridad de las probetas durante su extracción de la matriz. En ese sentido, se ha planteado emplear una presión de 600 MPa, cuya conversión a unidades de fuerza equivale a 230 kN, para una superficie de 30 x 12 mm (dimensiones de la cavidad de la matriz). Con el propósito de promover un mejor empaquetamiento de los polvos durante las etapas iniciales de la compactación, se aumentará linealmente la presión ejercida por un período de 15 segundos hasta alcanzar la carga máxima, la cual será sostenida por otros 15 segundos. La Figura 3.2 muestra de manera gráfica la curva de compactación propuesta.



**Figura 3.2. Curva de compactación propuesta para la compactación de las mezclas elementales, donde se muestra la fuerza ejercida en función del tiempo.**

Una vez obtenidos los compactos en verde, se deberá iniciar el proceso de control tanto de las dimensiones como de la masa de las probetas, a fin de llevar un seguimiento de propiedades como el volumen, masa, densidad (dimensional) antes y después de la sinterización. La densidad en verde se determinará por medio de la masa y las dimensiones de las probetas mediante la siguiente expresión:

$$\rho_{dim} = \frac{m}{V} \quad (3.2)$$

### 3.2.3. Sinterización

El objetivo de esta tarea es llevar a cabo la sinterización de los elementos mediante aporte térmico. Por tanto, se debe seleccionar una temperatura y tiempo adecuado para promover la difusión de los elementos Nb y Mo en el Ti y estabilizar la fase  $\beta$ , pero tratando de evitar un crecimiento excesivo del tamaño de grano. Además, debido a la alta reactividad del Ti, la cual es mayor a temperaturas elevadas, el proceso ha de realizarse en atmosfera controlada para evitar reacciones con elementos livianos como

el oxígeno o nitrógeno. Estos elementos se introducen en los espacios intersticiales del Ti y tienden a estabilizar la fase  $\alpha$ , que a efectos de este trabajo es indeseada. Ello plantea la necesidad de llevar a cabo la sinterización en alto vacío, a una presión aproximada de  $5 \times 10^{-5}$  mbares. Se deberá sinterizar las aleaciones por encima de la temperatura de transformación alotrópica  $\beta$ -transus ( $883^{\circ}\text{C}$ ) del titanio, con la finalidad de promover la difusión de los elementos aleantes en la estructura cúbica del Ti. Sin embargo, es importante que dicha transformación alotrópica, de ordenamiento hexagonal a cúbico, se realice de manera uniforme, por lo que será necesario hacer una pausa por debajo de  $883^{\circ}\text{C}$ , con el objetivo de homogenizar la temperatura en toda la masa. Una vez superada la transformación, se continuará el calentamiento hasta alcanzar la temperatura de sinterización. Estudios previos dentro del grupo de trabajo (Devesa, 2013; Amigó, 2017) y otros de la comunidad científica (Esteban, 2009) han reportado resultados positivos empleando una temperatura de sinterización de  $1250^{\circ}\text{C}$  y un tiempo de 3h, por lo que se ha decidido emplear estos parámetros en esta investigación. Además, se empleará una segunda temperatura de sinterización de  $1350^{\circ}\text{C}$  para la aleación de mayor contenido de Nb, con el objeto de estudiar el efecto de la temperatura en el proceso y determinar si resulta de interés. Para esta tarea se considera oportuna la aleación con mayor contenido en Nb (Ti-35Nb-6Mo) ya que este elemento no difunde tan fácilmente en el Ti como lo hace el Mo. La tasa de calentamiento en cada una de las rampas dependerá de las limitaciones del horno, pero es importante que el segundo calentamiento hasta la temperatura de sinterización sea lento para asegurar que toda la masa se encuentre a la misma temperatura al momento de alcanzar la temperatura de sinterización y de este modo se aproveche el tiempo de sinterización en su totalidad.

Durante la sinterización, las probetas experimentan cierta contracción producto de la transferencia de masa entre las partículas, lo que a su vez ocasiona modificaciones en propiedades como la densidad y porosidad de las aleaciones. Por tanto, se llevará un seguimiento tanto de las dimensiones como de la masa de las probetas, antes y después de la sinterización, y poder controlar cuidadosamente estas propiedades. En ese sentido, se deberá medir las dimensiones de las probetas tras su salida del horno y, junto con las mediciones previamente realizadas a las probetas en verde, se determinará la contracción de las probetas en cada uno de los ejes ( $C_{x,y,z}$ ), así como en todo el volumen ( $C_{vol}$ ), mediante las expresiones que se recogen a continuación:

$$\% \Delta C_{lin} = \left( \frac{L_f}{L_i} \right) * 100 \quad (3.3)$$

$$\% \Delta C_{vol} = \left( \frac{V_f}{V_i} \right) * 100 \quad (3.4)$$

Donde:

L<sub>i</sub>: Longitud inicial

L<sub>f</sub>: Longitud final

V<sub>i</sub>: Volumen inicial

V<sub>f</sub>: Volumen final

A fin de obtener un valor de densidad más fiable se acudirá al principio de Arquímedes, de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM C373-14, mediante la cual también se determina la porosidad tanto abierta como cerrada de las aleaciones.

#### **3.2.4. Caracterización mecánica y microestructural de los sinterizados**

Para evaluar el comportamiento mecánico de las aleaciones, primero se determinará el módulo elástico y el coeficiente de Poisson mediante dos diferentes métodos de carácter no destructivo: el ensayo de ultrasonidos y la técnica de excitación por impulso (Sonelastic®). Se considera importante la evaluación del módulo elástico por ser una de las propiedades de mayor interés en implantología debido a la estrecha relación que guarda con el desempeño de la vida en servicio de los implantes. De ahí la importancia en estudiar la influencia que producen los diferentes contenidos de Nb y Mo en el módulo de las aleaciones. A continuación, se procederá a determinar la resistencia a rotura y deformación de las aleaciones mediante el ensayo de flexión a tres puntos, donde

se deberán establecer relaciones con el porcentaje de porosidad de las muestras, la morfología de los poros y los aspectos microestructurales más importantes.

En el caso de la caracterización microestructural, será fundamental analizar la homogeneidad tanto química como microestructural de las aleaciones, con la finalidad de evaluar la difusividad de los elementos aleantes en el Ti. Esta distribución de los elementos en la matriz de Ti influye en la estabilización de las diferentes fases. Se espera que las zonas ricas en Nb o Mo estén conformadas mayoritariamente por fase  $\beta$ , mientras que en las zonas con menor presencia de estos elementos muy posiblemente aparezca la fase  $\alpha$ . La homogeneidad tanto química como microestructural y su influencia en la estabilización de las fases no solamente suponen una relación directa con las propiedades mecánicas sino también con la resistencia a la corrosión y las interacciones biológicas que se puedan llevar a cabo en la superficie de las piezas. En ese sentido, se acudirá a la microscopía electrónica de barrido a fin de obtener imágenes a diferentes aumentos de las muestras previamente preparadas metalográficamente. Las imágenes BSE de bajos aumentos ayudarán a evaluar la homogeneidad microestructural por diferencia de contraste, mientras que las imágenes de mayores aumentos ayudarán a caracterizar la fase  $\alpha$  en su forma lamelar característica y en torno a los bordes de grano. El estudio posiblemente brinde una idea del tamaño de grano, pero la medición de esta propiedad será más fiable por otros métodos. Con el objeto de analizar la distribución de los elementos en las diferentes regiones y fases de la microestructura se realizan análisis mediante espectroscopia de energía dispersiva por rayos X (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDS). El análisis de mapas servirá para reforzar la evaluación de la homogeneidad química en la microestructura, mientras que los análisis lineales y puntales permitirán obtener información acerca de la composición en distintas regiones de interés, como por ejemplo en zonas claras, zonas oscuras, bordes de grano, interior del grano, lamelas de fase  $\alpha$  (en caso de encontrarlas) y alguna otra región que sea necesario. Otro punto importante será el estudio de la estabilización de las fases cristalinas mediante la obtención de patrones de difracción por rayos X y su interpretación cuantitativa por el método el Rietveld. Esta técnica permite cuantificar cada una de las fases presentes en la microestructura, de forma que se podrán establecer relaciones con los diferentes contenidos de Nb y Mo y sobre cómo actúa cada uno de éstos en la estabilización de las fases cristalinas.

### **3.3. Fase 3. Procesado por mezcla mecánica**

Partiendo de la falta de homogeneidad química y microestructural habitualmente presente en la pulvimetalurgia por mezcla elemental, surge la iniciativa de mezclar los polvos de forma mecánica para promover una mejor interacción entre los diferentes elementos que componen la aleación. Ello se consigue mediante el aporte de energía de tipo cinética a través del movimiento rotacional de bolas de acero que interaccionan con el polvo por rozamiento e impacto y, por tanto, transfieren su energía a la mezcla. De este modo se mejora la distribución de los elementos en la mezcla hasta el punto de conformar la aleación en cada partícula de polvo en casos donde se emplean tiempos de molienda prolongados.

En el presente trabajo se estudiará el efecto del agente controlador de proceso (PCA) principalmente en las propiedades de los polvos mezclados mecánicamente, así como también en las propiedades de las aleaciones tras su compactación y sinterización, a pesar de no ser el método más recomendable para este tipo de material debido a la acritud adquirida durante la molienda.

#### ***3.3.1. Mezcla mecánica de los polvos***

En el presente estudio se ha decidido trabajar con la aleación Ti-35Nb-6Mo por ser la de mayor contenido en Nb y, por tanto, la que posiblemente presente mayores problemas de homogeneidad. Con la mezcla mecánica se busca mejorar la homogeneidad de los elementos aleantes en la mezcla, inclusive alcanzado la aleación de los elementos en casos donde los tiempos de molienda son prolongados.

Generalmente la mezcla mecánica se suele realizar en molinos planetarios de alta energía utilizando jarras y bolas de acero inoxidable, por lo que en este trabajo se utilizarán tales materiales. Con el objetivo de favorecer los dos procesos principales involucrados en la técnica (soldadura por deformación y fractura), se emplearán bolas de 5 y 10 mm de diámetro bajo una relación de masa de 1:2, respectivamente. Las bolas más grandes tienden a impactar con mayor fuerza y por tanto fracturar las partículas con mayor facilidad, mientras que el rozamiento de las bolas pequeñas contra sí mismas, contra las bolas grandes y las paredes promueven la deformación y soldadura de las partículas.

Además, algunos autores sugieren trabajar con una relación polvo/bolas de 1:10 (Hussein, Suryanarayana, & Al-Aqeeli, 2015; Zadra, 2013; Nouri et al., 2010) y llenando las jarras de material hasta la mitad de su capacidad de forma que se disponga del espacio suficiente para el adecuado movimiento de las bolas. Otro parámetro importante es la velocidad rotacional, que se ha fijado en 180 revoluciones por minuto (rpm) de acuerdo con experiencias previas dentro del grupo, donde mayores velocidades de rotación han resultado en menores rendimientos de polvo extraído. Además, reduciendo la velocidad también previene un calentamiento excesivo del polvo.

El tiempo de molienda se ha fijado en 12 horas, partiendo de estudios previos dentro del grupo, donde a pesar de no alcanzar la aleación de los elementos se ha mejorado la homogenización de los polvos y se ha evitado mayores contaminaciones en el polvo al no prolongar demasiado el tiempo de molienda. Además, menores tiempos reducen la acritud adquirida durante el proceso y facilitan la compactación posterior. Pese a que no se alcanza la aleación durante la molienda, la intimidad conseguida entre los elementos es suficiente para promover una correcta difusión.

Con la finalidad de estudiar el rendimiento del polvo, el tamaño de partícula y la evolución microestructural en función del tiempo, se deberán tomar muestras de alrededor de 1 gramo de polvo a 3, 6, 9 y 12 horas de molienda. El control microestructural de las muestras de polvo se evaluará mediante difracción de rayos X y estudio de la morfología y corte transversal del polvo mediante SEM, para cada uno de los tiempos antes mencionados. La medición del tamaño de partícula en función del tiempo se obtendrá mediante ensayos de granulometría.

Por otra parte, la experiencia previa del grupo en la molienda de los polvos ha despertado el interés de sustituir el SA (*stearic acid*, SA), PCA que se venía utilizando en una proporción de 1% en peso respecto del polvo, pues a pesar de mejorar el rendimiento de la molienda (porcentaje de polvo recuperado tras la molienda) contamina en gran medida los polvos y promueve la formación de carburos en la microestructura. En este sentido, tras un repaso por la literatura, se ha decidido emplear otros dos compuestos adicionales como PCA para tratar de evitar dicha contaminación. En primer lugar se agregará el compuesto inorgánico NaCl en una proporción de 2% de la masa total de polvo, cantidad óptima según lo publicado por múltiples autores (Zhuravleva et al., 2013; Hida, 1997). Este compuesto no solamente ofrece un gran rendimiento, sino que también evita la contaminación del Ti con elementos livianos presentes en los compuestos orgánicos. El

otro agente controlador de proceso será el calcio (Ca), en una proporción de 0.5% de la masa de polvo. Al tratarse de un elemento con una afinidad por el oxígeno superior al Ti, actúa como agente protector dentro de la atmósfera de trabajo. Además, es insoluble en el Ti y presenta un buen desempeño como lubricante.

Una vez finalizada la mezcla mecánica del polvo, se procederá a su conformado mediante compactación y sinterización, de la misma forma que en el caso de las muestras fabricadas por mezcla elemental. Sin embargo, en esta oportunidad se incrementará la presión de compactación a 900 MPa debido a la acritud adquirida durante la molienda. Asimismo, con la finalidad de combatir los problemas de densificación asociados a la pobre compactabilidad de los polvos se empleará una temperatura de sinterización de 1350°C. Tal como se realizó el procesado por mezcla elemental, se llevará un control de la masa y de las propiedades geométricas, antes y después de la sinterización, para determinar la contracción obtenida.

Considerando 3 procesos diferentes de mezcla mecánica de la aleación Ti-35Nb-6M durante 12h con SA, NaCl y Ca, se procede a determinar la masa de material requerida para fabricar 6 probetas de 30 x 12 x 6 mm. A diferencia de la mezcla elemental, en este caso se ha considerado material para la fabricación de 6 muestras por las posibles pérdidas asociadas a la adhesión del polvo con las bolas y las paredes de la jarra. La siguiente tabla recoge la masa total requerida de la mezcla Ti-35Nb-6Mo y la masa específica que se deberá pesar de cada elemento para la fabricación de 24 probetas.

**Tabla 3.5. Masa a medir de cada elemento para la mezcla mecánica de la aleación Ti-35Nb-6Mo.**

Aleación	Elemento	$\rho$ elemento (g/cm <sup>3</sup> )	% en peso	$\rho$ teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Nro. probetas	Masa de mezcla (g)	Masa de elemento (g)
	Ti	4,51	59,00					106,568
Ti-35Nb-6Mo	Nb	8,57	35,00	5,631	1,980	18	180,62	63,218
	Mo	10,28	6,00					10,837

### 3.3.2. Caracterización

La influencia de los diferentes PCA en la mezcla mecánica se estudiará de diversas maneras. Por un lado, se deberán tomar muestras de polvo a determinados tiempos para llevar un seguimiento de la evolución de la molienda. Para cada tiempo se deberá determinar la distribución granulométrica del polvo por difracción láser, analizar la evolución de las fases cristalinas mediante la difracción por rayos X, evaluar la interacción/mezcla de los elementos por medio de la observación con el detector de electrones retrodispersados del SEM a un corte transversal del polvo y analizar la contaminación presente en el polvo mediante la determinación del contenido de oxígeno. Además, otra propiedad importante a considerar será el rendimiento de la molienda tanto en cada una de las paradas como una vez finalizada la molienda, este representa el porcentaje de masa de polvo extraído con respecto a la masa de polvo inicial.

Respecto de las muestras sinterizadas, se deberá determinar la densidad y porosidad abierta de las aleaciones según la norma ASTM C373-14. Esta información guarda especial importancia por tratarse de polvos cuya densificación es compleja, por lo que se hará énfasis en estudiar la influencia de los diferentes parámetros y variables del proceso en ambas propiedades. Además, se llevará a cabo una caracterización mecánica y microestructural muy similar a la realizada en el caso de la mezcla elemental, comenzando por los ensayos no destructivos de Ultrasonidos y Sonelastic® para determinar el módulo elástico, con el objetivo de evaluar el efecto de la acritud y las tensiones residuales. La medición de la dureza mediante el ensayo de microdureza aportará información adicional acerca del comportamiento mecánico, esperando obtener una tendencia similar a la del módulo elástico debido a la deformación severa ocurrida y las tensiones residuales, así como también a una posible aparición de la fase  $\alpha$  cuya dureza es mayor que la presentada por la fase  $\beta$ . Posteriormente, el ensayo de flexión a 3 puntos permitirá evaluar el efecto del porcentaje de porosidad, morfología y tamaño de los poros, tamaño de grano y microestructura en la resistencia máxima a flexión y deformación experimentada, donde a pesar de esperar valores muy por debajo de las aleaciones fabricadas por mezcla elemental, se considera importante por el hecho de establecer una comparación entre los diferentes escenarios planteados en la mezcla mecánica.

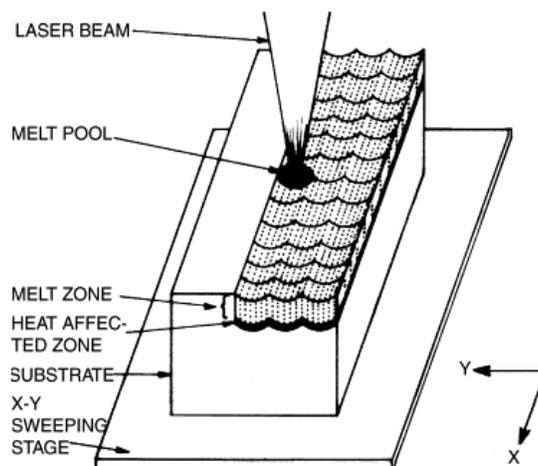
En cuanto a la microestructura, en primer lugar se identificarán las fases cristalinas mediante la difracción de rayos X para comprobar la existencia o no de la fase  $\alpha$  y otras

fases indeseadas producto de la contaminación durante la molienda. Además, el método de Rietveld aplicado a los patrones de difracción permitirá cuantificar las fases cristalinas y verificar el refinamiento del tamaño de cristalito, por lo que será necesario utilizar un paso de  $0.02^\circ$  en el análisis, barriendo los ángulos comprendidos entre 20 y 90 grados ( $2\theta$ ). Uno de los puntos más importantes será evaluar la homogeneidad química y microestructural de las aleaciones para determinar el alcance de la técnica en este sentido. Para ello se deberán realizar mapas de distribución de elementos por EDS en el FESEM, así como también diversos análisis lineales y puntuales en las regiones de interés. Finalmente, con el detector BSE del FESEM se pretende observar las fases presentes en la microestructura, por ejemplo las posibles transformaciones a martensita o  $\alpha$  reticular, aprovechando la diferencia de contraste de peso atómico de cada una de éstas con la fase  $\beta$ . Esta diferencia de contraste va a permitir evaluar también la homogeneidad de los elementos en la aleación.

#### **3.4. Fase 4. Modificación superficial por fusión láser.**

Se acudirá a la modificación superficial de las aleaciones por fusión láser para combatir los problemas de porosidad abierta que habitualmente acompaña los procesos de pulvimetalurgia por mezcla elemental. Al mismo tiempo, por medio de este tratamiento se consigue homogenizar la microestructura y concentración de los elementos de aleación en la superficie, maximizando de este modo la estabilización de la fase  $\beta$  y minimizando la fase  $\alpha$  debido a las altas tasas de enfriamiento.

En ese sentido, se tratará las superficies de mayor área de las probetas obtenidas por mezcla elemental, concretamente de las aleaciones Ti-27Nb-8Mo y Ti-35Nb-8Mo, por superposición de cordones de fusión producidos por la energía de un láser, tal como se muestra en la Figura 3.3. Sin embargo, primero se deberán evaluar una serie cordones aislados emitidos con diferentes parámetros a fin de optimizar las condiciones del procesado láser.



**Figura 3.3.** Esquema del proceso de fusión superficial por láser. (Dutta Majumdar, Galun, Mordike, & Manna, 2003)

Estos tratamientos para los que se necesita un equipamiento específico y especializado se realizarán bajo colaboración con la Escuela Politécnica de Ferrol de la Universidad da Coruña. Se llevarán a cabo todas las labores de enlace necesarias y se proporcionarán las probetas para realizar el estudio completo. Se suministrarán 7 probetas de cada aleación, 1 para realizar la optimización de los parámetros del proceso y 6 que se someterán al tratamiento superficial de áreas extensas por fusión por láser.

### 3.4.1. Optimización de los parámetros de proceso

Inicialmente será necesario encontrar los parámetros óptimos de irradiación que en el caso de la fusión por láser son el diámetro del haz, la potencia y la velocidad relativa entre el láser y la pieza. En estos materiales la naturaleza y condiciones de flujo del gas de protección son importantes también. La velocidad de avance del haz va a condicionar la velocidad de enfriamiento del proceso, y ésta a su vez condiciona la formación de fases deseadas y no deseadas. Además, los parámetros de irradiación determinan la temperatura máxima alcanzada en la pieza y el tiempo de permanencia de cada punto por encima de la  $\beta$ -transus, por lo que claramente es necesario un trabajo de optimización de parámetros.

Para este caso particular se ha fijado el diámetro del haz en 2 mm, así como también la naturaleza y el flujo del gas de protección con argón a 20 L/min. Por tanto, las variables serán la potencia del láser y la velocidad de avance del cabezal. La manera como se abordará el estudio de la optimización será emitiendo 6 cordones de fusión con distintos parámetros sobre la superficie de mayor área de las muestras, específicamente de las aleaciones Ti-27Nb-8Mo y Ti-35Nb-6Mo fabricadas por mezcla elemental. Es importante respetar la distancia entre los cordones para que éstos no se vean afectados cada vez que se obtenga el siguiente. La siguiente tabla recoge los parámetros empleados para cada cordón.

**Tabla 3.6. Parámetros de proceso de la fusión por láser.**

<b>Cordón</b>	<b>Potencia (W)</b>	<b>Diámetro (mm)</b>	<b>Velocidad (mm/seg)</b>	<b>Irradiancia (W/mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Densidad energía (J/mm<sup>2</sup>)</b>
1	1000	2	10,00	318,32	50
2	1500	2	15,00	477,48	50
3	1000	2	6,67	318,32	75
4	1500	2	10,00	477,48	75
5	1500	2	7,50	477,70	100
6	2000	2	10,00	636,94	100

El conjunto óptimo de parámetros será aquel que mejor califique de acuerdo con los siguientes criterios.

- Zona fundida estable sin grietas y/o hendiduras en la superficie.
- No se desea la aglomeración de poros en la zona fronteriza entre la zona fundida y el substrato, generando de esta forma poros de mayor tamaño, ya que estos pueden llegar a ser perjudiciales para las propiedades mecánicas de la pieza.

- Relación de aspecto baja que permita reducir el solapamiento y mantener un espesor de cordón uniforme una vez se obtenga las áreas extensas de superficie fundida. Esto es beneficioso ya que reduce el número de pasadas y por tanto el calentamiento excesivo del material.
- Anchura de cordón cercana al diámetro de incidencia del haz que en este caso se ha fijado en 2 mm.
- Zona fundida homogénea compuesta por la mayor cantidad de fase  $\beta$ , sin la aparición de fase  $\alpha$  en borde de grano o fase  $\omega$ . Se espera que esto pueda ser posible debido a las elevadas velocidades de enfriamiento asociadas al procesado láser, que serán más altas en las zonas externas de la pieza y más bajas en el interior.

#### **3.4.2. Áreas extensas de superficie fundida**

Una vez optimizados los parámetros del proceso, se procederá a obtener áreas extensas de superficie fundida mediante el solapamiento de cordones de fusión por láser, bajo las condiciones escogidas, sobre las dos superficies de mayor área de las probetas. El grado de solapamiento dependerá de la relación de aspecto de los cordones, ello con el objetivo de obtener un espesor uniforme de capa a lo largo de toda la superficie. A medida que aumenta la relación de aspecto del cordón se puede incrementar el grado de solapamiento y de este modo cubrir toda la superficie realizando menos pasadas, lo que implica un menor calentamiento general de la pieza. El esquema de la Figura 3.4 muestra una representación más clara de ello.

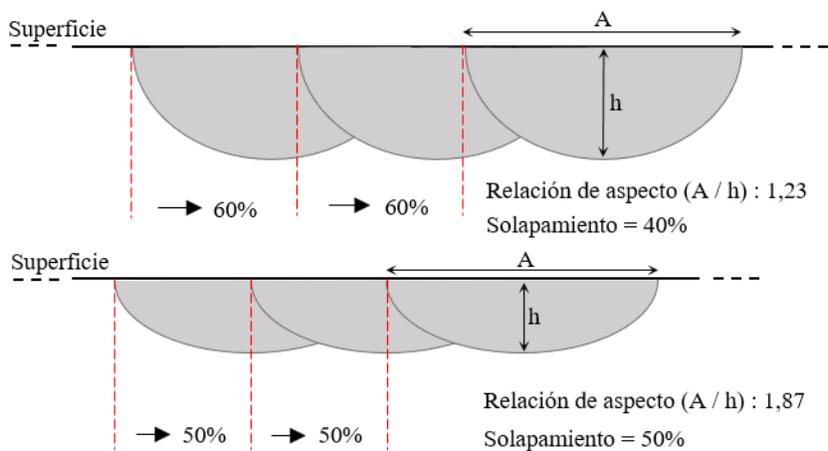


Figura 3.4. Relación entre la relación de aspecto de los cordones y el grado de solapamiento entre ellos.

La idea es aplicar el tratamiento a 3 muestras de cada aleación bajo cada conjunto de parámetros o condición, como se indica en la Tabla 3.7 presentada a continuación.

Tabla 3.7. Conjunto de parámetros o condición y solapamiento seleccionado para la obtención de áreas extensas de superficie fundida.

Aleación	Muestras	Condición	Solapamiento (%)
Ti-27Nb-8Mo	3	C <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>
	3	C <sub>2</sub>	S <sub>2</sub>
Ti-35Nb-6Mo	3	C <sub>3</sub>	S <sub>3</sub>
	3	C <sub>4</sub>	S <sub>4</sub>

### 3.4.3. Caracterización

Las muestras pasarán por el mismo proceso de caracterización mecánica que en el caso de la mezcla elemental. Es decir, se determinará el módulo elástico por ultrasonidos (colocando el palpador sobre la superficie tratada) y Sonelastic® para evaluar la influencia de la modificación superficial sobre el módulo elásticos de las aleaciones; se obtendrán las curvas esfuerzo-deformación, así como la resistencia máxima y deformación de las aleaciones mediante el ensayo de flexión a 3 puntos, mediante el cual se analizará el efecto de la reducción de la porosidad abierta ya que esta es la principal responsable en la propagación de la grieta que conduce a la fractura; y se evaluará la dureza mediante el ensayo de microdureza sobre la superficie tratada, solo que en este caso también se obtendrá un perfil desde la superficie hasta el sustrato sobre un corte transversal de las muestras mediante el ensayo de nanoindentación, con el objetivo de estudiar el efecto del calentamiento-enfriamiento en la evolución de la microestructura y densificación de la zona fundida.

Para la caracterización de la microestructura se hará énfasis fundamentalmente en el estudio de la evolución de la microestructura en la zona fundida y la zona afectada por el calor (ZAC). Para ello, se medirá el tamaño de grano en las diferentes regiones de la zona fundida mediante EBSD, técnica que se utilizará también para cuantificar las fases presentes y evaluar la orientación cristalina. Se deberá comprobar la existencia del crecimiento dendrítico en la zona fundida, característico de una solidificación rápida, utilizando el detector BSE del SEM ya que este tipo de estructura presenta diferencias de peso molecular que pueden ser observadas fácilmente con este detector. Por último, se identificará y cuantificará las fases cristalinas sobre superficie fundida mediante la difracción de rayos X.

# Capítulo 4

# Materiales y métodos

## 4.1. Materiales

En este apartado se presenta la materia prima empleada para el desarrollo de las aleaciones, así como la caracterización de los aspectos más relevantes. Se ha clasificado la materia prima en dos categorías, de acuerdo con su método de conformado. Por un lado, los polvos elementales de Ti, Nb y Mo utilizados por la vía pulvimetalúrgica, y por otro, la materia prima empleada en la fundición por arco eléctrico de la aleación de referencia.

### 4.1.1. Pulvimetalurgia

Tras una revisión entre los diferentes fabricantes de polvos elementales, finalmente se han adquirido polvos de Ti (TI-104; 99,9%; ~45  $\mu\text{m}$ ), Nb (CB-101; 99,8%; 1-5  $\mu\text{m}$ ) y Mo (MO-101; 99,98%; 2-8  $\mu\text{m}$ ), suministrados por la empresa *Atlantic Equipment Engineers*®. Se ha adquirido un polvo de Nb y Mo con un tamaño de partícula inferior al Ti, contando de este modo con mayor superficie específica para facilitar su difusión posterior en la estructura del Ti. Una vez recibida la materia prima, se ha caracterizado

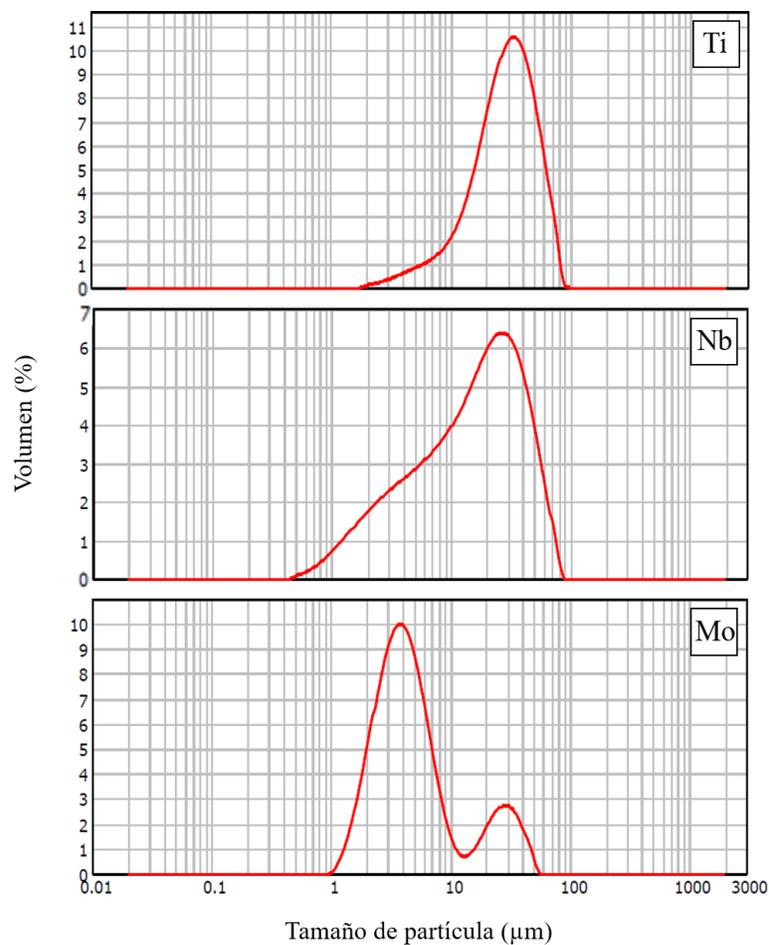
evaluando propiedades como: tamaño de partícula mediante ensayos de granulometría, composición química mediante análisis por EDS y evaluación del tipo de morfología mediante electrones secundarios del SEM.

La distribución del tamaño de partícula se ha medido mediante granulometría por difracción láser en un equipo *Mastersizer 2000* de *Malvern Instruments*® (Figura 4.1). Se ha utilizado alrededor de medio gramo de polvo para cada elemento.



**Figura 4.1.** Difractómetro láser *Mastersizer 2000* de *Malvern Instruments*®.

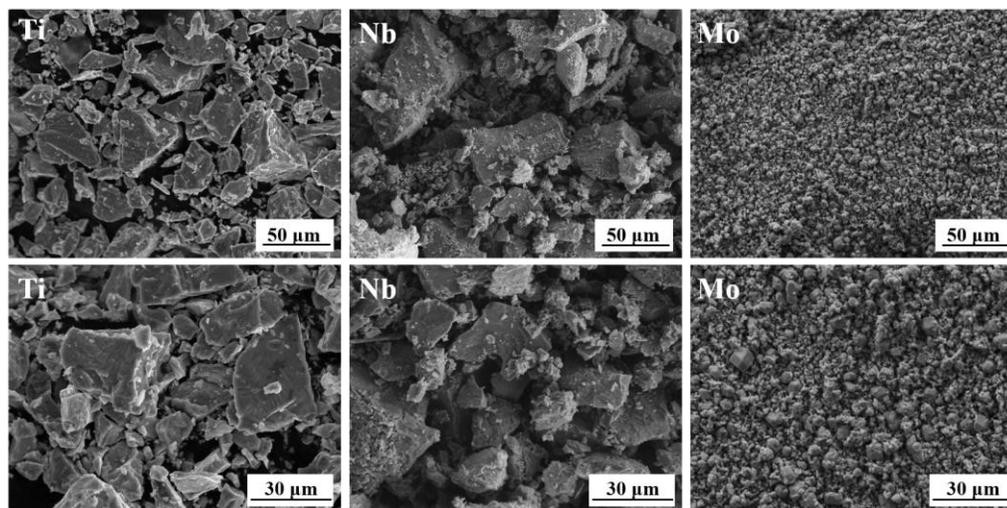
La Figura 4.2 recoge las curvas de la distribución granulométrica obtenida para cada uno de los elementos.



**Figura 4.2.** Tamaño de partícula de los polvos elementales de Ti, Nb y Mo suministrados por *Atlantic Equipment Engineers®*.

Para evaluar la morfología de los polvos se ha empleado un microscopio electrónico de barrido, modelo JSM6300 marca Jeol®. En la Figura 4.3 se presentan las imágenes

obtenidas con electrones secundarios de la materia prima en su estado elemental, donde se puede constatar una morfología de tipo irregular y de tamaño variable.



**Figura 4.3.** Imágenes a diferentes aumentos con electrones secundarios de la morfología de los polvos elementales de partida.

Más allá de poder evaluar la morfología, el tamaño de partícula observado en la Figura 4.3 corrobora los resultados obtenidos de los ensayos granulométricos, donde es una constante observar partículas de gran tamaño y aglomerados de partículas en el polvo de Nb, pudiendo ser éste un inconveniente en el momento de su difusión en el Ti. Por el contrario, el Mo parece estar compuesto por partículas de menor tamaño, lo que supone una ventaja frente al Nb en cuanto a su futura difusión en el Ti. No obstante, la curva de la distribución granulométrica revela la presencia de aglomerados de mayor tamaño que pueden llegar a representar un problema en términos de difusión.

En cuanto a la composición química de los polvos, la Tabla 4.1 recoge composición la suministrada por la propia empresa mediante análisis certificado.

**Tabla 4.1. Análisis certificado de la composición química del material de partida suministrado por el fabricante.**

<b>Composición (% en peso)</b>					
<b>Ti</b>		<b>Nb</b>		<b>Mo</b>	
Ti	99,7000	Nb	99,8000	Mo	99,9800
O	0,22900	Cr	0,00200	Ti	<0,00100
N	0,01600	Cu	0,00100	Tin	<0,00100
H	0,02220	Fe	0,00500	Mn	<0,00100
Fe	0,01000	Mn	0,00300	Si	0,00600
Si	<0,01000	Mo	0,00300	Pb	<0,00100
Al	<0,01000	Ni	0,00300	Ni	0,00300
S	<0,00100	Si	0,00200	Mg	<0,00100
C	0,01800	Ta	0,01000	Fe	0,00200
Mg	0,01000	Ti	0,00300	Cu	<0,00100
Mn	0,01000	W	0,00500	Cr	<0,00100
Na	<0,01000			Ca	<0,00100
Cl	<0,01000			Al	<0,00100
P	<0,00200			C	0,00300

De la tabla puede observarse como el contenido de los elementos aleantes en los tres materiales es bajo, con excepción del O en el caso del Ti, cuya proporción es excesiva desde el punto de vista metalúrgico, pudiendo repercutir negativamente en las propiedades mecánicas debido a una posible fragilización del material dada su naturaleza estabilizadora de la fase  $\alpha$ . Además, este efecto pudiera agravarse aún más teniendo en cuenta que dicho contenido de oxígeno puede incrementar durante el procesamiento de las aleaciones.

#### **4.1.2. Fundición por arco eléctrico**

Para la fabricación de la aleación de referencia Ti-27Nb-8Mo se ha empleado Ti en forma de “esponja” (Titanium-sponge 268526; 3-19 mm; 99,5% de pureza) y trozos de

Mo (Molibdenum ingot 367751; 2-18 mm; 99,9% de pureza) suministrados por *Aldrich*®, mientras que el Nb (Niobium piezas 00241.36; 99,8%) ha sido suministrado por *A Aesar*® en forma de trozos.

#### 4.2. Obtención de las aleaciones

Las mezclas de composiciones Ti-13Nb-12Mo, Ti-20Nb-10Mo, Ti-27Nb-8Mo y Ti-35Nb-6Mo se han preparado de acuerdo con la proporción estequiométrica en peso de cada elemento, dentro de una cámara de guantes modelo GP [Campus] marca *Jacomex*®, equipada con un regulador de presión y un sistema de purificación, cuya atmosfera es controlada (Figura 4.4) con argón para evitar cualquier tipo de contaminación de los polvos.



**Figura 4.4.** Cámara de guantes GP [Campus] de *Jacomex*® donde se almacenan los polvos metálicos en atmósfera controlada.

La masa medida de cada elemento genera una nueva densidad de la mezcla, denominada densidad real ( $\rho_{\text{real}}$ ). La Tabla 4.2 presenta la densidad teórica y real de cada una de las mezclas preparadas para cada tarea: mezcla elemental (ME), modificación superficial por láser (*laser Surface remelting*, LSR), mezcla mecánica (MM) y sinterización por resistencia eléctrica (*electrical resistance sintering*, ERS).

**Tabla 4.2. Densidad real tras la preparación de las mezclas para cada propósito.**

Aleación	$\rho$ teorica (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{real}}$ (g/cm <sup>3</sup> )		
		ME y LSR	MM	MM y ERS
Ti-13Nb-12Mo	5.175	5.173	-	-
Ti-20Nb-10Mo	5.308	5.309	-	-
Ti-27Nb-8Mo	5.449	5.448	-	5.449
Ti-35Nb-6Mo	5.631	5.631	5.631	-

#### 4.2.1. Mezcla elemental

Una vez obtenidas las mezclas, parte del polvo se ha homogenizado de forma elemental (ME) en una túbula, modelo *Inversina 21* marca *BioEngineering*®, durante 30 minutos a una velocidad de rotación de 8 sobre 10 según la escala del equipo (aproximadamente 45 rpm). El proceso se ha realizado justo antes de la compactación para evitar la decantación de los elementos o partículas más pesadas con el tiempo. Las mezclas se han colocado en recipientes individuales de plástico, tratando de no sobrepasar 70 g por recipiente para dejar suficiente espacio y permitir el correcto movimiento del polvo. Además, se han introducido 3 bolas de acero inoxidable de 10 mm de diámetro en cada recipiente para promover una mejor homogenización y evitar la formación de aglomerados.



**Figura 4.5.** Molino planetario modelo *PM 400/2* marca *Retsch*® empleado para la mezcla mecánica de los polvos.

#### **4.2.2. Mezcla mecánica**

En lo que respecta a la mezcla mecánica de los polvos (MM), se ha empleado un molino planetario modelo *PM 400/2* marca *Retsch*® (Figura 4.5). En todos los casos se han empleado jarras y bolas de acero inoxidable, utilizando dos tamaños de bolas diferentes, de 5 y 10 mm de diámetro, en una relación 1:2 (en peso), respectivamente, y una relación polvo/bolas de 1:10. La velocidad de rotación se ha fijado en 180 rpm y se han realizado paradas de 5 min cada 10 min para evitar un calentamiento excesivo del polvo. Además, cada parada se aprovecha también para alternar el sentido de la rotación. Durante todo el proceso se ha puesto especial cuidado en controlar la atmósfera de trabajo con gas argón.

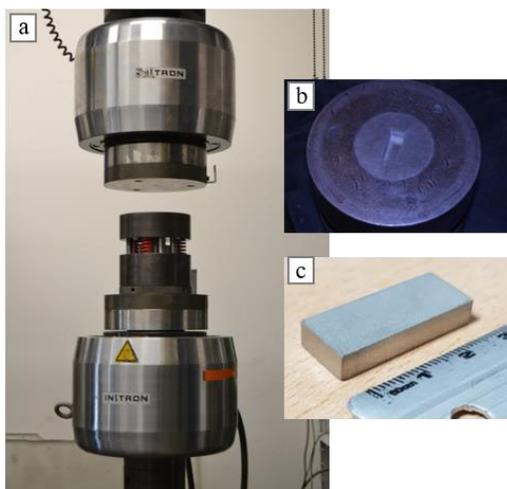
#### **4.2.3. Compactación**

Tras homogenizar las mezclas por ambas vías, se ha procedido a compactar el polvo de manera uniaxial en frío, en un equipo universal de ensayos, modelo *1343* marca *Instron*®, con una célula de carga de 500 kN, como el que se muestra en la Figura 4.6.a.

Se ha utilizado una matriz flotante de doble carga (Figura 4.6.b) con el objeto de conseguir un perfil de presión más equilibrado a lo largo del eje de aplicación de la carga.

La extracción de las muestras se ha realizado colocando un anillo en el tope de la matriz y accionando la máquina de forma que el actuador expulse la muestra hacia arriba, dejándola en el espacio que se genera por efecto del anillo. Con el objeto de facilitar la extracción y evitar la formación de grietas en la muestra producto del rozamiento de ésta con las paredes de la matriz, se ha utilizado estearato de zinc como lubricante, esparciendo una capa delgada en las superficies de la cavidad.

Una vez obtenidos los compactos en verde se han medido sus dimensiones con un calibre de precisión 0,01 mm, así como su masa, con una balanza de precisión 0.001g y peso máximo 300 g, modelo *PFB 300* marca *Kern*®.



**Figura 4.6. a) Máquina universal de ensayos modelo 1343 marca Instron®. b) Cavidad rectangular de la matriz flotante empleada. c) Probeta en verde obtenida tras la compactación.**

#### 4.2.4. Sinterización

La sinterización de las probetas en verde se ha realizado en un horno tubular de alto vacío *HVT 15/75/450* de *Carbolite®*. Se ha utilizado un tubo de alúmina y las muestras se han introducido sobre navcillas de zircona. Inicialmente se ha utilizado una bomba compresora rotativa para alcanzar bajo vacío y purgar la atmósfera de trabajo mediante 3 ciclos de suministro y succión de gas argón. Las purgas se realizan para eliminar los posibles residuos de gases contaminantes como O ó N. Una vez purgada la atmósfera de trabajo y alcanzado nuevamente el vacío, se ha utilizado una bomba difusora para conseguir el alto vacío de  $5 \times 10^{-4}$  mbar.

El ciclo de sinterización se ha realizado en 2 etapas. Una primera a 750°C durante 30 min para homogenizar la temperatura en todo el volumen de la muestra y permitir la transformación alotrópica de manera uniforme. En la segunda etapa, que es donde realmente se sinterizan las aleaciones, el tiempo se ha fijado en 180 minutos. La temperatura de sinterización para las muestras de mezcla elemental ha sido de 1250°C, con excepción de la aleación Ti-35Nb-6Mo que también se ha sinterizado a 1350°C. Por su parte, todas las muestras provenientes de la mezcla mecánica se han sinterizado a 1350°C. La tasa de calentamiento hasta la primera meseta ha sido de 15°C/min, mientras que la segunda tasa de calentamiento desde 750°C hasta la temperatura de sinterización se ha reducido a 10°C/min. El enfriamiento se ha realizado en el interior del horno una vez acabada la sinterización. La siguiente figura muestra una muestra de forma más representativa de los ciclos de sinterización aplicados.

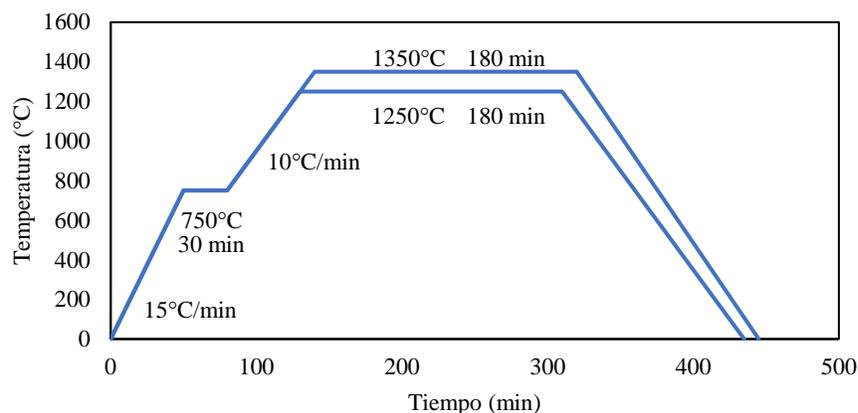


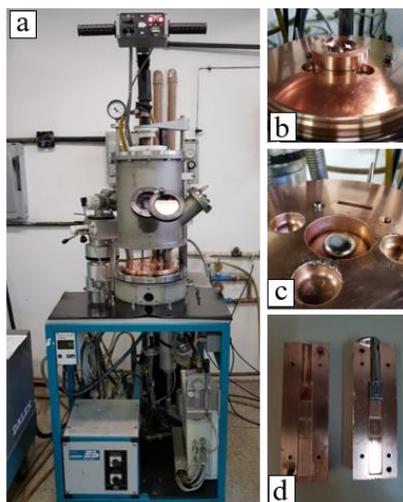
Figura 4.7. Esquema de los ciclos de sinterización utilizados.

Tras la sinterización, se ha llevado a cabo nuevamente el control de masa y dimensiones, obteniendo de este modo la contracción ocurrida tanto en cada uno de los ejes como en todo el volumen de las muestras. Asimismo, se ha determinado la densidad y porosidad de las muestras aplicando el principio de Arquímedes en una balanza *ABJ220* marca *Kern*®, equipada con el utillaje correspondiente y siguiendo las directrices de la norma ASTM C373-14.

#### 4.2.5. Fundición por arco eléctrico

Esta etapa se ha realizado durante una estancia en el Departamento de Ingeniería de Materiales (DEMa) de la Universidade Federal do Sao Carlos (UFSCar) de Brasil, bajo la tutoría del Profesor Conrado Ramos Moreira Afonso. Inicialmente, se ha obtenido la masa de cada elemento según la proporción estequiométrica de la aleación Ti-27Nb-8Mo (% en peso), realizando varios cortes de precisión a elementos de partida en forma de lingotes cilíndricos recibidos del fabricante. Los cortes se han realizado en una cortadora de precisión *IsoMet5000* de *Buehler*®. Se ha realizado un decapado químico superficial a los trozos obtenidos de los cortes, con el propósito de eliminar los óxidos y las posibles impurezas contenidas en la superficie de los materiales.

La fundición se ha llevado a cabo en un horno de arco eléctrico *AM 200* de *Edmund Buehler*®. Primero, se deposita el material en una cavidad cónica (ver Figura 4.8.b) situada en la base de la cámara de trabajo y encima de un molde de cobre refrigerado por agua. Se cierra la cámara y se procede a purgar la atmósfera de trabajo. Para ello se alcanza un vacío de  $5 \times 10^{-5}$  mbar y posteriormente se rompe mediante el suministro de gas argón. El proceso se repite 5 veces. Una vez purgado el ambiente y rellenada nuevamente la cámara con argón, se genera el arco eléctrico y se incide inicialmente sobre un punto de Ti puro situado en otra de las cavidades de la cámara, con el objeto de aprovechar la alta reactividad del Ti y hacer que reaccione con los residuos de oxígeno todavía presentes en la atmósfera de trabajo, de manera que ésta quede aún más limpia de cara a la fundición de la aleación de interés. Después, se hace incidir el arco sobre los trozos de Ti, Nb y Mo hasta alcanzar la fusión de todos éstos y una vez formado el primer lingote (ver Figura 4.8.c) se corta el arco y se le da la vuelta para fundirlo nuevamente. Este proceso debe repetirse 5 veces a fin de homogenizar la aleación, pues la diferencia en el punto de fusión y viscosidad de los 3 elementos entorpece la homogenización. Una vez homogenizada la aleación y alcanzando nuevamente la fusión del lingote, se succiona el fundido por diferencia de presiones hacia el molde de cobre que se encuentra en la parte inferior de la cámara, solidificándose rápidamente por el efecto refrigerante del molde (ver Figura 4.8.d).



**Figura 4.8.** a) Horno de arco eléctrico *AM 200* de *Edmund Buehler*®. b) Material depositado en la cavidad cónica antes de fundir. c) Lingote de Ti-27Nb-8Mo. d) Molde de cobre en el que se ha solidificado la aleación Ti-27Nb-8Mo.

### 4.3. Modificación superficial por láser

La modificación superficial mediante fusión por láser se ha realizado en el Centro de Investigaciones Tecnológicas CIT de la Universidade da Coruña, campus Ferrol, con un equipo láser de estado sólido Nd:YAG en modo continuo, modelo *DY022* marca *Rofin Sinar*®. El equipo cuenta con una potencia máxima de 2,2 kW y una longitud de onda de 1064 nm. Los desplazamientos en los ejes de coordenadas X, Y y Z se consiguen mediante un robot *IRB 2400* marca *ABB* de 6 grados de libertad. La distancia de trabajo y el diámetro del haz láser se ha fijado en 10 y 2 mm, respectivamente.



Figura 4.9. Equipamiento láser de estado sólido Nd:YAG modelo *DY022* de *Rofin Sinar*®, utilizado para la modificación superficial mediante fusión por láser (LSR).

#### 4.4. Caracterización mecánica

Las propiedades mecánicas se han evaluado mediante los ensayos de módulo elástico (no destructivos) por *Sonelastic*® y ultrasonidos, flexión a tres puntos, microdureza y nanoindentación, siguiendo ese orden en concreto.

##### 4.4.1. Módulo elástico mediante *Sonelastic*®

Esta medida del módulo de elasticidad se ha realizado mediante la técnica de excitación por impulso, de acuerdo con la norma ASTM E1876, con un equipo *Sonelastic*® 3.0 de *ATCP Physical Engineering*®. Se introduce la masa y dimensiones de la muestra en el software *Sonelastic*® *Software 3.0* y se procede a impactar uno de los extremos de la muestra tras situarla debajo del micrófono detector. La señal es recibida por un captador acústico y procesada por el software, obteniendo los valores de módulo elástico y coeficiente de poisson del material de estudio. La naturaleza no destructiva del ensayo permite que pueda realizarse antes de ensayar las muestras a flexión. Se han realizado un total de 8 medidas por muestra.

#### 4.4.2. Módulo elástico por ultrasonidos

En el caso de la obtención del módulo de elasticidad mediante el ensayo de ultrasonidos, se ha utilizado un equipo *Echograph 1090* marca *Karl Deutsch*®. Así como en la medición del módulo por *Sonelastic*®, este es un ensayo no destructivo y se ha realizado antes de romper las probetas en el ensayo de flexión.

Para asegurar el contacto adecuado con el palpador, se ha desbastado una de las superficies de la muestra con papel de lija de carburo de silicio de granulometría 500. El ensayo consiste en medir las velocidades de propagación de onda sonora longitudinal y transversal que atraviesan la muestra de espesor conocido. Se ha utilizado un palpador DS 6 PB 4-14 y un gel de acople 1571 de *Echotrace*® para la medición de la velocidad de propagación de las ondas longitudinales, mientras que para las ondas transversales se ha utilizado un palpador YS 12 HB1 y un medio de acople 1898,025 de *Karl Deustsch*®. Las medidas se han obtenido con los palpadores configurados en modo emisor/receptor.

Una vez obtenidas las medidas, se ha obtenido el módulo de elasticidad ( $E_u$ ) por medio de la ecuación (4.1, donde  $V_L$  y  $V_T$  representan la velocidad de propagación de onda sonora longitudinal y transversal y  $\rho$  la densidad de la aleación.

$$E_u = \frac{\rho * V_T^2 * (3V_L^2 - 4V_T^2)}{V_L^2 - V_T^2} \quad (4.1)$$

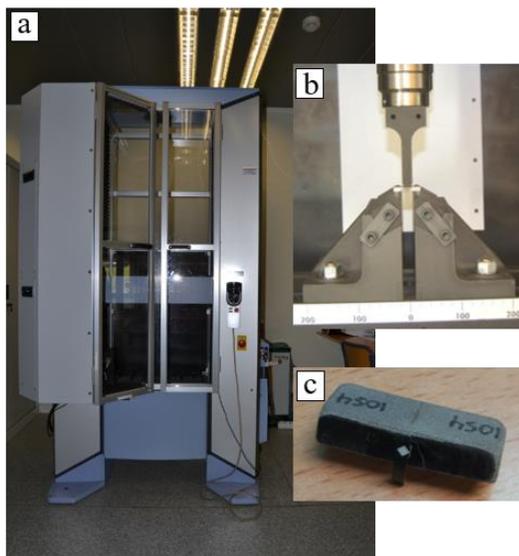
El coeficiente de poisson ( $\nu$ ), por su parte, se ha calculado mediante la relación de las velocidades de propagación, como lo muestra la (4.2).

$$v = \frac{\frac{V_L^2}{2} - V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad (4.2)$$

#### 4.4.3. *Ensayo de flexión a tres puntos*

La resistencia mecánica a flexión se ha determinado mediante el ensayo de flexión a 3 puntos, siguiendo la norma ISO 3325, en una máquina universal de ensayos mecánicos modelo *Autograph AG-X plus 100 kN* marca *Shimadzu*® (Figura 4.10.a), equipada con una célula de carga de 100 kN. En la Figura 4.10.b puede observarse el utillaje empleado para el ensayo, donde los 3 apoyos cuentan con un radio de cabeza de 5 mm y la distancia entre apoyos se ha fijado en 22 mm. Se ha utilizado una escuadra para asegurar que la muestra sea situada de forma perpendicular a los apoyos.

El desplazamiento se ha monitoreado de dos maneras, mediante la cruceta del equipo y con un extensómetro óptico. En el caso del extensómetro, se ha coloreado de negro uno de los bordes de la muestra con un marcador indeleble, pegando en el medio una pequeña pegatina con una marca blanca en forma de diamante (Figura 4.10.c), con el fin de resaltar el contraste y afinar la medida del extensómetro óptico. Sin embargo, en algunos casos se ha tenido que descartar la curva obtenida por este método pues se perdían las referencias y el resultado no era fiable.



**Figura 4.10.** a) Máquina universal de ensayos mecánicos modelo *Autograph AG-X plus 100 kN* marca *Shimadzu*®. b) Utillaje para ensayo de flexión a 3 puntos. c) Muestra pintada para un mejor seguimiento con el extensómetro óptico.

Una vez ensayadas las muestras, se ha hecho la conversión de fuerza a resistencia por medio de la (4.3) presentada a continuación; donde  $R_f$  representa la resistencia a flexión;  $F$  la fuerza a la fractura;  $L$  la distancia entre apoyos;  $b$  la anchura de la probeta y  $h$  el espesor.

$$R_f = \frac{3 * F * L}{2 * b * h^2} \quad (4.3)$$

Asimismo, partiendo del desplazamiento experimentado se ha determinado la deformación de las aleaciones mediante la siguiente expresión; donde  $\epsilon$  representa la deformación;  $D$  el desplazamiento;  $h$  el espesor; y  $L$  la distancia entre apoyos.

$$\varepsilon = \frac{6 * D * h}{L^2} \quad (4.4)$$

#### 4.4.4. Ensayo de microdureza

La evaluación de la microdureza se ha realizado en un microdurómetro *Vickers HMV-2 series* de la casa *Shimadzu*®, asistido por software y equipado con un indentador de punta de diamante.

Se ha aplicado una carga de 980,7 mN (HV 0,1) durante 10 segundos en cada indentación, siguiendo las directrices de la norma ASTM E-384, sobre las probetas preparadas para microscopía electrónica. El cálculo de la dureza se realiza por medio de la (4.5), donde P representa la carga aplicada y d el promedio de la longitud de las diagonales medidas sobre la huella.

$$HV = \frac{1,85 * P}{d^2} \quad (4.5)$$

### 4.5. Caracterización microestructural

#### 4.5.1. Preparación metalográfica

La preparación metalográfica de las probetas se inicia con la realización de los cortes transversales de precisión a las mitades obtenidas tras la rotura por flexión. Los cortes se han realizado en frío con una cortadora de precisión *Accutom-5* marca *Struers*®, lubricada por una solución de aceite soluble y agua destilada, y empleando un disco de diamante de 125 mm de diámetro y 0,5 mm de espesor. Se ha fijado la velocidad de giro

en 3000 rpm y la velocidad de avance del cabezal se ha variado entre 0,015 y 0,025 mm/seg.

Las muestras se han embutido en una embutidora automática y refrigerada modelo *Citopress-1* marca *Struers*®. Se ha empleado una resina acrílica, translúcida y no conductora a base polimetilmetacrilato (PMMA) y otra resina conductora a base de carbono para las muestras que serían estudiadas mediante EBSD. Tras el montaje en caliente se han obtenido probetas de 25 mm de diámetro y aproximadamente 8 mm de altura.

Una vez embutidas las muestras, se ha procedido a realizar el desbaste de la superficie de las probetas en una lijadora *LaboPol 25* de *Struers*®, utilizando papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) de grit 220, 500 y 1000, siguiendo esa secuencia en concreto. En todo momento se ha refrigerado el proceso con agua y al pasar de un papel a otro se ha girado la probeta 90 grados para confirmar que se han eliminado las huellas abrasivas del desbaste anterior, siendo este el indicativo de pasar al siguiente papel abrasivo.

El pulido se ha dividido en dos etapas denominadas pulido grueso y pulido fino, ambas ejecutadas en una pulidora automática *LaboPol 5* de *Struers*®, capacitada para operar 3 probetas de manera simultánea y con carga de ajuste y velocidad de rotación variable. El pulido grueso se ha realizado sobre un paño de pulido *MD-Largo* de *Struers*®, utilizando una suspensión de diamante de 9 µm a base de aceite como material abrasivo. El tiempo de pulido se ha fijado en 6 min, la velocidad de rotación en 150 rpm y las probetas se han ajustado sobre el paño bajo un carga de 20 kN. El pulido fino se ha realizado en un paño *MD-Chen* de *Struers*®, empleando una solución de 10 mL de sílice coloidal (OPS) y 1 mL de agua oxigenada (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Los parámetros se han mantenido iguales que en pulido grueso, a excepción de la carga de ajuste de las probetas que se ha reducido a 10 kN. Solo en el caso de las muestras designadas para el estudio por EBSD se ha acudido a una última etapa de pulido, utilizando una pulidora vibratoria *VibroMeT-2* de *Buehler*® y un paño de pulido *Microcloth* marca *Buehler*®. Inicialmente se ha humedecido el paño con agua destilada y posteriormente se han vertido 20 mL de sílice coloidal. Las muestras se han colocado en portamuestras individuales, donde la carga contra la superficie de trabajo es ejercida por el mismo peso de los portamuestras. El tiempo de pulido se ha fijado en 3 horas a una amplitud de vibración de 10% según la escala del equipo. Tras el pulido todas las probetas se han limpiado en baño de

ultrasonidos durante 10 minutos dentro de un recipiente con agua destilada. Finalmente, se ha humedecido la superficie de interés con etanol y se ha secado con aire caliente.

Respecto de los cortes realizados para su posterior estudio por TEM, se han desbastado con un papel abrasivo de 500 hasta un espesor aproximado de  $<80 \mu\text{m}$ . Sin embargo, como no se ha podido trabajar con la muestra embutida debido a que se debe controlar el espesor constantemente, se ha fijado ésta a una de las caras de un trozo cilíndrico de PMMA utilizando adhesivo *Super Glue* de *Loctite*®, con la finalidad de facilitar el proceso de desbaste. Una vez alcanzado el espesor deseado, se ha desmontado el conjunto con acetona y se ha troquelado un disco de 30 mm de diámetro de la laminilla, ya que este es el tamaño necesario para su colocación en el portamuestras del TEM. El proceso de preparación se ha continuado en el Servicio de Microscopía Electrónica de la UPV, donde se ha utilizado un desbastador de hoyuelos (*dimpling grinder*) modelo 200 de *Fischione Instruments*® para continuar reduciendo el espesor de la región central hasta  $20 \mu\text{m}$ . Por último se ha realizado un fresado iónico (ion milling), en un equipo 1010 de *Fischione Instruments*®, haciendo incidir haces de iones de argón por ambos lados hasta obtener un orificio en el centro y dejando a su alrededor regiones con el espesor adecuado para la transmisión de los electrones.

#### 4.5.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X de las muestras se ha llevado a cabo en un equipo *D2Phaser* de *Bruker*® (Figura 4.11), equipado con una fuente de tubo de Cu con una longitud de onda ( $k\alpha$ ) de  $1,54 \text{ \AA}$  y operado bajo una tensión de 30kV y una corriente de 10 mA. La medición se ha realizado en el rango de ángulos comprendido entre 20 y 90 grados, con un paso de  $0.02^\circ$  cada 10 s.



**Figura 4.11.** Equipo de difracción de rayos *D2Phaser* de *Bruker*®.

La identificación de las fases cristalinas en los patrones de difracción se ha realizado con ayuda del software *EVA*® y la base de datos de estructuras cristalográficas (*ICSD*). Por su parte, el análisis cuantitativo por el método de Rietveld se ha llevado a cabo con el software *MAUD*® de libre acceso, obteniendo la proporción de las fases presentes, parámetro de red y tamaño de cristalito.

#### **4.5.3. Microscopía óptica**

Se ha utilizado un microscopio óptico modelo *LV100* marca *Nikon*®, configurado para operarse mediante el software *Nikon NIS-Elements 4.0*. El equipo cuenta con objetivos apocromáticos que abarcan aumentos desde 50X hasta 1000X y puede ser utilizado en los modos campo claro, campo oscuro y mediante luz polarizada con filtro *Nomavski*. Además, cuenta con mesa electrónica y los cambios de objetivos se realizan de manera automática.

#### 4.5.4. Microscopía electrónica de barrido

Se ha empleado un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FESEM) modelo *Ultra55* de la casa *Zeiss*® (Figura 4.12), equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDS) de 20  $\mu\text{m}^2$  modelo *X-max* de *Oxford Instruments Ltda*®. En los caso donde se ha acudido a la máxima resolución espacial del equipo se ha trabajado en modo SE y una aceleración de voltaje de 1-5 kV, mientras que con los detectores BSE y EDS se ha aumentado el voltaje de aceleración a 15-20 kV. Para establecer la conducción eléctrica entre los electrones y la muestra, entendiend que esta se encuentra aislada por el montaje en caliente de PMMA, se ha puenteado la superficie metálica de la probeta con la base del portamuestras utilizando una cinta conductora a base de carbono. Las imágenes obtenidas se han trabajado posteriormente con el software *Aztec* de *Oxford Instruments Ltda*®.



**Figura 4.12.** Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) *Ultra 55* de *Zeiss*® del Servicio de Microscopía de la UPV.

#### **4.5.5. Estudio cristalográfico EBSD**

El presente estudio se ha realizado en un segundo microscopio electrónico de barrido por emisión de campo, modelo *AURIGA Compact* marca *Zeiss*®, equipado con un detector de electrones retrodispersados difractados (EBSD) y un detector *X-max* de EDS, ambos de *Oxford Instruments Ltda*®. El análisis por EBSD es asistido por el software *Aztec* de *Oxford Instruments Ltda*®, donde se configuran los diferentes parámetros del estudio. La máxima resolución espacial que puede alcanzarse en este equipo mediante EBSD es de aproximadamente 100 nm.



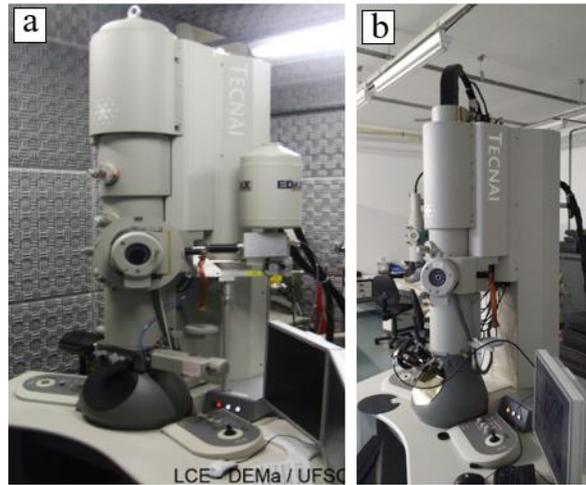
**Figura 4.13. Microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (FESEM) modelo *AURIGA Compact* marca *Zeiss*, utilizado para el estudio cristalográfico.**

Se ha trabajado con una aceleración de voltaje de 20 kV para asegurar una intensidad adecuada de los patrones de Kikuchi y de este modo maximizar su indexación. La

distancia de trabajo se ha fijado en 12 mm y la muestra se ha inclinado 70°. En el software *Aztec* de *Oxford Instruments Ltda*® se ha configurado el análisis en cada punto del barrido, mediante la selección de parámetros como resolución (*binning mode*), ganancia (*gain*) y tiempo de exposición (*exposure time*), con la finalidad de optimizar la indexación de los patrones obtenidos. A efectos de este trabajo se ha considerado suficiente trabajar con una resolución por punto de 4 x 4, mientras que la ganancia se ha variado de baja a alta dependiendo de la calidad de los patrones de Kikuchi obtenidos para cada análisis. El tiempo de exposición se ha seleccionado de forma automática por el software. Una vez optimizados los parámetros, debe seleccionarse el tamaño de paso, que aunado a la configuración anterior determina el tiempo total del análisis. En todos los casos se han introducido las fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  2 prima para la indexación, cuyos datos cristalográficos se han obtenido de la base de datos *ICSD web 2016*. Se ha descartado considerar la fase  $\omega$  por ser muy pequeña y escapar de la resolución de la técnica.

#### **4.5.6. Microscopía electrónica de transmisión**

La caracterización por TEM se ha realizado durante una estancia en el Laboratório de Caracterização Estrutural DEMa de la UFSCar, empleando dos microscopios electrónicos de transmisión. Las imágenes en campo claro, alta resolución (HRTEM), campo claro y campo oscuro en modo STEM y mapas de distribución química en modo STEM, se han obtenido en un microscopio electrónico de transmisión *TECNAI G<sup>2</sup> F20 HRTEM* de *FEI*, equipado con emisión de campo, voltaje de aceleración de 200 kV, unidad de análisis de barrido digital en transmisión (STEM), detectores de imagen en campo claro y campo oscuro de alto ángulo (HAADF) en modo STEM y un detector de EDS. Por su parte, la difracción de electrones y los análisis por ASTAR se han realizado en un microscopio *TECNAI G2 S-TWIN* de *FEI*, equipado con un cañón de emisión de electrones LaB6, voltaje de aceleración de 200 kV y unidad de análisis por *ASTAR*®.



**Figura 4.14.** Microscopios electrónicos de transmisión a) *TECNAI G<sup>2</sup> F20 HRTEM* y b) *TECNAI G<sup>2</sup> S-TWIN* de *FEI*.

# Capítulo 5

## Resultados

En este apartado se exponen los resultados obtenidos, de acuerdo con la secuencia de las fases expuestas en la planificación. Para cada una de las etapas se recogen las propiedades geométricas y mecánicas de las aleaciones obtenidas, así como la caracterización de la microestructura. Además, en el caso de la mezcla mecánica se ha incorporado un subapartado que aborda el efecto del PCA en la evolución de los polvos, mientras que en la modificación superficial por láser se ha sumado la optimización de los parámetros de proceso. La discusión de los resultados se abordará en el siguiente capítulo.

### 5.1. Mezcla elemental

Se han obtenidas las aleaciones Ti-13Nb-12Mo, Ti-20Nb-10Mo, Ti-27Nb-8Mo y Ti-35Nb-6Mo por mezcla elemental, a una presión de compactación de 600 MPa y una temperatura de sinterización de 1250°C. Se ha aplicado una segunda temperatura de sinterización de 1350°C para la aleación Ti-35Nb-6Mo. Posteriormente se ha procedido a caracterizar las aleaciones mediante la evaluación de la microestructura y de las propiedades geométricas y mecánicas más relevantes de cara al alcance de los objetivos planteados.

### 5.1.1. Propiedades geométricas

Debido a la naturaleza del proceso por pulvimetalúrgico, se ha llevado un control tanto de las dimensiones como de la masa de las probetas tras la compactación, y posteriormente tras la sinterización. De este modo se ha determinado la contracción experimentada por las probetas, tanto en cada uno de los ejes como en todo el volumen, por medio de las ecuaciones 3.3 y 3.4. La Tabla 5.1 recoge la contracción experimentada por las aleaciones obtenidas mediante mezcla elemental.

**Tabla 5.1. Contracción en los ejes X, Y, y X, y en todo el volumen de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental.**

Aleación	Tsint (°C)	% $\Delta$ longitud	% $\Delta$ anchura	% $\Delta$ espesor	% $\Delta$ volumen
Ti-13Nb-12Mo	1250	6,0 $\pm$ 0,2	6,7 $\pm$ 0,4	4,5 $\pm$ 0,7	16 $\pm$ 1
Ti-20Nb-10Mo	1250	5,4 $\pm$ 0,4	5,7 $\pm$ 0,4	6,1 $\pm$ 0,8	16 $\pm$ 1
Ti-27Nb-8Mo	1250	5,7 $\pm$ 0,2	5,9 $\pm$ 0,5	5,4 $\pm$ 0,7	16 $\pm$ 1
Ti-35Nb-6Mo	1250	6,2 $\pm$ 0,2	6,2 $\pm$ 0,5	3,1 $\pm$ 0,8	15 $\pm$ 1
Ti-35Nb-6Mo	1350	7,1 $\pm$ 0,1	6,9 $\pm$ 0,7	3,8 $\pm$ 0,8	17 $\pm$ 1

La contracción volumétrica obtenida es similar en todas las aleaciones, manteniéndose en un rango de 15% a 18%. Sin embargo, resalta la variación de la contracción volumétrica cuando se aumenta la temperatura de 1250°C a 1350°C, ya que incrementa su valor cerca de un 12%, observándose de esta forma la influencia de la temperatura en la contracción de las aleaciones. Tal efecto puede atribuirse al aumento de la transferencia de materia que se da entre las partículas elementales conforme se aporta más energía al sistema, lo que a su vez conlleva a una reducción del volumen de la porosidad inicial y por ende una mayor contracción volumétrica.

Otra de las propiedades relevantes a considerar cuando se trabaja con pulvimetalurgia convencional es la densidad de las muestras, y sobre todo, su valor relativo con respecto al teórico, puesto que los procesos pulvimetalúrgicos habitualmente vienen acompañados de porosidad residual en el producto final. Por tanto, se ha determinado la

densidad en verde, mediante la (3.2, partiendo de las dimensiones y la masa de las probetas tras la compactación. Mientras que la densidad real de las aleaciones sinterizadas se ha determinado mediante el ensayo de Arquímedes, de acuerdo con la norma ASTM C373-14. En la Tabla 5.2 se presenta la densidad en verde y final de las aleaciones, así como su valor relativo respecto de la densidad teórica.

**Tabla 5.2. Densidad en verde y tras la sinterización de la aleaciones obtenidas por mezcla elemental.**

Aleación	Tsint (C°)	Densidad dimensional $\rho_{dim}$			
		En verde (g/cm <sup>3</sup> )	Sinterizado (g/cm <sup>3</sup> )	Relativa en verde (%)	Relativa sinterizado (%)
Ti-13Nb-12Mo	1250	4,22 ± 0,01	5,06 ± 0,01	81,5 ± 0,8	97,9 ± 0,2
Ti-20Nb-10Mo	1250	4,32 ± 0,01	5,10 ± 0,02	81,4 ± 0,3	96,1 ± 0,4
Ti-27Nb-8Mo	1250	4,43 ± 0,04	5,21 ± 0,01	81,4 ± 0,8	95,6 ± 0,1
Ti-35Nb-6Mo	1250	4,45 ± 0,03	5,28 ± 0,02	79,1 ± 0,5	93,8 ± 0,3
Ti-35Nb-6Mo	1350	4,51 ± 0,05	5,38 ± 0,02	80,1 ± 0,9	95,5 ± 0,4

De la Tabla 5.2 se observa como la densidad relativa de los sinterizados presenta una tendencia decreciente en la medida que incrementa la proporción de Nb, lo que se traduce en un aumento de la porosidad. Esta ha sido una de las razones por las cuales se ha planteado aumentar la temperatura de sinterización a 1350°C, para el caso de la aleación con mayor contenido de elementos aleantes. Las muestras que se han sinterizado a 1350°C han presentado un aumento en su densidad relativa de aproximadamente un 2%. Aunque no parece ser una variación sustancial en términos de densidad, si lo es en términos de porosidad, ya que ésta disminuye alrededor de 27%.

La siguiente tabla muestra de forma más clara lo comentado, pues en ésta se recoge la porosidad abierta y cerrada de las aleaciones, obtenidas mediante el ensayo de Arquímedes, de acuerdo con los lineamientos de la norma ASTM C373-14. Se han incluido nuevamente los valores de densidad relativa por estar directamente relacionados con la porosidad.

**Tabla 5.3. Densidad y porosidad determinadas mediante el ensayo de Arquímedes de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental.**

Aleación	T <sub>sint</sub> (°C)	Densidad relativa (%)	Porosidad abierta (%)	Porosidad cerrada (%)
Ti-13Nb-12Mo	1250	97,9 ± 0,2	0,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1
Ti-20Nb-10Mo	1250	96,1 ± 0,4	0,9 ± 0,1	3,1 ± 0,2
Ti-27Nb-8Mo	1250	95,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	3,8 ± 0,6
Ti-35Nb-6Mo	1250	93,8 ± 0,3	1,1 ± 0,3	5,2 ± 0,1
Ti-35Nb-6Mo	1350	95,5 ± 0,4	0,6 ± 0,1	3,9 ± 0,5

Se observa como la porosidad cerrada compone gran parte de la porosidad total de las aleaciones, y sigue la misma tendencia que la densidad relativa, mientras que la porosidad abierta no parece seguir una tendencia clara. Sin embargo, se observa nuevamente como al aumentar la temperatura, la porosidad tanto abierta y cerrada disminuyen alrededor de 45% y 25%, respectivamente.

### 5.1.2. Propiedades mecánicas

A continuación se presentan los valores de módulo elástico obtenidos por *Sonelastic*® (Es) y ultrasonidos (Eu) ((4.1) de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental. Se presenta también el coeficiente de Poisson ( $\nu$ ), determinado en el ensayo de ultrasonidos mediante la (4.2).

Ambas rutas muestran una tendencia clara y es que a medida que se incrementa el contenido de Nb disminuye el módulo elástico. Por otra parte, cuando se aumenta la temperatura de sinterización el módulo elástico aumenta también en ambos ensayos (*ultrasonidos* y *Sonelastic*®), pudiendo estar atribuido a la disminución de la porosidad. El análisis se comentará en detalle en el apartado de discusión. Los resultados también muestran el mayor valor de coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) para la aleación Ti-35Nb-6Mo sinterizada a 1350°C.

**Tabla 5.4. Módulo elástico (Eu) y coeficiente de Poisson (v) por ultrasonidos, y módulo elástico por Sonelastic® (Es), de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental.**

Aleación	Tsint (°C)	Eu (GPa)	Es (GPa)	v
Ti-13Nb-12Mo	1250	96 ± 2	91 ± 2	0,343 ± 0,007
Ti-20Nb-10Mo	1250	81 ± 1	83 ± 3	0,355 ± 0,002
Ti-27Nb-8Mo	1250	72 ± 1	74 ± 2	0,362 ± 0,001
Ti-35Nb-6Mo	1250	71 ± 1	67 ± 3	0,352 ± 0,003
Ti-35Nb-6Mo	1350	74 ± 1	77 ± 3	0,368 ± 0,002

Una vez obtenido el módulo elástico por ensayos de naturaleza no destructiva, se ha procedido a ensayar las muestras a flexión, obteniéndose la curva esfuerzo-deformación a partir de los valores de fuerza y desplazamiento arrojados por el equipo. La conversión de unidades a esfuerzo-deformación se ha realizado mediante las ecuaciones 4.3 y 4.4. Se ha realizado una modificación a la sección inicial de las curvas para corregir el ajuste inicial entre el empujador y la muestra, así como el experimentado entre los componentes internos del equipo, pues interrumpen la tendencia lineal del material en su zona elástica. Para ello se ha determinado la pendiente de la región lineal y se ha proyectado/interpolado una recta hasta conseguir su intersección con el eje X, cuya coordenada posteriormente se ha trasladado hacia el origen.

En el siguiente gráfico se presentan de forma superpuesta las curvas esfuerzo-deformación de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental. Por su parte, la Tabla 5.5 recoge los valores de resistencia a la fluencia, resistencia máxima y deformación de las aleaciones, así como la rigidez obtenida de la pendiente de la recta de cada una de las curvas.

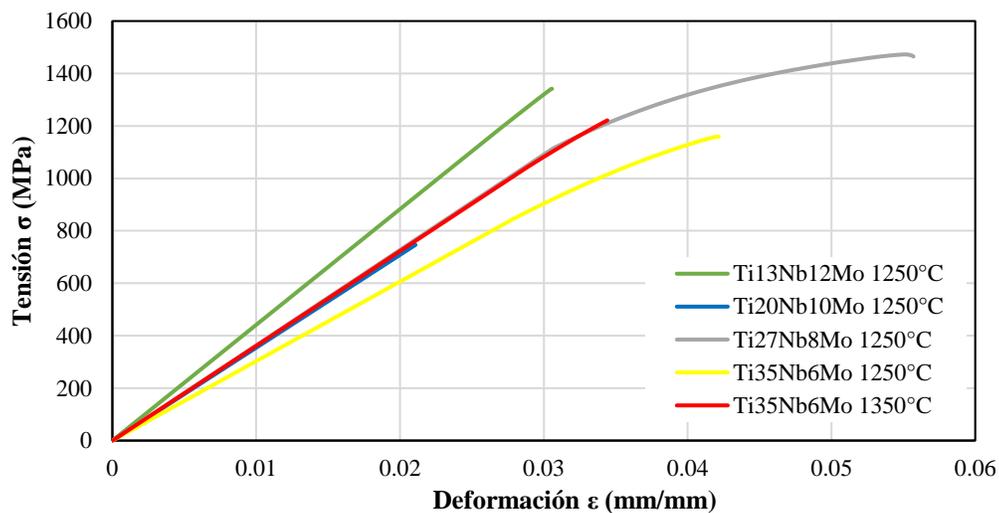


Figura 5.1. Curvas tensión-deformación de flexión a tres puntos para las muestras obtenidas por mezcla elemental.

Tabla 5.5. Resistencia máxima a flexión y elongación de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental.

Aleación	T <sub> sint</sub> (°C)	YS (MPa)	σ <sub> max</sub> (MPa)	ε (%)	E <sub> flex</sub> (GPa)
Ti-13Nb-12Mo	1250	1244 ± 55	1341 ± 55	3,0 ± 0,5	44
Ti-20Nb-10Mo	1250	-	746 ± 70	2,0 ± 0,1	35
Ti-27Nb-8Mo	1250	1092 ± 10	1472 ± 10	5,6 ± 0,2	36
Ti-35Nb-6Mo	1250	810 ± 45	1158 ± 45	4,2 ± 0,5	32
Ti-35Nb-6Mo	1350	1016 ± 90	1221 ± 90	3,4 ± 0,5	38

De los resultados recopilados en la Tabla 5.5, resalta la baja resistencia máxima exhibida por la aleación Ti-20Nb-10Mo, así como su desviación, ya que ésta indica cercanía en los resultados de las diferentes muestras ensayadas. Mientras que la aleación sucesora Ti-27Nb-8Mo, ha exhibido la mayor resistencia máxima y deformación, presentando además una desviación exageradamente reducida y siendo prácticamente la única que ha mostrado una ductilidad notable. En cuanto a la rigidez o módulo elástico de flexión, la tendencia exhibida por las aleaciones es similar al módulo elástico obtenido por los ensayos de ultrasonido y *Sonelastic*®, donde conforme aumenta el contenido de Nb disminuye el módulo, y al aumentar la temperatura de sinterización éste incrementa nuevamente.

Por otra parte, la dureza de las aleaciones determinada mediante ensayos de microdureza se presentan en la Tabla 5.6. Se observa una clara tendencia decreciente en función del contenido de Nb (o proporción total en peso de elementos aleantes), pudiendo estar atribuido a la proporción de fase  $\alpha$  o  $\beta$  presente en la microestructura, como se verá más adelante. Nótese como la desviación es semejante en todos los casos.

**Tabla 5.6. Dureza de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental.**

Aleación	T <sub>sint</sub> (°C)	Dureza (HV)
Ti-13Nb-12Mo	1250	390 ± 20
Ti-20Nb-10Mo	1250	329 ± 23
Ti-27Nb-8Mo	1250	289 ± 20
Ti-35Nb-6Mo	1250	285 ± 29
Ti-35Nb-6Mo	1350	292 ± 22

### 5.1.3. Caracterización microestructural

La identificación de las fases cristalográficas presentes en las aleaciones se ha realizado mediante la difracción de rayos X, obteniéndose los patrones que se presentan en la Figura 5.2. Más adelante se abordan también otros métodos de identificación e

indexación de fases, sin embargo, en ellos se analizan pequeñas porciones de la muestra, mientras que por la difracción de rayos X se obtiene un análisis de una región amplia, en este caso de toda la superficie de mayor área de las muestras.

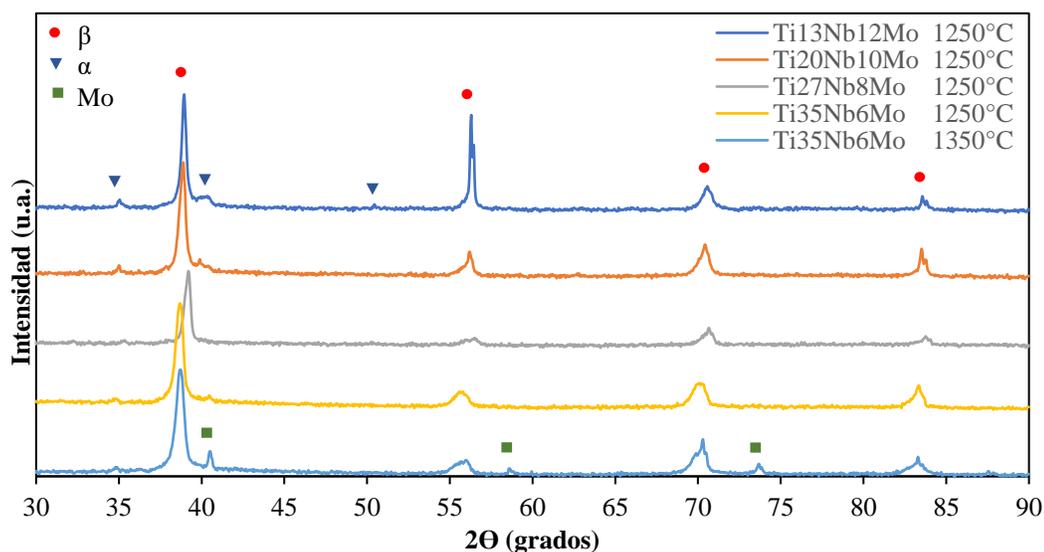


Figura 5.2. Difracción de rayos X de las aleaciones procesadas por mezcla elemental.

La indexación de las fases cristalográficas se ha realizado comparando los patrones obtenidos con la base de datos, donde los picos de mayor intensidad corresponden a la difracción de los planos de la fase cúbica  $\beta$ , mientras que la fase  $\alpha$  aparece en bastante menor proporción, de acuerdo con los picos de menor intensidad correspondientes a dicha fase. En el caso de la aleación Ti-35Nb-6Mo 1350°C, se ha detectado un patrón de difracción asociado al elemento Mo, muy posiblemente debido a un aglomerado (como se demostrará más adelante) que pudo haber quedado en la superficie donde se fue llevado a cabo el ensayo y que no ha sido capaz de difundir en el Ti. Por otra parte, en casi todos los patrones se aprecia un corrimiento hacia la izquierda en los picos de difracción, con excepción de la aleación Ti-27Nb-8Mo, cuyo patrón fue precisamente el que mostró menos presencia de fase  $\alpha$ . Además, la intensidad relativa de los picos (1 1 0) y (2 0 0) muestran una relación cercana a 7 / 1, valor que suele ser la ideal. Sin

embargo, la aleación Ti-13Nb-12Mo no parece seguir esta relación. Pese a no encontrar una causa clara, pues las figuras de polos que serán abordadas más adelante no siguen la misma tendencia, el fenómeno puede estar atribuido a una deformación experimentada durante la etapa de desbaste en la preparación metalográfica de la muestra.

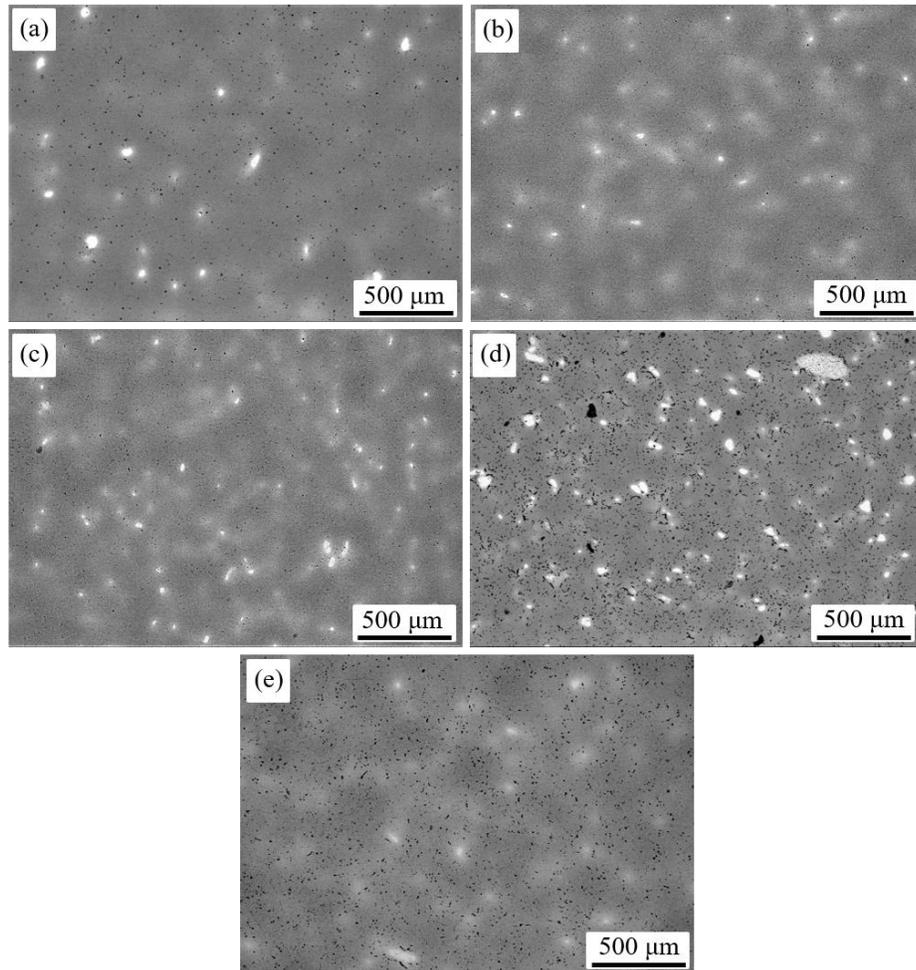
**Tabla 5.7. Porcentaje de fase determinado mediante el método de Rietveld para las aleaciones obtenidas por mezcla elemental.**

Aleación	Tsint (°C)	Ti $\beta$ (%)	Ti $\alpha$ (%)	X <sup>2</sup>
Ti-13Nb-12Mo	1250	84 ± 4	16 ± 3	0,847
Ti-20Nb-10Mo	1250	66 ± 6	33 ± 2	0,958
Ti-27Nb-8Mo	1250	97 ± 1	2,6 ± 0,6	1,003
Ti-35Nb-6Mo	1250	97 ± 1	2,3 ± 0,4	0,932
Ti-35Nb-6Mo	1350	96 ± 3	3 ± 0,2	0,729

Mas allá de la porosidad generada a partir de la pulvimetalurgia convencional, otro problema derivado de este método de procesamiento es la falta de homogeneidad en la microestructura, más aún cuando se trabaja con elementos de carácter refractario como lo son el Nb y el Mo, cuyos puntos de fusión están muy por encima de la temperatura de sinterización empleada. Este fenómeno puede observarse con claridad en la Figura 5.3, donde se recogen imágenes de la microestructura de las diferentes aleaciones tomadas con electrones retrodispersados mediante FESEM. En las imágenes, las zonas más claras representan mayores concentraciones de Nb y/o Mo, mientras que las zonas más oscuras son ricas en Ti.

Además, las imágenes revelan la acentuación de la falta de homogeneidad con el aumento del contenido de Nb, obteniéndose la peor homogeneidad para la aleación Ti-35Nb-6Mo 1250°C, donde incluso las partículas de Nb (se demostrará más adelante que dichas partículas corresponden mayoritariamente al elemento Nb y no al Mo) parecen más grandes que en las otras aleaciones sinterizadas a la misma temperatura. Ello puede deberse a una posible sobresaturación de elementos aleantes en la estructura del Ti, a la temperatura de sinterización empleada, frenando en gran medida la difusión y causando

no solamente la aparición de estas partículas de mayor tamaño de Nb sino también poros de mayor tamaño.



**Figura 5.3.** imágenes de electrones retrodispersados de la microestructura de las aleaciones a) Ti-13Nb-12Mo, b) Ti-20Nb-10Mo, c) Ti-27Nb-8Mo y d) Ti-35Nb-6Mo sinterizadas a 1250°C y e) Ti-35Nb-6Mo sinterizada a 1350°C

Por otra parte, tras aumentar la temperatura de sinterización de 1250°C a 1350°C se observa un claro aumento en la difusión de los aleantes en el Ti, hasta el punto de casi no detectar partículas primitivas de Nb, sino más bien zonas de altas concentraciones de este elemento y poros de menor tamaño.

Para evaluar la distribución de los elementos en la microestructura de una forma más precisa se ha realizado un análisis de mapas de distribución de elementos por EDS en todas las aleaciones, pero solo se ha decidido presentar dos de ellos, puesto que se considera que recogen todos los aspectos importantes a resaltar mediante el uso de esta técnica. La Figura 5.4 muestra el análisis de mapas por EDS de una región de la microestructura de la aleación Ti-13Nb-12Mo 1250°C.

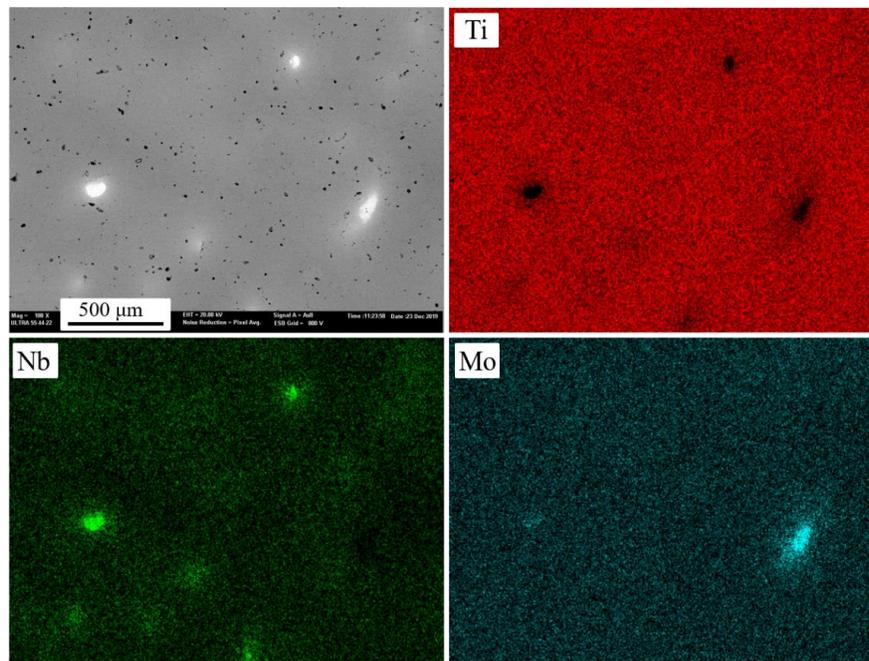
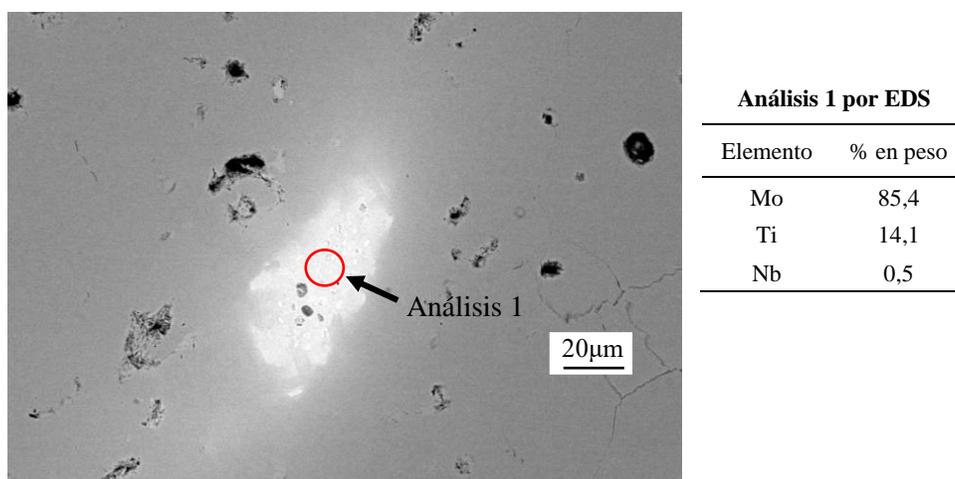


Figura 5.4. Análisis de mapas de la distribución de elementos por EDS para la aleación Ti-13Nb-12Mo obtenida por mezcla elemental.

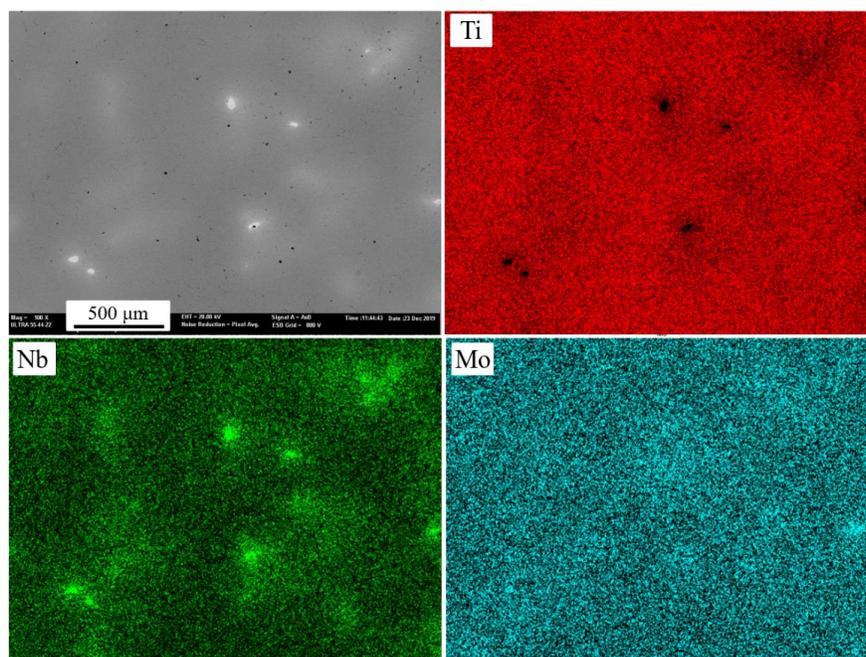
Se observa cómo, en efecto, las zonas o partículas más claras corresponden a mayores concentraciones de los elementos aleantes, mientras que las zonas más oscuras son ricas en Ti. Además, en todos los análisis de mapas realizados por EDS se ha confirmado que la gran mayoría de zonas y/o partículas clara corresponden a mayores concentraciones de Nb, solo en escasas oportunidades se ha detectado regiones muy claras con altas concentraciones de Mo, como por ejemplo en el caso de la Figura 5.4. Sin embargo, a diferencia de Nb, estas zonas ricas en Mo no corresponden a partículas primitivas sino más bien a aglomerados, como puede observarse en la Figura 5.5, donde se ha obtenido una imagen del aglomerado en cuestión a mayores aumentos y se ha realizado un análisis de área por EDS, obteniendo el porcentaje en peso de elementos que se muestra en la tabla de la figura.



**Figura 5.5. Imagen de electrones retrodispersados de la aleación Ti-13Nb-12Mo donde se muestra un aglomerado de Mo, confirmado mediante un análisis de área por EDS en la zona de interés.**

El otro de los análisis de mapas por EDS que se ha considerado importante presentar es el obtenido en una región de la aleación Ti-27Nb-8Mo, puesto que éste confirma lo que se ha venido comentando anteriormente, donde las zonas y/o partículas claras de Nb corresponden en su gran mayoría a elevadas concentraciones de Nb y no de Mo. Aunque realmente el punto más importante que se desea resaltar con esta imagen es la fuerte

capacidad del Mo, a diferencia del Nb, de difundir homogéneamente en el Ti, con excepción de aquellos pocos casos donde se han detectado los aglomerados antes mencionados.



**Figura 5.6.** Análisis de mapas de la distribución de elementos por EDS para la aleación Ti-27Nb-8Mo obtenida por mezcla elemental.

A continuación, en la Tabla 5.8 se presenta la cuantificación del porcentaje en peso de los elementos que componen las aleaciones en las distintas regiones donde se ha realizado el análisis de mapas por EDS.

**Tabla 5.8. Porcentaje en peso obtenido por análisis EDS de la región de estudio de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental a 1250°C.**

Elemento	% en peso			
	Ti-13Nb-12Mo	Ti-20Nb-10Mo	Ti-27Nb-8Mo	Ti-35Nb-6Mo
Ti	75,3	69,0	64,7	61,0
Nb	13,1	20,7	27,0	34,3
Mo	11,7	10,3	8,3	4,6

Tanto el aumento en la proporción en peso de elementos aleantes como la dificultad del Nb para difundir en el Ti influyen en la estabilización de las fases que componen las aleaciones. En las regiones más claras circundantes a las partículas primitivas de Nb, donde se ha confirmado que la concentración de este elemento es alta, se consigue estabilizar casi de manera completa la fase  $\beta$ , mientras que en las zonas más oscuras, normalmente más alejadas de las partículas de Nb, el contenido de elementos estabilizadores  $\beta$  suele ser menor y por tanto se obtiene una mayor presencia de la fase  $\alpha$ .

Para confirmar esto, se han tomado imágenes a diferentes aumentos con electrones retrodispersados en el FESEM para caracterizar la microestructura hasta donde la técnica lo permite. La Figura 5.7 recoge imágenes de la microestructura de las aleaciones tomadas a 500x aumentos, donde se revela una clara presencia de fase  $\alpha$  tanto en su forma lamelar como en borde de grano, principalmente en las aleaciones con bajo contenido de Nb (Ti-13Nb-12Mo y Ti-20Nb-10Mo), mientras que para el resto de aleaciones se observa una presencia mayoritaria de fase  $\beta$ . No obstante, en el caso de la aleación Ti-35Nb-6Mo 1350°C, se observa una clara formación de fase  $\alpha$  en borde de grano, caso contrario de la misma aleación sinterizada a menor temperatura, donde difícilmente se detallan los bordes de grano.

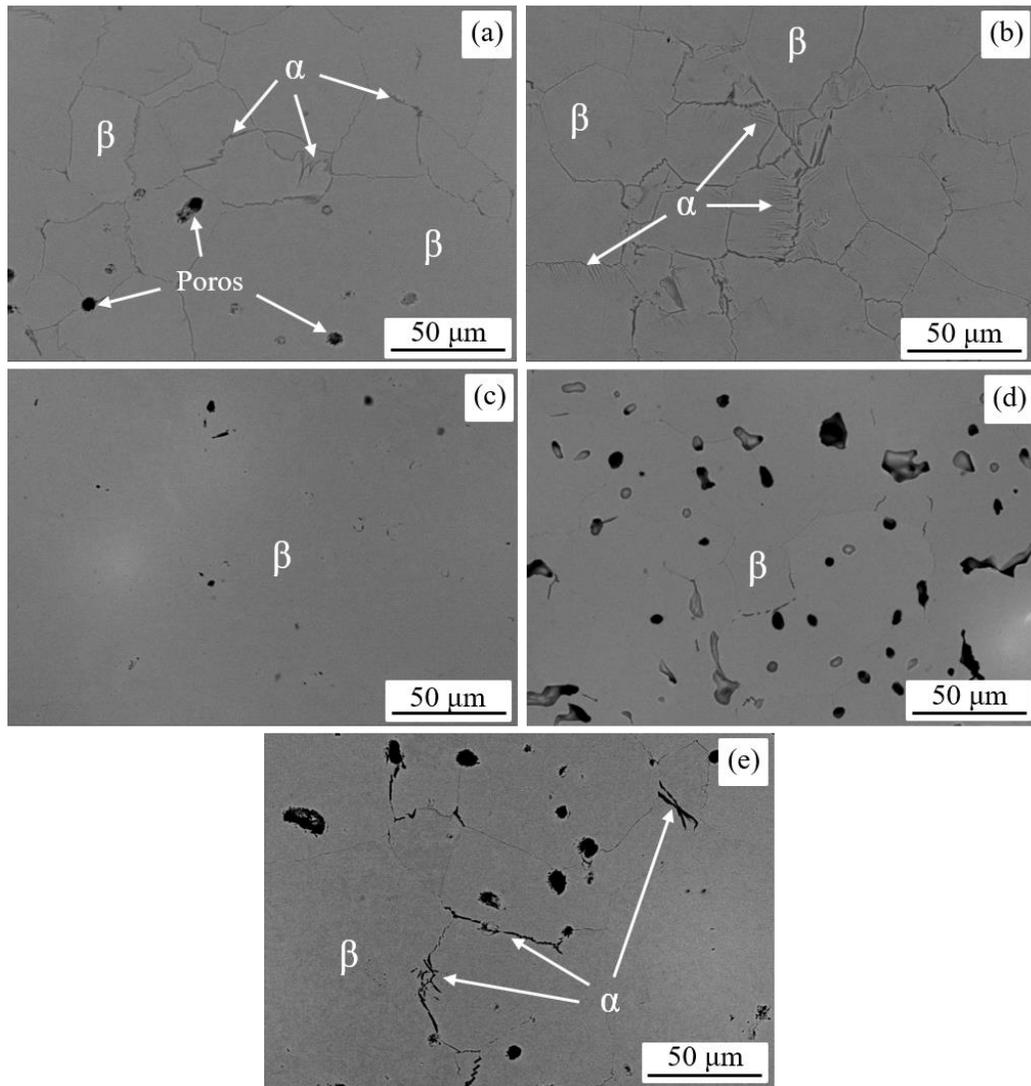


Figura 5.7. Imagen de electrones retrodispersados de la microestructura en detalle de las aleaciones a) Ti-13Nb-12Mo, b) Ti-20Nb-10Mo, c) Ti-27Nb-8Mo y d) Ti-35Nb-6Mo, sinterizadas a 1250°C, y e) Ti-35Nb-6Mo sinterizada a 1350°C

La siguiente imagen muestra una región de interés de la Figura 5.7.b a mayores aumentos, donde se ha capturado en detalle una zona con fuerte presencia de fase  $\alpha$  tanto en forma lamelar como en borde de grano. Además, se ha considerado importante utilizar este ejemplo a modo representativo para estudiar la distribución de los elementos en las diferentes regiones o fases que componen las aleaciones, como por ejemplo, en el interior del grano, borde de grano, lamelas, etc. En primer lugar, se ha realizado un análisis de área (análisis 1) por EDS en el interior de un grano conformado por fase  $\beta$ , en el que a pesar de obtenerse un valor distante de la composición nominal de Ti-20Nb-10Mo, se obtiene mayor proporción de Nb y Mo frente al análisis puntual (análisis 2) realizado en el borde de grano, lo que sugiere la formación de fase  $\alpha$  en torno a los bordes de grano, especialmente cuando éstos resaltan por opacidad.

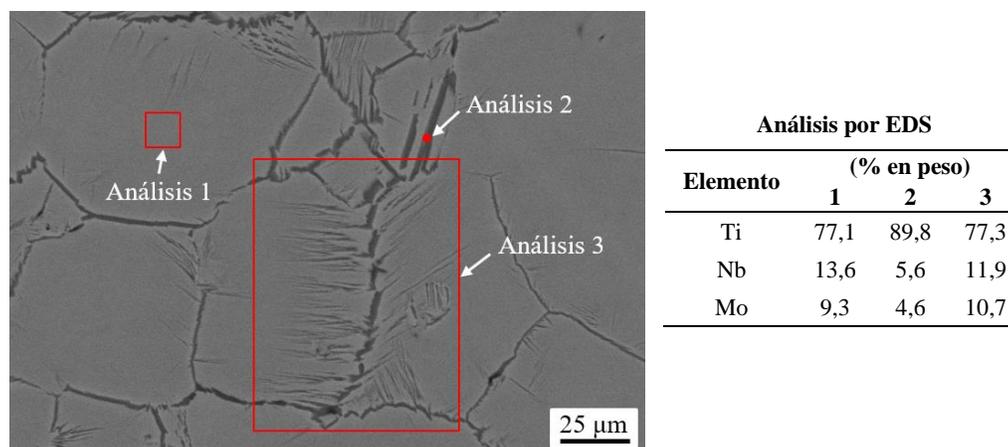
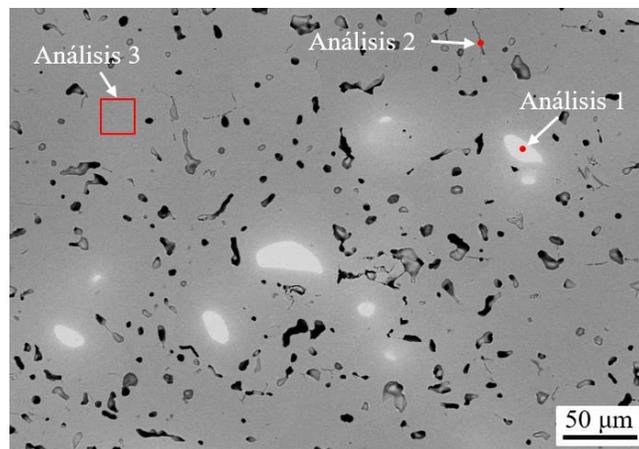


Figura 5.8. Análisis químico por EDS en 3 diferentes zonas de la microestructura de la aleación Ti-20Nb-10Mo, obtenida por mezcla elemental a 1250°C.

Por su parte, se ha realizado un tercer análisis en una región rectangular que encierra una serie de granos, lamelas de  $\alpha$  y bordes de grano. Cabe destacar que la presencia de fase  $\alpha$  en esta región es significativa si se compara con otras regiones de la microestructura, lo que puede ser atribuido fundamentalmente al bajo contenido de Nb, ya que el contenido de Mo se acerca bastante al nominal, confirmando una vez más lo que se ha venido comentando acerca de la capacidad del Mo para difundir de manera homogénea en la estructura del Ti.

La Figura 5.9 muestra una región de la microestructura de la aleación Ti-35Nb-6Mo 1250°C, en la que se han llevado a cabo otra serie de análisis químicos por EDS. Primero, se confirma (análisis 1 de la Figura 5.9) la existencia de partículas primitivas de Nb que no pudieron difundir completamente en el Ti. A pesar de que el análisis solo se ha realizado en una partícula de Nb, se intuye que todas las partículas contenidas en la imagen corresponden al elemento Nb y no a aglomerados de Mo, pues a estos niveles de aumentos es fácil diferenciar entre uno y otro. El segundo y tercer análisis han sido realizados sobre un borde de grano y el interior de éste, respectivamente, obteniéndose una tendencia similar que en el caso anterior, donde la fracción de elementos aleantes en el borde de grano es muy inferior en comparación con el interior del grano de fase  $\beta$ . No obstante, es necesario ser prudente a la hora de realizar análisis en regiones tan pequeñas como el caso de la 2, puesto que el volumen de interacción que produce el haz de electrones con la muestra puede llegar a ser mucho mayor que el punto donde se piensa que se está realizando el análisis, de modo que el resultado puede arrastrar un error significativo. En este caso, lo importante es destacar la diferencia existente del contenido de titanio y de elementos aleantes en torno al borde de grano y en el interior de este.

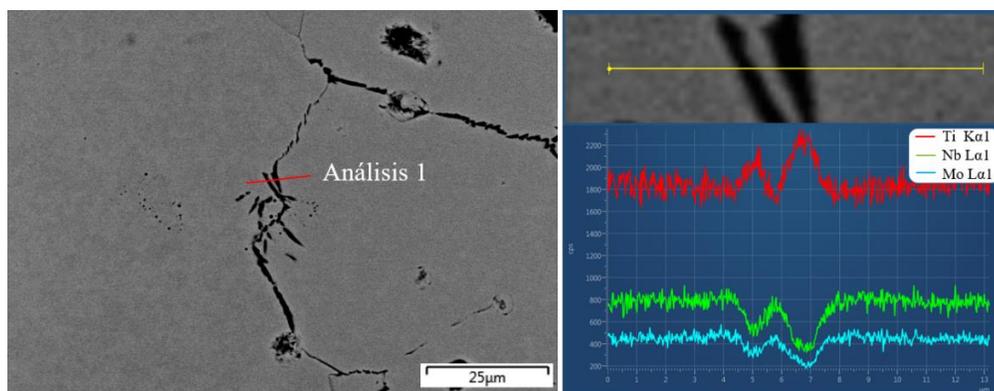


Elemento	Análisis por EDS (% en peso)		
	1	2	3
Ti	0,1	81,2	64,2
Nb	99,9	15,3	30,6
Mo	0	3,5	5,3

Figura 5.9. Análisis químico por EDS en 3 diferentes zonas de la microestructura de la aleación Ti-35Nb-6Mo, obtenida por mezcla elemental a 1250°C.

A fin de visualizar de forma más clara el bajo contenido de elementos aleantes en torno a los bordes de grano, lo que reforzaría la hipótesis de la formación de fase  $\alpha$  en estas regiones, se ha realizado un análisis lineal por EDS (Figura 5.10), en una región de la aleación Ti-35Nb-6Mo 1350°C, desde el interior de un grano hacia el interior de otro, pasando por lo que parece un borde de grano. Se ha escogido esta aleación en concreto por presentar bordes de grano bastante nítidos, oscuros y gruesos, lo que sugiere la presencia de fase  $\alpha$  en borde de grano.

Efectivamente, el análisis muestra la variación de composición entre el grano compuesto de fase  $\beta$  y el borde de grano, donde suele formarse la fase  $\alpha$ . En el interior del grano están presentes los tres elementos de aleación en una proporción cercana a la teórica, motivo por el cual se ha conseguido estabilizar la fase cúbica del Ti mediante la difusión de los elementos Nb y Mo en la estructura del Ti, mientras que en el borde de grano sucede todo lo contrario, se reduce significativamente la presencia de los elementos aleantes y se incrementa la proporción de Ti, siendo este un indicativo claro de la estabilización de la estructura hexagonal del Ti o fase  $\alpha$ .



**Figura 5.10. Análisis lineal por EDS atravesando un borde de grano de la aleación Ti-35Nb-6Mo, obtenida por mezcla elemental a 1350°C.**

Para verificar esta formación de fase  $\alpha$  en borde de grano, se ha realizado un estudio por TEM (Figura 5.11) en una región de la aleación Ti-27Nb-8Mo. Se han obtenido los patrones de difracción de electrones mediante apertura de área seleccionada (SAED, por sus siglas en inglés) que se muestran en la Figura 5.11.b y Figura 5.11.c, ambos sobre el

eje de zona paralelo a la dirección  $[001]_{\beta}$ . La Figura 5.11, obtenida en campo claro, muestra la presencia de dos granos divididos por un borde grano que va desde el límite superior hasta el límite inferior de la imagen. Se ha realizado un primer análisis SAED (Figura 5.11.b) en una región circular que abarca ambos granos y una región más oscura situada en el borde de grano, revelando la presencia de ambas fases  $\alpha$  y  $\beta$ , donde la primera corresponde a la región más oscura y la última a la fase contenida en el interior de los granos. Para confirmar esto, se ha realizado un segundo análisis en el interior del grano, obteniéndose solamente el patrón de difracción de electrones correspondiente a la estructura cúbica, confirmando la atribución de fase  $\alpha$  a la zona oscura en el borde de grano del análisis 1. Este tema se abarcará nuevamente con mayor detalle en el apartado de discusión, exponiendo casos similares publicados por diversos autores, quienes han confirmado la aparición de esta fase  $\alpha$  en borde de grano, tal y como se ha detectado en este caso con las aleaciones obtenidas por mezcla elemental.

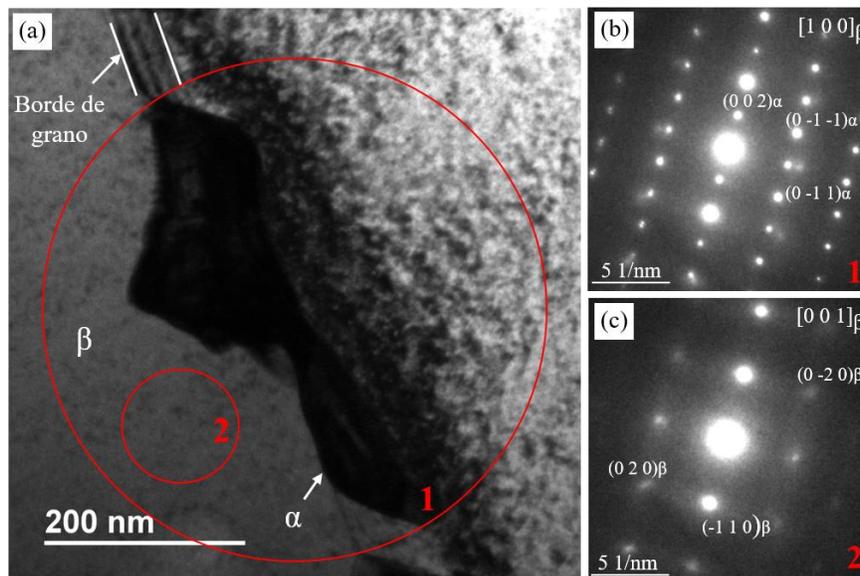


Figura 5.11. a) Imagen en campo claro por TEM de la aleación Ti-27Nb-8Mo, obtenida por mezcla elemental, y los patrones SAED de las regiones b) 1, donde se obtiene la difracción de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , c) y 2, donde se obtiene el patrón de difracción de la fase  $\beta$  en el eje de zona  $[001]_{\beta}$ .

Otro de los temas de interés abordado mediante TEM ha sido la detección de la fase  $\omega$ , ya que su reducido tamaño nanométrico no permite su caracterización por otras técnicas. Si bien algunos autores alcanzan su detección mediante difracción por rayos X, en este caso no se ha conseguido hacerlo, como se ha comprobado en los patrones presentados en la Figura 5.2.

La Figura 5.12 recoge el estudio realizado por TEM en el que se caracteriza la fase  $\omega$ . La imagen principal (a), obtenida en modo campo claro, revela de manera clara la presencia de un borde de grano que encierra a su vez un grano compuesto de  $\beta$ . En el grano se puede observar una gran cantidad de puntos o precipitados oscuros de tamaño nanométrico ( $< 50$  nm) distribuidos de manera uniforme en el interior del grano. Tras obtener la misma imagen en modo campo oscuro, se observa la difracción de dichas zonas, por lo que se ha obtenido la difracción de electrones en el interior del grano para verificar si ésta corresponde con la fase  $\omega$ . En ese sentido, se ha obtenido un el patrón de difracción con área seleccionada (SAEDP) sobre el eje de zona paralelo a las direcciones  $[102]_{\beta}$  y  $\langle 2 -1 -16 \rangle_{\omega}$  (Figura 5.12.c), donde se confirma la presencia tanto de fase  $\beta$  como  $\omega$ .

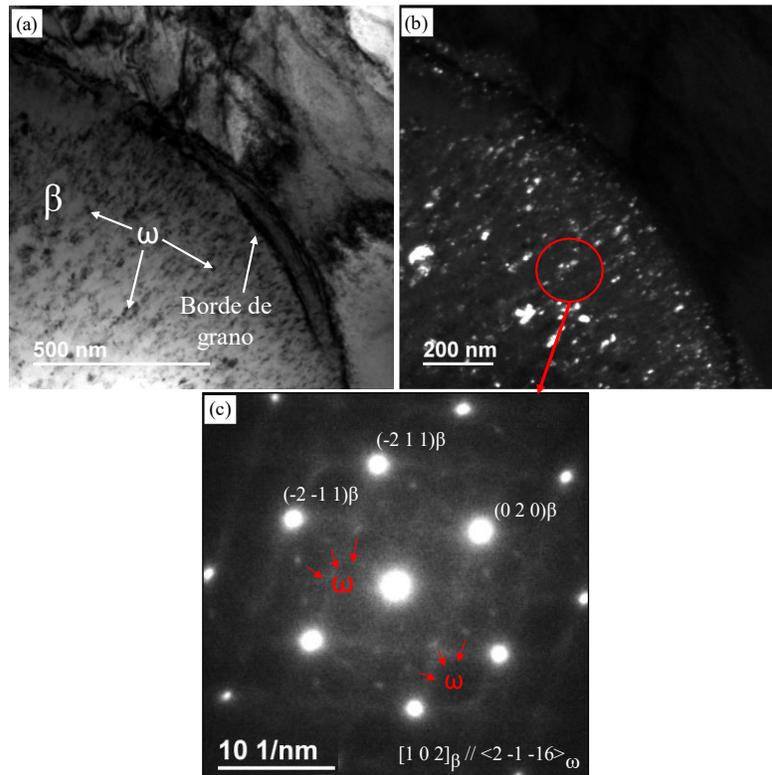


Figura 5.12. Imágenes de TEM de la aleación Ti-27Nb-8Mo obtenida por mezcla elemental, en a) campo claro y b) campo oscuro. Y el c) patrón SAD en el eje de zona  $[102]_{\beta}$ .

Por último, se presenta el estudio cristalográfico de la microestructura de las aleaciones realizado mediante EBSD. Dado que todos los análisis han resultado muy similares en cuanto a forma y tamaño de grano, orientación cristalina y tipo de microestructura, se ha decidido presentar el análisis de una de las aleaciones a modo representativo para todas las aleaciones. La Figura 5.13 recoge el análisis por EBSD realizado en una región de la microestructura de la aleación Ti-35Nb-6Mo 1250°C, conformado por la imagen principal de la región de estudio, obtenida mediante una señal mixta de difracción de electrones dispersados hacia adelante (*fore-scattered diffraction*, FSD), un análisis de las fases cristalográficas presentes en la microestructura y la orientación cristalina en los

ejes X, Y y Z. Además, se presenta también la figura de polos de la fase  $\beta$ , mientras que la figura de polos de la fase  $\alpha$  se ha descartado por la mínima presencia de esta fase en la microestructura.

Posteriormente, la Tabla 5.9 recoge el porcentaje de fase indexado de cada uno de los análisis, omitiendo las zonas donde no se ha podido conseguir la indexación. El porcentaje tan bajo de fase  $\alpha$  indexado se debe principalmente al aumento mediante el cual se ha llevado a cabo el estudio, ya que la fase  $\alpha$  tanto en borde de grano como en su forma lamelar presenta un tamaño muy pequeño en comparación con el tamaño de paso programado para el análisis. Sin embargo, se ha escogido dicho aumento y tamaño de paso para conseguir una densidad de granos/área de imagen suficiente a fin de determinar el tamaño de grano promedio obtenido, así como para evaluar alguna posible orientación preferencial en la microestructura, cosa que no ha ocurrido al menos en este análisis en concreto, aunque esto no debe tomarse como referencia para toda la muestra, puesto que la región de estudio abarca una zona muy pequeña y la estadística no permite establecer tal afirmación

**Tabla 5.9. Porcentaje de fase indexado mediante EBSD de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental.**

Fase	Indexación (%)				
	Ti-13Nb-12Mo 1250°C	Ti-20Nb-10Mo 1250°C	Ti-27Nb-8Mo 1250°C	Ti-35Nb-6Mo 1250°C	Ti-35Nb-6Mo 1350°
Ti $\beta$	98,34	96,11	99,61	99,87	99,11
Ti $\alpha$	1,66	3,89	0,39	0,13	0,89

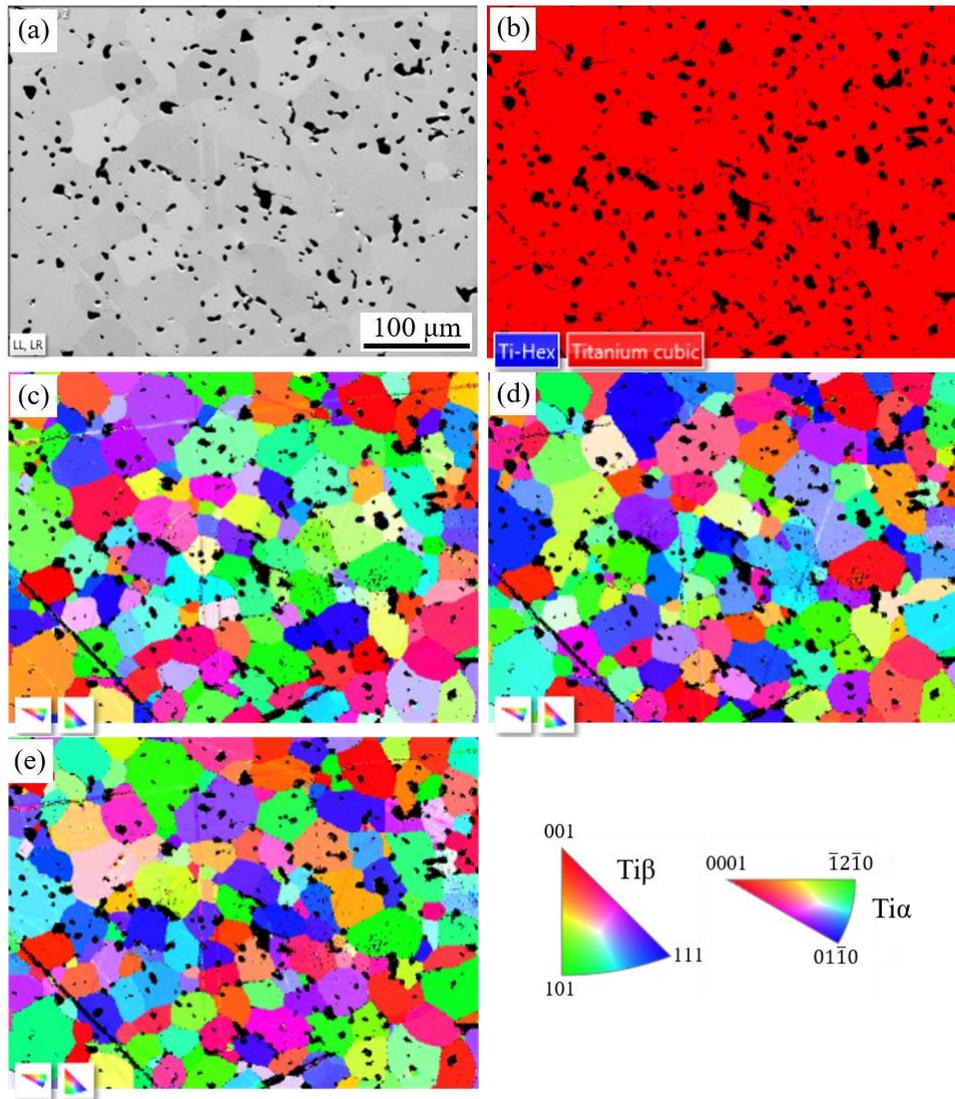
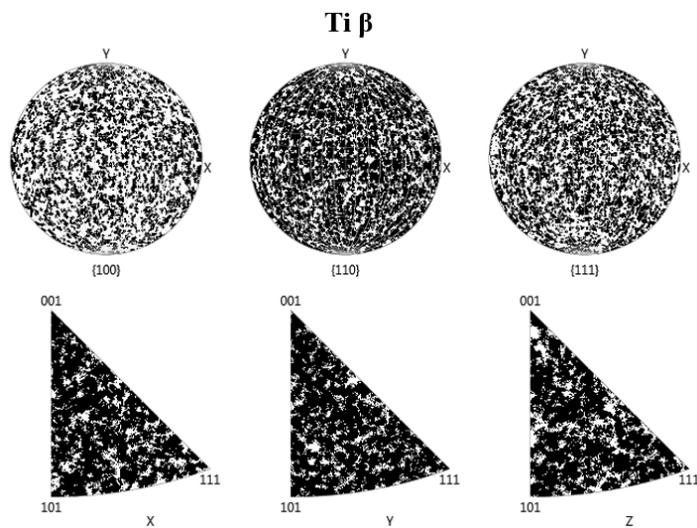


Figura 5.13. Estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-35Nb-6Mo obtenida por mezcla elemental a 1250°C. a) Imagen mixta mediante FSD. b) Análisis de fases. c, d) y e) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z, respectivamente.



**Figura 5.14.** Figura de polos de la fase  $\beta$  indexada en el estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-35Nb-6Mo obtenida por mezcla elemental a 1250°C.

Tal y como se ha indicado previamente, los análisis obtenidos para las diferentes aleaciones han mostrado bastante similitud, diferenciándose prácticamente solo en el tamaño grano, el cual se ha medido mediante tratamiento de imagen con el Software Aztec, y se recopila en la Tabla 5.10 para las distintas aleaciones obtenidas por mezcla elemental.

**Tabla 5.10.** Tamaño de grano medido del análisis por EBSD de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental.

	Ti-13Nb-12Mo	Ti-20Nb-10Mo	Ti-27Nb-8Mo	Ti-35Nb-6Mo	Ti-35Nb-6Mo
	1250°C	1250°C	1250°C	1250°C	1350°
<b>Tamaño de grano (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	$38 \pm 2$	$36 \pm 4$	$29 \pm 2$	$29 \pm 3$	$56 \pm 9$

## 5.2. Aleación de referencia Ti-27Nb-8Mo

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la aleación de referencia Ti-27Nb-8Mo obtenida mediante fundición por arco eléctrico. Al igual que en el caso anterior, se han abordado las propiedades geométricas, mecánicas y la caracterización microestructural.

En primer lugar, se ha determinado la densidad del lingote mediante el ensayo de Arquímedes. La Tabla 5.11 presenta los resultados de la densidad, acompañado de su valor relativo con respecto al teórico, y la porosidad residual. Al tratarse de una muestra obtenida a partir de un fundido, la porosidad es casi inexistente y, por tanto, la densidad relativa muy similar a la teórica. Por ello, en este caso solo se ha presentado un valor de porosidad de forma general, y no la porosidad abierta y cerrada que se ha expuesto en el caso de la pulvimetalurgia.

**Tabla 5.11. Densidad por Arquímedes, densidad relativa con respecto al valor teórico y porosidad de la aleación de referencia Ti-27Nb-8Mo obtenida mediante fundición por arco eléctrico.**

Aleación	Densidad		Porosidad (%)
	Arquímedes (g/cm <sup>3</sup> )	Relativa (%)	
Ti-27Nb-8Mo (Fundición)	5,425 ± 0,009	99,6 ± 0,2	< 1

Por tratarse de una sola aleación, se han agrupado todas las propiedades mecánicas obtenidas en la Tabla 5.12. Estas son el módulo elástico por *Sonelastic*® y por ultrasonidos, coeficiente de Poisson por ultrasonidos, resistencia a flexión, elongación experimentada durante el ensayo de flexión y dureza.

**Tabla 5.12. Módulo elástico (Eu) y coeficiente de Poisson (v) por ultrasonidos, y módulo elástico por Sonelastic® (Es), de la aleación de referencia Ti-27Nb-8Mo obtenida mediante fundición por arco eléctrico.**

Aleación	Eu (GPa)	Es (GPa)	v	YS (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	Dureza (HV)
Ti-27Nb-8Mo	75 ± 1	70 ± 1	0,377 ± 0,003	839	1487,49	>16	187 ± 4

De la tabla, las propiedades que resaltan al compararlas con la misma aleación obtenida por mezcla elemental son la dureza y la elongación, ya que el resto de propiedades son similares. La reducción en la dureza puede deberse a la ausencia de la fase  $\omega$  en la microestructura, aunado a la presencia de la fase martensita  $\alpha''$  y un tamaño grano muy superior. Este tema será tocado con mayor detalle en el apartado de discusión. Por su parte, la mejora en la plasticidad de la aleación puede atribuirse fundamentalmente a la ausencia de porosidad, aunque desde luego influyen otros factores como un tamaño de grano superior, ya que ello implica una menor densidad de bordes de grano, encargados de frenar el movimiento de las dislocaciones y de este modo endureciendo el material.

En las Figura 5.15 puede observarse la curva tensión-deformación determinada a partir de la data de fuerza y desplazamiento obtenida del ensayo de flexión a 3 puntos para la aleación Ti-27Nb-8Mo por fundición. En éstas puede observarse de forma clara la zona plástica, donde el material ha sido capaz de deformarse en gran medida. A pesar de presentar tal deformación, el valor de resistencia máxima se encuentra muy próximo al obtenido por mezcla elemental.

Para caracterizar la microestructura de la aleación de referencia se ha comenzado con la difracción de rayos X, obteniéndose el patrón que se muestra en la Figura 5.16. A diferencia de las aleaciones obtenidas por pulvimetalurgia, en este caso se ha indexado la fase  $\alpha''$  con una fuerte presencia en la microestructura, lo que suele ser habitual en este tipo de aleaciones cuando son obtenidas por fundición y sometidas a un rápido enfriamiento en un molde refrigerado de cobre. Además, el patrón de difracción muestra también la formación de la fase  $\alpha$  en baja proporción. Sin embargo, como era de esperar, la fase  $\beta$  es dominante en la microestructura.

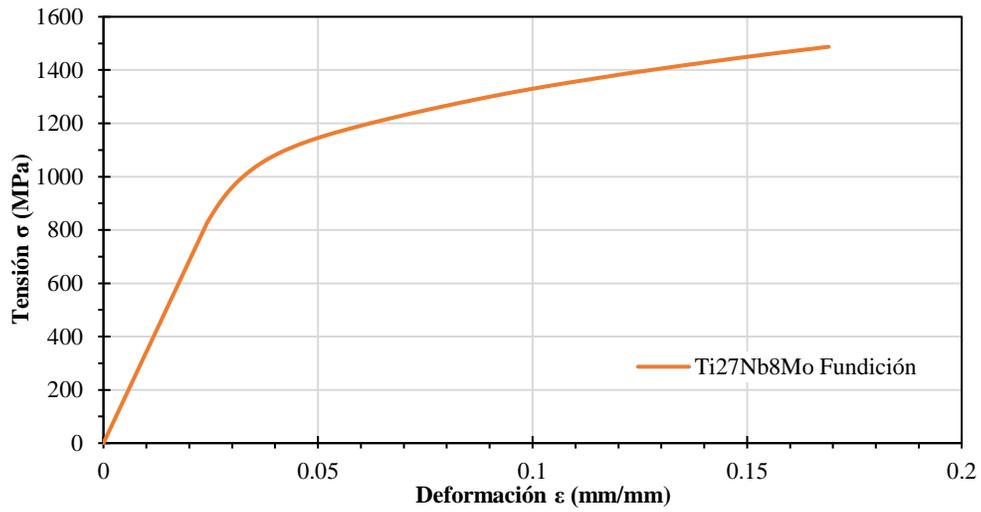


Figura 5.15. Curvas tensión-deformación remodelada de flexión a tres puntos de la aleación Ti-27Nb-8Mo obtenida mediante fundición por arco eléctrico.

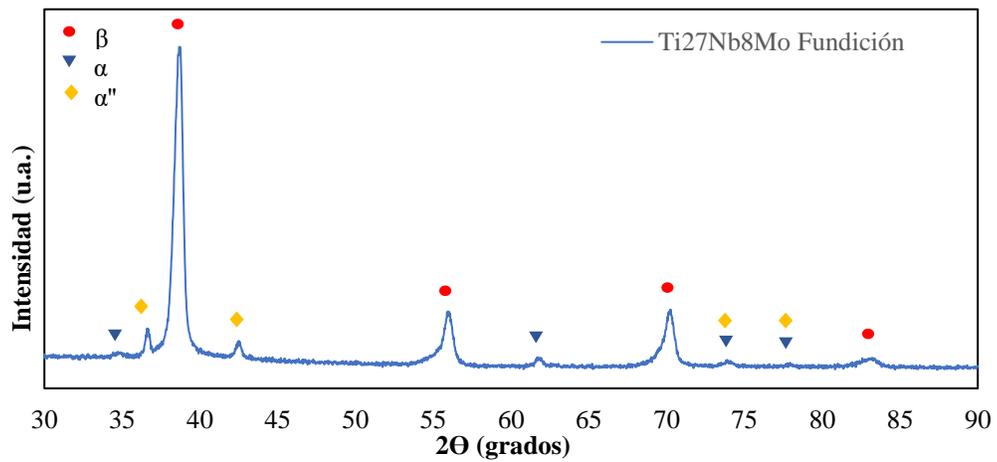
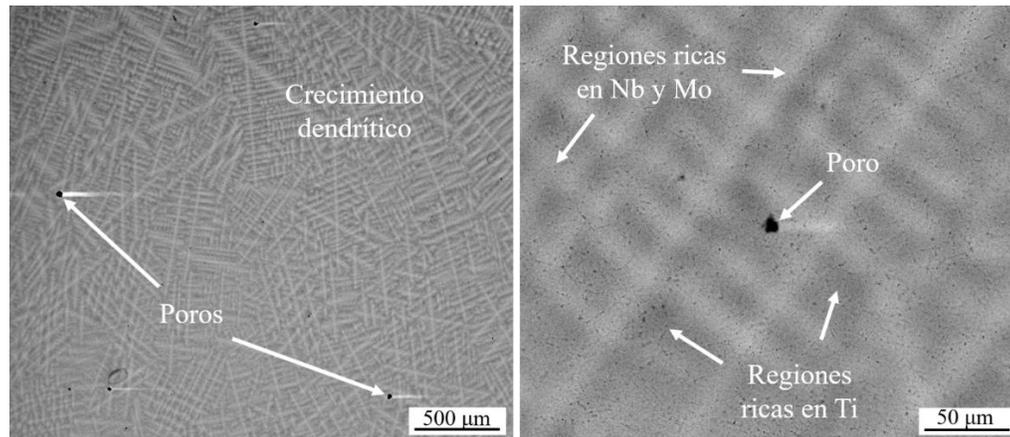


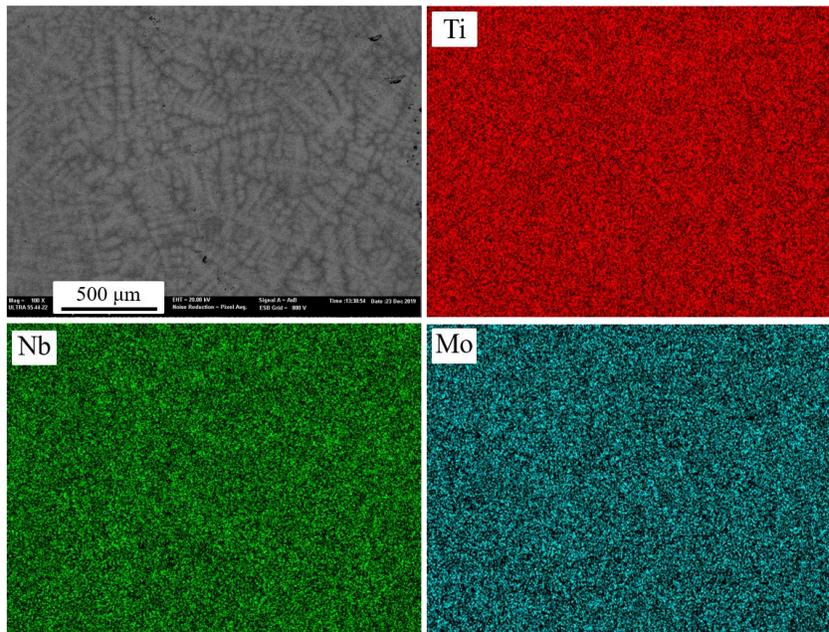
Figura 5.16. Difracción de rayos X de la aleación Ti-27Nb-8Mo procesada mediante fundición por arco eléctrico



**Figura 5.17. Imagen de electrones retrodispersados de la microestructura de la aleación Ti-27Nb-8Mo obtenida mediante fundición por arco eléctrico.**

La Figura 5.17 muestra las imágenes tomadas con electrones retrodispersados en el FESEM, donde se observa de forma clara la ausencia de porosidad y una microestructura compuesta por un crecimiento, característico de un enfriamiento brusco. Los pocos poros que se observan pueden haberse formados a partir de gases que han quedado atrapados en el fundido y no han podido escapar al exterior durante la solidificación. Asimismo, por tratarse de una micrografía obtenida con electrones retrodispersados, se observa mediante la diferencia de contraste la segregación que existe en el crecimiento dendrítico, donde nuevamente las zonas más oscuras corresponden a mayores concentraciones de Ti y las zonas más claras a mayores concentraciones de Nb y Mo. En ese sentido, dependiendo del aumento que se analice se puede considerar más o menos homogéneo, pero en términos generales, se puede afirmar que tanto la distribución química de elementos como la microestructura es más homogénea en el caso de la fundición por arco eléctrico.

En la Figura 5.18 se presenta un análisis de mapas de la distribución de los elementos en la región de estudio, revelándose lo que se ha comentado anteriormente respecto de la mejora en la homogeneidad. La homogeneidad presentada es tal que se hace difícil diferenciar la distribución heterogénea de los elementos observada en la Figura 5.17.



**Figura 5.18. Análisis de mapa por EDS de la aleación Ti-27Nb-8Mo obtenida mediante fundición por arco eléctrico.**

Asimismo, se ha realizado el estudio cristalográfico de la microestructura mediante EBSD, de la misma forma que en el caso de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental. A continuación, se presentan los análisis obtenidos para la aleación Ti-27Nb-8Mo obtenida mediante fundición por arco eléctrico. Los resultados revelan la formación de la fase martensita  $\alpha''$ , previamente identificada por difracción de rayos X (Figura 5.16), lo cual suele ser habitual en este tipo de aleaciones procesadas mediante fundición en arco eléctrico, donde la velocidad de enfriamiento es más rápida debido al efecto del molde refrigerado de cobre, mientras que en el caso de la pulvimetalurgia, se ha llevado a cabo un enfriamiento natural por apagado el horno. Además, se confirma la presencia de granos de gran tamaño.

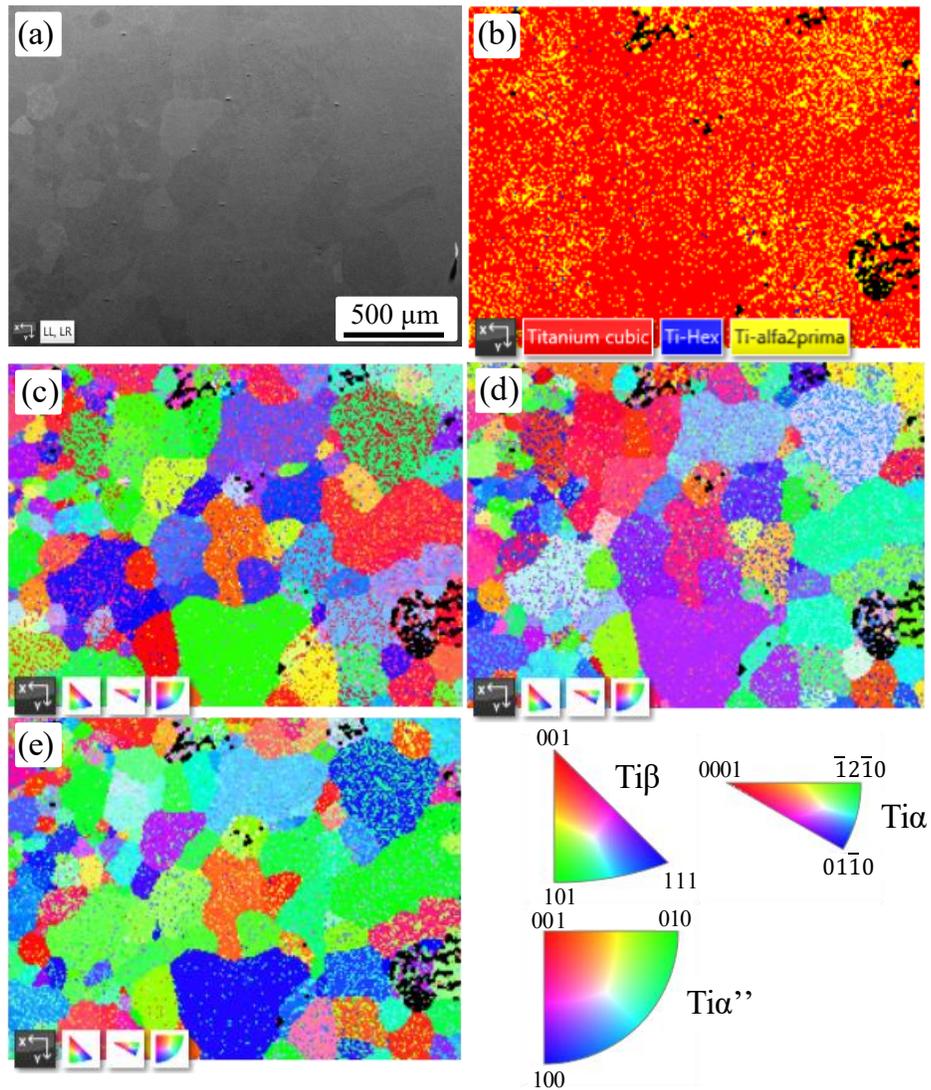


Figura 5.19. Estudio por EBSD de la aleación Ti-27Nb-8Mo obtenida mediante fundición por arco eléctrico. a) Imagen mixta mediante FSD. b) Análisis de fases. c), d) y e) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z, respectivamente.

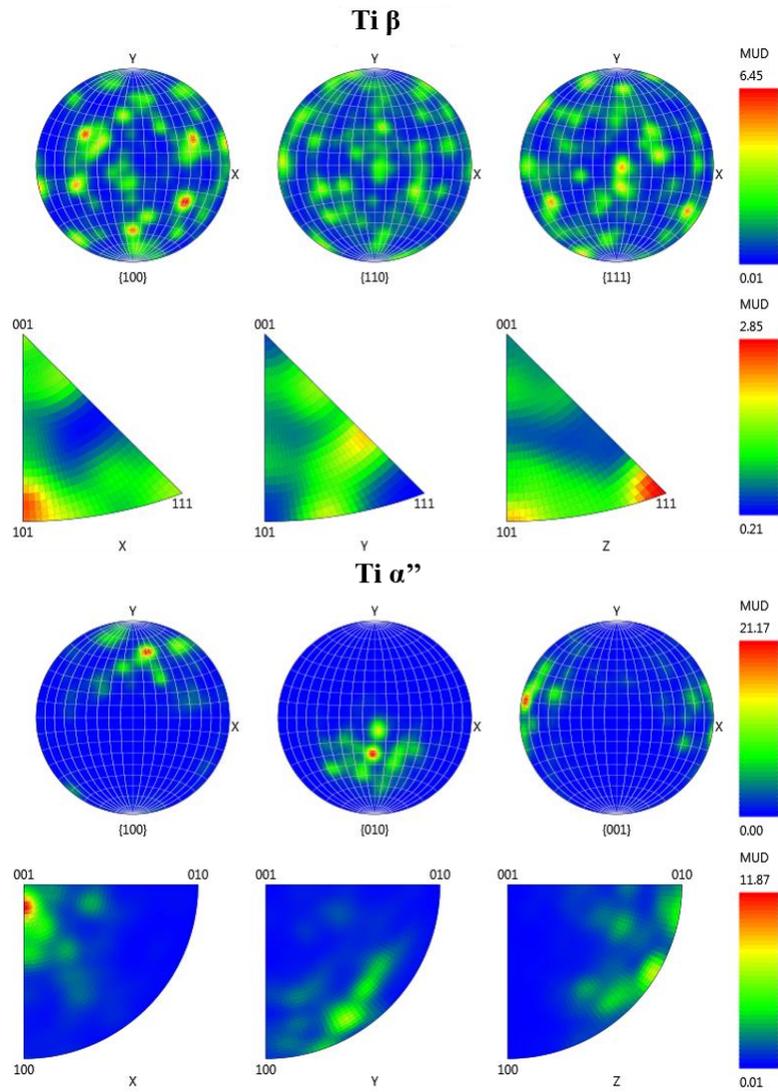


Figura 5.20. Figura de polos de las fases  $\beta$  y  $\alpha''$  indexadas en el estudio por EBSD.

En lo que respecta a la textura de la aleación, la fase  $\beta$  no parece mostrar una textura definida, como se puede observar en la Figura 5.20, donde se aprecian orientaciones en diversas direcciones en la figura de polos de dicha fase. Pese a que en la figura de polos inversa de la fase  $\beta$  parece observarse una orientación preferencial, el valor de MUD por debajo de 3 indica que no debe ser considerada como una orientación acentuada. Sin embargo, la fase  $\alpha''$  sí muestra señales claras de una orientación preferencial, lo que suele ser característico de esta fase cuando precipita en el interior del grano de fase  $\beta$ .

Por su parte, el porcentaje de fase indexado en el análisis por EBSD a la aleación Ti-27Nb-8Mo obtenida mediante fundición por arco eléctrico se presenta en la siguiente tabla.

**Tabla 5.13. Porcentaje de fase indexado en la aleación Ti-27Nb-8Mo obtenida mediante fundición por arco eléctrico.**

Fase	Proporción (%)
Ti $\beta$	85,4
Ti $\alpha''$	14,1
Ti $\alpha$	0,5

### **5.3. Mezcla mecánica de los polvos**

La presente etapa se divide en dos fases: evolución de los polvos durante el proceso de molienda y la caracterización de las aleaciones una vez sinterizados los polvos.

#### **5.3.1. Efecto del PCA en la mezcla mecánica**

En primer lugar, se presenta (Figura 5.21) el rendimiento de cada una de las mezclas para diferentes tiempos en el proceso de la molienda de los polvos. Se han tomado muestras a 3, 6, 9 y 12 horas, determinando el porcentaje de polvo extraído respecto de la cantidad inicial de polvo empleada. Los mejores resultados en cuanto a rendimiento

corresponden a la mezcla con 2% de NaCl, mientras que el peor rendimiento lo exhibió la mezcla con 1% de SA, extrayéndose alrededor de un 85% de polvo tras 12h de molienda.

Para un tiempo de 3h, en todos los casos se ha extraído más polvo del que se ha introducido en las jarras, lo que puede atribuirse al polvo que ha quedado adherido a las paredes de las jarras en procesos anteriores, pese a haber realizado el lavado las mismas, así como también al material desprendido de las bolas y jarras producto del desgaste generado en el proceso. Incluso a las 12h de molienda, la mezcla con 2% de NaCl presenta un rendimiento por encima del 100%, lo que también indica un excelente desempeño del NaCl como PCA en términos de rendimiento.

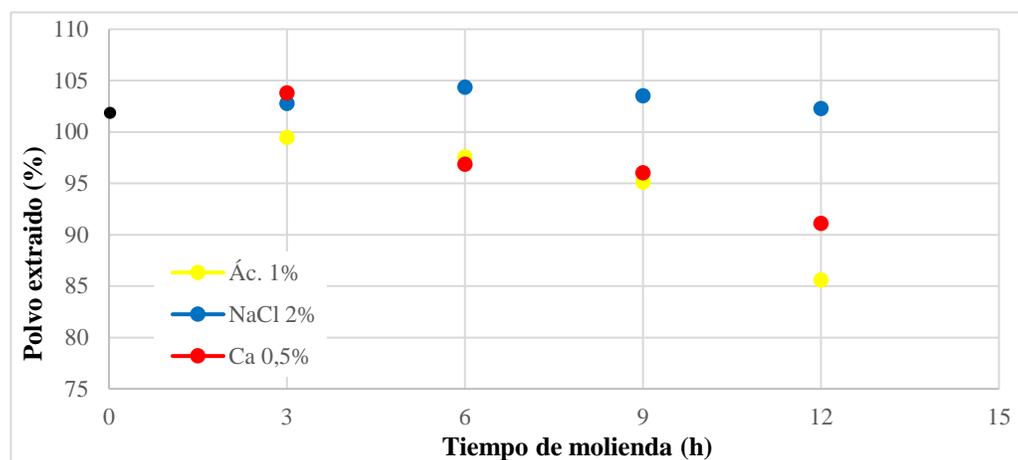


Figura 5.21. Rendimiento de los polvos con los diferentes PCA en el proceso de mezcla mecánica.

Asimismo, se ha determinado la distribución del tamaño de partícula para cada una de las mezclas a 6 y 12 h de molienda mediante los ensayos de granulometría. También se ha incorporado el resultado de la mezcla de polvo en su estado elemental, previo al aporte mecánico de energía, con el fin de establecer una referencia frente a los otros dos estados. En la Figura 5.22, Figura 5.23 y Figura 5.24 se presentan las curvas de la distribución granulométrica de cada una de las mezclas.

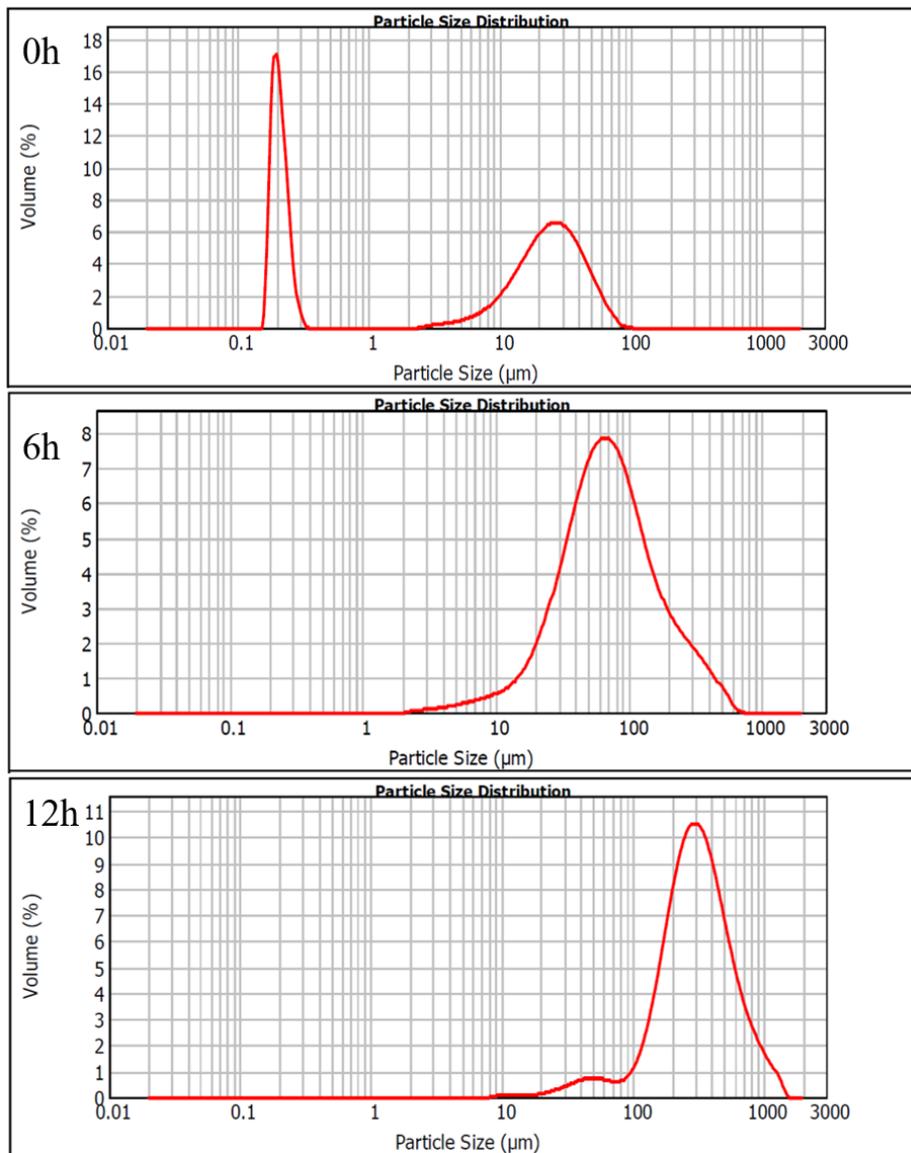
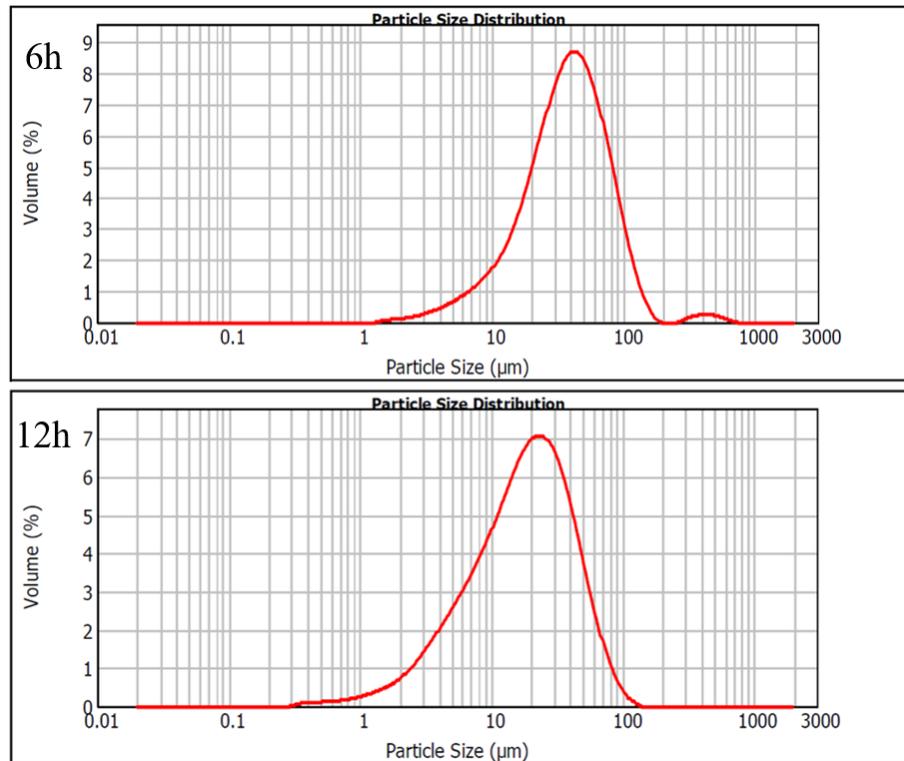
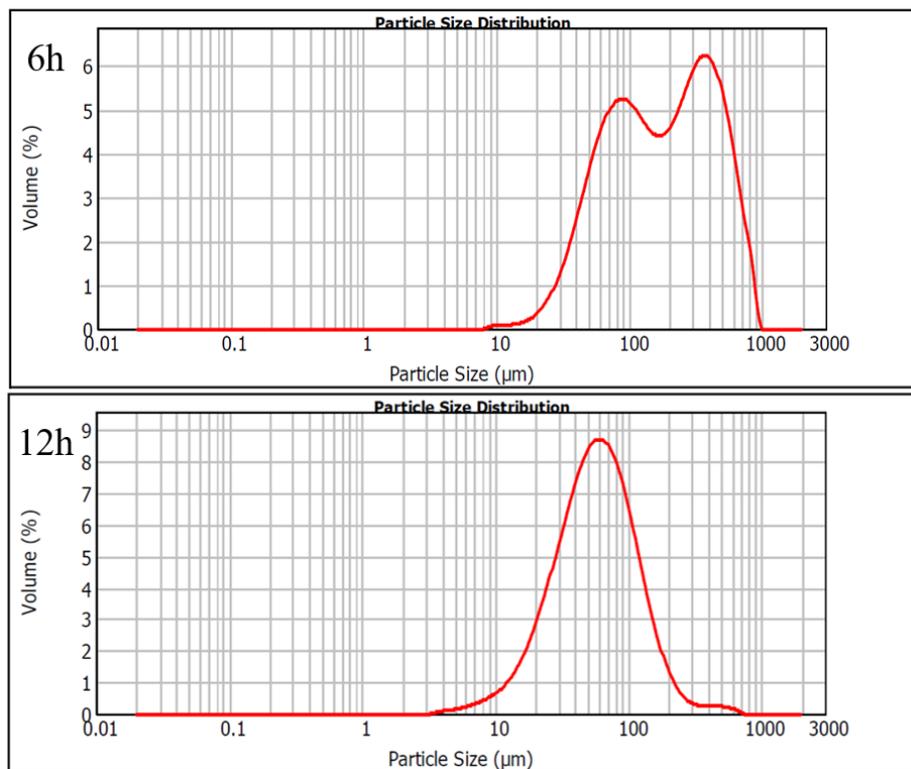


Figura 5.22. Distribución del tamaño de partícula de la mezcla mecánica para la aleación Ti-35Nb-6Mo con 1% de SA.



**Figura 5.23. Distribución del tamaño de partícula de la mezcla mecánica para la aleación Ti-35Nb-6Mo con 2% de NaCl de PCA.**

Al cabo de las 6h de molienda, las mezclas con SA y NaCl han arrojado una distribución granulométrica similar, donde la campana de distribución se ha trasladado levemente hacia mayores tamaños de partícula. Esto sucede para tiempos bajos de molienda donde el fenómeno de deformación y soldadura en frío predomina sobre la fractura, promoviendo el agrupamiento de partículas que acaban formando otras partículas más grandes. Mas adelante se entrará en detalle en la discusión de esta materia.



**Figura 5.24. Distribución del tamaño de partícula de la mezcla mecánica para la aleación Ti-35Nb-6Mo con 1% Ca de PCA.**

Por su parte, la mezcla con Ca parece exhibir el mismo comportamiento para una fracción importante de la mezcla, aunque también se detectan otra serie de partículas de mayor tamaño, donde probablemente ha ocurrido lo comentado anteriormente pero de manera más acentuada. Pasadas las 12h de molienda, las mezclas con NaCl y Ca presentaron una distribución de tamaño de partícula semejante, donde la campana de distribución se ha movido hacia menores tamaños de partícula, aunque más acentuadamente en el caso de la primera, llegando a una distribución incluso menor que la mezcla elemental. Mientras que la mezcla con SA, en cambio, reveló un aumento significativo del tamaño de partícula.

Tras acudir al microscopio electrónico y tomar imágenes de la sección transversal de los polvos a 6h y 12h, se ha podido constatar de cierta manera los resultados obtenidos de los ensayos de granulometría. Además, se ha conseguido evidenciar de forma clara la interacción de los elementos en la mezcla. Las imágenes contenidas en la Figura 5.26 muestran la sección transversal de los polvos a diferentes aumentos para cada una de las mezclas

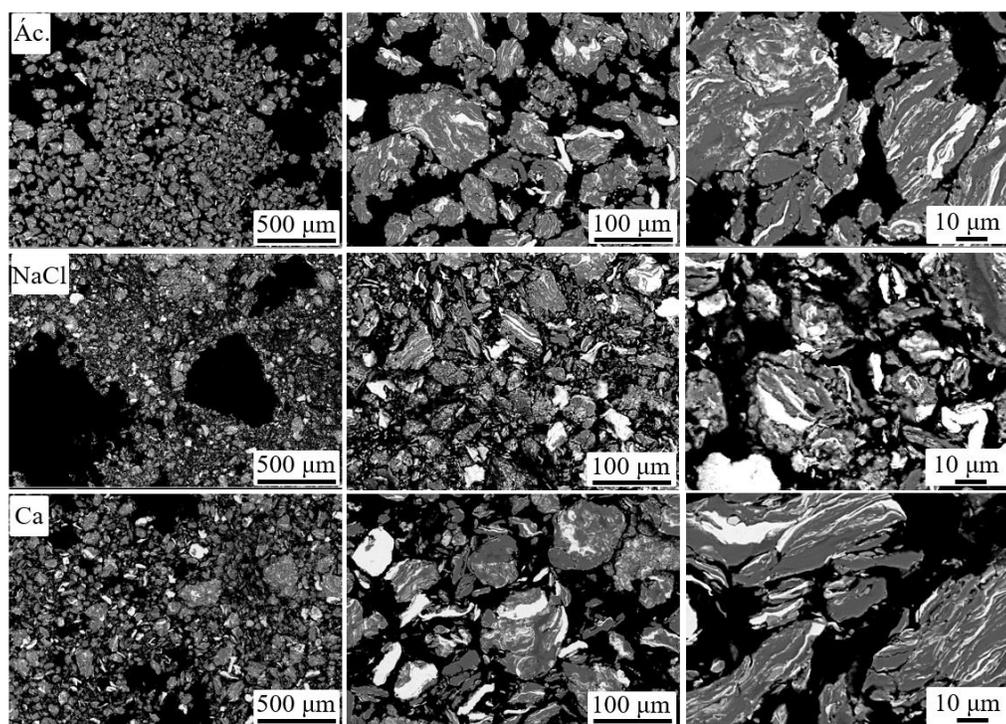


Figura 5.25. Imágenes tomadas con electrones retrodispersados del corte transversal de los polvos mezclados mecánicamente durante 6h con los diferentes PCA.

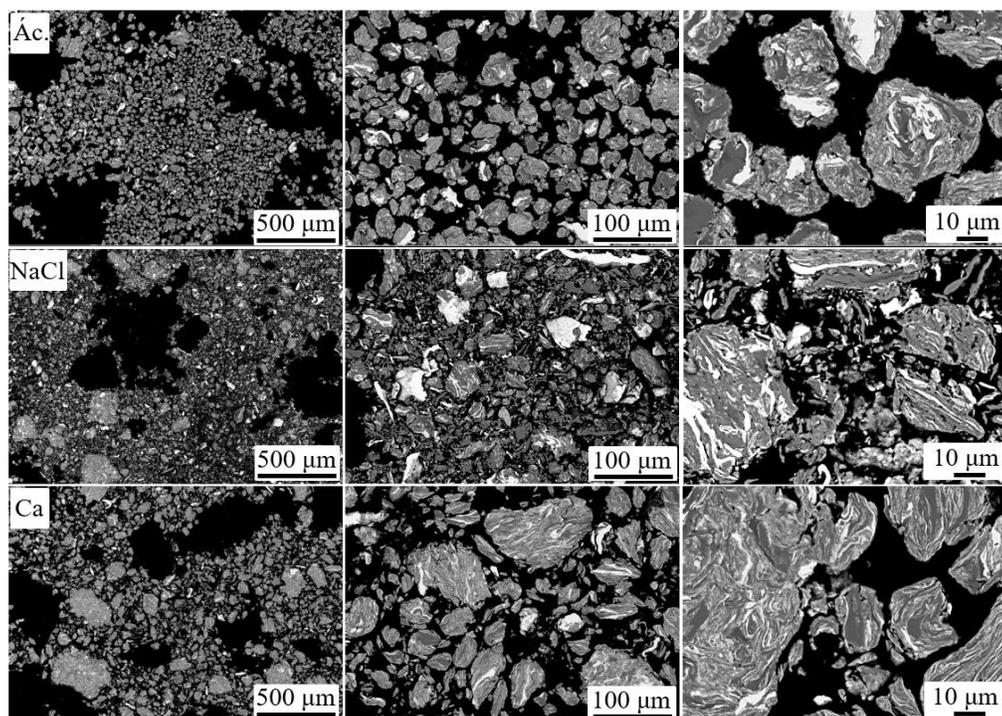


Figura 5.26. Imágenes tomadas con electrones retrodispersados del corte transversal de los polvos mezclados mecánicamente durante 12h con los diferentes PCA.

En cuanto a la evolución de la mezcla y la interacción de los elementos presentes en ésta, las imágenes de la Figura 5.26 permiten observar la mixtura conseguida en las diferentes mezclas, obteniéndose el mejor resultado en el caso de la mezcla con Ca y el peor en el caso de la mezcla con NaCl, donde se puede apreciar la gran cantidad de zonas ricas en Nb que no consiguieron mezclarse con los otros elementos. Sin embargo, en ninguno de los tres casos se ha conseguido la aleación total de los elementos bajo una solución sólida, aunque como se verá más adelante, si se detectaron algunas zonas donde si ha ocurrido la aleación. Mas allá de lograr alear los elementos, se ha conseguido una mixtura suficiente para que la mayoría de las partículas que conforman la mezcla contengan los tres elementos, siendo este uno de los propósitos al proponer la mezcla

mecánica, para de esta forma combatir los problemas de falta de homogeneidad asociados a la pulvimetalurgia convencional por mezcla elemental de polvos.

Por último, para terminar de estudiar la evolución de los polvos en el proceso de mezcla mecánica se ha realizado la difracción de rayos X de las mezclas a 6h y 12h de molienda, obteniéndose los patrones que se muestran a continuación. Nuevamente se ha incorporado la difracción obtenida de la mezcla del polvo en su estado elemental, a modo de referencia.

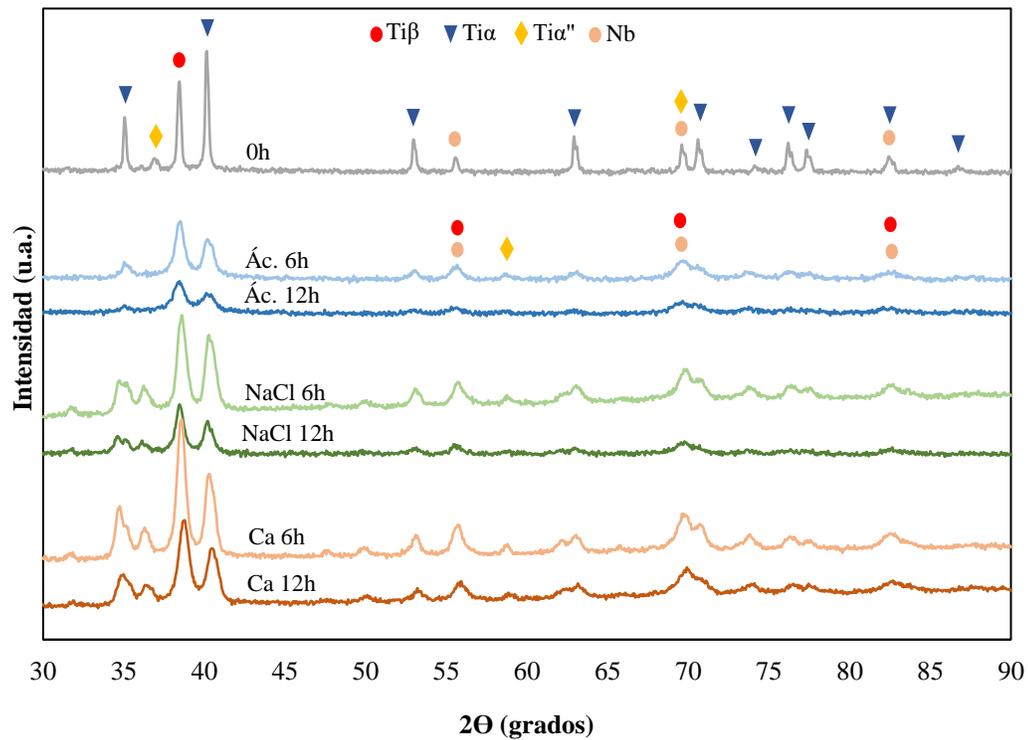


Figura 5.27. Difracción de rayos X de las diferentes mezclas de Ti-35Nb-6Mo a 0, 6 y 12 horas de molienda.

La difracción obtenida de la mezcla a las 0h revela las fases presentes en los elementos en su estado elemental, por ello la alta presencia de fase  $\alpha$  correspondiente al Ti y alguna presencia de la fase cúbica correspondiente al Nb. No se ha detectado la difracción correspondiente al elemento Mo muy probablemente por su baja proporción en peso en la mezcla. Tras avanzar el proceso de molienda, en todos los casos se evidencia una evolución de la microestructura hacia la fase  $\beta$ , donde a las 12h de molienda los picos correspondientes a dicha fase son los que presentan mayor intensidad en los patrones, lo que confirma que en efecto se ha conseguido incorporar los elementos aleantes en la estructura del Ti mediante el aporte mecánico de energía. Sin embargo, todavía se ha detectado cierta difracción en los planos asociados a las fases  $\alpha$  y  $\alpha$  reticular. Además, los patrones revelan un ensanchamiento de los picos a medida que avanza la molienda de los polvos, lo cual es un indicativo del afinamiento del tamaño de grano. Conforme transcurre el proceso de mezcla mecánica, el tamaño de grano disminuye producto del constante impacto y deformación de las partículas, al mismo tiempo que aumenta la acritud de la mezcla. Otro factor que influye en el ensanchamiento y disminución de la intensidad de los picos de difracción es la formación de estructura amorfa en algunas regiones de la microestructura.

La cuantificación de las fases presentes en las mezclas se recoge en la siguiente tabla, donde se ha realizado el ajuste de los patrones mediante el método de Rietveld, obteniendo de manera más clara la evolución de la mezcla en términos de las fases que componen la microestructura.

**Tabla 5.14. Porcentaje de fase determinado mediante el método de Rietveld de los polvos de Ti-35Nb-6Mo a 0, 6 y 12 horas de molienda.**

Aleación	PCA	t (h)	Ti $\beta$ (%)	Ti $\alpha$ (%)	Mo (%)	$\chi^2$
Ti-35Nb-6Mo	-	0	24 $\pm$ 2	70 $\pm$ 2	4,1 $\pm$ 0,3	1,047
	1% SA	6	53 $\pm$ 1	43 $\pm$ 2	2,4 $\pm$ 0,2	0,914
		12	58 $\pm$ 2	39 $\pm$ 1	2,7 $\pm$ 0,3	0,887
	2% NaCl	6	51 $\pm$ 3	45 $\pm$ 2	3,2 $\pm$ 0,1	0,954
		12	57 $\pm$ 1	40 $\pm$ 1	2,0 $\pm$ 0,3	0,866
	0,5% Ca	6	55 $\pm$ 4	41 $\pm$ 2	3,6 $\pm$ 0,8	0,614
		12	58 $\pm$ 3	39 $\pm$ 1	2,1 $\pm$ 0,3	0,975

### 5.3.2. Propiedades geométricas de los sinterizados

Una vez compactados y sinterizados los polvos a 900MPa y 1350°C, respectivamente, se ha procedido a evaluar las propiedades geométricas de la misma forma que en los casos anteriores. En primer lugar, se ha obtenido la contracción experimentada por las muestras tanto en cada uno de los ejes como en todo el volumen. Los resultados se recogen en la siguiente tabla.

**Tabla 5.15. Contracción en los ejes X, Y, y X, y en todo el volumen de las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica.**

Aleación	PCA	% $\Delta$ longitud	% $\Delta$ anchura	% $\Delta$ espesor	% $\Delta$ volumen
	1% SA	6,3 $\pm$ 0,2	6,5 $\pm$ 0,6	6 $\pm$ 1	17 $\pm$ 1
Ti-35Nb-6Mo	2% NaCl	7,1 $\pm$ 0,3	6,1 $\pm$ 0,3	7,4 $\pm$ 0,6	19,2 $\pm$ 0,8
	0,5% Ca	1,6 $\pm$ 0,2	1,7 $\pm$ 0,3	1,3 $\pm$ 0,9	4,6 $\pm$ 0,9

De los resultados obtenidos, resalta la baja contracción experimentada por las aleaciones con calcio, situándose en alrededor de un 30% de la contracción volumétrica experimentadas por las otras dos aleaciones. Realmente no se esperaba estos valores de contracción, ya que tras las 12 horas de molienda el polvo parecía encontrarse en óptimas condiciones para su sinterizado. Por su parte, la mezcla con NaCl arrojó la mayor contracción volumétrica, muy probablemente debido a la mayor cantidad de superficie específica, pues ello permite que se establezcan más puntos de contacto y se favorezca la difusión. Sin embargo, un tamaño de partícula muy pequeño, sumado a otros factores que se comentarán más adelante, influyeron de forma negativa en la compactabilidad de dicha mezcla, como se puede observar en la Tabla 5.16, donde se presenta la densidad en verde y tras la sinterización de las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica.

**Tabla 5.16. Densidad en verde y tras la sinterización de la aleaciones obtenidas por mezcla mecánica.**

Aleación	PCA	Densidad dimensional			
		En verde (g/cm <sup>3</sup> )	Sinterizado (g/cm <sup>3</sup> )	Relativa en verde (%)	Relativa sinterizado (%)
	1% SA	4,21 ± 0,05	5,08 ± 0,01	75 ± 1	90,2 ± 0,2
Ti-35Nb-6Mo	2% NaCl	3,90 ± 0,06	4,91 ± 0,01	70 ±	87,2 ± 0,2
	0,5% Ca	4,31 ± 0,05	4,4 ± 0,1	77 ± 1	78 ± 2

Aquí sucede lo contrario que en el caso de la tabla anterior, pues la mezcla con calcio exhibió la mejor compactabilidad, mientras que la mezcla con NaCl, la peor. Factores como la distribución del tamaño de partícula, morfología y acritud, entre otros, influyen en la compactabilidad de las mezclas. Por una parte, es importante contar con una distribución adecuada del tamaño de partícula, así como con una morfología de polvo irregular, para que los polvos se empaqueten de forma efectiva. Además, la falta de plasticidad limitará la deformación del polvo al momento de la aplicación de la carga, por lo que la acritud adquirida durante la mezcla mecánica, junto a la morfología circular que se promueve con este proceso, obstaculizan la compactabilidad de las mezclas. Dada la relación de la compactabilidad y la sinterabilidad con otras propiedades, se dejará este tema para el apartado de discusión.

Respecto de la densidad de los sinterizados y su valor relativo con respecto al teórico, se observa como la aleación con SA presentó la densidad más alta, a pesar de haber exhibido una menor contracción que la aleación con calcio. Sin embargo, debido a que su compactabilidad fue mejor, logró alcanzar la densidad relativa más alta. Por otra parte, la aleación con calcio nuevamente presentó el valor más bajo de todos, aumentando su densidad relativa de verde a sinterizado en solo 1,30%.

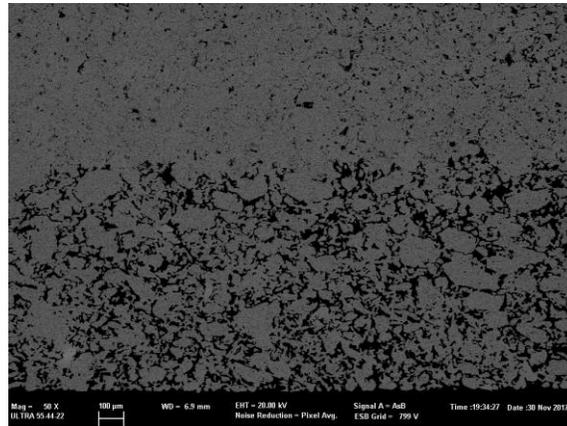
Pese a que la densidad relativa brinda una idea de la porosidad de las muestras, en la siguiente tabla se presentan de forma más específica los valores de porosidad abierta y cerrada de las aleaciones.

**Tabla 5.17. Densidad y porosidad determinadas mediante el ensayo de Arquímedes de las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica.**

Aleación	Tsint (°C)	Densidad relativa (%)	Porosidad abierta (%)	Porosidad cerrada (%)
Ti-35Nb-6Mo	SA	90,2 ± 0,2	8,9 ± 0,3	0,9 ± 0,2
	NaCl	87,2 ± 0,2	11,5 ± 0,2	1,3 ± 0,2
	Ca	78 ± 2	21 ± 2	1,0 ± 0,2

A diferencia de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental, la porosidad residual en este caso es prácticamente toda abierta, lo que quiere decir que los espacios vacíos están interconectados hacia el exterior. Ello también refuerza el argumento de la ganancia en acritud de los polvos, ya que la pobre deformación durante la compactación no ha permitido cerrar de forma efectiva espacios vacíos entre las partículas.

La mezcla con calcio muestra esto de forma más clara, exhibiendo alrededor del doble de porosidad abierta que las demás aleaciones. En la Figura 5.28, se presenta una imagen de la microestructura de la aleación con calcio, tomada con electrones retrodispersados en el FESEM a bajos aumentos, donde se puede observar como el material no sinterizó correctamente en las regiones exteriores de la muestra, ilustrando de una forma más gráfica la baja densidad relativa exhibida. Sin embargo, la región central de la probeta muestra un estructura más parecida a lo que se esperaba obtener en toda la probeta, sinterizando de forma efectiva las partículas de polvo. Indudablemente ello ha afectado de forma significativa las propiedades mecánicas, como se verá a continuación.



**Figura 5.28.** Micrografía tomada con electrones retrodispersados de la microestructura de la aleación Ti-35Nb-6Mo obtenida por mezcla mecánica con 0,5% Ca de PCA.

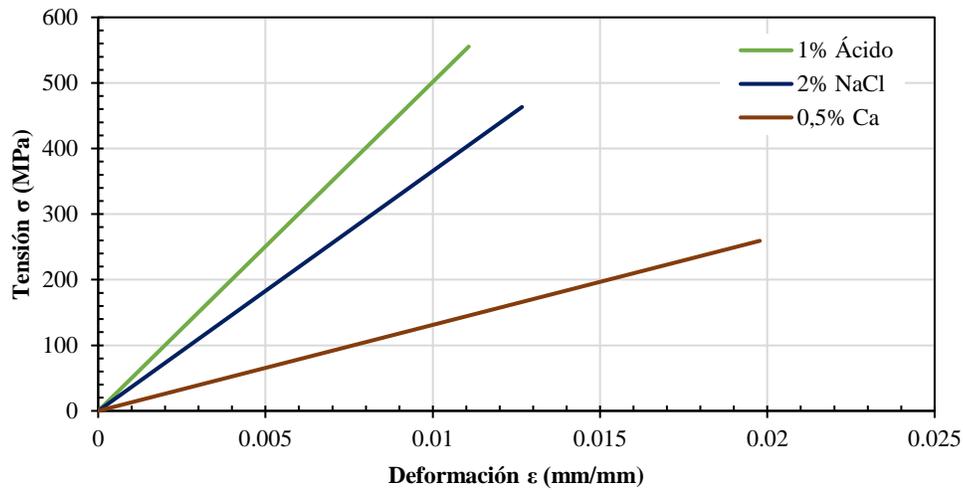
### **5.3.3. *Propiedades mecánicas de los sinterizados***

Para evaluar las propiedades mecánicas de los sinterizados obtenidos a partir de la mezcla mecánica se ha seguido la secuencia de los casos anterior. En primer lugar, se ha determinado el módulo elástico, aunque por ultrasonidos solo ha sido posible para la aleación con SA, ya que el incremento de la porosidad afectó de forma significativa la medida del ensayo en el caso de las mezcla con NaCl y Ca. En la siguiente tabla se recopilan los valores de modulo elástico, por ultrasonidos para la mezcla con SA, y por Sonelastic® para todas las aleaciones, así como el coeficiente de Poisson.

**Tabla 5.18. Módulo elástico (Eu) y coeficiente de Poisson (v) por ultrasonidos, y módulo elástico por Sonelastic® (Es), de las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica.**

Aleación	PCA	Eu (GPa)	Es (GPa)	v
	1% SA	91 ± 1	91 ± 2	0,318 ± 0,004
Ti-35Nb-6Mo	2% NaCl	-	73,7 ± 0,6	-
	0,5% Ca	-	77 ± 3	-

No se esperaba obtener un módulo tan alto como el exhibido por la aleación con SA, sobre todo por la alta porosidad inherente de la mezcla mecánica. Más adelante, se abordará con mayor detalle las causas que llevaron dicho aumento, el cual representa un incremento del 28% para ultrasonidos y 36% para Sonelastic®. Por su parte, pese a presentar mayores niveles de porosidad frente a la mezcla elemental, las aleaciones con NaCl y Ca mostraron un leve incremento del módulo, pudiendo estar atribuido a la ganancia en acritud de los polvos durante la mezcla mecánica.



**Figura 5.29. Curvas tensión-deformación remodeladas de flexión a tres puntos de las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica.**

En cuanto los ensayos de flexión a 3 puntos, la Figura 5.29 recoge las curvas esfuerzo-deformación obtenidas a partir de los valores de fuerza y desplazamiento proporcionados por el equipo. La conversión de unidades se ha realizado de la misma forma que en los casos anteriores.

La resistencia exhibida se encuentra muy por debajo que en el caso de las aleaciones por mezcla elemental, lo que no solamente se debe al gran contenido de porosidad, sino también por la morfología de los poros, pues al ser estos menos circulares (como se verá en la caracterización microestructural), el número de concentradores de esfuerzo aumenta. Ello explica la pobre resistencia exhibida por la aleación con calcio, cuyos valores de porosidad son significativos. Sin embargo, esta ha sido la aleación que ha exhibido mayor deformación. La Tabla 5.19 recopila las propiedades más relevantes del ensayo de flexión a 3 puntos para las aleaciones de mezcla mecánica.

**Tabla 5.19. Resistencia máxima a flexión y elongación de las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica.**

Aleación	PCA	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	$E_{\text{flex}}$ (GPa)
Ti-35Nb-6Mo	1% SA	556 ± 7	1,1 ± 0,1	50
Ti-35Nb-6Mo	2% NaCl	463 ± 43	1,3 ± 0,3	36
Ti-35Nb-6Mo	0,5% Ca	259 ± 2	2,2 ± 0,1	13

A diferencia del módulo obtenido por Sonelastic®, en este caso la aleación con calcio exhibió una rigidez por flexión bastante reducida, principalmente debido a la gran cantidad de porosidad presente en la probeta, pues al estar compuesta mayoritariamente por aire u otros gases, es normal que disminuya la rigidez ante una sollicitación. Del mismo modo, la aleación con menos porosidad, en este caso la que se ha mezclado mecánicamente con SA, ha presentado no solamente el módulo más alto sino también la resistencia máxima más elevada. Sin embargo, es importante destacar que en el caso de esta aleación, la formación de carburos de Ti (TiC), como se demostrará en la caracterización microestructural, ha contribuido de forma significativa en la variación de estas propiedades. Por su parte, la aleación con NaCl presentó una resistencia máxima a flexión no tan alejada de la mezcla con calcio, sin embargo, exhibió una disminución

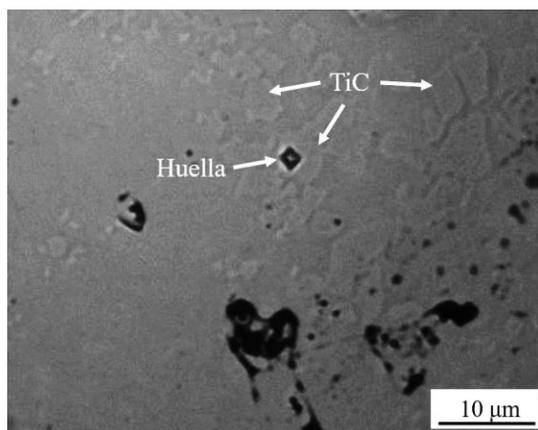
del 28% en términos de módulo elástico por flexión, lo cual resulta interesante ya que en esta aleación no se detectó la presencia de la fase TiC u otras fases no deseadas.

La dureza de las aleaciones se ha determinado por ensayos de microdureza, de acuerdo con lo previsto en la planificación, aplicando la (4.5) sobre la huella marcada por el indentador. En la siguiente tabla se recoge la dureza obtenida de las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica.

**Tabla 5.20. Dureza de las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica.**

Aleación	PCA	Dureza (HV)
	1% SA	443 ± 95
Ti-35Nb-6Mo	2% NaCl	370 ± 31
	0,5% Ca	353 ± 25

La dureza exhibida por las aleaciones es superior a la obtenida mediante mezcla elemental por varios factores. En primer lugar, en el caso de la aleación con SA, la dureza está fuertemente influenciada por la fase TiC que se ha formado gracias a al contenido de carbono presente en el PCA, como se confirmará en la caracterización microestructural. No obstante, durante la realización del ensayo de microdureza fue posible detallar lo que parecían granos de otra fase a través del microscopio óptico del equipo, por lo que se aprovechó para realizar algunas indentaciones en dichas zonas a fin de evaluar la dureza, tal como se aprecia en la Figura 5.30. Tras obtener valores de dureza muy elevados, por encima de 600 HV, se determinó que, en efecto, dicha fase se trataba muy probablemente de TiC.



**Figura 5.30. Medición de dureza en un grano de TiC en la aleación Ti-35Nb-6Mo obtenida por mezcla mecánica con SA como PCA.**

Otro de los factores que influyó en el aumento de la dureza de todas las aleaciones fue la acritud adquirida durante la molienda debido al endurecimiento por trabajo en frío, provocando no solamente un aumento en la densidad de dislocaciones en la microestructura, sino también un aumento en la densidad de bordes de grano por la recristalización experimentada. Como resultado, las aleaciones con NaCl y Ca también mostraron una dureza superior frente a la misma aleación por mezcla elemental. Por último, así como la fase de TiC influyó de gran manera en la dureza de la aleación SA, la proporción de fase  $\alpha$  también lo hace, lo que puede explicar la diferencia entre la dureza obtenida para las aleaciones con NaCl y Ca, donde la primera exhibió un mayor porcentaje de  $\alpha$ , como se verá a continuación en la caracterización microestructural.

#### **5.3.4. Caracterización microestructural de los sinterizados**

En cuanto a la caracterización microestructural de las aleaciones obtenidas a partir de la mezcla mecánica de los polvos, primero se han obtenido los patrones de difracción por rayos X que se muestran en la Figura 5.31. Se ha identificado de forma clara la aparición de la fase TiC, producto de la presencia de carbono en el SA añadido como PCA, ya que al ser un elemento tan pequeño, consigue introducirse en los espacios intersticiales de la

estructura cristalina del Ti y estabilizar la fase que a efectos de este trabajo no es deseada porque aumenta de forma significativa el módulo elástico y fragiliza el material.

Por otra parte, otro aspecto importante observado en la difracción por rayos X es la estabilización de la fase  $\alpha$  a unos niveles muy superiores frente a la misma aleación obtenida por mezcla elemental. Uno de los propósitos en llevar a cabo la mezcla mecánica de los polvos era obtener una distribución más uniforme del contenido de elementos aleantes en la microestructura, y de esta forma limitar la formación de la fase  $\alpha$ . Sin embargo, en todos los casos se ha detectado la presencia de dicha fase, en proporciones muy superiores en comparación con la misma aleación obtenida por mezcla elemental.

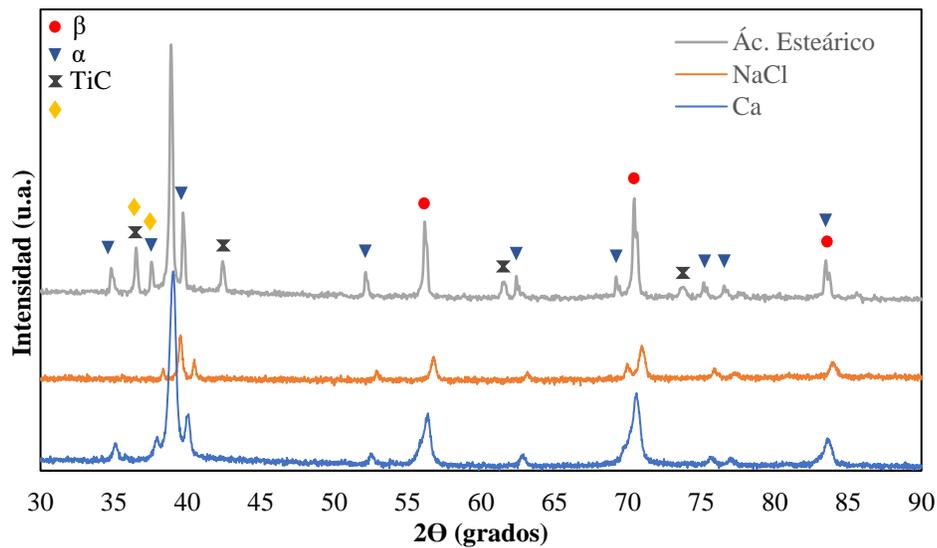


Figura 5.31. Difracción de rayos X de la aleación Ti-35Nb-6Mo procesada por mezcla mecánica utilizando 3 diferentes PCA.

La siguiente tabla recopila el porcentaje de fase indexado para cada aleación obtenido mediante el método de Rietveld. La aleación con calcio exhibió la menor proporción de fase  $\alpha$  en la microestructura, lo que le confiere al calcio el mejor desempeño como PCA en términos de estabilización de la deseada fase  $\beta$ . En cambio, la aleación con SA, pese a exhibir propiedades geométricas y mecánicas interesantes, reveló una gran presencia de fases no deseadas, en este caso fase  $\alpha$  y TiC, representando alrededor de 25% de las fases que constituyen la microestructura. La aleación con NaCl, por su parte, presentó unos valores similares en términos de fase  $\beta$  a la aleación con SA, logrando estabilizar esta fase en un 75% aproximadamente.

**Tabla 5.21. Porcentaje de fase determinado mediante el método de Rietveld para las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica.**

Aleación	PCA	Ti $\beta$ (%)	Ti $\alpha$ (%)	TiC (%)	X <sup>2</sup>
Ti-35Nb-6Mo	1% SA	74 ± 4	14 ± 2	11 ± 2	0,647
	2% NaCl	74 ± 2	25 ± 4	-	0,977
	0,5% Ca	89 ± 1	10 ± 1	-	1,141

No obstante, a diferencia de la mezcla elemental, donde parte de la fase  $\alpha$  se había caracterizado en forma de lamelas, en este caso se ha manifestado componiendo granos enteros de la microestructura, de una forma más similar a la generada en borde grano pero de mayor tamaño. En la Figura 5.32, se recogen imágenes de electrones retrodispersados a diferentes aumentos de la microestructura de las aleaciones, donde los granos más oscuros corresponden a la fase  $\alpha$  y los granos claros a la fase  $\beta$ . Asimismo, en la aleación con SA los granos más oscuros representan la fase TiC, cuyo peso molecular es aún más bajo que la fase  $\alpha$  y  $\beta$ .

A pesar de representar una región minúscula de las aleaciones, la imágenes de la Figura 5.32 confirman los resultados obtenidos por Rietveld, donde la aleación con calcio presentó la menor concentración de fase  $\alpha$  y, por tanto, mayor concentración de fase  $\beta$ . Además, es posible observar cómo las aleaciones con SA y NaCl revelan una gran cantidad de zonas más oscuras, que en el primer caso se trata tanto de fase  $\alpha$  como TiC y en el último solo de fase  $\alpha$ . Además, otro punto importante a destacar es la disminución

significativa del tamaño de grano en comparación con las aleaciones de mezcla elemental y fundición por arco eléctrico.

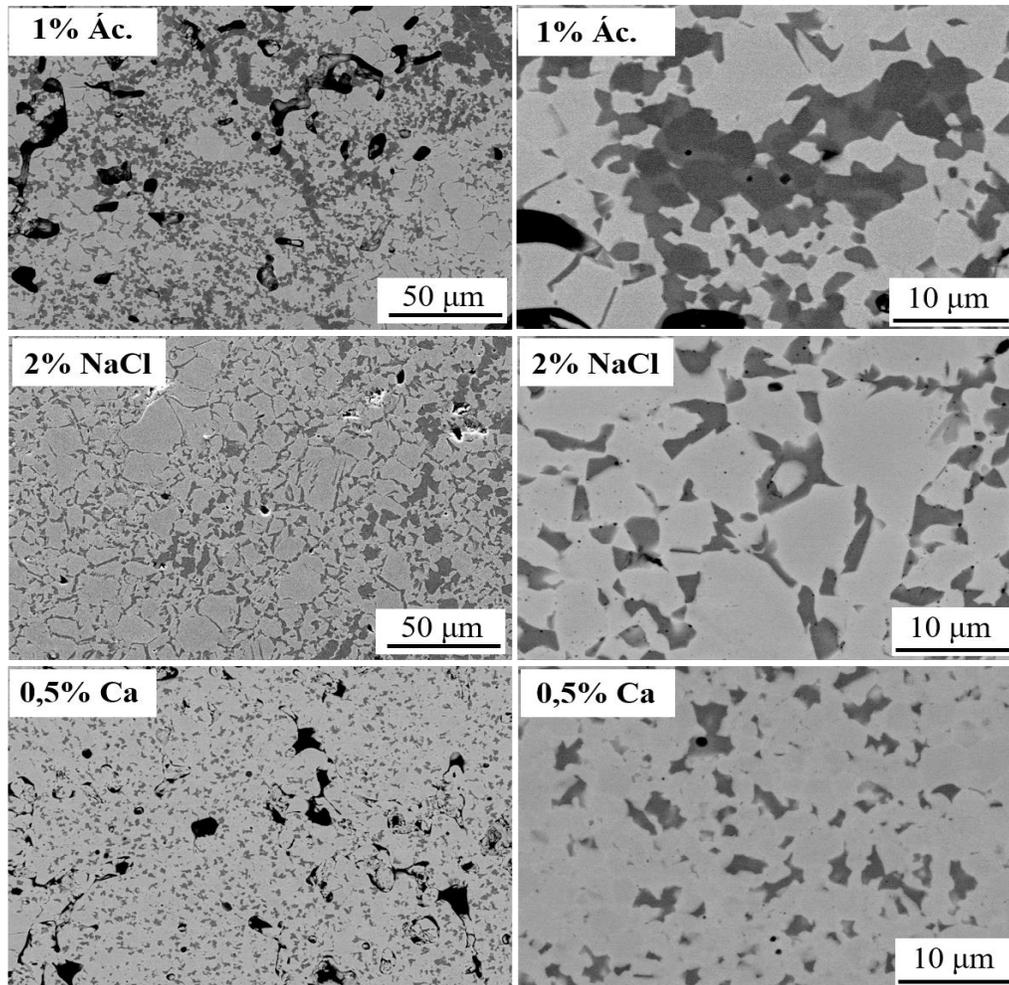


Figura 5.32. Imágenes de electrones retrodispersados de la microestructura de los sinterizados Ti-35Nb-6Mo obtenidos por mezcla mecánica utilizando diferentes PCA.

Al observar con detalle la fase  $\alpha$ , se aprecia como esta nuclea a partir de los bordes de grano hacia el interior de estos, compuestos de fase  $\beta$ , aumentando su tamaño hasta formar granos de tamaño considerable en comparación con los granos conformados por la fase  $\beta$ . Para comprobar la asignación de la fase  $\alpha$  a los granos más oscuros mediante una forma más fiable, se ha llevado a cabo un análisis químico por EDS en diferentes regiones de la microestructura de las aleaciones, fundamentalmente en cada uno de los tipos de grano observado en las figuras.

La siguiente figura muestra tres análisis puntuales por EDS realizados en el interior de tres diferentes granos de la microestructura de la aleación obtenida mediante mezcla mecánica con SA. El primer análisis se ha llevado a cabo en uno de los granos más oscuros, correspondiente a la fase TiC, donde se ha detectado un elevado contenido de carbono y la presencia de elementos aleantes estabilizadores de la fase  $\beta$  es baja.

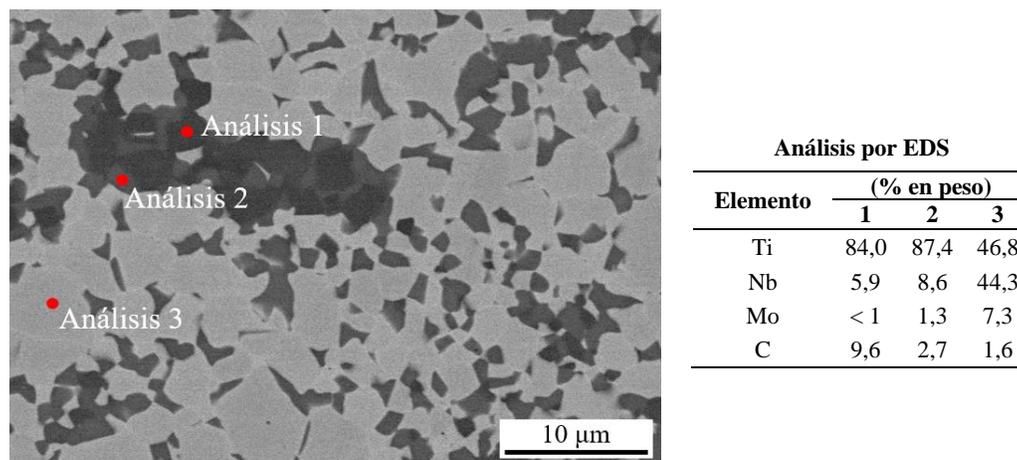
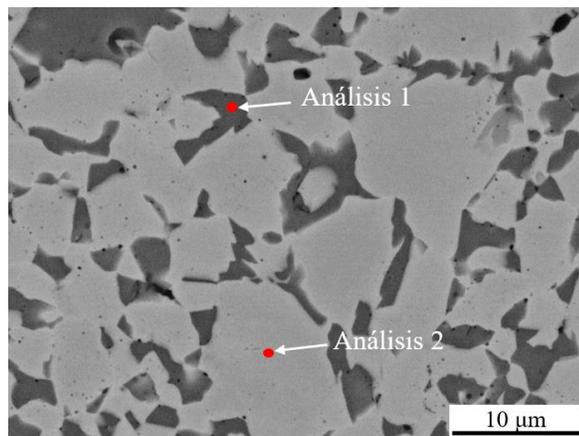


Figura 5.33. Análisis químico por EDS en 2 diferentes zonas de la microestructura de la aleación Ti-35Nb-8Mo, obtenida por mezcla mecánica con 2% NaCl de PCA.

El segundo análisis se ha efectuado en el interior de lo que se presume es un grano compuesto de fase  $\alpha$ , obteniéndose nuevamente una baja proporción de elementos aleantes y una alta proporción de Ti, característico de la estructura hexagonal compacta.

Por último, se ha realizado un tercer análisis en el interior de un grano conformado por fase  $\beta$ , donde el contenido de elementos aleantes es alto, incluso sobrepasando los valores de la composición nominal de la aleación. Cabe destacar que el contenido de carbono se encontró más alto en el grano de  $\alpha$  frente al grano de  $\beta$ , nuevamente confirmando la afinidad de este elemento de introducirse en los espacios intersticiales del Ti y estabilizar la fase  $\alpha$  al igual que lo hace el oxígeno.

Para la aleación con NaCl se han llevado a cabo dos análisis, dado que deseaba comprobar la distribución de elementos correspondientes a las fases  $\beta$  y  $\alpha$ , del mismo modo que en el caso anterior. En el primer análisis, realizado en un grano más oscuro, se ha obtenido un alto porcentaje de Ti y un bajo porcentaje de elementos aleantes, con valores similares al segundo análisis de la Figura 5.33. Mientras que en el segundo análisis, efectuado en una región más clara, se ha obtenido una composición cercana a la nominal, característica de un grano compuesto por fase  $\beta$ .

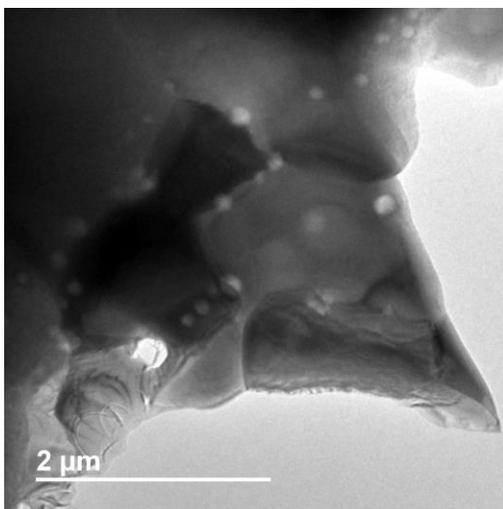


Elemento	Análisis por EDS (% en peso)	
	1	2
Ti	88,8	57,9
Nb	12,7	36,2
Mo	1,5	5,9

Figura 5.34. Análisis químico por EDS en 2 diferentes zonas de la microestructura de la aleación Ti-35Nb-8Mo, obtenida por mezcla mecánica con 2% NaCl de PCA.

Por otra parte, en la imagen también se observan unos puntos oscuros de un tamaño muy reducido que inicialmente pueden ser catalogados como poros. En efecto, se ha podido

confirmar esta hipótesis tras la caracterización de la microestructura por TEM, mediante la imagen que se muestra a continuación.

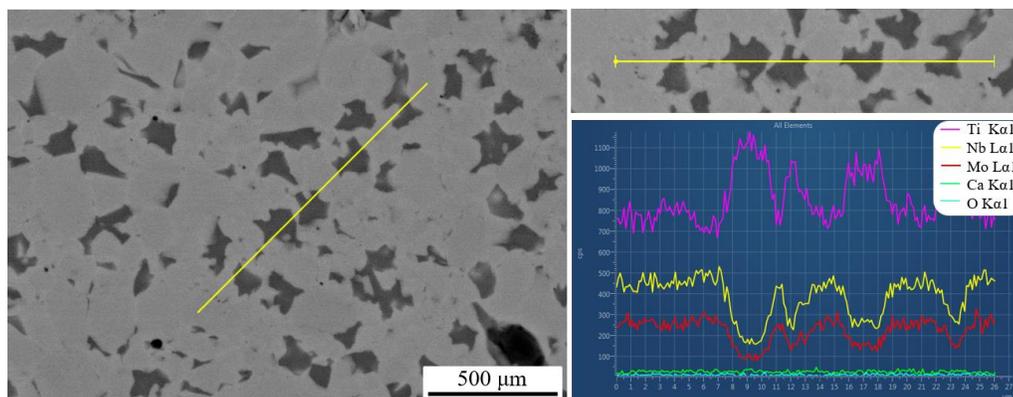


**Figura 5.35. Imagen en campo claro por TEM de la microestructura de la aleación Ti-35Nb-6Mo obtenida por mezcla mecánica con NaCl como PCA.**

En la imagen se revelan unas regiones circulares de tamaño nanométrico situadas principalmente junto a los bordes de grano, las cuales pueden ser catalogadas como poros debido a la intensidad que presentan en el modo campo claro, con una tonalidad muy similar a las zonas vacías externas a la muestra. Dado que esta nano-porosidad no se detectó en el resto de aleaciones de mezcla mecánica, la causa de su aparición puede atribuirse directamente al empleo de NaCl como PCA. De hecho, numerosos autores utilizan este compuesto como espaciador en la fabricación de materiales con altos niveles de porosidad, pero ello será discutido con mayor detalle en el apartado de discusión. Además, en la imagen pueden detallarse varios granos con diferentes intensidades, muy posiblemente a la diferencia de densidad de cada una de las fases presentes en la microestructura.

En el caso de la aleación con Ca, no se ha repetido el análisis puntual por presentar una microestructura similar a la aleación con NaCl, sino que se ha efectuado un análisis

lineal, atravesando una serie de granos oscuros y claros, a fin de observar de forma más clara la distribución longitudinal de los elementos en la microestructura. La siguiente figura muestra el análisis descrito.

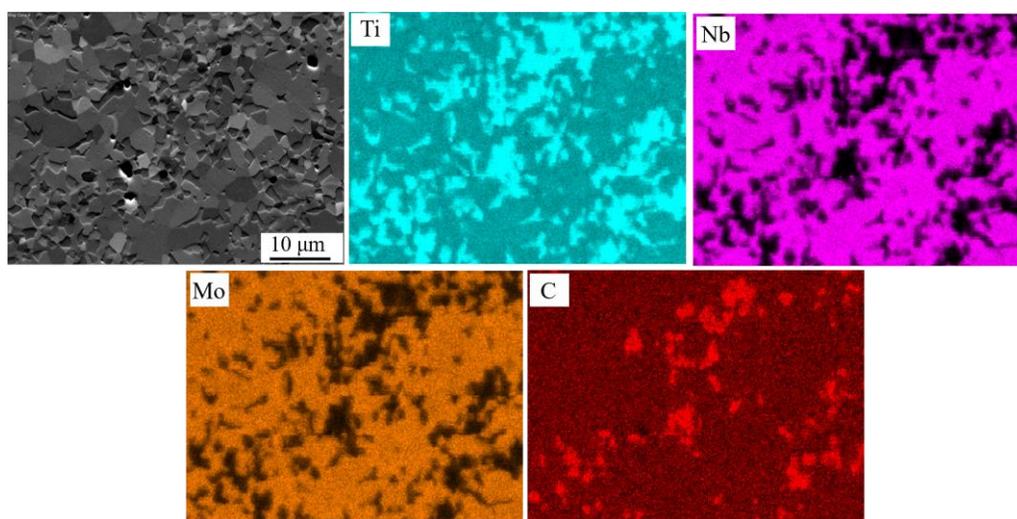


**Figura 5.36. Análisis lineal por EDS en la aleación Ti-35Nb-6Mo, obtenida por mezcla mecánica con 0,5% Ca de PCA.**

En las regiones o granos más oscuros se observa una mayor presencia de Ti y una presencia más reducida de elementos aleantes, estabilizándose de este modo la fase  $\alpha$  no deseada. Mientras que en las regiones más claras, o granos  $\beta$ , la composición exhibe una tendencia uniforme con valores cercanos a la composición nominal, lo que indica una buena homogeneidad de los elementos en la microestructura de tipo  $\beta$  de las aleaciones. Esto también sucede en las otras aleaciones y es una diferencia importante frente a las aleaciones de mezcla elemental, ya que los granos con fase  $\beta$  tienden a presentar una misma composición, a diferencia de las aleaciones por mezcla elemental donde la composición varía en todo el volumen, indistintamente de si dos regiones están compuestas por la misma fase.

Ahora, para evaluar la distribución de los elementos que componen la aleación en términos de área, se han obtenido los mapas de distribución por EDS de cada una de las aleaciones. Primero, en la Figura 5.37 se presenta el mapa obtenido de la aleación con SA, donde se puede observar de manera clara la tendencia de segregación de los elementos. Por un lado, el Ti concentrándose en mayor proporción en los granos

conformados por fase  $\alpha$  y TiC y los elementos aleantes con presencia casi únicamente en los granos compuestos de fase  $\beta$ . Además, se evidencia algunas zonas ricas en carbono correspondientes a las zonas donde está presente el TiC.



**Figura 5.37.** Análisis de mapas por EDS de una región de la microestructura de la aleación Ti-35Nb-6Mo obtenida mediante mezcla mecánica con 1% de SA de PCA.

Respecto de las aleaciones con NaCl y calcio, cuyo análisis de mapas por EDS puede ser observado en la Figura 5.38 y Figura 5.39, ambas exhiben una distribución similar de elementos, donde las zonas o granos más oscuros, constituidos por fase  $\alpha$ , contienen una concentración más alta de Ti, mientras que los elementos aleantes revelan altas concentraciones en las zonas más claras o granos  $\beta$ . Sin embargo, debe destacarse que la aleación con calcio presenta una distribución de elementos un poco más uniforme, de acuerdo con lo que puede observarse en la imagen, donde las regiones más oscuras tienen mayor presencia de elementos aleantes que en los casos anteriores.

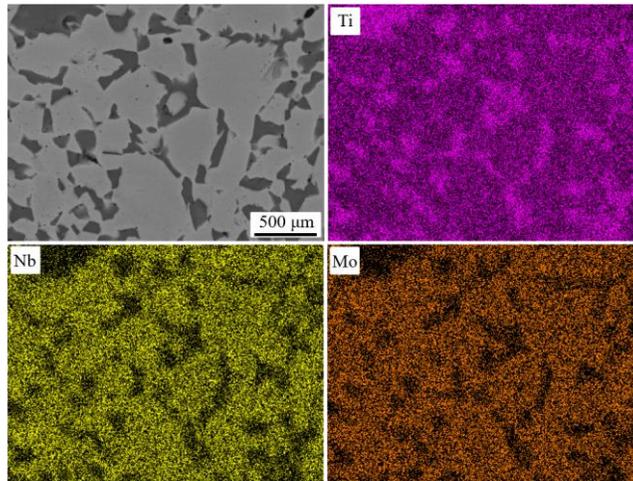


Figura 5.38. Análisis de mapas por EDS de una región en la microestructura de la aleación Ti-35Nb-6Mo obtenida mediante mezcla mecánica con 2% de NaCl de PCA.

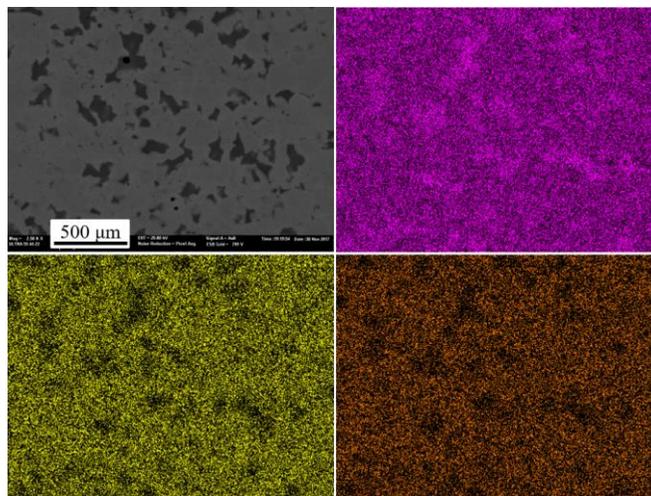


Figura 5.39. Análisis de mapas por EDS de una región de la microestructura de la aleación Ti-35Nb-6Mo obtenida mediante mezcla mecánica con 0,5% de Ca como PCA.

A continuación, se recogen el porcentaje en peso de cada elemento para cada una de las aleaciones, determinado del análisis de mapas de distribución por EDS presentado anteriormente.

**Tabla 5.22. Porcentaje en peso obtenido de los análisis EDS de las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica.**

Elemento	Contenido (% en peso)		
	1% SA	2% NaCl	0,5% Ca
Ti	57,6	59,0	59,1
Nb	32,6	34,1	35,3
Mo	5,4	5,6	5,9
C	4,4	1,3	0,8

De entrada, es necesario aclarar que los resultados recopilados en la Tabla 5.22 deben ser evaluados de forma cualitativa y no cuantitativa, sobre todo cuando se trata de valores bajos y elementos tan livianos como el carbono, además porque este elemento también está presente en otros componentes involucrados en el estudio por microscopía electrónica y pueden afectar la medida. Dicho esto, los resultados obtenidos no hacen más que reforzar lo que se ha venido comentando, mostrando un elevado contenido de carbono en el caso de la aleación con SA, en comparación con las otras aleaciones. Por su parte, la aleación con calcio presentó la composición más próxima a la nominal, al igual que el menor grado de contaminación de carbono.

#### **5.4. Modificación superficial por láser**

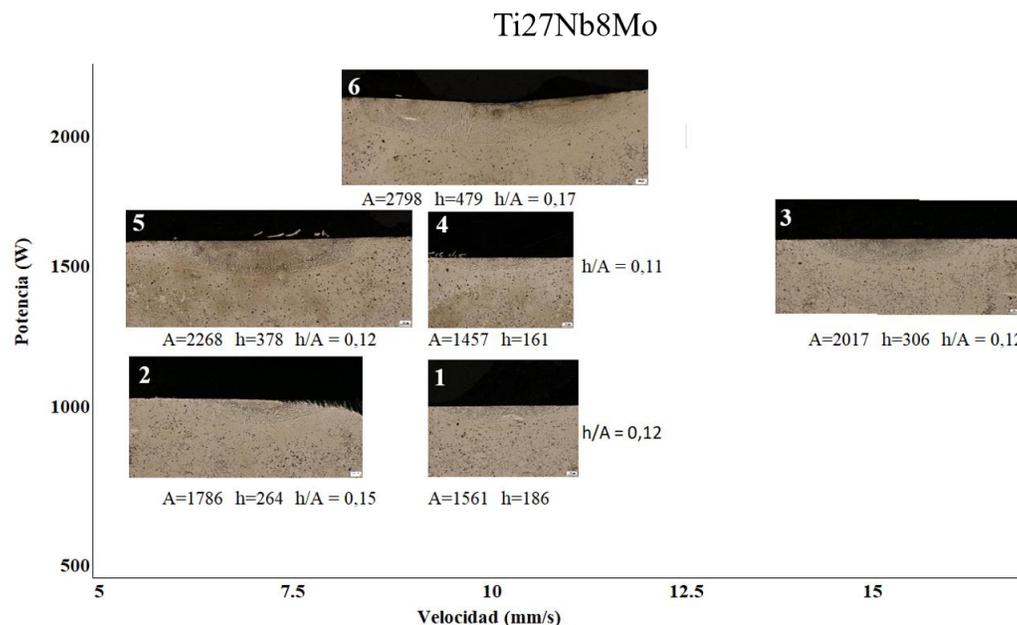
Se ha modificado la superficie de mayor área de las aleaciones Ti-27Nb-8Mo y Ti-35Nb-6Mo ME mediante fusión por láser. En primer lugar, se optimizaron los parámetros de la irradiación del láser, mediante el trazado de 6 cordones bajo los parámetros expuestos en la Tabla 3.6 de la planificación. Una vez seleccionado el conjunto de parámetros más adecuados para cada aleación se han obtenido las áreas extensas de fusión y se ha

procedido a caracterizar las aleaciones, siguiendo la misma secuencia que en los casos anteriores.

#### **5.4.1. Optimización de los parámetros de proceso**

Para estudiar la interacción entre la irradiación láser y la superficie de las aleaciones Ti-27Nb-8Mo y Ti-35Nb-6Mo obtenidas por mezcla elemental, se ha dispuesto de 6 diferentes condiciones de irradiación para el trazado de cordones aislados sobre la superficie de las probetas, variando la potencia del láser y velocidad de desplazamiento del cabezal. Posteriormente se han evaluado los cordones a través de la caracterización por microscopía óptica de un corte transversal. Por último, se han escogido los dos conjuntos de parámetros (o condiciones) más adecuados para cada aleación, de acuerdo con los criterios definidos en el apartado de planificación.

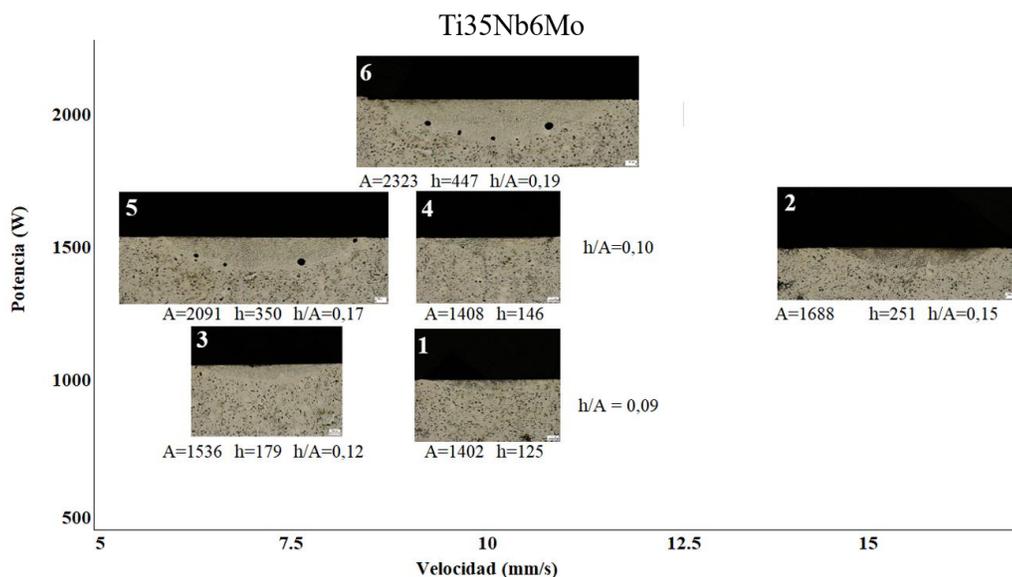
La Figura 5.40 recoge las imágenes obtenidas por microscopía óptica de un corte transversal de los cordones emitidos con cada condición en la superficie de la aleación Ti-27Nb-8Mo. Las imágenes se han dispuesto en un diagrama de dos ejes constituido por la potencia aplicada y la velocidad de traslación del láser. Es posible observar el efecto que tiene la potencia sobre la profundidad de la zona fundida, obteniéndose una profundidad de 307  $\mu\text{m}$ , 378  $\mu\text{m}$  y 479  $\mu\text{m}$ , para las condiciones 2, 5 y 6, donde se ha aplicado una potencia de 1500W, 1500W y 2000W, respectivamente. Sin embargo, el cordón correspondiente a la condición 3, donde se han aplicado solo 1000W, muestra una profundidad bastante aceptable de 264  $\mu\text{m}$ , lo cual puede atribuirse a que la velocidad de desplazamiento ha sido la más lenta. En casi todos los casos, con excepción de la condición 6, se ha obtenido una superficie estable sin grietas o hendiduras, y ninguno de los cordones manifiesta la formación de poros más grandes que se forman a partir de la aglomeración de porosidad previamente existente en el material base. En cuanto a la profundidad de la zona fundida, los cordones emitidos bajo las condiciones 2 y 3 mostraron unos valores óptimos, y aunque la relación de aspecto no se ubicó entre los valores más bajos, se pueden considerar aceptables, sobre todo por el hecho de que los cordones con la menor relación de aspecto exhibieron espesores de capa muy bajos. Además, los cordones 2 y 3 también exhibieron una anchura muy próxima al diámetro del haz de 2 mm, lo cual también es positivo.



**Figura 5.40. Diagrama representativo de los cordones obtenidos de acuerdo con la velocidad de pasada y potencia aplicada para la aleación Ti-27Nb-8Mo ME.**

Se ha repetido el proceso para la aleación Ti-35Nb-6Mo, como puede ser observado en la Figura 5.41, donde nuevamente se recogen las imágenes del corte transversal de los cordones emitidos mediante las distintas condiciones. Nuevamente se observa la misma tendencia en cuanto a la influencia directa de la potencia en la profundidad de la capa fundida, obteniéndose los espesores más altos para las condiciones 2, 5 y 6. Por otra parte, todos los cordones exhibieron una superficie estable sin grietas o hendiduras, pero en esta oportunidad si se ha observado la presencia de poros de mayor tamaño en los cordones 5 y 6, específicamente en torno a la interfaz de la zona fundida con el material base, lo que descarta de manera automática el empleo de estas dos condiciones para el tratamiento de áreas extensas. De nuevo, la condición 2 exhibió una profundidad óptima, cercana a 250  $\mu\text{m}$ , y aunque la anchura y la relación de aspecto no fueron las más adecuadas, se consideran valores aceptables. Pese a situarse un poco por debajo de los valores deseados en cuanto a profundidad y anchura de capa, el cordón 3 se ubicó como

la segunda mejor alternativa entre todas las condiciones, exhibiendo una excelente relación de aspecto y sin presentar poros de mayor tamaño.



**Figura 5.41. Figura 5.42. Diagrama representativo de los cordones obtenidos de acuerdo con la velocidad de pasada y potencia aplicada para la aleación Ti-35Nb-6Mo ME.**

En ese sentido, la Tabla 5.23 presenta la evaluación de cada una de las condiciones para ambas aleaciones según el análisis realizado y de acuerdo con los criterios establecidos en la planificación. Así, se han escogido las condiciones 2 y 3 para ser utilizadas en la obtención de áreas extensas por solapamiento de cordones en las aleaciones Ti-27Nb-8Mo y Ti-35Nb-6Mo, previamente obtenidas por mezcla elemental.

**Tabla 5.23. Evaluación de los diferentes parámetros de proceso según los criterios establecidos en el apartado de planificación.**

Cond.	Superficie estable	Sin poros de gran tamaño	$200\mu\text{m} < h < 350\mu\text{m}$	$A \approx 2000\mu\text{m}$	Relación de aspecto (h/A) $\leq 15$
1	✓ ✓	✓ ✓	✓ X	X X	✓ ✓
2	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓
3	✓ ✓	✓ ✓	✓ X	✓ X	✓ ✓
4	✓ ✓	✓ ✓	X X	X X	✓ ✓
5	✓ ✓	✓ X	X ✓	✓ ✓	X X
6	X ✓	✓ X	X X	X ✓	X X

● Ti-27Nb-8Mo      ● Ti-35Nb-6Mo

#### 5.4.2. Propiedades geométricas

Una vez realizado el tratamiento superficial mediante la fusión de áreas extensas por solapamiento de cordones, se ha determinado la densidad y su valor relativo mediante el método de Arquímedes, así como la porosidad tanto abierta como cerrada, tal como se ha hecho con las muestras en el estado previo al tratamiento superficial. Es importante señalar la diferencia entre la densidad de la zona tratada y el material base, siendo la última mucho menor, debido a la porosidad inherente de la pulvimetalurgia. Sin embargo, en este trabajo se ha manejado un valor de densidad de toda la muestra a fin de contar con un valor general para su posterior análisis y comparación con el resto de aleaciones. Los resultados se presentan en la tabla a continuación.

**Tabla 5.24. Densidad y porosidad de las aleaciones tratada superficialmente por fusión láser.**

Aleación	Condición láser	Densidad		Porosidad abierta (%)	Porosidad cerrada (%)
		Arquímedes (g/cm <sup>3</sup> )	Relativa (%)		
Ti-27Nb-8Mo	2	5,23 ± 0,01	96,0 ± 0,2	0,4 ± 0,1	3,6 ± 0,3
	3	5,24 ± 0,01	96,1 ± 0,3	0,2 ± 0,2	3,8 ± 0,1
Ti-35Nb-6Mo	2	5,29 ± 0,02	94,0 ± 0,3	1,6 ± 0,9	4,4 ± 0,2
	3	5,31 ± 0,02	94,3 ± 0,3	0,8 ± 0,1	4,9 ± 0,3

Cabe destacar que el tratamiento se ha llevado a cabo en las 2 superficies de mayor área de las probetas, de manera que la disminución de la porosidad abierta en comparación con las aleaciones antes de realizar el tratamiento se debe únicamente a la reducción de la porosidad abierta en dichas superficies tratadas. Con excepción de la aleación Ti-35Nb-6Mo en su condición 2, en todas las aleaciones disminuyó la porosidad abierta luego de aplicar el tratamiento superficial. La variación fue aún mayor cuando se aumentó la densidad de energía del láser en un 50% (de 50 a 75 J/mm<sup>2</sup>). Se observa como la aleación Ti-27Nb-8Mo C2 presentó una reducción del 60% de la porosidad abierta, mientras que en la aleación Ti-35Nb-6Mo C3 disminuyó un 27%.

En el caso de la aleación Ti-35Nb-6Mo en su condición 2, se observa un incremento sustancial en la porosidad abierta, así como en su desviación, lo cual puede atribuirse principalmente a la aparición de grietas importantes en las paredes laterales de la muestra, paralelas a la dirección de pasada del láser. Esto ocurrió en 2 de las 3 muestras tratadas bajo la misma condición, alterando significativamente los valores de porosidad y otras propiedades, como se verá más adelante. Nótese cómo los resultados de la aleación Ti-27Nb-8Mo tratadas bajo la misma condición no han experimentado este fenómeno.

### 5.4.3. Propiedades mecánicas

Se ha determinado nuevamente el módulo elástico de las aleaciones mediante ultrasonidos y *Sonelastic*®, así como el coeficiente de Poisson mediante ultrasonidos, obteniéndose los resultados que se muestran a continuación.

**Tabla 5.25. Módulo elástico (Eu) y coeficiente de Poisson (ν) por ultrasonidos, y módulo elástico por *Sonelastic*® (Es), de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental.**

Aleación	Condición láser	Eu (GPa)	Es (GPa)	ν
Ti-27Nb-8Mo	2	71 ± 1	70 ± 1	0,377 ± 0,003
	3	69 ± 1	69 ± 2	0,382 ± 0,007
Ti-35Nb-6Mo	2	65 ± 2	65,3 ± 0,2	0,359 ± 0,008
	3	64 ± 3	64,2 ± 0,6	0,375 ± 0,009

Los resultados muestran una clara reducción del módulo en todos los casos, con respecto a las muestras que no han sido tratadas superficialmente, obteniéndose la mayor variación para la aleación Ti-35Nb-6Mo, mientras que en términos de condiciones del láser, la condición 3 ha presentado la mayor reducción del módulo. Por su parte, el coeficiente de Poisson ha incrementado con respecto a las muestras de mezcla elemental, lo que puede ser indicativo de una ganancia en la elasticidad de las aleaciones.

Asimismo, se ha obtenido un perfil del módulo elástico de las aleaciones mediante ensayos de nanoindentación. Las medidas se han realizado sobre un corte transversal de las muestras en estado de pulido, desde la superficie de las muestras hasta el material base, con una separación entre cada indentación de 20 μm y abarcando una distancia total de 1000 μm. La Figura 5.43 muestra el perfil de dureza obtenido para cada aleación, donde se ha reflejado cada una de las zonas abordadas. Primero, se tiene la zona donde ha fundido el material (ZF), seguida de la zona afectada por el calor del tratamiento (ZAC) y, por último, el material base (MB). Ello se observará de forma más gráfica en el apartado de caracterización microestructural.

Los resultados revelan unos valores de módulo elástico muy superiores a los obtenidos por las técnicas anteriores, principalmente en la zona fundida. Tras superar la zona fundida, el módulo disminuye y aumenta la desviación entre las medidas de forma considerable, debido al efecto que produce la porosidad inherente de la pulvimetalurgia sobre las medidas. Este fenómeno se repite en la zona del material base. Por otra parte, las aleaciones tratadas bajo la condición 3 exhibieron unos valores de módulo inferiores, de la misma forma que se obtuvo por ultrasonidos y Sonelastic®. Otro punto en común con dichos ensayos es la obtención de un menor módulo para la aleación Ti-35Nb-6Mo.

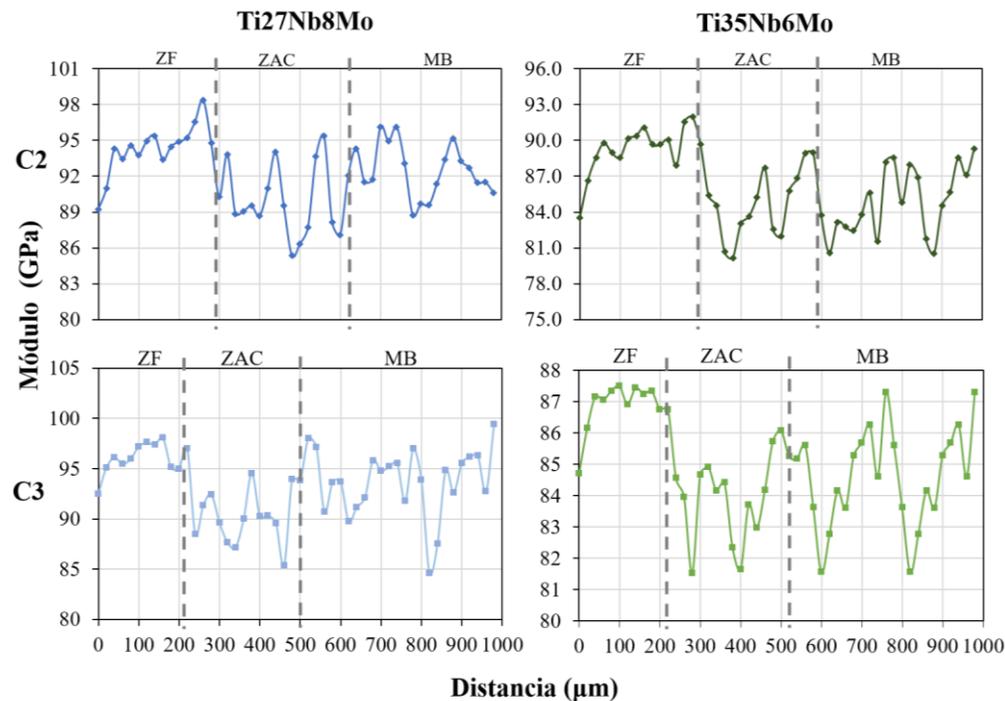


Figura 5.43. Perfil del módulo elástico desde la superficie hasta el material base obtenido de las aleaciones tratadas superficialmente por fusión láser.

En lo que respecta a los resultados del ensayo de flexión a 3 puntos, presentados en la Tabla 5.26, la resistencia máxima obtenida no se aleja de aquellos valores obtenidos para

las muestras de mezcla elemental, con excepción de la aleación Ti-35Nb-6Mo tratada bajo la condición 2, cuya reducción en la resistencia puede atribuirse a las extensas grietas formadas en las paredes laterales en 2 de las muestras ensayadas, debido a un agrupamiento de porosidad interna excesivo, como se verá más adelante en la caracterización microestructural.

**Tabla 5.26. Resistencia máxima a flexión y elongación de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental.**

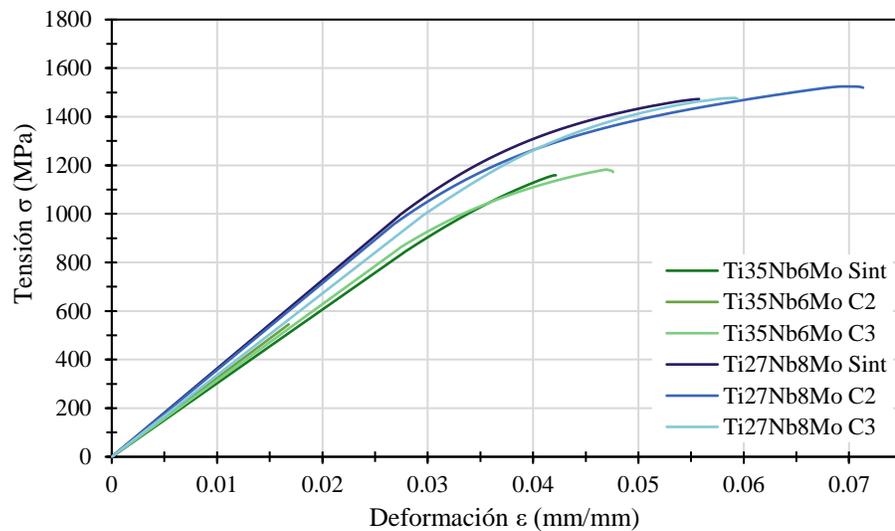
Aleación	Condición láser	YS (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	$E_{flex}$ (GPa)
Ti-27Nb-8Mo	2	1025 ± 81	1532 ± 61	7 ± 1	37 ± 6
	3	947 ± 20	1467 ± 33	7 ± 1	35 ± 1
Ti-35Nb-6Mo	2	894*	726 ± 477	3 ± 2	32 ± 4
	3	837 ± 65	1141 ± 108	4 ± 1	31 ± 2

\* Se indica el esfuerzo a la fluencia de la única probeta que logró sobrepasar el límite a la fluencia, puesto que el resto de probetas fracturaron tempranamente.

Probablemente lo más interesante de los resultados obtenidos por flexión, es el aumento significativo de la deformación, ya que este es uno de los principales obstáculos de la pulvimetalurgia. Se cree que la ganancia de plasticidad tras la modificación superficial por fusión se debe principalmente a la reducción de defectos en la zona donde la muestra experimenta mayores esfuerzos de tracción durante el ensayo. Así, cuando se funde la superficie de las aleaciones, se cierra gran parte de la porosidad contenida en estas regiones más próximas a la superficie, poros que en un futuro pueden llegar a convertirse en concentradores de esfuerzo y potenciales propagadores de grietas que conduzcan a la falla de la pieza.

La Figura 5.44 muestra las curvas tensión-deformación obtenidas del ensayo de flexión a 3 puntos, correspondiente a las aleaciones tratadas superficialmente mediante fusión por láser. Al igual que en los casos anteriores, se ha representado la curva de una de las muestras ensayadas, sobre el total de 3. En el caso de la aleación Ti-35Nb-6Mo tratada bajo la condición 2, se ha escogido la curva de una de las muestra que ha fallado tempranamente, ya que 2 de 3 muestras han exhibido este comportamiento. En general,

se observa una resistencia máxima superior para la aleación Ti-27Nb-8Mo, así como también un mayor módulo elástico a flexión. A diferencia de la aleación Ti-35Nb-6Mo C2, la aleación Ti-27Nb-8Mo tratada bajo la misma condición exhibió tanto la mayor resistencia máxima como la mayor deformación. Mientras que las dos aleaciones comparten una leve disminución del módulo por flexión cuando son tratadas bajo la condición 3, siguiendo la misma tendencia que el módulo elástico obtenido por el ensayo de ultrasonidos y Sonelastic®.



**Figura 5.44.** Curvas tensión-deformación por flexión a tres puntos de las aleaciones Ti-27Nb-8Mo y Ti-35Nb-6Mo tratadas superficialmente por láser bajo las condiciones 2 y 3.

En lo que respecta a la dureza de las aleaciones, se han tomado dos medidas, una donde se ha evaluado la dureza superficial de las superficies tratadas (Tabla 5.27) y otra, mediante nanoindentación, donde se ha realizado un perfil de dureza desde la superficie hacia la aleación base, pasando por la capa de material fundido/solidificado, la zona afectada por el calor (ZAC), hasta llegar al material base.

**Tabla 5.27. Dureza de las aleaciones tratadas superficialmente mediante fusión láser.**

<b>Aleación</b>	<b>Condición láser</b>	<b>Dureza (HV)</b>
Ti-27Nb-8Mo	2	308 ± 10
	3	301 ± 7
Ti-35Nb-6Mo	2	337 ± 10
	3	294 ± 5

La Figura 5.45 muestra el perfil de dureza obtenido para cada una de las aleaciones. Los resultados revelan una dureza superior en la zona fundida, que ha experimentado una solidificación rápida, acompañados de una desviación mínima en comparación con las otras regiones, lo que puede atribuirse a la ausencia de porosidad. Por el contrario, la región que ha presentado la menor dureza ha sido la zona afectada por el calor, que además ha presentado una desviación importante, producto de la porosidad inherente de la pulvimetalurgia. La desviación parece acentuarse cuando se alcanza el material base, donde la dureza es superior a la zona afectada por el calor.

En general, se observa una tendencia creciente una vez se supera la zona fundida. Por otra parte, no se ha observado la misma tendencia en la influencia de cada una de las condiciones del láser en la dureza de las aleaciones, ya que en la aleación Ti-27Nb-8Mo ésta ha aumentado cuando se ha pasado de la condición 2 a las 3, mientras que en la aleación Ti-35Nb-6Mo ha sucedido lo contrario.

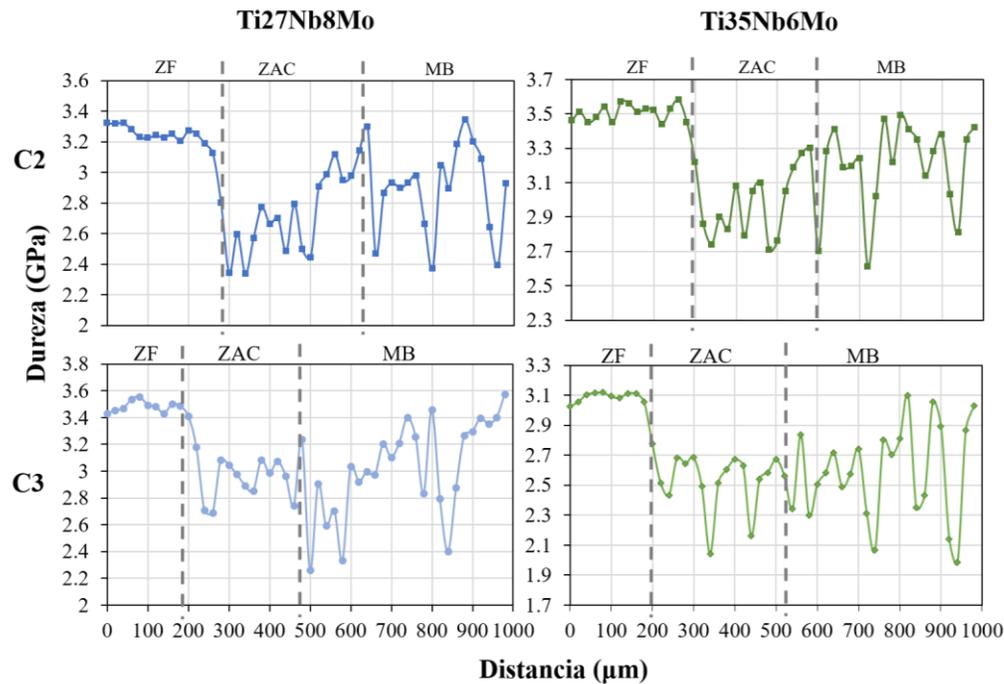


Figura 5.45. Perfil del dureza desde la superficie hasta el material base obtenido de las aleaciones tratadas superficialmente por fusión láser.

#### 5.4.4. Caracterización microestructural

En primer lugar, para identificar las fases que han estabilizado en las superficies tratadas por fusión láser, éstas se han caracterizado mediante difracción por rayos X, obteniéndose los patrones que se recogen en la Figura 5.46. Debe aclararse que el alcance de la técnica es limitado, es decir, solo es posible recoger la señal hasta una profundidad determinada, en el orden de micrones, según la radiación incidente. Se hace énfasis en ello para aclarar que los patrones obtenidos solo representan la región de la zona fundida más cercana a la superficie.

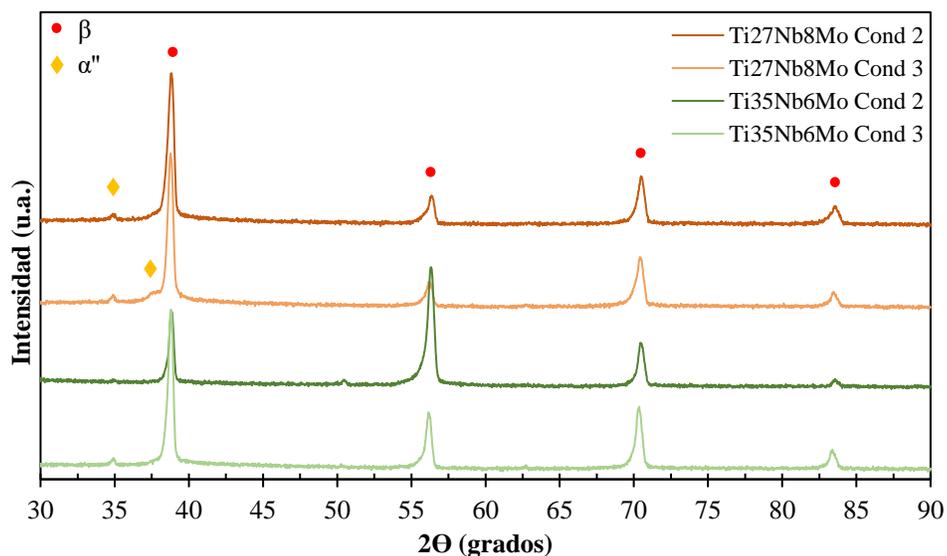


Figura 5.46. Difracción de rayos X de las aleaciones tratadas superficialmente mediante fusión láser.

Los resultados se asemejan en gran medida a los patrones obtenidos por mezcla elemental, donde la estructura cúbica es la fase dominante en las aleaciones, mientras que la fase  $\alpha$  es prácticamente inexistente. Sin embargo, en este caso se observa la aparición de la fase martensita  $\alpha''$ , debido a la tasa de enfriamiento experimentada por la solidificación del material desde un estado fundido, hecho que no ocurrió en la obtención de las muestras por pulvimetalurgia. En ese sentido, debido a que la velocidad de traslación de la condición 2 es mayor, también lo es la tasa de enfriamiento, pues el láser permanece menos tiempo en cada punto.

Para reforzar el estudio de forma cuantitativa, se ha determinado el porcentaje de fase mediante el método de Rietveld, obteniéndose los resultados que se recogen en la Tabla 5.28. No obstante, las indexaciones de fase por debajo de 5% no deben ser consideradas como fiables, como es el caso de la fase  $\alpha''$ . Además, se debe tomar en cuenta el hecho de que la fase  $\alpha''$  y  $\alpha$  comparten muchos de los valores, en grados ( $2\theta$ ), a los cuales ocurre la difracción en sus respectivos planos, lo que dificulta aún más la medida. En

ese sentido, se continuará el análisis de la estabilización de las fases más adelante en el estudio cristalográfico de la microestructura por EBSD.

**Tabla 5.28. Porcentaje de fase determinado mediante el método de Rietveld para las aleaciones tratadas superficialmente por fusión láser.**

Aleación	Cond.	Ti $\beta$ (%)	Ti $\alpha''$ (%)	$\chi^2$
Ti-27Nb-8Mo	2	97 $\pm$ 1	1,3 $\pm$ 0,2	1,147
	3	97 $\pm$ 1	1,3 $\pm$ 0,1	1,277
Ti-35Nb-6Mo	2	98 $\pm$ 1	0,6 $\pm$ 0,1	1,244
	3	97 $\pm$ 1	1,3 $\pm$ 0,2	1,313

Por otra parte, para visualizar de una forma más clara el efecto del tratamiento en la microestructura se han obtenido imágenes de la sección transversal de las aleaciones mediante microscopía electrónica. La Figura 5.47 recoge imágenes por electrones retrodispersados de la aleación Ti-27Nb-8Mo, tratadas superficialmente bajo las condiciones 2 y 3. En primer lugar, se observa una superficie estable y uniforme, sin la presencia de hundimientos, contracciones o grietas, lo que confirma una de las hipótesis enmarcada en los criterios de optimización del procesado láser en el apartado de planificación.

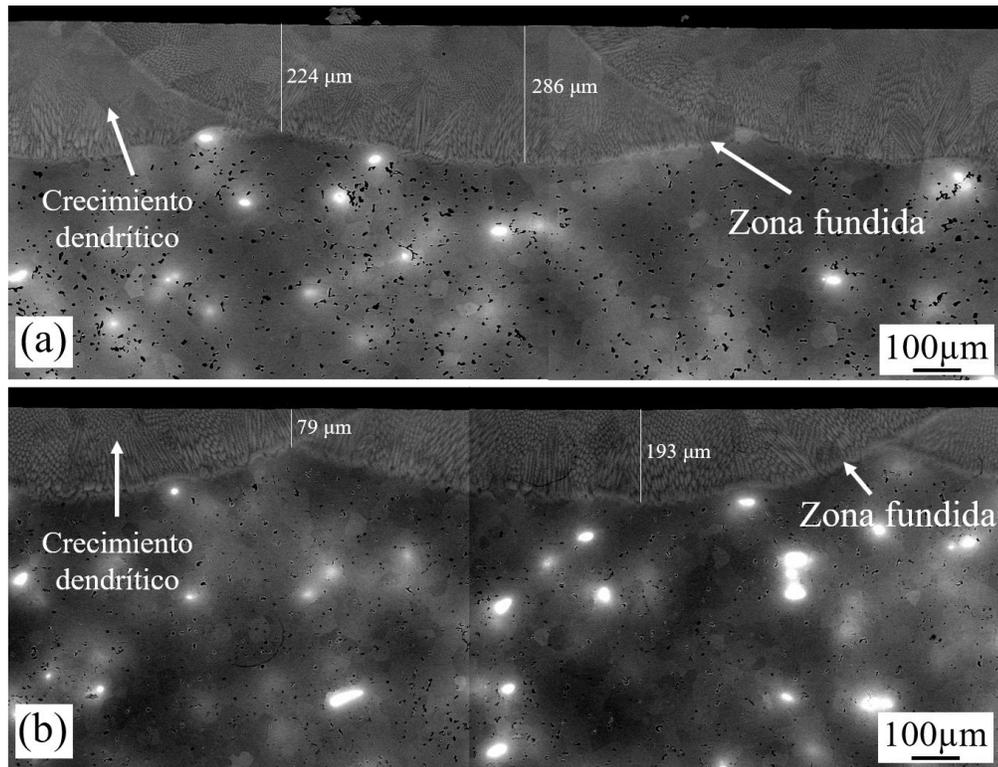
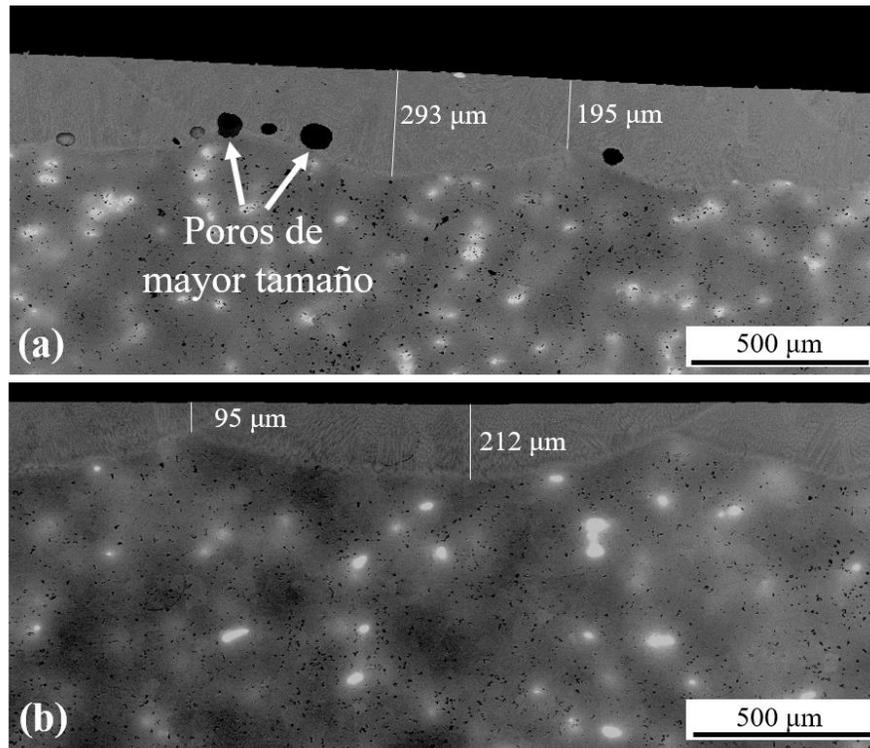


Figura 5.47. Imágenes de electrones retrodispersados sobre un corte transversal de la aleación Ti-27Nb-8Mo tratada superficialmente por láser bajo las condiciones a) 2 y b) 3.

Además, la zona tratada por la condición 2 exhibió una profundidad de capa mayor que la obtenida por la condición 3, tanto en su punto más profundo como en el punto menos profundo. También resalta la variación significativa de la homogeneidad en la zona tratada de ambas aleaciones, siendo ésta mucho más uniforme que la presente en el material base, como ya se ha demostrado en el estudio de las aleaciones obtenidas por mezcla elemental. Asimismo, las micrografías revelan la ausencia de porosidad en la zona tratada, puesto que la fusión del material en dicha zona ha promovido la expulsión de los gases contenidos en los poros hacia el exterior de la muestra. Por último, se observa un crecimiento dendrítico en la zona tratada, característico de una solidificación rápida.

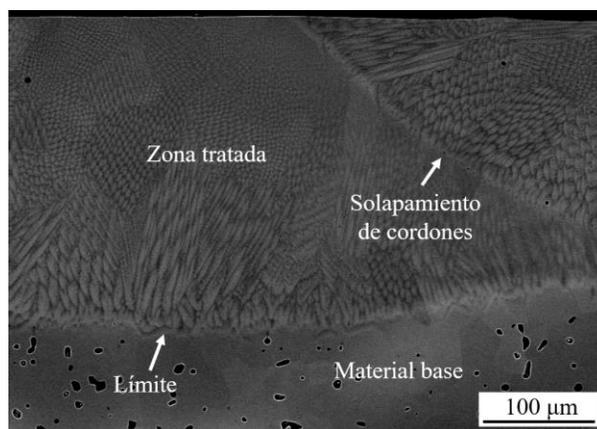


**Figura 5.48.** Imágenes de electrones retrodispersados sobre un corte transversal de la aleación Ti-35Nb-6Mo tratada superficialmente por láser bajo las condiciones a) 2 y b) 3.

Por su parte, las micrografías del corte transversal de la aleaciones Ti-35Nb-6Mo tratadas superficialmente por láser se presentan en la Figura 5.48. Del mismo modo que en el caso anterior, se observa una superficie estable y uniforme, donde la mayor profundidad se ha obtenido bajo la condición 2, como era de esperarse, ya que la potencia aplicada fue mayor. Sin embargo, se observan poros de un tamaño superior al inherente del proceso pulvimetalúrgico, situados sobre el límite de la zona refundida con el material base, lo que es indicativo de una aglomeración de poros más pequeños que no pudieron migrar hacia el exterior durante la fusión de la capa superficial, quedando atrapados en el interior del material. Ello se observó repetidamente a lo largo de toda la superficie tratada, pudiendo ser la causa del agrietamiento generado en los laterales de

la muestra y, por tanto, la merma de las propiedades mecánicas de la aleación. En el caso de la condición 3 sobre la aleación Ti-35Nb-6Mo, se obtuvo una capa muy similar a la aleación anterior, tratada bajo la misma condición, con una pequeña diferencia en la profundidad máxima y mínima de zona fundida, pero en términos generales el resultado fue positivo.

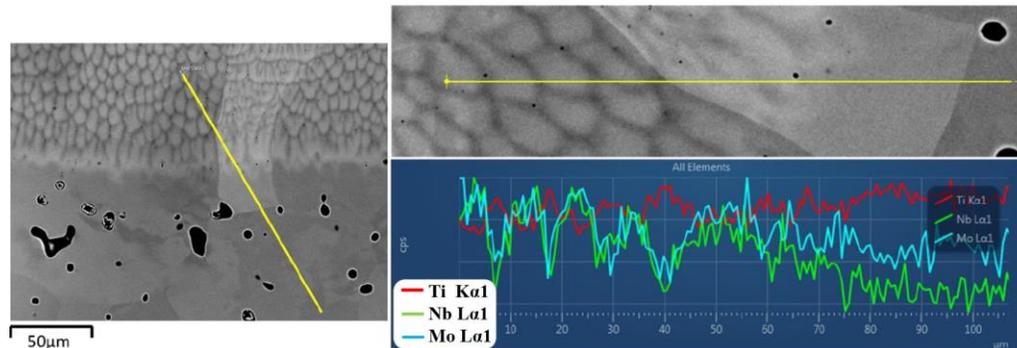
Ahora, a fin de visualizar la zona tratada en mayor detalle, se presenta en la Figura 5.49 una micrografía a mayores aumentos de la región modificada superficialmente por fusión láser, correspondiente a la aleación Ti-27Nb-8Mo en su condición 2. Dentro de la zona fundida, se observa el crecimiento dendrítico, típico de una solidificación rápida, donde nuevamente, por tratarse de una imagen tomada con electrones retrodispersados, las zonas más oscuras corresponden a regiones ricas en Ti (más liviano) y las más claras a regiones ricas en elementos aleantes (más pesados). Además, si se observa la microestructura detalladamente, se pueden diferenciar los granos tanto en la zona tratada como en el material base. En la imagen también es posible observar el límite de la zona tratada con el material base y el límite del solapamiento de dos cordones.



**Figura 5.49.** Micrografía a mayores aumentos del corte transversal de la aleación Ti-27Nb-8Mo tratada superficialmente por láser bajo la condición 2.

Para confirmar la diferencia de la distribución de los elementos que componen la aleación en la estructura dendrítica, se ha efectuado un análisis lineal por EDS desde la

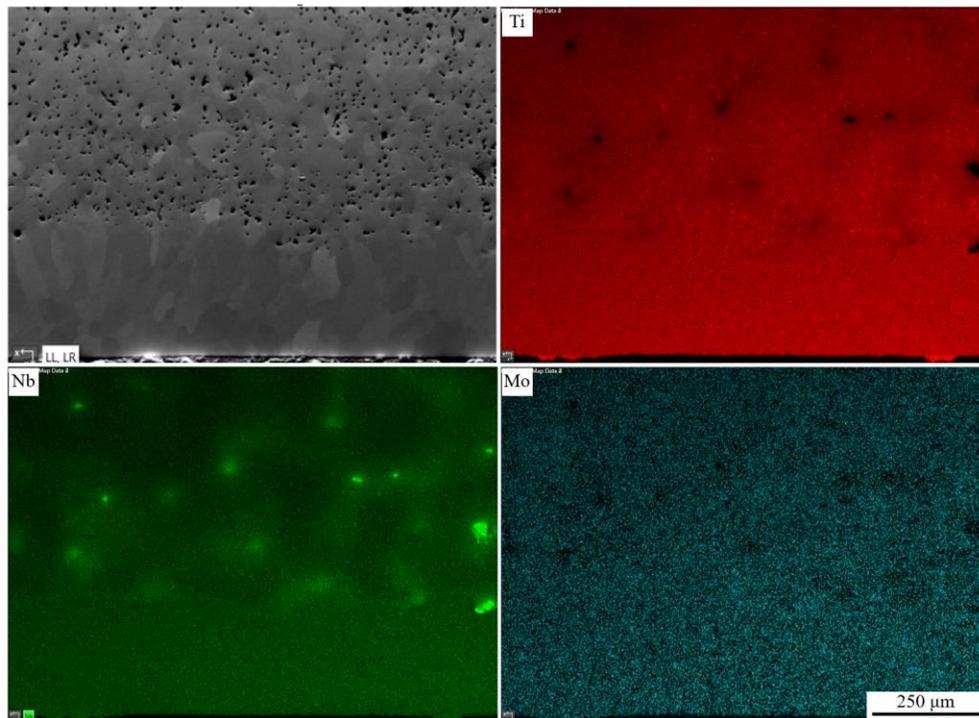
zona tratada hasta el material base. La Figura 5.50 recoge las imágenes del análisis descrito, donde se confirma la segregación de los elementos en la zona dendrítica, previamente comentada. Por el contrario, la distribución de los elementos parece estabilizarse en el material base afectado térmicamente. Del mismo modo que se comentó anteriormente, a estos niveles de aumentos la microestructura revela mayor homogeneidad en el material base obtenido por pulvimetalurgia convencional que en la zona fundida. Sin embargo, a bajos aumentos sucede lo contrario, se observa una clara falta de homogeneidad en el material base producto de la pobre difusión del Nb en el Ti, mientras que en la zona fundida la distribución es bastante uniforme.



**Figura 5.50. Análisis lineal por EDS desde la zona dendrítica hasta el material base de la aleación Ti-35Nb-6Mo tratada bajo la condición 3.**

Ello puede evidenciarse de forma más clara en la Figura 5.51, donde se ha obtenido un mapas de distribución por EDS de la zona tratada de la aleación Ti-27Nb-8Mo C2, mientras se ha llevado a cabo el estudio por EBSD. La ventaja que conlleva realizar el análisis por EDS de forma simultánea con el de EBSD radica en que el tiempo de ensayo de este último es mayor, por lo que se recibe una mayor intensidad de señal durante el análisis y, por tanto, una mayor resolución en la imagen. En la figura, además, se observa una mejora sustancial de la homogeneidad en la zona tratada por fusión láser, obteniéndose prácticamente una distribución uniforme de todos los elementos, de una forma muy similar a la exhibida por la aleación de referencia Ti-27Nb-8Mo, procesada mediante fundición por arco eléctrico. Mientras que la zona correspondiente al material base revela la falta de homogeneidad evidenciada anteriormente en las aleaciones obtenidas por mezcla elemental.

Por otra parte, es importante estudiar la transformación de fases que se ha generado producto del aporte térmico en la región y la tasa de enfriamiento experimentada, así como su influencia en la recristalización y variación del tamaño de grano. Para ello, se ha acudido al estudio cristalográfico de la microestructura de la zona de interés mediante EBSD, sobre un corte transversal de las aleaciones.



**Figura 5.51.** Análisis de mapas de distribución de elementos por EDS de la aleación Ti-27Nb-8Mo obtenida por mezcla elemental y tratada superficialmente por fusión láser bajo la condición 2, obtenido del análisis por EBSD de la Figura 5.52.

A continuación se presentan los resultados del estudio cristalográfico realizado mediante EBSD para todas las aleaciones tratadas superficialmente mediante fusión por láser. En ellos, se recogen imágenes de la zona principal de estudio por FSD, el análisis del

porcentaje de fases indexado y la orientación cristalina de la microestructura en cada uno de los ejes, así como la figura de polos correspondiente a las fases presentes. Todas las aleaciones tienen en común la estabilización de fase martensítica  $\alpha''$ , dentro de una matriz compuesta de fase  $\beta$ . Además, el estudio de la orientación cristalina revela dos regiones dentro de la zona tratada en lo que se refiere a morfología y tamaño de grano, observándose una zona equiaxial con granos más pequeños próximos a la superficie y otra zona columnar con granos más alargados, de mayor tamaño, que van hasta el final de la zona fundida.

Se ha determinado el porcentaje de fases presente en la microestructura a partir del análisis realizado por EBSD, tal como se muestra en la Tabla 5.29. En efecto, el software ha indexado una cantidad sustancial de fase martensítica, con mayor presencia en las aleaciones tratadas mediante la condición 3, pudiendo estar atribuido a una tasa de enfriamiento más lenta producto de una velocidad de traslación del láser más pausada, y por el hecho de haber experimentado un delta de temperatura más estrecho pues en dicha condición se aplicó una potencia menor. La estabilización de la fase martensítica y el crecimiento dendrítico observado en la zona fundida, se asemejan al exhibido por la aleación de referencia Ti-27Nb-8Mo, lo cual tiene mucho sentido pues en ambos casos se alcanzó la fusión y se enfrió el material rápidamente. De hecho, la aleación que exhibió una proporción de  $\alpha''$  más próxima a la obtenida en la aleación de referencia fue su aleación gemela Ti-27Nb-8Mo C3, cuya formación de la fase martensítica superó en más o menos 100% al resto. Por último, se observó una presencia prácticamente nula de la fase  $\alpha$ .

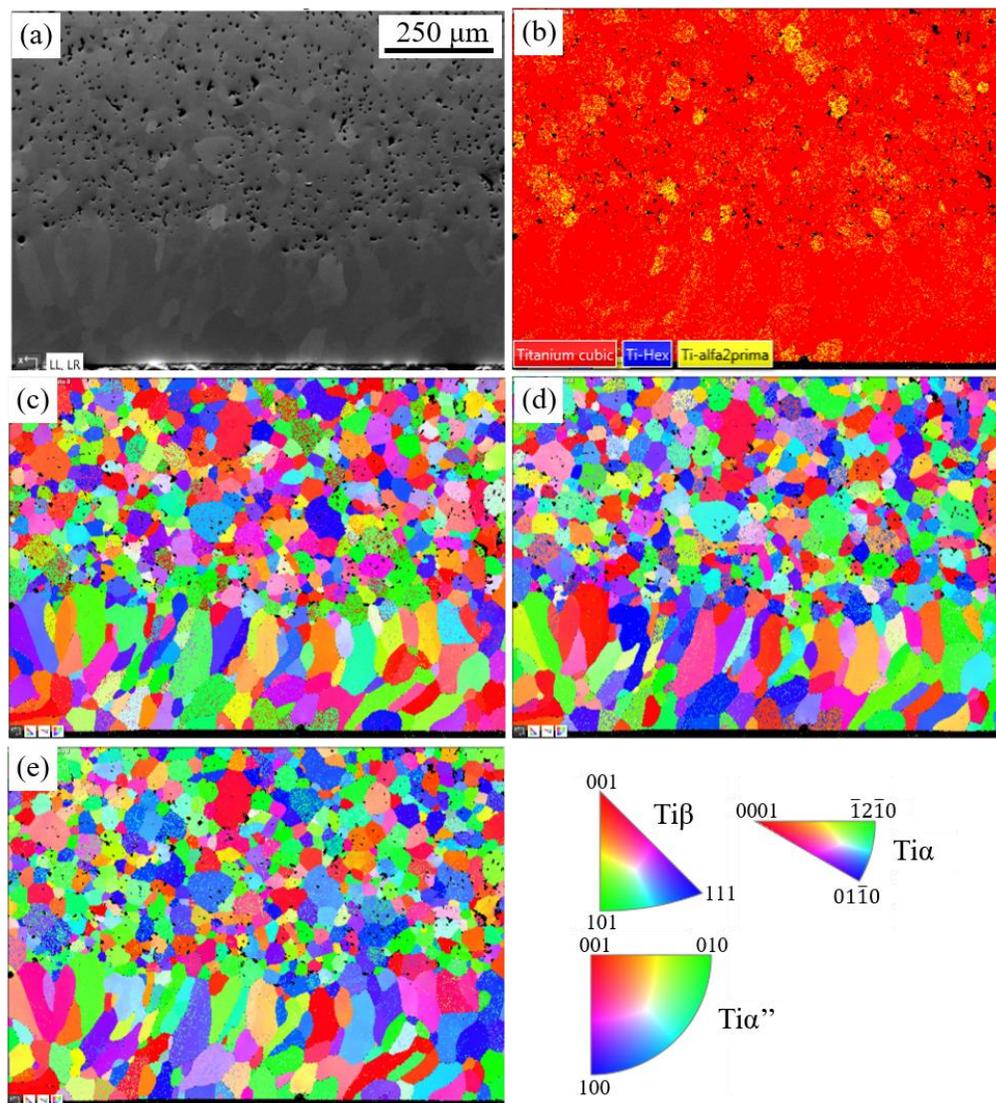


Figura 5.52. Estudio por EBSD de la aleación Ti-27Nb-8Mo tratada superficialmente por fusión láser bajo la condición 2. a) Imagen mixta mediante FSD. b) Análisis de fases. c), d) y e) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z, respectivamente.

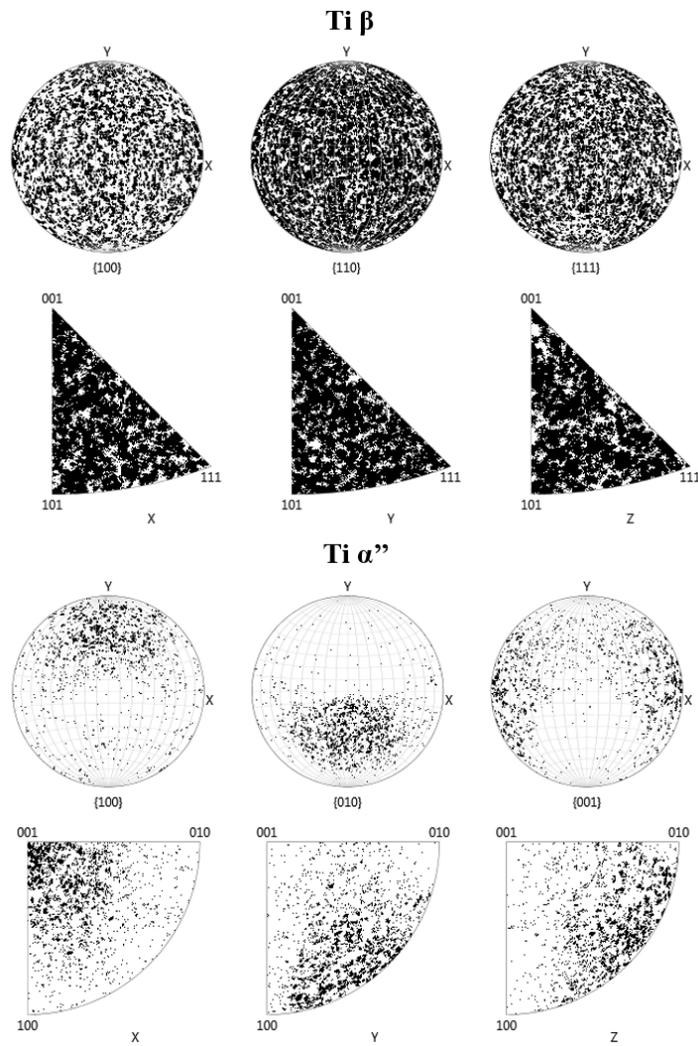


Figura 5.53. Figura de polos correspondientes a las fases  $\beta$  y  $\alpha''$  indexadas en el estudio cristalográfico por EBSD de la Figura 5.52.

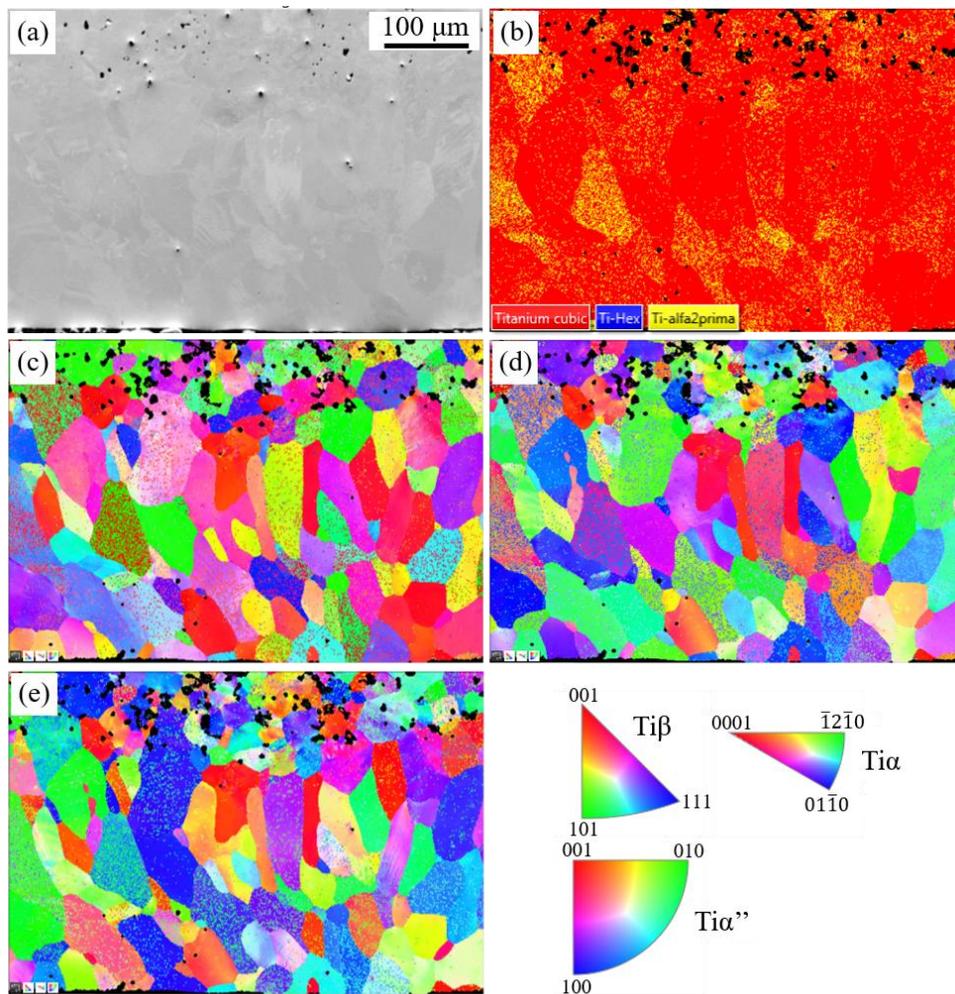


Figura 5.54. Estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-27Nb-8Mo de mezcla elemental tratada superficialmente por fusión láser bajo la condición 3. a) Imagen mixta de FSD. b) Análisis de fases. c), d) y e) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z, respectivamente.

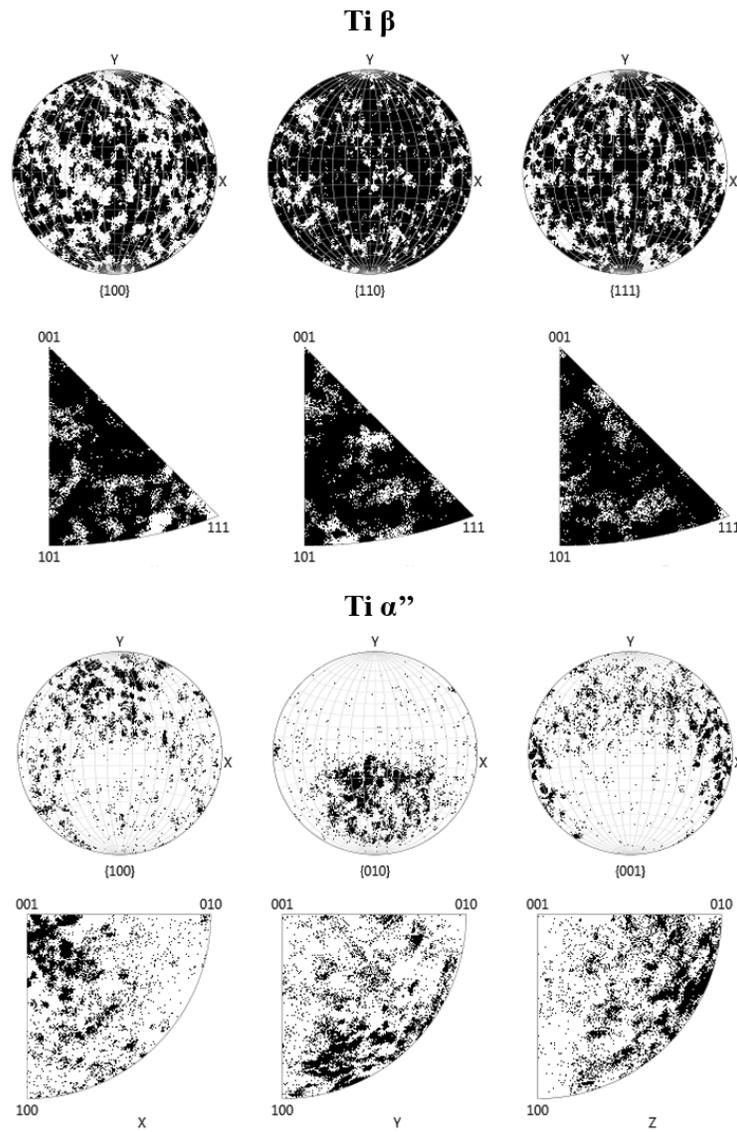


Figura 5.55. Figura de polos correspondientes a las fases  $\beta$  y  $\alpha''$  indexadas en el estudio cristalográfico por EBSD de la Figura 5.54.

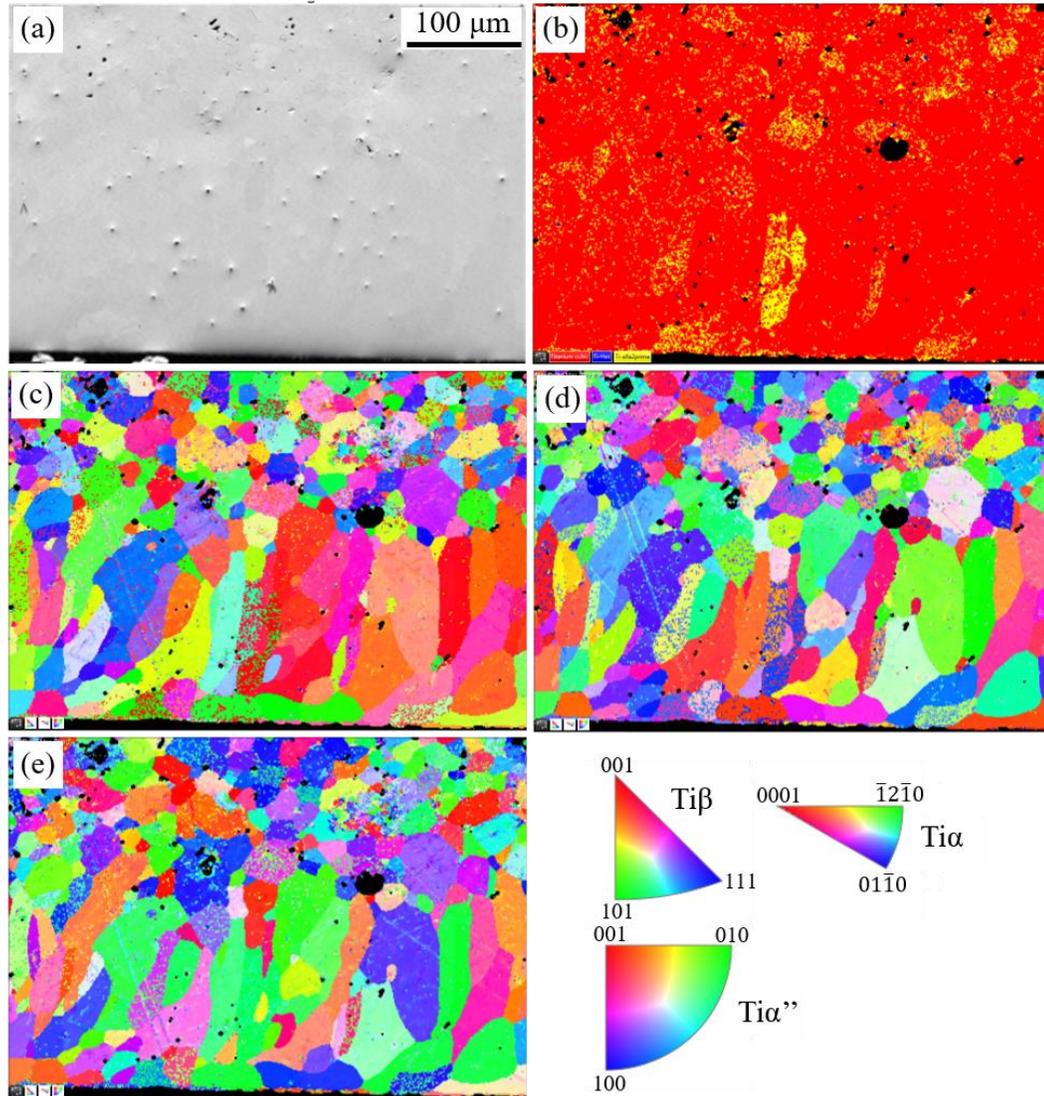


Figura 5.56. Estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-35Nb-6Mo de mezcla elemental tratada superficialmente por fusión láser bajo la condición 2. a) Imagen mixta de FSD. b) Análisis de fases. c, d) y e) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z, respectivamente.

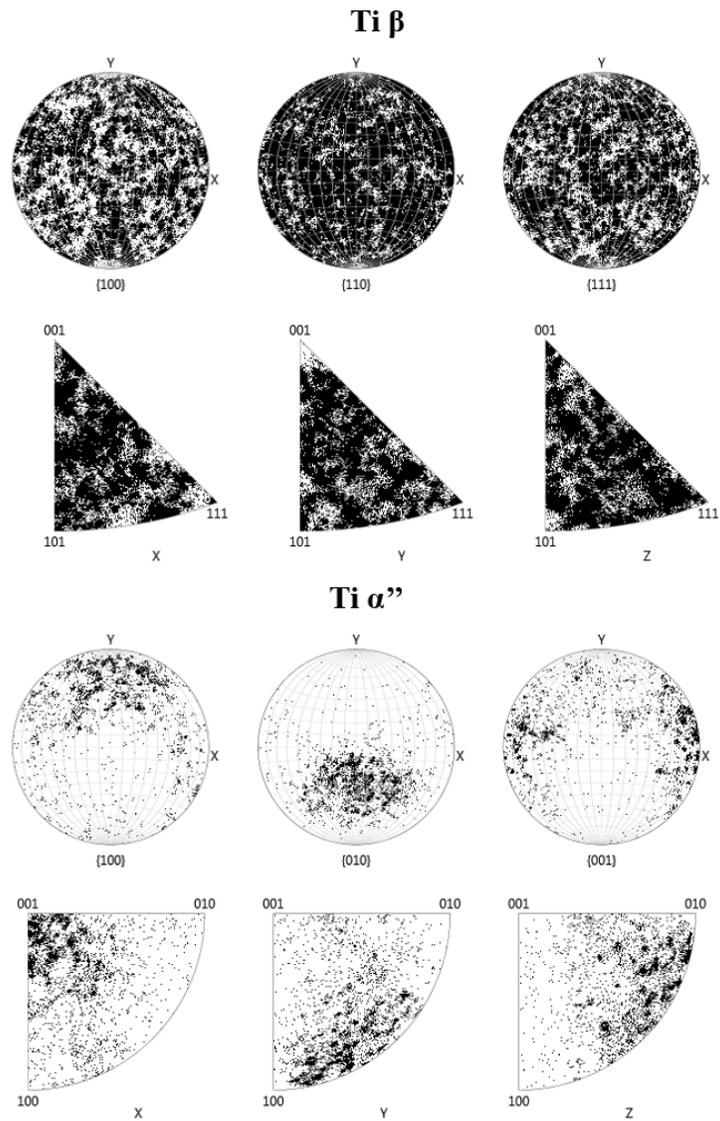


Figura 5.57. Figura de polos correspondientes a las fases  $\beta$  y  $\alpha''$  indexadas en el estudio cristalográfico por EBSD de la Figura 5.56.

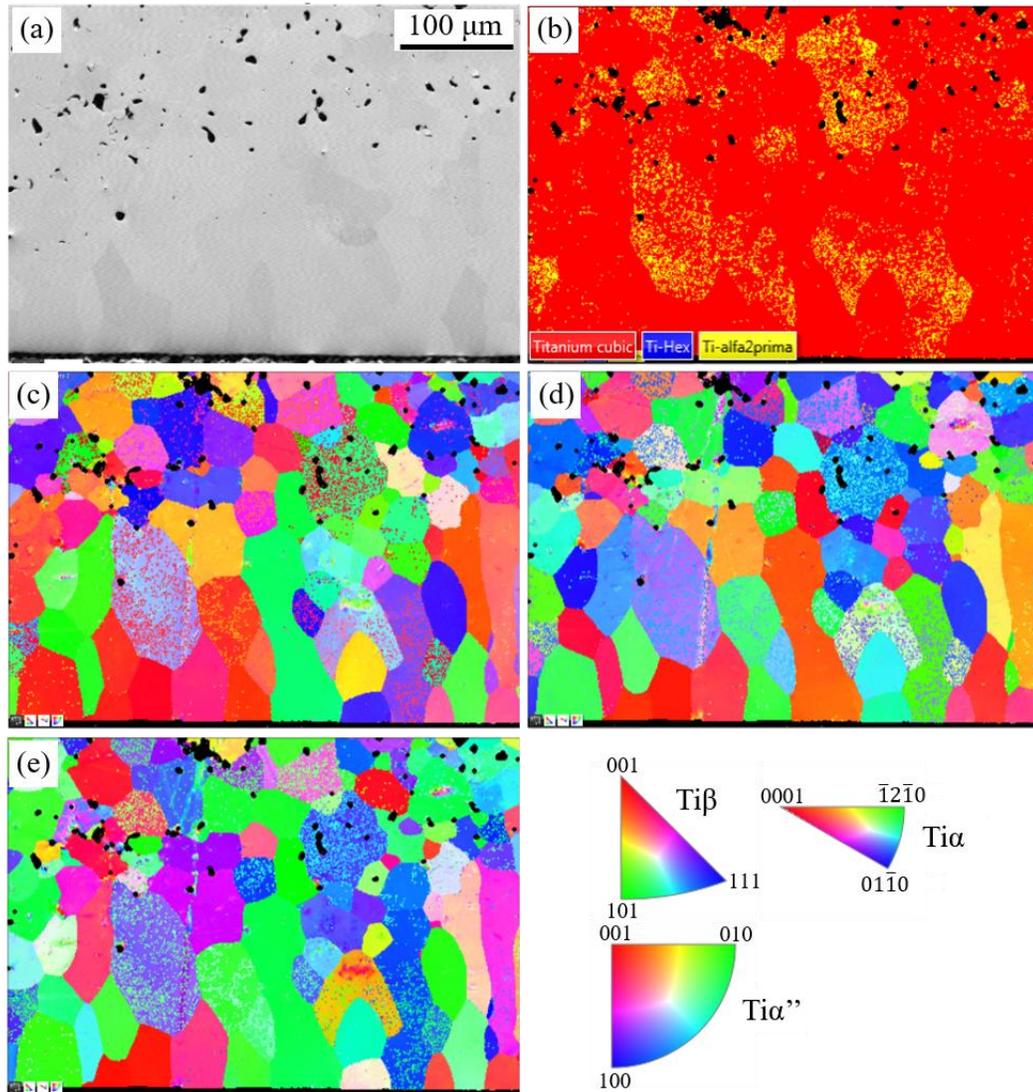


Figura 5.58. Estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-35Nb-6Mo de mezcla elemental tratada superficialmente por fusión láser bajo la condición 3. a) Imagen mixta de FSD. b) Análisis de fases. c), d) y e) Orientación cristalina en las direcciones X, Y y Z, respectivamente.

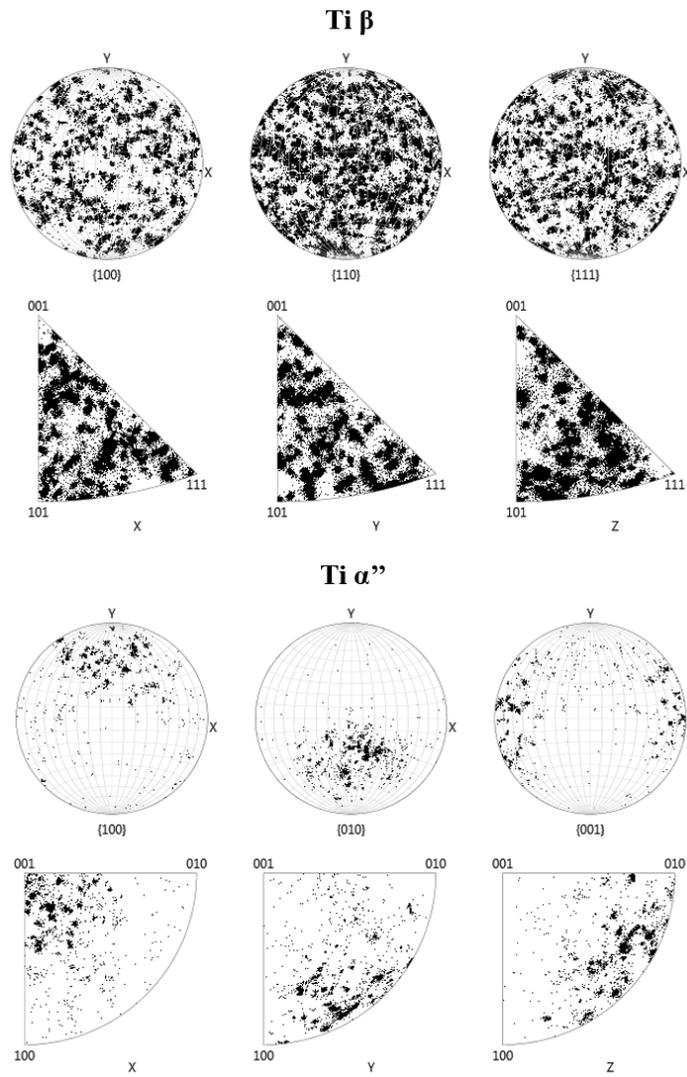


Figura 5.59. Figura de polos correspondientes a las fases  $\beta$  y  $\alpha''$  indexadas en el estudio cristalográfico por EBSD de la aleación Ti-35Nb-6Mo de mezcla elemental tratada superficialmente por fusión láser bajo la condición 3.

Si se observa con detenimiento las figuras de polos directas e inversas de las Figuras 5.53, 5.55, 5.57 y 5.59, puede verse cómo éstas guardan gran similitud. La fase  $\beta$  no muestra una orientación preferencial, mientras que la fase  $\alpha''$  sí parece exhibir una textura hacia una misma dirección, de la misma forma como se observó previamente en las Figura 5.14 y 5.20.

**Tabla 5.29. Porcentaje de fase indexado mediante EBSD de las aleaciones tratadas superficialmente por fusión láser.**

Fase	Indexación (%)			
	Ti-27Nb-8Mo		Ti-35Nb-6Mo	
	Cond. 2	Cond. 3	Cond. 2	Cond. 3
Ti $\beta$	92,85	82,09	91,33	89,86
Ti $\alpha''$	7,08	17,71	8,51	10,12
Ti $\alpha$	0,07	0,21	0,16	0,02

En lo respecta al tamaño de grano presente en las aleaciones, todas las aleaciones experimentaron un crecimiento del tamaño de grano en la zona afectada térmicamente, donde la solidificación rápida impulso la formación de los granos columnares observados, con una crecimiento direccionado de forma paralela a la dirección de enfriamiento y perpendicular a la superficie. La imagen de contraste de bandas de Kikuchi, obtenido del análisis por EBSD y presentado en la Figura 5.60, muestra de forma más clara las diferentes zonas generadas por el tratamiento, con relación al tamaño de grano.

La microestructura revela una primera zona superficial con granos equiaxiales, seguida por una zona de granos columnares perpendiculares a la dirección de enfriamiento. Ambas zonas conforman la región que alcanzó la fusión y recristalizó en un crecimiento dendrítico. Sin embargo, el aporte térmico también tiene influencia en la zona aledaña a la capa que ha fundido, región que habitualmente se denomina zona afectada por el calor (ZAC) y suele caracterizarse por un espesor igual o mayor que la zona fundida y un grano de tamaño superior al material base, tal como lo muestra la figura. Por último, está

la zona correspondiente al material base, donde la microestructura ha conservado su estado original, sin haberse visto afectada por el tratamiento.

Sin embargo, la aleación Ti-35Nb-6Mo C3 no presentó de forma clara la zona de granos equiaxiales próximos a la superficie, tal como el resto de aleaciones, por el contrario exhibió una sola zona con granos columnares en su mayoría, no tan largo como los de la condición 2 pero más anchos. Sin embargo, se observaron granos que, en efecto, consiguieron extenderse a lo largo de toda la zona fundida.

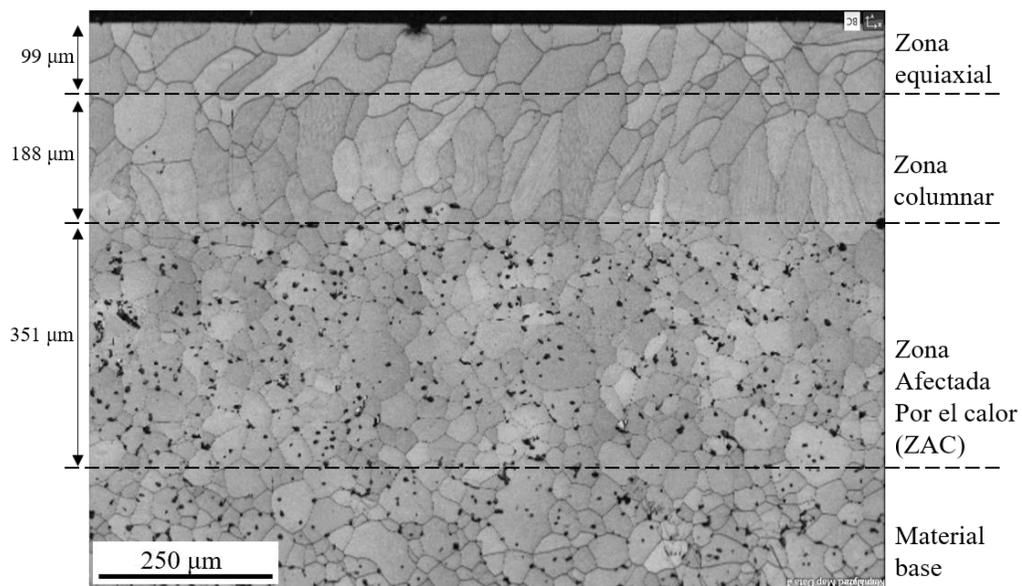


Figura 5.60. Mapa de contraste de bandas de Kikuchi obtenido del análisis por EBSD realizado en la aleación Ti-27Nb-8Mo C2.

En la Tabla 5.30 se presenta el tamaño de grano, medido con el software AZTEC, de las diferentes regiones de interés en la microestructura de las aleaciones tratadas superficialmente por fusión láser, éstas serían la zona equiaxial próxima a la superficie, la zona columnar, la zona afectada por el calor y la zona correspondiente al material base. Dada la morfología de los granos contenidos en la zona columnar, se ha determinado tanto su anchura como su longitud. El tamaño de grano correspondiente al material base se ha cogido del medido para las muestras de mezcla elemental.

**Tabla 5.30. Tamaño de grano medido mediante el análisis por EBSD de las aleaciones tratadas superficialmente por fusión láser.**

Aleación	Condición	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )				
		Zona equiaxial	Zona Col. (Largo)	Zona Col. (Ancho)	ZAC	Material Base
<b>Ti-27Nb-8Mo</b>	C2	42 $\pm$ 2	122 $\pm$ 27	36 $\pm$ 2	35 $\pm$ 3	29 $\pm$ 3
	C3	47 $\pm$ 2	141 $\pm$ 42	44 $\pm$ 5	38 $\pm$ 4	29 $\pm$ 3
<b>Ti-35Nb-6Mo</b>	C2	26 $\pm$ 4	99 $\pm$ 35	28 $\pm$ 3	31 $\pm$ 2	29 $\pm$ 2
	C3	-	71 $\pm$ 21	34 $\pm$ 4	35 $\pm$ 3	29 $\pm$ 2

Se observa un crecimiento de grano en todas las zonas afectadas térmicamente, con respecto al tamaño de grano del material base. Además, la condición 3 muestra una mayor influencia en el crecimiento de grano, lo que puede deberse al calentamiento más prolongado que se generó producto de una velocidad de pasada del láser más lenta. Como se comentó anteriormente, la aleación Ti-35Nb-6Mo C3 no presentó una zona clara de granos equiaxiales próximos a la superficie, por ello no se ha presentado el valor en la tabla, pero si es posible apreciar el aumento de la anchura de los granos mediante esta condición. Nótese la desviación de la longitud de los granos columnares, indicando una variación importante en la longitud de los granos contenidos en esta zona.

# Capítulo 6

## Discusión de los resultados

Los elementos Nb y Mo son conocidos como los estabilizadores  $\beta$  más efectivos en el Ti. En el presente estudio, el aumento de la adición de elementos de Nb resultó en una transición gradual hacia una estructura dominada casi completamente por la fase  $\beta$ . La presencia de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  en la microestructura coincide con los estudios de otros investigadores que trabajaron con aleaciones binarias Ti-Nb (Zhao et al., 2013; Hon, Wang, & Pan, 2003; Sharma, Vajpai, & Ameyama, 2015). Habitualmente, la cantidad de fase  $\beta$  retenida en la microestructura aumenta a medida que lo hace el contenido de estabilizadores  $\beta$  tras un enfriamiento desde la región  $\beta$ . Lee y col., estudiaron la microestructura y propiedades mecánicas de una serie de aleaciones binarias Ti-Nb con contenidos de Nb hasta un 35% en peso, y reportaron una retención casi completa de la fase  $\beta$  en la microestructura a partir de un contenido de Nb de 30% en peso o superior (Lee et al., 2002).

La estructura Widmanstätten, observada en las aleaciones con menor cantidad de Nb (por ejemplo en la Figura 5.7.b), también se denomina  $\alpha$  acicular y aparece por la transformación de  $\beta$  a  $\alpha$  a una velocidad de enfriamiento moderadamente lenta (Meekisho, 2010). Este tipo de entrelazado en la microestructura es típico para

aleaciones  $\alpha + \beta$  y aleaciones  $\beta$  metaestables donde las agujas de  $\alpha$  nuclean y crecen por debajo de la temperatura  $\beta$ -transus en orientaciones determinadas por los sistemas de deslizamiento (Alireza Nouri et al., 2008). La presencia de la fase  $\alpha$  en forma de Widmanstätten es, por lo tanto, una indicación de que el material se ha calentado por encima de la temperatura  $\beta$ -transus (Meekisho, 2010). Además, la formación de la fase  $\alpha$ , no solamente como Widmanstätten sino en todas sus formas, se acentúa con la falta de difusión de los elementos estabilizadores  $\beta$  en todo el volumen de las aleaciones, principalmente en las aleaciones con menor contenido de Nb (Ti-13Nb-12Mo y Ti-20Nb-10Mo), pues a pesar de que se ha demostrado que el Mo difunde mejor y de manera uniforme en el Ti, aquellas regiones con poca presencia de Nb carecen de la mínima fracción requerida de elementos estabilizadores  $\beta$  para alcanzar una microestructura  $\beta$  en su totalidad (Nazari, Nouri, & Hilditch, 2015).

Por otra parte, es conocido que la fase  $\omega$  se forma en las aleaciones de tipo  $\beta$  metaestables, y depende significativamente de la estabilidad de la fase  $\beta$  (Maeshima & Nishida, 2004). El estudio por TEM (Figura 5.12) reveló la formación de la fase  $\omega$  en forma de precipitados dentro la matriz  $\beta$  de las aleaciones Ti-Nb-Mo por mezcla elemental. Debido a su tamaño nanométrico y pequeña fracción de volumen, no fue posible su detección en los patrones de DRX, imágenes de FESEM y mapas EBSD. Estas partículas de  $\omega$  con una estructura cristalina hexagonal y un grupo espacial  $p6/mmm$  se forman en la matriz  $\beta$  durante el enfriamiento después de sobrepasar temperatura  $\beta$ -transus en la sinterización. La presencia de esta fase se ha reportado en varias aleaciones  $\beta$  metaestables, como Ti-15Mo (R. Wood, 1963), Ti-1023 (Ohmori et al., 2001),  $\beta_{Cez}$  (Grosdidier et al., 2000) y Ti-Al-V-Mo-Cr (Nag et al., 2009; Zheng et al., 2016). Se espera que la fracción de volumen de  $\omega$  atérmica sea menor en las aleaciones con mayor contenido de Nb ya que el incremento de la estabilidad de la fase  $\beta$  suprime su formación (Koul & Breedis, 1970). Por otra parte, es bien sabido que las partículas de fase  $\omega$  actúan como potenciales puntos de nucleación para las agujas de  $\alpha$ . Sin embargo, existen argumentos sobre si las mismas partículas de fase  $\omega$  se transforman en agujas de  $\alpha$  o éstas nuclean desde la interfaz  $\omega/\beta$ . Además, se cree que la formación de fase  $\omega$  atérmica generalmente anula o retrasa la transformación martensítica  $\beta \rightarrow \alpha''$ , debido a que el cambio estructural  $\omega \rightarrow \alpha''$  es difícil de lograr en comparación con el cambio  $\beta \rightarrow \alpha''$ . Esto porque el cambio estructural inverso  $\omega \rightarrow \beta$  es necesario antes de la transformación desplazable de martensita  $\beta \rightarrow \alpha''$ , que implica una deformación homogénea de la red (Ohmori et al., 2001).

En cuanto a las transformaciones microestructurales llevadas a cabo durante el proceso de mezcla mecánica de los polvos, la formación de la fase metaestable  $\beta$  se origina como resultado de la cinética del proceso (Zhuravleva et al., 2013). Toda la energía cinética involucrada resulta de la colisión entre las bolas y las partículas de polvo atrapadas entre ellas. Así, la formación de una fase metaestable es favorecida porque la barrera de la energía de activación para su nucleación es menor que la barrera de la fase estable de equilibrio (Tang, Ahmed, & Rack, 2000). Por este motivo, se consiguió estabilizar la fase metaestable  $\beta$  en algunas regiones del polvo tras 12h de molienda. Los cambios en la microestructura del polvo mezclados mecánicamente se pueden evidenciar en los patrones de DRX presentados en la Figura 5.27. Luego de iniciar el proceso, los picos del Ti se van haciendo más pequeños, mientras que los picos de Nb se van trasladando hacia las difracciones correspondientes a Ti- $\beta$ . El ensanchamiento de los picos indica tanto la deformación de la red cristalina como la disminución del tamaño del grano (Zhuravleva et al., 2013; Babu et al., 2017). El mecanismo de transformación de fase en una aleación de Ti durante el proceso de molienda fue descrito por Pasha y col. de la siguiente manera: para que ocurra la transformación primero se requiere una deformación plástica severa que genere una expansión de la red significativa (Phasha et al., 2010).

A diferencia de los PCA orgánicos como el SA, el NaCl y el Ca no se descomponen en O, C o N durante el proceso, por lo que no introducen este tipo de contaminantes al polvo. Dado que se trabaja con polvos de aleación para aplicaciones biomédicas, las restricciones para este tipo de contaminaciones son bastante rigurosas. Shaw y col., prepararon aleaciones de  $Al_93Fe_3Cr_2Ti_2$  mediante mezcla mecánica con 1,2% de SA y cuantificaron la contaminación del polvo tras 30h de molienda mediante espectrometría de emisión óptica (OES) de plasma acoplado inductivamente (ICP) (Shaw, Luo, Villegas, & Miracle, 2003). Reportaron un aumento en el contenido de C, O y N de 0,026, 0,462 y 0,0009 % en peso a 0,906, 0,782 y 0,0175%, respectivamente. En una patente se demostró que cuando un agente como el SA es utilizado en la mezcla mecánica de polvos existirá la presencia monóxido de carbono (CO), vapor de agua y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en el ambiente de trabajo (Jatkar & P.S. Gilman, 1986). En esta investigación, se ha comprobado de forma cualitativa mediante análisis químico por EDS el aumento del contenido de carbono principalmente en la mezcla con SA. Por el contrario, una de las bondades de un PCA como el Ca es que es insoluble en el Ti y presenta mayor afinidad por el oxígeno (Babu et al., 2017; Zadra & Girardini, 2014), de manera que debería prevenir la contaminación del polvo y la formación de fases indeseadas.

En la microestructura de todas las aleaciones se ha detectado la estabilización de la fase  $\alpha$ . Los elementos de contaminación como el C, O y N actúan como elementos estabilizadores  $\alpha$  en aleaciones de Ti y elevan la temperatura  $\beta$ -transus (Guo, Malinov, & Sha, 2005). La estabilización de la fase  $\alpha$  parece acentuarse tras la mezcla mecánica de los polvos elementales puesto que el proceso introduce en el polvo una serie de defectos cristalinos como vacancias, dislocaciones y bordes de grano que aumentan los canales de difusión para estos elementos livianos. El aporte térmico durante la sinterización activa los mecanismos de difusión que conducen a la estabilización de la fase  $\alpha$  a través de estos canales. Se cree que la nucleación de dicha fase se produce desde los bordes de grano y conforme incrementa el tamaño pasa a formar granos enteros constituidos por fase  $\alpha$ . Si bien se detectó fase  $\alpha$  en todas las aleaciones, la aleación Ti-35Nb-6Mo mezclada mecánicamente con SA también presentó la fase TiC, evidentemente producto del carbono presente en el SA.

Si bien el proceso de soldadura por láser de baja energía puede inducir una velocidad de enfriamiento muy alta ( $1000 - 100008^{\circ}\text{C s}^{-1}$ ) (Olson, Siewert & Liu, 1993), la fusión de la superficie mediante láser puede producir una velocidad de enfriamiento aún mayor. Con esta alta velocidad de enfriamiento, se pueden esperar cambios microestructurales tanto en la ZF como en la ZAC. La presencia de la fase martensítica  $\alpha''$  en estas regiones, revelada en los patrones de DRX y mapas de EBSD, es un indicativo de que la velocidad de enfriamiento tras el tratamiento ha sido lo suficientemente rápida como para activar la transformación martensítica de  $\beta \rightarrow \alpha''$ . En múltiples estudios se ha reportado la transformación  $\beta \rightarrow \alpha''$  tras el tratamiento superficial por fusión, así como la transformación  $\beta \rightarrow \omega$ , atribuyendo el motivo al enfriamiento rápido que experimenta el material tras alcanzar la fusión (Sun et al., 2003; Yao et al., 2014; Fanton et al., 2020). Zhang y col., quienes trabajaron con la fusión superficial por láser de la aleación  $\beta$  Ti-35Nb-2Ta-3Zr, confirmaron la presencia de precipitados de fase  $\omega$  con un tamaño aproximado de 2 - 11 nm, distribuidos de manera uniforme en la matriz  $\beta$  (Zhang et al., 2019).

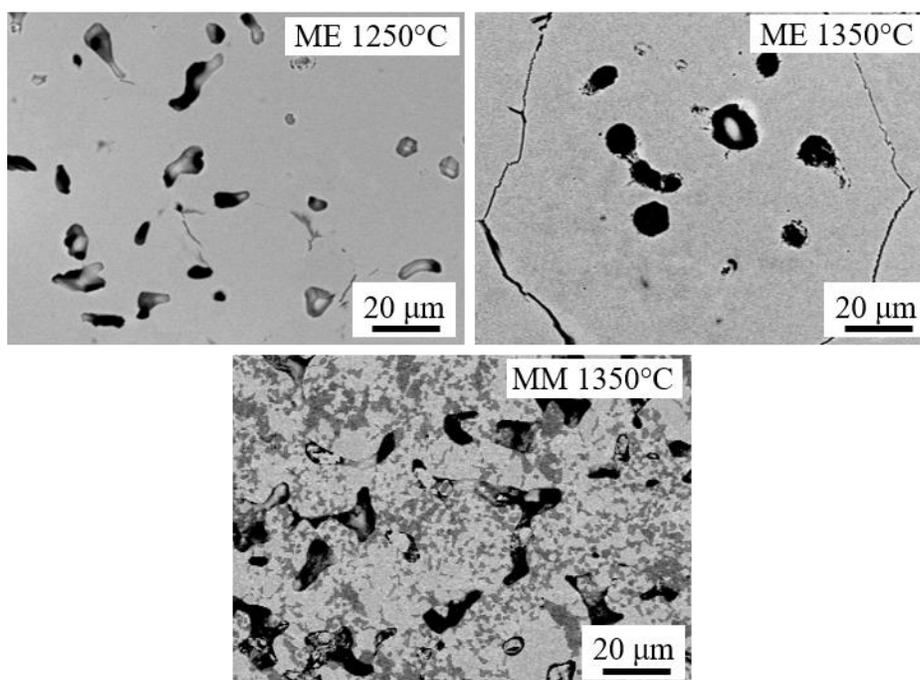
Pese a las numerosas ventajas que ofrece la pulvimetalurgia en la fabricación de aleaciones  $\beta$  de Ti, los productos derivados suelen presentar una densidad relativamente menor a los obtenidos por fundición. Esta reducción en la densidad relativa, que también se puede considerar como un incremento de la porosidad, generalmente produce una merma en las propiedades mecánicas (Jatkar & Gilman, 1986). En este trabajo, son diversos los factores que contribuyen a los valores de porosidad obtenidos, por ejemplo,

el alto contenido de estabilizadores  $\beta$  aumenta el punto de fusión de las aleaciones (el punto de fusión del Nb y Mo son de 2477°C y 2623°C, respectivamente) y, por tanto, la temperatura de sinterización preestablecida de 1250°C, o incluso de 1350°C, no es suficiente para sinterizar de forma efectiva las partículas. Zhao y col. también encontraron un incremento en la porosidad conforme aumenta la adición de Nb, trabajando con una serie de aleaciones binarias Ti-Nb (Zhao et al., 2013). Asimismo, tras aumentar la temperatura de sinterización a 1350°C, la porosidad residual en los sinterizados disminuyó puesto que ésta fue eliminada a través de su difusión a los bordes de grano, lo que condujo a un aumento en la densidad (Sanderow, 1998).

Los extensos espacios asociados a la porosidad en los sinterizados generalmente se consideran perjudiciales para las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión (Klar & Samal, 2007). Ma y col. indican de que casi todas las propiedades mecánicas disminuyeron con el aumento de la porosidad, trabajando con aleaciones ternarias Al-Si-Cu y Al-Si-Mg preparadas por fundición (Ma et al., 2008). Más allá de la fracción volumétrica de porosidad presente, factores como la morfología y distribución del tamaño de los poros también influyen en las propiedades mecánicas. Por ejemplo, el aumento de la resistencia máxima a flexión de la aleación Ti-35Nb-6Mo, tras aumentar la temperatura de sinterización, puede atribuirse en parte a los menores valores de porosidad, así como a una mayor proporción de cuellos suavizados entre partículas y, por tanto, una formación de poros más redondeada (Yalçin, 2009), tal como puede observarse en la Figura 6.1. Por el contrario, las aleaciones obtenidas por MM presentaron una cantidad elevada de porosidad, con un tamaño de poro superior y una morfología más irregular (Figura 6.1), motivos suficientes para explicar la disminución de la resistencia y deformación mecánica exhibida.

El exceso de porosidad encontrado en las aleaciones de MM se atribuye principalmente a la pobre compactabilidad del polvo tras la molienda. La severa deformación en frío y constante fractura de las partículas ha aumentado de forma sustancial la acritud del material, lo que afecta de forma negativa la compactabilidad y disminuye la densidad relativa de las probetas en verde. Una distribución de tamaño de partícula más amplia, como la exhibida por las mezclas con NaCl y Ca, podría favorecer el empaquetamiento del polvo, puesto que los espacios vacíos entre las partículas más grandes son ocupados por partículas de menor tamaño (Moore & Feng, 1995; Rodríguez, Gallardo, & Herrera, 1997). No obstante, las partículas más pequeñas proporcionan un mayor número de puntos de contacto y esto incrementa la resistencia del polvo de cara a la compactación.

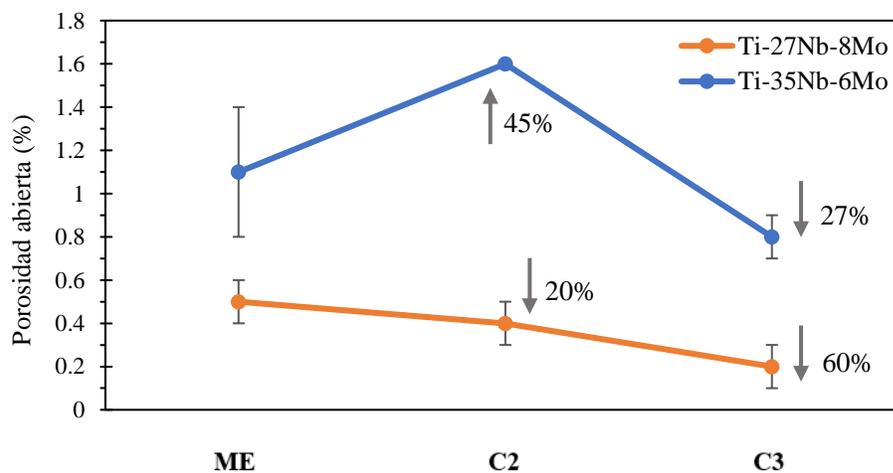
Por tanto, una gran cantidad de partículas pequeñas aunado a un mayor endurecimiento por trabajo en frío producto de la excelente efectividad del PCA, pudo haber afectado la compactabilidad de la mezcla con NaCl, que presentó una densidad relativa en verde muy baja.



**Figura 6.1. Comparación de la morfología y tamaño de los poros en función de la ruta de procesamiento.**

En el caso de las aleaciones sometidas a la fusión superficial por láser, gran parte de la porosidad abierta fue eliminada, con excepción de la aleación Ti-35Nb-6Mo en su condición C2 puesto que dos de tres las muestras tratadas presentaron grietas en las paredes laterales, lo que afectó sustancialmente la medida. Debido a que la medida de la porosidad abierta se realizó en todo el volumen de la muestra, los valores obtenidos corresponden principalmente a las superficies donde no se aplicó la fusión y que conservaban la porosidad abierta inicial. La Figura 6.2 muestra la variación de la

porosidad abierta tras aplicar el tratamiento de fusión superficial por láser a las aleaciones Ti-27Nb-8Mo y Ti-35Nb-6Mo.



Potencia (W)	1500	1000
Velocidad (mm/s)	15	6,67
Densidad de energía (J/mm)	50	75

**Figura 6.2. Reducción de la porosidad abierta en función de los parámetros del procesado láser.**

La disminución de la porosidad abierta en la superficie de mayor área de las aleaciones sometidas al tratamiento de fusión superficial por láser fue uno de los factores que contribuyó al aumento de la deformación plástica durante el ensayo de flexión a 3 puntos. Debido a la falta de documentación en la literatura sobre este punto en particular, se especula que el aumento de la plasticidad pueda deberse a la reducción de defectos en la zona donde la probeta experimenta mayores esfuerzos de tracción. Por otro lado, el crecimiento del tamaño de grano observado en ZF y la ZAC favorece la plasticidad en las aleaciones.

Pese a tener una influencia significativa en las propiedades mecánicas, la presencia de porosidad no es el único factor responsable. Los cambios en la microestructura causados por la variación de la composición química y los parámetros de procesamiento también afectan el comportamiento mecánico de los materiales. Por ejemplo, la aleación Ti-35Nb-6Mo, obtenida por ME y sinterizada a 1350°C, presentó una deformación inferior a su aleación par sinterizada a una menor temperatura. Aunque se debería esperar que la aleación sinterizada a mayor temperatura exhiba una mayor deformación debido a una menor presencia de porosidad, con poros de menor tamaño y más redondeados, esto no sucedió y probablemente la razón se deba a los cambios microestructurales llevados a cabo durante la sinterización. En la caracterización microestructural de dicha aleación, se observó un incremento de la fracción de fase  $\alpha$  con el aumento de la temperatura de sinterización de 1250°C a 1350°C. Xia y col. reportaron un aumento en la presencia de la fase  $\alpha$  de tipo Widmanstätten con el aumento de la temperatura de sinterización en aleaciones Ti-24Nb-4Zr-8Sn, preparadas bajo la misma ruta (Li, Ye, Yuan, & Yu, 2019). Atribuyeron la causa a la gran afinidad del Ti con el oxígeno, siendo esta mayor a temperaturas de sinterización más elevadas. Además, sostienen que el oxígeno es perjudicial para la ductilidad de las aleaciones, pero puede incrementar la resistencia y el módulo elástico, lo que está en concordancia con los resultados obtenidos en este trabajo.

La variación de la composición también produce cambios en la microestructura que influencia las propiedades mecánicas. Contrario a lo reportado en la literatura, en este trabajo no se obtuvo una dependencia clara de la resistencia máxima y deformación en función del contenido de Nb, ya que la aleación Ti-20Nb-10Mo exhibió tanto una resistencia como una deformación muy inferior a la aleación con menor contenido de Nb, y al resto de aleaciones. Cuando se continúa el aumento de la adición de Nb hasta un 27% en peso, se obtienen los valores de resistencia y deformación más elevados. No obstante, Hon y col. obtuvieron una disminución de la resistencia y un aumento de la deformación en sus aleaciones binarias Ti-xNb ( $x = 14-40\%$  en peso) conforme aumentaban el contenido de Nb (Hon et al., 2003). Aunque también es importante destacar que trabajaron con aleaciones fundidas donde la presencia de porosidad es casi inexistente. Este efecto también fue reportado en una serie de aleaciones fundidas de Ti-xNb ( $x = 5-25\%$  en peso) (Kikuchi, Takahashi, & Okuno, 2003). Asimismo, Xu y col., observaron un aumento en la elongación a la fractura conforme aumentaban la adición de Nb en aleaciones ternarias Ti-10Mo-(3, 7 y 10% en peso)-Nb preparadas por fusión, efecto que atribuyeron a la alta plasticidad de la fase  $\beta$  (Xu, Chen, Liu, & Kong, 2008). Del mismo modo, en otra investigación sobre el comportamiento elástico de diversas

aleaciones de Ti-Nb-Zr, Schneider y col., encontraron una dependencia de la elongación y la cantidad de Nb, donde el aumento de esta última condujo a una mayor deformación (Schneidera et al., 2005). Estos resultados coinciden con lo reportado por Kikuchi y col., quienes trabajaron con aleaciones fundidas Ti-xNb (Kikuchi et al., 2003). Por otro lado, diversos autores han reportado bajos valores de deformación (1,7 - 4,0%) trabajando con aleaciones obtenidas mediante pulvimetalurgia con densidades relativas en el rango de 93,5 - 96,6 % (Fujita, Ogawa, Ouchi, & Tajima, 1996; Savvakín, 2012; Guo, Zhao, Duan, & Yao, 2008).

Dada la ausencia de una interpretación clara en la literatura que explique la tendencia obtenida en este trabajo, solo es posible especular acerca de las causas subyacentes. La explicación de este comportamiento podría deberse a la combinación de la porosidad y sus propiedades, aunado a las diferencias en la estabilización de las fases  $\beta$ ,  $\alpha$  y  $\omega$  en la microestructura. La variación en la fracción de volumen de la fase  $\beta$  y/o la presencia de otras fases, incluida la estructura de Widmanstätten y la fase  $\omega$ , depende de las cantidades de Nb y Mo, así como de los parámetros de procesamiento (por ejemplo, temperatura de sinterización y tasa de enfriamiento). Estas transformaciones microestructurales a su vez afectan la deformación y en el caso de la aleación Ti-20Nb-10Mo, por ejemplo, la microestructura presenta una serie de regiones con mayor contenido de fase  $\alpha$ , confirmado no solamente por las imágenes de microscopía electrónica sino por los resultados de Rietveld, DRX y EBSD. Lee sugirió que para una microestructura con dominio de estructura Widmanstätten, la deformación disminuye ligeramente a medida que aumenta su fracción de volumen (Lee, 2004). Por tanto, de acuerdo con lo reportado en la literatura, se puede especular que la fase  $\alpha$  domina el comportamiento de la deformación de las aleaciones de Ti-Nb-Mo con un menor contenido de Nb (< 25% en peso), mientras que la fase  $\beta$  domina el comportamiento observado en las aleaciones con mayores cantidades de Nb (> 25% en peso), tal como se ha evidenciado en este trabajo.

Por otra parte, el módulo elástico del Ti de las aleaciones está significativamente influenciado tanto por los elementos aleantes como por el tratamiento térmico. Se sabe que el módulo elástico está definido por la fuerza de enlace entre los átomos y la estructura cristalina en la que estos se ordenan. De acuerdo con la literatura, la fase  $\omega$  se caracteriza por presentar el módulo elástico más alto, mientras que la fase  $\beta$  el más bajo en las aleaciones de tipo  $\beta$ . La disminución del módulo elástico de las aleaciones de Ti de tipo  $\beta$  parece resultar del hecho de que los elementos estabilizadores  $\beta$  perturban y

reducen severamente la fuerza de unión de la red cristalina (Lütjering & Williams, 2007a; Mohammed, Khan, & Siddiquee, 2014). Por tanto, la caída en el módulo elástico cuando se aumenta el contenido de Nb puede asociarse al aumento gradual de la proporción de la fase  $\beta$  en la microestructura (Hon et al., 2003; Kikuchi et al., 2003). En este trabajo, el bajo módulo elástico obtenido para las aleaciones con grandes cantidades de Nb y Mo también puede atribuirse a los mayores niveles de porosidad derivados de la sinterización. Salak destacó la disminución del módulo elástico y resistencia a la compresión conforme decrece la densidad relativa de las aleaciones (Salak, 1995). Asimismo, tras incrementar la temperatura de sinterización, se puede justificar el aumento del módulo elástico (4,05% por ultrasonidos y 12,99% por Sonelastic®) por un aumento en la densidad relativa y una mayor estabilización de la fase  $\alpha$  en torno a los bordes de grano (Li et al., 2019), tal como puede observarse de forma cualitativa en la Figura 5.10, y cuantitativamente mediante los valores obtenidos por Rietveld y EBSD (Tabla 5.7 y Tabla 5.9, respectivamente).

En las aleaciones por mezcla mecánica, el aumento del contenido de fase  $\alpha$  debería promover el aumento del módulo elástico, pero los menores valores de densidad relativa contrarrestan este efecto (Zou et al., 2012). No obstante, el módulo elástico de la aleación mezclada mecánicamente con SA está fuertemente influenciado por la fase TiC. Zou y col. desarrollaron aleaciones Ti-35Nb-7Zr-5Ta mediante mezcla mecánica por 60h y sinterizadas por spark plasma (*spark plasma sintering*, SPS) a diferentes temperaturas y encontraron que el módulo elástico se ubicó en un rango de 72 – 94 GPa, según la temperatura y tiempo de sinterización empleados en la etapa de sinterizado (Zou et al., 2012). Asociaron el aumento del módulo con el aumento de la densidad relativa de las aleaciones, así como a la variación en la fracciones de fases  $\alpha$  y  $\beta$  que componen la microestructura. De acuerdo con Gibson y Ashby, la densidad es por lejos la variable con mayor influencia en el módulo elástico de los materiales porosos, controlando no solamente el módulo elástico sino la resistencia máxima (Gibson, 1999).

Respecto de la dureza de las aleaciones, los bajos valores de dureza presentado por las aleaciones de mezcla elemental con mayor contenido de Nb puede asociarse a una mayor presencia de fase  $\beta$  en la microestructura (Wadood, Inamura, Yamabe-Mitarai, & Hosoda, 2013). También puede verse como los valores de dureza aumentan conforme aumenta la densidad y disminuye la porosidad (Yalçin, 2009). Los resultados coinciden con la dureza reportada por Nazari y col. en su estudio de con aleaciones Ti-Nb-Mo mediante pulvimetalurgia, quienes obtuvieron una disminución de la microdureza con el

aumento del contenido de Nb (Nazari et al., 2015). Además, indican un aumento en la dureza de aproximadamente 235 a 290 HV para la aleación Ti-35Nb-3Mo cuando aumentan la temperatura de sinterización de 1150°C a 1300°C, siguiendo la misma tendencia observada en este trabajo en el caso de la aleación Ti-35Nb-6Mo que aumentó la dureza levemente (Tabla 5.6) cuando se incrementó la temperatura de sinterización. Gabriel y col. en su estudio (Gabriel et al., 2013) con aleaciones Ti-12Mo-13Nb fabricadas por arco eléctrico y una serie de tratamientos térmicos y mecánicos posteriores publicaron valores similares de dureza con la aleación Ti-13Nb-12Mo obtenida en este trabajo.

En las aleaciones de mezcla mecánica, los mecanismos de endurecimiento inducidos por deformación, refinamiento de grano y solución sólida son bien conocidos. La mezcla mecánica del polvo promueve un alto grado de deformación, reduce el tamaño de grano significativamente y puede inducir la formación de óxidos, carburos, nitruros, etc. dependiendo de los parámetros de procesamiento y la estructura química polvo. Gilman y Nix, reportaron un aumento de 40 a 160 HV en la dureza después de la mezcla mecánica de la aleación ALCOA 601 AB (Gilman & Nix, 1981). Tras el proceso de molienda, las aleaciones mostraron una microestructura refinada, así como una alta densidad de dislocaciones debido al alto grado de deformación impuesta por el proceso. Los elementos O, C y N ocupan sitios intersticiales en la matriz de titanio y ofrecen resistencia al movimiento de las dislocaciones debido al aumento de la tensión de la red cristalina y al efecto de arrastre de soluto (Tellkamp, Lavernia, & Melmed, 2001; Sun, Zúñiga, Rojas, & Lavernia, 2006). Este aumento de la resistencia al movimiento de las dislocaciones contribuye también al aumento de la dureza del material. Por tanto, las diferencias en la microestructura entre el polvo de partida y el polvo mezclado mecánicamente explican la variación en la dureza con respecto a las aleaciones de mezcla elemental y confirman la efectividad del proceso. Este resultado coincide con el trabajo de

El perfil de dureza de la Figura 5.45 muestra de forma clara como la dureza en la ZF es superior a la dureza del MB en todos los casos. Zhang y col., también reportaron un incremento de 60% de la microdureza en la ZF tras aplicar un tratamiento superficial de fusión por láser mediante el solapamiento de cordones (Zhang et al., 2019). En el estudio, indican un aumento de 165 HV a 264 HV atribuyéndolo a que parte de la fase  $\beta$  con una dureza inferior se transforma en martensita acicular  $\alpha'$  con una dureza superior, y una gran cantidad de dislocaciones y distorsiones de la red se forman en la superficie de la

muestra (Wang, Yu, Chen, & Zhao, 2015). Por tanto, se puede especular que el aumento de las dislocaciones, la transformación a martensita  $\alpha''$  y  $\omega$  en forma de precipitados son responsables del aumento de la dureza en la ZF tras la fusión superficial láser, aunque en este caso la variación no es tan amplia debido a que las aleaciones obtenidas por pulvimetalurgia ya presentaban una dureza influenciada por la presencia de fase  $\omega$ . Cabe resaltar que la microdureza reportada por Zhang y col. antes de aplicar el tratamiento superficial de fusión por láser es muy similar a la exhibida por la aleación de referencia Ti-27Nb-8Mo desarrollada en este trabajo, ambas aleaciones obtenidas por arco eléctrico.

Uno de los problemas en la preparación de aleaciones de Ti mediante mezcla mecánica es la fuerte adherencia de los polvos a las herramientas de molienda. En consecuencia, el rendimiento de la molienda empeora y se promueven reacciones de transformación no homogéneas. La principal causa es la alta ductilidad de los elementos empleados, especialmente los que presentan una estructura cristalina del tipo cúbica. El contacto entre la superficie limpia de las partículas de polvo metálico con las superficies de las herramientas de molienda puede conducir a una pronunciada soldadura en frío entre estas (Grosjean & Roué, 2006). El uso de PCA disminuye el coeficiente de fricción entre las bolas y el polvo y previene los contactos directos metal con metal mediante el recubrimiento de las superficies de las partículas de polvo, lo que conduce a la reducción o anulación de los mecanismos de soldadura en frío e incrementa la tasa de fractura de las partículas producto de las colisiones entre el polvo y las bolas (Nouri et al., 2010; Shaw, Zawrah, et al., 2003; Hong et al., 2000). En este caso, la energía cinética transmitida a través de la colisión de las bolas es utilizada principalmente para superar la fricción y deformar las partículas, hasta el punto de producirse la fractura ya que el endurecimiento por trabajo en frío no permite soportar más la repetida deformación de las partículas.

Algunos investigadores lograron anular la adherencia del polvo con los instrumentos de molienda por medio de agentes orgánicos utilizados como PCA (Phasha et al., 2010; Phasha et al., 2010; Nouri et al., 2010). Entre los PCA orgánicos más utilizados están el SA y el etileno-bis-estearamida (EBS)  $[\text{CONHCH}_2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}]_2$ . En el trabajo de Nouri y Hodgson la mezcla mecánica de Ti16Sn4Nb sin PCA resultó en un rendimiento de polvo del 65% para una molienda de 5h (Nouri et al., 2010). El uso de PCA disminuyó la adherencia del polvo a las paredes de forma que la molienda con 1% de SA y 1% de EBS arrojaron como resultado un rendimiento del 73% y 80%, respectivamente. El

mayor rendimiento de 90% se obtuvo con 2% de EBS. La adición de 3% de SA resultó en un rendimiento del 88%. En esta investigación, pese a trabajar también con 1% de SA se obtuvo un rendimiento de 86,5% para 12h de molienda, lo cual está muy por encima del rendimiento obtenido por Nouri y Hodgson cuando emplearon 1% de SA. Pasha y col., quienes emplearon la mezcla mecánica de polvos con aleaciones Ti-Mg, acotaron que un 2% en peso de SA como PCA no fue eficiente para anular por completo la soldadura en frío y mantener una alta tensión superficial entre las partículas de polvo y las paredes de las jarras, causando que gran parte del polvo se adhiriera a las paredes (Phasha et al., 2010).

El NaCl es un agente controlador de proceso muy eficaz, que ya ha sido utilizado en diversos estudios como PCA (Hida, 1997; Bahmanpour, 2011; Hida et al., 1996; Zhuravleva et al., 2014). Teniendo en cuenta estos datos de la literatura y los resultados obtenidos en este trabajo se puede sugerir que el empleo del NaCl como agente de molienda brinda resultados tan buenos como los orgánicos comúnmente utilizados. La Figura 5.21 demuestra la superioridad de la mezcla con 2% en peso de NaCl en cuanto al rendimiento de la molienda tras 12h. Este compuesto tiene un efecto positivo en el equilibrio del mecanismo soldadura en frío-fractura que ocurre durante la molienda, puesto que reduce la soldadura en frío y promueve la fractura del polvo. Partículas de NaCl se incorporan en el polvo y se extienden sobre la superficie de las partículas de polvo actuando como lubricante (Ivanov, Konstanchuk, Bokhonov, & Boldyrev, 2003). Así, se evita que las superficies limpias de partículas de polvo metálico se encuentren de forma directa con la superficie de las herramientas de molienda, efecto que se necesitaría que para que ocurriera la soldadura en frío. Bahmanpour reportó que un 0,125% en peso de NaCl puede controlar eficazmente el comportamiento de consolidación del polvo de Cu-Zn durante la mezcla mecánica (Bahmanpour, 2011). Hida y col. obtuvieron que un 2% en peso de NaCl previene de forma efectiva la adherencia durante el proceso de mezcla mecánica trabajando con aleaciones Ti-Mg (Hida et al., 1996). Zhuravleva y col. trabajaron con diferentes cantidades de NaCl en la mezcla mecánica de aleaciones  $\beta$  Ti-Nb y demostraron que una baja adición (< 1% en peso) de NaCl no tiene influencia suficiente sobre el rendimiento de la molienda tras 40h ya que la mayoría de las partículas del PCA se incrustaban dentro de las partículas del metal y solo una pequeña fracción se extendía sobre las superficies, cantidad que no era suficiente para anular de manera efectiva los mecanismos de soldadura en frío (Zhuravleva et al., 2013). Asimismo, indicaron que la adición de 1% en peso de NaCl aumenta levemente el rendimiento, pero solo después de añadir un 2% en peso de NaCl, es cuando el rendimiento aumenta sustancialmente. Por tanto, 0.25 y 0.5% en peso de NaCl, no fueron

suficientes para revertir el dominio de la soldadura en frío y tras 40h de molienda el rendimiento aún era muy bajo.

Por su parte, el Ca también permitió la recuperación del 91% del polvo, lo cual es considerado un rendimiento positivo teniendo en cuenta que solo se añadió 0,5% en peso. De acuerdo con lo que se ha venido comentando, todo indica que la fractura del polvo predominó sobre la soldadura en frío durante la molienda en presencia de este agente. Si bien el rendimiento no estuvo a la altura de la mezcla con NaCl, se considera un rendimiento bastante aceptable para 12h de molienda. Zadra dedicó uno de sus estudios a evaluar el efecto del Ca y otros agentes antiadherente en la mezcla mecánica de polvo de Ti, para ello empleó diferentes cantidades de Ca (0,125, 0,250 y 0,500% en peso) y realizó la molienda tanto en vacío como en presencia de argón (Zadra, 2013). Trabajando con 0,5% de Ca en presencia de argón obtuvo un rendimiento aproximado de 91%, mientras que en vacío el rendimiento disminuyó a 84%. Pese a que solo llevo a cabo la molienda por 2h empleó una velocidad de rotación de 450 rpm, aportando una gran cantidad de energía al sistema. Finalmente, encontró que un 0,250% en peso de Ca exhibió los mejores resultados en términos de rendimiento y asegurando también una estabilización óptima de la microestructura y mejores propiedades mecánicas

El cambio en la morfología del polvo durante la molienda se debe a la influencia del PCA en los mecanismos de soldadura en frío y fractura involucrados en el proceso. Bajo la presencia de un PCA, se espera que el proceso de MM esté dominado por la fractura, lo que llevará a una disminución en el tamaño de partícula (Shaw et al., 2003; Hong et al., 2000). Debido al endurecimiento por trabajo en frío, las partículas más grandes no son capaces de soportar repetidamente la deformación mecánica y se rompen en partículas más pequeñas. La morfología relativamente equiaxial y el tamaño de partícula uniforme presentado por la mezcla con 1% de SA (Figura 5.26) son el resultado de un equilibrio entre los fenómenos de soldadura en frío y fractura, lo que puede ser un indicativo de que la cantidad de PCA añadido no ha sido suficiente. Nouri y Hodgson reportaron una tendencia muy similar cuando trabajaron con la mezcla mecánica de Ti-16Sn-4Nb con 1% de SA (Nouri et al., 2010). Por el contrario, la morfología irregular y poco circular presentada por las partículas de las mezclas con 2% de NaCl y 0,5% de Ca son indicios que hubo un dominio de la fractura en el proceso de molienda

Las variaciones en la distribución del tamaño de partícula pueden ser útiles para comprender la compactabilidad de los polvos, pero además puede brindar información

para verificar la eficiencia del PCA en un tiempo dado de molienda. Un PCA eficaz tenderá a producir una distribución de partícula más amplia, como es el caso de la mezcla con NaCl (Figura 5.23) (Nouri et al., 2010). Este comportamiento está relacionado con las etapas típicas del proceso de molienda de alta energía, donde no hay un equilibrio adecuado entre la soldadura en frío y fractura de las partículas. Sin embargo, la forma amplia y asimétrica de la curva también puede ser indicativo de una distribución no homogénea de PCA entre las partículas de polvo, lo que resulta en partículas con diferentes formas y tamaños. Además, el hecho de que 12 horas es considerado un tiempo de molienda corto, pudo haber contribuido a la obtención de una amplia gama de tamaños y formas. En ese sentido, se anticipa que para tiempos de molienda más prolongados, la repetida fractura de las partículas en partículas más pequeñas sea capaz de producir una distribución de partícula más uniforme.

Previo al tratamiento de fusión superficial por láser la microestructura de las aleaciones presentaba granos equiaxiales con un tamaño medio de 29  $\mu\text{m}$  (Tabla 5.10). Después de aplicar el tratamiento, la ZAC aún conserva la morfología del cristal equiaxial pero los granos han aumentado levemente su tamaño medio (entre 7 - 21% para la condición 2 y 20 - 31% para la condición 3), mientras que la ZF presenta un crecimiento dendrítico típico de una solidificación rápida con granos aún más grandes que los contenidos en la ZAC. La ZF se puede dividir en dos regiones de acuerdo con el tipo de crecimiento de solidificación, una que inicia en la interfaz ZF/ZAC y está conformada por granos de morfología columnar y otra más cercana a la superficie compuesta de granos equiaxiales. Este fenómeno en el cual los granos de la ZAC recristalizan y aumentan su tamaño también es reportado en el estudio de Fanton y col. (Fanton et al., 2020), pero de manera más acentuada puesto que trabajaron con una aleación  $\beta$  deformada con un tamaño de grano muy fino, lo que la hace propensa a experimentar una recristalización pronunciada tras el aporte de energía mediante el láser. Contrariamente, la variación del tamaño de grano entre la ZAC y la ZF obtenida en esta investigación no ha sido tan amplia. Ello puede explicarse por el hecho de que la presencia de porosidad frena el movimiento de los bordes de grano y, por tanto, el crecimiento de grano (Devesa, 2013). Es decir, existe un crecimiento de grano pero limitado.

# Capítulo 7

## Conclusiones

En base a los resultados obtenidos en las distintas etapas de la investigación, donde se han desarrollado aleaciones  $\beta$  Ti-Nb-Mo mediante pulvimetalurgia, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

- La aleación fundida de referencia Ti-27Nb-8Mo exhibió una microestructura constituida por fase  $\beta$ , acompañada de una leve presencia de fase  $\alpha''$  y con un tamaño promedio de grano de alrededor de 250  $\mu\text{m}$ . Respecto de las propiedades mecánicas, presentó una microdureza (187 HV), la cual se encuentra muy por debajo de los estándares (250 - 400 HV).
- A medida que se incrementó el contenido de Nb y se redujo el contenido de Mo en las aleaciones de mezcla elemental, la densidad relativa de las aleaciones disminuyó progresivamente, hasta un total de 4% desde la aleación Ti-13Nb-12Mo hasta la aleación Ti-35Nb-6Mo.

- Pese a mantener constante el valor de  $Mo_{eq}$ , se consiguió estabilizar casi completamente la fase  $\beta$  a partir de un 27% (junto a un 8% de Mo) de Nb. Asimismo, se observó la presencia de fase  $\omega$  en todas las aleaciones estudiadas.
- Se obtuvo una tendencia decreciente del tamaño promedio de grano con el aumento del contenido de Nb. La aleación Ti-27Nb-8Mo presentó un tamaño de grano promedio de 29  $\mu m$ , casi un orden de magnitud menos que el tamaño de grano exhibió por la aleación fundida de referencia.
- La adición de Nb tuvo una influencia decreciente en el módulo de elasticidad, arrojando una reducción total de alrededor de 27%. El menor módulo lo obtuvo la aleación Ti-35Nb-6Mo sinterizada a 1250°C, con un valor de 67 GPa, el cual se encuentra muy por debajo del presentado por la aleación comercial Ti-6Al-4V ELI y bastante más próximo al módulo elástico del hueso cortical.
- A partir de un 27% (junto a un 8% de Mo) se observó un incremento significativo en la resistencia y deformación mecánica de las aleaciones. La aleación Ti-27Nb-8Mo exhibió una resistencia de 1472 MPa y una deformación de 5,6 %, siendo éstos los valores más altos de entre todas las aleaciones.
- La dureza disminuyó progresivamente con la adición de Nb, pasando de 390 HV a 285 HV, lo que representa una reducción del 27%.
- El aumento de la temperatura de sinterización de 1250°C a 1350°C redujo la porosidad de la aleación Ti-35Nb-6Mo en torno al 27%. Asimismo, los poros exhibieron un menor tamaño y una morfología más redondeada.
- La nucleación de fase  $\alpha$  en borde de grano se vio favorecida con el aumento de la temperatura de sinterización de la aleación Ti-35Nb-6Mo, mientras que el tamaño promedio de grano aumentó casi un 100%.
- En cuanto a las propiedades mecánicas, el aumento de la temperatura de sinterización en la aleación Ti-35Nb-6Mo provocó una disminución del 5% de la resistencia mecánica y un aumento del 6 % de la deformación. Por su parte, el módulo elástico aumentó de 71 a 74 GPa.

- El agente controlador de proceso NaCl mostró el mejor desempeño en términos de rendimiento de polvo en la mezcla mecánica de la aleación Ti-35Nb-6Mo, permitiendo la recuperación del 100% de polvo inicialmente introducido. Tras 12h de molienda, el rendimiento del proceso con NaCl fue un 12% y 19% mayor que en los casos donde se añadieron Ca y SA, respectivamente.
- La homogeneidad química de la aleación mejoró significativamente tras 12h de molienda. No obstante, el uso de SA como PCA promovió la formación de la fase no deseada TiC, mientras que el oxígeno residual en las jarras impulsó la formación de fase  $\alpha$  a unos niveles muy superiores en comparación con la aleación obtenida por mezcla elemental.
- El proceso de mezcla mecánica resultó en un aumento de la dureza de 24 - 55 % frente a su aleación par obtenida por mezcla elemental. La mayor dureza la exhibió la aleación mezclada mecánicamente con SA, arrojando un valor de 443 HV.
- La densidad relativa de las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica se redujo en torno al 4 - 17 %, donde la porosidad no solamente aumentó su fracción en volumen sino que los poros presentaron una morfología menos redondeada. Todo lo anterior acabó afectando negativamente la resistencia y deformación mecánica a flexión, obteniéndose prácticamente una tercera parte de los valores alcanzados por ME.
- La aleación mezclada mecánicamente con Ca exhibió una pésima sinterización en las regiones más externas de las probetas, revelada por los valores de porosidad, contracción y densidad relativa, y confirmada en las imágenes de microscopía electrónica. Ello condujo a una resistencia mecánica muy inferior frente al resto de aleaciones.
- Las condiciones 2 y 3 de irradiación láser resultaron las más apropiadas para el tratamiento de áreas extensas de fusión superficial por láser sobre las aleaciones Ti-27Nb-8Mo y Ti-35Nb-6Mo.
- La condición 2 sobre la aleación Ti-27Nb-8Mo generó poros de gran tamaño en la interfaz ZF/ZAC que perjudicaron significativamente las propiedades mecánicas.
- La elevada tasas de calentamiento/enfriamiento provocó la formación de una estructura dendrítica en la ZF, con una leve presencia de la fase martensita  $\alpha''$  en una matriz de

fase  $\beta$ . Se observó una mayor estabilización de la fase martensita  $\alpha''$  para la condición 2 con una mayor tasa de enfriamiento. El calentamiento inducido por el tratamiento también impulsó el crecimiento de grano en la ZAC con respecto al MB, aumentando en 7 - 21 % para la condición 2 y en 21 - 31% para la condición 3.

- La fusión superficial mejoró considerablemente la homogeneidad química en la ZF. Adicionalmente, se ha conseguido cerrar efectivamente la porosidad abierta en las superficies donde se ha aplicado el tratamiento de fusión por láser.
- La fusión superficial aumentó la resistencia y deformación mecánica a flexión, con excepción de la aleación Ti-27Nb-8Mo en su condición 2 debido a la formación de grietas en las paredes laterales de la muestra producto del tratamiento láser. La aleación Ti-27Nb-8Mo C3 presentó los valores más altos de ambas propiedades.
- El módulo de elasticidad disminuyó 5 - 7 % después de aplicar el tratamiento de fusión superficial por láser, ubicándose en el rango de 67 - 72 GPa para la aleación Ti-27Nb-8Mo y 61 - 67 GPa para la aleación Ti-35Nb-6Mo.
- En términos generales, la aleación Ti-27Nb-8Mo tratada superficialmente mediante fusión por láser bajo la condición 3 exhibió las propiedades más adecuadas de cara a los estándares establecidos para implantes en aplicaciones biomédicas.

# Conclusions

According to the results obtained throughout the different stages of this investigation, in which the development of  $\beta$  Ti-Nb-Mo alloys through powder metallurgy was studied, the following conclusions can be drawn.

- The cast Ti-27Nb-8Mo reference alloy exhibited a common dendritic-type microstructure consisting of the  $\beta$  phase, together with a slight presence of  $\alpha''$  phase and an average grain size of around 250  $\mu\text{m}$ . Regarding the mechanical properties, it presented a microhardness (187 HV), which is well below the standards (250 - 400 HV).
- With the addition of Nb content, together with the reduction of Mo content, the relative density of the alloys progressively decreased, to a total of 4% from the Ti-13Nb-12Mo to the Ti-35Nb-6Mo alloy.
- Despite maintaining the  $\text{Mo}_{\text{eq}}$  value constant, the  $\beta$  phase was almost entirely stabilized from 27% (together with 8% of Mo content) of Nb content. Also, the presence of phase  $\omega$  was observed in all the studied alloys.
- A decreasing trend in the average grain size was obtained with the addition of Nb content. The Ti-27Nb-8Mo alloy exhibited an average grain size of 29  $\mu\text{m}$ , almost an order of magnitude less than the grain size exhibited by the reference melted alloy.
- The addition of Nb had a decreasing influence in the elastic modulus, representing an overall reduction of approximately 27%. Ti-35Nb-6Mo alloy exhibited the

lowest modulus with 67 GPa, which is lower than that of commercial Ti-6Al-4V ELI alloy and much closer to the elastic modulus of the cortical bone.

- From 27% of Nb content (together with 8% Mo), a significant increase in the strength and mechanical deformation of the alloys was observed. The Ti-27Nb-8Mo alloy exhibited a maximum strength of 1472 MPa and deformation of 5.6%, being the highest values among all the alloys.
- The hardness progressively decreased with the addition of Nb, going from 390 HV to 285 HV, which represents a reduction of 27%.
- The increase in the sintering temperature from 1250°C to 1350°C decreased the porosity of the Ti-35Nb-6Mo alloy by about 27%. The porosity also exhibited a smaller size and a more rounded morphology.
- The  $\alpha$  phase nucleation around the grain boundaries was favored when increasing the sintering temperature of the Ti-35Nb-6Mo alloy, whereas the average grain size increased almost 100%.
- Regarding the mechanical properties, the increase in the sintering temperature of the Ti-35Nb-6Mo alloy caused a 5% decrease in the mechanical strength and a 6% increase in the mechanical deformation. On the other hand, the elastic modulus increased from 71 to 74 GPa.
- The NaCl process control agent showed the best performance in terms of powder yield during the mechanical milling of the Ti-35Nb-6Mo alloy, allowing the recovery of 100% of the powder initially added. After a milling time of 12h, Ca and SA agents showed 12% and 19% lower powder yield, respectively, in comparison to NaCl agent.
- The chemical homogeneity of the alloy improved significantly after 12h of milling. However, the use of SA as PCA induced the formation of the undesired TiC phase, whereas the residual oxygen inside the jars induced the formation of the  $\alpha$  phase to a higher level in comparison to the elemental blended alloy.

- The mechanical milling process increased the hardness in 24 - 55% in comparison to the same alloy obtained by elemental blending. The alloy milled with SA exhibited the highest hardness, with a value of 443 HV.
- The relative density of the mechanical milled alloys decreased around 4 - 17%, where the porosity not only increased its volume fraction but the pores exhibited a less rounded morphology. All of the above ended up negatively affecting the bending strength and mechanical deformation, exhibiting almost a third of the value presented by the elemental blended alloy.
- The alloy mechanically milled with Ca exhibited a poor sintering in the outermost regions of the specimens, revealed by the porosity, shrinkage, and relative density results, and confirmed in the SEM images. This led to a much lower mechanical strength in comparison to the rest of the alloys.
- Conditions 2 and 3 showed the best overall performance regarding the laser surface treatment of large areas on Ti-27Nb-8Mo and Ti-35Nb-6Mo alloys.
- Condition 2 on the surface of the Ti-27Nb-8Mo alloy generated large pores around the MZ/HAZ boundary, which significantly affected the mechanical properties.
- The high heating/cooling rates induced the formation of a dendritic structure in the ZF, with a slight presence of martensite  $\alpha$ -phase inside the  $\beta$ -phase matrix. Greater stabilization of the martensite  $\alpha$ -phase was observed for condition 2 with a higher cooling rate. Treatment-induced heating also boosted the grain growth in the HAF relative to MB, increasing by 7 - 21% for condition 2 and 21 - 31% for condition 3.
- The surface melting treatment significantly improved chemical homogeneity in the MZ. Moreover, the treatment was able to close the open porosity on the surfaces where the laser fusion treatment was applied.
- The surface melting treatment increased the bending mechanical strength and deformation, with the exception of the Ti-27Nb-8Mo alloy on its condition 2. Ti-27Nb-8Mo C3 alloy exhibited the highest values of both mechanical properties.

- The elastic modulus decreased 5 - 7% after applying the laser surface treatment, falling in the range of 67 - 72 GPa for Ti-27Nb-8Mo alloy and 61 - 67 GPa for Ti-35Nb-6Mo alloy.
- In general, Ti-27Nb-8Mo alloy, which surface was laser melted treated under condition 3, exhibited the most suitable properties for biomedical applications as implant.

# Futuras líneas de investigación

En toda investigación es habitual encontrar posibles vertientes que conduzcan a nuevas propuestas, normalmente con la esperanza de progresar en la materia que se está investigando. En este trabajo, el hecho de haber abarcado distintas técnicas dentro de la pulvimetalurgia abre el abanico de posibles rutas futuras para continuar mejorando las propiedades de las aleaciones de titanio para aplicaciones biomédicas. A continuación se enumeran una serie de propuestas para futuras líneas de investigación de podrían ser interesantes.

## **8.1 Consolidación de los polvos mezclados mecánicamente mediante técnicas como ERS o SPS**

Como se ha demostrado, la mezcla mecánica de polvos produce un endurecimiento por trabajo en frío del polvo y su consolidación por la ruta convencional de prensado y sinterizado no es capaz de densificar el material a los niveles deseados. Además, los prolongados tiempos de sinterización dan lugar a la difusión de los elementos estabilizadores  $\alpha$  como el O, C y N. De acuerdo con la literatura, puede resultar interesante acudir a otros métodos de consolidación como el sinterizado por plasma (*spark plasma sintering*, SPS) o el sinterizado por resistencia eléctrica (*electrical resistance sintering*, ERS), donde la sinterización del material se lleva a cabo muy rápidamente y al mismo tiempo se ejerce la presión. Con estas técnicas, no solamente se alcanza una densificación muy superior sino que también los autores reportan una mayor retención de la fase  $\beta$  en la microestructura por ser un método rápido de consolidación que entorpece la nucleación de  $\alpha$ .

## **8.2 Tratamiento de fusión superficial por láser sobre las aleaciones obtenidas por mezcla mecánica y anodizado electroquímico sobre las superficies tratadas.**

Una alternativa adicional es combinar el tratamiento de fusión por láser sobre la superficie de las aleaciones obtenidas a partir de la mezcla mecánica, ya sea que se hayan consolidado por prensado o sinterizado convencional o mediante una consolidación más rápida como ERS o SPS. De esta forma, se cierra la porosidad abierta y se prepara la superficie para un tratamiento de anodizado electroquímico que es particularmente interesante porque permite obtener una rugosidad adecuada para la osteointegración del tejido óseo sobre el implante. Con estas tres técnicas se asegura en una primera instancia la estabilización de la fase  $\beta$  cuyo módulo elástico es inferior, así como una densificación adecuada y una superficial ideal para los procesos biológicos posteriores de integración.

Otro aspecto importante que sería interesante profundizar es evaluar la variación de las tensiones superficiales tras aplicar el tratamiento superficial por fusión láser, ya que éstas suelen reducirse debido al calor suministrado durante el proceso, lo que puede resultar beneficioso para las propiedades mecánicas finales de la superficie tratada y de las aleaciones en general.

## **8.3 Ampliar el estudio de las aleaciones Ti-Nb-Mo de acuerdo con los requerimientos de los biomateriales.**

Debido a que esta investigación se ha enfocado más en la faceta de procesamiento y la microestructura y propiedades mecánicas resultantes, puede ser particularmente interesante extender el estudio hacia la evaluación de la resistencia a la corrosión y los aspectos relacionados con la biocompatibilidad como la liberación de iones, crecimiento celular y osteointegración.

# Publicaciones

**M. Viera, M. Haro, A. Amigó, J. Lario, V. Amigó**

*Desarrollo de Aleaciones Beta Ti-35Nb-6Mo Mediante Pulvimetalurgia*

VI Congreso Nacional de Pulvimetalurgia. 08 al 10 de junio de 2017. Ciudad Real, España.

Modalidad: Ponencia Oral.

**M. Viera, J. Lario, A. Vicente, V. Amigó**

*Influence Of Nb Content On Microstructure And Mechanical Properties Of Powder Sintered Ti-Nb-Mo Alloys*

Congreso Europeo de Pulvimetalurgia EuroPM2017. 01 al 04 de octubre de 2017.

Milano, Italia.

ISSN 978-1-899072-49-1, Pag. 761-767.

Modalidad: Ponencia Oral.

**M. Viera, J. Amado, M. Tobar, A. Vicente, V. Amigó**

*Surface Laser Remelting of Pressed and Sintered Ti-35Nb-6Mo beta Alloy*

Congreso Europeo de Pulvimetalurgia EuroPM2018. 14 al 18 de octubre de 2018.

Bilbao, España.

Modalidad: Ponencia Oral.

Actualmente se están preparando dos artículos con la intención divulgarlos en revistas de alto impacto. A continuación se presenta cada uno de estos:

**M. Viera**, C.R.M Afonso, E.D Gonzalez, J. Lario, V. Amigó

*Effect of Laser Surface Remelting on Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Pressed and Sintered Ti27Nb8Mo Beta Alloy*

Grado de avance: 80%

#### **Abstract**

The surface of a porous Ti-27Nb-8Mo beta alloy has been treated by laser surface melting (LSM). Rectangular bulk samples were obtained by conventional press and sinter route and the surface treatment was carried out on the bigger area sections. Two different laser parameters were applied for comparison. The same alloy has also been obtained by copper mold casting to use it as reference. Thus, this work aims to study the influence of the melted surface on the microstructure evolution and mechanical properties of a pressed and sintered Ti27Nb8Mo beta alloy. XRD, Scanning and transmission electron microscopy were carried out to characterize the microstructure, whereas mechanical properties were evaluated by nanoindentation, microhardness, bending test and Sonelastic (elastic modulus). Following the LSR treatment, the results showed a positive decrease in the residual open porosity and a significant improvement in the chemical homogeneity within the melted layer. Meanwhile, the elongation of the melted alloys clearly increased.

**M. Viera**, E. Gouveia, A. VicenteJ. Lario, V. Amigó

*Effect of Laser Surface Remelting on Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Pressed and Sintered Ti27Nb8Mo Beta Alloy*

Grado de avance: 50%

### **Abstract**

ECAS (Electric Current Assisted Sintering), belongs to a family of consolidation methods that combine mechanical pressure and electric and thermal fields to improve the bond and densification of particles. Within the high densification processes, the ERS (Electric Resistance Sintering) method stands out as a low energy, high current density, and very quick process. However, there are just a few works of complex alloys developed through this technique. This work presents the development of a Ti-27Nb-8Mo beta alloy by ERS technique, evaluating the influence of time and intensity of current on the microstructure and mechanical properties of the alloy. The microstructure has been characterized by XRD, optical microscopy, SEM and EBSD. The elastic modulus, the flexural strength and the microhardness have been determined to evaluate the mechanical properties. The results indicate that higher current intensities and longer sintering times tend to produce higher densified microstructures.

# Referencias bibliográficas

A.D. Jatkar, P.S. Gilman, and R. C. B. (1986). U.S. Patent 4624705.

Aguilar, C., Guzman, P., Lascano, S., Parra, C., Bejar, L., Medina, A., & Guzman, D. (2016). Solid solution and amorphous phase in Ti–Nb–Ta–Mn systems synthesized by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 670, 346–355. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.173>

Amigó, A. (2017). *Influencia de las Adiciones de Fe en las Aleaciones de Ti-Nb-Ta Obtenidas Mediante Tecnología de Polvos, Para Aplicaciones Biomédicas*. Universidad Politécnica de Valencia. Retrieved from <http://hdl.handle.net/10251/80618>

Ankem, S., & Seagle, S. R. (1984). Heat treatment of metastable beta titanium alloys. *Beta Titanium Alloys in the 80's*, 107–126.

Atapour, M., Pilchak, A. L., Frankel, G. S., & Williams, J. C. (2011). Corrosion behavior of  $\beta$  titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 31(5), 885–891. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.02.005>

Bahmanpour, H. (2011). *Synthesis and Deformation Behavior of Nanocrystalline Copper Alloys*.

Barceloux, D. G. (1999a). Chromium. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*,

37(2), 173–194. <https://doi.org/10.1081/CLT-100102418>

Barceloux, D. G. (1999b). Nickel. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 37(2), 239–258. <https://doi.org/10.1081/CLT-100102423>

Chen, J. H., Liu, C., You, L., & Simmons, C. A. (2010). Boning up on Wolff's Law: Mechanical regulation of the cells that make and maintain bone. *Journal of Biomechanics*, 43(1), 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2009.09.016>

Cotton, J. D., Briggs, R. D., Boyer, R. R., Tamirisakandala, S., Russo, P., Shchetnikov, N., & Fanning, J. C. (2015). State of the art in beta titanium alloys for airframe applications. *Jom*, 67(6), 1281–1303.

D.L. Olson, T.A. Siewert, S. Liu, G. R. E. (Ed.). (1993). *ASM Handbook: Welding, Brazing and Soldering* (Vol 6). ASM International.

Dabhade, V. V., Rama Mohan, T. R., & Ramakrishnan, P. (2001). Synthesis of nanosized titanium powder by high energy milling. *Applied Surface Science*, 182(3–4), 390–393. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00456-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00456-1)

Davis, R., Flower, H. M., & West, D. R. F. (1979). Martensitic transformations in Ti-Mo alloys. *Journal of Materials Science*, 14(3), 712–722.

De Fontaine, D., Paton, N. E., & Williams, J. C. (1971). The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions. *Acta Metallurgica*, 19(11), 1153–1162.

Dean, R. S., Long, J. R., Wartman, F. S., & Anderson, E. L. (1946). Preparation and properties of ductile titanium. *Trans. Amer. Inst. Mining Metall. Engineers*, 166, 369–381.

Del Pino, A. P., Serra, P., & Morenza, J. L. (2002). Oxidation of titanium through Nd:YAG laser irradiation. *Applied Surface Science*, 197, 887–890.

Devesa, F. (2013). *Desarrollo y Caracterización de Aleaciones Ti-Nb-Sn Obtenidas Por Vía Pulvimetalúrgica*. Universidad Politécnica de Valencia. Retrieved from <http://hdl.handle.net/10251/28211>

Domingo, J. L. (1996). Vanadium: a review of the reproductive and developmental toxicity. *Reproductive Toxicology*, *10*(3), 175–182.

Dutta Majumdar, J., Galun, R., Mordike, B. L., & Manna, I. (2003). Effect of laser surface melting on corrosion and wear resistance of a commercial magnesium alloy. *Materials Science and Engineering A*, *361*(1–2), 119–129. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00519-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00519-7)

Eisenbarth, E., Velten, D., Müller, M., Thull, R., & Breme, J. (2004a). Biocompatibility of  $\beta$ -stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*, *25*(26), 5705–5713. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.01.021>

Eisenbarth, E., Velten, D., Müller, M., Thull, R., & Breme, J. (2004b). Biocompatibility of  $\beta$ -stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*, *25*(26), 5705–5713.

Esteban, P. G. (2009). *Diseño y Procesado Por Vía Pulvimetalúrgica Convencional de Aleaciones de Ti de Bajo Coste*. Universidad Carlos III de Madrid.

Eylon, D. (1979). Faceted fracture in beta annealed titanium alloys. *Metallurgical Transactions A*, *10*(3), 311–317.

Eylon, Daniel, Froes, F. H., & Abkowitz, S. (1998). *ASM Handbook Vol. 7: Powder Metal Technologies and Applications*. Materials Park, OH: ASM International.

Fanton, L., de Lima, N. B., Encinas, E. R., Borrás, V. A., Afonso, C. R. M., & Fogagnolo, J. B. (2020). Effects of laser surface melting on crystallographic texture, microstructure, elastic modulus and hardness of Ti–30Nb–4Sn alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, *30*(2), 392–404. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65221-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65221-9)

Fognolo, J. B., Ruiz-Navas, E. M., Robert, M. H., & Torralba, J. M. (2003). The effects of mechanical alloying on the compressibility of aluminium matrix composite powder. *Materials Science and Engineering A*, 355(1–2), 50–55. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00057-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00057-1)

Fray, D. J. (2008). Novel methods for the production of titanium. *International Materials Reviews*, 53(6), 317–325. <https://doi.org/10.1179/174328008X324594>

Fujita, T., Ogawa, A., Ouchi, C., & Tajima, H. (1996). Microstructure and properties of titanium alloy produced in the newly developed blended elemental powder metallurgy process. *Materials Science and Engineering A*, 213(1–2), 148–153. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10232-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10232-X)

Gabriel, S. B., De Almeida, L. H., Nunes, C. A., Dille, J., & Soares, G. A. (2013). Maximisation of the ratio of microhardness to the Young's modulus of Ti-12Mo-13Nb alloy through microstructure changes. *Materials Science and Engineering C*, 33(6), 3319–3324. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.04.015>

Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., & Gogia, A. K. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. *Progress in Materials Science*, 54(3), 397–425. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>

Giffoni, Y. A., Ramos, E. C. T., Sandim, H. R. Z., Pacheco, M. T. T., Silva, G. (2008). Structural Evaluation of Mechanically Alloyed Ti-Nb Powders. *Materials Science Forum*, 591–593, 141–146.

Gilman, P. S., & Nix, W. D. (1981). The structure and properties of aluminum alloys produced by mechanical alloying: Powder processing and resultant powder structures. *Metallurgical Transactions A*, 12(5), 813–824.

Goldberg, A. J., & Shastry, C. V. (1984). Age hardening of orthodontic beta titanium alloys. *Journal of Biomedical Materials Research*, 18(2), 155–163.

Goldberg, J., & Burstone, C. J. (1979). An evaluation of beta titanium alloys for use in

orthodontic appliances. *Journal of Dental Research*, 58(2), 593–599.

Grosdidier, T., Combres, Y., Gautier, M. E., & Philippe, J. (2000). Effect of microstructure variations on the formation of deformation-induced martensite and associated tensile properties in a  $\beta$  metastable Ti alloy. *Metall. Mater. Trans. A*, 31(4), 1095–1106.

Grosjean, M. H., & Roué, L. (2006). Hydrolysis of Mg-salt and MgH<sub>2</sub>-salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production. *Journal of Alloys and Compounds*, 416(1–2), 296–302. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.008>

Guo, H., Zhao, Z., Duan, C., & Yao, Z. (2008). The Powder Sintering and Isothermal Forging of Ti-10V-2Fe-3Al. *JOM*, 60(11), 47–49.

Guo, S., Meng, Q., Zhao, X., Wei, Q., & Xu, H. (2015). Design and fabrication of a metastable  $\beta$ -type titanium alloy with ultralow elastic modulus and high strength. *Scientific Reports*, 5(1), 1–8.

Guo, Z., Malinov, S., & Sha, W. (2005). Modelling beta transus temperature of titanium alloys using artificial neural network. *Computational Materials Science*, 32(1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2004.05.004>

Hallab, N. J., Anderson, S., Stafford, T., Glant, T., & Jacobs, J. J. (2005). Lymphocyte responses in patients with total hip arthroplasty. *Journal of Orthopaedic Research*, 23(2), 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.orthres.2004.09.001>

Hallab, N. J., & Jacobs, J. J. (2009). Biologic effects of implant debris. *Bulletin of the NYU Hospital for Joint Diseases*, 67(2), 182–188.

Hanada, S., Matsumoto, H., & Watanabe, S. (2005). Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues. In *International congress series* (Vol. 1284, pp. 239–247). Elsevier.

Hida, M. (1997). Solid Solubility in Nanocrystalline Ti/Mg and Mg/Ti Composites Powder Produced by Mechanical Alloying. *Materials Science Forum*, 235–238(1), 187–92.

Hida, M., Asai, K., Takemoto, Y., & Sakakibara, A. (1996). Solid Solubility in Nanocrystalline Ti/Mg and Mg/Ti Composites Powder Produced by Mechanical Alloying. *Materials Science Forum*, 235–238, 187–192.

Ho, W. F., Ju, C. P., & Chern Lin, J. H. (1999). Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. *Biomaterials*, 20(22), 2115–2122. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00114-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00114-3)

Hon, Y.-H., Wang, J.-Y., & Pan, Y.-N. (2003). Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys. *Materials Transactions*, 44(11), 2384–2390. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.2384>

Hong, S., Lee, D., & Kim, B. (2000). Manufacturing of aluminum flake powder from foil scrap by dry ball milling process. *Journal of Materials Processing Technology*, 100, 105–109.

Hussein, M. A., Suryanarayana, C., & Al-Aqeeli, N. (2015). Fabrication of nano-grained Ti-Nb-Zr biomaterials using spark plasma sintering. *Materials and Design*, 87, 693–700. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.082>

Iijima, M., Muguruma, T., Brantley, W. A., & Mizoguchi, I. (2011). Comparisons of nanoindentation, 3-point bending, and tension tests for orthodontic wires. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 140(1), 65–71.

Ikehata, H., Nagasako, N., Furuta, T., Fukumoto, A., Miwa, K., & Saito, T. (2004). First-principles calculations for development of low elastic modulus Ti alloys. *Physical Review B*, 70(17), 174113.

Inamura, T., Fukui, Y., Hosoda, H., Wakashima, K., & Miyazaki, S. (2005). Mechanical properties of Ti-Nb biomedical shape memory alloys containing Ge or Ga. *Materials*

*Science and Engineering C*, 25(3), 426–432. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.01.025>

Ivanov, E., Konstanchuk, I., Bokhonov, B., & Boldyrev, V. V. (2003). Hydrogen interaction with mechanically alloyed magnesium-salt composite materials. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 15–16, 579–582. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/jmmm.15-16.579>

Ivasishin, O. M., & Savvakina, D. G. (2010). The impact of diffusion on synthesis of high-strength titanium alloys from elemental powder blends. In *Key Engineering Materials* (Vol. 436, pp. 113–121). Trans Tech Publ.

J.R. Davis, & ASM. (2003). *Handbook of materials for medical devices*. (J.R. Davis, Ed.). ASM international.

Juvvadi, S. R., Kailasam, V., Padmanabhan, S., & Chitharanjan, A. B. (2010). Physical, mechanical, and flexural properties of 3 orthodontic wires: an in-vitro study. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 138(5), 623–630.

Kaneko, K., Yokoyama, K., Moriyama, K., Asaoka, K., Sakai, J., & Nagumo, M. (2003). Delayed fracture of beta titanium orthodontic wire in fluoride aqueous solutions. *Biomaterials*, 24(12), 2113–2120.

Khorev, A. I. (2011). Alloying titanium alloys with rare-earth metals. *Russian Engineering Research*. <https://doi.org/10.3103/S1068798X11110104>

Kikuchi, M., Takahashi, M., & Okuno, O. (2003). Mechanical properties and grindability of dental cast Ti-Nb alloys. *Dental Materials Journal*, 22(3), 328–342. <https://doi.org/10.4012/dmj.22.328>

Kishore Babu, N., Kallip, K., Leparoux, M., AlOgab, K. A., Talari, M. K., & Alqahtani, N. M. (2017). High strength Ti-6Al-4V alloy fabricated by high-energy cube milling using calcium as process control agent (PCA) and spark plasma sintering. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 93(1–4), 445–453. <https://doi.org/10.1007/s00170-017-9994-9>

Klar, E., & Samal, P. K. (2007). *Powder metallurgy stainless steels: processing, microstructures, and properties*. (ASM Intern).

Kolli, R. P., & Devaraj, A. (2018). A review of metastable beta titanium alloys. *Metals*, 8(7), 1–41. <https://doi.org/10.3390/met8070506>

Kopova, I., Stráský, J., Harcuba, P., Landa, M., Janeček, M., & Bačáková, L. (2016). Newly developed Ti–Nb–Zr–Ta–Si–Fe biomedical beta titanium alloys with increased strength and enhanced biocompatibility. *Materials Science and Engineering: C*, 60, 230–238.

Kou, S., Hsu, S. C., & Mehrabian, R. (1981). Rapid melting and solidification of a surface due to a moving heat flux. *Metallurgical Transactions B*, 12(1), 33–45.

Koul, M. ., & Breedis, J. F. (1970). Phase Transformation in Beta Isomorphous Titanium Alloys. *Acta Metall.*, 18, 579–588.

Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., & Yashiro, T. (1998). Design and mechanical properties of new i type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering A*, 243, 244–249. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00808-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00808-3)

Kwasniak, P., Muzyk, M., Garbacz, H., & Kurzydłowski, K. J. (2015). Clustering of O-X, X = (Ag, Al, Ga, Sn, Sc, Zn, Zr) point defects in hexagonal Ti: Formation mechanism and ductility variations. *Materials Chemistry and Physics*, 154, 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.056>

Kwasniak, P., Wróbel, J. S., & Garbacz, H. (2018). Origin of low Young modulus of multicomponent, biomedical Ti alloys - Seeking optimal elastic properties through a first principles investigation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 88(August), 352–361. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.08.040>

Langlade, C., Vannes, A. B., Krafft, J. M., & Martin, J. R. (1998). Surface modification and tribological behaviour of titanium and titanium alloys after YAG-laser treatments.

*Surface and Coatings Technology*, 100–101(1–3), 383–387.  
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00653-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00653-1)

Langley-hobbs, S. J., Voss, K., Lapish, J. P., & Montavon, P. M. (2009). *Orthopedic implants. Feline Orthopedic Surgery and Musculoskeletal Disease*. Elsevier Inc.  
<https://doi.org/10.1016/B978-070202986-8.00035-5>

Lee, C. M., Ju, C. P., & Lin, J. H. C. (2002). Structure ± property relationship of cast Ti ± Nb alloys, 314–322.

Lee, E. (2004). *Microstructure Evolution and Microstructure/Mechanical Properties Relationships in  $\alpha + \beta$  Titanium Alloys*. The Ohio State University.

Li, X., Ye, S., Yuan, X., & Yu, P. (2019). Fabrication of biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy with high strength and low elastic modulus by powder metallurgy. *Journal of Alloys and Compounds*, 772, 968–977. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.262>

Li, Y., Yang, C., Zhao, H., Qu, S., Li, X., & Li, Y. (2014). New developments of Ti-based alloys for biomedical applications. *Materials*, 7(3), 1709–1800.  
<https://doi.org/10.3390/ma7031709>

Long, M., & Rack, H. J. (1998). Titanium alloys in total joint replacement--a materials science perspective. *Biomaterials*, 19(18), 1621–1639. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00146-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00146-4)

Lorna J. Gibson, M. F. A. (1999). *Cellular Solids: Structure and Properties* (illustrate). Cambridge University Press.

Lu, L., & Zhang, Y. F. (1999). Influence of process control agent on interdiffusion between Al and Mg during mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 290(1–2), 279–283. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00221-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00221-2)

Lütjering, G., & Williams, J. C. (2007a). *Springer Science & Business Media*. Springer

Science & Business Media.

Lütjering, G., & Williams, J. C. (2007b). *Titanium*. Springer Science & Business Media.

Ma, Z., Samuel, A. M., Samuel, F. H., Doty, H. W., & Valtierra, S. (2008). A study of tensile properties in Al – Si – Cu and Al – Si – Mg alloys: Effect of beta-iron intermetallics and porosity. *Materials Science and Engineering A*, 490, 36–51. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.01.028>

Maeshima, T., & Nishida, M. (2004). Shape memory properties of biomedical Ti-Mo-Ag and Ti-Mo-Sn alloys. *Materials Transactions*, 45(4), 1096–1100. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.1096>

Manivasagam, G., Dhinasekaran, D., & Rajamanickam, A. (2010). Biomedical Implants : Corrosion and its Prevention - A Review, (i), 40–54.

Manna, I., Chattopadhyay, P. P., Nandi, P., Banhart, F., & Fecht, H. J. (2003). Formation of face-centered-cubic titanium by mechanical attrition. *Journal of Applied Physics*, 93(3), 1520–1524. <https://doi.org/10.1063/1.1530718>

Mareci, D., Chelariu, R., Cailean, A., Brinza, F., Bolat, G., & Gordin, D. M. (2015). Electrochemical characterization of Ti<sub>12</sub>Mo<sub>5</sub>Ta alloys in contact with saline medium. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(1), 345–352.

Martins Júnior, J. R. S., Nogueira, R. A., Araújo, R. O. de, Donato, T. A. G., Arana-Chavez, V. E., Claro, A. P. R. A., ... Grandini, C. R. (2011). Preparation and characterization of Ti-15Mo alloy used as biomaterial. *Materials Research*, 14(1), 107–112.

Martins, R. P., Caldas, S. G. F. R., Ribeiro, A. A., Vaz, L. G., Shimizu, R. H., & Martins, L. P. (2015). Differences in the force system delivered by different beta-titanium wires in elaborate designs. *Dental Press Journal of Orthodontics*, 20(6), 89–96.

- Massalski, T. B. (1992). *Binary alloy phase diagrams*. (3rd ed.). ASM international.
- Matsuno, H., Yokoyama, A., Watari, F., Uo, M., & Kawasaki, T. (2001). Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. *Biomaterials*, 22(11), 1253–1262.
- Meekisho, L. (2010). Quenching of titanium alloys. *Quenching Theory and Technology*, 85–103.
- Menon, E. S. K., & Krishnan, R. (1983). Phase transformations in Ti-V alloys. *Journal of Materials Science*, 18(2), 365–374.
- Mohammed, M. T., & Geetha, M. (2015). Effect of thermo-mechanical processing on microstructure and electrochemical behavior of Ti–Nb–Zr–V new metastable  $\beta$  titanium biomedical alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(3), 759–769.
- Mohammed, M. T., Khan, Z. A., & Siddiquee, A. N. (2014). Beta Titanium Alloys: The Lowest Elastic Modulus for Biomedical Applications: A Review Surface Modifications through FSP View project MACHINING View project. *International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering*, 8(8), 726–731. Retrieved from <https://www.researchgate.net/publication/265396160>
- Monson, P. J. E., & Steen, W. M. (1990). Comparison of laser hardfacing with conventional processes. *Surface Engineering*, 6(3), 185–193.
- Moore, J. J., & Feng, H. J. (1995). Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters. *Progress in Materials Science*, 39(4–5), 243–273. [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(94\)00011-5](https://doi.org/10.1016/0079-6425(94)00011-5)
- Murray, J. L. (1987). Phase diagrams of binary titanium alloys. *ASM International*, 340–345.
- Nag, S., Banerjee, R., & Fraser, H. L. (2005). Microstructural evolution and

strengthening mechanisms in Ti–Nb–Zr–Ta, Ti–Mo–Zr–Fe and Ti–15Mo biocompatible alloys. *Materials Science and Engineering: C*, 25(3), 357–362.

Nag, S., Banerjee, R., & Fraser, H. L. (2009). Intra-granular alpha precipitation in Ti–Nb–Zr–Ta biomedical alloys. *Journal of Materials Science*, 44(3), 808–815.

Nag, S., Banerjee, R., Srinivasan, R., Hwang, J. Y., Harper, M., & Fraser, H. L. (2009).  $\omega$ -Assisted nucleation and growth of  $\alpha$  precipitates in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe  $\beta$  titanium alloy. *Acta Materialia*, 57(7), 2136–2147. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.01.007>

Nazari, K. A., Nouri, A., & Hilditch, T. (2015). Mechanical properties and microstructure of powder metallurgy Ti – xNb – yMo alloys for implant materials. *Materials and Design*, 88, 1164–1174. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.106>

Neacsu, P., Gordin, D.-M. M., Mitran, V., Gloriant, T., Costache, M., & Cimpean, A. (2015). In vitro performance assessment of new beta Ti–Mo–Nb alloy compositions. *Materials Science and Engineering C*, 47, 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.11.023>

Niinomi, M. (1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 243(1–2), 231–236. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00806-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00806-X)

Niinomi, M. (2002). Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33(3), 477.

Niinomi, M. (2003). Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Science and Technology of Advanced Materials*, 4(5), 445–454. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2003.09.002>

Niinomi, M. (2008). Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 1(1), 30–42. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2007.07.001>

Niinomi, M., Hattori, T., Morikawa, K., Kasuga, T., Suzuki, A., Fukui, H., & Niwa, S. (2002). Development of low rigidity  $\beta$ -type titanium alloy for biomedical applications. *Materials Transactions*, 43(12), 2970–2977.

Nnamchi, P. S., Obayi, C. S., Todd, I., & Rainforth, M. W. (2016). Mechanical and electrochemical characterisation of new Ti-Mo-Nb-Zr alloys for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 60, 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.12.023>

Nouri, A., Hodgson, P. D., & Wen, C. E. (2010). Effect of process control agent on the porous structure and mechanical properties of a biomedical Ti-Sn-Nb alloy produced by powder metallurgy. *Acta Biomaterialia*, 6(4), 1630–1639. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.10.005>

Nouri, Alireza, Chen, X., Li, Y., Yamada, Y., Hodgson, P. D., & Wen, C. (2008). Synthesis of Ti-Sn-Nb alloy by powder metallurgy. *Materials Science and Engineering A*, 485(1–2), 562–570. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.10.010>

Nouri, Alireza, Hodgson, P. D., & Wen, C. (2010). Study on the role of stearic acid and ethylene-bis-stearamide on the mechanical alloying of a biomedical titanium based alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 41(6), 1409–1420. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0207-5>

Oh, I.-H., Nomura, N., Masahashi, N., & Hanada, S. (2003). Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering. *Scripta Materialia*, 49(12), 1197–1202.

Ohmori, Y., Ogo, T., Nakai, K., & Kobayashi, S. (2001). Effects of  $\omega$ -phase precipitation on  $\beta \rightarrow \alpha$ ,  $\alpha''$  transformations in a metastable  $\beta$  titanium alloy. *Materials Science and Engineering A*, 312(1–2), 182–188. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01891-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01891-8)

Okabe, T. H., Deura, T. N., Oishi, T., Ono, K., & Sadoway, D. R. (1996). Thermodynamic properties of oxygen in yttrium-oxygen solid solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*.

<https://doi.org/10.1007/BF02915613>

Okazaki, Y., Rao, S., Ito, Y., & Tateishi, T. (1998). Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. *Biomaterials*, *19*(13), 1197–1215. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00235-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00235-4)

Österle, W., Klaffke, D., Griepentrog, M., Gross, U., Kranz, I., & Knabe, C. (2008). Potential of wear resistant coatings on Ti-6Al-4V for artificial hip joint bearing surfaces. *Wear*, *264*, 505–517. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.04.001>

Perez, J. M. R. (2015). *Refusão superficial por laser de ligas de Ti-Nb sinterizadas*. Universidade Estadual de Campinas.

Phasha, M. J., Bolokang, A. S., & Ngoepe, P. E. (2010). Solid-state transformation in nanocrystalline Ti induced by ball milling. *Materials Letters*, *64*(10), 1215–1218. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.02.054>

Phasha, M., Maweja, K., & Babst, C. (2010). Mechanical alloying by ball milling of Ti and Mg elemental powders: Operation condition considerations. *Journal of Alloys and Compounds*, *492*(1–2), 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.184>

Qizhi Chen, & George Thomas. (2014). *Biomaterials: A Basic Introduction* (1st ed.). Boca raton: CRC Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/b17553>

R. Wood. (1963). Martensitic alpha and omega phases as deformation products in a titanium-15% molybdenum alloy. *Acta Metallurgica*, *11*(8), 907–914.

Rodríguez, J. A., Gallardo, J. M., & Herrera, E. J. (1997). Structure and properties of attrition-milled aluminium powder. *Journal of Materials Science*, *32*(13), 3535–3539. <https://doi.org/10.1023/A:1018653607670>

Ryan, G., Pandit, A., & Apatsidis, D. P. (2006). Fabrication methods of porous metals

for use in orthopaedic applications. *Biomaterials*, 27(13), 2651–2670.

Salak, A. (1995). Ferrous powder metallurgy. *CAMBRIDGE INTERNATIONAL SCIENCE PUBLISHING*, 7 Meadow Walk, Great Abington, CAMBRIDGE CB 1 6 AZ, England, 1995. 410.

Sanderow, H. I. (1998). High-temperature sintering of ferrous powder metallurgy components. In *ASM Handbook: Powder Metal Technologies and Applications* (ASM Intern, Vol. ASM Intern). Materials Park, OH, USA.

Savvakin, D. G. (2012). Effect of iron content on sintering behavior of Ti-V-Fe-Al near-beta titanium alloy. *Metall. Mater. Trans. A: Phys. Metall. Mater. Sci.*, 43(2), 716–723.

Schneidera, S., Giacomini Schneidera, S., & Marques Silvab, Helena, Carlos de Moura, N. (2005). Study of the Non-Linear Stress-Strain Behavior in Ti-Nb-Zr Alloys. *Materials Research*, 8(4), 435–438.

Seah, K. H. W., Thampuran, R., & Teoh, S. H. (1998). The influence of pore morphology on corrosion. *Corrosion Science*, 40(4–5), 547–556.

Sharma, B., Vajpai, S. K., & Ameyama, K. (2015). Microstructure and properties of beta Ti-Nb alloy prepared by powder metallurgy route using titanium hydride powder. *Journal of Alloys and Compounds*, 656, 978–986. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.053>

Shaw, L., Luo, H., Villegas, J., & Miracle, D. (2003). Thermal stability of nanostructured Al<sub>93</sub>Fe<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub> alloys prepared via mechanical alloying. *Acta Materialia*, 51(9), 2647–2663. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00075-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00075-2)

Shaw, L., Zawrah, M., Villegas, J., Luo, H., & Miracle, D. (2003). Effects of process-control agents on mechanical alloying of nanostructured aluminum alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 34(1), 159–170. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0217-7>

Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J., & Dias, G. (2006). Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials*, 27(9), 1728–1734. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003>

Steen, W. M., & Mazumder, J. (2010). *Laser material processing*. Springer science & business media.

Sun, F., Zúñiga, A., Rojas, P., & Lavernia, E. J. (2006). Thermal stability and recrystallization of nanocrystalline Ti produced by cryogenic milling. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37(7), 2069–2078.

Sun, J., Yao, Q., Xing, H., & Guo, W. Y. (2007). Elastic properties of  $\beta$ ,  $\alpha''$  and  $\omega$  metastable phases in Ti–Nb alloy from first-principles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(48), 486215.

Sun, Z., Annergren, I., Pan, D., & Mai, T. A. (2003). Effect of laser surface remelting on the corrosion behavior of commercially pure titanium sheet. *Materials Science and Engineering A*, 345(1–2), 293–300. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00477-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00477-X)

Suryanarayana, C., & Froes, F. H. (1993). Mechanical Alloying of Titanium-Base Alloys. *Advanced Materials*, 5(2), 96–106. <https://doi.org/10.1002/adma.19930050205>

Tang, X., Ahmed, T., & Rack, H. J. (2000). Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. *Journal of Materials Science*, 35(7), 1805–1811.

Tellkamp, V. L., Lavernia, E. J., & Melmed, A. (2001). Mechanical behavior and microstructure of a thermally stable bulk nanostructured Al alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32(9), 2335–2343.

Trentani, L., Pelillo, F., Pavesi, F. C., Ceciliani, L., Cetta, G., & Forlino, A. (2002). Evaluation of the TiMo<sub>12</sub>Zr<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub> alloy for orthopaedic implants: in vitro biocompatibility study by using primary human fibroblasts and osteoblasts. *Biomaterials*, 23(14), 2863–2869.

Verstrynge, A., Van Humbeeck, J., & Willems, G. (2006). In-vitro evaluation of the material characteristics of stainless steel and beta-titanium orthodontic wires. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 130(4), 460–470.

Wadood, A., Inamura, T., Yamabe-Mitarai, Y., & Hosoda, H. (2013). Comparison of bond order, metal d orbital energy level, mechanical and shape memory properties of TiCrSn and tiagsn alloys. *Materials Transactions*, 54(4), 566–573. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MC201213>

Wang, K. (1996). The use of titanium for medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering: A*, 213(1–2), 134–137.

Wang, Y., Yu, H., Chen, C., & Zhao, Z. (2015). Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys. *Materials and Design*, 85, 640–652. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.086>

Welsch, G., Boyer, R., & Collings, E. W. (1993). *Materials properties handbook: titanium alloys*. ASM international.

Williams, J. C., Hickman, B. S., & Marcus, H. L. (1971). The effect of omega phase on the mechanical properties of titanium alloys. *Metallurgical Transactions*, 2(7), 1913–1919.

Xu, L. J., Chen, Y. Y., Liu, Z. G., & Kong, F. T. (2008). The microstructure and properties of Ti-Mo-Nb alloys for biomedical application. *Journal of Alloys and Compounds*, 453(1–2), 320–324. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.144>

Xu, Li Juan, Xiao, S. L., Tian, J., & Chen, Y. Y. (2013). Microstructure, mechanical properties and dry wear resistance of  $\beta$ -type Ti-15Mo-xNb alloys for biomedical applications. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 23(3), 692–698. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62518-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62518-2)

Yalçın, B. (2009). Effect of porosity on the mechanical properties and wear performance of 2% copper reinforced sintered steel used in shock absorber piston production. *Journal*

*of Materials Science & Technology*, 25(5), 577–582.

Yang, L. (2015). Effect of particle size on oxygen content and porosity of sintered Ti-6Al-4V. The University of Utah.

Yang, Y. F., Luo, S. D., Schaffer, G. B., & Qian, M. (2011). Sintering of Ti-10V-2Fe-3Al and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*, 528(22–23), 6719–6726.

Yao, Y., Li, X., Wang, Y. Y., Zhao, W., Li, G., & Liu, R. P. (2014). Microstructural evolution and mechanical properties of Ti-Zr beta titanium alloy after laser surface remelting. *Journal of Alloys and Compounds*, 583, 43–47.

Yue, T. M., Yu, J. K., Mei, Z., & Man, H. C. (2002). Excimer laser surface treatment of Ti-6Al-4V alloy for corrosion resistance enhancement. *Materials Letters*, 52(3), 206–212.

Zadra, M. (2013). Mechanical alloying of titanium. *Materials Science and Engineering A*, 583, 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.06.064>

Zadra, M., & Girardini, L. (2014). High-performance, low-cost titanium metal matrix composites. *Materials Science and Engineering A*, 608, 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.04.066>

Zeng, R., Dietzel, W., Witte, F., Hort, N., & Blawert, C. (2008). Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials. *Advanced Engineering Materials*, 8(10), B3–B14.

Zhang, T., Fan, Q., Ma, X., Wang, W., Wang, K., Shen, P., ... Wang, L. (2019). Effect of laser remelting on microstructural evolution and mechanical properties of Ti-35Nb-2Ta-3Zr alloy. *Materials Letters*, 253, 310–313. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.06.105>

Zhao, D., Chang, K., Ebel, T., Qian, M., Willumeit, R., Yan, M., & Pyczak, F. (2013).

Microstructure and mechanical behavior of metal injection molded Ti – Nb binary alloys as biomedical material. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 28, 171–182. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2013.08.013>

Zheng, Y., Williams, R. E. A., Sosa, J. M., Wang, Y., Banerjee, R., & Fraser, H. L. (2016). The role of the  $\omega$  phase on the non-classical precipitation of the  $\alpha$  phase in metastable  $\beta$ -titanium alloys. *Scripta Materialia*, 111, 81–84. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.08.019>

Zhuravleva, K., Bönisch, M., Scudino, S., Calin, M., Schultz, L., Eckert, J., & Gebert, A. (2014). Phase transformations in ball-milled Ti – 40Nb and Ti – 45Nb powders upon quenching from the  $\beta$ -phase region. *Powder Technology*, 253, 166–171. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.11.002>

Zhuravleva, K., Müller, R., Schultz, L., Eckert, J., Gebert, A., Bobeth, M., & Cuniberti, G. (2014). Determination of the Young's modulus of porous  $\beta$ -type Ti – 40Nb by finite element analysis. *JOURNAL OF MATERIALS&DESIGN*, 64, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.07.027>

Zhuravleva, Ksenia, Scudino, S., Khoshkhoo, M. S., Gebert, A., Calin, M., Schultz, L., & Eckert, J. (2013). Mechanical alloying of  $\beta$ -type Ti-Nb for biomedical applications. *Advanced Engineering Materials*, 15(4), 262–268. <https://doi.org/10.1002/adem.201200117>

Zou, L. M., Yang, C., Long, Y., Xiao, Z. Y., & Li, Y. Y. (n.d.). Fabrication of biomedical Ti–35Nb–7Zr–5Ta alloys by mechanical alloying and spark plasma sintering. <https://doi.org/10.1179/1743290111Y.0000000021>