



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA DEL DISEÑO

Grado de ingeniería mecánica

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Evaluación y desarrollo de aleaciones de alta entropía Ti-Nb-Zr-Ta obtenidas mediante procesos pulvimetalúrgicos, para aplicaciones aeronáuticas y biomédicas

Alumno:

Wilder Rafael Saavedra Sayago

Tutor:

Ángel Vicente Escuder

Cotutor:

Vicente Amigó Borrás

Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales

Valencia, junio 2021

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mis tutores del proyecto Angel Vicente y Vicente Amigó por su valiosa ayuda y oportunidad para la realización de trabajo de fin de grado. A Montserrat y compañeros del laboratorio por las risas, la integración y explicarme todo el proceso de la ejecución del uso de las máquinas durante el trabajo. Esto me lleva a agradecer al Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales por brindarme el apoyo necesario y la posibilidad de realizar el trabajo de fin de grado.

También me gustaría agradecer a Miguel Ángel por sus sabios consejos y a mis amigos por su apoyo incondicional.

Por último, quiero agradecer a mi familia. En especial mencionar a mis padres por dar todo su tiempo, esfuerzos y recursos con el fin de apoyarme en los momentos difíciles y darme la oportunidad de continuar con mis estudios universitarios; y a mi tía Antonia por los buenos momentos inolvidables.

RESUMEN

En este proyecto, se dará a conocer un estudio de las aleaciones de alta entropía TNZT mediante el uso de técnicas pulvimetalúrgicas de mezcla elemental y aleado mecánico. Con ello, conoceremos si estas aleaciones interesantes son viables mediante estas técnicas y si tienen alguna aplicación.

Las aleaciones de titanio son una parte importante de aleaciones con rigurosas aplicaciones desde estructura y motores de aviones a implantes ortopédicos y ortodónticos gracias a sus excelentes propiedades, proporcionan ventajas excelentes respecto a otras aleaciones.

Como elementos de la aleación del titanio, se decide utilizar el niobio, zirconio y tantalio por su biocompatibilidad y fase estabilizadora β . De esta manera, comprobaremos cómo se comportan estos elementos con el mismo porcentaje en peso y que propiedades mecánicas al final de la aleación se obtiene.

La obtención de las muestras viene dadas a través de los polvos metálicos, el mismo proceso de presión de compactación y la misma temperatura de sinterización. Con la sinterización a una temperatura de 1350 °C, se evitará la formación de una fase eutectoide y se obtendrá una fase β por sus mejores prestaciones.

La aleación obtenida mostrará propiedades mecánicas aptas a pesar de su alta porosidad que afectará sobretodo en su viabilidad para alguna aplicación.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	ANTECEDENTES	1
1.2.	PROBLEMAS Y LIMITACIONES	8
1.3.	MOTIVACIÓN	9
1.4.	OBJETIVOS	10
2.	PLANIFICACIÓN DEL ESTUDIO	12
2.1.	ETAPA 1: OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES.....	13
2.1.1.	Mezcla cuaternaria: TiNbZrTa	13
2.1.2.	Compactación de las muestras.....	15
2.1.3.	Sinterización de los compactos	16
2.2.	ETAPA 2: CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LOS SINTERIZADOS	19
2.2.1.	Estudio del módulo elástico	19
2.2.2.	Ensayo de flexión.....	20
2.2.3.	Estudio de dureza	21
2.3.	ETAPA 3: CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS MUESTRAS	21
2.3.1.	Preparación metalográfica	22
2.3.2.	Estudio de difracción de rayos X (DRX)	22
2.3.3.	Estudio de microscopía óptica	22
2.3.4.	Estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM)	22
2.4.	ETAPA 4: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.....	23
2.4.1.	Ensayo de liberación de iones	23
2.4.2.	Ensayo de corrosión	23

3.	PLIEGO DE CONDICIONES, MATERIALES Y MÉTODOS.....	26
3.1	OBJETO	26
3.2.	OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES POR TÉCNICAS PULVIMÉTALÚRGICAS	26
3.2.1.	Preparación/ Mezclado del polvo	26
3.2.2.	Compactación de las muestras.....	29
3.2.3.	Sinterización de las muestras	31
3.2.4.	Caracterización de las muestras sinterizadas.....	31
3.3.	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MUESTRAS	32
3.3.1.	Estudio de módulo elástico	32
3.3.2.	Ensayo de flexión de cuatro puntos	33
3.3.3.	Ensayo de dureza/ microdureza.....	34
3.4.	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	34
3.4.1.	Preparación metalográfica de las aleaciones.....	34
3.4.2.	Difracción de rayos X (DRX).....	37
3.4.3.	Análisis superficial mediante microscopía óptica	37
3.4.4.	Estudio microestructural de microscopía electrónica por barrido (SEM)	37
3.5.	ESTUDIO QUÍMICO DE LAS ALEACIONES.....	38
3.5.1.	Estudio de liberación de iones	39
3.5.2.	Estudio de resistencia a la corrosión.....	40
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
4.1.	RESULTADOS DE LA COMPACTACIÓN DE LAS MUESTRAS	42
4.2.	RESULTADOS DE LA SINTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	44
4.3.	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MUESTRAS	46

4.4. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES	48
4.5. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.....	58
5. CONCLUSIONES	63
6. BIBLIOGRAFÍA	65
ANEXO I: PRESUPUESTO.....	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: a) Se exhiben la citotoxicidad de los metales puros b) la resistencia de la polarización respecto a la biocompatibilidad de los metales puros (Kuroda, Niinomi, Morinaga, Kato, & Yashiro, 1998).....	3
Figura 2: Impactos biológicos de los materiales (Biesiekierski, Wang, Abdel, Gepreel, & Wen, 2012).	5
Figura 3: Se muestra el módulo de elasticidad E(GPa) de aleaciones de Ti importantes experimentales usado para implantes ortopédicos (Prakash Kolli & Deveraj, 2018).....	6
Figura 4: Interacción de las bolas al chocar con los polvos de los elementos (Discovery, 2020). 7	
Figura 5: Esquema de la planificación del estudio TNZT.....	12
Figura 6: Esquema a desarrollar de la etapa 1 de la planificación del estudio.....	13
Figura 7: Curva de sinterización propuesta con un calentamiento a 10 °C/min hasta una temperatura de 800°C, un mantenimiento 1h para homogenizar la temperatura en el material y el horno, otra rampa de calentamiento a 7°C/min hasta 1350°C, la sinterización durante 8 horas y el enfriamiento en horno.	18
Figura 8: Esquema a desarrollar de la etapa 2 de la planificación del estudio.....	19
Figura 9: Ensayo de Flexión.....	20
Figura 10: Esquema a desarrollar de la etapa 3 de la planificación del estudio.....	22
Figura 11: Esquema a desarrollar de la etapa 4 de la planificación del estudio.....	23
Figura 12: Cámara de guantes con atmósfera controlada por argón.....	27
Figura 13: a) Túbula modelo Bioengineering b) Molino planetario modelo PM 400.	27
Figura 14: Jarra de acero al cromo con los enganches.	29
Figura 15: Montaje de ensayo de compactación.....	30
Figura 16: Muestras obtenidas “en verde” tras la compactación.	30
Figura 17: Horno de alto vacío de Carbolite donde se llevó a cabo la sinterización de las aleaciones.....	31
Figura 18: Montaje del ensayo de Arquímedes. (Normativa ASTM C373-14, 2014).....	32

Figura 19: Ensayo sonelastic.	33
Figura 20: Trozos de las muestras después del ensayo de flexión.	34
Figura 21: Embutidora Struers LabaPress.	35
Figura 22: Desbastadora modelo Labapol 25 de Struers.	36
Figura 23: Pulidora Struers modelo Labapol 5.	36
Figura 24: Muestras pulidas obtenidas por los procesos anteriores.	37
Figura 25: Microscopía electrónica de barrido (SEM). Normativa (ASTM E112-13, 2013).	38
Figura 26: a) Botes de las salivas para el ensayo de liberación de iones b) Estufa SELECTA modelo 2000207.	40
Figura 27: Ensayo de corrossión montado.	41
Figura 28: Curva tensión- deformación de la aleación TNZT para ambas técnicas pulvimetalúrgicas.	48
Figura 29: Imágenes de la microscopia óptica de la mezcla elemental de a) Ti ₂₅ Nb ₂₅ Zr ₂₅ Ta sin atacar, b) Ti ₂₅ Nb ₂₅ Zr ₂₅ Ta atacada a 100 aumentos c) Ti ₂₅ Nb ₂₅ Zr ₂₅ Ta sin atacar y d) Ti ₂₅ Nb ₂₅ Zr ₂₅ Ta atacada a 50 aumentos.	49
Figura 30: Difractrograma de la aleación TNZT en 25 % en peso mediante la mezcla elemental para el ciclo térmico de sinterización de 1350 °C.	50
Figura 31: Difractrograma de la aleación TNZT en 25 % en peso mediante el aleado mecánico para el ciclo térmico de sinterización de 1350 °C.	51
Figura 32: Imágenes de electrones retrodispersados mediante microscopio electrónico de barrido a) mezcla elemental a 250 aumentos y b) aleado mecánico a 1000 aumentos.	53
Figura 33. Análisis de mapa de la aleación TNZT, realizado a 250 aumentos de la mezcla elemental a) Titanio b) Niobio c) Zirconio y d) Tantalio.	54
Figura 34: Análisis de mapa de la aleación TNZT, realizado a 1000 aumentos del aleado mecánico a) Titanio b) Niobio c) Zirconio y d) Tantalio.	55
Figura 35: Imagen EBSD de la muestra TNZT. a) Fases obtenidas de la mezcla elemental a 250 aumentos y del b) aleado mecánico 1000 aumentos. La fase azul es titanio hexagonal, la fase roja se corresponde al titanio cúbico y la fase amarilla a titanio α'' martensita.	56

Figura 36: Muestra Ti ₂₅ Nb ₂₅ Zr ₂₅ Ta de la mezcla elemental a 250 aumentos a) Mapa de color Euler, Diagramas IPF b) en dirección X, c) en dirección Y, d) en dirección Z e) y f) indicando su MUD.	57
Figura 37 Muestra Ti ₂₅ Nb ₂₅ Zr ₂₅ Ta del aleado mecánico a 250 aumentos a) Mapa de color Euler, Diagramas IPF b) en dirección X, c) en dirección Y, d) en dirección Z e) y f) indicando su MUD.	58
Figura 38: Potencial de circuito abierto (OCP) de la aleación TNZT para mezcla elemental y aleado mecánico en saliva artificial Ringer-Hartmann.	60
Figura 39: Curvas potenciodinámicas de la aleación TNZT para mezcla elemental y aleado mecánico en saliva artificial Ringer-Hartmann.	61

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Valores de la densidad, calor específico y punto de fusión de los elementos TNZT.	4
Tabla 2: Valores de las densidades de cada elemento de la aleación TNZT.....	13
Tabla 3: Densidad y masas reales de la aleación.	28
Tabla 4: Composición de la saliva Ringer- Hartmann utilizado para el estudio químico de las aleaciones.....	39
Tabla 5: Valores dimensionales, masas, densidades de la aleación TNZT en verde.....	42
Tabla 6: Valores promedios de densidad en verde, densidad relativa en verde y porosidad en verde para junto con la desviación estándar de cada una de las técnicas pulvimetalúrgicas....	43
Tabla 7: valores de la dimensiones y volumen de las muestras tras su sinterización.	44
Tabla 8: Densidad y contracción promedio de la aleación junto con su desviación típica en el proceso de sinterización.	45
Tabla 9: Valores de la masa y volúmenes obtenidos por el ensayo de Arquímedes de cada una de las aleaciones.	45
Tabla 10: Valores de la porosidad abierta y cerrada con su desviación típica para cada técnica pulvimetalúrgica.....	46
Tabla 11: Valores medios del módulo elástico de las muestras.	46
Tabla 12: Valores medios tensión- deformación y módulo elástico a flexión de las muestras..	47
Tabla 13: Valores medios de la dureza.	48
Tabla 14: Valores porcentuales de la aleación TNZT para las técnicas pulvimetalúrgicas de mezcla elemental y aleado mecánico.	51
Tabla 15: Análisis espectral a 100 aumentos de la aleación TNZT.	53
Tabla 16: Porcentaje de las fases encontradas en la aleación TNZT.	56
Tabla 17: Valores medios de las concentraciones de Ti, Nb, Zr y Ta en saliva artificial durante 730 h.....	59
Tabla 18: Concentración de iones y velocidad de corrosión media de la aleación TNZT para ambas técnicas pulvimetalúrgicas.	60

Tabla 19: Intensidad de pasivación i_p para potenciales de 0.5, 1, 1.5 V obtenidos de las curvas potenciodinámicas	62
---	----

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

El concepto de las aleaciones de alta entropía (HEA's High entropy alloys) es de la combinación de un número de elementos metálicos que se obtienen mediante un proceso de fundición, tienen un gran interés puesto que tienden a tener buenas las propiedades mecánicas, químicas y físicas. Por lo tanto, el interés de estas nuevas aleaciones es relativamente importante para diversos campos de investigación.

Cabe señalar que existen efectos propios que alteran a las aleaciones de alta entropía. Estos efectos pueden afectar la microestructura y sus propiedades. Esto se debe al número de elementos que existen en la composición. Normalmente, las aleaciones de alta entropía contienen al menos cinco elementos y las aleaciones convencionales al menos dos elementos.

Estos efectos se clasifican en cuatro que son: la alta entropía, la gran distorsión de la red, la lenta difusión y el efecto cocktail. En particular, para la termodinámica el efecto de la alta entropía interfiere en la fase de formación. Para la cinética, el efecto de la difusión lenta puede ralentizar la fase de formación. Para la estructura, la gran distorsión de la red altera las propiedades del material hasta un cierto grado y por último para las propiedades, el efecto cocktail trae un exceso a las cantidades debido a las varias interacciones de átomos diferentes y una alta distorsión en la red. Por lo tanto, conocer el comportamiento y aplicaciones de aleaciones de alta entropía han hecho que se desarrolle y se diversifique para determinar sus aplicaciones. (Yong Zhang, y otros, 2014).

En este siglo, las aleaciones convencionales de titanio (Ti) son muy usadas en diversas aplicaciones industriales como la aeronáutica o automoción siendo utilizado como partes de componentes de aeronaves, reducción de peso en chasis de vehículos y partes de propulsores por su resistencia a elevadas temperaturas. Una de aleaciones de alta entropía que son importantes son aleaciones a base de titanio (Ulma, 2020).

En aplicaciones aeronáuticas, se han encontrado aleaciones de titanio como la aleación Ti10V2Fe3Al con las propiedades $E=103$ GPa y $\rho=4650$ Kg/cm³, donde E y ρ son el módulo de elástico y densidad del material respectivamente (Vinicius & Henriques, 2009). Esta aleación se desarrolló con el fin de proporcionar ahorros de peso sobre los aceros en las operaciones de forjado de fuselajes. Además, una de las características principales es la capacidad de forjado en caliente.

Otra aleación para aplicaciones aeronáuticas es el Ti15V3Cr3Al3Sn siendo sus propiedades de la aleación $E= 87\text{GPa}$ y $\rho= 4900 \text{ Kg/cm}^3$. Esta aleación comenzó a usarse en componentes de aviones principalmente debido a su alta conformabilidad y mayor resistencia a la tracción que Ti6Al4V con las propiedades $E=110 \text{ GPa}$ y $\rho=4420 \text{ Kg/cm}^3$. También, las aleaciones como Ti10V2Fe3Al, Ti14.7Mo2.7Nb3Al0.27Si y Ti5V5Mo5Al3Cr se convirtieron en los más utilizados para componentes estructurales de la industria aeroespacial como piezas de tren de aterrizaje. La aleación Ti10V2Fe3Al tiene un mejor rendimiento a la fatiga y la aleación Ti14.7Mo2.7Nb3Al0.27Si es la más utilizada por su resistencia a altas temperatura, a la oxidación y a la fluencia. (Altobelli, Fernandes, & Lopes de oliveira, 2018).

En aplicaciones biomédicas, las aleaciones titanio han despertado interés. Como consecuencia se debe ser capaz de conocer las propiedades y características de los elementos que formaran con el titanio. Como se sabe, las aleaciones el titanio se caracterizan por su baja densidad ($\rho=4700 \text{ Kg/cm}^3$), biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, resistencia a la fatiga, bajo módulo elástico; y como biomaterial ampliamente usado compite con otros tipos de aleaciones utilizadas. Por ejemplo, aleaciones de acero inoxidable AISI 316 ($\rho=7900 \text{ Kg/cm}^3$) o aleaciones de Co-Cr-Mo ($\rho=8300 \text{ Kg/cm}^3$) conocido como Vitallium. (Gil & Planell, 1993).

Como se ha comentado las aleaciones de titanio poseen una buena resistencia a la corrosión debido a la capacidad de reacción rápida de titanio con el oxígeno que forma una capa protectora superficial de óxido impermeable. Esto hace que el titanio sea un elemento caro por su complicada extracción y transformación. Otras de las ventajas es su módulo de Young que es alrededor de 110 GPa frente a los valores alrededor de 200 GPa de aleaciones expresadas en el párrafo anterior, lo que conlleva a que el titanio se adapte elásticamente al tejido natural.

Estas características justifican que el titanio y sus aleaciones son unas de las mejores opciones para la fabricación de implantes quirúrgicos, rótulas, implantes ortopédicos y prótesis donde se buscan una buena resistencia, bajo módulo de Young y biocompatibilidad.

Dentro de mundo de las aleaciones de titanio se encuentran otras aleaciones para aplicaciones biomédicas que pueden llegar dar problemas. Las primeras aleaciones usadas para implantes ortopédicos fueron principalmente α -TiCP (titanio comercialmente puro) y la aleación $\alpha+\beta$ Ti6Al4V, aunque su uso fue principalmente para estructuras de aviones, su alta biocompatibilidad y resistencia a la corrosión llevaron aplicarlas en implantes ortopédicos. No obstante, la citotoxicidad por liberación de iones a largo plazo de vanadio (V) y aluminio (Al) llevaron hacer diferentes modificaciones en la composición. Respecto al vanadio se sabe que presenta efectos adversos en la reproducción y desarrollo en mamíferos (Domingo, 1996) ; y la presencia de aluminio se ha asociado a las enfermedades neurodegenerativas relacionadas con la edad como el Alzheimer (Bondy, 2010).

Otra aleación de base titanio es el Nitinol (NiTi) que presentan memoria de forma (SME, *shape memory effect*) y superelasticidad. Sus aplicaciones van desde el uso para antenas de radio hasta implantes ortodoncia y endoprótesis vascular (Stents). Desafortunadamente, las preocupaciones de Nitinol son mayores respecto a que está compuesto por el Níquel (Ni). Dando resultados

negativos en las pruebas de alérgenos metálicos donde se informa que como aleación es tóxico, alergénico y cancerígeno. Además de tener un módulo de Young más alto que el hueso. (Biesiekierski, Wang, Abdel, Gepreel, & Wen, 2012).

Unos de los principales problemas de estas aleaciones de titanio es el alto módulo de elasticidad que es mayor que el hueso circundante lo que conlleva al fenómeno de apantallamientos de tensiones, es decir, las tensiones aplicadas son absorbidas por el implante en vez del hueso por lo cual lleva a la reabsorción del hueso lo que deriva a una fractura ósea, desprendimiento del implante del lugar o fallos del implante (Rho, Tsui, & Pharr, 1997). Cabe señalar que el módulo de Young del hueso (cortical) varía entre 6.0 a 26 GPa.

Por lo tanto, para una aleación biomédica, los implantes tienen que tener una función estructural en el cuerpo y con unas propiedades como la resistencia a la fatiga, al desgaste, biocompatibilidad, no citotóxico, no genotóxico, no cancerígeno, no alérgico, no mutagénico, sin liberación de iones, un módulo elástico adecuado y si es capaz de resistir un entorno biológico corrosivo.

De este modo, los nuevos estudios de los autores se centran en aleaciones de alta entropía. En especial en las aleaciones de titanio compuesto por elementos estabilizadores de fase β no tóxicos. Un ejemplo es el sistema compuesto por Ti-Nb-X (donde X= Au, O, Nb, Zr, Ta, Hf, Mo y Sn). Según la composición obtenida estas aleaciones tienen a tender un módulo de elasticidad bajo y mayor resistencia a la corrosión.

A continuación, en la siguiente Figura 1 se muestra la citotoxicidad de los metales puros (a) y la resistencia de la polarización y biocompatibilidad de los metales puros (b).

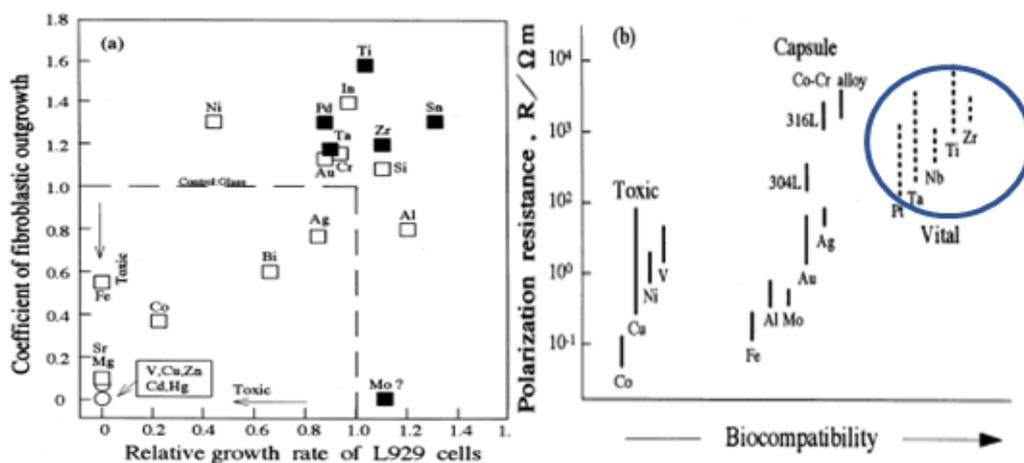


Figura 1: a) Se exhiben la citotoxicidad de los metales puros b) la resistencia de la polarización respecto a la biocompatibilidad de los metales puros (Kuroda, Niinomi, Morinaga, Kato, & Yashiro, 1998).

Entre sus principales características de las aleaciones tipo β son un bajo módulo de elasticidad, biocompatibilidad con lo que conlleva muchas ventajas como resistencia a la corrosión, no genotóxico y sin liberación de iones. La aleación β que se quiere estudiar es Ti25Nb25Zr25Ta conocida como TNZT. Esta aleación será procesada por dos técnicas pulvimetalúrgicas: la mezcla elemental (BE, Blend Element) y aleado mecánico (MA, Mechanical Alloying). En la Tabla 1, se observa una tabla de las propiedades físicas de los elementos químicos TNZT.

Tabla 1: Valores de la densidad, calor específico y punto de fusión de los elementos TNZT.

	Densidad (Kg/m³)	Calor específico (J/Kg°K)	Punto de fusión (°C)
Titanio (Ti)	4507	520	1668
Niobio (Nb)	8570	265	2477
Zirconio (Zr)	6501	0.27	1855
Tantalio (Ta)	16650	140	3017

Considerando la biocompatibilidad y la estabilidad de la fase β . Por una parte, los estabilizadores β como el Molibdeno (Mo), Tantalio (Ta), Niobio (Nb), Hafnio (Hf), Paladio (Pd) y Hierro (Fe) se seleccionan como elementos aditivos de una aleación de Ti. El Zirconio (Zr) se puede utilizar como elemento estabilizador β con una combinación de otros estabilizadores como Ta y Nb. Por otra parte, los elementos como el aluminio (Al), Vanadio (V), Cromo (Cr), Hierro (Fe), Cobalto (Co), Niquel (Ni) y Zinc (Zn) son tóxicos.

Con el objetivo de conocer los principales problemas como impactos biológicos y biocompatibilidad de los elementos, así como sus reacciones y sus efectos en las aleaciones Ti en el cuerpo, en la Figura 2 se recogen los impactos biológicos de los materiales donde el color rojo indica preocupación seria, amarillo preocupación moderada y verde indica sin preocupación.

Aunque el estudio de las aleaciones TNZT no llevan mucho tiempo en el campo de investigación respecto a otras aleaciones más investigadas. Diversos autores al encontrar muchas ventajas que proporcionan dichas aleaciones para el campo biomédico han hecho que las publicaciones de los estudios de aleaciones de Ti β estén en aumento.

Con el fin de promover los diversos estudios de aleaciones a base de titanio La aleación Ti40Nb20Zr20Ta10Fe muestra una excelente resistencia a la corrosión y un módulo de Young ultra bajo en comparación con el Ti6Al4V (Pospescu, Ghiban, Rosu, & Carcea, 2018). Otras aleaciones β para implantes ortopédicos son Ti12Mo6Zr2Fe, Ti35Nb5Ta7Zr y Ti15Mo que se caracterizan por el uso de elementos menos tóxicos, un bajo módulo de elasticidad mucho más bajo que el hueso cortical reduciendo el efecto de protección contra la tensión (Niinomi, 1998). Por último, otra aleación que se desarrolló es la aleación Ti29Nb13Ta4.6Zr (% en peso) para implantes que se caracteriza por su excelente biocompatibilidad, bajo módulo de Young y baja citotoxicidad que la aleación Ti6Al4V (Niinomi, Hatori, Morikawa, Fukui, & Suzuki, 2002).

Periodic position	Element	Biocompatible	Carcinogenic	Genotoxic	Mutagenic	Cytotoxic	Allergenic	Prone to corrosion	Other*
3d	Ti	Yes	No	No	No	Med	No	No	No
	V	No	Yes	Yes	Yes	High	Disputed	No	No
	Cr	No	Disputed	Yes	Yes	High	Yes	No	No
	Mn	No	No	Yes	No	High	No	Yes	No
	Fe	No	No	Yes	Disputed	Med	No	Yes	No
	Co	No	Yes	Yes	Yes	High	Yes	Yes	Yes
	Ni	No	Yes	Yes	Yes	High	Yes	Yes	Yes
	Cu	No	No	Yes	Yes	High	Yes	Yes	Yes
4d	Zr	Yes	No	No	No	Low	No	No	No
	Nb	Yes	No	No	No	Low	No	No	No
	Mo	No	Disputed	Yes	Yes	Low	Yes	Yes	Yes
	Tc	No	- Radioactive -						
	Ru	Yes	No	No	No	Med	No	No	Yes
	Rh	No	Yes	Yes	Yes	High	Unknown	No	No
	Pd	No	Yes	No	Disputed	Med	Yes	No	No
	Ag	No	No	No	No	High	Yes	No	Yes
	5d	Hf	Unknown	Unknown	Unknown	Unknown	Med	No	No
Ta		Yes	No	No	No	Low	No	No	No
W		No	Yes	Yes	No	Med	No	Yes	No
Re		Unknown	Unknown	Unknown	Unknown	Unknown	No	No	Unknown
Os		No	Unknown	Yes	Yes	High	No	Yes	No
Ir		No	No	No	Yes	High	No	No	Yes
Pt		No	Yes	Yes	Yes	High	Yes	No	No
Other	Au	Yes	No	No	No	High	No	No	No
	Al	No	No	Yes	No	Low	No	No	Yes
	Zn	No	No	No	No	High	No	No	Yes
	Sn	Yes	No	No	No	Low	No	No	Yes

Otros* Se refiere a problema como neurológicos, hemólisis, etc

Figura 2: Impactos biológicos de los materiales (Biesiekierski, Wang, Abdel, Gepreel, & Wen, 2012).

Una de las grandes ventajas que tienen las aleaciones de Ti β son la capacidad de ajustar un amplio rango el módulo de elasticidad alterando la composición de sus elementos. Aunque las últimas investigaciones se están centrando en aleaciones binarias como Ti-Mn para reducir los costos comparados con las aleaciones de Nb y Ta. Sin embargo, las aleaciones Ti-Mn requieren aún estudios debido a que se sabe poco de su procesamiento, estructura y propiedades comparados con estudios de otras aleaciones titanio β . En la Figura 3, se puede observar la comparación de las aleaciones de titanio respecto a su módulo de elasticidad.

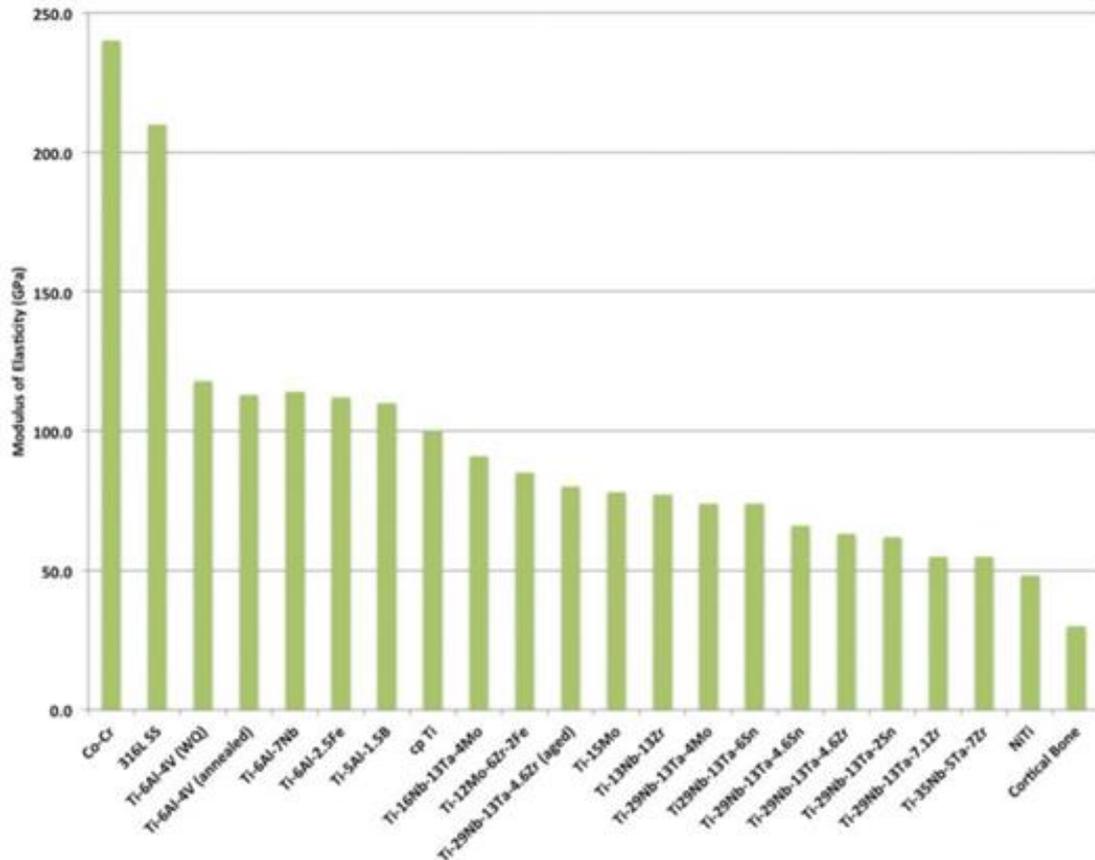


Figura 3: Se muestra el módulo de elasticidad E(GPa) de aleaciones de Ti importantes experimentales usado para implantes ortopédicos (Prakash Kolli & Deveraj, 2018).

También, las aleaciones de titanio β son de uso para aplicaciones exigentes como estructuras de motores de aviones e implantes para sector biomédico. Esto hace que sus aplicaciones estén centradas en un área en concreto lo que las convierte que la extracción sea compleja y el procesamiento sea demasiado costoso por ejemplo en cuanto a los elementos refractarios como Mo, V y Nb de la aleación son costosos.

De este modo los métodos comunes de la fabricación de las aleaciones de titanio es la fabricación tradicional y la pulvimetalurgia (PM, Powder Metallurgy). El método de fabricación tradicional se trata de una composición homogénea de la aleación mediante la fusión completa de todos sus elementos para que luego la aleación sea moldeada o forjada. Sin embargo, es el método más costoso debido a que el principal problema es llegar al punto de fusión de los elementos y cuando se llega al punto de fusión, el proceso de formación de la aleación deseada se ve afecta por la reactividad del Ti cuando está caliente y hace que el mecanizado de los diversos grados del titanio sea más difícil que la mayoría de los aceros. Este método no es adecuado por la formación de aleaciones porosas, producidos por la alta temperatura y reactividad del Ti fundido (Ryan, Pandit, & Apatsidis, 2006).

La pulvimetalurgia ofrece ciertas ventajas sobre los métodos más tradicionales. Se trata de un proceso económico, simple y versátil en la cual reduce un costoso mecanizado y acabado. El proceso de pulvimetalurgia se divide por dos categorías, la primera técnica es mezcla elemental que consiste en usar los polvos de los elementos que son prensados en frío de forma mecánica a través de la presión fluido hidráulica con la forma deseada. En este proceso se obtiene la forma de la muestra en “verde” para luego ser sinterizado al vacío con el fin de tener un producto final del 95-99% del metal denso. La sinterización se realiza por debajo de la temperatura de fusión de los elementos constituyentes en torno a 1300 °C (Biesiekierski, Wang, Abdel, Gepreel, & Wen, 2012).

La segunda técnica es el aleado mecánico desarrollada en 1960 por Jon Benjamín. Esta técnica implica la utilización polvos elementales en un molino de bolas de alta energía. El proceso involucra repetidas soldaduras en frío, fracturas y resoldaciones de polvo para producir una microestructura controlada y extremadamente fina.

Las ventajas del aleado mecánico:

- Refinamiento de tamaños de grano hasta un rango homogéneo.
- Permite producir piezas mecánicas a costos más bajos con propiedades mejoradas.
- Producir aleaciones y microestructuras estándar como la fundición o forja.
- Posibilidad de alear elementos difíciles.

El proceso de la aleación mecánica consiste en el aplanamiento, fractura y soldadura repetidas en una carga de bolas de alta energía como se puede observar en la Figura 4. Cada vez que chocan dos bolas de acero atrapan partículas de polvo entre ellas, deformándolas. En el proceso predomina la soldadura en frío y se forman partículas compuestas en capas de los componentes de partida. Luego sucede un endurecimiento de las partículas, fracturas y soldadura en frío que conducen a un tamaño de partícula compuesta más fino. Cabe señalar que en el proceso de aleado mecánico se debe de realizar en atmósfera inerte para evitar oxidaciones de los metales.

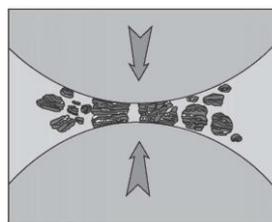


Figura 4: Interacción de las bolas al chocar con los polvos de los elementos (Discovery, 2020).

1.2. PROBLEMAS Y LIMITACIONES

En este trabajo de fin de grado de “Evaluación y desarrollo de aleaciones de alta entropía Ti-Nb-Zr-Ta obtenidas mediante procesos pulvimetalúrgicos, para aplicaciones aeronáuticas y biomédicas” se va a realizar una aleación equimásica de 25 % en peso para todos los elementos que componen la aleación con el objetivo de que el producto que obtengamos sea apto en cuanto a sus propiedades químicas, físicas y mecánicas para el campo de investigación de la aeronáutica y la biomedicina.

Sus aplicaciones varían dentro del campo biomédico, pueden ser ideales para aplicaciones odontológicas o ciertas aplicaciones como prótesis u ortopédicas. Aunque los materiales usados son aptos para el estudio por su gran biocompatibilidad con el cuerpo humano y estas aleaciones TNZT son aleaciones multicomponentes más investigadas dentro del mundo de las aleaciones de alta entropía. La prueba de uso de los materiales usados como titanio (Ti) es debido a que es uno de los metales que no presenta un impacto biológico negativo.

Para los metales como zirconio (Zr) y Niobio (Nb) su uso es mucho menor, aunque son utilizados en aleaciones dentales, han demostrado que son biocompatibles con una baja citotoxicidad, alta biocompatibilidad sin prueba de mutagenicidad o sin presencia de células cancerígenas. Además de una buena resistencia a la corrosión y compatibilidad ósea igual o mayor al titanio. El tantalio (Ta) es uno de los metales que demuestra una excelente resistencia a la corrosión, excelente biocompatibilidad, baja citotoxicidad y moderada osteocompatibilidad.

A pesar que estas aleaciones han sido investigadas por diversos autores mediante otros tipos de porcentaje en peso o diversos procesos de fabricación como colada. Seleccionados los elementos a estudiar, se enfocará en la técnica de pulvimetalurgia, es decir, la utilización de polvos metalúrgicos realizando su mezcla en estado sólido. Aunque, no se utilizará colada debido a que cada elemento del estudio tiene un punto de fusión distinto al otro. Siendo del titanio de 1668 °C y el tantalio de 3017 °C, la diferencia de temperaturas es muy grande por lo que se complicaría este método.

Por lo tanto, dentro de la pulvimetalurgia se realizará la mezcla elemental de los polvos y aleado mecánico que se diferencia por el tiempo y proceso de ejecución de la combinación de los elementos. Al tratarse de una técnica convencional de pulvimetalurgia, posteriormente realizaremos una compactación y sinterización. De este modo, se obtendrá muestras aptas de la aleación TNZT para realizar los ensayos estándares para un estudio biomédico.

Estas técnicas que utilizaremos están disponibles para la realización de proyecto. Además de la limitación que existe, hay una diferencia de tiempo que varía en cada etapa durante el trabajo y hace que si se quiere profundizar más en las investigaciones no tengamos el suficiente tiempo y servicios disponibles para estudios más interesantes.

Otro punto a destacar, se trata que al alear el titanio con otros elementos exista una falta de difusión de los elementos, ciertos problemas de homogeneidad y una severa distorsión de la

estructura de la red cristalina que son efectos de la alta entropía debido a que se trabaja con distintos elementos, distintos radios atómicos, puntos de fusión distintos lo que conlleva a un gran desorden que es difícil de controlar. También, el sistema TNZT se tratan de elementos que son refractarios, cuya miscibilidad es muy compleja y una reordenación de los elementos no es factible debido a que queda desordenado a temperaturas elevadas. Además, que se trabaja por debajo de punto de fusión durante la sinterización conllevando a influir en estas dificultades.

A pesar de estas limitaciones y problemas, la aleación TNZT estudiada, aportará para estudios posteriores información de los métodos con la tecnología determinada que se han utilizado, es decir, si son correctos o no lo son para cambiar ciertos parámetros en la realización de otro estudio a posteriori. De este modo, a lo largo del trabajo conoceremos sí somos capaces de enfrentar los obstáculos que nos encontremos y dar respuestas a los problemas expuestos en los objetivos.

1.3. MOTIVACIÓN

Las aleaciones de alta entropía han sido estudiadas desde hace años. Con el avance de las investigaciones se enfocaron las aleaciones para el estudio de biomateriales para el cuerpo humano. De este modo, las investigaciones se centran sobre todo en la resistencia al desgaste y a la corrosión, toxicidad, citotoxicidad y biocompatibilidad. Los objetivos principales de las aleaciones es evitar totalmente las consecuencias perjudiciales en el cuerpo humano.

El titanio es un elemento muy usado en diversas aplicaciones como en la industria aeronáutica, automovilística y medicina son algunos de los ejemplos. Sus grandes propiedades mecánicas y su gran biocompatibilidad han hecho que las investigaciones se centren en las aplicaciones biomédicas.

La aleación más utilizada de Ti es la Ti6Al4V que básicamente es destinada para implantes. También hay otras aleaciones usadas como la aleación Vitallium, acero inoxidable y el Nitinol. Aunque en su día se utilizaron con este objetivo, los estudios muestran que no son totalmente biocompatibles.

Las consecuencias que tienen estas aleaciones es que son perjudiciales para el ser vivo. Hasta este momento uno de los problemas que se querían resolver es el tema de alto módulo elástico. Por ello, lo que se trata es buscar materiales biocompatibles y que al alearlos con titanio obtengamos un módulo elástico igual al hueso cortical.

Disminuir el módulo elástico se consigue con el cambio de la estructura cristalina del Ti cambiando de fase de hexagonal compacta (HCP, Hexagonal Close-Packed) a fase cúbica centrada (BCC, Body-Centred Cubic) junto con elementos biocompatibles. Estos elementos biocompatibles son Zirconio, Rubidio, Tantalio, Niobio y Oro, candidatos para la producción de aleaciones. Además, se hicieron investigaciones de sistemas de aleación Ti- (Ta, Nb)- (Zr, Hf) donde resultaron ser prometedores para implantes ortopédicos debido a su bajo módulo de Young (Biesiekierski, Wang, Abdel, Gepreel, & Wen, 2012).

Una de las investigaciones que se han hecho es TiNbTaZrMo que destacó por su resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y a la biocompatibilidad como material avanzado para la aplicación de tejidos óseos (Hori, Nagase, Todai, Matsugaki, & Nakano, 2019). Diversos autores trabajan las aleaciones Ti β mediante la fusión y colada (Biesiekierski, Wang, Abdel, Gepreel, & Wen, 2012). Sin embargo, un método que nos ofrece ventaja es la pulvimetalurgia en la cual podemos obtener cierta composición homogénea de los materiales además de una estructura porosa moderada condicionando el bajo módulo de elasticidad.

Por lo tanto, lo que se quiere realizar es utilizar una tecnología específica para obtener esta aleación TNZT que presentan propiedades especiales desarrollado mediante pulvimetalurgia. El proceso de pulvimetalurgia es el más común y encima de bajo coste, pero a su vez presenta falta de difusión de los elementos y dificultades con la porosidad. De esta manera, el estudio que se va desarrollar es dar a conocer si la aleación TNZT equimásica resulta interesante de estudiar como posible candidato para diversas aplicaciones.

1.4. OBJETIVOS

El estudio trata de colaborar con el desarrollo de las aleaciones TNZT para diversas aplicaciones. El objetivo general del estudio es estudiar el comportamiento de que factible es la aleación equimásica Ti₂₅Nb₂₅Ta₂₅Zr. Esto lo realizaremos con técnicas pulvimetalúrgicas convencionales que están a nuestra disposición. Las técnicas que se usarán son mezcla elemental y aleado mecánico para luego realizar los estudios de caracterización estructural y microestructural en función de los elementos estudiados. Además, de otros ensayos como la resistencia a la corrosión y liberación de iones. De esta manera, conoceremos las propiedades mecánicas y químicas examinadas.

Para lograr el objetivo general tendremos que superar los objetivos particulares planteados del estudio TNZT:

- I. Selección de los polvos de cada elemento.
- II. Análisis de las porosidades, densidades y geometrías de las muestras para ambas técnicas pulvimetalúrgicas después de la compactación y al finalizar la sinterización.
- III. La sinterización de los polvos aleados sirve para obtener productos consolidados y realizaremos:
 - a) Caracterización microestructural mediante: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía óptica (MO) para identificar las fases formadas si existe difusión total de todos los elementos seleccionados y el tipo de estructuras que poseen.

b) Caracterización mecánica de módulo elástico, flexión y dureza.

IV Entender el comportamiento de las aleaciones de alta entropía centrándonos en los datos que obtengamos, los ciclos de sinterización y la formación de la estructura.

V. Comparar las dos técnicas pulvimetalúrgicas argumentando y justificando sus propiedades mecánicas, así como los resultados obtenidos durante la fase de ensayos. Por último, se comentará si los materiales consolidados son aptos.

2. PLANIFICACIÓN DEL ESTUDIO

En base a los artículos estudiados y para contribuir con parte de la investigación se ha determinado el estudio de un sistema cuaternario TiNbZrTa (TNZT) equimásico, es decir, en proporciones iguales a un 25% en peso para cada elemento. Los ciclos elegidos y la temperatura máxima de sinterización que se va a trabajar generarán en la aleación TNZT una fase β . De esta manera, se ejecutarán dos técnicas pulvimetalúrgicas de la aleación TNZT que son la mezcla elemental (ME) y el aleado mecánico (AM).

Para cumplir los objetivos planteados del estudio, se describirá de manera convencional los procesos que se ejecutaron en las muestras. En la Figura 5 para más comodidad se estructuran en etapas la planificación del estudio y dentro de estas etapas se llevarán tareas necesarias que se describirá cada una de ellas para entender la serie de procesos que se han seguido durante el estudio para cumplir los objetivos. Posteriormente, se realizará los procesos convencionales y cálculos para obtener los valores fundamentales detallado sobre sus propiedades mecánicas, químicas y biocompatibles.

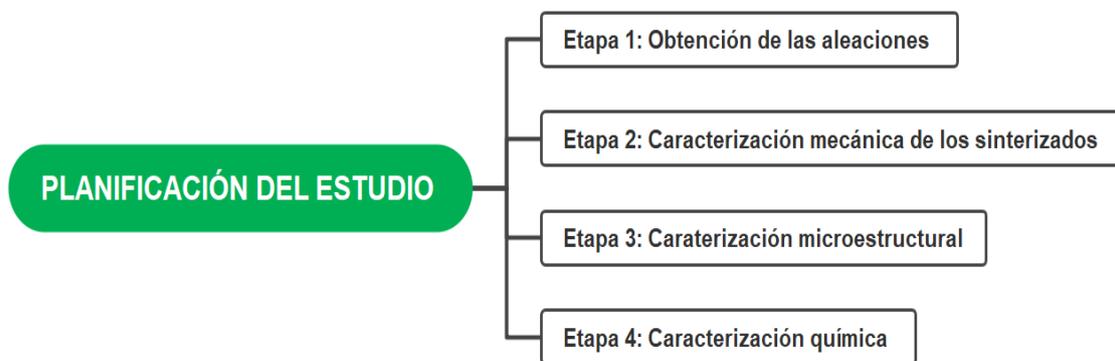


Figura 5: Esquema de la planificación del estudio TNZT.

2.1. ETAPA 1: OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES

El objetivo a cumplir en la Etapa 1 es la obtención de las aleaciones por pulvimetalurgia. Para ello, se preparará una aleación Ti₂₅Nb₂₅Zr₂₅Ta para desarrollar nuestro estudio. Para conseguir el polvo es necesaria una previa adquisición. En la Figura 6, se menciona las tareas que se van comentar en esta etapa.



Figura 6: Esquema a desarrollar de la etapa 1 de la planificación del estudio.

2.1.1. Mezcla cuaternaria: TiNbZrTa

Una vez obtenido los polvos de cada elemento se procede a fabricar la aleación deseada, conociendo ciertos parámetros necesarios como la densidad de cada elemento mostrados en Tabla 2, el volumen de la probeta, y la cantidad de probetas para calcular la densidad de la mezcla. Con ello, obtendremos la masa de la mezcla y posteriormente la masa de cada elemento.

Tabla 2: Valores de las densidades de cada elemento de la aleación TNZT.

Material	Densidad (Kg/m ³)
Ti	4507
Nb	8570
Zr	6510
Ta	16650

En la ecuación 1, se observa cómo se calcula la densidad teórica final de la mezcla. Donde $\%W_X$ es el porcentaje en peso de los elementos de la aleación y ρ_X es la densidad de cada elemento siendo X=Ti, Nb, Zr y Ta.

$$\text{Densidad teórica final} = \frac{100}{\left(\frac{\%W_{Ti}}{\rho_{Ti}} + \frac{\%W_{Nb}}{\rho_{Nb}} + \frac{\%W_{Zr}}{\rho_{Zr}} + \frac{\%W_{Ta}}{\rho_{Ta}}\right)} \quad (1)$$

Calculada la densidad teórica final, posteriormente se realizará el cálculo de la masa suponiendo muestras rectangulares mediante la ecuación 2. Siendo V, el volumen de la probeta de 1.8 cm³.

$$\text{Masa rectangular} = \text{Densidad teórica final} \times V \quad (2)$$

En un principio, para los cálculos del estudio se realizará cinco muestras para cada técnica. Aunque el número de probetas o muestras depende de la masa. Al momento de la ejecución de la compactación se estimará según lo aceptable de la probeta para los ensayos o estudios posteriores. Es por este motivo que finalmente se va a trabajar para el BE con seis probetas y para el MA, siete probetas. Por lo consiguiente en la ecuación 3, la masa de la mezcla para el número de probetas planteadas es:

$$\text{Masa de mezcla} = \text{Masa rectangular} \times N^{\circ} \text{ de probetas} \quad (3)$$

De este modo, al tratarse de una aleación equimásica con el mismo porcentaje en peso, obtendremos la misma masa del elemento en ambas técnicas pulvimetalúrgicas multiplicando el valor de la masa de la mezcla por el 25% en peso. Los valores de masa de elemento es 16.297 g, la densidad de la mezcla es 7243 Kg/cm³, la masa rectangular 13.038 g y la masa de la mezcla 65.19 g.

Los valores obtenidos sirven para calcular la densidad en verde, densidad del sinterizado, porcentaje de poro abierto, porcentaje del poro cerrado después de los procesos de compactación y sinterización.

A continuación, obtenida la masa para cada elemento, se procede a la extracción de los polvos. Todos estos polvos estarán dentro de una caja de guantes que los mantiene en una atmósfera inerte controlada sin ningún elemento que le cause reacción sobre todo por el titanio por su reactividad con elementos como el O₂, N₂ y C que puede formar una capa de oxidación superficial.

Dentro de la caja de guantes, se pesaron los polvos y se llevaron en un bote. Posteriormente se extrajeron los botes de los polvos a través de un compartimento. Finalmente, pasaremos a la homogenización antes de la compactación de las muestras. Colocamos el bote plástico de la aleación a una túbula durante 30 minutos a 45 rpm para la mezcla elemental junto con dos bolas de acero inoxidable para evitar que se apelmacen los polvos y para el aleado mecánico se llevó a un molino planetario con una jarra de acero al cromo donde se introdujeron los polvos durante 72 horas. Es necesario llevar nuestra aleación a la túbula o molino con el fin de conseguir una repartición de todos los elementos.

2.1.2. COMPACTACIÓN DE LAS MUESTRAS

Después de la homogenización y/o molienda, el siguiente paso consiste en la compactación de las muestras que se basa en aplicar la suficiente presión en ambas caras de la muestra a través de su eje uniaxial y en una matriz flotante de dado rectangular con la prensa hidráulica, se logrará la unión de todos elementos para formar muestras “en verde” con el fin de darle cierta resistencia e integridad. Por ende, se consigue que las partículas alrededores de polvo se mantengan soldadas en frío.

Para el estudio, la compactación se realiza a 600 MPa y las dimensiones de la huella rectangular son 30 x 12 x 5 mm con un volumen de 1.8 cm³. Para conocer la fuerza (F) a la que está sometido cada probeta. Se calculará con la fórmula de la presión (P) (4):

$$P = \frac{F}{S} \quad (4)$$

Donde la superficie (S) es 30x 12 mm. Entonces para cada muestra aproximadamente la fuerza a la que estará sometido es 216 kN.

La aplicación de la carga se realiza de forma constante, manteniendo la carga hasta llegar a la presión preestablecida y nos mostrará para cada muestra compactada una curva de compactación.

Se realiza una verificación dimensional después de cada compactación de la muestra y se anota el peso de estas. Estas verificaciones, se llevarán a cabo con un pie de rey y una balanza de precisión. De esta manera, obtenemos los datos suficientes para los cálculos de volúmenes, densidades y porosidad en verde con las siguientes expresiones 5, 6, 7 y 8:

$$\text{Volumen}_{\text{verde}} (\text{cm}^3) = \frac{\text{longitud} \cdot \text{anchura} \cdot \text{altura}}{1000} \quad (5)$$

$$\text{Densidad}_{\text{verde}} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) = \frac{\text{masa}_{\text{desp compactación}}}{\text{Volumen}_{\text{verde}}} \quad (6)$$

$$\text{Densidad relativa}_{\text{verde}} (\%) = \left(\frac{\text{Densidad}_{\text{verde}}}{\text{Densidad teórica}_{\text{final}}} \right) * 100 \quad (7)$$

$$\text{Porosidad}_{\text{en verde}} (\%) = \left(1 - \frac{\text{Densidad}_{\text{verde}}}{\text{Densidad teórica}_{\text{final}}} \right) * 100 \quad (8)$$

Los datos del volumen son para calcular la densidad en verde ya que revela las características de la muestra acabada. También, sirven para conocer la variación de volumen en la contracción después de la sinterización, es decir durante la etapa de sinterización el horno calienta las muestras produciendo una contracción ligera mínima de las muestras y se deberá determinar cuánto ha sido su variación.

2.1.3. Sinterización de los compactos

Continuando con la obtención de las muestras. El último paso a comentar se trata del proceso de sinterización en la cual destaca por ciertos parámetros como la temperatura, la atmósfera y ciclo a la que se trabaja. En el presente estudio se ha utilizado un horno Carbolite eléctrico de alto vacío donde el horno mantendrá una atmósfera inerte controlada en su interior de $5 \cdot 10^{-4}$ mbar para evitar la oxidación de los compactos en presencia de oxígeno y por la reactividad del titanio.

El proceso de sinterización sirve para mejorar las propiedades mecánicas de la aleación. La temperatura de sinterización debe ser alta para lograr el movimiento de los átomos de los elementos y que exista recristalización total. Además, esta temperatura de trabajo es por debajo del punto de fusión de la aleación. En este proceso existirá una difusión de los elementos de un estado sólido en temperaturas elevadas y hará fortalecer las uniones entre partículas, crecimiento de los granos y surgimiento de poros.

El resultado de la sinterización es una pieza con cierta microporosidad, elevada precisión dimensional, con buenas prestaciones mecánicas y con buena funcionabilidad para operaciones posteriores.

Para el estudio de TNZT, el titanio presenta una transformación alotrópica de fase α a β a 882°C . Con el objetivo de conseguir que todos los elementos estén a la misma temperatura y obtener una transformación alotrópica de todos ellos, se realizará en la sinterización dos fases de calentamiento para cada aleación:

- La primera fase para ambos métodos consiste en alcanzar una temperatura de 800°C a una velocidad de aproximadamente $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Esta fase se denomina presinterizado y

se mantendrá durante 1 hora con el objetivo de homogenizar la temperatura del horno y descomponer el hidruro en zirconio.

- La segunda fase, es inmediatamente después de terminar la primera y consiste en llegar a la temperatura de sinterización de 1350 °C a una velocidad de 7 °C/min para ambas aleaciones y se mantendrá durante 8 horas. El enfriamiento de las muestras se realizará en el horno, dejándolas enfriar a la temperatura ambiente en la que se encuentran tras el apagado de este. La temperatura a la que se procesa la sinterización en el estudio está por debajo de punto de fusión de los componentes y el proceso de difusión de los materiales se formará, logrando la uniendo entre los puntos de contacto de los materiales. Las fases de la sinterización se pueden observar en la Figura 7.

Obtenidas las muestras sinterizadas se miden sus dimensiones y se pesan para conocer el porcentaje o variación de contracción del volumen. Esto servirá para hacer una comparación con los datos obtenidos en las muestras en verde. Para ello, utilizaremos las siguientes expresiones 9, 10, 11 y 12.

$$\Delta \text{longitud (\%)} = \frac{\text{long}_{\text{desp-compactación}} - \text{long}_{\text{desp-sinterización}}}{\text{long}_{\text{desp-compactación}}} \times 100 \quad (9)$$

$$\Delta \text{altura (\%)} = \frac{\text{altura}_{\text{desp-compactación}} - \text{altura}_{\text{desp-sinterización}}}{\text{altura}_{\text{desp-compactación}}} \times 100 \quad (10)$$

$$\Delta \text{anchura (\%)} = \frac{\text{anchura}_{\text{desp-compactación}} - \text{anchura}_{\text{desp-sinterización}}}{\text{anchura}_{\text{desp-compactación}}} \times 100 \quad (11)$$

$$\Delta \text{volumen (\%)} = \frac{\text{volumen}_{\text{desp-compactación}} - \text{volumen}_{\text{desp-sinterización}}}{\text{volumen}_{\text{desp-compactación}}} \times 100 \quad (12)$$

CICLO DE SINTERIZACIÓN

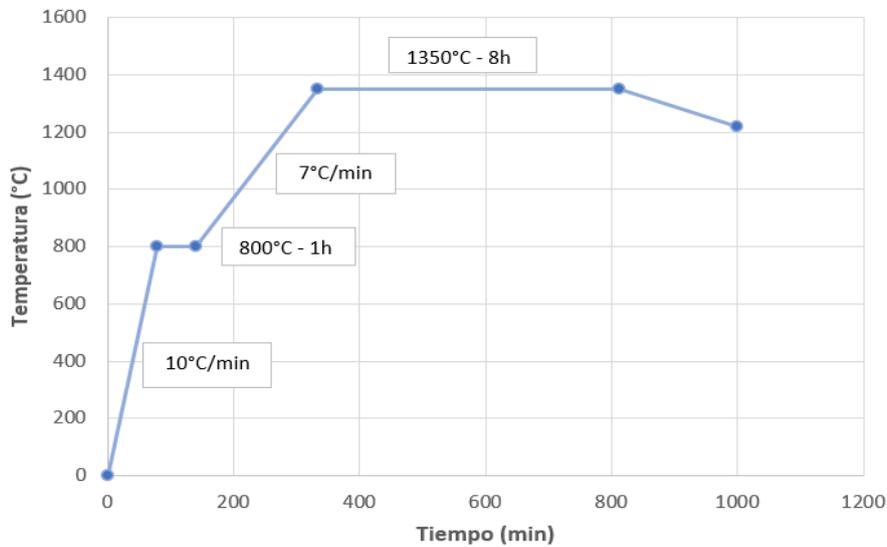


Figura 7: Curva de sinterización propuesta con un calentamiento a 10 °C/min hasta una temperatura de 800°C, un mantenimiento 1h para homogenizar la temperatura en el material y el horno, otra rampa de calentamiento a 7°C/min hasta 1350°C, la sinterización durante 8 horas y el enfriamiento en horno.

Después de evaluar las contracciones resultadas por la sinterización. A continuación, se realizará el ensayo de Arquímedes que sirve para determinar la densidad y porosidad real de las muestras. En el ensayo de Arquímedes se determinan tres masas por cada muestra: la masa seca (M_{seca}), la masa sumergida ($M_{sumergida}$) y la masa saturada ($M_{saturada}$). Con estos datos y con el dato de la densidad teórica obtendremos los datos del volumen teórico, volumen exterior, volumen de poro abierto y volumen de poro cerrado con las expresiones 13, 14, 15 y 16; y nos permitirán calcular el porcentaje de porosidad abierta y cerrada con las ecuaciones 17 y 18.

$$V_{teórico} = \frac{M_{seca}}{\rho_{teórica}} \quad (13)$$

$$V_{ext} = M_{saturada} - M_{sumergida} \quad (14)$$

$$V_{\text{pabierto}} = M_{\text{saturada}} - M_{\text{seca}} \quad (15)$$

$$V_{\text{pcerrado}} = V_{\text{ext}} - V_{\text{teórico}} - V_{\text{pabierto}} \quad (16)$$

$$\% \text{pabierto} = \frac{V_{\text{pabierto}}}{V_{\text{ext}}} * 100 \quad (17)$$

$$\% \text{pcerrado} = \frac{V_{\text{pcerrado}}}{V_{\text{ext}}} * 100 \quad (18)$$

2.2. ETAPA 2: CARATERIZACIÓN MECÁNICA DE LOS SINTERIZADOS

Una vez obtenidas las muestras sinterizadas. En la etapa 2, se comentará los procesos para la caracterización mecánica de los sinterizados mediante ensayo mediante Sonelastic, el ensayo de flexión y ensayo de dureza Vickers. A continuación, en la Figura 8 se muestra por separado estos puntos.



Figura 8: Esquema a desarrollar de la etapa 2 de la planificación del estudio.

2.2.1 Estudio del módulo elástico

Para conocer el módulo elástico de cada muestra, se necesita las dimensiones y el peso después de la contracción. El estudio mediante Sonelastic es un ensayo no destructivo con esta herramienta nos permite conocer el módulo elástico E (GPa) que se basa en una señal acústica al darle un golpe de baja energía. Estas señales acústicas emiten una cierta frecuencia que a su

vez se relacionan con el módulo elástico. De este modo, podemos visualizar en el ordenador mediante el software, la velocidad en la que se propagan las señales de cada muestra. Se anotarán los valores del módulo elástico y la densidad. En el ensayo para cada muestra se ha realizado 4 mediciones para luego calcular la media de su modulo elástico.

2.2.2. Ensayo de flexión

Los objetivos del ensayo de flexión es determinar la fuerza- desplazamiento mientras la muestra esta solicitado a flexión. El ensayo de flexión se ejecuta después de la sinterización de las muestras contraídas cuyas dimensiones aproximadamente son en torno a 30x5x11.5 mm.

El tipo de ensayo de flexión es de cuatro puntos tal como indica en la Figura 9. Se realiza en una máquina electromecánica de modelo SHIMADZU de carga máxima 100kN. Las condiciones a la que se llevaron el estudio del ensayo de flexión son a temperatura ambiente. La muestra se apoya en dos filis del borde de una matriz como si fuera una viga simple y luego se le aplicará una fuerza axial a la muestra. Con los datos de fuerza - desplazamiento obtendremos los datos para la curva tensión- deformación con la ecuación 19 para tensión y la ecuación 20 para deformación. Respecto a la ecuación 19, la tensión es σ , la fuerza aplicada es la F, la longitud entre apoyos es la L, el ancho es b y el espesor es h de la muestra y respecto a la deformación ϵ en la ecuación 20 para el ensayo a cuatro puntos, D es el desplazamiento, L la longitud entre apoyos y h el espesor de la muestra.

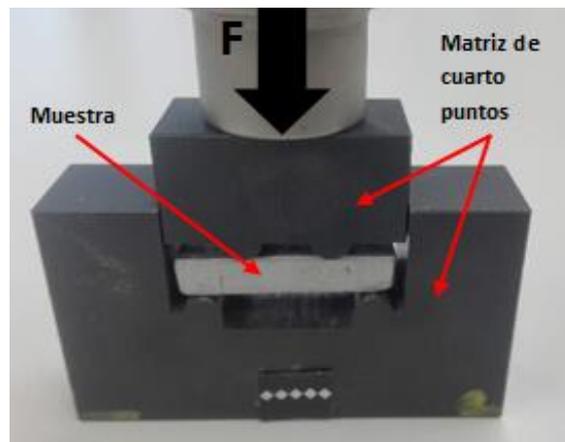


Figura 9: Ensayo de Flexión.

De esta manera se consigue los resultados suficientes que con la ayuda de un Excel podemos obtener el módulo elástico, la resistencia máxima y los porcentajes de deformación máxima para

cada muestra. Tras la finalización del ensayo de flexión obtenemos mitades de las muestras que servirán para la preparación metalográfica de las muestras y los siguientes ensayos.

$$\sigma \left(\frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \right) = \frac{0.75FL}{bh^2} \quad (19)$$

$$\varepsilon \left(\frac{\text{mm}}{\text{mm}} \right) = \frac{4.36Dh}{L^2} \quad (20)$$

2.2.3. Estudio de dureza

El ensayo de la dureza se realizará mediante un penetrador sobre la superficie de la muestra. Se ha escogido una escala HR15T correspondiente a la dureza Rockwell con una carga de 147N. Con la ayuda de un conversor pasaremos los valores de la escala a valores de dureza Vickers.

Para el ensayo de microdureza se determinará con el método Vickers. Para la microdureza se realiza en diez puntos distintos y la dureza en cinco puntos distintos de la muestra además de realizar la media total.

Cabe señalar que para que no exista errores en las mediciones de los resultados para la microdureza, el penetrador debe tocar una superficie sin rayaduras y sin poros grandes, es decir, una superficie completamente lisa para conseguir resultados óptimos para el análisis.

2.3. ETAPA 3: CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS MUESTRAS

La Etapa 3 consiste en preparar las muestras que tenemos para un análisis microestructural como DRX, microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido (MEB) con el fin de observar cómo es la microestructura de nuestra aleación. Anteriormente en el ensayo flexión conseguimos trozos o mitades que posteriormente seleccionamos los trozos más adecuados para la preparación metalográfica y para los siguientes estudios esta etapa.

En la Figura 10, se recogen las tareas que se van a realizar.

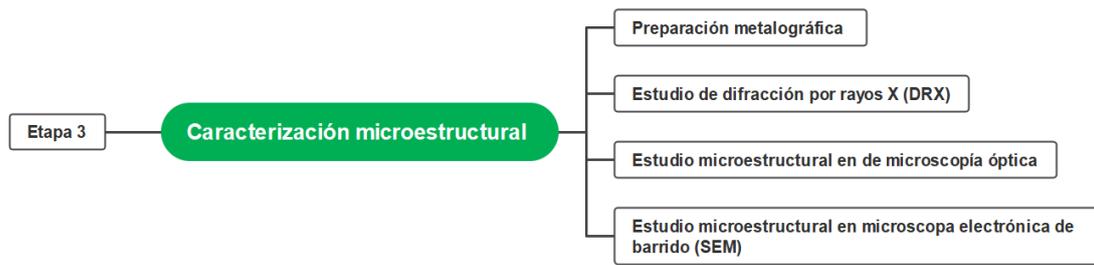


Figura 10: Esquema a desarrollar de la etapa 3 de la planificación del estudio.

2.3.1. Preparación metalográfica

Seleccionadas nuestras piezas, la preparación metalográfica consiste en realizar el proceso de embutición en resina conductora o no conductora dependiendo de su destino final, desbaste y pulido. Al final del proceso las muestras tendrán una superficie completamente pulida sin rayaduras ni impurezas adecuados para los siguientes estudios.

2.3.2 Estudio de difracción de rayos X (DRX)

En el estudio por DRX se determinará las fases que existen en las aleaciones mediante un barrido de diferentes valores angulares. Para conseguir una adecuada medida de la muestra, se dispondrá de una superficie grande y complemente plana. Obteniéndose un difractograma que nos permitirá identificar y cuantificar las fases presentes de las aleaciones. El objetivo es que el haz de rayos X difracta sobre la superficie de la muestra y nos permite realizar el estudio de identificación de fases.

2.3.3 Estudio de microscopía óptica

El estudio de microscopía óptica evalúa la microestructura de la aleación. Se tomarán imágenes de 50 y 100 aumentos. Sin embargo, para un análisis microestructural más a detallado con el fin de observar la difusión de los elementos y los poros, se usará un reactivo de Kroll.

2.3.4 Estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM)

El estudio microestructural en SEM se realiza con la sección transversal de una muestra previamente seleccionada y preparada metalográficamente en estado pulido. El SEM utiliza un haz de electrones para formar una imagen. Está equipada con detector de electrones retrodispersados (BS), electrones secundarios (SE) y energía dispersiva de rayos X (EDS). El SEM

permite realizar un análisis de la composición química de la muestra de forma puntual y un área mapeado de las diferentes fases observadas. Además, permite obtener fotografías de alta resolución para conocer el tamaño y forma de los granos.

2.4. ETAPA 4: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

Como se comentó al inicio de la investigación, es primordial que los materiales sean biocompatibles dentro del cuerpo humano para cumplirlos se llevará una serie de estudios para cuantificar la cantidad de iones liberados que se determinará mediante estudios de ensayo de corrosión y el ensayo de liberación iones. De esta manera, mediante una saliva artificial conoceremos ciertos parámetros que nos decantaría si la aleación es óptima. A continuación, en la Figura 11, seguiremos con la descripción de las tareas de la Etapa 4.

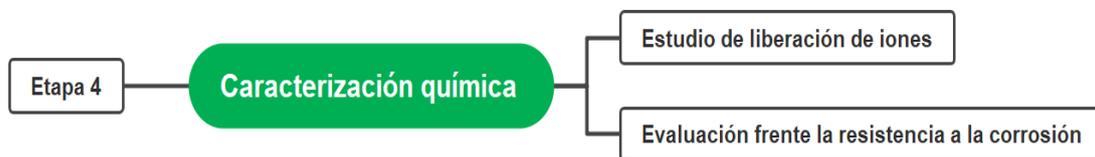


Figura 11: Esquema a desarrollar de la etapa 4 de la planificación del estudio.

2.4.1. Ensayo de liberación de iones

La principal desventaja de los biomateriales es que son susceptibles a las corrosiones y a la liberación de iones. Al estar expuesto a concentraciones de iones metálicos que se segregan en cantidades incalculables de masa de los elementos pueden causar problemas de salud. Esta es la razón por la cual es necesario el estudio de liberación de iones de las aleaciones.

En el ensayo de liberación de iones se utiliza una saliva artificial asemejándose a la saliva humana junto con las muestras preparadas metalográficamente previamente durante 30 días a una temperatura de 37°C. Finalmente terminado el tiempo, se determinan las cantidades de concentración de iones de Titanio, Niobio, Tantalio y Zirconio mediante análisis químico.

2.4.2. Ensayo de corrosión

El ensayo de resistencia a la corrosión se realiza después de la selección del ensayo de flexión. Terminado el estudio de las muestras para la caracterización microestructural en la cual previamente se prepara metalográficamente, se desembutieron para el ensayo frente a la

corrosión. El ensayo de corrosión sirve para estudiar en qué medida se modifican las propiedades de las muestras en un ambiente corrosivo mediante la saliva artificial.

El ensayo de corrosión consta de electrodos (el electrodo de trabajo, el contraelectrodo de platino y electrodo de referencia Ag/ AgCl, 3M KCl), el potenciómetro conectado al ordenador y un electrolito (Ringer-Hartmann) que ira depositada en la base adaptada del electrodo de trabajo en área de expuesta de 0.5 cm^2 y 0.785 cm^2 .

De esta manera para comenzar el ensayo de corrosión, objetivo de la Etapa 5 de la planificación del estudio, determinaremos los siguientes pasos:

- Limpieza catódica (Cathodic Cleaning).
- Evaluación potencial a circuito abierto (OCP, Open Circuit Potential).
- Determinación de Espectrometría de impedancias electroquímica (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy).
- Voltametría de barrido lineal (LSV, Linear Sweep Voltammetry).

-Limpieza catódica

La limpieza aplica un voltaje de -1,1V mediante el potencióstato durante 5 minutos para activar la superficie de la muestra a estudiar.

-Evaluación potencial a circuito abierto (OCP)

La evaluación por OCP se caracteriza por una diferencia de potencial entre dos electrodos sin la presencia de corriente externa como consecuencia de ello nos dará la resistencia a la corrosión de la aleación es decir el estado superficial del material.

Para obtener los datos de la OCP se determinará a falta de corriente en torno a 30 minutos después de la limpieza catódica y obtendremos una curva del OCP con un valor en la cual ha sido promediado en últimos 300s necesarios para los siguientes pasos.

-Espectrometría de impedancias electroquímica (EIS)

Sirve para medir la respuesta del electrodo a una modulación potencial sinusoidal de baja amplitud de 10 mV a distintas frecuencias entre de 10^4 Hz - 5 mHz con una señal de variación de potencial de 0-2 V que excitara el electrodo de trabajo. Esta respuesta es un valor de impedancia con parte real e imaginaria para cada valor de frecuencia y nos dará los gráficos de Nquist y Bode para la muestra estudiada. Estos gráficos generados servirán para interpretar el comportamiento electroquímico. Los resultados se observarán con el software ZView 2.7.

- Voltametría de barrido lineal (LSV)

Las curvas de voltametría de barrido lineal es la relación entre el potencial aplicado $E(V)$ y la intensidad de la corriente $I(A)$ vinculada con la superficie del electrodo de trabajo. En estas curvas se pueden distinguir la zona activa, zona pasiva y zona transpasiva (Amigó Mata, Amigó Borrás, & Busquets Mataix, 2017).

Las curvas se consiguen debido a que se realiza un barrido potencial de $-1 V$ a $0V$ zona catódica y 0 a $3 V$ zona anódica con una velocidad de barrido de $0.0002 v/s$ La condición necesaria para cumplir con el transporte de masa en la superficie del electrodo es que la velocidad de barrido sea de manera lenta (Landolt, 2007).

Los parámetros que se obtienen en las curvas para calificar la resistencia a la corrosión son el potencial de corrosión E_{CORR} , es decir, el potencial de igualdad entre el electrodo de trabajo y el de referencia mediante el electrolito usado y la densidad de corriente I_{CORR} , densidad de corriente en el potencial de corrosión. Con el I_{CORR} se puede calcular la velocidad de corrosión es decir la cantidad de masa perdida por un año ($\mu m/año$).

3. PLIEGO DE CONDICIONES, MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 OBJETO

El presente pliego de condiciones técnicas son las descripciones de las características que se deben cumplimentar en la ejecución pulvimetalúrgica de la aleación de titanio (TNZT) descrita en el apartado anterior planificación del estudio, así como los materiales y métodos de los ensayos utilizados para las fabricaciones de las muestras. Por lo consiguiente, explicaremos los contenidos del capítulo:

- Obtención de las aleaciones por técnicas pulvimetalúrgicas.
- Caracterización de las muestras.
- Caracterización microestructural.
- Caracterización química.

3.2. OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES POR TÉCNICAS PULVIMÉTALÚRGICAS

En este apartado se explicará cómo se obtuvieron las aleaciones mediante las técnicas pulvimetalúrgicas. Por lo tanto, se explicará el uso de las máquinas utilizadas, así como el proceso que se siguió en cada una de ellas.

3.2.1 Preparación/ Mezclado del polvo

Para la preparación de los polvos de la composición equimásica planeada, se ha utilizado una caja de guantes de laboratorio de marca GP CAMPUS Jacomex que se caracteriza por tener una atmósfera controlada y un regulador de presión como se puede observar en la Figura 12. En su interior de la caja de guantes se encuentran los polvos. Estos son seleccionados y se pesan en la balanza de precisión KERN PFB 300. Los pesos de cada elemento se realizan dentro de la caja de guantes en bandejas separadas para evitar la interacción con las partículas de otros elementos. Obtenidos sus pesos respectivos se colocan en dos botes de plástico, los cuales se precintan con Parafilm para minimizar la entrada de oxígeno que pueda causar la oxidación de los polvos.



Figura 12: Cámara de guantes con atmósfera controlada por argón.

Previamente al cerrado del bote, colocamos dos bolas de acero inoxidable de diámetro de 10 mm en un bote y retiramos los botes de la caja de guantes a través de un compartimento. Estas bolas sirven para favorecer una mezcla homogénea del ME. Para la mezcla elemental se utilizó una túrbula, modelo Bioengineering y para el aleado mecánico se llevó a un molino planetario PM400 de Retch. En la Figura 13, se aprecian las máquinas utilizadas.

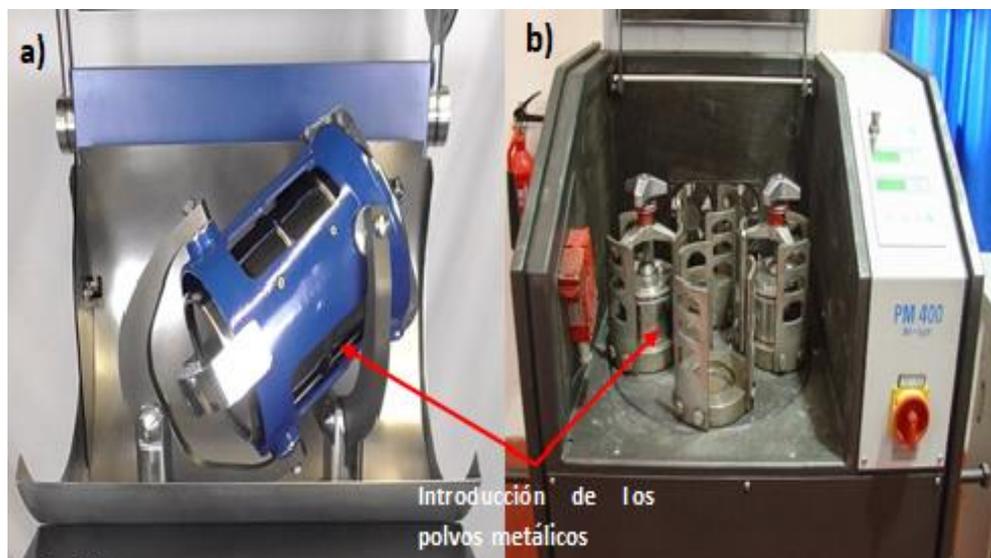


Figura 13: a) Túrbula modelo Bioengineering b) Molino planetario modelo PM 400.

No obstante, como es complicado de obtener el peso exacto del total de la aleación se aproxima a lo más cercana a la masa calculada teórica comentada en la planificación del trabajo. En la Tabla 3, muestras los valores que se utilizaran para calcular de nuevo la densidad teórica final.

Tabla 3: Densidad y masas reales de la aleación.

Aleaciones	Elementos	Masa real (g)	Masa de la mezcla (g)	Densidad teórica final (g/cm ³)
TNZT -ME	Ti	16.293	65.185	7.244
	Nb	16.296		
	Zr	16.297		
	Ta	16.299		
TNZT- AM	Ti	16.293	65.188	7.244
	Nb	16.297		
	Zr	16.298		
	Ta	16.3		

A continuación, se comentará el proceso del aleado mecánico que se siguió en el laboratorio. El proceso consiste en la utilización del molino planetario y una jarra de acero al cromo como se puede ver en Figura 14 que se alojará en el disco giratorio propio de la máquina.

El molino planetario es de la marca Retsh modelo PM400/2 y las jarras contendrán las bolas de acero al cromo de diámetro 10 mm. Dentro de ellas, se verterán el polvo TNZT y se cerrará con un anillo de acero. El movimiento de la máquina es giratorio según el plano XY por lo que aplicará fuerzas centrífugas dentro de la jarra.

Las condiciones de ejecución para el proceso de aleado mecánico son:

- Retiramos los botes de polvos pesado de la caja de guantes.
- Colocamos dos bolas de acero inoxidable y lo ponemos en la túbula durante 30 minutos
- Al ser aproximadamente 65 g de polvo, se pesan 650 g de bolas de acero al cromo. Se dividen en dos jarras donde cada una ellas contendrán la mitad del polvo junto con la mitad de las bolas de acero al cromo pesadas.
- Se coloca el polvo y luego las bolas en la jarra.
- Se cierra la jarra procurando que los enganches del cierre estén correctamente acoplados.
- Se inyecta gas de argón en las válvulas de entrada para evitar la formación de óxidos
- Se programa el molino a 180 rpm con unas condiciones de tiempo siendo 72 horas en funcionamiento con 48 horas efectivas de trabajo y 24 horas de parada, es decir, 10 minutos de trabajo y 5 minutos de parada. Después de los 10 minutos la máquina cambia el giro.
- Al terminar el proceso se retira la jarra. Durante este proceso, se tiene que desprurizar el gas, se retira los enganches y se desenrosca.
- Se extrae las bolas procurando no retirar la mezcla del compuesto impregnada en ellas.
- Se retira el polvo en una bandeja y se guarda en un bote previamente etiquetado.



Figura 14: Jarra de acero al cromo con los enganches.

3.2.2 Compactación de las muestras

Realizado el proceso de homogenización se procede a la compactación de los polvos que se realiza en una prensa hidráulica INSTRON modelo 1343 como se puede observar en la Figura 15. Los pasos de la compactación de las muestras consisten: Primero, montar la matriz flotante de huella rectangular de 30x12 mm en la superficie de apoyo de la prensa hidráulica y a través de un software en el ordenador se pondrán las condiciones de compactación de 600 MPa con una fuerza de 216 kN durante 30s. Segundo, se pesaron los polvos en una balanza KERN PFB 300 con una sensibilidad de 0.001g antes de la compactación. Tercero, se colocan los polvos en el molde de la matriz. Cuarto, terminado la compactación se expulsará la muestra con la ayuda de unos topes que se colocaran en la superficie superior de la matriz; y con la ayuda de la fuerza uniaxial que controlaremos con el mando manual, lentamente subiremos la matriz. Esta presión hará expulsar la muestra para evitar posibles roturas. Quinto, se anota la masa final de la muestra.

Cabe mencionar antes de echar el polvo de la aleación en la matriz, este se lubricará con polvo de talco para que la extracción sea fácilmente y no se agriete las muestras. Posteriormente, echamos el polvo aleado y colocamos la matriz flotante en la superficie de la prensa. En la parte superior de la matriz ira acompañada una rótula esférica que hará contacto con la prensa hidráulica.



Figura 15: Montaje de ensayo de compactación.

Cada tres o cuatro muestras en el proceso de compactación la matriz se desmontará para hacerle una limpieza general con un bastoncillo de algodón adecuado para llegar a todos los vértices de la matriz, alcohol, Estereato de Zinc y aire comprimido. Esto limpieza se realiza con el fin de evitar posibles problemas al extraer las muestras. Una vez limpiada se vuelve a montar la matriz y se empieza de nuevo la compactación.

Después de la compactación se realizó la medición de sus dimensiones largo, ancho y espesor con un calibre Rs componentes con una sensibilidad 0.01mm. De esta manera, en la Figura 16, se puede observar las muestras en verde para luego realizar el proceso de sinterización.



Figura 16: Muestras obtenidas “en verde” tras la compactación.

3.2.3. Sinterización de las muestras

El proceso de sinterización se ejecuta con un horno tubular al vacío modelo CARBOLITE HVT 15/75/450 con una temperatura hasta 1500°C como se muestra en la Figura 17. Se trabaja con una atmósfera inerte con el fin de evitar la reactividad de los elementos a temperaturas elevadas. Durante el proceso de sinterización previamente se ejecutó un presinterizado a 800°C. Antes de la sinterización se logra un vacío dentro del horno de 3.10^{-4} mbares, luego se programa el tiempo de la sinterización propuesto en la planificación

Los pasos a seguir en la sinterización de las muestras son colocar las muestras sobre una bandeja con unos rodillos de zircona. Debe existir una distancia mínima entre las muestras para evitar contacto entre ellas. Luego, introducimos las bandejas dentro del horno y programamos el ciclo del horno. Tras terminar el proceso del ciclo de horno, se retiran las bandejas con las muestras. Finalmente, las muestras sinterizadas se dejan enfriar; y son etiquetadas y guardadas en un desecador para evitar el contacto con la humedad del ambiente.



Figura 17: Horno de alto vacío de Carbolite donde se llevó a cabo la sinterización de las aleaciones.

3.2.4. Caracterización de las muestras sinterizadas

Terminado el tiempo del proceso de sinterización. Por un lado, las muestras se vuelven a pesar en la balanza KERN PFB 300 y se midieron de nuevo las dimensiones con un calibre RS components para conocer las contracciones. Por otro lado, se efectuará el ensayo de Arquímedes que se montará específicamente con un manual. Este ensayo sirve para obtener los datos de peso saturado, peso sumergido, y peso en seco. Por ello, se vuelve a pesar las muestras con la balanza KERN 770 con una sensibilidad de 0.001g. Conocidos los valores de los pesos y dimensiones de la sinterización se calcula de manera experimental la densidad de sinterizado,

porosidades abiertas y cerradas para cada muestra comentadas en la planificación. A continuación, en la Figura 18, se muestra el montaje del ensayo de Arquímedes.



Figura 18: Montaje del ensayo de Arquímedes. (Normativa ASTM C373-14, 2014).

3.3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MUESTRAS

En la caracterización mecánica de las muestras se estudiará, estudio de dureza, microdureza, ensayo de flexión y el estudio del módulo elástico.

3.3.1. Estudio de módulo elástico

La siguiente fase a ejecutar es el módulo elástico de las muestras mediante un ensayo no destructivo. Para ello, se necesita un equipo de Sonelastic y un ordenador que llevará el software Sonelastic como se aprecia en la Figura 19. El ensayo se ejecuta colocando la muestra en el soporte de la máquina. Las muestras deben tener una superficie plana para cerciorar el contacto con la superficie. El micrófono reconocerá la señal acústica con el golpeteo. También, el micrófono debe estar colocado a una cierta distancia de la muestra para evitar interferencias con la varilla al momento de golpear la muestra. El golpeteo se realiza en los cuatro extremos de cada de la muestra. En el software se ponen datos referentes como las dimensiones de contracción de las muestras y el peso seco. El golpeteo en las muestras generará señales acústicas con el objetivo de mostrar los datos que el software analizará como el módulo elástico y el coeficiente de poisson.

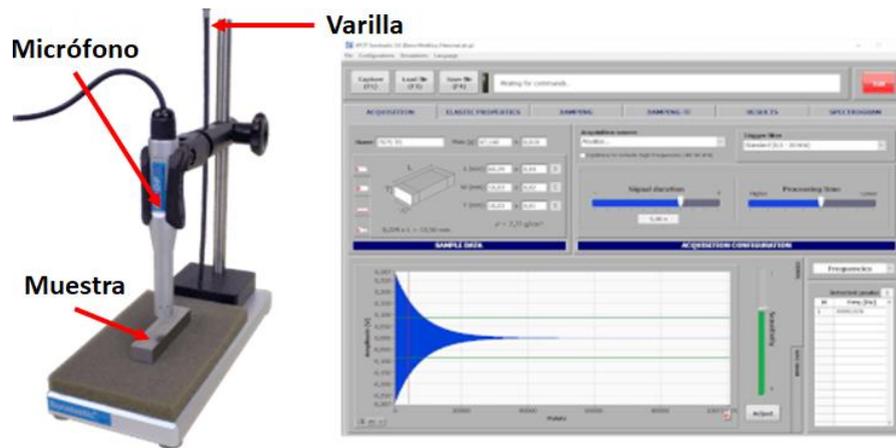


Figura 19: Ensayo sonelastic.

3.3.2. Ensayo de flexión de cuatro puntos

El ensayo de flexión de cuatro puntos permite obtener las curvas fuerza-deflexión. Para lograrlo se necesita una máquina de ensayos Shimadzu Autograph AG-100kN Xplus y un ordenador de mesa con un software Trapezium X que se encargara de transformar los datos para obtener las gráficas mencionadas y parámetros como la máxima tensión, deformación, desplazamiento y fuerza.

El primer paso será el montaje de soporte inferior donde ira la muestra y el soporte superior del ensayo de 4 puntos (matriz). En este proceso de ejecución del ensayo de flexión se calibra la máquina asegurando la perpendicularidad de cada muestra con los apoyos. Con un mando manual bajamos la cruceta hasta que toque la superficie de la matriz de 4 puntos y estableceremos una fuerza inicial cero en el ordenador que será medida por un extensómetro.

Posteriormente, se colocará los datos de las dimensiones de cada muestra y velocidad de desplazamiento. Cuando el ensayo comienza, empezará el tiempo de 0.1s y reconocerá el desplazamiento con un extensómetro óptico. El ensayo acaba cuando se fragmenta la muestra cómo se puede ver en la Figura 20. Una vez conseguido, se subirá la cruceta, se retirarán los fragmentos que serán seleccionados para la caracterización microestructural y otros ensayos. Este proceso es repetitivo para cada muestra.



Figura 20: Trozos de las muestras después del ensayo de flexión.

3.3.3. Ensayo de dureza/ microdureza

La máquina utilizada para el ensayo de dureza se trata de un durómetro Centaur modelo HD9-45. Se utilizó una carga de 147 kN para las aleaciones. El proceso de funcionamiento es a través del giro de una palanca. Esto hará que el indentador de punta de diamante baje verticalmente hasta que toque la superficie de la muestra. La carga aplicada es de un tiempo de 10s hasta que se mantenga estable la lectura de dureza. Se realiza cinco pruebas en distintos puntos de la muestra.

El ensayo de microdureza se realiza con un equipo Shimadzu HVM-2 con el método Vickers. Primero se escoge un área en concreto de la muestra y con la ayuda de un software Automatic Reading System, seremos capaces de visualizar en el portátil dicha área. A continuación, se ejecuta la opción de empezar y automáticamente el equipo se encargará de realizar el ensayo. Finalmente, después de un tiempo el equipo deja de ejercer presión y se verá una huella como parte del ensayo. Este ensayo se realiza en 10 puntos distintos de la muestra para obtener una media total de la dureza.

3.4. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

La caracterización microestructural sirve para conocer las fases que existen, tamaño y forma de los granos que coexisten en la aleación. Con esto, se podrá relacionar las distintas propiedades de la aleación.

3.4.1. PREPARACIÓN METALGRÁFICA DE LAS ALEACIONES

En este apartado describiremos la preparación metalográfica de las aleaciones para la caracterización microestructural.

Como se ha descrito en la planificación del trabajo, la preparación metalográfica consiste en los procesos de embutición, desbaste y pulido de las muestras. El proceso de embutición es mediante una prensa hidráulica LaboPress-3 de Struers que se muestra en la Figura 21. Esta usa sobre las muestras una resina termoplástica transparente TransOptic no conductora 20-3400-080 de BUEHLER y una resina conductora oscura Multifast de Struers. Para embutir cada muestra abrimos la tapa del equipo y se realiza la limpieza del cuerpo móvil del equipo (pistón) con Estearato de Zinc donde irá colocada la muestra para favorecer su extracción. Luego, se coloca la muestra lo más centrada posible sobre el pistón. Posteriormente, se etiqueta la muestra con un papel y bajamos el punzón lo suficiente para colocar la cantidad de resina. Finalmente, cerramos la tapa y bajamos completamente el punzón.

Las condiciones funcionamiento y parámetros de embutición para resina no conductora son de un tiempo de 4 minutos en caliente y 4 minutos en frío y para resina conductora 6 minutos en caliente y 3 minutos en frío ambos procesos a una temperatura de 180°C con una fuerza de 14 kN. La resina transparente se utiliza para microscopía óptica y la resina negra, conductora, para microscopía electrónica. De esta manera, obtenemos una pieza con cierta estabilidad para interactuar con los diferentes estudios posteriores.

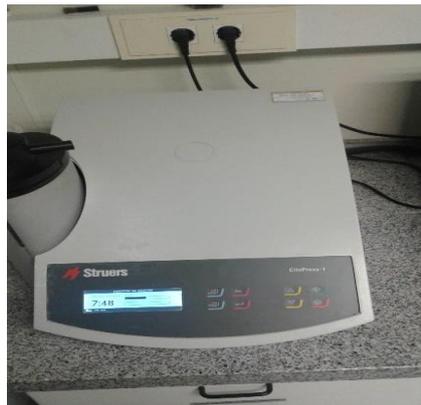


Figura 21: Embutidora Struers LabaPress.

Terminado el proceso de embutición, el desbaste se realiza con una lijadora de modelo Labapol 25 de Struers y se utilizará para cada muestra diferentes paños de lija de granulometría 80, 220, 5000, 1000. La operación de desbaste se hace 250 rpm, sirve para obtener una pieza superficialmente pulida libre de la resina de la embutición e imperfecciones de la muestra. El lijado de la muestra se efectúa de manera paralela a la cara de la muestra embutida y como lubricante utilizaremos agua. Cuando se tiene una superficie pulida uniforme se van cambiando al siguiente paño. En cada proceso de cambio se realiza se cambia la orientación de la muestra a 90°. A continuación, en la Figura 22 se muestra la máquina utilizada.



Figura 22: Desbastadora modelo Labapol 25 de Struers.

La última máquina a utilizar es la pulidora Labapol5 de Struers, mostrada en la Figura 23. En esta máquina obtenemos las muestras pulidas mediante unos paños y lubricantes adecuados para este proceso. El primer pulido se utiliza un paño MD largo y una suspensión de diamante de $9\mu\text{m}$. Luego, el segundo pulido se le aplica un segundo paño MD Chem más fino con una disolución OP-S de suspensión coloidal de $0.05\mu\text{m}$ con 10 % de agua oxigenada que se añadirá con una pipeta la solución al paño mientras las muestras embutidas son colocadas en el brazo superior y giran en sentido contrario. Para el primer pulido se le aplica una carga de 20N y el segundo una carga de 10N a 150 rpm; y el tiempo aproximadamente es 6 minutos. La finalidad de este proceso es eliminar las rayas superficiales que se produjo por el desbastado. Por último, acabado el proceso de pulido se limpian las muestras sumergiéndolas durante 5 minutos en etanol y secándolas con aire con aire comprimido. En la Figura 24, se puede observar el acabo final de las muestras para los estudios posteriores.



Figura 23: Pulidora Struers modelo Labapol 5.



Figura 24: Muestras pulidas obtenidas por los procesos anteriores.

3.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

Preparadas las muestras metalográficamente hasta el pulido después del ensayo de flexión. En ensayo de rayos X se realiza con una máquina modelo D2 Phaser marca Bruker con un avance de 0.05° cada 10s. Obtenida las medidas se utiliza un difractograma de un ángulo doble 2θ ($20-90^\circ$) que mostrará la resolución de las fases, los picos y porcentajes presentes de cada fase de la aleación mediante el software MAUD.

3.4.3. Análisis superficial mediante microscopía óptica

En la microscopía óptica se toman capturas de imágenes de las muestras preparadas metalográficamente. Para la evaluación del análisis a detalle de las muestras atacamos con Kroll ($100\text{ ml H}_2\text{O}$, 3 ml HF , 6 ml HNO_3). Se trata de un reactivo que oxidará la muestra y dará mayor información de la microestructura de la muestra como la morfología de los granos y la falta de difusión de los elementos constituyentes. Según el punto de vista y la información observada tomamos imágenes de 50x, 100x y 200x aumentos mediante el uso del microscopio óptico modelo LV100 marca NIKON. Se analiza el porcentaje y tamaño de la porosidad con el software Nikon elements 4.0.

3.4.4. Estudio microestructural de microscopía electrónica por barrido (SEM)

Para el estudio microestructural utilizaremos un microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope) de marca JEOL modelo JSM6300 como se puede ver en la Figura 25. La observación microestructural tiene lugar en condición de pulido. El microscopio de barrido utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para conseguirlo, el equipo cuenta con un filamento que es capaz de crear un haz de electrones (EDS) para iluminar la

muestra y a través de diferentes detectores se recogen los electrones creados por la interacción para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, dándonos información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

El SEM del laboratorio está formado por el detector de electrones secundarios (SE), detector de electrones retrodispersados (BSE), detector de rayos X (EDS), detector de rayos X (WDS) y detector de electrones retrodispersados difractados (EBSD).

El detector de rayos X (WDS) es similar al (EDS) solo se diferencia que es más sensible y preciso al detectar concentraciones pequeñas de los elementos constituyentes, el detector de electrones restrodispersados (BSE) ofrece una imagen de los elementos presentes en la superficie, el detector de electrones retrodispersados difractados (BSED) nos revela la información de la estructura cristalina de la muestra como la orientación de los granos, tamaño de grano, etc. Por último, el detector de electrones secundarios (SE) son electrones de baja energía que proporcionan información topográfica de la muestra con gran resolución.



Figura 25: Microscopía electrónica de barrido (SEM). Normativa (ASTM E112-13, 2013).

3.5. ESTUDIO QUÍMICO DE LAS ALEACIONES

El estudio químico de la aleación sirve para conocer la pérdida de masa de los elementos, así como la velocidad de propagación en un determinado tiempo.

3.5.1 Estudio de liberación de iones

Tras el ensayo de estudio de flexión de 4 puntos, se seleccionaron algunos trozos y se prepararon metalográficamente con resina no conductora. Después de ese proceso, en las muestras preparadas se utiliza un esmalte de uñas que sirve para marcar los bordes fuera de la superficie de la muestra con el objetivo de que la saliva no interactúe con la resina. Se deja secar y se mide las dimensiones del rectángulo para obtener las áreas de cada de las muestras que van a ser ensayadas.

Seguidamente, se sumergirá boca arriba las muestras en 50 ml de saliva artificial Ringer-Hartmann en un bote de cierre hermético de 50 ml y acto seguido se introducen en una estufa de SELECTA modelo 2000207 durante 730 horas a 37°C como se muestra en la Figura 26. Cumplido el tiempo de horas, se retira el bote con las muestras intentando dejar la mayor cantidad de saliva, posteriormente se limpian en agua destilada, se secan con aire a presión y se dejan en un desecador para que no le afecte la humedad del ambiente. El electrolito sobrante se lleva al laboratorio donde se analizan los iones liberados (Ti, Nb, Zr y Ta) presentes. La composición de la saliva se puede ver en la Tabla 4.

Tabla 4: Composición de la saliva Ringer- Hartmann utilizado para el estudio químico de las aleaciones.

Saliva Ringer-Hartmann	
PH	6.75
NaCl	6 g
KCl	0.3718 g
<i>CaCl₂</i>	0.2297 g
Lactato	5.146 ml



Figura 26: a) Botes de las salivas para el ensayo de liberación de iones b) Estufa SELECTA modelo 2000207.

3.5.2. Estudio de resistencia a la corrosión

En el estudio frente a la corrosión se usó una muestra de ambas técnicas pulvimetalúrgicas. Las muestras utilizadas son las mismas que se utilizaron para la preparación metalográfica hasta el pulido. Sin embargo, una vez terminado nuestros estudios anteriores, se desembuten las muestras con una sierra manual y con la ayuda de una prensa manual.

Posteriormente, las muestras son colocadas en un vaso de precipitados con 50 ml de acetona y 50 ml de alcohol. Luego, la llevamos el vaso de precipitados ultrasónico durante 10 minutos a 40 °C. Mientras este proceso se realiza, colocamos 50ml de saliva artificial Ringer-Hartmann en un vaso de precipitado y lo llevamos a un termopar que se encargará de calentarla programándola a una temperatura de 37 °C. Terminado el proceso en el ultrasonido, retiramos las muestras con unas pinzas y las secamos con aire a presión.

A continuación, se enciende el potencióstato Autolab AUT1095 que mantendrá constante el potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia. El electrodo de referencia Ag/AgCl es de la marca Metrohm AUTOLAB y el contraelectrodo de Pt es de la marca Radiometer Analytical. Ambos ensayos se realizaron en distintos electrodos de trabajo siendo el área expuesta de la circunferencia de la muestra de 0.5 cm² y 0.785 cm².

El montaje consiste primero en comprobar si hay paso de corriente de la celda de trabajo mediante un multímetro entre el disco de cobre y el cable que está conectado al potencióstato. Luego colocamos la muestra en el área expuesta de la celda trabajo fijándola con los tornillos. Vertemos agua destilada para comprobar si existe pequeñas fugas de líquido que provocaría un

mal ensayo sino existe fugas se retira el agua destilada. Acto seguido, vertemos la saliva artificial a la celda de trabajo. Por una parte, los electrodos son limpiados con agua destilada y se colocan en el soporte mediante unos brazos fijadores para luego ser conectados al potenciostato. Por otro parte, se enciende el control de temperatura que llevará un termopar y de igual manera se montará a los brazos fijadores. Colocamos en posición correcta el electrodo de Ag/AgCl en el centro de la muestra sin tocarla y electrodo de platino (contraelectrodo) y termopar alrededor del área del electrodo de trabajo. Terminado el montaje, colocamos una lámpara halógena cerca de la celda trabajo con el objetivo de mantener la temperatura a 37 °C similar al cuerpo humano que será leída por el control de temperatura.

Por último, la duración del ensayo es de aproximadamente 1h y 30 min. Para ello se pondrá las instrucciones de ejecución del ensayo en el software NOVA 2.1.1 e iniciamos el ensayo de corrosión. Terminado el ensayo se habrán generado el potencial de circuito abierto (OCP), la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS), y las curvas potenciodinámicas. Guardamos los archivos generados, desconectamos el potenciostato, limpiamos los electrodos con agua destilada y retiramos la saliva. Todo este proceso es cíclico en cada ensayo realizado. A continuación, en la Figura 27 se muestra el montaje del ensayo de corrosión.

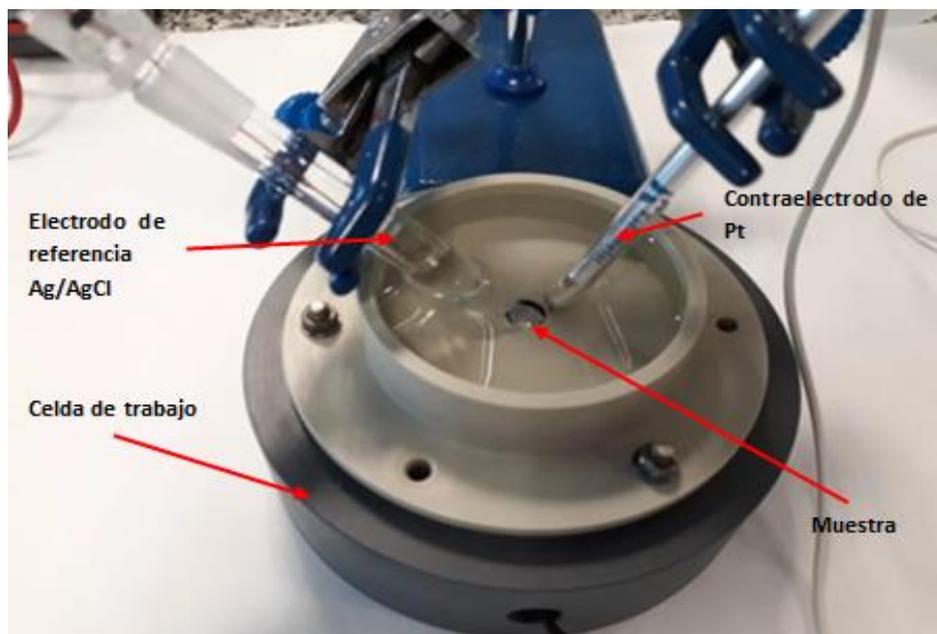


Figura 27: Ensayo de corrosión montado.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ejecutados todos los métodos que componen el estudio de la aleación TNZT. A continuación, se muestran los resultados obtenidos y se analizan los datos. El análisis se basará en las propiedades que nos dan ambos tipos de técnicas pulvimetalúrgicas.

Los ensayos realizados para el estudio se hicieron en el Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) así como en el Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales con la supervisión de los tutores de este proyecto.

4.1. RESULTADOS DE LA COMPACTACIÓN DE LAS MUESTRAS

En el ensayo de la compactación de las muestras sirve para obtener la densidad en verde de la aleación equimásica al 25% en peso. Con la presión correspondiente ejercida por la prensadora se consiguió las muestras y se logró obtener la densidad en verde de cada una de ella.

En la siguiente Tabla 5, podemos observar los datos de pesos, dimensiones, volumen y densidad en verde después de la compactación que se hallaron con las ecuaciones del apartado 2.1.3.

Tabla 5: Valores dimensionales, masas, densidades de la aleación TNZT en verde.

Muestra	Masa (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	Densidad (g/cm ³)	Porosidad (%)
Mezcla elemental							
1457	12.878	30.20	6.59	12.25	2.438	5.282	27.08
1458	12.996	30.33	6.93	12.54	2.636	4.931	31.93
1459	12.427	30.24	6.34	12.40	2.377	5.227	27.84
1460	11.842	30.20	5.98	12.20	2.203	5.375	25.80
1461	9.42	30.11	4.67	12.21	1.717	5.487	24.26
1462	4.968	30.30	2.50	12.23	0.926	5.363	25.97
Aleado mecánico							
1464	8.858	30.64	5.37	12.74	2.096	4.226	41.67
1465	8.806	30.58	5.45	12.59	2.098	4.197	42.07
1466	8.567	30.57	5.12	12.58	1.969	4.351	39.94
1467	8.948	30.46	5.55	12.56	2.123	4.214	41.83

Muestra	Masa (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	Densidad (g/cm ³)	Porosidad (%)
1468	8.924	30.67	5.40	12.47	2.065	4.321	40.35
1469	8.947	30.29	5.27	12.48	1.992	4.491	38.00
1470	10.411	30.48	6.25	12.45	2.372	4.390	39.40

En la Tabla 5, se puede apreciar un ligero aumento de la porosidad en verde, así como una disminución de la densidad para el aleado mecánico y esto se aplica inversamente en la mezcla elemental. La variación de la densidad se debe a la acritud es decir una deformación en frío que existe durante la compactación. Cabe señalar en este punto que los parámetros de compactación y la composición de la aleación para ambas técnicas fueron la misma. Además, se observa que no existe una gran variación de la densidad dentro de los valores dentro de cada aleación.

Sin embargo, en este caso al estar correlacionada la densidad en verde con la porosidad en verde, obtener una densidad menor trae como consecuencia un porcentaje de porosidad mayor. Por lo que se puede comentar de antemano que los valores de las densidades reflejadas en la tabla, confirman que las propiedades de la aleación TNZT no son buenas. Esta diferenciación de valores en cada técnica de mezcla elemental y aleado mecánico se recogen con más detalle en la Tabla 6.

Tabla 6: Valores promedios de densidad en verde, densidad relativa en verde y porosidad en verde para junto con la desviación estándar de cada una de las técnicas pulvimetalúrgicas.

Aleación	Densidad en verde (g/cm ³)	Densidad relativa en verde (%)	Porosidad en verde (%)
Ti25Nb25Ta25Zr-ME	5.28 ± 0.19	72.85 ± 2.64	27.15 ± 2.64
Ti25Nb25Ta25Zr-AM	4.31 ± 0.11	59.54 ± 1.49	40.46 ± 1.49

4.2. RESULTADOS DE LA SINTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Continuando con los procesos seguidos, en la Tabla 7 se puede observar los datos de las muestras que se obtienen durante la sinterización para ambas técnicas pulvimetalúrgicas. En esta fase las muestras sufren una contracción de sus dimensiones y volumen respecto a los valores de la compactación.

Tabla 7: valores de la dimensiones y volumen de las muestras tras su sinterización.

Muestra	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	Contracción volumétrica
Mezcla elemental					
1457	27.79	6.51	11.22	2.030	16.74
1458	27.89	5.99	11.18	1.868	29.14
1459	27.92	5.69	11.29	1.794	24.55
1460	28.00	5.43	11.27	1.713	22.23
1461	28.08	4.21	11.34	1.341	21.92
1462	28.29	2.21	11.72	0.733	20.91
Aleado mecánico					
1464	27.22	5.05	11.22	1.542	26.42
1465	27.19	4.74	11.19	1.442	31.27
1466	27.15	4.69	11.29	1.438	26.99
1467	27.14	4.87	11.10	1.467	30.91
1468	27.18	4.81	11.07	1.447	29.92
1469	27.09	4.71	11.12	1.419	28.78
1470	27.14	4.95	11.32	1.521	35.87

Observando los valores medios de la Tabla 8. Por una parte, la densidad de sinterización del aleado mecánico con la mezcla elemental hay una diferencia cerca de 1 g/cm³. Por otra parte, se puede decir que existe una mayor concentración volumétrica en el aleado mecánico que en la mezcla elemental. Sin embargo, la desviación estándar es más grande en la mezcla elemental. Aunque el valor de la mezcla elemental no llegue aproximarse al aleado mecánico. Esto se debe a un proceso de homogenización mucho mejor en el aleado mecánico.

Tabla 8: Densidad y contracción promedio de la aleación junto con su desviación típica en el proceso de sinterización.

Aleación	Densidad sinterización (g/cm^3)	Densidad de sinterización (%)	Contracción volumétrica promedio (%)
Ti25Nb25Zr25Ta-ME	6.86 ± 0.06	94.75 ± 0.78	22.58 ± 4.11
Ti25Nb25Zr25Ta-AM	5.79 ± 0.53	79.91 ± 7.36	29.05 ± 2.02

Mediante el método de Arquímedes obtuvimos el volumen y la porosidad de las muestras de cada aleación tras ser sometidas al proceso de sinterización. Los resultados de los valores son la masa seca (M_{seca}), la masa sumergida (M_{su}), la masa saturada (M_{sat}) y con eso valores y el volumen teórico (V_{teo}) se obtiene los valores de volumen exterior (V_{ext}), volumen de poro abierto (V_{pa}) y volumen de poro cerrado (V_{pc}) recogidos en la Tabla 9.

Tabla 9: Valores de la masa y volúmenes obtenidos por el ensayo de Arquímedes de cada una de las aleaciones.

Muestra	M_{seca}	$M_{su}(\text{g})$	$M_{sat}(\text{g})$	$V_{teo}(\text{cm}^3)$	$V_{ext}(\text{cm}^3)$	$V_{pa}(\text{cm}^3)$	$V_{pc}(\text{cm}^3)$
Mezcla elemental							
1458	12.941	11.089	12.986	1.786	1.898	0.046	0.066
1459	12.381	10.614	12.431	1.709	1.817	0.050	0.058
1460	11.805	10.121	11.833	1.630	1.712	0.028	0.054
1461	9.386	8.037	9.392	1.296	1.355	0.006	0.053
Aleado mecánico							
1464	8.627	7.217	8.662	1.191	1.445	0.036	0.219
1465	8.448	7.083	8.481	1.166	1.397	0.032	0.199
1466	8.492	7.109	8.523	1.172	1.414	0.031	0.210
1467	8.798	7.364	8.856	1.214	1.493	0.059	0.220
1468	8.810	6.928	8.848	1.216	1.921	0.038	0.666
1469	10.259	8.588	10.301	1.416	1.713	0.043	0.254
1470	8.713	7.281	8.726	1.203	1.445	0.013	0.229

Siguiendo con el método de Arquímedes en la Tabla 10 se muestran la media de los datos del porcentaje de la porosidad abierta y porosidad cerrada calculados con la ecuación 17 y 18. Se puede comentar que la porosidad abierta es mayor en el aleado mecánico que en la mezcla elemental, aunque su desviación no es relevante. En cambio, en el aleado mecánico la porosidad cerrada es mayor que en la mezcla elemental y su desviación es mucho mayor lo que significa que puede variar demasiado. Se puede decir que en el proceso de sinterización del aleado mecánico hubo un mejor proceso de homogenización de todos los elementos, aunque en el proceso de compactación la porosidad en verde es mayor que la mezcla elemental.

Tabla 10: Valores de la porosidad abierta y cerrada con su desviación típica para cada técnica pulvimetalúrgica.

%Porosidad abierta	%Porosidad cerrada	% p relativa
Mezcla elemental		
1.810 ± 1.006	3.428 ± 0.332	94.762 ± 0.782
Aleado mecánico		
2.333 ± 0.890	17.762 ± 7.481	79.905 ± 7.345

4.3. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MUESTRAS

En este apartado se muestran los resultados de los ensayos realizados para la caracterización mecánica de la aleación TNZT.

El primer ensayo realizado para la caracterización mecánica de la muestra es el ensayo de Sonelastic, en la Tabla 11 se exponen los valores medios para cada técnica pulvimetalúrgica.

Tabla 11: Valores medios del módulo elástico de las muestras.

Aleación	Módulo elástico E (GPa)
Ti25Nb25Zr25Ta- ME	87.26 ± 0.014
Ti25Nb25Zr25Ta- AM	64.22 ± 0.239

Como se puede apreciar para el proceso de mezcla elemental el aumento del módulo elástico es de 20 GPa más respecto al aleado mecánico. Esto puede deberse a la cantidad de porosidad que existe en el aleado mecánico que junto con la baja densidad da un módulo elástico menor, Además, estos valores se deben a lo comentado anteriormente por el endurecimiento en frío.

En la siguiente Tabla 12, se muestran los resultados del ensayo de flexión de cuatro puntos utilizando las ecuaciones necesarias siendo los valores de tensión y deformación plástica importantes para la caracterización mecánica.

Tabla 12: Valores medios tensión- deformación y módulo elástico a flexión de las muestras.

Tensión Máxima $\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	Deformación ε (%)	Módulo elástico a flexión E (GPa)
Mezcla elemental		
185.646 ± 20.411	0.645 ± 0.135	30.861 ± 12.911
Aleado mecánico		
134.4725 ± 24.347	0.711 ± 0.573	29.833 ± 8.733

Los valores obtenidos durante el ensayo de flexión, exponen que el valor de tensión es mucho mayor en la mezcla elemental que en el aleado mecánico. También se observa que el porcentaje de deformación en la mezcla elemental es menor que en el aleado mecánico.

En la Figura 28, se representan las curvas de tensión- deformación de una muestra de cada técnica pulvimetalúrgica. En ellas, se logra observar una menor pendiente en el aleado mecánico que en la mezcla elemental. Además, se logra observar una disminución gradual de los parámetros analizados en el ensayo (E_{flex} , $\sigma_{\text{máx}}$ y $\varepsilon_{\text{máx}}$) para cada técnica.



Figura 28: Curva tensión- deformación de la aleación TNZT para ambas técnicas pulvimetalúrgicas.

Finalmente, en la Tabla 13 se representan los valores promedios de la dureza Vickers (HV, Hard Vickers). Se observa que ambos valores son semejantes y existe poca variación entre ellos. Una causa puede ser que en la mezcla elemental podemos tener influencia de las partículas no difundidas aumentando ligeramente la dureza de la aleación, en cambio, en el aleado mecánico tenemos una difusión prácticamente completa del material y una gran porosidad. Con la influencia de los poros, el valor de la dureza Vickers es ligeramente menor.

Tabla 13: Valores medios de la dureza.

Aleación	HV
Ti25Nb25Zr25Ta- ME	421.6
Ti25Nb25Zr25Ta- AM	417.6

4.4. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES

En el apartado 3.4.1 de materiales y métodos, se comentó la técnica y las tareas que se han realizado para la preparación metalográfica de las muestras con el objetivo de ejecutar los estudios microestructurales de las técnicas pulvimetalúrgicas de la aleación estudiada.

La ejecución del estudio de microscopía óptica se consiguen imágenes para poder estudiar la microestructura de las aleaciones en función del mismo porcentaje en masa para ambas técnicas.

Para poder visualizar las imágenes de la aleación TNZT y conseguir mejores resultados, las muestras fueron atacadas con el reactivo Kroll. En la mezcla elemental, con los distintos aumentos de las imágenes se pueden observar la morfología y bordes de los granos. También, se pueden observar la cantidad de los poros, la falta de la difusión o homogeneidad de la composición debido a que se trabaja con elementos que son refractarios con elevados puntos de fusión. Al no tener un análisis completo para conocer qué elementos no se han homogeneizado, se puede decir que en las zonas donde hay más homogeneidad existe una fase β . Además, esta falta de difusión destaca más en el borde de granos más oscuros que puede corresponder a una fase α de los elementos que componen la aleación. Este conjunto de partículas enormes son tantalio y niobio sin difundir.

Seguidamente, en la Figura 29 se puede observar el análisis microestructural comentado.

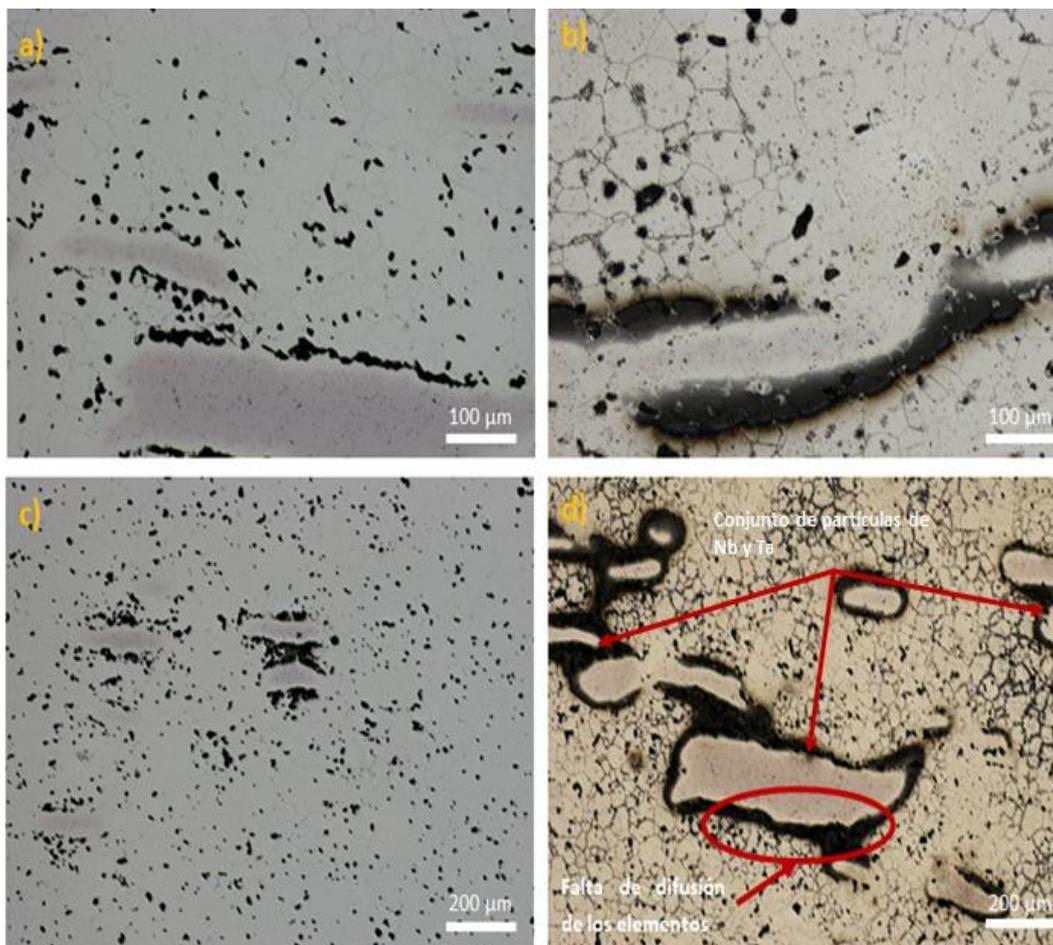


Figura 29: Imágenes de la microscopía óptica de la mezcla elemental de a) Ti25Nb25Zr25Ta sin atacar, b) Ti25Nb25Zr25Ta atacada a 100 aumentos c) Ti25Nb25Zr25Ta sin atacar y d) Ti25Nb25Zr25Ta atacada a 50 aumentos.

Continuando con la caracterización microestructural, la difracción de rayos X sirve para conocer las fases que existen en la microestructura. En la planificación se comentó que se obtienen difractogramas de la composición de sinterizado para la mezcla elemental y aleado mecánico.

En la Figura 30, hay un patrón determinado que corresponde al Ti β pero a su vez corresponde al Nb por lo que es complicado distinguir entre el Nb β y Ti β ya que tienen una estructura cristalina enormemente semejante hasta el parámetro de red que no somos capaces de distinguir en DRX.

Sin embargo, en las imágenes de microscopía óptica de la mezcla elemental, observamos un problema de falta o no de difusión que es distinto al DRX.

Por lo tanto, el Nb y Ta es elemento que menos difunden. Aunque, estas dos presentan una estructura cristalina muy semejante con el Ti β . Por ello, en el estudio de DRX se asignó todo al titanio β .

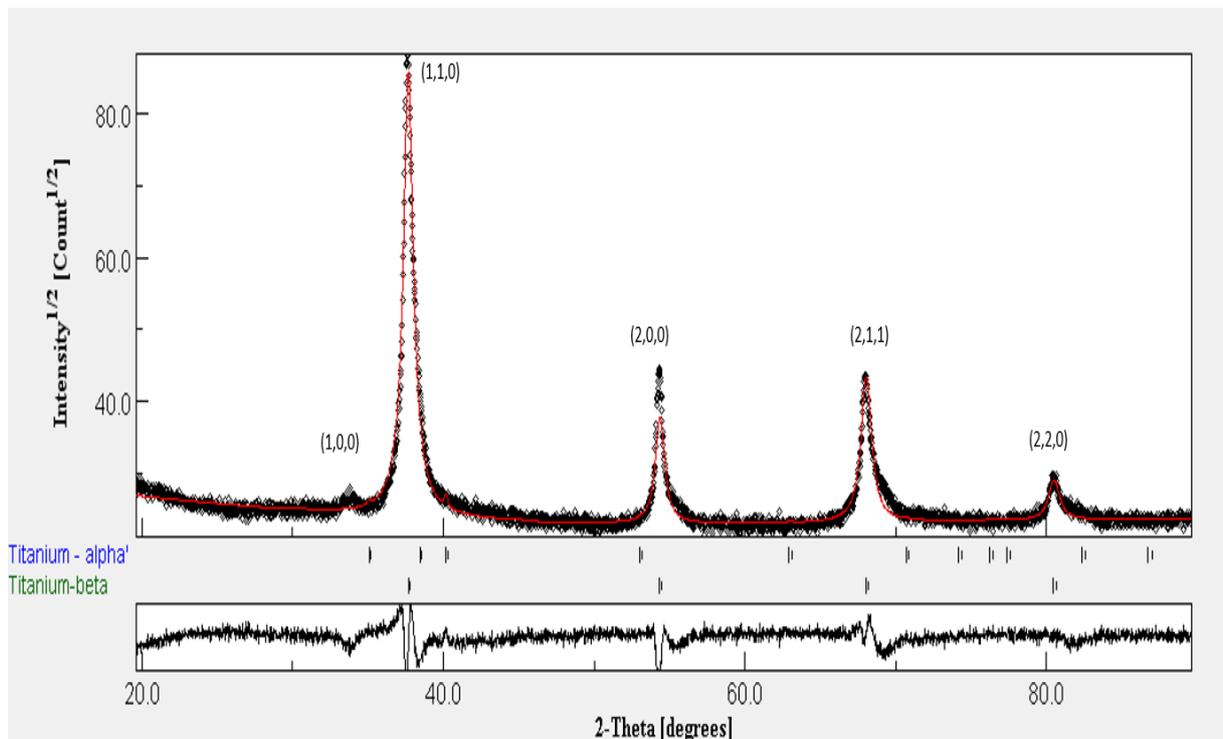


Figura 30: Difractograma de la aleación TNZT en 25 % en peso mediante la mezcla elemental para el ciclo térmico de sinterización de 1350 °C.

Respecto a la Figura 31, se muestra el difractograma para el aleado mecánico. Observamos que hay Rutilo (TiO_2) y Tantalio β que coincide en algunos picos (e.j. 1,1,2).

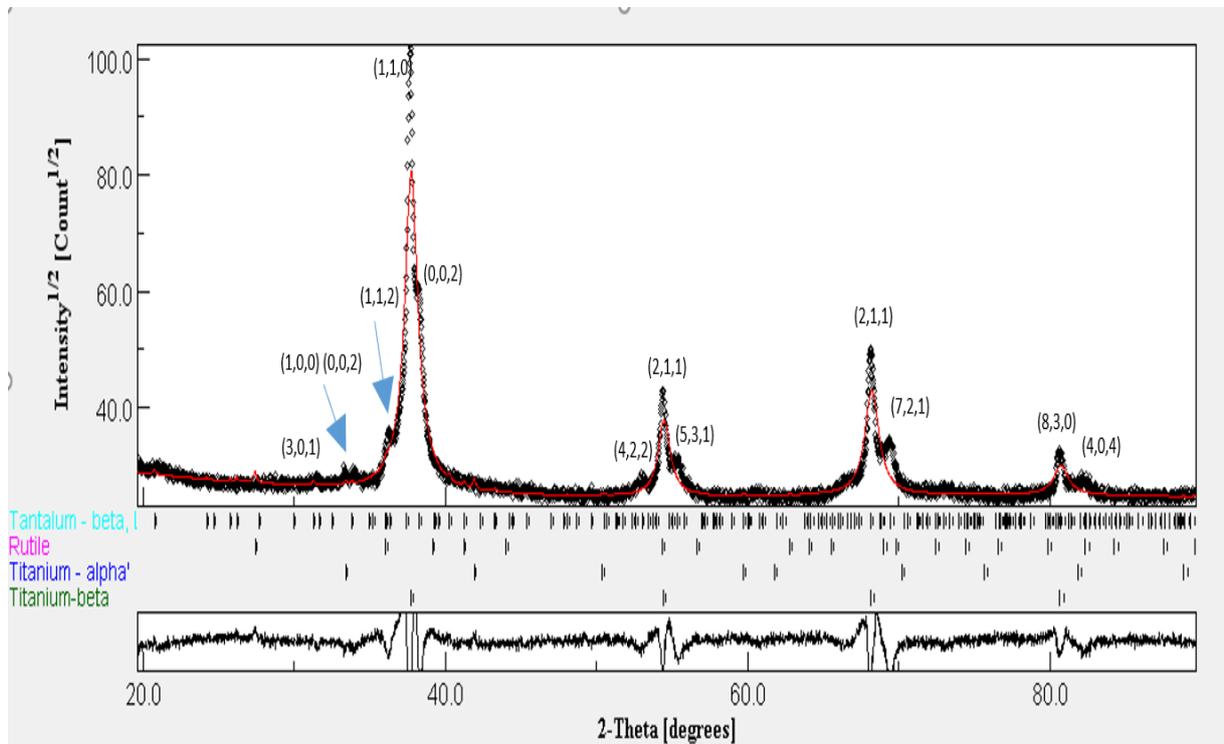


Figura 31: Difractograma de la aleación TNZT en 25 % en peso mediante el aleado mecánico para el ciclo térmico de sinterización de 1350 °C.

En la Tabla 14, se puede observar que el porcentaje de la fase β es más predominante que la fase α . Esto es debido a que se ha trabajado con elementos β -estabilizadores. Aunque la presencia de fase α es mucho menor han aparecido cierto contenido el Rutilo (TiO_2) en el aleado mecánico que puede ser por presencia de la atmósfera con la aleación. Aun así, en el aleado mecánico debería existir una mayor homogeneidad, se ha encontrado la presencia de Tantalio. Cabe señalar que la RWP es un valor que indica la fiabilidad entre el patrón rojo y el patrón negro del difractograma; y el valor normal es por debajo de 5 %.

Tabla 14: Valores porcentuales de la aleación TNZT para las técnicas pulvimetalúrgicas de mezcla elemental y aleado mecánico.

Rwp (%)	α (%)	β (%)	Rutilo	Ta
Mezcla elemental				
7.50	0.65	99.35	-	-
Aleado mecánico				
12.44	0.48	97.96	1.16	0.40

El estudio por microscopía electrónica de barrido corresponde al peso atómico de los elementos químicos presentes. Por eso, es interesante puesto que se visualiza mucho mejor la falta o no de la difusión que existe entre los elementos de la microestructura de la aleación TNZT.

En la Figura 32 mediante imágenes del detector de electrones frontalmente dispersados (FSD, Forward Scatter Detector) permite observar la distribución de la fase y de los poros. De este modo, se puede percibir el borde de grano en la mezcla elemental y los poros para ambas técnicas. Aunque, hay mucha porosidad que es difícil de observar el tamaño de grano en el aleado mecánico se tuvo que ir a 1000 aumentos. Las porosidades se concentran en el borde de grano.

En la Tabla 15, el mapeado espectral muestra un análisis químico de la toda la superficie que se ha mapeado. Los valores obtenidos son en porcentaje en peso o atómico del valor correspondiente de los diferentes elementos.

Como comentario en el análisis por EBSD (Electron Back-Scattering Diffraction) existe la posibilidad de la presencia de oxígeno en la aleación que puede ser irreal siendo esta presencia más evidente en el aleado mecánico. Esto sucede porque en el aleado mecánico por más que se trabaje en condiciones de atmósfera inerte (Argón) da a entender que en el proceso se puede absorber más oxígeno.

Respecto al porcentaje en peso de la aleación. En el aleado mecánico presenta una composición cercana a la nominal. Pero en la mezcla elemental hay más porcentaje en peso de titanio y menos tantalio de lo que debería. En ambos casos se acercan bastante al 25% en peso nominal. Por lo tanto, no se puede tomar como un análisis cuantitativo preciso de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) sino como una estimación muy interesante con respecto a la composición general del material.

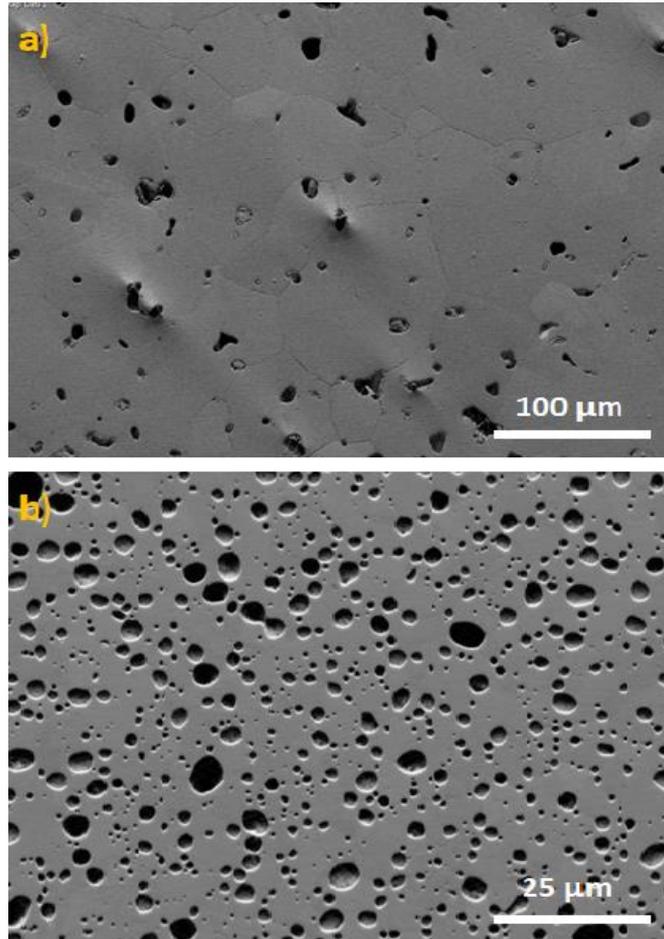


Figura 32: Imágenes de electrones retrodispersados mediante microscopio electrónico de barrido a) mezcla elemental a 250 aumentos y b) aleado mecánico a 1000 aumentos.

Tabla 15: Análisis espectral a 100 aumentos de la aleación TNZT.

Map Sup Spectrum		
Mezcla elemental		
Elementos	% en peso	% atómico
Ti	26.7	45.1
Nb	26.4	23
Zr	24.9	22
Ta	22	9.8
Aleado mecánico		
Ti	25.8	44.6
Ta	25.6	11.7
Nb	24.4	21.7
Zr	24.2	22

En la Figura 33, se observa los mapas de distribución composicional de cada elemento conseguido mediante energías dispersivas de rayos X. Se observa que existe mayor intensidad según las zonas de cada elemento. En el niobio hay una reacción con el titanio y el zirconio (manchas negras). Sin embargo, el titanio, niobio y zirconio (manchas oscuras) no existe difusión con el tantalio (mancha clara). Si comparamos la parte oscura del tantalio con la parte del Niobio más clara. Se observa que esa parte del niobio (partícula) no existe reacción con el tantalio. Y en ese caso concreto el titanio no reacciona demasiado y el zirconio muy poco. En resumen, existe una falta de difusión prácticamente del niobio y tantalio principalmente en aquellas partículas más grandes. Por lo tanto, en la mezcla elemental hay una falta de homogeneidad. Estas características dan una idea de la distribución de los elementos que no son vistas en la microscopía óptica.

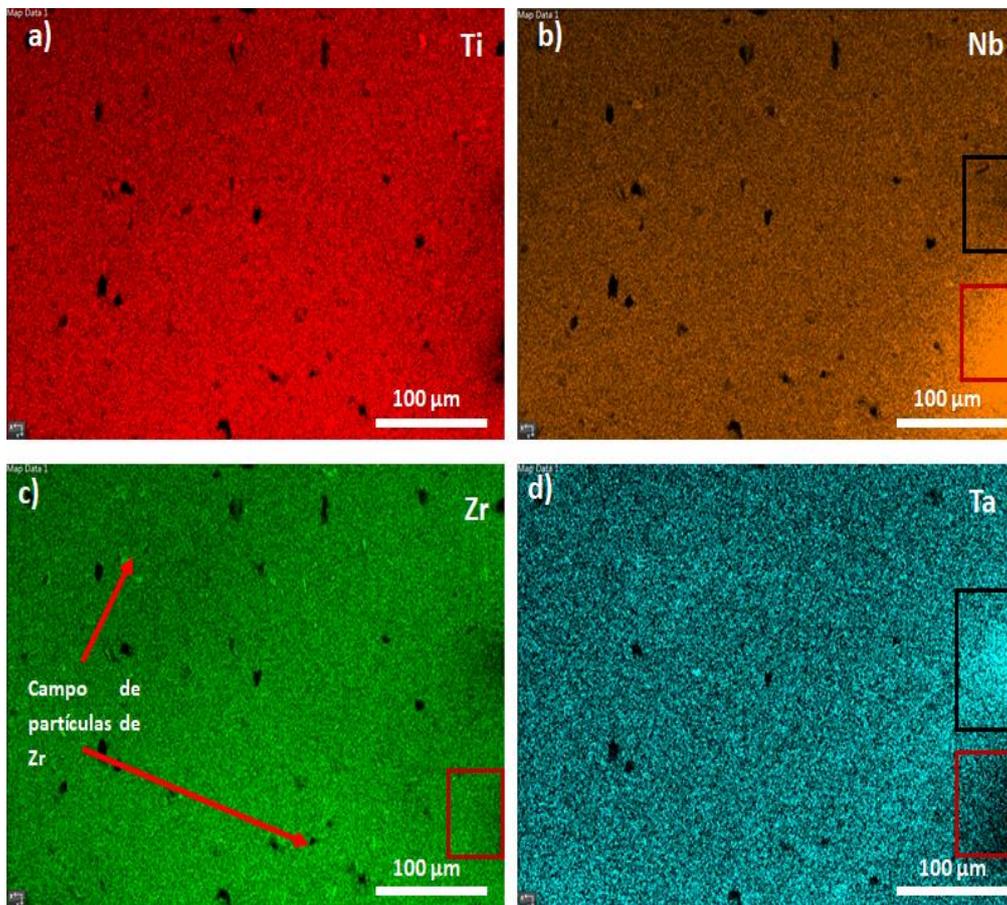


Figura 33. Análisis de mapa de la aleación TNZT, realizado a 250 aumentos de la mezcla elemental a) Titanio b) Niobio c) Zirconio y d) Tantalio.

En la Figura 34 para el aleado mecánico la composición es uniforme y por lo tanto gana en homogeneidad, pero perdió en la compactación por la aparición de poros.

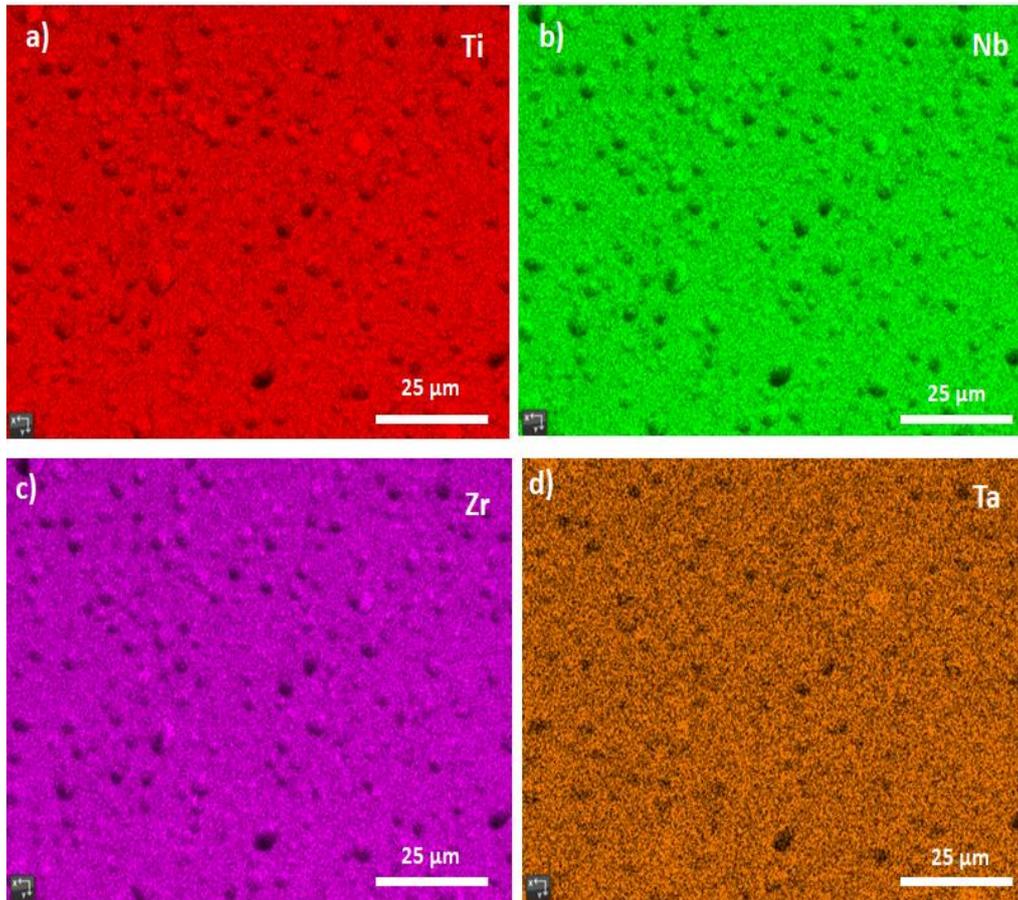


Figura 34: Análisis de mapa de la aleación TNZT, realizado a 1000 aumentos del aleado mecánico a) Titanio b) Niobio c) Zirconio y d) Tantalio.

Los resultados mostrados en la Tabla 16, indican el porcentaje de fases encontradas en la aleación TNZT. Gran parte de las aleaciones dependen de sus propiedades mecánicas entre las cuales está la forma del grano y distribución de las fases como se puede apreciar en la Figura 35. Se puede observar que gran parte de la aleación es de fase β . A continuación, se observa que en ambas técnicas pulvimetalúrgicas hay porcentaje de fase α y fase martensita α'' en menor medida. Siendo mayor la fase α'' en el aleado mecánico. Esto puede ser causa de que aún queda parte de titanio o zirconio que reaccionar. En cuanto a la columna de soluciones cero es lo que no ha podido indexar el equipo. El equipo lo que hace es ir punto a punto asignando una orientación a una fase. En este caso, no indexó los poros de aleado mecánico; y los poros y las rayas de la mezcla elemental. Además, estos valores en porcentaje de las soluciones cero se pueden estimar a una porosidad superficial 2D de 3.64 % para la ME y 14.27 % para el AM. Con el método de Arquímedes se obtuvo una porosidad volumétrica, es decir, una porosidad 3D con una tendencia semejante.

Sin embargo, existe parte cero soluciones en ambas técnicas siendo notorio en el aleado mecánico. Por lo tanto, en el aleado mecánico la falta de homogeneidad de los componentes de la aleación es mucho mayor que en la mezcla elemental, pero también la porosidad es mucho más abundante.

Tabla 16: Porcentaje de las fases encontradas en la aleación TNZT.

	Porcentaje de fracción de fase			
	% β	% α	% α''	Soluciones cero
Mezcla elemental				
Ti25Nb25Zr25Ta	96.16	0.01	0.19	3.64
Aleado mecánico				
Ti25Nb25Zr25Ta	84.92	0.03	0.79	14.27

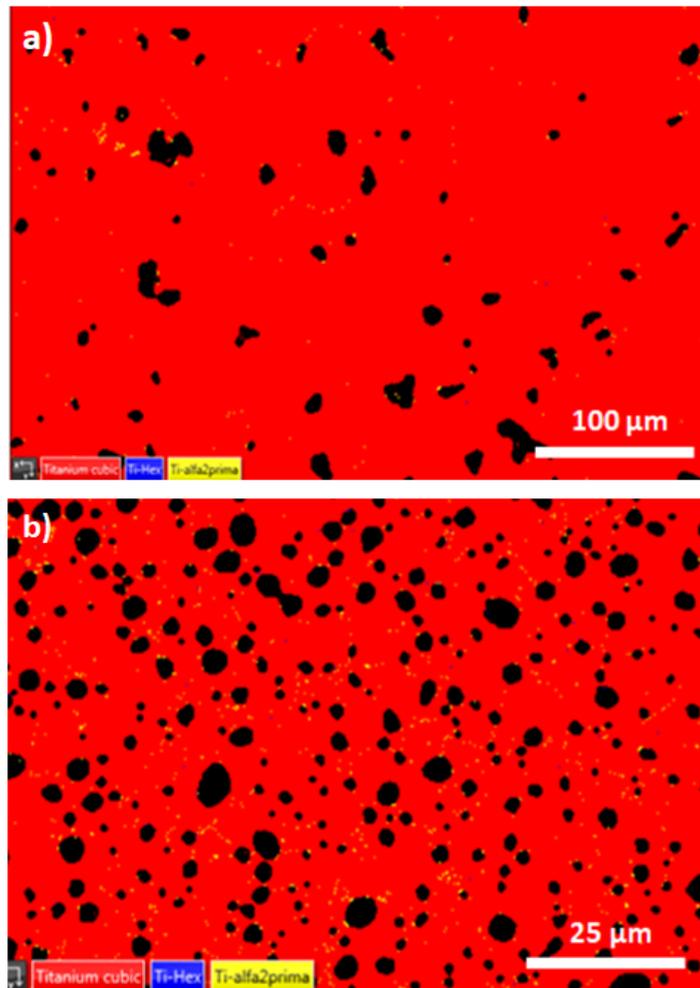


Figura 35: Imagen EBSD de la muestra TNZT. a) Fases obtenidas de la mezcla elemental a 250 aumentos y del b) aleado mecánico 1000 aumentos. La fase azul es titanio hexagonal, la fase roja se corresponde al titanio cúbico y la fase amarilla a titanio α'' martensita.

En el estudio de orientaciones cristalinas nos revela la información de la texturas y orientación cristalina reveladas en la superficie. Por lo tanto, en la Figuras 36 y 37 se representa de manera tridimensional el Euler y lo diagramas IPF (Inverse pole figure) dados por el barrido EBSD que se trata del análisis de cada punto de que se le designa un color respecto a su orientación cristalina.

La orientación ideal de los granos estaría relacionada con orientaciones iguales. Dicho de otra manera, es que los colores que se observan en los mapas tridimensionales sean similares. En las

figuras observamos el tamaño de grano y de varios colores por lo que no existe un color preferencial. Esto quiere decir que en el material las orientaciones esta distribuidas al azar por lo que no tiene una orientación cristalina definida ni por lo tanto una textura. La falta de textura se observa en el IPF donde señala los puntos de la concentración de difracción de los electrones que indica que la pieza tiene una textura como unas zonas preferentes. Cuando el MUD (Multiple of uniform density) es muy bajo significa que no hay una orientación determinada (orientación determinada, $MUD > 30, 40, 50$).

En este caso para la mezcla elemental como el aleado mecánico el MUD es bajo porque no existe mucha diferencia entre los valores de rojo y azul. Si se tuviese una grande diferencia se refiere a que donde se encuentra el color rojo están todos los puntos de difracción y por lo tanto significaría que hay mucha orientación en esa dirección. En los triángulos no coinciden ninguno de los planos. Están en la mitad de plano porque existe mucha distribución al azar.

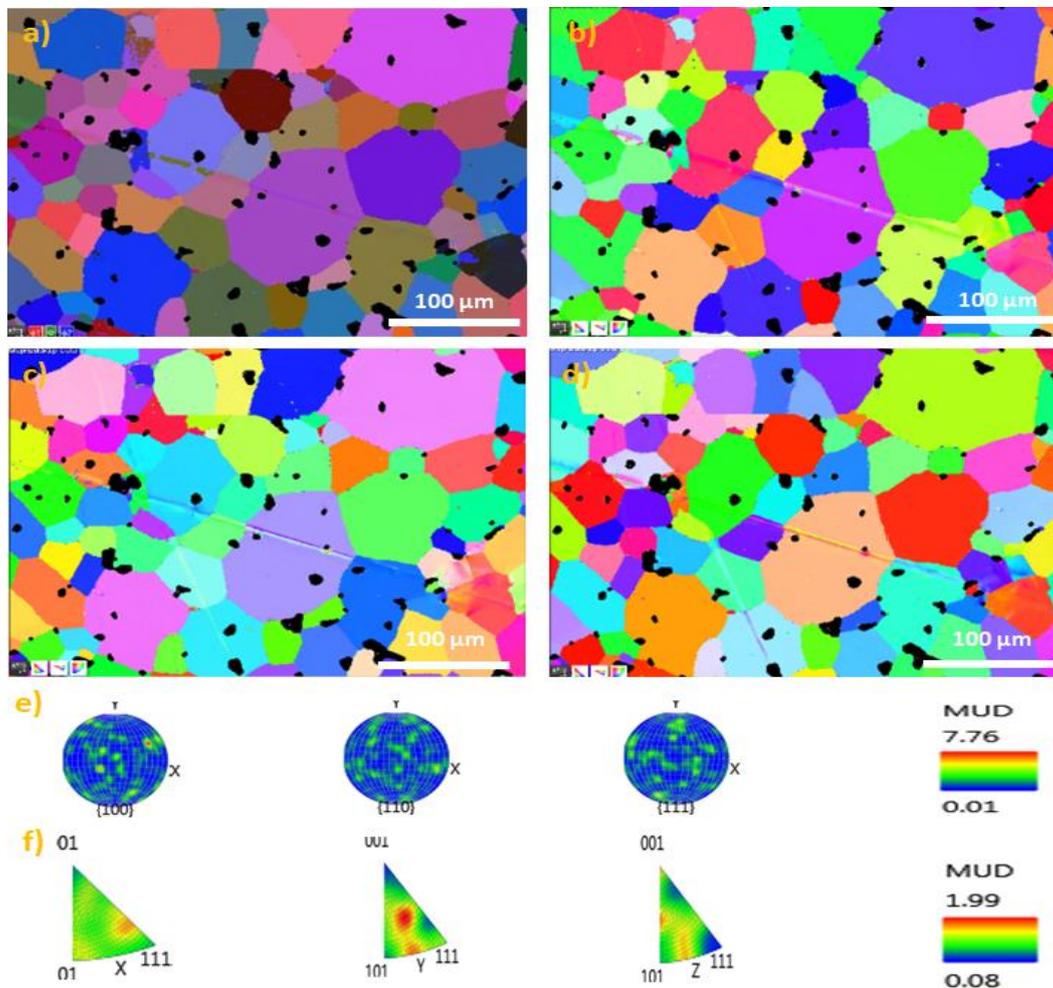


Figura 36: Muestra Ti25Nb25Zr25Ta de la mezcla elemental a 250 aumentos a) Mapa de color Euler, Diagramas IPF b) en dirección X, c) en dirección Y, d) en dirección Z e) y f) indicando su MUD.

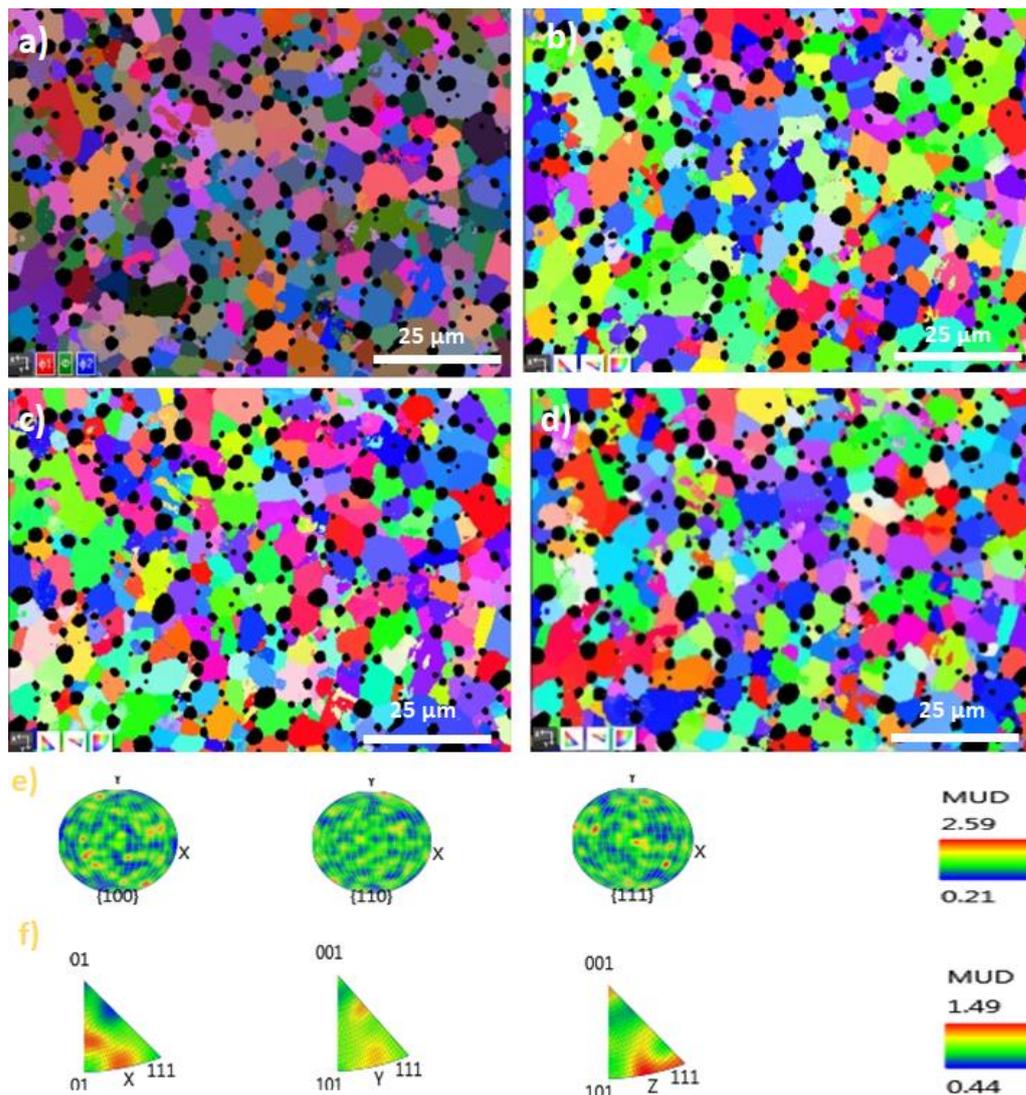


Figura 37 Muestra Ti₂₅Nb₂₅Zr₂₅Ta del aleado mecánico a 250 aumentos a) Mapa de color Euler, Diagramas IPF b) en dirección X, c) en dirección Y, d) en dirección Z e) y f) indicando su MUD.

4.5. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

En el estudio de liberación de iones las concentraciones de Titanio, Niobio, Zirconio y Tantalio están en función de área de exposición y los valores se recogen en la Tabla 17. Aunque el estudio consiste en una aleación con el mismo porcentaje en masa, los valores obtenidos de la mezcla elemental para cada concentración individual de los elementos son distintos, es decir, en la mezcla elemental el Niobio y Tantalio libera seis y cinco veces más que el Titanio. De manera que la concentración de iones es más rápida que el titanio respecto a su masa. Además, la velocidad corrosión al año sigue una tendencia parecida. En cuanto al Zirconio, la liberación de iones es nula porque no se pudo determinar su pérdida de masa.

Respeto al aleado mecánico, el niobio sigue siendo el elemento que tiene más pérdida de masa y mayor velocidad de corrosión con diferencia al titanio y zirconio. Este último se pudo determinar su presencia en el estudio. Sin embargo, en el aleado mecánico no se determinó el tantalio. En ambas técnicas de mezcla elemental para el zirconio y aleado mecánico para el tantalio no existe liberación de iones. Aunque no se pueden explicar los motivos, esto genera a qué se investigue en un futuro trabajo.

Tabla 17: Valores medios de las concentraciones de Ti, Nb, Zr y Ta en saliva artificial durante 730 h.

Elementos	Concentración de iones	V_{corr} ($\mu\text{m/año}$)
Mezcla elemental		
Titanio	0.002 ± 0.002	0.002 ± 0.002
Niobio	0.012 ± 0.001	0.006 ± 0.001
Zirconio	-	-
Tantalio	0.010 ± 0.013	0.003 ± 0.003
Aleado mecánico		
Titanio	0.002	0.002
Niobio	0.012 ± 0.002	0.006 ± 0.001
Zirconio	0.001	0.001
Tantalio	-	-

En la Tabla 18, se puede observar los valores medios de la liberación de iones de la aleación TNZT para ambas técnicas. En el aleado mecánico la pérdida de masa y la velocidad de corrosión es 50% más bajo en la mezcla elemental.

Tabla 18: Concentración de iones y velocidad de corrosión media de la aleación TNZT para ambas técnicas pulvimetalúrgicas.

Aleación	Concentración de iones ($\mu\text{g/L} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h}$)	V_{corr} ($\mu\text{m/año}$)
Mezcla elemental		
TNZT	0.024 ± 0.012	0.014 ± 0.007
Aleado mecánico		
TNZT	0.016 ± 0.002	0.009 ± 0.001

El estudio de resistencia a corrosión se realizó en las dos muestras para cada tipo de técnica pulvimetalúrgica. Además, para un estudio más comparativo se analizará con una aleación Ti25Nb25Zr25T equiatómico procesado por colada. Se evaluó las muestras a partir del potencial en circuito abierto (OCP) y las curvas potenciodinámicas mediante la saliva artificial Ringer-Hartmann a 37 °C.

En la siguiente Figura 38, se puede observar la gráfica del potencial de circuito abierto de la aleación TNZT. Esta curva exponencial de OCP del aleado mecánico respecto a la mezcla elemental supone una variación perceptible. La mezcla elemental es más catódica (pasivo) que el aleado mecánico siendo este más anódica. Por otra parte, si comparamos con la aleación equiatómica se observa que está por encima de la curva de la mezcla elemental. Se puede deducir que la colada es un poco más resistente a la corrosión que la mezcla elemental.

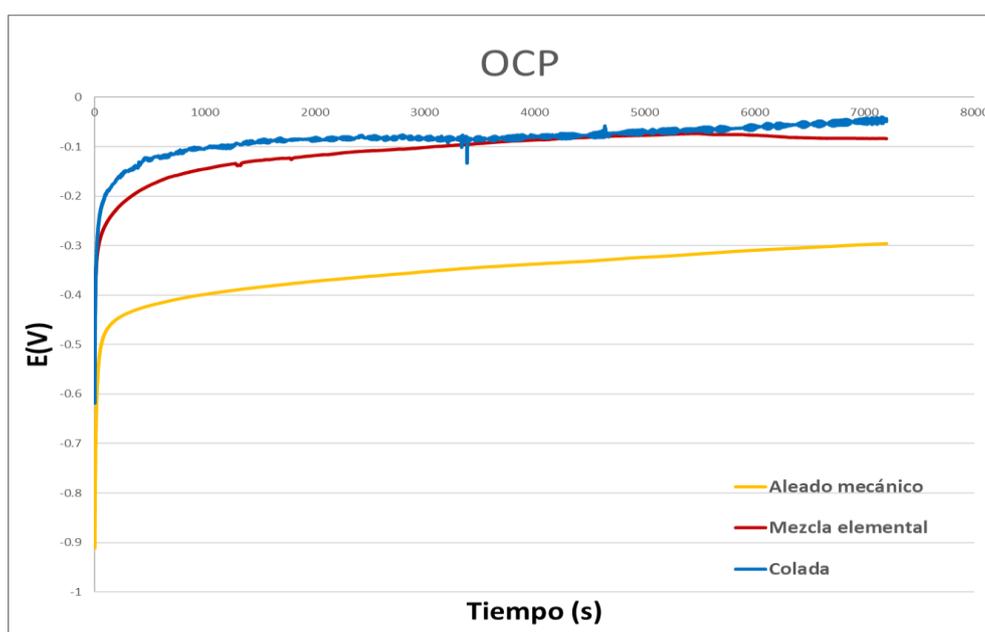


Figura 38: Potencial de circuito abierto (OCP) de la aleación TNZT para mezcla elemental y aleado mecánico en saliva artificial Ringer-Hartmann.

En la Figura 39, se aprecian las curvas potenciodinámicas obtenidas de la aleación TNZT. Se localizan tres zonas, la primera zona es la zona catódica que comienza en -1V y a medida que aumenta el potencial, la densidad de corriente disminuye paulatinamente. La siguiente zona es de transición catódica- anódica donde sucede un cambio de pendiente del más negativo al menos negativo. La última zona que no existe en la gráfica es la zona de pasivación donde el potencial aumenta, pero la densidad de corriente se mantiene constante. La zona pasivación puede deberse a los poros y se caracteriza por la aparición de una capa pasiva de óxidos como el TiO_2 y ZrO_2 en la superficie de la muestra logrando conservar la densidad de corriente constante. Al ser una aleación equimásica no se puede deducir si es TiO_2 y ZrO_2 .

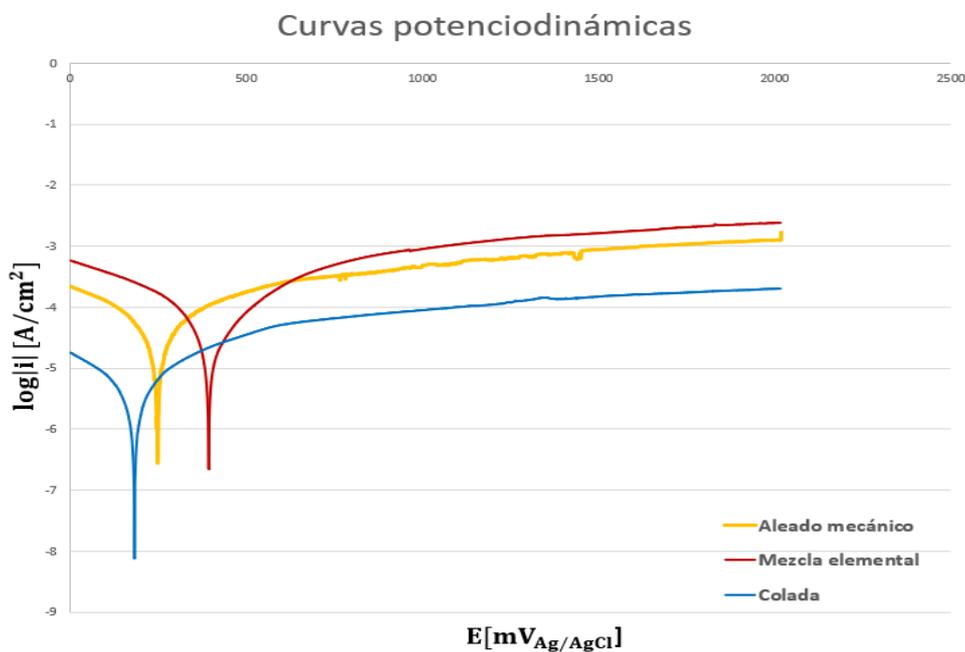


Figura 39: Curvas potenciodinámicas de la aleación TNZT para mezcla elemental y aleado mecánico en saliva artificial Ringer-Hartmann.

La curva potenciodinámica de la aleación por colada está por debajo y si seguimos la curva tenemos una densidad de corriente más pequeña. La curva potenciodinámica de la colada debe estar al lado del aleado mecánico igual a las curvas de OCP. Observamos que las tres curvas no son constantes a diferentes potenciales para conocer cómo evoluciona. Aunque, la evolución de las curvas debe ser igual a la evolución con las curvas OCP. En la curva de la colada no se le aplica. De este modo observamos que no es exacto y hay un problema a la hora de interpretar lo que está sucediendo. Por lo tanto, los resultados son distintos y en el proceso de colada es mejor en cuanto a la resistencia a la corrosión que en aleado mecánico y la mezcla elemental.

En la tabla 19 se aprecia los valores de la intensidad de pasivación (i_p) de los tres procesos. Para conocer la cantidad de material que se pierde es a través de la velocidad de corrosión

V_{corr} (g/cm^2). Esta depende de la intensidad de pasivación, si el (i_p) es mayor, la V_{corr} aumenta. Si observamos el (i_p) es mayor en la mezcla elemental que en el aleado mecánico y la colada.

La V_{corr} de la mezcla elemental es de un 8 o 9 % más respecto al aleado mecánico. Se puede resaltar que en el aleado mecánico existe más porosidad, pero haya mejor homogeneidad composicional.

Tabla 19: Intensidad de pasivación i_p para potenciales de 0.5, 1, 1.5 V obtenidos de las curvas potenciodinámicas.

TNZT	$i_{p0.5V}(\mu A/cm^2)$	$i_{p1V}(\mu A/cm^2)$	$i_{p1.5V}(\mu A/cm^2)$
Mezcla elemental	250,82	453,30	667.42
Aleado mecánico	230.19	349.15	455.81
Colada	53.00	72.20	99.80

5. CONCLUSIONES

Las conclusiones que se puede extraer tras la realización del estudio TiNbZrTa en porcentaje en peso del 25% respecto a los resultados obtenidos se puede concluir:

Primeramente, comentar como deducción general que la aleación estudiada ejecutada por técnicas pulvimetalúrgicas de mezcla elemental y aleado mecánico se pudo conseguir logrando obtener gran parte de la aleación una fase β . Esto da posibilidad a que los estudios mediante estas técnicas continúen; y mejoren su desarrollo y ejecución.

Continuando con lo anteriormente comentado, los resultados obtenidos por las técnicas pulvimetalúrgicas no son lo suficientemente buenos, es decir, partiendo de unos resultados como las densidades nos determina una condición de no viabilidad de la pieza. Aunque las muestras compactadas se le aplicó una presión de 600 MPa. No es lo suficiente para que la densidad sea elevada. Con lo que aumentar la carga en otro estudio puede mejorar el problema de la densidad.

Los valores bajos de la densidad es el punto de partida que en los resultados de los ensayos aparezcan una elevada porosidad, que destaca más en el aleado mecánico, lográndose observar en las imágenes de la microestructura. El inconveniente de tener una elevada porosidad trae como consecuencia propiedades mecánicas deficientes. Como ejemplo, la aparición de poros que da a conocer que el material es frágil con posibilidad de fracturarse cuando se le aplica la suficiente fuerza como en el ensayo de flexión de 4 puntos. Además, la existencia de pequeñas fracturas que se observaron en la superficie de algunas muestras. Cabe señalar que los poros actúan como concertador de tensión facilitando las propiedades malas comentadas.

En el estudio se ha utilizado un ciclo térmico para la obtención de las muestras siendo la temperatura máxima usada de 1350 °C. Para mejor en mayor medida la difusión de los elementos químicos participantes en la aleación, debería aumentarse la temperatura de sinterización, aunque teniendo en cuenta las diferentes temperaturas de fusión de estos, no podrá exceder de los 1500 °C.

Respecto a los valores en el ensayo no destructivo de Sonelastic es una buena opción porque no toma en cuenta los defectos internos como los poros en cuanto al módulo elástico a flexión. Además, el módulo elástico a flexión da valores distintos a lo que en realidad corresponde, teniendo en cuenta poros, la acumulación de tensiones y la forma de los defectos. Aun así, los valores del módulo elástico de la aleación equimásica van en torno a 60- 90 GPa y no se asemejan a los valores de las aleaciones Ti35Nb7Zr5Ta y Ti29Nb7Zr13Ta que están en torno a 50-60 GPa indicados en la Figura 3. En flexión estos defectos actúan de manera muy importante por lo tanto nos modifica el comportamiento elástico del material y da menos módulo sobre todo con materiales que ya tienen efectos internos como los cerámicos.

En cuanto a la microestructura hubo hegemonía de la fase β . Sin embargo, en ambas técnicas existe la presencia de la fase α lo que hará que las propiedades de una fase β sean variables. La presencia de la fase α se encontró en el aleado mecánico un porcentaje mayor que en la mezcla elemental. Por lo tanto, en un futuro sería viable realizar un estudio para obtener una homogeneidad más completa.

Finalmente comentar que el estudio de las aleaciones TNZT no son las deseadas ya que no se consiguieron propiedades interesantes que destacar o alguna aplicación deseable. Uno de los objetivos del estudio es buscar la verificación de las posibilidades de obtener estos materiales refractarios por técnicas pulvimetalúrgicas convencionales. Aunque el proceso es viable falta por mejorar sus resultados y para que sea válido hay que modificar el proceso y mejorarlo para lograr un correcto material. Por estos motivos, toca mejorar un aumento de la compactación para evitar la baja densidad y en el proceso de mezclado de polvos buscar otras alternativas como trabajo en húmedo para evitar la presencia de oxígeno. De esta manera, se finaliza el estudio de las aleaciones TNZT que servirá como contribución para la mejora de otros estudios a posteriori.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Altobelli, R., Fernandes, C., & Lopes de oliveira, M. (2018). Material Selection of Optimized Titanium Alloys for Aircraft Applications. *Material Research*, 9.
- Amigó Mata, A., Amigó Borrás, V., & Busquets Mataix, D. (2017). *Influencia de las adiciones de Fe en las aleaciones de Ti-Nb-Ta obtenidas mediante tecnología de polvos para aplicaciones biomédicas*. Valencia.
- Biesiekierski, A., Wang, J., Abdel, M., Gepreel, H., & Wen, C. (2012). A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. *Elservier*, 6.
- Bondy, S. (2010). The neurotoxicity of environmental aluminum is still an issue. *NeuroToxicology*. *Elservier*.
- Discovery, B. (2020, Diciembre 17). *Beyond Discovery*. From <https://www.beyonddiscovery.org/powder-metallurgy/mechanical-alloying-1.html>
- Domingo, J. (1996). Vanadium: A review of the reproductive and developmental toxicity. *Elservier*.
- Gil, E., & Planell, J. (1993). Aplicaciones biomédicas del titanio. *BIOMECÁNICA- ORIGINALES*, 9.
- Hori, T., Nagase, T., Todai, M., Matsugaki, A., & Nakano, T. (2019). Development of non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high entropy alloys for metallic biomaterials. *Elservier*.
- Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., & Yashiro, T. (1998). Design and mechanical properties of new b type titanium alloys for implant materials. *Elservier*.
- Landolt, D. (2007). *CORROSION AND SURFACE CHEMISTRY OF METALS*. Lausanne: CRC Press.
- Niinomi, M. (1998). Mechanical Properties of Biomedical Titanium Alloys.
- Niinomi, M., Hatori, T., Morikawa, K., Fukui, H., & Suzuki, A. (2002). *Development of Low Rigidity-type Titanium Alloy for Biomedical Applications*. *Elservier*.
- Pospescu, G., Ghiban, B., Rosu, L., & Carcea, I. (2018). *New TiZrNbTaFe high entropy alloy used for medical applications*. *Elservier*.
- Prakash Kolli, R., & Deveraj, A. (2018). A review of metastable beta titanium alloys. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 41.
- Rho, J., Tsui, T., & Pharr, G. (1997). Elastic properties of human cortical and trabecular lamellar bone measured by nanoindentation. *Elservier*.

Ryan, G., Pandit, A., & Apatsidis, D. (2006). Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. *Elsevier*.

Ulma. (2020, mayo 20). From <https://www.ulmaforge.com/noticia/usos-y-propiedades-del-titanio/>

Vinicius, A., & Henriques, R. (2009). Titanium production for aerospace applications. *The journal*, 11.

Yong Zhang, Ting Ting Zuo, Gao, M., Dahmen, K., Liaw, P., & Zhao Ping Lu. (2014). Microstructures and properties of high-entropy. 4-5.

ANEXO I: PRESUPUESTO

A continuación, se va a mostrar el presupuesto necesario para la realización de proyecto. En el cuadro personal y de materiales se exponen los precios unitarios; y en el cuadro de maquinaria los precios amortizados. De este modo, estos cuadros sirven para la obtención de los precios descompuestos de cada capítulo en la ejecución de proyecto.

1. Cuadro personal

En la tabla 1.1 se muestra el cuadro de precios para el personal necesario para la realización del TFG. En esta tabla se muestran las distintas tareas y funciones a lo largo del TFG

Tabla 1: Presupuesto del personal del TFG.

Cuadro de personal			
Nº	Denominación	Unidades	Precio
1	Director del proyecto	h	51.80 €
2	Ingeniero	h	31.00 €
3	Técnico del laboratorio	h	23.50 €

2. Cuadro de materiales

En la tabla 1.2 se muestra el cuadro de precios de los materiales necesarios para la realización la obtención de los polvos, densidades en verdes y caracterización para la aleación cuaternaria TNZT.

Tabla 2: Cuadro de precios de los materiales.

Cuadro de precios de los materiales			
Nº	Denominación	Unidades	Precio
1	Acetona	Litro (l)	3.50 €
2	Agua destilada	Litro (l)	1.75 €
3	Bandejas y rodillos de circona	Unidad (u)	25.00 €
4	Bolas de acero inoxidable	Unidad (u)	1.00 €
5	Bote de plastico	Unidad (u)	0.22 €
6	Etanol	Litro (l)	5.00 €
7	Guantes de nitrilo	Unidad (u)	0.10 €
8	Lijas de SiC	Unidad (u)	3.00 €
9	Paño MD Chem	Unidad (u)	0.68 €
10	Paño MD Largo	Unidad (u)	0.68 €
11	Papel absorbente	metro (m)	0.02 €
12	Papel de aluminio	metro (m)	0.06 €
13	Parafilm	metro (m)	0.03 €
14	Polvo de talco	Kilogramo (Kg)	2.50 €
15	Polvos Niobio	Kilogramo (Kg)	1 760.00 €
16	Polvos Tantalio	Kilogramo (Kg)	750.00 €
17	Polvos Titanio	Kilogramo (Kg)	230.00 €
18	Polvos Zirconio	Kilogramo (Kg)	250.00 €
19	Resina Conductora	Kilogramo (Kg)	48.68 €
20	Resina polimérica	Kilogramo (Kg)	47.99 €
21	Saliva artificial Ringer-Hartman	Litro (l)	0.70 €
22	Suspensión de diamante de 9µm	Litro (l)	280.00 €
23	Suspensión de sílice coloidal 0,05µm	Litro (l)	46.00 €

3. Cuadro de maquinaria

En el cuadro de maquinaria se muestra el precio de la maquina utiliza durante la ejecución del TFG. Para calcular la amortización de cada equipo se siguió la ecuación 21.

$$\text{Factor de amortización} = \frac{\text{Precio de compra}}{\text{Horas al año} * \text{Vida util}} \quad (21)$$

Tabla 3: Cuadro de maquinaria necesaria para el TFG

Cuadro de precio de maquinaria					
Nº	Denominación	Precio de la maquinaria	Vida util (años)	Horas/ año	Precio /hora
1	Balanza de precisión	550 €	3	1500	0.12 €
2	Bomba de vacio + utillajes	250 €	8	1500	0.02 €
3	Difractometro de rayos X	59 500 €	5	1800	6.61 €
4	Durómetro	4 200 €	8	1500	0.35 €
5	Embutidora	13 200 €	8	1500	1.10 €
6	Equipo de difracción laser Masterziser 2000	37 000 €	5	1800	4.11 €
7	Equipo de sonelastic	5 530 €	3	1500	1.23 €
8	Estufa	3 200 €	8	1800	0.22 €
9	Horno tubular de alto vacio	65 000 €	8	1800	4.51 €
10	Lámpara	25 €	1	1500	0.02 €
11	Lijadora	10 990 €	8	1500	0.92 €
12	Limpiador Ultrasónico	260 €	5	1500	0.03 €
13	Máquina de guantes	22 000 €	8	1800	1.53 €
14	Microdurómetro	5 500 €	5	1500	0.73 €
15	Microscopio Electrónico de Barrido	320 000 €	8	1800	22.22 €
16	Microscopio óptico	60 000 €	8	1800	4.17 €
17	Molino planetario +Utillajes	29 950 €	8	1800	2.08 €
18	Montaje Arquímedes+utillajes	750 €	8	1500	0.06 €
19	Office 2021	150 €	1	1500	0.10 €
20	Pie de rey digital	65 €	3	1500	0.01 €
21	Portátil HP	950 €	3	1800	0.18 €
22	Potenciostato AUTOLAB+ Utillajes	16 500 €	5	1500	2.20 €
23	Prensa hidráulica compactación Instron +Utillajes	45 000 €	8	1500	3.75 €
24	Prensa universal ensayos Shimadzu+ Utillajes	49 950 €	8	1500	4.16 €
25	Pulidora automática	25 000 €	8	1500	2.08 €
26	Secadora de pelo	49 €	3	250	0.07 €
27	Túrbula	6 500 €	8	1800	0.45 €

4. Cuadro de precios descompuestos

A continuación, se muestran los cuadros de cada parte realizada en TFG.

Tabla 4.1: Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 1.

1. PLANIFICACIÓN DEL PROYECTO Y CONOCIMIENTO DEL ESTADO DEL ARTE				
Nº	Denominación	Precio Unitario	Cantidad	Precio total
1.1	Reuniones para presentar el tema del proyecto y planificar las actividades			
	<i>Personal</i>			
	Director del proyecto	51.8 €/h	5 h	259 €
	Ingeniero	31 €/h	5 h	155 €
Precio Nº1.1:				414 €
1.2	Revisión de bibliografía sobre el TNZT para aplicaciones biomédicas			
	<i>Personal</i>			
	Ingeniero	31 €/h	25 h	775 €
Precio Nº1.2:				775€

Tabla 4.2: Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 2.

2. OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES				
Nº	Denominación	Precio Unitario	Cantidad	Precio total
2.1	Obtención y mezclado de las aleaciones en polvo			
	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23.5 €/h	4 h	94 €
	<i>Material</i>			
	Bolas de acero inoxidable	1 €/u	2 u	2 €
	Polvo de titanio	230 €/Kg	0.0326 Kg	7.50 €
	Polvo de niobio	1760 €/Kg	0.0326 Kg	57.37 €
	Polvo de zirconio	250 €/Kg	0.0326 Kg	8.15 €
	Polvo de tantalio	750 €/Kg	0.0326 Kg	24.45 €
Parafilm	0.03 €/m	1 m	0.03 €	
Bote de plástico	0.22 €/u	2 u	0.44 €	

2. OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES				
Nº	Denominación	Precio Unitario	Cantidad	Precio total
	Guantes de nitrilo	0.10 €/u	2 u	0.2 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Equipo de difracción laser Masterziser 2000	4.11 €/h	2.5 h	10.27 €
	Balanza de precisión	0.12 €/h	0.5 h	0.06 €
	Máquina de guantes	1.53 €/h	4 h	6.12 €
	Túrbula	0.45 €/h	1.5 h	0.35 €
	Molino planetario	2.08 €/h	72 h	149.76 €
Precio Nº2.1:				360.71 €
2.2	Compactación de muestras			
	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23.5 €/h	5 h	117.5 €
	<u>Materiales</u>			
	Guantes de Nitrilo	0.1€/u	6	0.6 €
	Polvo de talco	2.5 €/Kg	0.01	0.025 €
	Etanol	5 €/L	0.01	0.05 €
	Papel absorbente	0.02 €/m	4	0.08 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Prensa hidráulica Instron	3.75 €/h	4	15 €
	Balanza de precisión	0.12 €/h	1 h	0.12 €
	Pie de rey digital	0.01 €/h	1 h	0.01 €
Precio Nº2.2:				133.38 €
2.3	Sinterización de compactos			
	<u>Personal</u>			
	Técnico de laboratorio	23.5 €/h	4 h	94 €
	<u>Material</u>			
	Bandeja y rodillos de circona	25 €/h	2 h	50 €
	<u>Maquinaria</u>			
	Balanza de precisión	0.12 €/h	1 h	0.12 €
	Pie de rey digital	0.01 €/h	1 h	0.01 €
	Montaje de Arquímedes	0.06 €/h	2 h	0.12 €
	Horno tubular de alto vacío	4.51 €/h	16 h	72.16 €

2. OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES				
Nº	Denominación	Precio Unitario	Cantidad	Precio total
Precio Nº2.3:				216.41 €

Tabla 4.3: Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 3.

3. CARACTERIZACION MECÁNICA DE LAS MUESTRAS				
Nº	Denominación	Precio Unitario	Cantidad	Precio total
3.1	Estudio de flexión			
	<u>Personal</u> Técnico de laboratorio	23.5 €/h	5 h	117.5 €
	<u>Maquinaria</u> Prensa universal de ensayos Shimadzu	4.16 €/h	5 h	20.8 €
Precio Nº3.1:				138.3 €
3.2	Estudio de módulo elástico			
	<u>Personal</u> Técnico de laboratorio	23.5 €/h	3 h	70.5 €
	<u>Maquinaria</u> Equipo de Sonelastic	1.23 €/h	3 h	3.69 €
Precio Nº3.2:				74.19 €
3.3	Estudio de dureza			
	<u>Personal</u> Técnico de laboratorio	23.5 €/h	1 h	23.5 €
	<u>Maquinaria</u> Durómetro	0.35 €/h	0.5 h	0.18 €
	Micro durómetro	0.73 €/h	0.5 h	0.37 €
Precio Nº3.3:				24.05 €

Tabla 4.4: Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 4.

4. PREPARACIÓN METALOGRAFICA DE LAS MUESTRAS				
Nº	Denominación	Precio Unitario	Cantidad	Precio total
4.1	Embutición			
	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23.5 €/h	2 h	47 €
	<i>Material</i>			
	Resina conductora	48.68 €/Kg	0.0237 Kg	11.54 €
Resina polimérica	47.99 €/Kg	0.1736 Kg	8.33 €	
Guantes de nitrilo	0.10 €/u	2 u	0.2 €	
<i>Maquinaria</i>				
Embutidora	1.10 €/h	2 h	2.20 €	
Precio N°4.1:				69.27 €
4.2	Desbaste			
	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23.5 €/h	2 h	47 €
	<i>Material</i>			
Lijas de SiC	3 €/u	4 u	12 €	
<i>Maquinaria</i>				
Lijadora	0.92 €/h	2 h	1.84 €	
Precio N°4.2:				60.84 €
4.3	Pulido			
	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23.5 €/h	1.5 h	35.25 €
	<i>Material fungible</i>			
	Paño MD Largo	0.68 €/u	1 u	0.68 €
	Paño MD Chem	0.68 €/u	1 u	0.68 €
	Suspensión de diamante	280 €/L	0.090 L	25.2 €
	Suspensión de sílice coloidal	46 €/L	400 L	18.4 €
	Etanol	5 €/L	0.03 L	0.15 €
Papel absorbente	0.02 €/m	3 m	0.06 €	
<i>Maquinaria</i>				
Pulidora automática	2.08 €/h	1.5 h	3.12 €	
Precio N°4.3:				83.54 €

4. PREPARACIÓN METALOGRAFICA DE LAS MUESTRAS				
Nº	Denominación	Precio Unitario	Cantidad	Precio total
4.4	Desembutido	23.5 €/h	2 h	47 €
	<i>Personal</i> Técnico de laboratorio			
Precio N°4.4:				47 €

Tabla 4.5: Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 5.

5. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL				
Nº	Denominación	Precio Unitario	Cantidad	Precio total
5.1	Identificación de las fases	23.5 €/h	2 h	47 €
	<i>Personal</i> Técnico de laboratorio			
	<i>Maquinaria</i> Difractómetro de rayos X			
Precio N.º 5.1:				60.22 €
5.2	Estudio microestructural	23.5 €/h	11.5 h	270.25 €
	<i>Personal</i> Técnico de laboratorio			
	<i>Maquinaria</i> Microscopio electrónico de barrido Microscopio óptico			
Precio N°5.2:				454.25 €

Tabla 4.6: Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 6.

6. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA				
Nº	Denominación	Precio Unitario	Cantidad	Precio total
6.1	Estudio de liberación de iones			
	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23.5 €/h	3 h	70.5 €
	<i>Material</i>			
	Saliva artificial Ringer-Hartman	0.70 €/L	0.1 L	0.7 €
	Acetona	3.5 €/L	0.005	0.02 €
	Guantes de nitrilo	0.10 €/u	2 u	0.2 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Estufa	0.22 €/h	1440 h	316.8 €
Precio Nº6.1:				388.22 €
6.2	Estudio de resistencia frente a la corrosión			
	<i>Personal</i>			
	Técnico de laboratorio	23.5 €/h	14 h	329 €
	<i>Material</i>			
	Saliva artificial Ringer-Hartman	0.70 €/L	0.3 L	2.10 €
	Guantes de Nitrilo	0.1 €/u	8 u	0.8 €
	Agua destilada	1.75€/L	0.5 L	0.87 €
	<i>Maquinaria</i>			
	Limpiador de ultrasonidos	0.03 €/h	1 h	0.03 €
	Lámpara	0.02 €/h	12 h	0.24 €
	Potenciostato	2.20 €/h	12 h	26.4 €
Precio Nº6.2:				359.44 €

Tabla 4.7: Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 7.

7. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS				
Nº	Denominación	Precio Unitario	Cantidad	Precio total
7.1	Revisión y discusión de los resultados			
	<i>Personal</i>			
	Director del proyecto	51.8 €/h	12 h	621.6 €
	Ingeniero	31 €/h	6 h	186 €
Precio Nº7.1:				807.6 €

Tabla 4.8: Cuadro de presupuesto de precios descompuestos del capítulo 8.

8. REDACCIÓN DEL TFG				
Nº	Denominación	Precio Unitario	Cantidad	Precio total
8.1	Redacción de los documentos del proyecto			
	<i>Personal</i>			
	Ingeniero	31 €/h	220 h	6820 €
	<i>Material</i>			
	Portatil HP	0.18 €/h	220 h	39.6 €
	Office 2021	0.10 €/h	220 h	22 €
Precio Nº8.1:				6881.6 €
8.2	Corrección del proyecto			
	<i>Personal</i>			
	Directo del proyecto	51.8 €/h	8 h	414.4 €
	Ingeniero	31 €/h	10 h	310 €
Precio Nº8.2:				724.4 €

El presupuesto por contrata para la ejecución del estudio se tomó en cuenta un incremento del 6 % por beneficio industrial. Además, en el incremento se le aplicó el IVA de 21 % dado según la Agencia Tributaria. Cabe señalar que los costes de recursos y tareas de distintos capítulos del presupuesto no incluyen el IVA, y se le aplica en la tabla 4.9.

Tabla 4.9 Presupuesto de ejecución por contrata.

Capítulo	Descripción	Importe
1	Planificación del proyecto y conocimiento del estado del arte	1189 €
2	Obtención de las aleaciones	710.5 €
3	Caracterización mecánica de las muestras	236.54 €
4	Preparación metalográfica de la superficie de las muestras	260.65 €
5	Caracterización microestructural de las muestras	514.47 €
6	Caracterización química de las muestras	747.66 €
7	Revisión y discusión de los resultados	807.6 €
8	Redacción del TFG	7606 €
Presupuesto de ejecución material		12072.42 €
Beneficio industrial (6 %)		724.34 €
IVA (21%)		2535.20€
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN		15331.97 €