



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Caracterización microestructural y mecánica de aleaciones Ti-Nb-Sn obtenidas por pulvimetalurgia

Proyecto Fin de Master

Instituto de Tecnología de Materiales
Master en Ingeniería Mecánica y de Materiales

Autor: David Aguilera Sánchez

Director: Dr. Vicente Amigó Borrás

Valencia, Julio de 2013

Índice

1. Antecedentes.....	7
2. Objetivos.....	9
3. Panorama científico	10
3.1. Pulvimetalurgia (PM)	10
3.1.1. El Futuro de la Pulvimetalurgia.....	12
3.1.2. Obtención de los polvos	14
3.1.2.1 Procesos Mecánicos.....	14
3.1.2.2. Procesos Químicos	15
3.1.2.3 Tamaño, distribución y forma de las partículas.....	16
3.1.3. Mezcla de Polvos y lubricación.....	17
3.1.4. Compactación de los Polvos.....	20
3.1.4.1. Compactación uniaxial	21
3.1.4.2. Compactación Isostática	23
3.1.5 Sinterizado	24
3.1.6. Otros procesos	27
3.1.7. Proceso de acabado.....	27
3.2. El Titanio y sus aleaciones	28
3.2.1. Historia	29
3.2.2. Propiedades del titanio y sus aleaciones.....	30
3.2.2.1. Resistencia.....	30
3.2.2.2. Peso.....	32
3.2.2.3. Biocompatibilidad	33
3.2.2.4. Corrosión	34

3.2.2.5. Memoria de forma	35
3.2.2.6. Resistencia al fuego	36
3.2.2.7. Punto de fusión	36
3.2.3. Principales aplicaciones del Titanio y sus aleaciones	36
3.2.3.1. Industria Militar	37
3.2.3.2. Industria Aeroespacial	37
3.2.3.3. Industria de la Automoción	38
3.2.3.4. Industria Naval	39
3.2.3.5. Biomedicina.....	40
3.2.3.6. Industria de procesos químicos, petróleo, gas y minería.....	43
3.2.3.7. Superconductividad y Magnetismo	44
3.2.3.8. Equipamiento deportivo	45
3.2.4. Estructura del titanio.....	45
3.2.4.1. Clasificación de las aleaciones del titanio	47
3.2.4.1.1. Aleaciones tipo α y casi α	49
3.2.4.1.2. Aleaciones tipo $\alpha + \beta$	50
3.2.4.1.3. Aleaciones tipo β	51
3.2.5. Aleaciones base titanio	52
3.2.5.1. Aleaciones Titanio-Niobio	52
3.2.5.2 Aleaciones Titanio-Estaño.....	56
3.2.5.3 Aleaciones Titanio-Niobio-Estaño	57
3.2.6. Optimización del proceso.	58
4. Planificación de la Investigación.....	60
5. Materiales	63
6. Desarrollo Experimental.....	68

6.1. Tamizado	68
6.2. Obtención de polvos por mezcla elemental y mezcla.....	69
6.3. Compactación	71
6.4. Sinterizado	72
6.5. Preparación metalografía.....	75
6.5.1. Corte de las muestras	75
6.5.2. Embutición de las muestras	77
6.5.3. Desbaste y pulido	78
6.5.3.1. Desbaste.....	78
6.5.3.2. Pulido.....	80
6.5.4. Ataque microestructura.....	82
6.6. Microscopía óptica	83
6.7. Microscopía electrónica.....	84
6.8. Tamaño del Grano	85
6.9. Porosidad	86
6.10. Ensayo Flexión	88
6.11. Ensayo Dureza Vickers	91
7. Resultados.....	94
7.1. Caracterización Microestructural	94
7.1.1. Ti-xSn	95
7.1.2. Ti-30Nb-xSn.....	101
7.2. Tamaño de Grano	114
7.3. Porosidad	116
7.4. Ensayo de Flexión	117
7.4.1. Ti-xSn.....	118

Caracterización microestructural y mecánica aleaciones Ti-30Nb-xSn

7.4.1. Ti-30Nb-xSn.....	120
7.5. Ensayo de Dureza	122
7.5.1. Ti-xSn.....	122
7.5.1. Ti-30Nb-xSn.....	123
8. Conclusiones.....	125
9. Bibliografía.....	128

1. Antecedentes

Dentro del departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales y del grupo de investigación del Instituto de Tecnología de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia surge el interés por el estudio de aleaciones base titanio con contenido en diferentes elementos estabilizadores de la fase β . En particular se quiere ver la influencia que tiene la introducción de estaño sobre la aleación Ti-30Nb. Este tipo de aleaciones presentan propiedades como una buena resistencia mecánica junto a una excelente resistencia frente a la corrosión y una excelente biocompatibilidad [1]. Estas aleaciones tienen como característica principal un bajo módulo elástico en comparación con el Ti C.P. o la aleación de titanio más usada, la Ti-6Al-4V. Estas propiedades las hacen interesantes para aplicaciones específicas en el sector aeroespacial o médico entre otros. Además permite la reducción de los problemas de apantallamiento de tensiones (stress-shielding) [2] en el caso de ser utilizado en implantes quirúrgicos, en las que el material se encuentra en contacto con el hueso.

El Niobio es un estabilizador de la fase beta del titanio que es uno de los requerimientos deseados. Con la introducción del estaño se pretende ayudar a la difusión de los metales en la aleación para facilitar el cambio de fase del titanio y evitar que haya zonas alfa a lo largo de la aleación, así como ver los efectos que tiene. Ambos materiales son biocompatibles y tienen una completa solubilidad en las fases alfa + beta o beta respectivamente [3]. Para ayudar al estudio se va a alear también titanio con estaño para ver la influencia que tiene únicamente sobre el titanio y así completar la investigación.

La vía seleccionada para realizar la aleación es la pulvimetalurgia y esto es debido a la facilidad de realizar las aleaciones a través de la mezcla elemental de polvos base. Es una forma muy sencilla de conseguir las aleaciones deseadas. Este proceso también incluye la mezcla homogénea, compactación y posterior sinterizado de la mezcla. La función del sinterizado es realizar el cambio de fase y el aumento de los enlaces que se producen entre las partículas reduciendo al mismo tiempo la porosidad entre otras características.

La porosidad de estos materiales es un hándicap a la hora de controlar las características mecánicas ya que por una parte la porosidad favorece la iniciación de las grietas en los materiales y la posterior rotura, pero también favorece el crecimiento óseo y la osteointegración. La porosidad se puede controlar con el fin de conseguir módulos

elásticos requeridos [4]. Otro modo de controlar las características mecánicas es variando las cantidades o materiales de las aleaciones.

En el trabajo se tiene muy clara cuál es la estructura a seguir a lo largo del mismo. En primer lugar se definen de forma detallada cuales son los objetivos que persigue el presente proyecto. Posteriormente se plantea cual es el panorama científico actual que afecta al proyecto. Más adelante se planifica cual es el proceso de planificación de la investigación, la metodología en la que se explica todos los procesos a seguir, los materiales y sus características para la realización de las probetas y el desarrollo experimental. Este estudio se apoya en los parámetros del procesado en estudios de otros equipos de investigación y de la UPV en particular en el proyecto de fin de doctorado de Paco Devesa titulado “Desarrollo y caracterización de las aleaciones de Ti-Nb-Sn obtenidas por pulvimetalurgia” de Mayo de 2013.

Ya por último, con todos los puntos anteriores se analizan los resultados obtenidos a lo largo de la investigación y la influencia del estaño en la estructura interna de las aleaciones de Ti-Nb ayudándose también de la influencia del estaño sobre el titanio como ya se ha comentado. Se sacan las conclusiones que se han llegado a lo largo de la investigación a través del análisis y los ensayos. En esta fase del trabajo se analiza y se da una respuesta lógica a todos los datos obtenidos razonándolos con la teoría y la metodología. El presente trabajo intenta respetar todos los puntos y premisas ya explicadas.

2. Objetivos

El objetivo que tiene el proyecto es el de estudiar la influencia que tiene la introducción de estaño en aleaciones Ti-Nb. Para apoyar la investigación se va a analizar también la influencia del estaño sobre el titanio únicamente.

Como objetivos principales se pueden enmarcar los siguientes:

- Obtención de aleaciones Ti-30Nb-xSn a partir de los materiales por mezcla elemental de polvos por medio de pulvimetalurgia.
- Obtención de aleaciones Ti-xSn a partir de los materiales por mezcla elemental de polvos por medio de pulvimetalurgia.
- Influencia de la cantidad de estaño introducida sobre aleaciones tipo beta en particular en la aleación de interés Ti-30Nb.
- Influencia de la cantidad de estaño introducida sobre aleaciones tipo alfa en particular sobre el titanio.
- Caracterización microestructural de aleaciones pulvimetalurgicas alfa Ti-Sn y beta Ti-Nb-Sn en función de la cantidad de estaño.
- Caracterización mecánica a través de un ensayo a flexión y otro microdureza de Vickers.

3. Panorama científico

En este apartado de panorama científico se va a comentar en primer lugar como se encuentra el estado de la técnica y en que consiste de manera general tanto para pulvimetalurgia y sus procesos como para las aleaciones del titanio, sus propiedades características, etc. para al final del apartado concretar sobre las aleaciones de interés y la optimización del proceso para la materialización de estas.

3.1. Pulvimetalurgia (PM)

La pulvimetalurgia es el proceso de conformación metálica en el que partiendo de partículas de polvo, menores de un milímetro en su dimensión máxima, se agrupan y se les da forma compactándolas a determinada presión. Este proceso es adecuado para la fabricación de grandes series de piezas pequeñas de gran precisión, para materiales o mezclas poco comunes y para controlar el grado de porosidad o permeabilidad.

La pulvimetalurgia abarca las etapas comprendidas desde la obtención de polvos metálicos hasta las piezas acabadas, es decir, producción de polvos, mezcla, compactación, sinterización y acabado. Su competidor más directo es el moldeo de precisión o moldeo a la cera perdida.

Las características son:

- Elevada relación entre área/volumen
- Fluencia por efecto de la gravedad

Factores que influyen en las propiedades de los materiales

- Pureza
- Características del material
- Morfología
- Tamaño

- Distribución de las partículas
- Densidad
- Velocidad de Flujo
- Compresibilidad

La primera aplicación de la pulvimetalurgia en la industria moderna fue la formación de alambres con materiales en polvo que eran muy duros para trabajarlos o fundirlos. La metalurgia de polvos es muy usada para formar una gran cantidad de piezas pequeñas, en este proceso es factible fabricar o trabajar ciertos materiales que por otros medios es muy difícil o casi imposible.

La metalurgia de polvos es una forma práctica para refinar y fabricar algunas de estas piezas. También es el único método factible de consolidar y formar los materiales separados para herramientas, como los carburos cementados y los óxidos sinterizados. Las combinaciones de los metales y no metales que no son obtenibles en forma económica, por aleación es posible gracias al proceso de metalurgia de polvos, esto es de valor particular en la industria eléctrica, donde los puntos de contacto deben tener conductividad apropiada para ser resistentes al desgaste y al aire.

Las composiciones más usadas son los polvos en base de cobre, de hierro, latón y acero para partes estructurales, bronce para cojinetes. Otros de gran importancia aunque en cantidades menores son acero inoxidable, aluminio, titanio, níquel, estaño, tungsteno, cobre, zirconio, grafito, estaño, óxidos metálicos y carburos. Según la función y los requerimientos se usan polvos de metal puro para ciertas partes y aleaciones para otras. Estas últimas pueden obtenerse aleando un metal antes del pulverizado y también por el mezclado de polvos de los materiales deseados.

La mayoría de los polvos de metal se obtienen por reducción de mineral refinado, de escoria de laminación u óxidos preparados por monóxido de carbono o hidrógeno, los granos tienden a ser porosos. A continuación se exponen las ventajas de este método de fabricación.

Ventajas:

- Máximo aprovechamiento del material
- Exactitud en la composición química del producto final
- Eliminación de impurezas
- Acabados y precisión dimensional
- Tiempo de fabricación corto y de bajo costo
- Control de la porosidad y modulo elástico (E)
- Mezcla de materiales metálicos y no metálicos (cerámicos)

Inconvenientes

- Elevado costo de las matrices de compactación y de los sistemas hidráulicos para conseguir elevadas presiones
- Prensado no uniforme sobre la pieza
- Menores características mecánicas debido a la porosidad
- Limitaciones en algunos diseños debido a: secciones no uniformes, esbeltez, etc.

3.1.1. El Futuro de la Pulvimetalurgia

Los éxitos de la PM del pasado han sido atribuidos a los beneficios económicos. Más recientemente, los materiales exclusivos y difíciles de procesar han contribuido a la expansión de tecnología de la PM. Hay seis claves para lograr que la pulvimetalurgia haya tenido un crecimiento continuo:

- Alto volumen de producción de piezas estructurales precisas de alta calidad de aleaciones férreas.
- Consolidación de materiales de alto desempeño, donde la densidad total y confiabilidad son las preocupaciones primordiales.

- Fabricación de materiales difíciles de procesar, donde aleaciones de alto desempeño totalmente densas puedan ser fabricados con microestructuras uniformes.
- Consolidación económica de aleaciones especiales, típicamente compuestos que contienen fases mixtas.
- Sinterización de materiales no equilibrados como amorfos, microcristales o aleaciones meta estables.
- Procesamiento de piezas complejas con ingredientes exclusivos o formas poco comunes.

La Pulvimetalurgia está creciendo día a día. El uso de polvos metálicos continúa expandiéndose y en porcentaje está creciendo más rápido que cualquier otro método de trabajar metales. Además, la necesidad de personal cualificado está creciendo muy rápido dada la diversidad y dificultad de las aplicaciones que están siendo desarrolladas por la PM. Es obvio que a medida que los conocimientos de esta materia aumenten, aparecerán muchas aplicaciones más para la PM. La mayoría de los usos actuales se basan en la economía de los procesos.

El futuro promete más desafíos con la combinación de ahorro de costos y ciertos factores como la confiabilidad, calidad, dureza, control de porosidad, control de dimensión y la capacidad de formar piezas exclusivas. La apreciación de estas ventajas proveerá oportunidades de crecimiento económico y tecnológico. Investigaciones del uso de polvos metálicos ofrecen esperanzas sobre aplicaciones aún más diversas, incluyendo aleaciones magnéticas de alta solidificación, aleaciones nuevas para aeronaves y estructuras de dureza alta involucrando microestructuras a escalas muy pequeñas.

3.1.2. Obtención de los polvos

Se deben distinguir dos grandes grupos de procesos para la obtención de polvos, los mecánicos y los químicos. Estos últimos son usados sobre todo para la obtención de polvos metálicos y los primeros se usan tanto para materiales cerámicos como metálicos. Antes de la obtención de los polvos el material puede estar tanto en estado puro como en aleado en función de las características que se quieran del material.

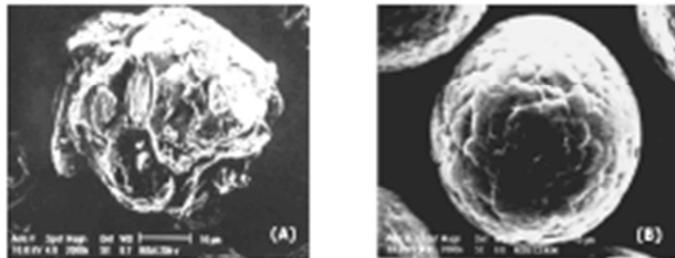


Figura 1. Partícula de polvo obtenida mecánica (A) y químicamente (B)

En la Figura 1 se muestra la diferencia entre una partícula obtenida mecánicamente y otra atomizada de los polvos por medio de gas, en la Figura 1(A) la deformación que se produce por el impacto del polvo con los medios molidores hace que tanto la superficie como el núcleo estén compactos entre sí y su estructura sea irregular. Mientras por el atomizado en la Figura 1(B) se muestra una geometría esférica homogénea en toda la superficie, pero dada la operación del equipo la compactación no es muy resistente. El polvo aleado mecánicamente, puede ser moldeado y tratado térmicamente para producir piezas útiles, o bien, puede ser usado como recubrimiento, catalizador o conductor.

3.1.2.1 Procesos Mecánicos

Los procesos mecánicos se usan para la obtención tanto de polvos metálicos como cerámicos. Como ya se ha visto en la figura anterior dependiendo del proceso la forma de las partículas variarán.

Los procesos más importantes son los siguientes:

- Trituración o Aleación mecánica: Es un proceso de molienda a elevada energía, el cual se usa para producir materiales con composiciones y microestructuras singulares.
- Atomización. Existen tres formas de atomización de las partículas en función de su forma de obtención. Por gas, por agua y centrifuga.
- Condensación. Consiste básicamente en provocar la volatilización o sublimación del metal y condensarlo seguidamente en forma sólida pura. Se obtiene un polvo de forma esférica muy fino. Se aplica a la obtención de metales cuyos puntos de sublimación no sean muy elevados (cinc, magnesio, cadmio y plomo)
- Proceso de liofilización. Consiste en la congelación rápida de una disolución líquida de los elementos metálicos, eliminando posteriormente el disolvente por sublimación, sin que varíe el volumen aparente del sólido. Se obtienen polvos aleados muy homogéneos

3.1.2.2. Procesos Químicos

Los procesos químicos se utilizan únicamente para la obtención de polvos de metal. Existen mayor variedad de procesos para convertir el material en polvo que en los procesos mecánicos.

Los más importantes son:

- Reducción. Como reductores se emplean gases o metales debido a que la velocidad de reducción es mayor que la velocidad de cierre de los poros.
- Proceso de carbonilo. Muchos metales, bajo ciertas condiciones, reaccionan con el monóxido de carbono formando carbonilos metálicos.
- Proceso de hidruración o deshidruración. Este proceso está basado en la interacción reversible del titanio y el hidrogeno. Este metal y gas tienen una gran afinidad. Por lo que el titanio es fácilmente hidrogenado, el resultado es que el metal se fragiliza.

- Proceso electrolítico. Consiste en la aplicación de una electrolisis entre un ánodo soluble de una aleación o metal del que se quieren obtener polvos y un cátodo de acero inoxidable
- Proceso de precipitación. Este proceso se basa en la precipitación del material a partir de un electrolito
- Proceso de pirólisis
- Proceso de corrosión
- Proceso de amalgamación

3.1.2.3 Tamaño, distribución y forma de las partículas

El tamaño de la partícula se suele medir cribando, esto es, pasando el polvo metálico a través de cribas de diferentes tamaños de malla. El análisis de mallas se hace con una pila vertical de mallas en la que se va reduciendo la luz o tamaño de los orificios cada vez más conforme descienden las partículas. Cuanto mayor es el tamaño de la malla la abertura en la malla es menor.

Además del análisis de mallas también existen otros métodos para analizar el tamaño de la partícula como son:

- Sedimentación: que consiste en medir la rapidez con la que las partículas se asientan en un fluido.
- Microscopia: uso de microscopia electrónica de barrido
- Dispersión de luz: a través de un láser que ilumina una muestra de partículas suspendidas en un medio líquido. Las partículas hacen dispersar la luz, a continuación un detector digitaliza las señales y calcula la distribución de los tamaños de partícula.
- Métodos ópticos: como el bloqueo de un rayo por partículas que se detecta con una fotocelda
- Suspensión de partículas en un líquido y acto seguido la detección el tamaño de la partícula a través de sensores eléctricos.

La distribución de partículas es una variable importante porque afecta a las características del polvo. La distribución se expresa en una gráfica de distribución de frecuencias en donde al máximo se le denomina tamaño de moda.

La forma y el tamaño de la partícula tienen una gran influencia sobre las características de procesamiento. Se suele describir una función de la relación de aspecto o del factor de forma. La relación de aspecto es el cociente de la dimensión máxima y la mínima de la partícula. Esta relación va desde la unidad (para partículas esféricas) hasta 10 más o menos para partículas en forma de hojuela o aciculares (en forma de aguja).

El factor de forma, o índice de forma, es una medida de la relación de área de la superficie de la partícula entre su volumen, normalizada respecto a una partícula esférica de igual volumen. Así por ejemplo el factor de forma de una hojuela es mayor que el de una esfera.

3.1.3. Mezcla de Polvos y lubricación

Existen dos tipos diferentes de polvos que se pueden obtener en el mercado polvos puros y polvos ya aleados. La mayoría de las empresas de conformado pulvimetalúrgico comienzan con esta etapa, adquiriendo los polvos elementales o aleados caracterizados por el suministrador.

Generalmente los polvos suministrados no se suelen utilizar en las condiciones de recepción. Existen dos posibilidades, que haya que realizar una mezcla de los polvos añadiéndose las proporciones adecuadas de cada material (para realizar una aleación) o que la aleación requerida sea ya la facilitada por el suministrador. En el segundo caso son aleaciones que se han formado antes de convertir el material en polvo y por tanto se considera que presentan la composición requerida, existen de dos tipos, aleación por electrolisis o por fusión.

Tanto en la mezcla de polvos, como cuando estos están ya previamente aleados pueden ser tamizados para conseguir un tamaño de grano en particular como se comenta en el punto anterior. El tamizado de polvos debe realizarse justo antes de unir los polvos. La técnica de mezcla elemental de polvos permite disminuir los costes de alta producción además de

otras ventajas [5]. Una vez se unen los polvos, hay que mezclarlos de forma homogénea, por lo cual se procesan los polvos a través de mezcladoras o molinos.

Esta operación es esencial para la uniformidad del producto terminado ya que los materiales puros suelen tener muy pocas aplicaciones, por sus pobres características. El tiempo para el mezclado puede variar desde unos pocos minutos hasta varios días, dependiendo de la experiencia y de los resultados deseados. El sobremezclamiento debe evitarse en muchos casos, ya que puede disminuir el tamaño de la partícula y endurecer por trabajado las partículas.

Como la variable de proceso más importante de la aleación mecánica, el tiempo de molienda es responsable de la constitución final de polvos, microestructura y propiedades mecánicas de una aleación particular [6].

Para aleaciones de Ti-Nb-Sn los valores de microdureza del volumen de la aleación en las fases alfa y beta incrementa cuando se aumenta el tiempo de molido. Este valor se estabiliza a las 8 horas o a partir de estas, sin conseguirse valores mucho mayores. Del mismo modo, la microdureza de las fases alfa es siempre mayor que la de las fases beta. Esto es así cuando las aleaciones son molidas mediante bolas para polvos de este tipo con el mismo tiempo de molienda [7].

Mediante el proceso de molienda o mezclado se consigue:

- La homogeneización de la mezcla.
- Cambios en el tamaño y la forma de la partícula.
- Aglomeración de las partículas.
- Aleación en estado sólido.
- Mezclado o unión de dos o más materiales.
- Modificación de propiedades mecánicas, densidad o de fluibilidad por ejemplo.

El molido se lleva a cabo de forma mecánica en molinos. Los más importantes son los de bolas vibratorias y los de alta energía (attritors), siendo el más eficaz el segundo de los dos. El movimiento que se produce entre las bolas produce impactos, desgaste, compresión y

cortadura que producen los efectos de molido. En cuanto a las bolas pueden ser de materiales muy diferentes desde aceros inoxidable a carburo de tungsteno o algún tipo de cerámica y su elección se hace en función de las propiedades que vaya a tener el material que vayamos a moler. Es importante controlar que no se contamine el material además de que se utilicen bolas de tamaños y en cantidad adecuada.

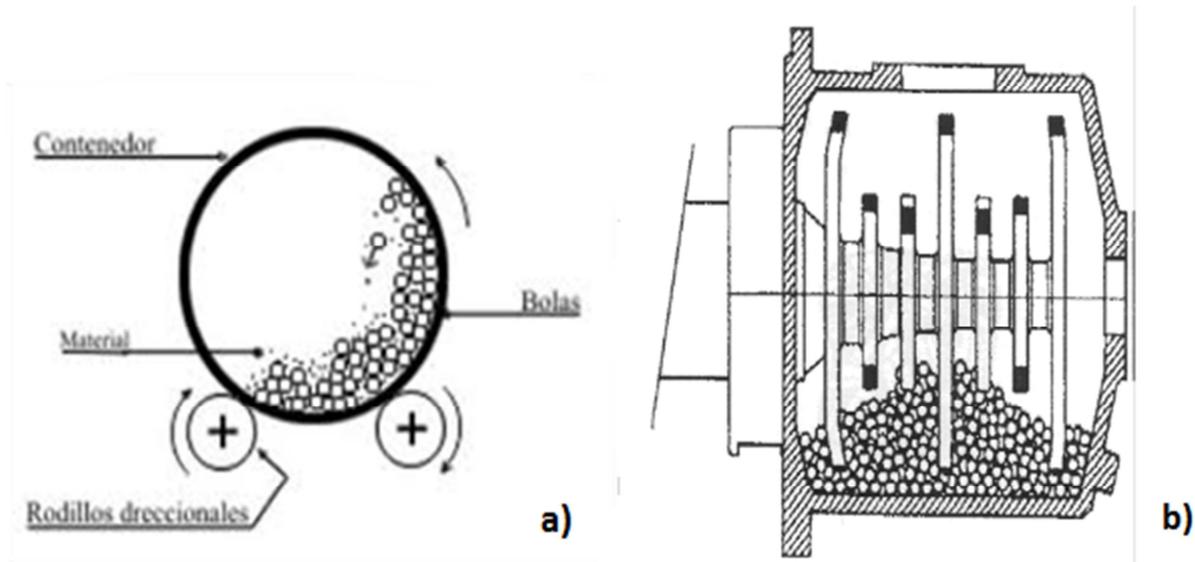


Figura 2. a) Molino de bolas y b) Molino de tipo Attritor Horizontal

El mezclado homogéneo de polvos puede incluir lubricante y tiene como objetivo la realización de una mezcla homogénea. Esta se puede llevar a cabo a través de mezcladoras de doble cono, en V y por turbulencias. Posteriormente o durante la mezcla es, en muchos casos, recomendable el empleo de algún tipo de lubricante con el fin de incrementar la fluidez del polvo para que la densidad del componente acabado sea elevada y homogénea. Estos deben tener una temperatura lo suficientemente alta como para no fundirse en los procesos intermedios pero que sea fácilmente eliminable en el proceso de sinterizado o acabado final sin interferir en el compuesto.

Además reduce la fricción tanto entre las paredes de la matriz y el punzón, como entre el compacto, las paredes de la matriz y las partículas entre sí. La mezcla del polvo con el lubricante se realiza en mezcladores de doble cono o en V a temperatura superior de la de fusión del lubricante para facilitar su impregnación en estado líquido. El empleo de

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

Por último comentar que el mezclado de los polvos debe realizarse preferentemente justo antes de la compactación para evitar que se apelmacen.

3.1.4. Compactación de los Polvos

Se define el prensado como la compactación de una cantidad de polvo por presión exterior para formar una pieza compactada. La pieza compactada debe tener una resistencia y consistencia tal que permita su manipulación en etapas posteriores. Por lo general en esta etapa se confiere al compacto su forma final a no ser que la pieza en verde requiera de un mecanizado previo al sinterizado.

Es obvio que al compactar la pieza aplicándole presión conseguimos aumentar su densidad, que pasa a llamarse densidad en verde, y disminuimos su porosidad. Siendo una razón de compactación bastante utilizada de entre 2,5 y 3. Para mejorar las propiedades mecánicas de la aleación es necesario incrementar la densidad de esta [8]

La densidad obtenida con la compactación, densidad en verde, es de gran importancia para predecir las características de la pieza acabada, ya que apenas varía durante la sinterización. El número de poros por unidad de área disminuye con el incremento relativo de la densidad porosa de la aleación [9].

La compactación de los polvos hasta conseguir la densidad en verde deseada puede considerarse como una soldadura en frío de los puntos de contacto ya que se produce:

- Rotura de la película que envuelve las partículas de polvo
- Incremento de temperatura en zonas locales debido al aumento de las presiones en zonas locales que puede provocar soldaduras en caliente
- Ensamblaje debido a la irregularidad en la superficie de los polvos

- Soldadura en frío debido a la captura de electrones libres en superficie y a las fuerzas de Van der Waals. Estas últimas debido a la reducción del espacio entre átomos.

Antes de realizar la compactación se suele lubricar la prensa. Existen dos tipos de compactación en función de la forma en que se aplica la presión. La compactación uniaxial y la compactación isostática

3.1.4.1. Compactación uniaxial

Es el método más utilizado en la actualidad por su simplicidad, de hecho se le llama también convencional. Se somete al polvo a presiones que van desde 0,8 a 20 Tn/cm² aunque normalmente van de 4 a 6 Tn/cm². Se usan dos tipos de prensas, las mecánicas (4 a 20 Tn) y las hidráulicas (80 a 200 Tn).

La presión se puede aplicar desde un punto, acción simple o desde dos, doble acción/efecto principalmente. En la primera matriz, la base de esta está fija y es el punzón de arriba el que aplica la presión. Cuanto más nos alejamos del punzón que aplica la presión, menor es la compactación y por tanto la densidad alcanzada. Esto se acusa más en piezas de gran altura. En la segunda matriz, tanto el punzón de la base como el de arriba, son los que aplican la fuerza de manera simultánea y por tanto se alcanza una presión mucho más uniforme. También existe la posibilidad de que la matriz posea unos muelles que apliquen presión en sentido contrario al de aplicación de la prensa de modo que se simule una presión de doble efecto.

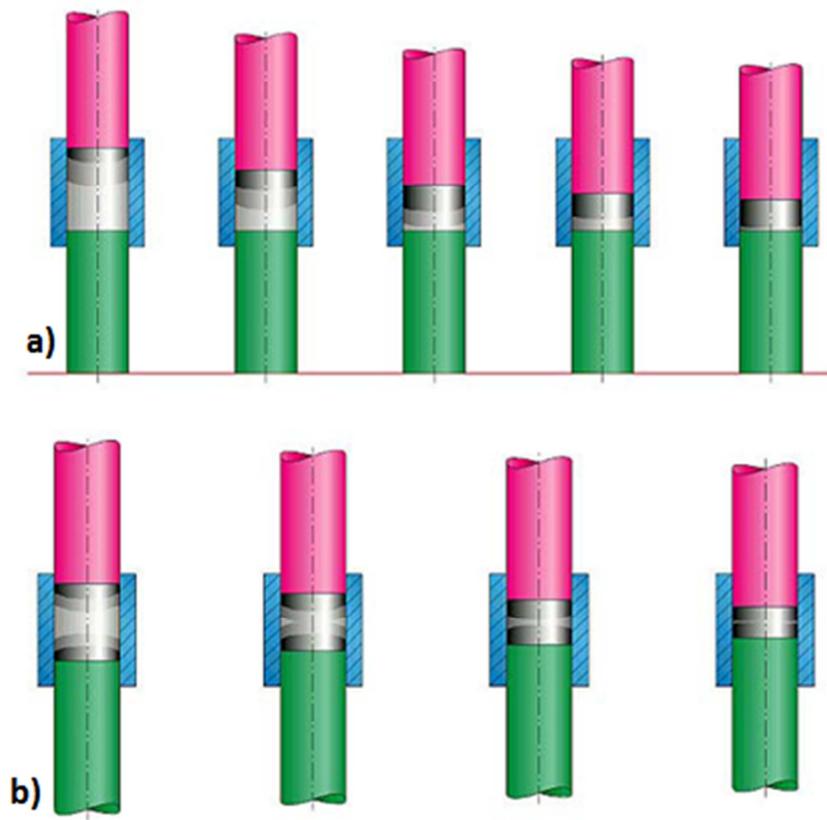


Figura 3. a) Proceso de compactación simple y b) doble efecto de los polvos aleados.

Secuencia de Compactación

Los pasos que se siguen en la compactación uniaxial de un polvo son:

- 1- Llenado de la matriz
- 2- Posicionamiento de los punzones
- 3- Entrada del punzón superior
- 4- Compactación
- 5- Cese de la aplicación de presión
- 6- Extracción del compacto en verde

Existen tres métodos para conseguir un prensado de doble acción. Estos son a través de una matriz estacionaria de dos punzones móviles; un punzón inferior estacionario y matriz

flotante; y por último punzón inferior estacionario y la matriz se retrae a mitad de velocidad que el punzón inferior.

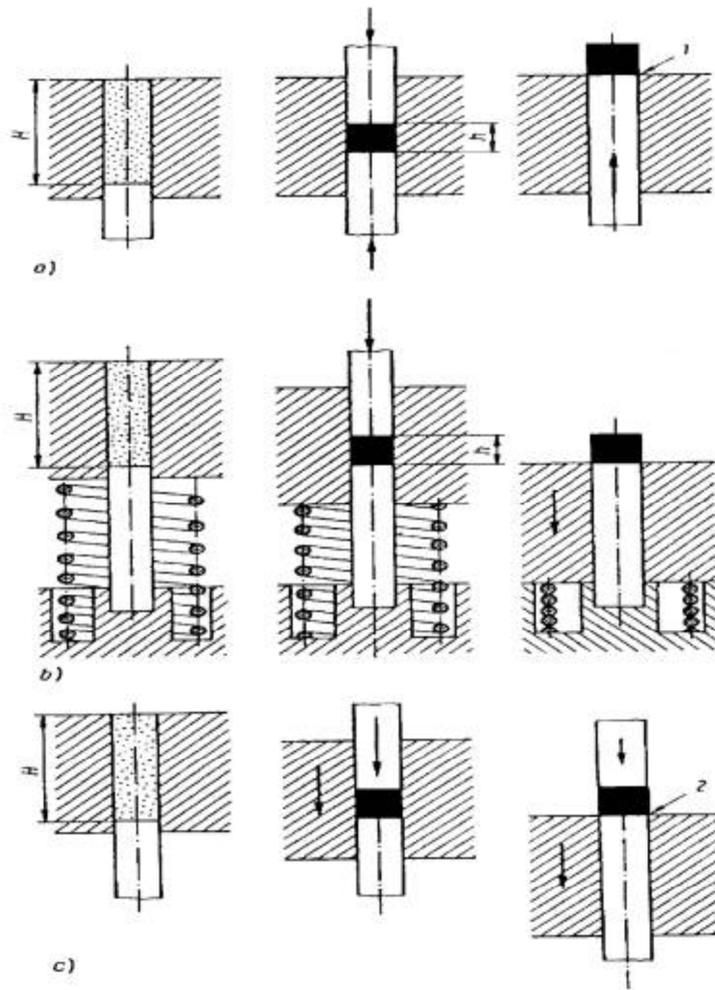


Figura 4. a) Matriz estacionaria de dos punzones móviles. b) Punzón inferior estacionario y de matriz flotante. c) Punzón inferior estacionario y matriz retráctil a mitad de la velocidad del punzón superior.

3.1.4.2. Compactación Isostática

Consiste en una cámara de presión que contiene un líquido o gas al que se le da presión y la transmite sobre todas las caras en la masa de polvo. La compactación se produce aumentando la presión del fluido hasta el valor requerido. Esto permite realizar piezas que

con la compactación convencional serían imposibles aunque como contrapartida tiene que las tolerancias dimensionales aumentan.

El equipo requerido es más complejo y caro, así como la técnica a aplicar. Dependiendo de la temperatura se pueden hacer dos grupos de prensado isostático, en frío o en caliente. La diferencia entre ambos es que en el prensado isostático en caliente se calienta el gas normalmente argón o helio y la pieza a prensar alcanzando presiones y temperaturas mayores y reduciendo considerablemente los volúmenes de trabajo.

3.1.5 Sinterizado

Consiste en calentar la pieza a temperaturas inferiores al punto de fusión, normalmente entre el 70 a 90% del punto de fusión del metal o aleación, en una atmosfera controlada de manera que se evite la corrosión del material. Este proceso se ejecuta después de la compactación de la pieza, debido a que esta resulta frágil por los débiles enlaces que existen entre las partículas. Este calentamiento debe tener el tiempo y la temperatura suficiente para permitir los fenómenos de soldadura y difusión. Con los que se crean fuertes enlaces entre las partículas metálicas; las dimensiones, densidad y propiedades mecánicas se pueden modificar mediante procesos adicionales.

“Resultados de algunos estudios revelan que cuando se incrementa el tiempo de mezclado, la homogeneidad y la densidad relativa del material compuesto sinterizado aumentan, pero disminuye la temperatura de sinterización final.

La fase β -Ti de polvos base se obtienen después de 12 h de molienda por bolas, y la temperatura de transformación disminuye debido a la adición de Sn y Nb.

Los materiales compuestos sinterizados a partir de 4 h y 12 h demolido tienen un módulo de elasticidad muy bajo y los datos son 20 GPa y 22 GPa, respectivamente, aproximadamente como los huesos naturales. La resistencia a la compresión de los materiales compuestos sinterizados de 12 h de molido es 877 MPa. Y la compresibilidad de las muestras compuestas es 5,7%” [10].

La sinterización se prefiere a otros métodos de fabricación como el fundido. Esto ocurre ya que no necesita un mecanizado, que es costoso, como ocurre en el caso de piezas

mecánicas pequeñas o cuando al producto se le exige una calidad que sólo se obtiene si se fabrica a partir de polvos como con las herramientas de carburo, los cojinetes porosos o los filtros.

Generalmente como ya se ha comentado se toma como temperatura de sinterización de entre un 70 a un 90% la de fusión. Las máximas densidades se alcanzan para temperaturas próximas a la de fusión. Los factores más importantes en la sinterización son la temperatura y el tiempo. El proceso termodinámicamente es espontáneo, debido a que el compacto tiene un exceso de energía libre asociada a las intercaras de las partículas, aunque es muy lento.

Factores que afectan a la sinterización son:

- Temperatura
- Tiempo
- Atmósfera
- Composición del material
- Método de aleación
- Tamaño de la partícula

La pieza en verde sufre importantes cambios dimensionales durante el proceso de sinterización (contracciones o dilataciones), que es necesario tener en cuenta a la hora de diseñar las matrices para tener al final las dimensiones deseadas.

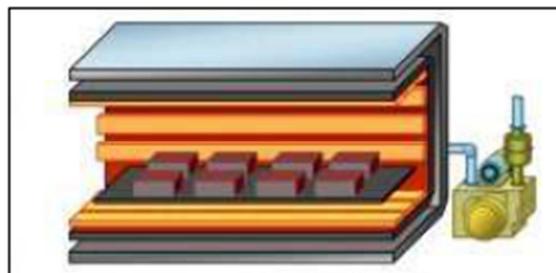


Figura 5. Sinterizado en horno.

Etapas que se producen durante la sinterización

- Crecimiento de los puentes de enlace, produce que las áreas de contacto entre partículas aumente y se incrementa la resistencia mecánica.
- Densificación y crecimiento del grano. Ocurre cuando se supera un determinado valor de relación entre el radio de contacto y el de las partículas. Las partículas empiezan a unirse mucho más claramente y empiezan a perder su identidad.
- Aparición de poros aislados debido a la coalescencia de las partículas. Los poros más pequeños se redondean y desaparecen mientras que los más grandes aumentan.

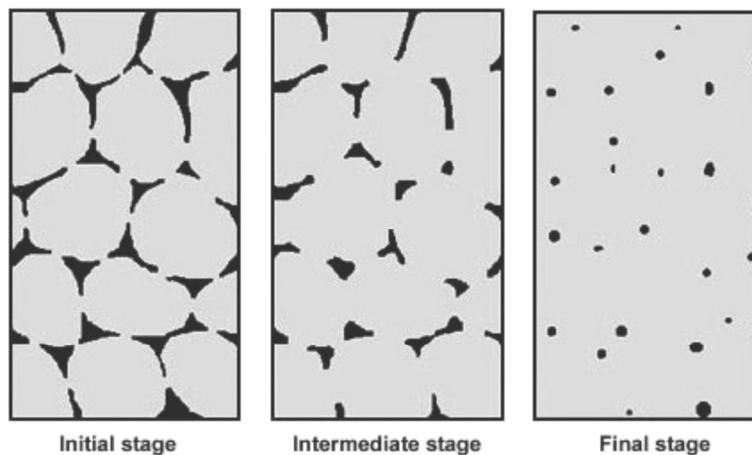


Figura 6. Enlazamiento de partículas en proceso de sinterizado

Normalmente como ya se ha dicho con anterioridad el proceso de sinterización se lleva a cabo utilizando una atmosfera protectora que evita la oxidación del material con los perjuicios que esto conlleva. Los principales tipos de atmosferas son la reductora, la inerte, la carburante, la nitrante y la oxidante. Siendo la de vacío la ideal aunque por cuestiones económicas se suele usar la de gases inertes.

Los tres grupos de hornos que existen en la actualidad son los de tipo resistencia eléctrica, por gas y por inducción siendo los primeros los más extendidos por su facilidad de control. En ellos se controlan variables fundamentales para el proceso como el tiempo, la temperatura, el entorno (tipo de atmosfera) y velocidad de enfriamiento y calentamiento.

Durante el proceso de sinterización hay que tener en cuenta que en una primera fase se producirá la eliminación del lubricante, si no se ha hecho en una etapa de pre-sinterización anterior. El horno contará con un dispositivo para contener el lubricante eliminado y evitar que afecte al proceso propio de sinterización

3.1.6. Otros procesos

Existen otros procesos que se pueden realizar después del mezclado de los polvos y que confieren a la pieza posibles propiedades o formas deseadas. Estos procesos son:

- Laminación: se hace pasar los polvos a través de dos cilindros.
- Forja: En primer lugar está, la cíclica, para fabricar redondos o alambres. En segundo lugar está la compactación explosiva que se basa en el uso de chapas a altas presiones y velocidad, que transfieren las explosiones producidas por la presión por medio líquido.
- Extrusión: Consta de dos etapas en la primera se compacta el polvo en frío y en la segunda se obliga a pasar a través de una preforma caliente mediante una presión de extrusión.

3.1.7. Proceso de acabado

Habitualmente las piezas después de haber sido tratadas por métodos de pulvimetalurgia requieren un tratamiento de acabado el cual mejore las características mecánicas, físicas y químicas del sinterizado así como la precisión dimensional y el aspecto estético. Esto se hace solo cuando es necesario ya que incrementa los costes finales. Estos procesos son:

- Calibrado
- Reprensado
- Impregnación

- Infiltración
- Tratamientos térmicos
- Pavonado

3.2. El Titanio y sus aleaciones

El titanio es un metal que se sitúa en el cuarto grupo de la tabla periódica correspondiente a los metales de transición. Es el elemento número 22 (Nº Atómico) y su símbolo en la tabla es Ti.

Su utilización se ha generalizado con el desarrollo de la tecnología aeroespacial, debido a su gran resistencia en relación a su peso y su capacidad de soportar las condiciones extremas de frío y calor que se dan en el espacio. En la industria química por ser resistente al ataque de muchos ácidos. También es muy usado en la industria médica, ya que este metal tiene propiedades biocompatibles, los tejidos del organismo toleran su presencia y permiten la osteointegración y por tanto se fabrican muchas prótesis e implantes de este material y sus aleaciones.

Como ya se conoce en el estado de la técnica, las aleaciones de titanio tienen un alto coste debido fundamentalmente al precio del material base y su procesado. La aleación de titanio más empleada es la Ti-6Al-4V, que tiene un 10% en peso de elementos aleantes.

En el diseño de una aleación de titanio de bajo coste debe tenerse en cuenta en primer lugar el coste de los elementos de aleación. Por ello, en función del coste, se distinguen tres grupos de materiales aleantes:

1. Materiales de muy alto coste tales como el tantalio, el niobio y el molibdeno de alta pureza. Ejemplos de estas aleaciones son el ferro-molibdeno o aleaciones de vanadio-hierro;
2. Materiales de alto coste tales como níquel, cobalto, esponja de titanio o pentóxido de vanadio, etc;
3. Materiales de bajo coste tales como aluminio, manganeso, acero, estaño silicio, hierro, etc.

3.2.1. Historia

El titanio fue descubierto en Inglaterra por el sacerdote y mineralogista William Gregor en 1791, a partir del mineral conocido como ilmenita (FeTiO_3). Este elemento fue descubierto años más tarde por el químico alemán Heinrich Klaproth, en este caso en el mineral de rutilo (TiO_2), Heinrich fue quien en 1795 le dio el nombre de titanio debido a los titanes de la mitología griega.

Tuvieron que pasar años hasta que se pudo conseguir metal puro de titanio. Matthew A. Hunter preparó por primera vez titanio metálico puro (con una pureza del 99.9%) calentando tetracloruro de titanio (TiCl_4) con sodio a 700-800 °C en un reactor de acero lo cual se denominó proceso Hunter. Lo que se hizo con el proceso fue que redujo el cloruro y consiguió una muestra pura de metal, si bien en una cantidad muy pequeña

Fue en 1946 cuando William Justin Kroll consiguió purificarlo para un uso más comercial, es decir en mayores cantidades. A pesar de esto hasta el día de hoy sigue siendo un metal muy caro. El método de William Justin Kroll que se sigue usando en la actualidad y se le conoce con el nombre de proceso de Kroll consiste en la reducción del tetracloruro de titanio TiCl_4 con magnesio a más de 700°C en atmosfera de argón.

Durante los años 50 y 60 la Unión Soviética promovió el empleo de titanio en usos militares y submarinos (Clase Alfa y Clase Miguel) como parte de sus programas militares relacionados con la guerra fría. En los EE.UU. el Departamento de Defensa comprendió la importancia estratégica del metal y apoyó los esfuerzos para su comercialización. A lo largo del período de la guerra fría, el gobierno estadounidense consideró al titanio como un material estratégico, y las reservas de esponja de titanio fueron mantenidas por el Centro de Reservas Nacional de Defensa, que desapareció en 2005 . Hoy el mayor productor mundial es el consorcio ruso VSMPO-AVISMA, que representa aproximadamente el 29% de la cuota mundial de mercado.

3.2.2. Propiedades del titanio y sus aleaciones

El titanio es un metal con una alta resistencia mecánica lo cual le hace un competidor directo del acero. Sin embargo mejora a este en el peso lo cual lo hace más interesante en algunas aplicaciones. Por contrapunto está el precio ya que es mucho más caro debido a la dificultad para obtenerlo.

Otro de los factores que hacen que del titanio un metal de un uso muy extendido en aplicaciones muy concretas es su biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, superconductividad, memoria de forma y resistencia al fuego. En los siguientes apartados pasa a describirse con mayor detenimiento las principales propiedades del titanio.

3.2.2.1. Resistencia

El titanio y sus aleaciones poseen una gran resistencia y tenacidad. El titanio tiene un módulo de elasticidad de $11 \times 10^3 \text{ Kg/mm}^2$. El titanio muy puro tiene una resistencia a tracción de $10,5 \text{ Kg/mm}^2$ y un 50% de alargamiento. El titanio de calidad comercial tiene una máxima resistencia a la tracción de 50 Kg/mm^2 casi cinco veces superior a la del metal puro. La resistencia a tracción del titanio y su ductilidad varían con el contenido de impurezas como el nitrógeno, oxígeno y carbono en posición intersticial.

Las aleaciones base titanio que se utilizan comercialmente tienen una resistencia a tracción de hasta 105 Kg/mm^2 llegando alguna aleación hasta los 140 Kg/mm^2 y 10% de alargamiento. Variando los materiales aleantes se pueden variar las características de la aleación para adaptarlo en determinados requerimientos.

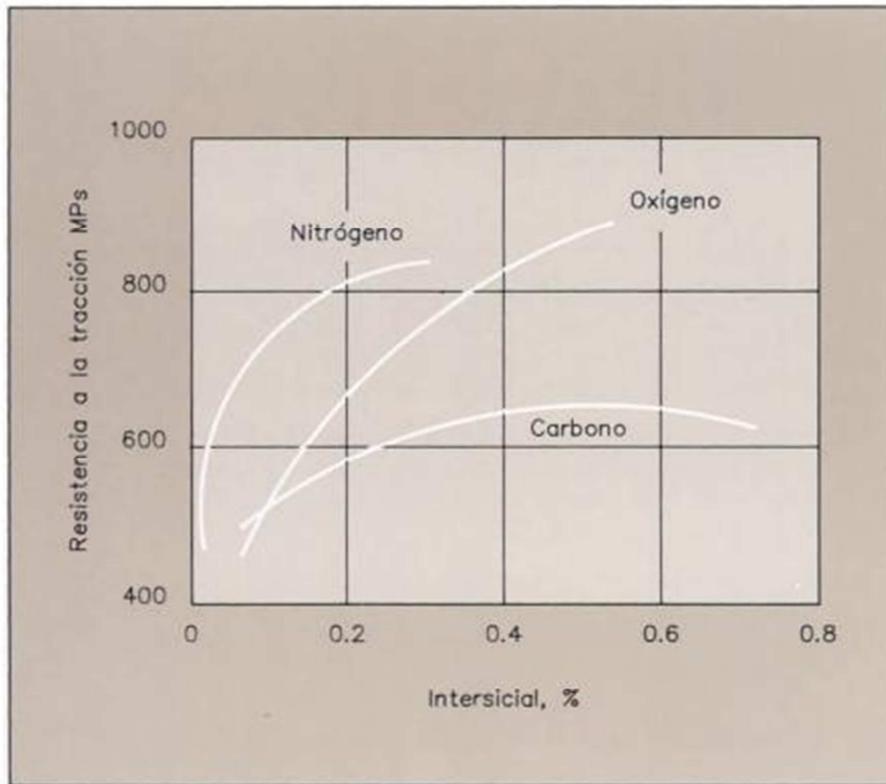


Figura 7. Modificación de la resistencia a tracción del titanio en función del porcentaje de algunos elementos químicos que forman disoluciones intersticiales con él.

Para superar este inconveniente, existen también otros métodos que se han introducido recientemente como la pulvimetalurgia. Variando la porosidad, en este caso de las aleaciones de titanio, se pueden adaptar la resistencia para implantes. De esta manera se controla la resistencia a tracción, compresión, fatiga y el modulo elástico mediante el control de sus densidades relativas, q/q_s (relación de la densidad de una aleación porosa q con la densidad de una aleación densa q_s) [11, 12]

Tabla 1. Resistencia a fatiga de aleaciones de superficies suaves sin entalla de implantes ortopédicos

Alloy designation	Test conditions(a)	Fatigue limit(b)		Fatigue limit/yield strength
		MPa	ksi	
CP-Ti	RBF ($R = -1/100$ Hz)	430	62	0.6
Ti-6Al-4V	Axial ($R = -1/292$ Hz)	500	73	0.6
	Axial ($R = 0.1/292$ Hz)	330	48	0.4
Ti-6Al-7Nb	RBF ($R = -1/60$ Hz)	610	88	0.7
	RBF ($R = -1$)	500-600	73-87	0.7
Ti-5Al-2.5Fe	RBF ($R = -1$)	580	84	0.8
Ti-15Mo-5Zr-3Al (aged $\beta + \alpha$ condition)	RBF ($R = -1/100$ Hz)	560-640	81-93	0.5
Ti-13Nb-13Zr	Axial ($R = 0.1/60$ Hz)	500	73	0.6
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	RBF ($R = -1/167$ Hz)	525	76	0.5
Ti-15Mo-3Nb-0.3O (21SRx)	RBF ($R = -1/60$ Hz)	490	71	0.5
TNzT	RBF ($R = -1/60$ Hz)	265	38	0.5
TNzT-0.4O	RBF ($R = -1/60$ Hz)	450	65	0.5
SS 316L	RBF ($R = -1/100$ Hz)	440	64	0.6
Co-Cr-Mo	RBF ($R = -1$)	400-500	58-73	0.4-0.5
	RBF ($R = -1/100$ Hz)	500-580	73-84	...

(a) RBF, rotating bending fatigue. (b) Fatigue limit at 10^7 cycles. Source: Ref 14

Tabla 2. Resistencia a fatiga de aleaciones con entalla de implantes ortopédicos

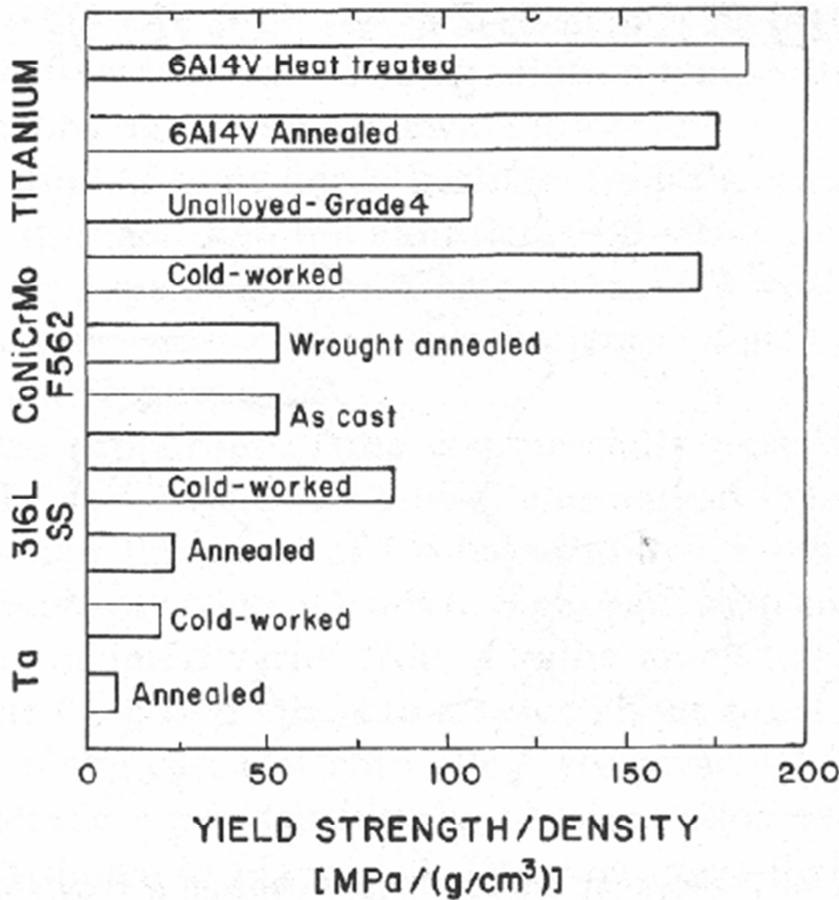
Alloy designation	Smooth fatigue limit(a)		Notch fatigue limit(a)		K_f (b)	$K_{Ti-6Al-4V}$ (c)
	MPa	ksi	MPa	ksi		
Ti-6Al-4V	500	73	290 ($K_f = 3.3$)	42 ($K_f = 33$)	0.6	...
Ti-5Al-2.5 Fe	580	84	300 ($K_f = 3.6$)	44 ($K_f = 3.6$)	0.5	...
Ti-15Mo-5Zr-3Al (aged)	560-640	81-93	190 ($K_f = 2.8$)	28 ($K_f = 2.8$)	0.3	1.0
			335 ($K_f = 1.6$)	49 ($K_f = 1.6$)	0.7	1.0
Ti-13Nb-13Zr	500	73	215 ($K_f = 3.0$)	31 ($K_f = 3.0$)	0.4	1.3
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	525	76	410 ($K_f = 1.6$)	59 ($K_f = 1.6$)	0.8	1.4

(a) At 10^7 cycles. (b) K_f is a fatigue strength reduction factor defined as fatigue limit (notch)/fatigue limit (smooth control) under same test conditions. (c) $K_{Ti-6Al-4V}$ is a fatigue strength factor relative to Ti-6Al-4V defined as fatigue limit (alloy)/fatigue limit (Ti-6Al-4V) under same test conditions. Source: Ref 14

3.2.2.2. Peso

Al tener una reducida densidad hace que el titanio tenga un peso reducido en comparación con sus competidores directos en funciones. Esto es por ejemplo el caso del acero. Mientras el titanio tiene una densidad de 4507 Kg/m^3 el acero tiene una densidad de 7850 kg/m^3 .

Tabla 3. Relación entre tensión y densidad de varias aleaciones de metales



3.2.2.3. Biocompatibilidad

El titanio tiene una altísima biocompatibilidad lo cual ha hecho que sea el metal más usado para prótesis. Además de no ser rechazado por el cuerpo una de las características que lo hacen más interesante es la relativa similitud del módulo de elasticidad con el del hueso.

Sin embargo, los materiales de implante metálicos más usados hoy en día, incluyendo titanio puro (Ti) y aleaciones de Ti, son mucho más rígidos que el hueso humano. La falta de coincidencia entre la rigidez materiales de implante y el hueso circundante natural causa la resorción ósea y el aflojamiento eventual de los implantes [13, 14]. Para superar este inconveniente, se han introducido recientemente aleaciones porosas de Ti como materiales de implante. De manera que controlando la porosidad se controla el módulo elástico y la resistencia como se comenta en el punto 3.1.4. acerca de la compactación.

La porosidad interconectada de los materiales de implantes es importante para el crecimiento los tejidos óseos porque permiten que el fluido corporal se comunique y transporte nutrientes. El crecimiento óseo en los poros interconectados proporciona un grado deseable de una fijación firme de los implantes [9].

El titanio tiene una bajísima toxicidad y una elevadísima tolerancia con respecto a huesos y tejidos blandos. Esto permite que exista una osteointegración que es una “conexión directa estructural y funcional entre el hueso vivo, ordenado, y la superficie de un implante sometido a carga funcional”.

No causa reacciones alérgicas o hipersensibilidad en el cuerpo aparte tiene una superficie pasiva inerte, estable y protectora lo cual favorece que no se deteriore rápidamente la prótesis y se pueda mantener la mayor cantidad de tiempo sobre el paciente lo cual es uno de los objetivos principales de la biomedicina.

3.2.2.4. Corrosión

Es una de las características más importantes para el uso del titanio, La resistencia a la corrosión del titanio depende de su aptitud para mantener su pasividad. Y en el titanio es sobresaliente. El acero sin embargo resiste mucho peor la corrosión. Las aplicaciones que tiene en la industria química son amplísimas.

El titanio es muy resistente a la corrosión en aguas salinas, cloro líquido, ácido acético, ácido nítrico, hipocloritos y salmuera. Resiste soluciones diluidas de ácido clorhídrico y de ácido sulfúrico cuando están en presencia de inhibidores. Además el titanio presenta buena resistencia a la corrosión a la mayoría de los combustibles y oxidantes que se utilizan actualmente en cohetes propulsados por combustible líquido.

El titanio resiste el picado (pitting), la corrosión por cavitación y por erosión. Las soluciones utilizadas en el proceso de galvanizado, anodizado y refinado electrolítico de metales que no contengan fluoruros le provocan poco o ningún ataque al titanio.

3.2.2.5. Memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma (shape memory alloys) son aleaciones metálicas que, después de una deformación aparentemente plástica, vuelven a su forma original al calentarla. Algunos materiales, dentro de un rango de temperaturas, pueden ser deformados hasta casi un 10% pueden recuperar su forma original al ser descargados. Estos efectos son llamados memoria de forma térmica (o efecto de memoria de forma) y memoria de forma elástica (o superelasticidad) respectivamente. Ambos efectos son debidos a un cambio de fase llamada transformación martensítica termoelástica.

Uno de los principales motivos en la búsqueda de nuevas aleaciones, o de adición de elementos ternarios a los más comerciales, es para variar las temperaturas de transformación.

En la actualidad existen muchas aleaciones que presentan estos efectos pero solo unas pocas han sido desarrolladas comercialmente como las NiTi y CuZnAl. Hay muchos proyectos de investigación sobre este tema. El 90% de las nuevas aplicaciones están basadas en NiTi, NiTiCu y NiTiNb [OTS, 2202]. La adición de aluminio mejora la memoria de forma de la aleación. La Ti-22Nb-4Al tiene un comportamiento superelástico [5].

Tabla 4. Comparación de la aleación NiTi con un acero inoxidable AISI 316. Donde A y M significan austenita y martensita respectivamente: f.a. se refiere al término totalmente recocido (fully annealed) y w.h. trabajado en frio (work hardened)

<i>Propiedad</i>	<i>NiTi SMA</i>	<i>Acero inoxidable</i>
Deformación recuperable(%)	8	2
Módulo de elasticidad (MPa)	8,7*10 ⁴ (A); 1,4*10 ⁴ (M)	2.07*10 ⁵
Resistencia a la cedencia (MPa)	200-700 (A); 70-140 (M)	248-517
Resistencia última a tracción (MPa)	900 (f.a.); 2000 (w.h)	448-827
Elongación a rotura (%)	24-50 (f.a.); 5-10 (w.h.)	20
Resistencia a la corrosión	Excelente	Muy Buena

Las aplicaciones potenciales de estos comportamientos son muy grandes, pudiendo ser usados para generar fuerza o movimiento mediante efectos de memoria de forma o almacenar energía a través de su superelasticidad.

3.2.2.6. Resistencia al fuego

A pesar de que es un material muy resistente al fuego bajo determinadas condiciones de presión y temperatura se produce una combustión. Esto se produce sobre todo en motores de aviones. A pesar de esto se han conseguido aleaciones que reducen aún más las probabilidades de autocombustión como puede ser la Alloy C que en comparación con la Ti.6Al-4V resiste mucho mejor.

Estas aleaciones mejoradas no suelen utilizarse a no ser que el peso sea un factor importantísimo y esto es debido al coste que se incrementa aún más. Por tanto las aleaciones mejoradas como la Alloy C se utilizan en casos en los que el coste no es importante y si lo es la reducción de peso como puede ser en los aviones de combate del ejército o en cohetes espaciales.

3.2.2.7. Punto de fusión

El punto de fusión que tiene el titanio es mayor que el de competidores directos lo cual lo hace un perfecto sustitutivo de alguno de estos cuando entre las funciones que se requieren están las de aguantar altas temperaturas. El punto de fusión del titanio puro es de 1668 °C mientras que el de algunos competidores suyos como el acero o el aluminio se quedan en 1375 °C y 660 °C respectivamente.

3.2.3. Principales aplicaciones del Titanio y sus aleaciones

El titanio ha sufrido en los últimos años un gran avance en cuanto a utilización. Siendo cada día más habituales la fabricación de piezas y componentes en este material para aplicaciones específicas. Sus propiedades ya se han enumerado y a continuación se va a

comentar cuales son los campos en los que más se utiliza, porque razones y cuáles son las limitaciones que tiene en algunos casos.

Es una metal relativamente nuevo por lo que es de esperar que en el futuro se incrementen sus aplicaciones, especialmente si se abaratan los procedimientos de obtención del metal, que hoy día, entre otras cosas, requieren ingentes cantidades de energía eléctrica (del orden de 1,7 veces la requerida por el aluminio).

3.2.3.1. Industria Militar

Fue el primer uso que se le empezó a dar al titanio y a sus aleaciones. Durante los años 50 y 60 la antigua Unión Soviética (URRS) comenzó a usar el titanio para un uso militar para reforzar sus máquinas de combate como tanques y submarino. Aprovechando la gran resistencia del material a tracción, a la corrosión, su dureza y su relativa ligereza.

El titanio se utiliza también para piezas de misiles, motores, blindajes, barcos, turbinas, etc.



Figura 8. Tanque con blindaje hecho de titanio

3.2.3.2. Industria Aeroespacial

Es otro de los primeros usos que se le empezó a dar al titanio. Su uso en la industria espacial fue muy importante. Aun a día de hoy, el titanio, sigue dependiendo en gran medida de este sector, representando gran parte del consumo total.

En la aeronáutica un factor muy importante, aparte de la resistencia, es la reducción de peso de las aeronaves por lo cual supuso y sigue suponiendo un gran avance. El principal metal al que sustituía el titanio es al acero y en menor medida al níquel. Aguanta muy bien las diferencias de temperatura que se producen durante el despegue/aterrizaje donde se producen temperaturas muy altas. En contraste con las temperaturas en el cielo y el espacio donde se alcanzan temperaturas muy bajas.

Otras razones para su introducción son la resistencia a la corrosión donde reemplazaba a aluminio y aceros de baja aleación y su compatibilidad con materiales compuestos en donde reemplaza al aluminio también [15].

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



Figura 9. Turbina

3.2.3.3. Industria de la Automoción

Utilizado en la industria de la automoción para reducir peso manteniendo características mecánicas. Utilizado mayoritariamente en vehículos de competición, vehículos de gran cilindrada y lujo. Esto último debido al alto coste que tiene el titanio que imposibilita por el momento su introducción en grandes cantidades o series de vehículos.

El titanio C.P. es muy adecuado para los tubos de escape por su facilidad de conformado y soldabilidad, la aleación Ti-6Al-4V se usa en bielas por su alta resistencia a fatiga y óptima temperatura de trabajo, las aleaciones de titanio β son la mejor opción en muelles de suspensión por su alta resistencia y bajo módulo de elasticidad [16].



Figura 10. Muelle de titanio

3.2.3.4. Industria Naval

La propiedad que tiene el titanio de ser resistente a la corrosión permite que algunas de sus aleaciones sean muy utilizadas en construcción naval para las piezas que están en contacto con el agua. Donde se fabrican hélices y ejes de timón, cascos de cámaras de presión submarina, componentes de botes salvavidas y plataformas petrolíferas, así como intercambiadores de calor, condensadores y conducciones en centrales que utilizan agua de mar como refrigerante, porque el contacto con el agua salada no le afecta.



Figura 11. Hélice de titanio

3.2.3.5. Biomedicina

Uno de los campos donde más se utiliza el titanio y donde más extendido está su uso es en el de la biomedicina y esto es debido a la importancia de colocar dentro del cuerpo materiales de alta resistencia, que resistan el máximo tiempo a fatiga. De esta manera se evita o reduce al mínimo el número de intervenciones sobre el paciente. Las operaciones suelen ser muy agresivas con el cuerpo y cuanto más se minimicen mejor.

Se espera que en un futuro las aleaciones de titanio beta sean mucho más ampliamente utilizadas para materiales de implante en el campo médico y dental. Teniendo en cuenta su biocompatibilidad superior, resistencia a la corrosión, gran relación fuerza peso, buena combinación de fuerza/bajo módulo de Young y la resistencia específica en comparación con otros materiales o aleaciones de implantes metálicos como el titanio CP, y Ti-6Al-4V que son las más utilizadas en la actualidad. [1, 17, 18].

El módulo elástico o de Young (E) tiene un papel primordial en el comportamiento de las aleaciones metálicas como prótesis. Esto se debe a la elevada similitud entre los módulos del hueso situado entre 10 - 30 GPa y el titanio [19]. Como se puede ver en el gráfico de la figura 12 el titanio es uno de los materiales con mejor resistencia a la polarización y mejor biocompatibilidad.

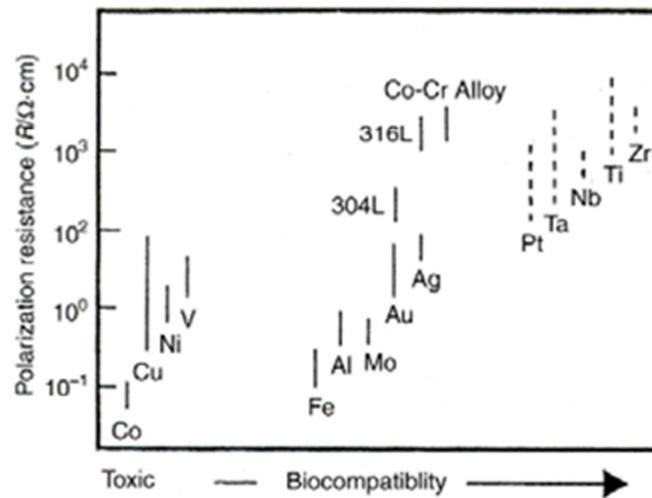


Figura 12. Relación entre resistencia a la polarización y biocompatibilidad de metales puros, aleaciones cobalto-cromo, aceros inoxidables

El Titanio al tener una excelente biocompatibilidad es idóneo para algunas prótesis o partes de ellas. Mejora a las aleaciones del acero y Cr-Co. Tiene una bajísima toxicidad y una elevadísima tolerancia con respecto a huesos y tejidos blandos. Esto permite que exista una osteointegración que es una “conexión directa estructural y funcional entre el hueso vivo, ordenado, y la superficie de un implante sometido a carga funcional” [12].

No causa reacciones alérgicas o hipersensibilidad en el cuerpo aparte tiene una superficie pasiva inerte, estable y protectora lo cual favorece que no se deteriore rápidamente la prótesis y se pueda mantener la mayor cantidad de tiempo sobre el paciente lo cual es uno de los objetivos principales de la biomedicina. Su precio es similar a otras aleaciones típicas del sector por lo que no encarece demasiado el producto.

Los elementos en los que más se utiliza el titanio dentro de la biomedicina son en tornillos, placas, implantes de cadera, válvulas cardiacas, uso dental, etc.



Figura 13. Prótesis de cadera

En biomedicina tienen gran aplicación tanto el titanio C.P. (tipo α) como las aleaciones Ti-6Al-4V (tipo $\alpha + \beta$) y las aleaciones tipo β . Tradicionalmente el titanio C.P. y la aleación Ti-6Al-4V fueron las primeras aleaciones de titanio utilizadas en este campo y todavía hoy son usadas en la mayoría de aplicaciones. Sin embargo, a causa de los problemas de toxicidad a largo plazo que puede presentar el vanadio, en los años 80 fueron desarrolladas las aleaciones sin vanadio tipo $\alpha + \beta$, Ti-5Al-2,5Fe y Ti-6Al-7Nb, que presentan microestructuras y propiedades similares a la Ti-6Al-4V [21].

A partir de los años 90 empezaron a desarrollarse gran variedad de aleaciones β principalmente por su mayor resistencia a fatiga y su menor módulo elástico en comparación con las aleaciones $\alpha + \beta$. Por tanto, el esfuerzo en los últimos años se ha centrado en el desarrollo de nuevas aleaciones tipo β para su aplicación como implantes a partir de elementos de aleación biocompatibles como el Nb, Ta, Zr o Mo. Algunas de estas aleaciones son Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si, Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-29Nb-13Ta-4.9Zr, Ti-18Nb-4Sn y Ti-29Nb-13Ta-4Mo. Existen diversas publicaciones científicas que abordan el tema [9, 16, 22].

3.2.3.6. Industria de procesos químicos, petróleo, gas y minería

Es una industria muy especializada en el que priman características del titanio como la resistencia mecánica y a la corrosión. Para la corrosión se utilizan aleaciones de hierro y titanio de alta resistencia a esta, y algunas de sus aplicaciones son para fabricar componentes como bombas, depósitos, reactores químicos y columnas de fraccionamiento empleadas en procesos que utilizan agua de mar como refrigerante o estructuras que están en contacto con el agua marina como estructuras petrolíferas o conductos submarinos. De igual manera, el titanio es usado en las unidades de desulfuración de gases encargadas de reducir las emisiones de dióxido de azufre en las centrales térmicas de carbón, donde se utilizan ácidos y soluciones de clorito e hipoclorito.



Figura 14. Plataforma petrolífera con estructura de titanio

Aleaciones con base de níquel, aleaciones de titanio y aleaciones especiales fundidas al vacío para sistemas de construcción de pozos. Y también cabe destacar aplicaciones específicas como la perforación de yacimientos de minerales, petróleo y gas donde los requerimientos son de resistencia mecánica y dureza.

3.2.3.7. Superconductividad y Magnetismo

Se denomina superconductividad a la capacidad intrínseca que poseen ciertos materiales para conducir corriente eléctrica sin resistencia ni pérdida de energía en determinadas condiciones [20].

La resistividad eléctrica de un conductor metálico disminuye gradualmente a medida que la temperatura se reduce. Sin embargo, en los conductores ordinarios, como el cobre y la plata, las impurezas y otros defectos producen un valor límite. Incluso cerca de cero absoluto una muestra de cobre posee una resistencia no nula. La resistencia de un superconductor, en cambio, desciende bruscamente a cero cuando el material se enfría por debajo de su temperatura crítica. Una corriente eléctrica que fluye en una espiral de cable superconductor puede persistir indefinidamente sin fuente de alimentación. Al igual que el ferromagnetismo y las líneas espectrales atómicas, la superconductividad es un fenómeno de la mecánica cuántica.

La superconductividad ocurre en una gran variedad de materiales, incluyendo elementos simples como el estaño y el aluminio, diversas aleaciones metálicas y algunos semiconductores fuertemente dopados. La superconductividad, normalmente, no ocurre en metales nobles como el cobre y la plata, ni en la mayoría de los metales ferromagnéticos. Sin embargo el titanio sí que tiene esta cualidad y las aleaciones Nb-Ti son unas de las más utilizadas como superconductores, junto con las aleaciones Nb-Zr y el compuesto intermetálico Nb₃Sn.

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

3.2.3.8. Equipamiento deportivo

Desde hace algunos años el titanio se ha extendido para su utilización en el equipamiento deportivo. Esto se debe a su alta resistencia y su baja densidad que permite hacer utilaje de gran resistencia y poco peso. La ligereza es una ventaja común en todos los deportes y por extensión al equipamiento, tanto en los que utilizan los deportistas, como en medios que mueven a estos, dígase motocicletas y automóviles por ejemplo.

La industria deportiva está muy especializada en la actualidad y se requiere equipos que ofrezcan el mayor rendimiento posible sin importar en algunos casos tanto el precio ya que la ligereza marca en muchos casos la diferencia.

Algunos de los equipos en los que se usa el titano son palos de golf, raquetas, bombonas de oxígeno para buceadores, partes del chasis o motor, etc. Y algunas de las aleaciones utilizadas son Ti-6Al-4V por colada o bien por forja utilizando varias aleaciones tipo β (Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn, Ti-22V-4Al, Ti-20V-4Al-1Sn).



Figura 15. Raqueta de titanio

3.2.4. Estructura del titanio

El titanio tiene varias ventajas sobre el hierro y otros metales o aleaciones metálicas como pueden ser alta relación entre la fuerza que soporta y su peso, resistencia a la corrosión y otras que ya se han comentado con anterioridad. Realizar aleaciones con titanio es bastante caro con lo que a través de la pulvimetalurgia se intenta reducir los gastos y facilitar el proceso de investigación.

Tabla 5. Características más importantes del Titanio y los metales más utilizados

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

Puede mostrarse en dos tipos de estructuras cristalinas, dependientes de la temperatura, que son hexagonal compacta (hcp) y cúbica (bcc). La primera también llamada de fase alfa es como se encuentra a temperatura ambiente o temperaturas bajas. Para alcanzar la segunda estructura también llamada fase beta, la temperatura que debe alcanzarse es de 882 °C. Es un metal de transición y su peso específico o densidad es de 4507 kg/m³ con una temperatura de fusión de 1675 °C.

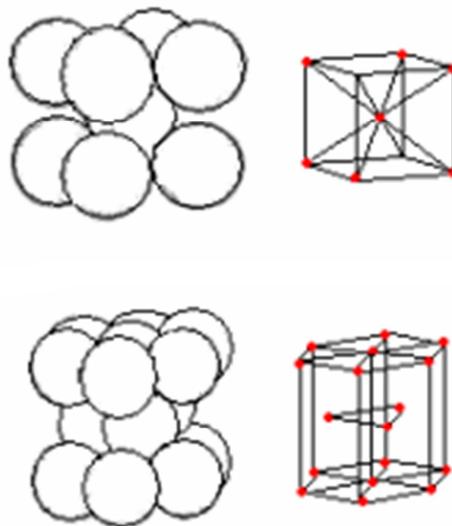


Figura 16. Estructuras cristalinas del titanio. En primer lugar estructura cúbica y en segundo lugar la hexagonal.

Debido a las transformaciones que sufre en su estructura se posibilita que el titanio tenga estructuras del tipo α , β o $\alpha + \beta$ todo ello dependerá de los elementos que vallamos a alear con el material para estabilizarlo en la fase que queremos.

Conseguimos, por tanto, estabilizar las fases a través de las aleaciones del titanio con impurezas tanto intersticiales como sustitucionales. Hay elementos como el Al, Ga, Ge, C, O y N que tienden a estabilizar la fase α . Todas las aleaciones Ti- α se basan en aumentar la temperatura de la transformación alotrópica con los estabilizadores α .

Hay otros, en contra, que tienden a estabilizar la fase β también llamados β -isomorfos, como son el Mo, V, Ta y Nb. Que además disminuyen la temperatura de transformación. Por último, también existen aleantes llamados β -eutectoides como el Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu y Si que son solubles tanto en la fase α como en la β , no estabilizan ninguna de ellas, pero mejoran su dureza.

Por consiguiente, dependiendo de las impurezas disueltas en el titanio y sus concentraciones relativas, se podrán obtener aleaciones tipo α , tipo β o, incluso, tipo $\alpha+\beta$ (respectivamente, si la fase α , la β , o ambas fases coexisten a temperatura ambiente) que abarcan un gran espectro de propiedades mecánicas. Ciertas adiciones como las del circonio (Zr) o el estaño (Sn) son neutrales aunque facilitan la difusión de la aleación y producen un endurecimiento por solución sólida sin afectar la temperatura de transformación [23].

3.2.4.1. Clasificación de las aleaciones del titanio

El titanio siempre se suele utilizar como material principal de las aleaciones debido a sus características que se intentan mejorar o adaptar a las características necesarias en las aleaciones. Otro motivo puede ser abaratar los costes o estabilizar el titanio en ciertas fases para conseguir unos requerimientos determinados previamente.

Es frecuente dividir las aleaciones del titanio en tres grupos en función de las fases presentes:

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

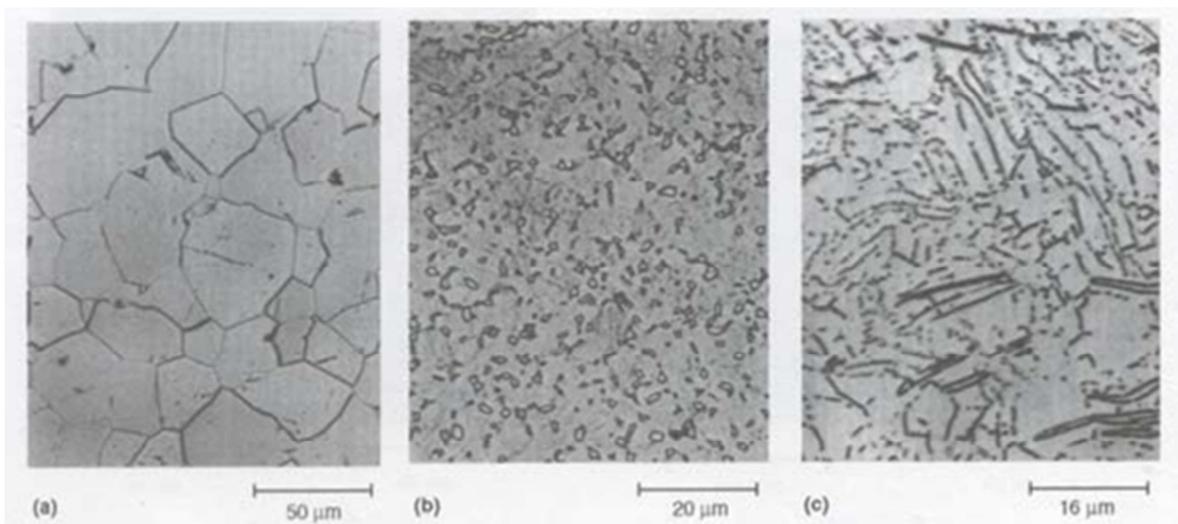


Figura 17. Aleaciones Tipo α , $\alpha + \beta$ y β tratadas con el reactivo de Kroll para ver la microestructura. a) Titanio C.P: α .; b) Ti-6Al-4V: $\alpha + \beta$; y c) Aleación β : β

Tabla 6. Modificación de la temperatura de transformación $\alpha+\beta$ del titanio según el porcentaje de elementos que forman disoluciones intersticiales y disoluciones sustitucionales.

Diagramas		Posición	
		Insertical	Substitucional
Alfógenos		O ₂ , N ₂ , B, C	Al
Betógenos	Isomorfos 		Mo, V, Nb, Ta, Zr
	Eutectoides 	H ₂	Mn, Fe, Cr, Co, W, Ni, Cu, Au, Ag, Si.
Neutros			Sn Zr

3.2.4.1.1. Aleaciones tipo α y casi α

Las aleaciones usuales totalmente alfa contienen 5% de Al, 2,5% de Sn y/o circonio, todos endurecedores de alfa por solución. Otros elementos que estabilizan la fase alfa del titanio son Ga, Ge, C, O y N. Estas aleaciones tienen la máxima resistencia a tracción y corrosión a elevadas temperaturas (315 a 538°C). Además de una adecuada resistencia a la corrosión y a la oxidación, tienen conveniente soldabilidad y normalmente poseen aceptable ductilidad y conformabilidad a pesar de su estructura hexagonal. Sin embargo, a temperatura ambiente los niveles de tensión son los más bajos y no admiten tratamiento térmico.

Las aleaciones alfa se recuecen a temperaturas elevadas en la región beta y luego se enfrían. El enfriamiento rápido proporciona una estructura alfa de grano acicular fino, en tanto que un enfriamiento en horno proporciona una estructura de placas.

El primer grado de titanio que se usó fue el comercialmente puro (CP), y actualmente se produce en cinco diferentes niveles de resistencia determinados por el contenido de elementos intersticiales (principalmente del oxígeno).

3.2.4.1.2. Aleaciones tipo $\alpha + \beta$

Las aleaciones alfa + beta contienen uno o más estabilizadores alfa o elementos solubles en alfa y uno o más estabilizadores beta en mayor cantidad que en las aleaciones casi alfa. De esta forma, se desplaza la química de la aleación del límite del solvus de alfa, y estas aleaciones forman una cantidad significativa de microestructura beta cuando se las calienta. Con suficiente cantidad de elementos betágenos es relativamente fácil exceder la temperatura beta-transus (o de transición de la fase beta) por calentamiento y la aleación será totalmente beta antes del enfriamiento posterior. Las aleaciones alfa-beta pueden retener una cantidad significativa de beta sin transformar tras el tratamiento de solubilizado y enfriamiento.

Estas aleaciones pueden tratarse térmicamente para obtener altas resistencias. La aleación es tratada por solución cerca de la temperatura beta-transus. Esto permite la persistencia de una pequeña cantidad de alfa para evitar el crecimiento de grano. Después, la aleación es enfriada rápidamente para formar una solución sólida sobre saturada metaestable beta o martensita de titanio alfa. Luego la aleación puede ser envejecida o revenida a alrededor de 500°C. Estos tratamientos pueden incrementar la resistencia a tracción entre un 30 y un 50% respecto al estado recocido. Durante el envejecimiento las fases alfa y beta finalmente dispersas y el precipitado de la fase beta o alfa, incrementa la resistencia de la aleación.

Normalmente, la martensita de titanio se forma en las aleaciones alfa-beta con menos porcentaje de elementos aleantes, mientras que la beta sobresaturada es retenida más fácilmente en las aleaciones más cercanas a las aleaciones enteramente de fase beta. La martensita de titanio tiene típicamente una apariencia acicular. Durante el envejecimiento, la fase alfa se precipita en una estructura Widmanstätten que mejora las propiedades a la tensión así como la tenacidad de la aleación. Las componentes para estructuras aeroespaciales, motores a reacción y trenes de aterrizajes son aplicaciones típicas de las aleaciones alfa-beta tratadas térmicamente.

Tabla 7. Composición, resistencia a tracción y límite elástico de las aleaciones comunes de titanio $\alpha + \beta$

Nombre	Resist. a la tracc. MPa	Límite elást. (0,2 %) MPa	Composición % (en peso)									
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Otros
Ti-6Al-4V	900	830	0,05	0,10	0,0125	0,30	0,20	6,0	—	—	—	4,0V
Ti-6Al-4V-ELI	830	760	0,05	0,08	0,0125	0,25	0,13	6,0	—	—	—	4,0V
Ti-6Al-6V-2Sn	1.030	970	0,04	0,05	0,015	1,0	0,20	6,0	2,0	—	—	0,75Cu, 6,0V
Ti-8Mn	860	760	0,05	0,08	0,015	0,50	0,20	—	—	—	—	8,0Mn
Ti-7Al-4Mo	1.030	970	0,05	0,10	0,013	0,30	0,20	7,0	—	—	4,0	—
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	1.170	1.100	0,04	0,04	0,0125	0,15	0,15	6,0	2,0	4,0	6,0	—
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	1.125	1.055	0,04	0,05	0,0125	0,30	0,13	5,0	2,0	2,0	4,0	4,0Cr
Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr	1.030	970	0,03	0,05	0,0125	0,25	0,14	5,7	2,0	2,0	2,0	2,0Cr, 0,25Si
Ti-10V-2Fe-3Al	1.170	1.100	0,05	0,05	0,015	2,5	0,16	3,0	—	—	—	10,0V
Ti-3Al-2,5V	620	520	0,015	0,05	0,015	0,30	0,12	3,0	—	—	—	2,5V

3.2.4.1.3. Aleaciones tipo β

Las aleaciones de titanio totalmente β tienen mayor cantidad de estabilizadores de la fase β que de otras fases. Estos elementos son llamados betágenos o también β -isomorfos y son el Mo, V, Ta y Nb. Las adiciones excesivas de estabilizadores como el vanadio o molibdeno producen una estructura totalmente beta a temperatura ambiente, ninguna de las llamadas aleaciones beta están realmente aleadas a tal grado. En lugar de esto, abundan en estabilizadores de beta, de modo que el enfriamiento rápido produce una estructura metaestable compuesta en su totalidad de beta. En la condición recocida, donde sólo existe beta en la microestructura, la resistencia proviene del endurecimiento por solución sólida. Las aleaciones también pueden ser envejecidas para producir resistencias mayores.

Esta fase se caracteriza por su elevada capacidad de endurecimiento ya que en pequeños espesores pueden llegar a templar el aire y retienen completamente la fase β .

Debido a su estructura predominante β , son aleaciones que se procesan muy bien mediante conformación por deformación plástica, pudiéndose deformar en frío mucho mejor que las

aleaciones α o $\alpha + \beta$. Su módulo de elasticidad suele ser bajo por lo que son adecuadas para algunas aplicaciones concretas en el campo biomédico donde evitan el apantallamiento de tensiones de la prótesis hacia el hueso, en vigas o aplicaciones para el sector aeroespacial.

Tabla 8. Composición, resistencia a la tracción y límite elástico de algunas aleaciones de titanio beta

Nombre	Resist. a la tracc. MPa	Limite elást. (0,2 %) MPa	Composición % (en peso)									
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Otros
Ti-13V-11Cr-3Al	1.170	1.100	0,05	0,05	0,025	0,35	0,17	3,0	—	—	—	11,0Cr, 13,0V
Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al	1.170	1.100	0,05	0,05	0,015	2,5	0,17	3,0	—	—	8,0	8,0V
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	900	830	0,03	0,05	0,020	0,25	0,12	3,0	—	4,0	4,0	6,0Cr, 8,0V
Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn	690	620	0,05	0,10	0,020	0,35	0,18	—	4,5	6,0	11,5	—

Las aleaciones beta presentan algunas desventajas en comparación con las alfa+beta. En general poseen mayor densidad, menor resistencia al creep y menor ductilidad en la condición de envejecido que las aleaciones alfa-beta. Sin embargo, la tenacidad a la fractura de una aleación beta envejecida es generalmente mayor a la de una aleación alfa+beta en la misma condición cuando poseen valores comparables de tensión de fluencia.

3.2.5. Aleaciones base titanio

3.2.5.1. Aleaciones Titanio-Niobio

El niobio también llamado columbio está situado en la tabla periódica en el número 41 (número atómico) y se representa por Nb es un metal de transición dúctil y de color gris, blando y poco abundante en la naturaleza. Se encuentra en la naturaleza en forma de mineral llamado Niobita o Columbita.

Se utiliza para aleaciones principalmente con aceros a los que confiere una alta resistencia. En las aleaciones con titanio aparte de conferirle también una alta resistencia lo que hace es estabilizarlo en la fase beta. En estado de polvo puede inflamarse espontáneamente. Sus propiedades químicas son muy parecidas a las del tántalo, que está situado en el mismo grupo de la tabla periódica.

Su capacidad calorífica específica es la más alta de la tabla periódica, con más de 6.000 J/g K. A la temperatura de 9,13 °K es un superconductor mientras que a temperatura ambiente su conductividad es un 10% la del cobre. Actualmente, los materiales superconductores prácticos incluyen principalmente aleaciones del niobio-titanio como por ejemplo NbTi, Nb₃Sn.

Sus aplicaciones más importantes como aleante por tanto son:

- Reforzando las aleaciones a las cuales da más resistencia. Por ejemplo en máquinas y gaseoductos de alta presión.
- Permite aguantar mayores temperaturas en las aleaciones de las que forma parte. Se funde a 2477 °C. Por ejemplo en turbinas y tubos de escape
- Es insoluble en ácidos e incluso en agua regia. También usado en el campo de la química órgano-metálica.
- En las varillas de soldadura de arco para evitar oxidación en aceros inoxidable disminuyendo también la fragilidad.
- Como superconductor se usa en aleaciones con titanio para construir electroimanes que trabajan a temperaturas muy bajas también llamados superenfriados. Los imanes superconductores de alambre de Nb-Zr mantienen su superconductividad en fuertes campos magnéticos, aplicación que ofrece la posibilidad de producción de corriente eléctrica. Recientemente se ha utilizado como elemento básico de la futura fabricación de ordenadores cuánticos experimentales.
- Es un material biocompatible igual que el titanio por lo que las aleaciones de ambos tienen un gran uso en el mundo de la biomedicina. Múltiples estudios dirigen sus esfuerzos hacia el Nb como material aleante.

- Es un estabilizador de la fase beta del titanio que contribuye a rebajar el módulo elástico de los implantes de la aleación y por tanto su rigidez.

La selección del Niobio como material para materializar las aleaciones de tipo beta se produce, ya que junto con el Molibdeno, son dos de los elementos más betágenos en aleaciones con titanio. Además el niobio difunde mucho mejor que el titanio como demuestra el artículo publicado en la el Congreso Nacional de Pulvimetalurgia de 2012 celebrado en Sevilla con el título “Estudio de la difusión, en la etapa de sinterizado, de elementos estabilizadores de la fase β del titanio” [24].

Para saber cuál es el porcentaje de niobio que se considera óptimo para realizar la investigación, aparte de diversas aleaciones existentes, que tienen un porcentaje cercano al 30% se ha basado en un trabajo de investigación de la UPV. En este trabajo se comenta:

“En las muestras de titanio sin niobio se obtiene una microestructura, tipo α , mientras que en las muestras Ti-20Nb y Ti-25Nb se obtiene una microestructura tipo $\alpha + \beta$. Las muestras con 30, 35 y 40 % de niobio tienen una microestructura tipo β , con regiones tipo α . En la figura 18 se muestran las imágenes tomadas por microscopía electrónica para las aleaciones tipo β , donde se aprecia con mayor claridad la estructura α en forma de placas, dispersa en la matriz, que crece, principalmente, a partir de los bordes de grano y subgranos. Además, se aprecia una falta de difusión del niobio en la aleación Ti- 40Nb por el alto contenido de aleante el niobio actúa como afinador de grano”.

“Las muestras obtenidas presentan poca porosidad y sufren grandes variaciones dimensionales en la etapa de sinterizado, debido a que la compactabilidad es baja. A pesar de todo esto, se obtienen valores de densidad relativa final muy próximos a los teóricos” [25]. Algunos estudios muestran que el módulo elástico de las aleaciones Ti-(20-50%) Nb esta alrededor de los 60 GPa. [26]

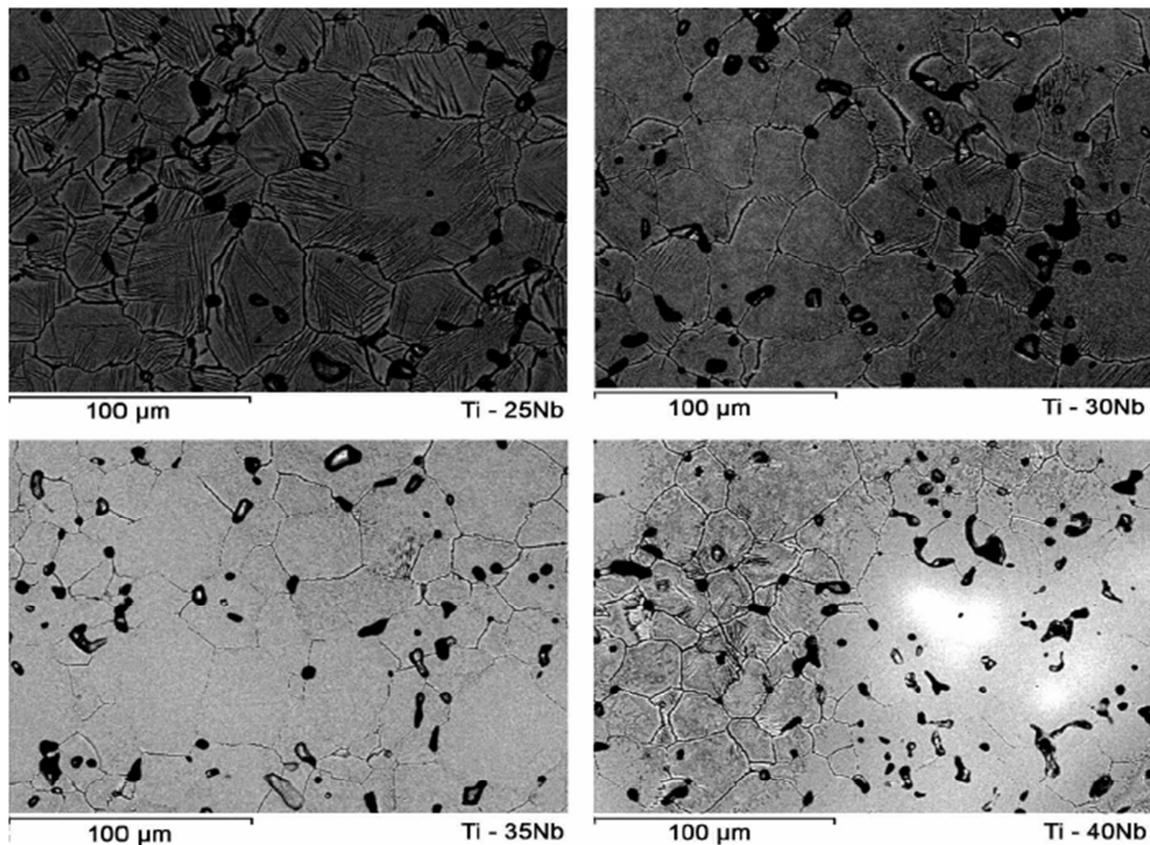


Figura 18. Microestructura de las aleaciones tipo beta en este caso de titanio variando la cantidad de niobio vistas con microscopio electrónico

Fuente: Caracterización mecánica de aleaciones Ti-Nb mediante ensayos de flexión biaxial. REVISTA DE METALURGIA, vol. 46

Por tanto en el presente proyecto se decide utilizar un 30% de niobio ya que como se ha visto en un estudio de la UPV si la cantidad es menor la estructura resultante es, en gran medida, alfa + beta ya que las regiones con esta microestructura son demasiado grandes. Si aumentamos la cantidad ya obtenemos la estructura mayoritariamente beta. Pero si la cantidad es demasiado grande como un 40% existe una falta de difusión en el titanio debidas simplemente a una saturación. Por tanto, la cantidad de niobio debe estar entre un 30 y un 35%. Como los resultados obtenidos en la microestructura muestran que esta es totalmente beta, pero se siguen formando zonas alfa en ambas. Se selecciona el 30% de niobio como porcentaje mínimo que se puede usar, adecuado para la investigación del presente proyecto.

Mirando aleaciones comerciales para diferentes usos confirmamos que un 30% de Niobio es un porcentaje sobre el que ya se está trabajando para alearlo con el titanio. Para favorecer la memoria de forma se usa la Ti-22Nb-4Al. En cuando al uso para biomateriales se tienen constancia de aleaciones tales como Ti-6Al-7Nb, Ti-29Nb-13Ta-4.9Zr, Ti-18Nb-4Sn y Ti-29Nb-13Ta-4Mo. Se aprecia como yo son varias aleaciones comerciales que usan un porcentaje cercano al 30% de niobio llegando una de ellas a usar también estaño aunque con diferente cantidad de Niobio.

3.2.5.2 Aleaciones Titanio-Estaño

El estaño está situado en la tabla periódica en el número 50 (número atómico) y se representa por las letras Sn. Se funde a baja temperatura (232 °C), tiene gran fluidez cuando se funde y posee un punto de ebullición alto. Es suave, flexible y resistente a la corrosión en muchos medios. Se obtiene del mineral casiterita en donde se presenta como óxido.

El estaño puro tiene dos variantes alotrópicas: El estaño gris, polvo no metálico, semiconductor, de estructura cúbica y estable a temperaturas inferiores a 13,2 °C, que es muy frágil y tiene un peso específico más bajo que el blanco. El estaño blanco, el normal, es metálico, conductor eléctrico, de estructura tetragonal y estable a temperaturas por encima de 13,2 °C.

Es un material biocompatible y neutro para el titanio aunque puede facilitar la difusión y aumentar la resistencia de la aleación. Produce un endurecimiento por solución sólida sin afectar la temperatura de transformación a no ser que se excedan valores del 9% y su adición no influye de manera importante en la transformación de temperatura ya que normalmente se clasifica como elemento neutral para el titanio junto con el circonio.

Las aleaciones totalmente alfa usualmente contienen sobre un 2,5% de Sn que endurece la fase alfa aunque en aleaciones beta los porcentajes son similares y no se suele exceder del 4% aunque en algún caso llega al 9%. La adición de estaño (Sn) y tantalio (Ta) mejoraran las propiedades tensionales debido al pequeño tamaño del grano y al endurecimiento sólido de la solución [8].

Es habitual ver en las aleaciones comerciales como el porcentaje ronda el 2% como ocurre en el presente proyecto llegando hasta el 4% y en algún caso superándolo. A continuación se ven aleaciones de uso comercial que repiten estos valores como Ti-18Nb-4Sn en biomateriales, algunas en material deportivo como las Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn, Ti-20V-4Al-1Sn y otras de otros usos pero también comerciales como las Ti-6Al-6Va-2Sn, Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr y la Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn.

En este trabajo por tanto se han seleccionado porcentajes de estaño razonables y usados ya dentro del estado de la técnica como un 2 y un 4% para ver cómo influye sobre la aleación de interés como es la Ti-30Nb.

3.2.5.3 Aleaciones Titanio-Niobio-Estaño

En el procesado por técnicas pulvimetalúrgicas de aleaciones Ti-Nb y Ti-Nb-Sn hay pocas publicaciones aunque suficientes para orientar la presente investigación. A pesar de esto, con los trabajos existentes, se ha podido sacar algunas conclusiones.

En el titanio puro se produce un cambio alotrópico desde su estructura cristalina cúbica a altas temperaturas (fase beta) a una estructura hexagonal cristalina (fase alfa) a bajas temperaturas. La temperatura de transformación y la microestructura del titanio están fuertemente influenciadas por los elementos intersticiales y sustitucionales resultantes del amplio rango de aleaciones posibles para diferentes aplicaciones [6]. Esta particularidad se puede ver claramente en sus aleaciones alfa + beta [3]. Elementos aleantes como el estaño y el niobio son metales biocompatibles [27] y tienen una completa solubilidad en las fases alfa y beta y beta del titanio respectivamente [3].

Hay algunos estudios pulvimetalúrgicos sobre estas aleaciones como uno de A. Nouri et al acerca del control de la porosidad para ver las características mecánicas para aplicaciones biomédicas [9] o del efecto de la adición de estaño sobre aleaciones Ti-Nb-Sn de Xiapeng Wang et al [10, 26] donde se comenta que se ha descubierto que el titanio es un fuerte estabilizador de la fase beta ya que es efectivo suprimiendo la fase alfa. Además la adición de Sn incrementa el campo de tensiones y baja el módulo elástico, tensión de rotura y la ductilidad. Y otro de Alireza Nouri et al [6] acerca de la síntesis de la aleación Ti 35Nb 2.5Sn 15HA donde se optimizan los tiempos de molienda para conseguir una buena

microestructura y propiedades mecánicas deseadas. Donde se llega a la conclusión de que cuando el tiempo de molienda aumenta, la homogeneidad y la densidad relativa del material compuesto sinterizado se incrementa, pero la temperatura de sinterización final disminuye. El Módulo de Young del sinterizado de 12 h es de 22 GPa y su resistencia a la compresión fueron 877 MPa. Los resultados de los cultivos celulares indican la viabilidad celular para estos materiales compuestos sinterizados es muy bueno. Estos resultados revelaron que el material compuesto de Ti-35Nb-2.5Sn-15HA podría ser útil para implantes médicos.

Las aleaciones Ti-Nb y Ti-Nb-Sn poseen un bajo módulo elástico que minimiza la aparición del apantallamiento de tensiones o stress-shielding [28]. Debido a esto hay un gran número de autores que centra su investigación en la caracterización mecánica y más concretamente en la obtención del módulo elástico como Niinomi, o H. Matsumoto [29, 30].

Aparecen varios autores que estudian la utilización de las aleaciones Ti-Nb o Ti-Nb-Sn como materiales con memoria de forma como son los Hiroaki Matsumoto et al, [31, 32] H.Y. Kim et al, [33, 34], Y.F. Zheng et al [35] y B.L.Wang et al [36] y en superelasticidad como D.C. Zhang et al [37]

Y con aplicaciones para el sector biomédico como Jianyu Xiong [9] caracterizando propiedades mecánicas y modificando la superficie bioactiva vía calentamiento alcalino poroso en aleaciones Ti-18Nb-4Sn. La investigación con la aleación con más estaño encontrada es la Ti-25Nb-11Sn [38]

3.2.6. Optimización del proceso.

Para mejorar el proceso además de seleccionar las cantidades adecuadas de elementos aleantes es necesario que los materiales difundan de la manera más óptima y homogeneizar la aleación lo máximo posible. De esta forma conseguir una estructura tipo beta lo más homogénea posible. Por ello a través de varias investigaciones de la UPV se ha optimizado el proceso.

Como todos los procesos de difusión en pulvimetalurgia se dan en estado sólido es importante optimizar la difusión de los elementos aleantes sobre el titanio y viceversa. La mejor solución encontrada desde el departamento de materiales de la UPV ha sido

minimizar el tamaño de la partícula para maximizar la superficie utilizada y favorecer de este modo las etapas de los procesos de difusión. Es por ello que han sido tamizados los elementos aleantes como el niobio y el estaño con el objetivo de que el tamaño de la partícula sea lo más pequeño posible y facilitar la difusión de unos materiales sobre otros. La luz de malla utilizada para ello es de 25 μm .

Para el tiempo de molido existe un estudio de Alireza Nouri [6] para la aleación Ti-18Nb-2Sn del que se extraen las siguientes conclusiones. Para un tiempo de molido de entre 20 min y 2 h se obtiene una estructura de Widmanstätten y una estructura primaria de la fase alfa. Si se incrementa el tiempo hasta las 5h o hasta 10h se muestra una distribución homogénea de la fase beta dentro de matriz. Aunque también a partir de 5 horas se producen contaminaciones producidas por PCA y los medios de molienda. A partir de 8h de mezclado se consigue una alta microdureza relativa. Se ha considerado que con 20 minutos de mezclado con dos bolas de alúmina de diámetro 10 mm era suficiente.

El tiempo de sinterizado ha sido otra de las variables que se ha optimizado a través de proyectos de investigación anteriores de la UPV. Y aunque en un principio el tiempo que se utilizaba era de 2h a 1250 °C se considera que este tiempo es el mínimo para obtener una sinterización completa. Aumentando el tiempo de sinterizado a 4 horas se consigue una homogeneidad microestructural mucho mayor sin que el tamaño de grano aumente de forma excesiva con un valor de contracción similar y un ligero aumento de la densidad.

Cuanto mayor es la temperatura menor es la porosidad y el tamaño de los poros. Aunque el grano como ya se ha dicho aumenta ligeramente se trabaja sobre la base de que al aumentar el tiempo de sinterizado la homogeneidad de la pieza es mejor y su influencia positiva es mayor que la del aumento del tamaño grano y por tanto se usa el tiempo de 4h para el sinterizado de las muestras tipo beta de Ti-Nb-Sn.

4. Planificación de la Investigación

Con el presente estudio se quiere comprobar la influencia del estaño sobre aleaciones de titanio niobio. Para esto se elegirá una forma relativamente sencilla de realizar aleaciones como es la pulvimetalurgia. El niobio se encarga de favorecer una estructura tipo beta en el titanio y que este, tenga unas características únicas, como un bajo módulo de elasticidad, muy favorables para la utilización del material posteriormente en especial como biomaterial. Se quiere comprobar cuál es la influencia del estaño tanto sobre el titanio únicamente como sobre la aleación Ti-Nb para ver, si como se supone, ayuda a difundir la fase beta y sus efectos.

De las siguientes aleaciones se van a estudiar la estructura para ver que morfología y características tienen.

- Ti-1Sn → 99% Titanio, 1% Estaño
- Ti-2Sn → 98% Titanio, 2% Estaño
- Ti-3Sn → 97% Titanio, 3% Estaño
- Ti-4Sn → 96% Titanio, 4% Estaño
- Ti-30Nb → 70% Titanio, 30% Niobio
- Ti-30Nb-2Sn → 68% Titanio, 30% Niobio, 2% Estaño
- Ti-30Nb-4Sn → 66% Titanio, 30% Niobio, 4% Estaño

Para poder comprobar cuál es la influencia sobre el titanio si es que existe se ha realizado un estudio de la microestructura tanto a través de microscopio óptico como a través de un microscopio electrónico de barrido de electrones (SEM).

El proceso de las aleaciones pulvimetalúrgicas se ha realizado en dos partes. En la primera se hicieron las mezclas de Ti-Sn y posteriormente se realizaron las de Ti-Nb-Sn. El proceso que se ha seguido ha sido siempre el mismo. A nivel general los pasos seguidos para realizar las aleaciones de la investigación para los materiales PM han sido:

- Tamizado del estaño y el niobio para un tamaño de partícula de 25×10^{-6} m. De esta forma se ha intentado controlar el tamaño del grano y favorecer la difusión de estos sobre el titanio.
- Pesada y unión de polvos para garantizar las proporciones requeridas.
- Mezcla para homogeneizar los polvos sin lubricante ya que no se ha considerado oportuno. Se consigue una aglomeración de las partículas, cambios de tamaño y forma. El bote con la aleación se ha introducido con dos bolas de alúmina en una túbula a una velocidad del 70% durante 20 minutos.
- Compactación uniaxial del polvo a través de una matriz de doble efecto que es la que se disponía. No se compacta toda la pieza por igual con esta técnica ya que conforme nos alejamos de la superficie donde se aplica la presión directamente esta baja. En este paso se le confiere a la pieza la forma final y se produce una unión mecánica entre los bordes de grano.
- Sinterización con ciclo Sin-1250 de 2h de los compactos de estructura tipo alfa que son las aleaciones de Ti-Sn. Se incrementa la temperatura hasta los 800 °C donde se estabiliza la temperatura durante 30 min para que toda la pieza tenga la misma temperatura ya que a 882 °C se produce un cambio alotrópico en el titanio. Más tarde se incrementa la temperatura hasta la máxima de 1250 °C donde mantiene la temperatura durante 2 horas al tener una estructura de tipo alfa la aleación. Con esto se consigue incrementar la unión entre los bordes de grano.
- Sinterización con ciclo Sin-1250 de 4h de los compactos de estructura tipo beta que son las aleaciones de Ti-Nb-Sn. Se incrementa la temperatura hasta los 800 °C donde se estabiliza la temperatura durante 30 min para que toda la pieza tenga la misma temperatura ya que a 882 °C se produce un cambio alotrópico en el titanio. Más tarde se incrementa la temperatura hasta la máxima de 1250 °C donde mantiene la temperatura durante 4h para que de tiempo a producirse el cambio de fase de manera homogénea al tener una estructura resultante tipo beta la aleación. Con esto se consigue que el titanio que era de tipo alfa pase a beta para lo cual necesita más tiempo para difundir correctamente y realizar el cambio de fase toda la aleación además de incrementar la unión entre los bordes de grano.

Caracterización microestructural y mecánica aleaciones Ti-30Nb-xSn

- Análisis microestructural de las muestras por microscopía óptica y microscopía de barrido de electrones.
- Caracterización mecánica de las aleaciones a través de ensayo de dureza de Vickers, ensayo a flexión y observación del tamaño del grano y la porosidad.

Las características que se han tenido en cuenta para la investigación han sido:

- Dimensiones y forma del grano a través de microscopía óptica.
- Dimensiones de la probeta
- Fase de la aleación observando la estructura
- Porosidad y características de los poros por microscopía
- Tamaño de grano
- Forma de obtención de la probeta, por PM.
- Características mecánicas a través de ensayo a flexión y de dureza.
- Composición química por medio de microscopía electrónica

5. Materiales

Los materiales que se han usado para la realización de la aleación por pulvimetalurgia de polvos elementales son: el titanio (Ti) el niobio (Nb) y el estaño (Sn). En todos los casos se tratan de polvos de laboratorio que no están expresamente destinados para su procesamiento mediante pulvimetalurgia. Los materiales han sido suministrados por la empresa Se – Jong materials CO. LTD el titanio, por la empresa Alfa Aesar el niobio y por la empresa Pometon España el estaño.

Los elementos aleantes como son el Sn y el Nb son materiales biocompatibles [3] y tienen una completa solubilidad sobre las fases alfa y beta o solo sobre la fase beta del titanio respectivamente [27]. El estaño actúa en la aleación incrementando la resistencia y el niobio puede ser utilizado para bajar el módulo de elástico o de Young en la aleación. Esto es requerido para los implantes ortopédicos [4].

El titanio tiene una densidad de $4,8 \text{ g/cm}^3$ mucho menor que la del acero con el que compete en aplicaciones técnicas y que es de $7,8 \text{ g/cm}^3$. Las densidades del Niobio y del estaño son $8,4$ y $7,29 \text{ g/cm}^3$. Además de las comentadas en el párrafo anterior sus funciones son también las de producir una aleación de fase beta y ayudar a esa aleación a difundir respectivamente.

El titanio utilizado tiene la composición química, según análisis certificados por la propia empresa, que se pueden ver en la siguiente tabla.

Tabla 9. Composición del titanio.

Elemento	Peso wt. (%)
Ti	99.700
Fe	0.029
Mg	0.009
Si	0.900
Mn	0.006
N	0.010
O	0.362
H	0.013

En la tabla de arriba se observa como el contenido que tiene el titanio de elementos aleantes es muy bajo, casi inexistente. Por ello sabemos que estamos tratando con titanio de grado 2. Un dato a tener en cuenta de la tabla es el contenido en oxígeno que es un poco alto lo cual puede repercutir de forma negativa. Esto se debe a que se forma una capa con microestructura tipo alfa muy frágil después del procesado del polvo,

La distribución granulométrica del titanio es la que se muestra en la siguiente tabla. Aunque según el fabricante se trata de titanio -325 mesh se han encontrado partículas de un tamaño mayor a 45 μm cuando se supone que con -325 mesh el tamaño debe ser de como máximo 45 μm . Existen bastantes partículas más pequeñas lo cual no supone ningún problema y por encima de 100 μm no hay partículas. El tamaño medio del polvo es de 24,128 μm y hay un 10 % de partículas mayores de 48,177 μm .

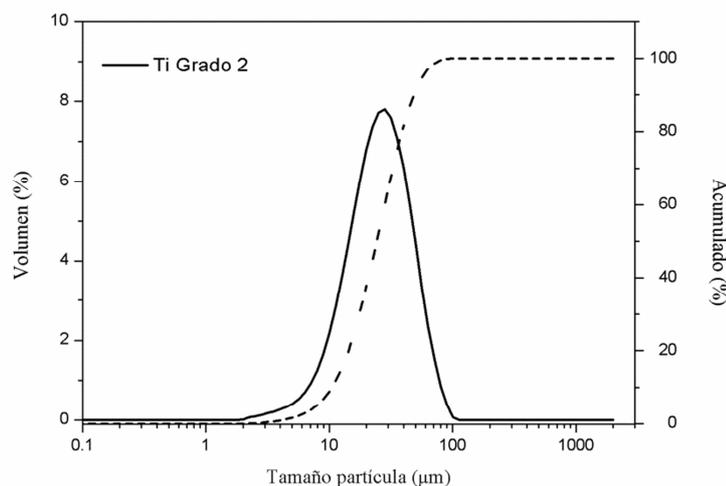


Figura 19. Tamaño de partícula del Ti en estado de recepción. También se muestra el acumulado de la distribución de partículas.

En los análisis obtenidos en laboratorios de la Universidad Politécnica de Valencia se han obtenido tamaños de partícula algo mayores a los aportados por el fabricante, esto puede ser debido a cuestiones de muestreo para el análisis y en ningún caso son diferencias significativas. Se ha utilizado todo el titanio suministrado del mismo lote para evitar problemas de diferencias entre lotes en cuestión de composición o de distribución granulométrica.

Por otro lado están los polvos aleantes. En primer lugar el niobio cuya composición química de las impurezas y contaminación del polvo es la que se muestra en la siguiente

tabla. La pureza teórica que tiene el niobio es del 99,8% y el tamaño de las partículas sí que es realmente -325 mesh.

Tabla 10. Análisis químico del polvo de Niobio.

Elemento	Contenido (ppm)
O	3000
C	360
Si	20
Mo	10
Ni	30
Cr	20
Cu	10
Ta	500
H	17
Ni	49
Ti	50
W	50
Fe	58
Mn	30
Al	30

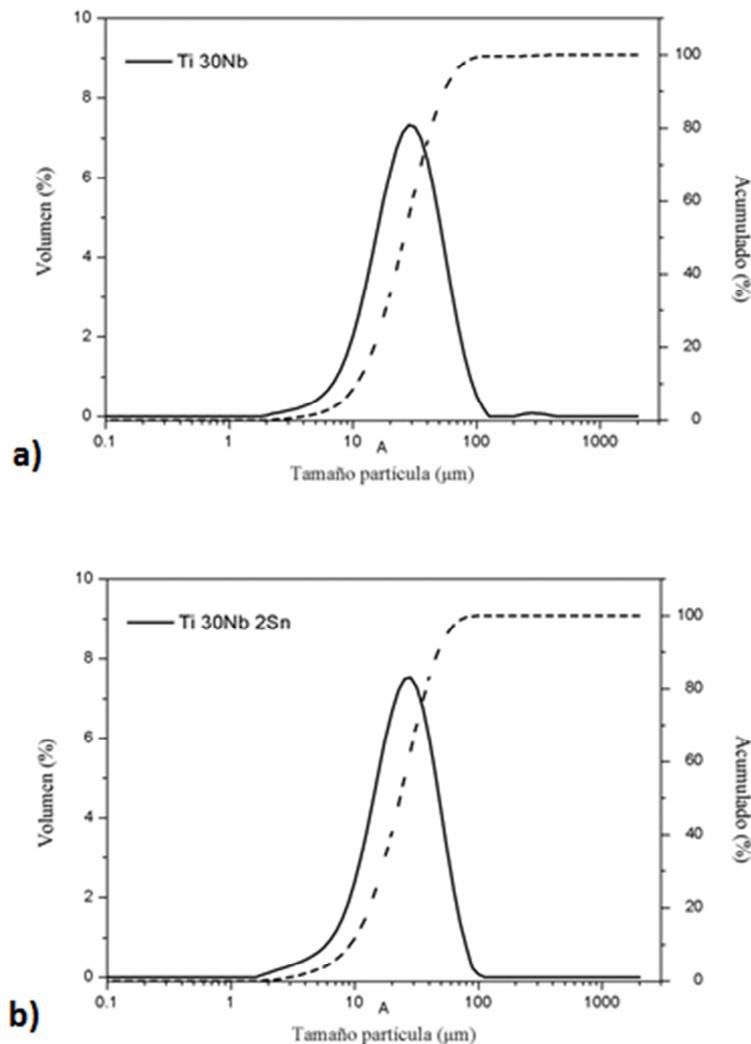
El polvo metálico de estaño tiene unas características básicas ofrecidas por el fabricante que son las que se muestran en la siguiente tabla. La pureza teórica que tiene el estaño es del 99,7% y el tamaño de las partículas no es -325 mesh.

Tabla 11. Características del polvo de estaño en estado de recepción.

Propiedades físicas	Sn 75F
Pureza (%)	<99.700
Densidad aparente (g/cm ³)	3.70 ± 0.30
Granulometría (%acum.)	0.009
106 µm	0
75 µm	0.5 máx.
45 µm	3-15

Dado que todos los procesos de difusión en el procesado por pulvimetalurgia se dan en estado sólido se han optimizado dichos procesos para mejorar la homogeneidad química de las aleaciones obtenidas. Esto es debido, como ya se ha comentado, a que se quiere minimizar el tamaño de la partícula para maximizar la superficie utilizada y favorecer de este modo las etapas de los procesos de difusión de los elementos aleantes sobre el metal base como es el titanio. Los elementos de aleación se han tamizado con un tamiz con luz de malla igual a $25\ \mu\text{m}$. El tamiz a su vez se ha colocado sobre una máquina vibradora que ha facilitado el paso del estaño y el niobio con el tamaño adecuado a través del tamiz.

La distribución granulométrica antes de la compactación de cada polvo es la que se muestra a continuación. Se ven las aleaciones Ti-30Nb-xSn según adición de estaño.



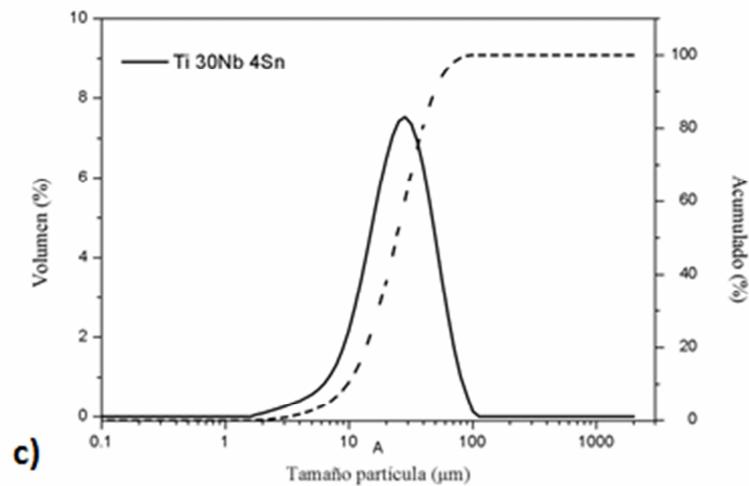


Figura 20. Distribución granulométrica de las aleaciones procesadas después de la mezcla con túbula. Por orden a) Ti-30Nb, b) Ti-30Nb-2Sn y c) Ti-30Nb-4Sn

Se observa como la influencia de los elementos aleantes en la distribución granulométrica de la aleación es poca ya que las partículas están tamizadas $< 25 \mu\text{m}$. Se observa cómo hay un pequeño incremento en la sección referente a las partículas más finas pero no es significativo. La adición de Sn no influye en ningún caso ya que el porcentaje presente es muy pequeño.

6. Desarrollo Experimental

Mediante estudios previos se han fijado los parámetros óptimos para el procesado como se ha explicado en el apartado de panorama científico. Hay que tener en cuenta que se ha de ser muy cuidadoso cuando se está trabajando con polvo de titanio ya que es muy fácil que se contamine con partículas de otros metales u óxidos, lo que desemboca en la obtención de aleaciones o intermetálicos en la etapa de sinterización no deseados.

A continuación pasan a detallarse el proceso seguido para la realización de las probetas por medio de mezcla elemental de pulvimetalurgia y su estudio posterior. Se comenta todo el proceso, materiales, características de los equipos, etc. De manera que no haya ninguna duda de como se ha realizado el proyecto de investigación.

6.1. Tamizado

Las partículas de estaño y niobio que han suministrado los fabricantes tienen una granulometría variable. Por esto, para conseguir que el tamaño del grano de los elementos aleantes sea igual o menor que el deseado se ha puesto un tamiz con una luz de 25 μm . Para hacer pasar el material a través del tamiz se ha usado una microtamizadora Fritsch Analysete 3 PRO encargada mediante vibraciones de facilitar el paso del material al recipiente de recepción. La amplitud seleccionada es de 1 mm y el tiempo utilizado ha sido el necesario hasta filtrar la cantidad deseada de material. Al filtrar las partículas de los metales se pretende que posteriormente se facilite la difusión del Nb y el Sn sobre el titanio.

El titanio no ha hecho falta tamizarlo debido a que a pesar de que el material suministrado por el fabricante no tenía la granulometría adecuada de -325 mesh o 25 μm se ha considerado que era más importante que los aleantes difundieran sobre el material base para el proceso, como ya se ha indicado, en el apartado 5 relativo a los materiales



Figura 21. Microtamizadora con malla de luz de 25 micras

6.2. Obtención de polvos por mezcla elemental y mezcla

Para la realización de las aleaciones se ha utilizado el método de mezcla elemental de polvos. Esta consiste en pesar las cantidades adecuadas de cada material (Ti, Nb y Sn) en estado puro, en este caso: Para materializar las aleaciones en las proporciones adecuadas uniéndolas en un mismo recipiente y mezclarlas posteriormente.

Para el pesaje se ha usado una balanza de precisión de la marca Alessandrini con una precisión de 0,001 gramos.

Los factores que influyen en las propiedades de los materiales son las siguientes:

- Pureza
- Morfología
- Tamaño
- Distribución de las partículas
- Densidad
- Velocidad de Flujo

Proporciones de las aleaciones llevadas a cabo son:

- Ti-1Sn → 99% Titanio, 1% Estaño
- Ti-2Sn → 98% Titanio, 2% Estaño
- Ti-3Sn → 97% Titanio, 3% Estaño
- Ti-4Sn → 96% Titanio, 4% Estaño
- Ti-30Nb → 70% Titanio, 30% Niobio
- Ti-30Nb-2Sn → 68% Titanio, 30% Niobio, 2% Estaño
- Ti-30Nb-4Sn → 66% Titanio, 30% Niobio, 4% Estaño

Posteriormente, para la mezcla homogénea de los polvos, se ha utilizado una túbula. Este equipo proporciona un movimiento rotacional sobre dos ejes de rotación con velocidad uniforme que facilita una mezcla homogénea del polvo y evita heterogeneidades en la distribución de los polvos de los elementos aleantes en el polvo de titanio. Aparte de esto también se consigue la aglomeración de las partículas, cambios de tamaño y forma. La túbula es de la marca Bioengineering modelo Inversina

La mezcla se lleva a cabo en un recipiente estanco con 2 bolas de alúmina de diámetro 10 mm para evitar contaminación. La mezcla se realiza durante 20 minutos a una potencia del 70%. En las siguientes imágenes se muestra en primer lugar el recipiente estanco con la aleación en las proporciones adecuadas y las dos bolas de alúmina. En segundo lugar el bote estanco se introduce sobre otro bote más grande que se coloca en la túbula al ser de su tamaño y de esta manera poder realizar el proceso.



Figura 22. En primer lugar bote estanco con 2 bolas de alúmina y la aleación correspondiente. En segundo lugar túrbula con dos botes estancos dentro de un bote más grande que cabe en la túrbula.

6.3. Compactación

La compactación se ha llevado a cabo mediante una prensa de tracción y compresión hidráulica de la marca Instron modelo 1343. Este equipo presiona con el punzón superior sobre una matriz utilizando una presión de compactación de 400 MPa.

La carga se ha aplicado a través de una prensa que realiza la fuerza únicamente con el punzón de arriba. La carga que se aplica es uniaxial pero se realiza sobre una matriz de doble efecto, por lo que la fuerza se aplica en dos sentidos. Una matriz de doble efecto intenta simular que la fuerza se realiza igual desde dos sentidos contrarios entre sí. Aunque la fuerza finalmente se aplica en mayor grado desde arriba, que es donde aplica la fuerza la prensa, que desde abajo. La matriz a través de unos muelles aplica la fuerza desde abajo. Debido a esto y otros aspectos la presión no es igual a lo largo de todo el volumen, conforme mas nos alejamos de la superficie donde se aplica, menor será la densidad.

En la siguiente imagen podemos ver la prensa de tracción/compresión



Figura 23. Prensa Instron modelo 1343

6.4. Sinterizado

Después de la compactación de la pieza es necesario realizar un ciclo de sinterizado consistente en meter las probetas en el horno. Esto se realiza debido a que la pieza resulta demasiado porosa y frágil ya que los enlaces entre las partículas son demasiado débiles y tienen un carácter puramente mecánico. El horno es de tipo eléctrico modelo HVT 15/75/450 de la marca Carbolitede de tubo de alto vacío, en este tubo es donde se introducen las probetas de pulvimetalurgia sobre unos recipientes cerámicos.

Para esto se ha utilizado un ciclo de calentamiento Sin-1250. En el cual se va incrementando la temperatura 15 °C/min hasta los 800 °C donde se estabiliza la temperatura durante 30 minutos para conseguir que toda la pieza tenga la misma temperatura. Esto se debe a que en el titanio se produce un cambio alotrópico a los 882 °C. Posteriormente se sigue incrementando la temperatura a razón de 10 °C/min hasta llegar a los 1250 °C donde se mantiene la temperatura durante dos o cuatro horas para conseguir que se creen enlaces en las partículas lo más fuertes posibles y se reduzca la porosidad a través de fenómenos de difusión y soldadura.

Por último se deja caer la temperatura ambiente del horno a razón de entre 10 y 15 °C/min. El horno utilizado no tiene la capacidad de enfriamientos rápidos por lo que la velocidad de la rampa de enfriamiento final no se puede controlar a bajas temperaturas (a partir de 600 °C aproximadamente) por lo que todos los enfriamientos se realizan de forma muy lenta.

Las aleaciones Ti-Sn se mantienen en el horno durante dos horas a 1250 °C debido a su estructura tipo alfa. En las aleaciones de Ti-Nb-Sn son en las que se va a mantener la temperatura a 1250 °C durante cuatro horas debido a su estructura tipo beta que necesitan de más tiempo, para producir el cambio de fase (de alfa a beta) de manera más homogénea, ya que el titanio puro tiene una estructura alfa y para completar el cambio necesita más tiempo según se ha comprobado en estudios de la UPV.

En los siguientes gráficos se muestra el ciclo de calentamiento y enfriamiento Sin-1250 de 2h y a continuación el de 4h.

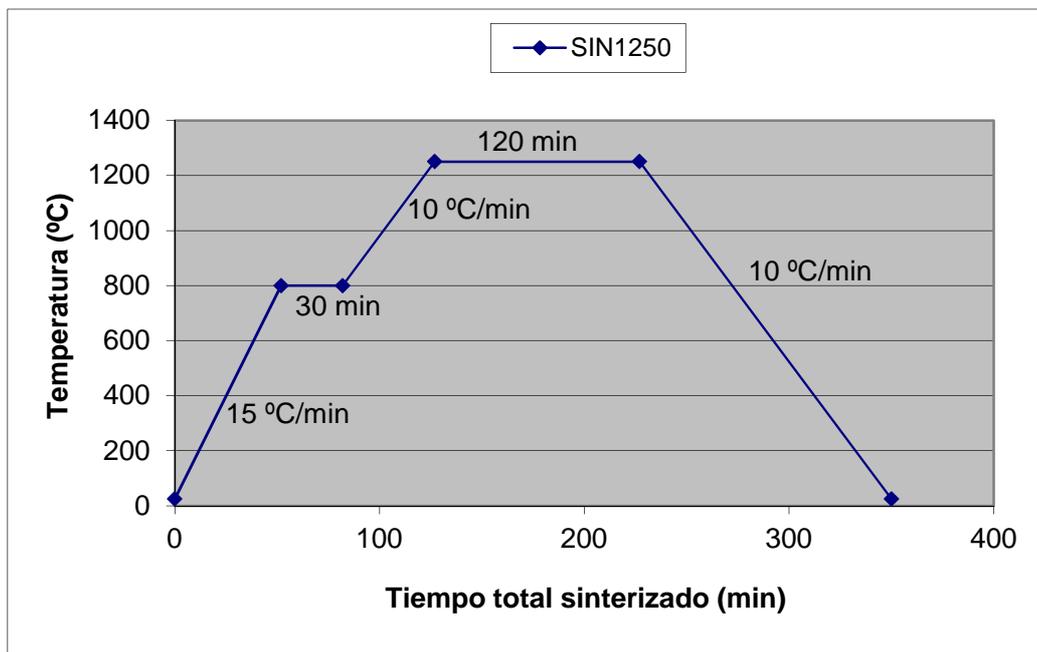


Figura 24. Ciclo de sinterizado SIN 1250 2 horas

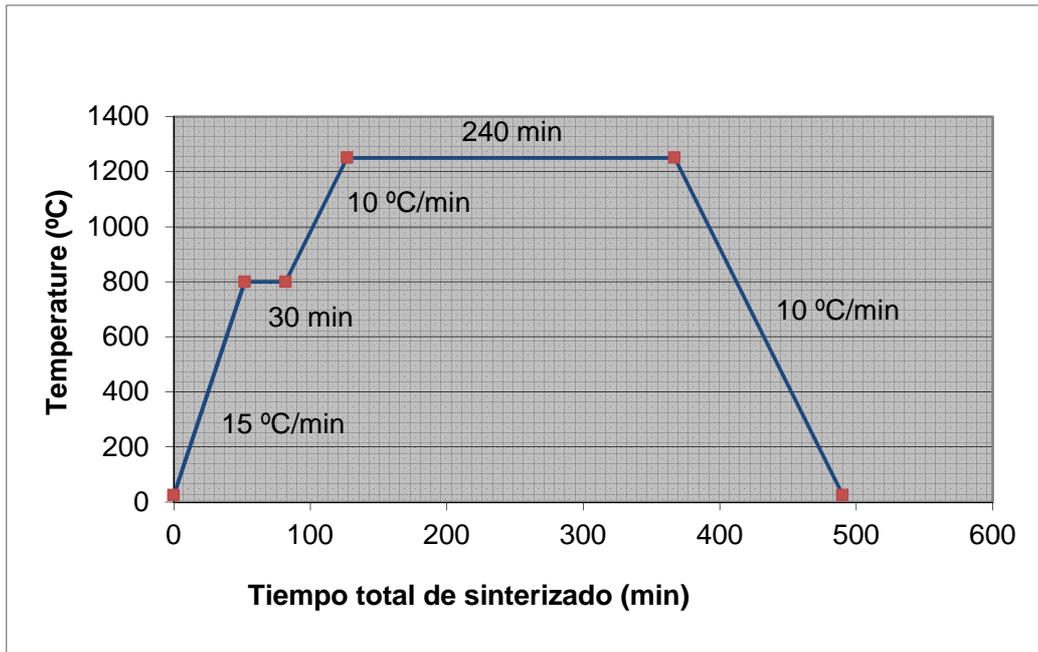


Figura 25. Ciclo de sinterizado SIN 1250 4 horas

Indicar que habitualmente la temperatura máxima de sinterizado se encuentra entre el 70 y el 90% de la temperatura de fusión de los materiales. El horno se llena con argón antes de la introducción de las piezas y posteriormente se hace el vacío para intentar que no quede ningún gas que pueda afectar a la aleación. En el caso de que quedara algún resto de gas sería uno que no afectara a las propiedades de la aleación como es el argón.

Factores que afectan a la sinterización:

- Temperatura
- Tiempo
- Composición del material
- Atmósfera
- Método de aleación
- Tamaño y forma del grano de la partícula

El proceso es termodinámicamente espontáneo, debido a que el compacto tiene un exceso de energía libre asociada a las intercaras de las partículas, aunque este es muy lento. La pieza en este punto sufre cambios dimensionales durante el proceso de sinterización y su densidad pasa a denominarse en verde. Durante este proceso se consigue:

- Crecimiento de los enlaces entre partículas (más superficie de contacto entre ellas)
- Densificación y crecimiento del grano. Las partículas se unen claramente y empiezan a perder parte de su identidad.
- Aparición de poros aislados debido a la coalescencia de las partículas

Algunas piezas como ya se ha comentado se comen debido a la diferencia de presión en la compactación, diferencia de espesor debido a la diferente cantidad de polvo sobre el volumen de la matriz, apoyo de las probetas en los recipientes cerámicos dentro del horno, fluencia, etc.

Esto provoca que al acabar esta etapa sea necesario el rectificado de las piezas si es que se quieren ensayar posteriormente.

6.5. Preparación metalografía

Para poder estudiar la estructura y las características de las muestras se ha realizado una preparación metalográfica. Esta operación ha sido optimizada en estudios anteriores ya que el titanio es un material un poco complicado como ya se ha comentado con anterioridad. Cuando se va a devastar se pueden generar grandes deformaciones plásticas que distorsionen o enmascaren las características reales del material. También se debe tener en cuenta que los materiales con los que se trabaja tienen una porosidad relativamente alta. De cada aleación se ha preparado una muestra para ser estudiada.

6.5.1. Corte de las muestras

Para poder estudiar las muestras el primer paso es cortar la probeta transversalmente de forma que se pueda estudiar la parte interna y superficial de las probetas. Así es como se

puede estudiar y comparar las superficies de todas las muestras para sacar conclusiones. Los cortes se han llevado a cabo con una cortadora de precisión de la marca Struers modelo Secotom 15 que se muestra a continuación en funcionamiento.



Figura 26. Cortadora de precisión Struers Secotom 15 en funcionamiento.

Esta cortadora permite el control de variables de manera precisa como velocidad de giro del disco de corte, velocidad de avance de las mordazas con la probeta hacia el disco de corte, posición inicial de la plataforma antes del corte, etc. La realización de cortes es una operación complicada en la que se deben tener muy controladas la velocidad de corte y la refrigeración ya que si no son las adecuadas se puede variar la microestructura de la muestra. El disco utilizado para el corte es diamantado de 50 mm de diámetro.

Las variables utilizadas para los cortes son:

- Velocidad de avance: 0,015 mm/s
- Velocidad de giro del disco de corte: 3000 rpm

- Longitud de corte (debe ser igual o superior a las muestras a cortar): 4,8 mm

6.5.2. Embutición de las muestras

Una vez cortadas las muestras es necesario embutirlas en resina polimérica a través de la máquina de embutición Struers modelo Citopress 1. El polímero que se ha utilizado para la embutición es Polimetilmetacrilato (PMMA) que viene suministrado en forma de polvo blanco. La principal función de este plástico es la de poder asir en etapas posteriores la muestra. De esta forma se puede utilizar cómodamente más adelante para devastarla y pulirla para poder observar la superficie de la muestra por microscopio. La manera de colocar la muestra es con la superficie de corte apoyando sobre la embutidora. De esta forma, al echar el polímero por encima, se forma un cilindro de plástico transparente en el que en la base está colocada la muestra sobre la cara donde se había realizado el corte lista para devastar y pulir la superficie.

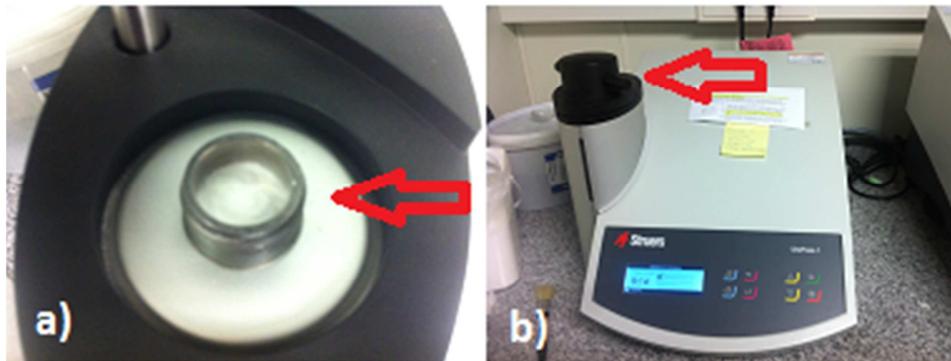


Figura 27. En la figura a) se muestra el cilindro de la embutidora en la que se ha colocado ya la muestra y posteriormente el polímero en el interior del cilindro. En la figura b) se muestra el equipo ya cerrado y funcionando.

Las piezas obtenidas son un cilindro de plástico que se puede asir en los procesos posteriores. En la siguiente imagen siguiente se muestra el resultado obtenido de la embutición.



Figura 28. Pieza embutida con la muestra en su interior para preparación metalográfica.

A continuación se muestran las variables utilizadas para la embutición:

- $T^a = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Presión: 350 Bares
- Tiempo de calentamiento: 3,5 min
- Tiempo de enfriamiento: 6 min
- Ratio bajo

6.5.3. Desbaste y pulido

Para poder observar de manera clara las características de las probetas es necesario que estas se desbasten y posteriormente se pulan de manera que más tarde, en el microscopio, se aprecien las características de la superficie sobre la que se ha realizado el corte. Con estos procesos se consigue alisar la superficie sobre la que anteriormente se ha realizado el corte.

6.5.3.1. Desbaste

El proceso que se ha seguido para el desbaste con todas las muestras es el mismo. Se ha puesto la probeta con un papel lija cada vez de menor rugosidad sobre la superficie de

corte. Con cada cambio de papel de lija se ha variado la posición de la muestra 90°. Durante el desbaste se ha utilizado agua como lubricante de forma que se redujera el desgaste del papel de lija y sus efectos sobre la superficie no fueran abrasivos. A continuación se ven los parámetros utilizados y a los que se ha hecho funcionar al equipo.

- Primer desbaste

Tamaño de partícula papel de lija de carburo de silicio: 500×10^{-6} m

Posición punto de referencia: 0°

Velocidad de giro: 250 rpm

- Segundo desbaste

Tamaño de partícula papel de lija de carburo de silicio: 1000×10^{-6} m

Posición punto de referencia: 90°

Velocidad de giro: 250 rpm

- Tercer desbaste

Tamaño de partícula papel de lija de carburo de silicio: 4000×10^{-6} m

Posición punto de referencia: 0°

Velocidad de giro: 250 rpm

Para el desbaste se ha utilizado un equipo Struers modelo Labopol 21 con dos discos giratorios de los que se ha utilizado uno de estos. En el equipo se puede regular tanto la velocidad de giro en rpm como el caudal de lubricante que en este caso, como ya se ha comentado, era agua. A continuación se muestra la imagen del equipo.



Figura 29. Equipo Struers Labopol 21 de platos giratorios para preparación por desbaste de las muestras.

6.5.3.2. Pulido

Finalmente para realizar el pulido de las superficies de las probetas y observarlas claramente se ha utilizado otro equipo. En este equipo se han colocado las muestras tres veces. Cada una de las veces se ha aumentado la presión que se ejercía sobre el disco de pulido. En el equipo de pulido se ha colocado un disco para el pulido de titanio de una rugosidad de 6 micras. Este disco se imanta en la base de la máquina y se usa solo para el titanio para no contaminar las muestras con otros metales ni lubricantes diferentes. Las probetas han rotado sobre dos ejes, en primer lugar la máquina hace rotar las muestras y en segundo lugar el disco que se ha puesto también rota.

Las especificaciones que se le han dado al equipo son las siguientes:

- Se ha colocado un poco de pasta de diamante con una granulometría de 3 micras sobre el disco de pulido.
- Velocidad de giro del disco de pulido: 250 rpm
- Tiempo de cada una de las tres series de pulido: 10 minutos
- Velocidad de lubricación con aceite 10%
- Presión de la máquina sobre las muestras: Primer pulido: 50%

Segundo pulido: 75%

Tercer pulido: 100%

A continuación se muestra el equipo de desbaste en funcionamiento con las muestras colocadas. El equipo es de la marca Struers el modelo LaboPol 5 en el que se controla tanto la velocidad de giro del disco, como la cantidad y el tipo de lubricante. El tiempo de funcionamiento del equipo es controlado por otro módulo de la marca Struers y modelo LaboDoser capaz de tener conectada hasta cuatro tipos diferentes de lubricante.

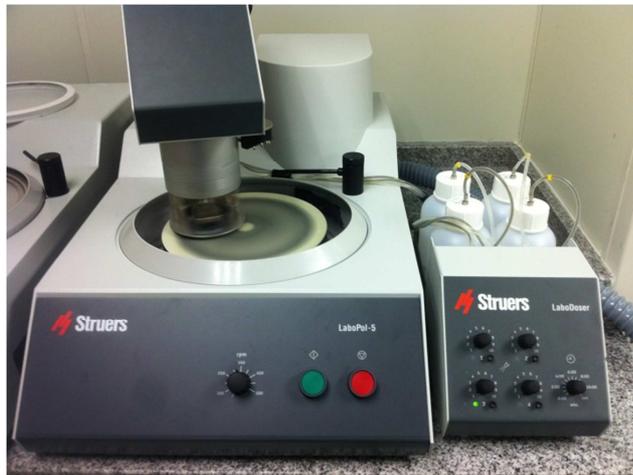


Figura 30. Equipos de desbaste en funcionamiento con las probetas colocadas

Por último para dar un acabado todavía más fino a las muestras se pulen con una solución llamada Mastermet la cual al mezclarla con agua cristaliza y con esto pule las superficies de corte de las muestras. Para el proceso se coge una jeringuilla en la que se introducen 0,8 ml de Mastermet y posteriormente se introduce 0,2 ml de agua oxigenada.

Se conecta la máquina pulidora con las características antes comentadas aunque a una presión inferior del 50%. Se cambia el disco de pulir por otro de rugosidad menor y esta vez no se lubrica con aceite sino que se conecta el sistema de agua mojando el disco continuamente. Una vez el equipo se pone en marcha se empieza a echar aproximadamente una gota por segundo sobre el disco de pulido hasta echar la mitad del contenido de la jeringuilla.

Una vez se hecha la mitad de la jeringuilla se hecha agua destilada sobre el disco hasta retirar la mezcla de Mastermet y luego se repite el proceso con la otra mitad de la jeringuilla. Una vez hecho esto ya se pueden limpiar las probetas y están preparadas para atacar la microestructura.

6.5.4. Ataque microestructura

Una vez hechos todos los procesos anteriores la superficie de corte ya está lo suficientemente lisa como para poder observarla claramente con el microscopio. Sin embargo aún no se ve la microestructura, es por esto, que es necesario atacar la muestra con un reactivo que revele la microestructura de la pieza. En este caso se ha usado el ácido de Kroll. (3 ml HF, 6 ml HNO₃ y 100 ml H₂O)

El proceso consiste en emparar un algodón con el ácido y frotarlo tres segundos sobre la superficie de la muestra. Posteriormente se lava la muestra y se comprueba si se ven los bordes de grano en el microscopio. Hay que repetir el proceso hasta que se muestren los granos, se debe tener cuidado de no quemar la muestra y que haya que volver a procesos anteriores.

Ha habido problemas con las muestras de Ti-3Sn y Ti-4Sn ya que ha tenido que repetirse el proceso muchas veces hasta ver los bordes de grano. En las siguientes imágenes se puede ver una muestra poco afectada y otra demasiado afectada por el ácido de Kroll.

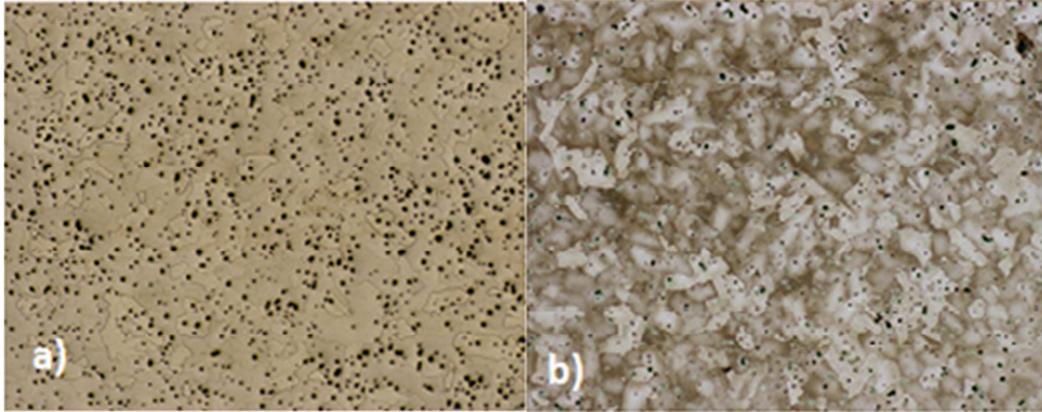


Figura 31. Imágenes de microscopio óptico. La imagen a) se muestra que aunque se ve toda la microestructura le falta al reactivo atacar un poco más la superficie y la imagen b) a pesar de verse también toda la microestructura el ácido de Kroll a quemado algunas zonas.

6.6. Microscopia óptica

El microscopio óptico o también conocido como microscopio de luz ya que utiliza luz o fotones. Es un microscopio basado en lentes ópticas que amplían la visión que se obtiene de las muestras en varios aumentos consiguiendo ver de manera sencilla los objetos más grandes.

Durante el proceso de pulido y ataque se ha utilizado este microscopio para comprobar que las muestras estaban siguiendo el proceso correctamente o si se debía seguir trabajando sobre ellas.

También ha sido el encargado del primer estudio de las muestras una vez atacadas con el reactivo de Kroll. Con esto se ha conseguido observar características de la microestructura como borde de grano y su tamaño así como la homogeneidad obtenida a través de programas de tratamiento de imágenes.

A partir de las fotografías de probetas sin atacar y con la ayuda de un programa de análisis de imágenes se ha caracterizado la porosidad existente y a partir de las fotografías de las probetas atacadas se ha observado tanto la homogeneidad microestructural como las fases existentes o el tamaño del grano. En alguna probeta debido al diferente ataque de las muestras no se ha podido sacar resultados concluyentes de todos los apartados.

6.7. Microscopia electrónica

El Microscopio Electrónico de Barrido o Scanning Electron Microscope (SEM), utiliza en vez de la luz para formar la imagen un haz de electrones. Al tener una gran profundidad de campo puede enfocar la superficie muy grande de la muestra y en alta resolución. Esto último permite ver imágenes muy cercanas en la muestra con una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de equipos SEM sólo requieren que estas sean conductoras. Lo cual en los metales no es muy complicado ya que en su mayoría son conductores en mayor o menor medida.

En el microscopio electrónico de barrido si la muestra no fuera conductora generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectadas en una imagen. Su resolución está entre 4 y 20 μm , dependiendo del microscopio. Permite una aproximación profunda al mundo atómico. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.

El equipo utilizado ha sido un JEOL JSM 6300. Se han tomado imágenes tanto por electrones secundarios como por electrones retrodispersados que nos permite identificar las diferencias de composición de la muestra por las diferencias de pesos atómicos a partir de distintas tonalidades en la escala de grises. Se ha realizado la metalización de las muestras con una fina capa de carbono para hacer conductora la muestra de metalografía. Esto es debido a que la aleación se encuentra sobre un soporte plástico de PMMA.

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

6.8. Tamaño del Grano

El tamaño de grano se ha medido de manera manual a través del método planimétrico. Esto se ha hecho así ante la dificultad de utilizar un programa de tratamiento de imágenes debido al diferente ataque sufrido por algunas muestras no se identificaba correctamente los granos de manera automática. El programa visualiza e interpreta las fronteras de grano y de esta manera realiza un recuento del número de granos en una superficie y da como resultado el tamaño de grano.

Las superficies sobre las que se ha realizado el estudio estaban pulidas y con el reactivo de Kroll aplicado de manera que se pudiera observar el borde de grano sobre la superficie y realizar un recuento de grano sobre una superficie conocida. El método finalmente utilizado es el planimétrico consistente en hacer un círculo de radio conocido y realizar un recuento de granos completamente dentro del círculo y los que solo están dentro en parte. Estos últimos se parten por dos de manera que los que están en mayor dimensión dentro del círculo compensan con los que menos. Las formulas aplicadas son las siguientes:

En primer lugar se realiza el recuento de granos que se encuentran dentro de la circunferencia de radio conocido.

$$n^{\circ} \text{ total granos} = n^{\circ}_{g_e} + \frac{n^{\circ}_{g_m}}{2}; \quad (1)$$

Dónde $n^{\circ}_{g_e}$ es el número de granos enteros; $n^{\circ}_{g_m}$ = número de granos a medias o cortados por la circunferencia

Posteriormente se calcula el área de la circunferencia

$$\text{Área}_{\text{circunferencia}} = \pi \times r^2; \quad (2)$$

Donde el radio de la circunferencia seleccionado para aplicar el método es de 100 μm en todos los casos.

$$\text{Área}_{\text{circunferencia}} = \pi \times r^2 = \pi \times 100^2 = 31.416 \mu\text{m}^2$$

Y el área de grano se resuelve con la siguiente ecuación

$$\text{Área de grano} = \frac{\text{Área circunferencia}}{n^{\circ} \text{ total granos}} ; \quad (3)$$

$$r_{\text{eq. grano}} = \sqrt{\frac{\text{Área grano}}{\pi}} \quad (4)$$

$$\text{Tamaño de grano o } d_{\text{eq. grano}} = r_{\text{eq. grano}} \times 2 \quad (5)$$

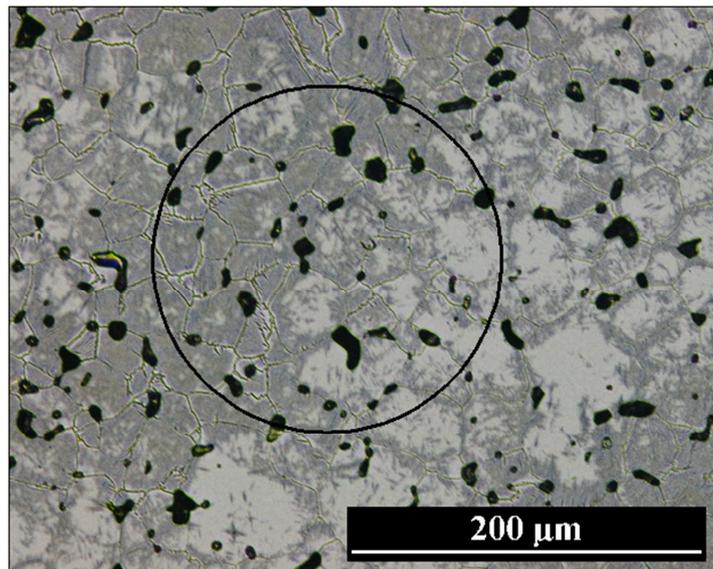


Figura 32. Círculo de radio 100 μm sobre el que se ha aplicado el método planimétrico para conocer el tamaño de grano

6.9. Porosidad

La porosidad de las aleaciones se ha medido con un programa de tratamiento de imágenes. Las superficies sobre las que se ha realizado el estudio estaban pulidas y sin aplicar el reactivo de Kroll de manera que la superficie fuera lo más homogénea y definida posible. Esto es debido a que el programa binariza la imagen en dos colores de manera que la zona

clara representa la superficie y la oscura representa los poros. Es una manera sencilla de poder contabilizar la porosidad de las muestras

Las imágenes con las que se ha trabajado son como la que se muestra En la siguiente figura.

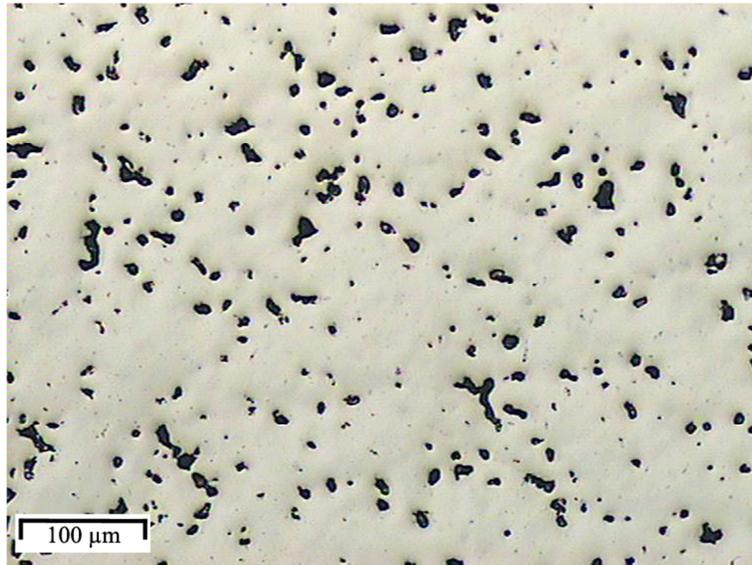


Figura 33. Imagen de la aleación Ti-30Nb para obtener la porosidad.

Fuente: Desarrollo y caracterización de las aleaciones de Ti-Nb-Sn obtenidas por pulvimetalurgia. Francisco Devesa. Mayo 2013.

Posteriormente se muestra la misma imagen pero con la binarización ya realizada. En color rojo aparecen los píxeles que se cuentan como poro. Posteriormente se realiza un recuento automático de los píxeles coloreados y los que no, obteniendo el porcentaje de porosidad.

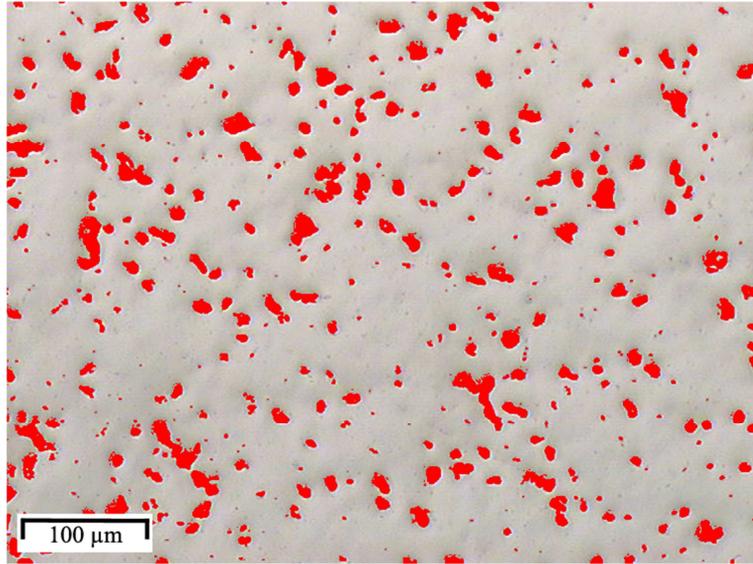


Figura 34. Imagen de la aleación Ti-30Nb con la binarización y el recuento de píxeles de poros para obtener la porosidad.

Fuente: Desarrollo y caracterización de las aleaciones de Ti-Nb-Sn obtenidas por pulvimetalurgia. Francisco Devesa. Mayo 2013.

6.10. Ensayo Flexión

El ensayo de flexión se ha realizado sobre todas las probetas de PM de la misma manera. Para los ensayos se ha utilizado un banco de ensayo modelo Autograph AG-X plus series de la compañía Shimadzu este banco de ensayos admite un rango de fuerzas para la célula de carga que lleva colocada de ± 20.000 N con una distorsión teórica de $\pm 0,3$ %.

En el equipo se deben introducir datos de la muestra tales como el grosor, el espesor y la distancia entre apoyos para el cálculo de las tensiones. Estos datos se han tomado con un pie de rey. En el equipo se controlan datos tales como la fuerza, la tensión, velocidad de avance, etc. y se adquieren también datos de fuerza, tensión, deformación, curva fuerza-desplazamiento, etc.

El equipo consta de un banco de ensayos que envían los datos a un módulo de control y adquisición de datos que es el encargado de recibir y establecer todas las alarmas y datos del ensayo. Todo esto a su vez está conectado con un ordenador donde se visualizan y

controlan todos los datos y variables. En la imagen que se muestra a continuación se muestra todo el equipo.

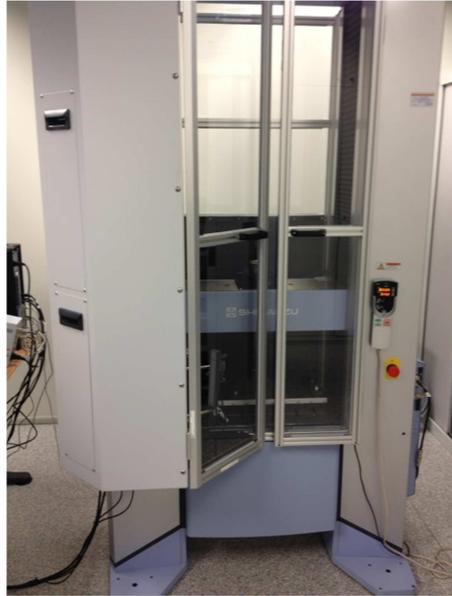


Figura 35. Equipo de ensayo a flexión

Las variables con la que se han realizado los ensayos son las siguientes:

- Tipo de ensayo: Flexión 3 puntos
- Velocidad del ensayo: 0,5 mm/min



Figura 36. Probeta rectificada colocada sobre dos apoyos donde el punzón superior aplica la carga en el equipo de ensayo.

El equipo toma medidas de carga y desplazamiento del punzón superior del equipo. Con estos datos y los de las dimensiones de las probetas se pueden calcular datos como la tensión, la deformación y una aproximación al módulo elástico que llamaremos módulo de flexión y que se calcula gracias a la pendiente de la recta tensión deformación.

$$\sigma = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times a^2} \quad (6)$$

Donde σ es la tensión; F es la fuerza aplicada; L es la longitud entre apoyos; b es la anchura de la muestra y a es el grosor.

$$\delta = \frac{6 \times D \times a}{L^2} \quad (7)$$

Donde δ es la deformación; D es el desplazamiento; L es la longitud entre apoyos y a es el grosor de la muestra.

$$\text{Módulo de flexión} = \frac{m \times L^3}{4 \times b \times a^3} \quad (8)$$

Donde la m es la pendiente de la recta tensión-deformación; L es la longitud entre apoyos; b es la anchura de la muestra y a es el grosor.

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (9)$$

Donde m es la pendiente de la recta; x_1 y_1 son las coordenadas del pto 1 en los ejes x e y respectivamente; x_2 y_2 son las coordenadas del pto 2 en los ejes x e y respectivamente;

6.11. Ensayo Dureza Vickers

Para el ensayo de dureza se ha utilizado un equipo de la marca Computest SC consistente en un módulo de ensayos que aplica una carga en este caso de 5 Kp sobre la muestra y otro módulo que mide automáticamente la huella que deja sobre esta a través de la penetración y de esa manera mide la dureza en HV.

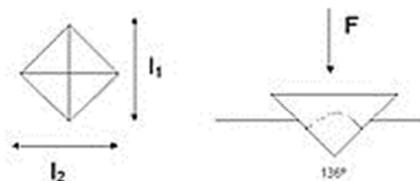


Figura 36. Indentador de base cuadrada para el ensayo de dureza de Vickers.

Comentar que en el ensayo de dureza de Vickers el indentador es una pirámide de base cuadrada como la que se muestra en la imagen superior. En la siguiente imagen se muestra el equipo al completo y en la segunda se muestra el módulo de ensayo ajustado para realizar el ensayo aplicando la carga.



Figura 37. Equipo de ensayo de dureza



Figura 38. Módulo de ensayos que aplica una carga sobre la muestra y transfiere la penetración al módulo de control

De normal los equipos no miden automáticamente la penetración que se ha generado sobre la superficie de la muestra y se mide la dureza a través de la observación con un microscopio. Se miden las diagonales formadas por el indentador con forma piramidal de base cuadrada y se hace el promedio. Este dato junto que la carga y el ángulo de la pirámide se insertan sobre la siguiente fórmula:

$$HV = \frac{P}{A} = \frac{P}{\frac{d^2}{2\sin^{\alpha/2}}} = \frac{2P\sin^{\alpha/2}}{d^2} \quad (10)$$

Donde P representa la carga aplicada y debe estar entre 1 y 120 Kp; A es el área; d es el promedio de las diagonales de la pirámide; α es constante e igual a 136° , debido a esto en la práctica se usa la siguiente fórmula de trabajo:

$$HV = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (11)$$

7. Resultados

En el apartado de resultados se va a comentar cuales son los resultados que se han obtenido a lo largo de la investigación en cada una de las partes. Estos resultados han sido obtenidos en base a los apartados y parámetros anteriormente comentados y que caracterizan la investigación.

Siguiendo el esquema realizado hasta ahora se va a seguir el siguiente orden: caracterización microestructural, tamaño de grano, porosidad, ensayo de flexión y ensayo de dureza.

7.1. Caracterización Microestructural

En este apartado se muestran las imágenes y resultados obtenidos a través del microscopio óptico y electrónico. Para poder comprender mejor lo que ocurre se divide el presente apartado según el tipo de aleación Ti-xSn y Ti-30Nb-xSn incrementando el porcentaje de estaño. Lo primero que se quiere observar es cómo influye el estaño sobre el titanio independientemente del niobio. Y ya posteriormente se pasara a analizar cuál es la influencia del estaño sobre las aleaciones de interés del presente proyecto como son las Ti-30Nb. En estos apartados se mostrara los resultados en primer lugar del microscopio óptico y posteriormente el electrónico.

La microscopía óptica a pesar de ser más elemental y anterior a la electrónica es la que aporta más información de las dos. A este paso se llega después de haber hecho previamente, como ya se ha comentado, una preparación metalográfica que acaba con el ataque de la superficie de corte con el reactivo de Kroll de manera que se pueda observar la microestructura.

La microscopía electrónica se aprovecha para analizar las aleaciones y ver tanto la estructura como la composición de las zonas de interés.

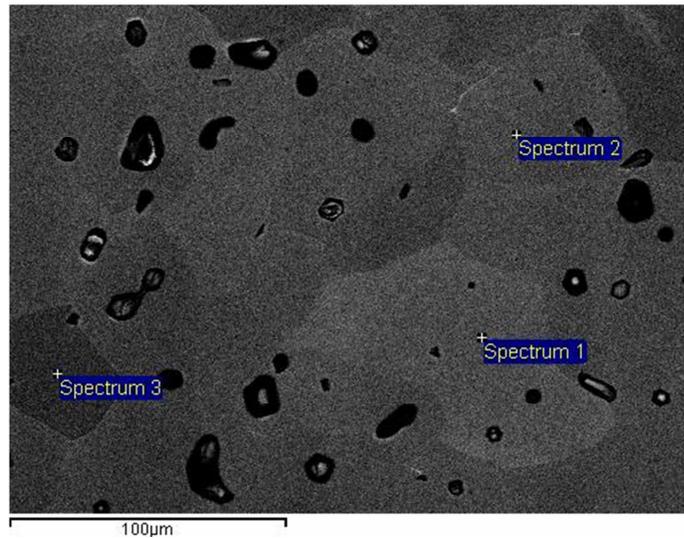


Figura 39. Superficie sobre la que se han analizado tres puntos a través de SEM con resultados similares.

Estos tipos de microscopios tienen como principal función el observar zonas con más aumentos y nitidez que el microscopio óptico y sobre todo el analizar la composición química de las zonas deseadas.

7.1.1. Ti-xSn

En primer lugar recordar que la estructura del titanio puro o en aleación con el estaño es de tipo alfa. Las capturas de la superficie de corte van de más generales a más particulares. Con lo que cada vez se observa mejor tanto la estructura como los poros.

En las siguientes imágenes se muestran las aleaciones incrementando el porcentaje de estaño. Comentar que los diferentes colores de los granos se deben principalmente a la orientación cristalina y en menor medida al diferente ataque sufrido por las muestras.

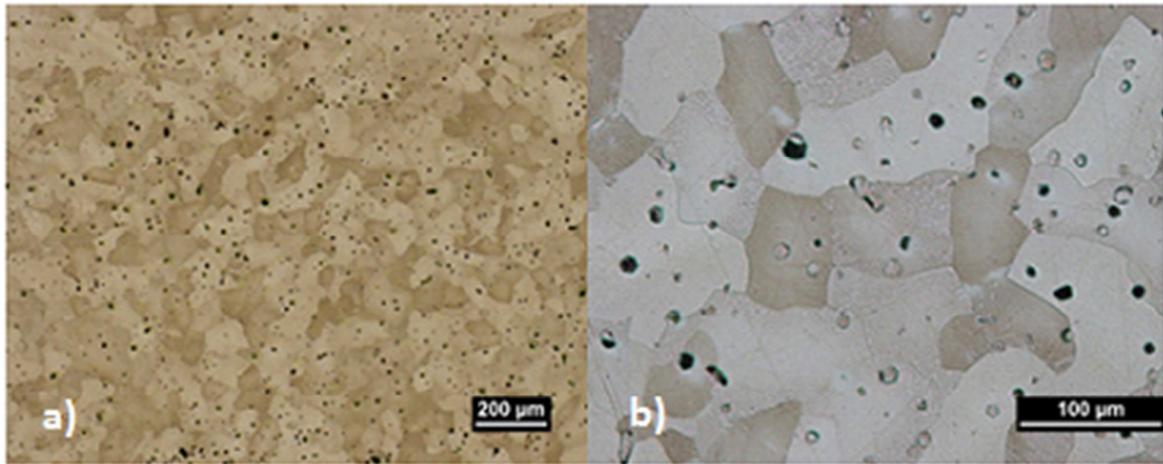


Figura 40. Vista de la microestructura de tipo alfa de Ti-1Sn. a) Vista general; b) Vista detalle.

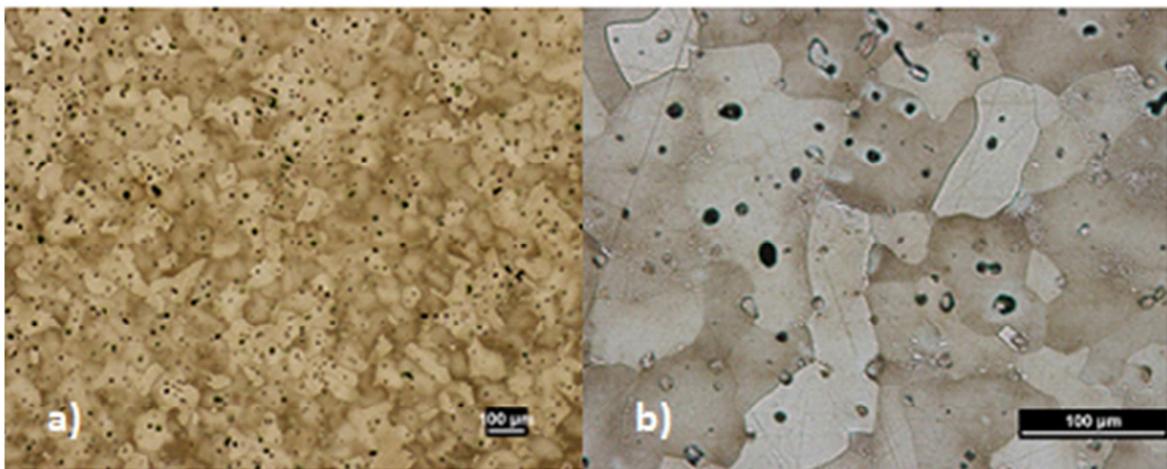


Figura 41. Vista de la microestructura de tipo alfa de Ti-2Sn. a) Vista general; b) Vista detalle.

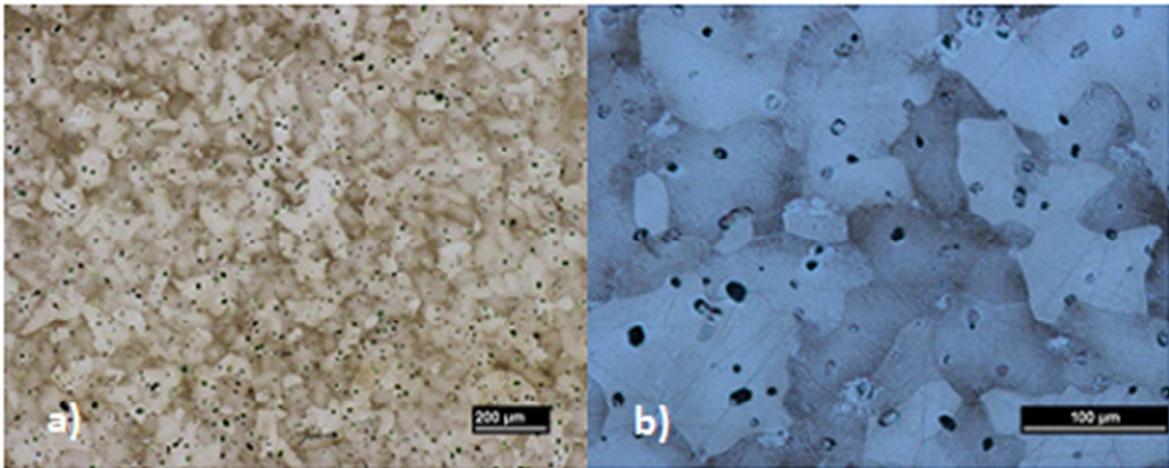


Figura 42. Vista de la microestructura de tipo alfa de Ti-3Sn. a) Vista general; b) Vista detalle.

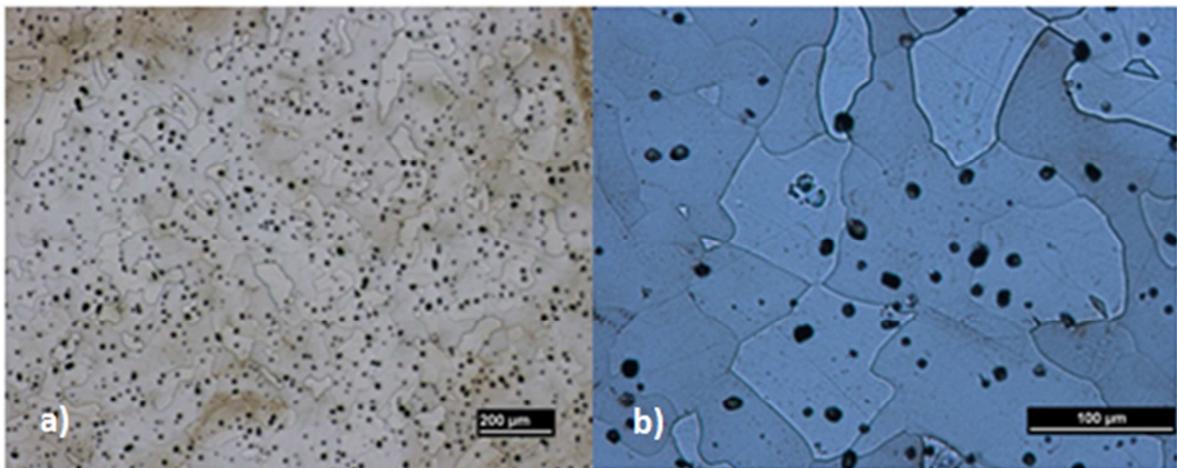


Figura 43. Vista de la microestructura de tipo alfa de Ti-4Sn. a) Vista general; b) Vista detalle.

En las anteriores imágenes se muestra como los poros no son demasiado grandes en tamaño y se han formado de manera aleatoria sin seguir una tendencia en concreto. En cuando a los granos se puede ver como a pesar de ser muy pequeña la cantidad de estaño hay unos granos más claros y otros más oscuros. Esto es debido a la orientación cristalina. Aparte también influye sobre estos el ataque sufrido por el reactivo. Se aprecia también

que conforme se aumenta la cantidad de estaño la superficie en general se muestra de color más gris claro.

En teoría cuando un titanio alfa se enfría de manera rápida se produce un grano fino y acircular. En cuanto a la forma del grano se puede decir que es acircular a pesar de haber tenido un enfriamiento lento y controlado. Sí que se observa como los poros tienen una forma mayoritariamente circular. En cuanto al ataque sufrido por el reactivo de Kroll a medida que se aumenta la cantidad de aleante la pieza se ha visto menos afectada por este.

Más adelante se continúa con las imágenes y análisis realizados con microscopía electrónica (SEM). En primer lugar se ha analizado tanto los tipos de elementos que se encontraban sobre la superficie como su porcentaje sobre el peso y atómico. En la imagen de a continuación se aprecia el espectro analítico tipo de estas aleaciones. Lo siguiente que se muestra son las tablas de la composición de cada aleación.

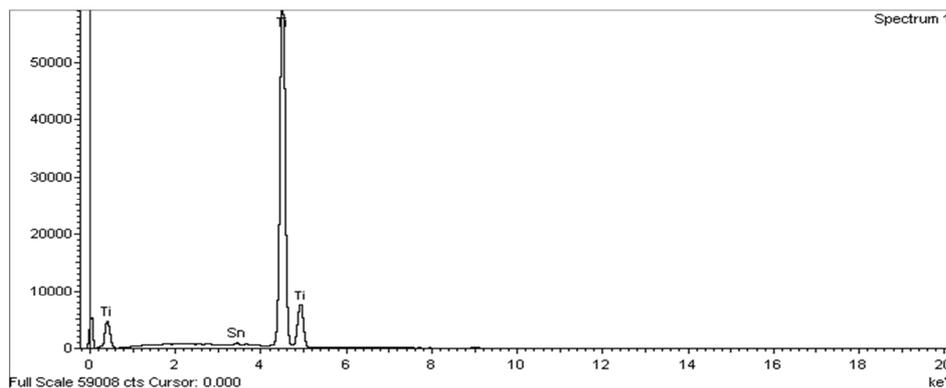


Figura 44. Espectro analítico de la aleación Ti-1Sn

Tabla 12. Análisis SEM general Ti-1Sn

Ti-1Sn		
Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
Ti	98,87	99,54
Sn	1,13	0,46

Tabla 13. Análisis SEM general Ti-2Sn

Ti-2Sn		
Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
Ti	97,75	99,08
Sn	2,25	0,92

Tabla 14. Análisis SEM general Ti-3Sn

Ti-3Sn		
Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
Ti	96,64	98,62
Sn	3,36	1,38

Tabla 15. Análisis SEM general Ti-4Sn

Ti-4Sn		
Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
Ti	95,72	98,23
Sn	4,28	1,77

En los puntos que se ha analizado a través de SEM se comprueba a través de las tablas y los espectros analíticos que la homogeneización es bastante buena ya que el peso de cada material apenas varía alguna décima o centésima en todas las zonas analizadas.

La mayor diferencia encontrada en cuanto a porcentaje en peso de las aleaciones se encuentra en la Ti-3Sn en la que llega a haber un 0,36% más de estaño del que debería encontrarse en teoría. Se han analizado tanto los granos más claros como los más oscuros y el resultado es que no se ve que exista una relevancia en la concentración de un material u otro como para indicar que son estos los que provocan que le den la coloración y se debe únicamente al ataque del reactivo y a la orientación cristalina.

En la muestra de Ti-1Sn se encontró una zona que se decidió analizar por su especial interés al tener un grano o elemento intergranular una coloración y forma diferente al resto. Este se muestra en la siguiente imagen y es de color blanco con forma alargada.

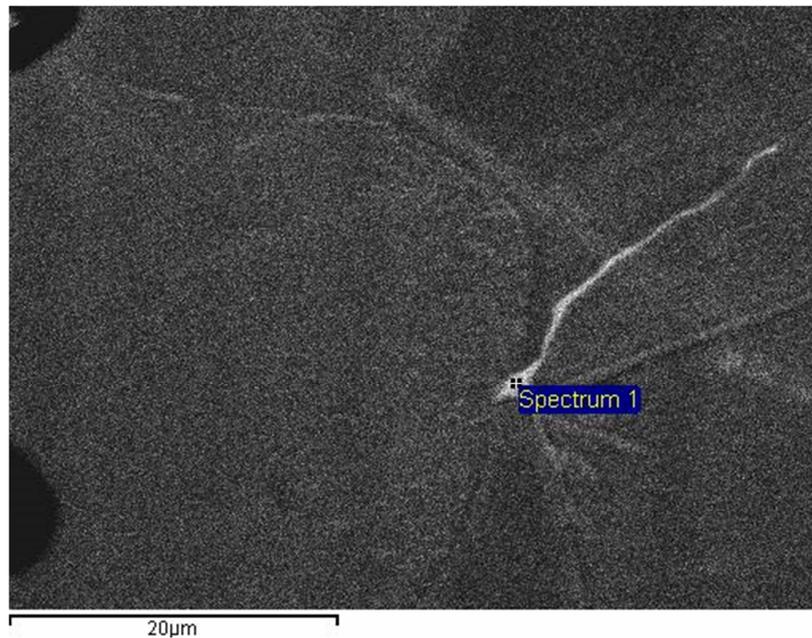


Figura 45. Elemento intermetálico encontrado en la estructura de Ti-1Sn

Al estudiar la zona se aprecia que es una contaminación por hierro de la muestra producida durante el proceso de pulvimetalurgia y no es una estructura producida por el tipo de aleación. En la siguiente tabla y espectro se aprecia los elementos encontrados.

Tabla 16. Análisis SEM de partícula extraña en Ti-1Sn

Ti-1Sn		
Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
Ti	88,59	90,38
Ce	0,19	0,18
Mn	0,49	0,44
Fe	9,89	8,65
Sn	0,84	0,34

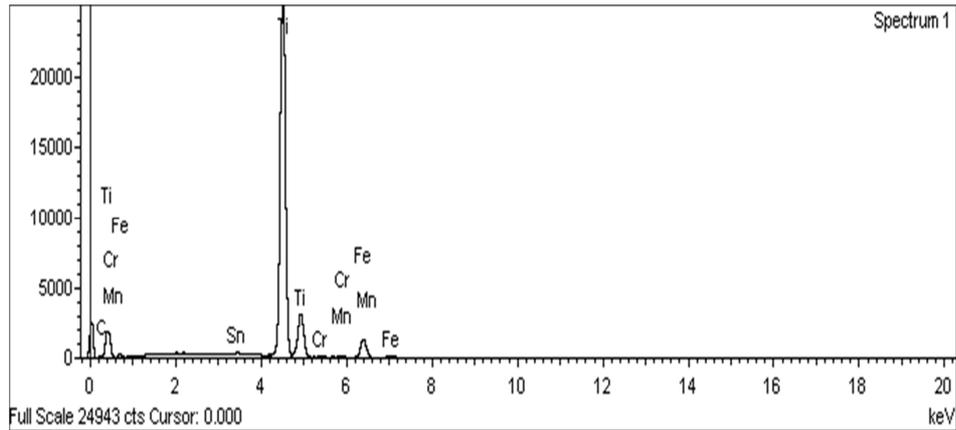


Figura 46. Espectro analítico de la aleación Ti-1Sn

7.1.2. Ti-30Nb-xSn

A continuación se analizan las imágenes de las aleaciones de Ti-Nb en las que se va añadiendo estaño para ver cuál es la influencia que tiene este sobre la aleación y su microestructura. A diferencia de la aleación Ti-Sn donde la microestructura era tipo alfa en las Ti-Nb-Sn el Niobio es un metal betágeno que favorece que la microestructura del titanio sea de tipo beta.

En primer lugar se muestran las imágenes generales por aleación a nivel general y posteriormente se centran sobre partes de interés de la superficie. En los mayores aumentos se centran y señalan las zonas de mayor interés. Se va como a lo largo de todo el proyecto de menor contenido en estaño (0%) a mayor (4%)

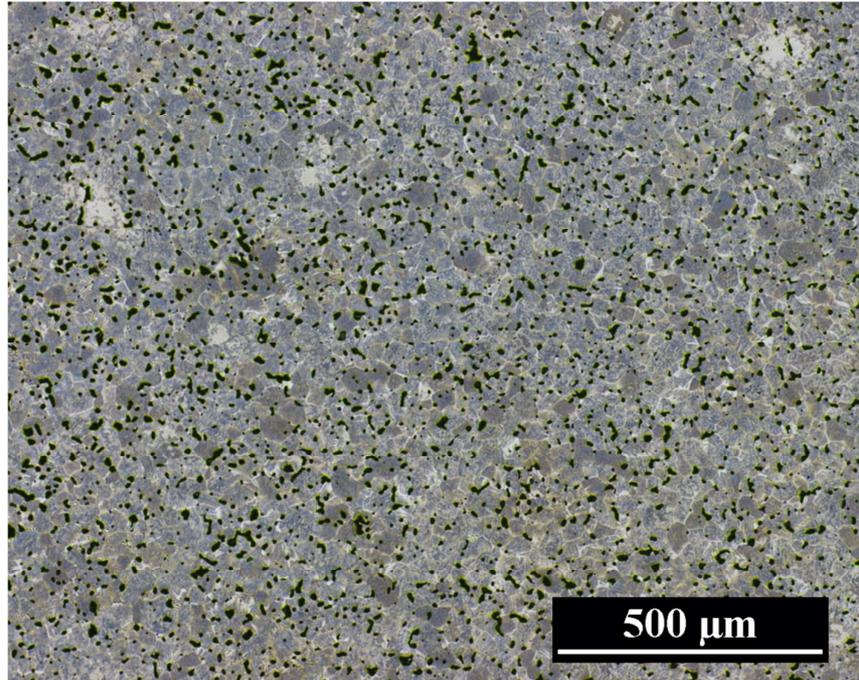


Figura 47. Vista general aleación de Ti-30Nb.

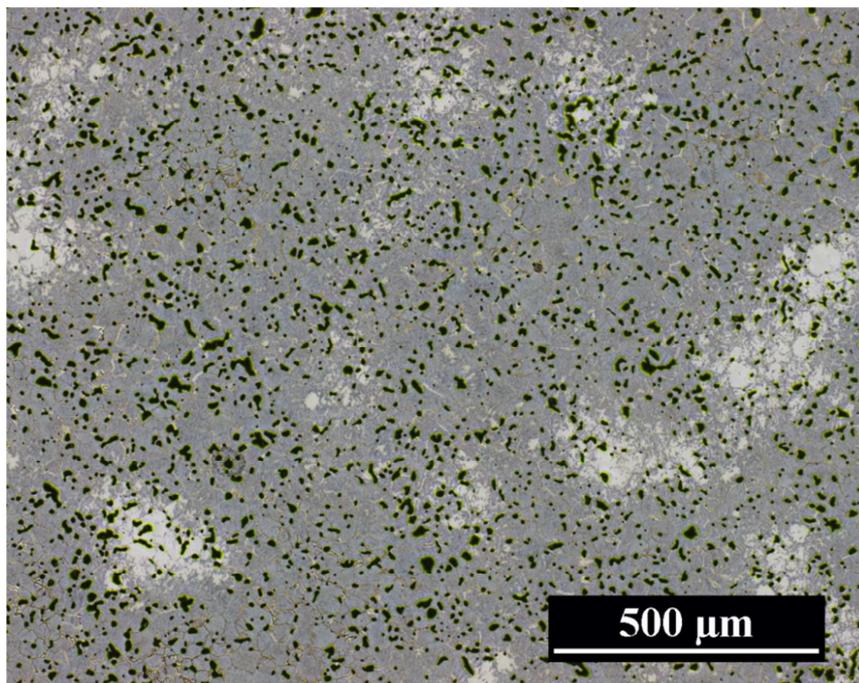


Figura 48. Vista general aleación de Ti-30Nb-2Sn.

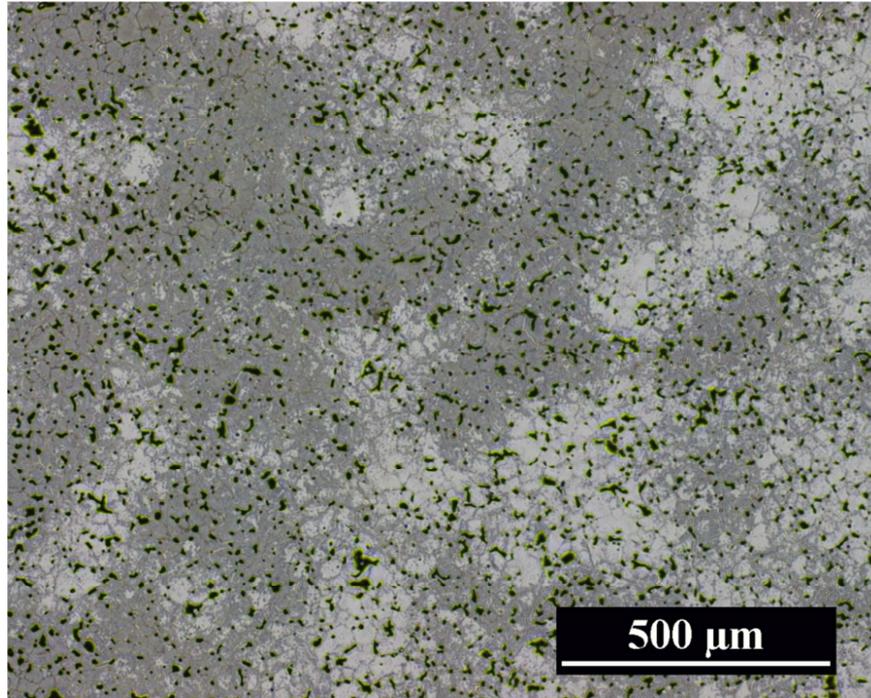


Figura 49. Vista general aleación de Ti-30Nb-4Sn.

Lo primero que se puede apreciar en las vistas generales de todas las aleaciones de tipo beta es como conforme se va aumentando la cantidad de estaño se van formando zonas más claras de color blanco en mayor número y dimensión. Estas en un principio son casi inexistentes y al final acaban representando casi la mitad de la superficie. Estas podrían deberse a una mayor concentración de niobio o estaño o por el diferente ataque químico sufrido. Las zonas más claras se han visto menos afectadas por el reactivo de Kroll y son mayoritariamente tipo beta. A priori parece apreciarse como la cantidad de poros disminuye pero aumentan en tamaño. Este último punto se analizará más adelante en el apartado de porosidad.

A pesar de que en las vistas generales se empieza a intuir como se ha formado la microestructura donde mejor se ve es en las vistas en detalle que son las que se muestran a continuación. Se puede observar como los poros tienden a formarse mayoritariamente en el borde de grano. A pesar de tener una estructura beta se aprecian zonas de tipo $\alpha/\alpha+\beta$ a través de una formaciones de tipo laminar o de placas. Estas zonas por lo general son más ricas en titanio que en estado puro tienen una microestructura tipo alfa, y además al

enfriarse la aleación lentamente a través del horno se ha favorecido la formación de estas estructuras tipo alfa/alfa + beta.

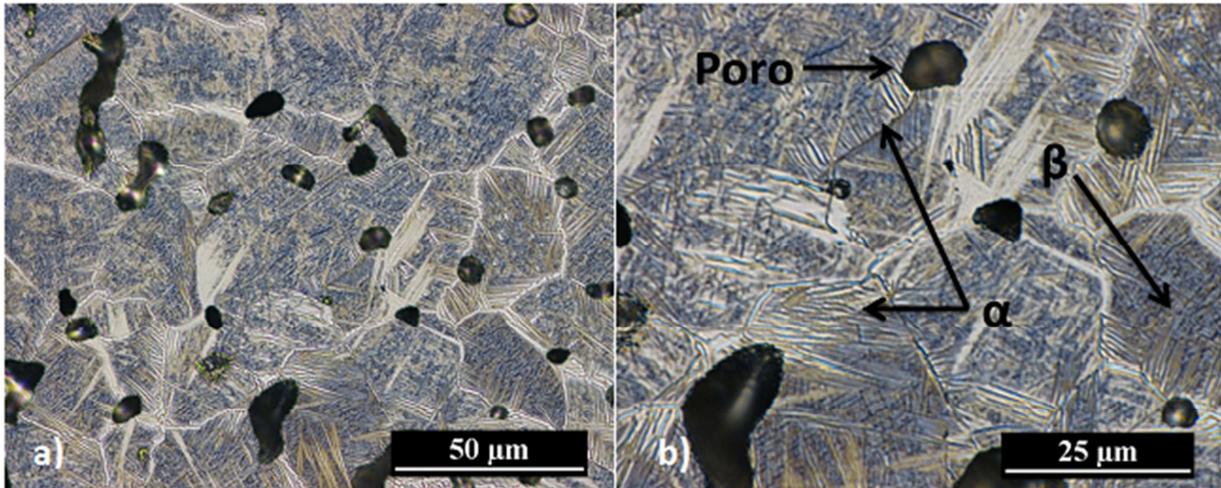


Figura 50. Vista en detalle de la aleación Ti-30Nb.

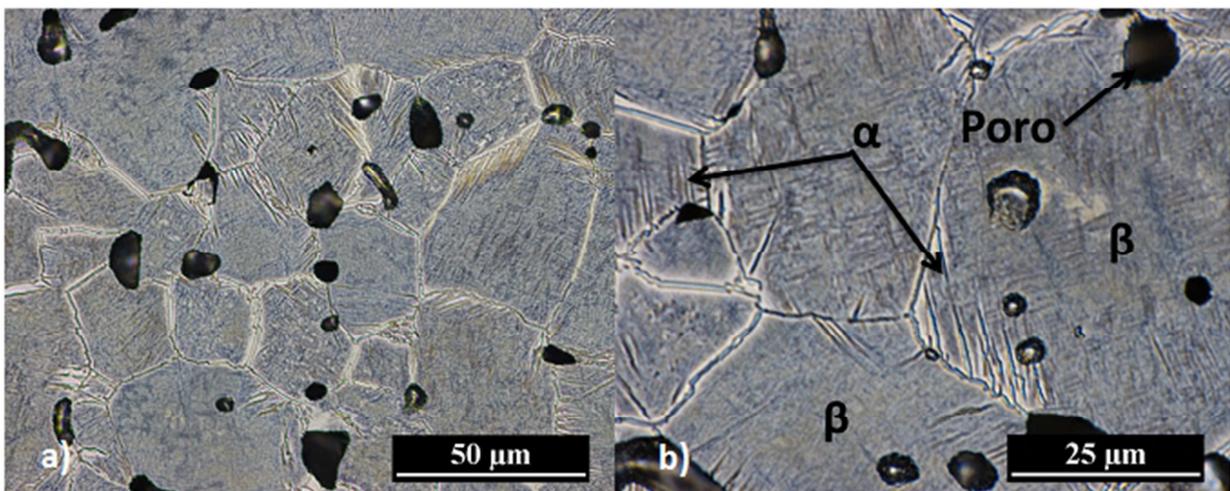


Figura 51. Vista en detalle de la aleación Ti-30Nb-2Sn.

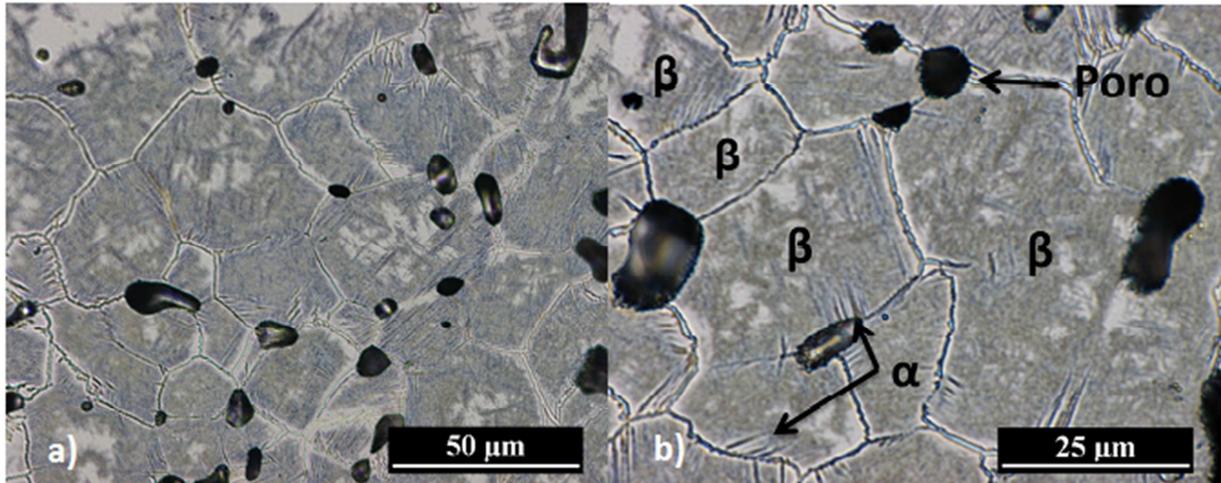


Figura 52. Vista en detalle de la aleación Ti-30Nb-4Sn.

Estas imágenes en detalle se han enfocado sobre las zonas que se han considerado más representativas de la superficie. En la imagen b de las Figuras 50, 51 y 52 se han señalado zonas de interés como poros y zonas alfa y beta para una mejor comprensión de las mismas. Como en las aleaciones de tipo alfa de Ti-Sn se muestra como conforme la superficie se ha ido esclareciendo conforme se ha introducido el estaño. Además las formaciones blancas no solo se han producido sobre la superficie de manera aleatoria sino que también se aprecia como tienden a concentrarse en el borde de grano que es donde se concentra también el titanio elemento de tipo alfa en estado puro.

Otras cosas que se pueden apreciar es como existen unas formaciones laminares o de placas de tipo $\alpha/\alpha+\beta$ que se forman en el borde de grano, donde se acumula el titanio, con tendencia a crecer a 60° de este y hacia el interior del grano. Estas se forman cuando se enfría una aleación lentamente a través de un horno como es el caso. A medida que se introduce el estaño se ve como estas formaciones decrecen en tamaño y cantidad. A pesar de esto en la segunda aleación con un 2% de estaño se aprecia cómo estas formaciones aún son numerosas y de tamaño considerable.

La microestructura tiende a ser más homogénea de tipo beta con la adición de estaño. Los granos tienden a formarse con una forma de estructura de Widmanstätten. En todas las figuras se observa un grano de microestructura tipo beta y con una homogeneidad bastante buena en cuanto a distribución y tamaño. En cuanto a los poros se forman

mayoritariamente en los bordes de grano con forma circular y también se han formado en cantidad y tamaño muy similar.

Hay que comentar que hay varias formas de conseguir estructuras beta más “puras” y son con un aumentando el tiempo de molienda, enfriamiento rápido, sobresaturando la aleación de elementos beta o ayudando a difundir la fase beta con el estaño como se ha demostrado con lo que se consigue lo anterior, es decir sobresaturar la aleación.

Dicho de otro modo se consigue ver que la adición de estaño si influye y ayuda a difundir las aleaciones Ti-Nb consiguiendo una estructura de tipo beta más homogénea a lo largo de la muestra.

Más adelante se continúa con las imágenes y análisis realizados con microscopia electrónica (SEM). En primer lugar se ha analizado tanto los tipos de metales se encuentran sobre la superficie como su porcentaje en peso y atómico. Lo primero que se muestra es el microscopio cogiendo una superficie para analizarla.

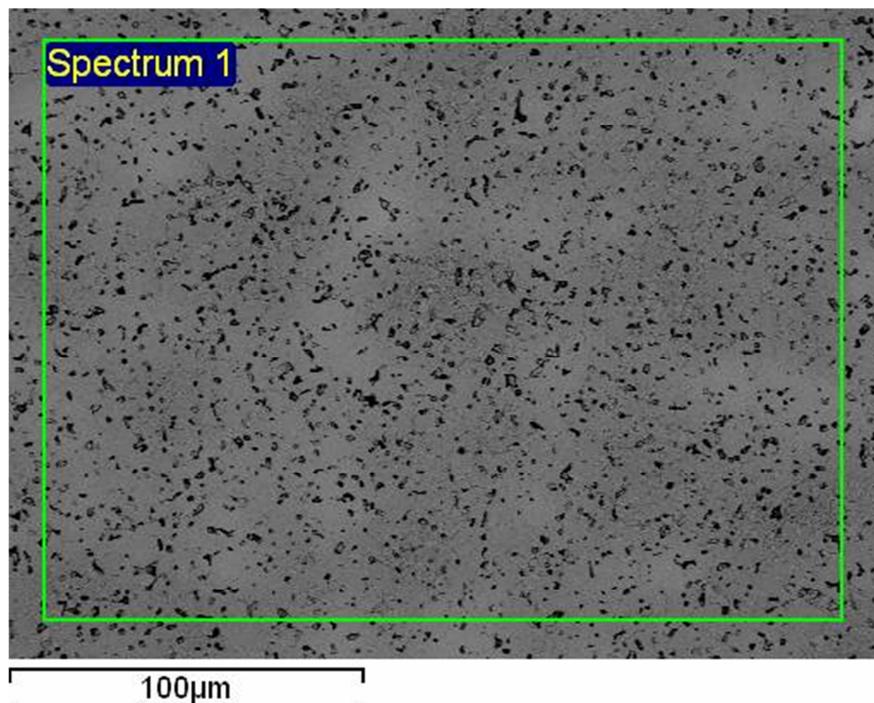


Figura 53. Muestra de superficie de la aleación Ti-30Nb para su análisis general por SEM.

En la imagen de a continuación se aprecia el espectro analítico tipo de estas aleaciones. Lo siguiente que se muestra son las tablas de la composición de cada aleación de manera general sobre la superficie. Como anteriormente se van mostrando las aleaciones en orden según adición de estaño de menos (0Sn) a mas (4Sn).

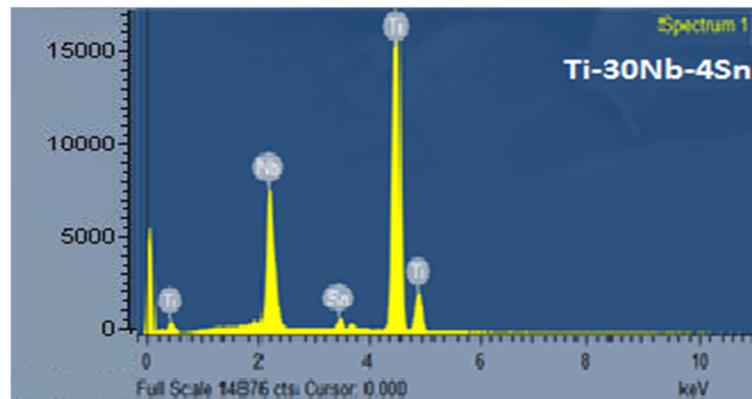


Figura 54. Espectro composición de la aleación Ti-30Nb-4Sn

En este apartado lo primero que se ha hecho al igual que en el anterior es analizar la composición de las aleaciones de manera general mostrando los resultados a través de tablas dando el porcentaje en peso y atómico. Esta operación se ha realizado en todas las aleaciones del proyecto.

Tabla 17. Análisis SEM general Ti-30Nb

Ti-30Nb		
Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
Ti	67,53 ± 0,14	80,14
Nb	32,47 ± 0,14	19,88

Tabla 18. Análisis SEM general Ti-30Nb-2Sn

Ti-30Nb-2Sn		
Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
Ti	64,83 ± 0,26	78,35
Nb	33,24 ± 0,25	20,71
Sn	1,94 ± 0,13	0,95

Tabla 19. Análisis SEM general Ti-30Nb-4Sn

Ti-30Nb-4Sn		
Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
Ti	65,04 ± 1,81	78,74
Nb	30,84 ± 1,77	19,25
Sn	4,12 ± 1,01	2,01

En los análisis realizados se ve que las aleaciones aunque poseen mayores diferencias entre su valor estequiométrico y el analizado que en el apartado anterior estos valores no son importantes. Sí que hay que reseñar que la aleación Ti-30Nb-2Sn tiene un porcentaje de niobio un 3% superior al que debería aunque no es algo normal y que indica que en alguna zona no se ha mezclado la proporción deseada por lo que se podría aumentar el tiempo de mezclado.

A continuación se van a analizar las imágenes y tablas de un estudio previo realizado por Paco Devesa de la UPV con fecha de Mayo de 2013 acerca del “Desarrollo y caracterización de las aleaciones de Ti-Nb-Sn obtenidas por pulvimetalurgia” que estudia también la aleación Ti-30Nb-xSn ya que existen diferencias según aleación, zonas y granos para poder comprender mejor que sucede.

Ya que en esta aleación coexisten zonas con estructura alfa + beta y beta se van a comparar ambas en las imágenes únicamente en detalle ya que las generales no aportan más información de la ya vista y analizada. Se van a mostrar, por tanto, a continuación las imágenes en detalle de cada una de las zonas de cada aleación para seguidamente analizar las tablas de composición de cada una de estas.

Como se puede apreciar dentro de la superficie de la aleación se encuentran zonas con mayor concentración de formaciones alfa + beta y zonas con mayor concentración de formaciones beta.

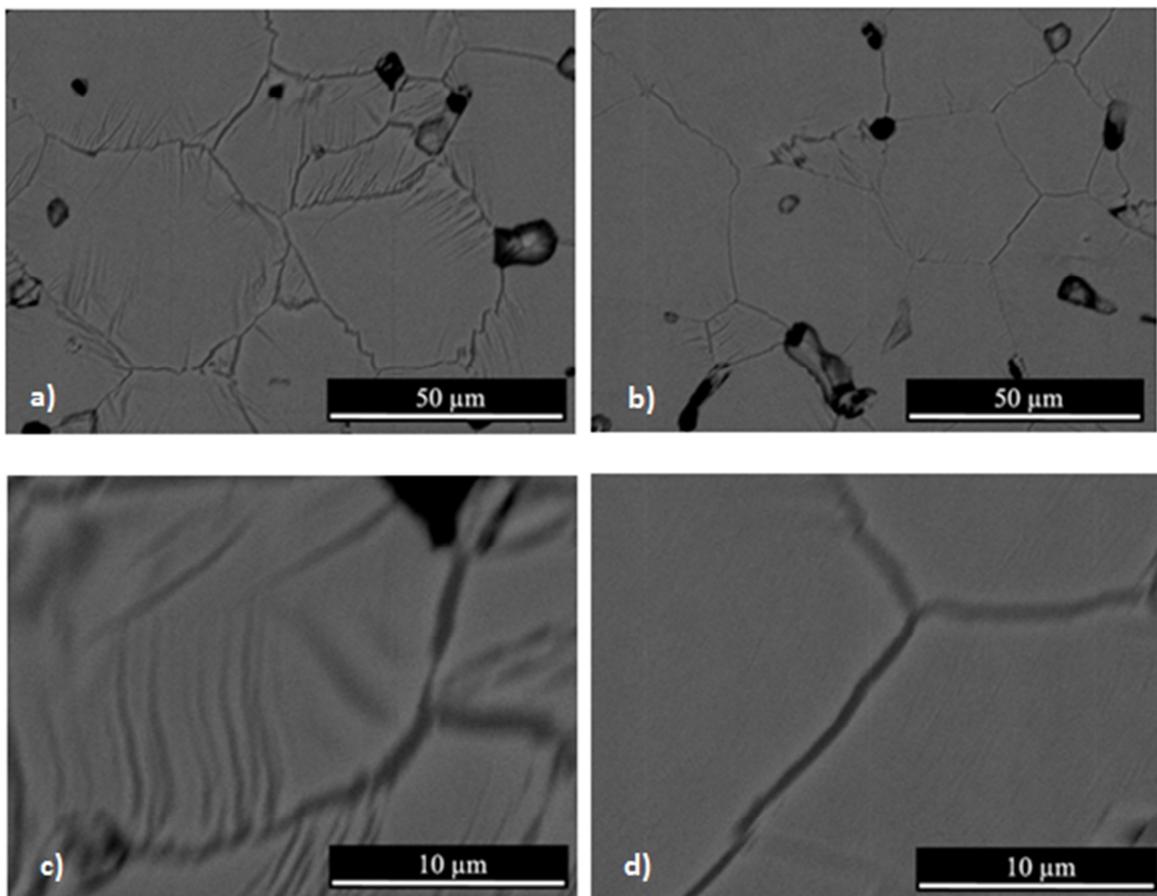


Figura 55. Imágenes en detalle de la aleación Ti-30Nb; a) y c) muestra las zonas ricas en microestructuras $\alpha+\beta$; b) y d) zonas más ricas en microestructuras β .

En la siguiente tabla se muestra una comparación de la composición entre una zona con gran cantidad de formaciones alfa + beta y otra zona de microestructura completamente beta. Como se muestra las diferencias no son muy grandes aunque sí que se aprecia que en ambas partes las concentraciones de niobio son por encima de la estequiométrica. En la

zona completamente beta la concentración de niobio es aproximadamente un 1,5% superior que en la otra zona. Lo cual confirma la teoría de que el niobio es un material betágeno para el titanio.

Tabla 20. Análisis SEM sobre zona alfa+beta y zona beta de Ti-30Nb

Ti-30Nb	Zona alfa + beta		Zona beta	
Elemento	Peso (%)	Atómico (%)	Peso (%)	Atómico (%)
Ti	66,24 ± 0,26	79,19	64,8 ± 0,26	78,3
Nb	33,76 ± 0,26	20,81	35,2 ± 0,26	21,7

Como se aprecia en la tabla número 20 el porcentaje de niobio es en el primer caso un 3,76 por encima de la proporción estequiométrica mientras que en el segundo caso el porcentaje es un 5,2 por encima. Se muestra como en las zonas con mayor concentración de formaciones beta el porcentaje de niobio es superior.

En la segunda aleación Ti-30Nb-2Sn ya se comienza a introducir estaño. Se aprecia como aún siguen habiendo formaciones tipo alfa + beta aunque estas se van reduciendo en tamaño y cantidad. También se muestra como hay más homogeneidad en la microestructura a lo largo de la superficie. En la imágenes de la derecha con estructuras tipo beta de la siguiente figura las estructuras tipo alfa + beta son casi inexistentes. Esto quiere decir que la adición de titanio ha ayudado a difundir al niobio reduciendo las formaciones alfa + beta.

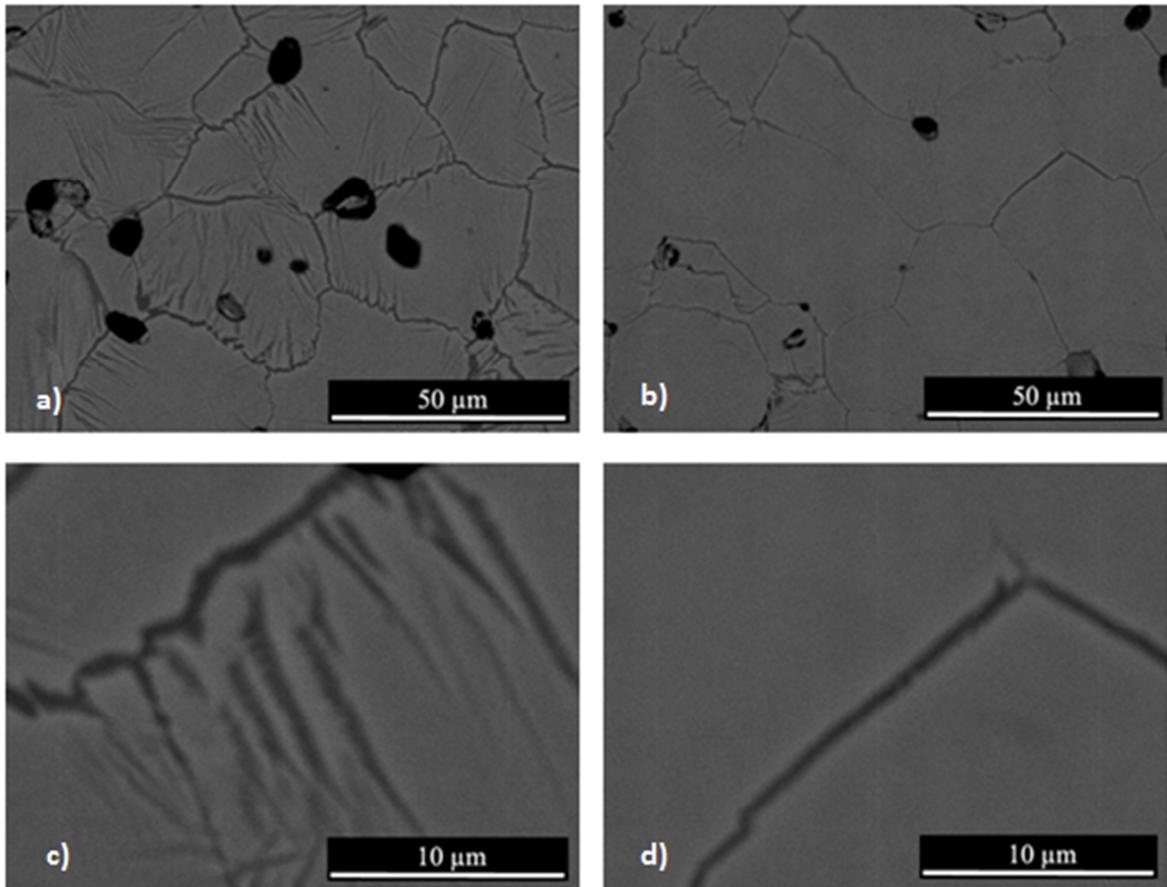


Figura 56. Imágenes en detalle de la aleación Ti-30Nb-2Sn; a) y c) muestra las zonas ricas en microestructuras $\alpha+\beta$; b) y d) zonas más ricas en microestructuras β .

En esta segunda tabla de comparación entre las composición de las zonas se aprecia cómo se sigue la misma tendencia. Es decir las zonas con más formaciones beta tienen mayor contenido en niobio. No solo eso sino que además estas zonas tienen un ligero mayor porcentaje de estaño lo cual puede indicar que habría ayudado a difundir al niobio. Aunque la cantidad de estaño es muy similar y no parece apreciarse que se acumule mucho más en unas zonas que en otras.

Tabla 21. Análisis SEM sobre zona alfa+beta y zona beta de Ti-30Nb-2Sn

Ti-30Nb-2Sn	Zona alfa + beta		Zona beta	
Elemento	Peso (%)	Atómico (%)	Peso (%)	Atómico (%)
Ti	66,13 ± 0,26	79,32	65,27 ± 0,26	78,73
Nb	31,93 ± 0,26	19,74	32,25 ± 0,31	20,06
Sn	1,94 ± 0,13	0,94	2,48 ± 0,16	1,21

Por último se encuentra la aleación con mayor cantidad de estaño que es la Ti-30Nb-4Sn. En esta se confirma la tendencia de las anteriores aleaciones en el que se va reduciendo las formaciones laminares tanto en número como en tamaño como se apreciaba también en microscopía óptica. Como se muestra la uniformidad de las zonas beta es la mayor de todas. En las zonas de mayor concentración de estructuras beta se ve el borde de grano más definido y las formaciones laminares alfa + beta no existen o son casi inexistentes.

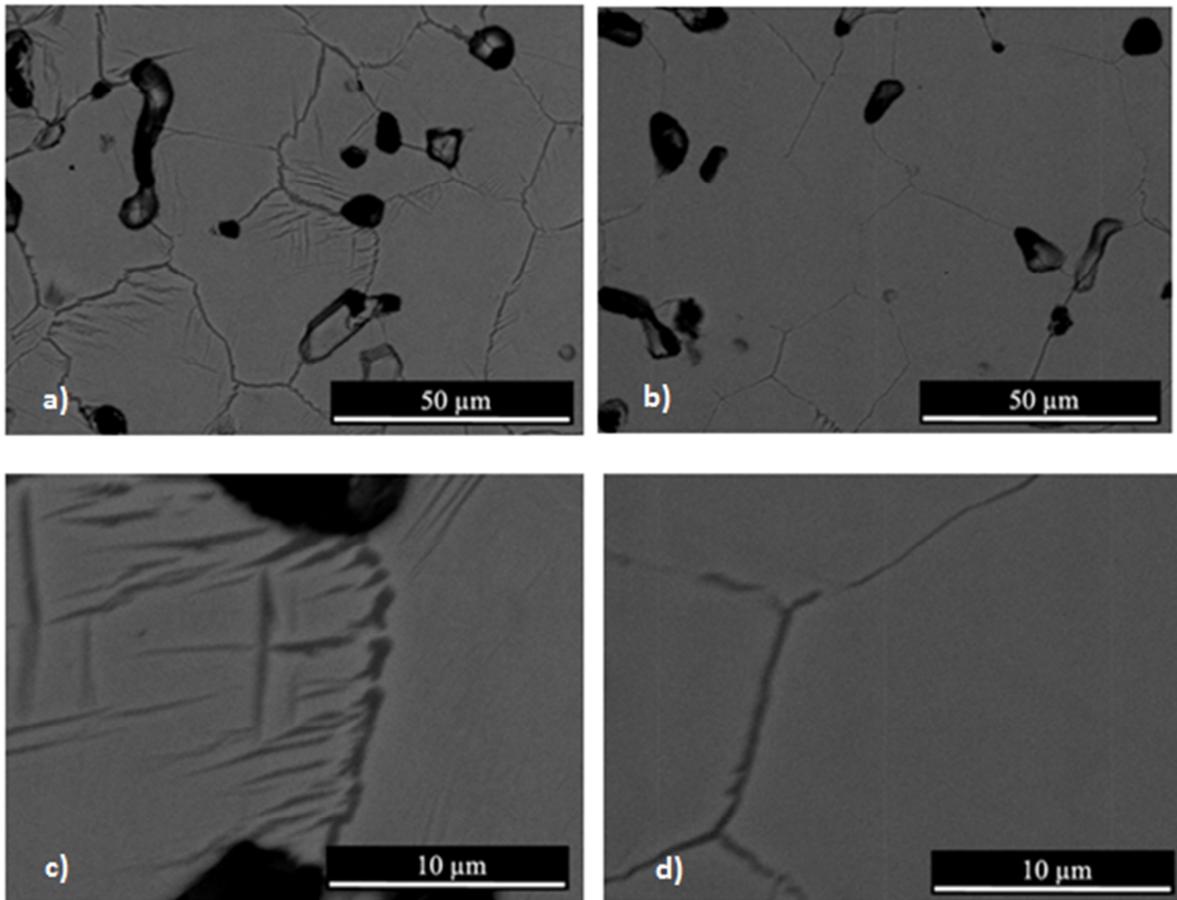


Figura 57. Imágenes en detalle de la aleación Ti-30Nb-4Sn; a) y c) muestra las zonas ricas en microestructuras $\alpha+\beta$; b) y d) zonas más ricas en microestructuras β

La última tabla comparativa entre las zonas alfa + beta y beta se aprecia como en las demás el mayor porcentaje de niobio en estas últimas siendo la cantidad de estaño casi igual aunque en este caso el porcentaje de estaño en las zonas con mayor cantidad de formaciones beta es menor.

Tabla 22. Análisis SEM sobre zona alfa+beta y zona beta de Ti-30Nb-4Sn

Ti-30Nb-4Sn	Zona alfa + beta		Zona beta	
	Peso (%)	Atómico (%)	Peso (%)	Atómico (%)
Ti	65,89 ± 0,23	79,37	64,14 ± 0,23	78,03
Nb	30,02 ± 0,22	18,64	32,02 ± 0,22	20,08
Sn	4,09 ± 0,12	1,99	3,84 ± 0,13	1,88

Por tanto se concluye que el niobio como se dice en la teoría es un elemento betágeno que favorece la formación de estructuras beta. Que el efecto del niobio se ve favorecido con la introducción de estaño en la aleación. Que aunque en las zonas más ricas en estructuras beta hay más cantidad de niobio esta cantidad no llega a ser demasiado grande. Que el estaño a pesar de favorecer la difusión del niobio no se ha demostrado de forma clara que este se acumule en las zonas beta tampoco.

7.2. Tamaño de Grano

El tamaño de grano se ha estudiado de forma manual a través del método planimétrico tal como se explica en el apartado 6.8. acerca del tamaño de grano. Este método a pesar de ser muy básico puede dar una idea clara de cuál es el tamaño de grano y así poder estudiarlo de manera sencilla. En primer lugar se muestra como siempre las aleaciones Ti-xSn.

Tabla 23. Tamaño de grano aleaciones Ti-xSn

Aleación	Tamaño de grano (μm)
Ti-1Sn	62,58 \pm 3,78
Ti-2Sn	66,08 \pm 5,39
Ti-3Sn	71,13 \pm 6,31
Ti-4Sn	70,71 \pm 2,85

En estas aleaciones de Ti-Sn se aprecia como el estaño actúa como engrosador del grano. Conforme se aumenta el contenido en estaño se aprecia como su tamaño aumenta. Esta estructura es de tipo alfa por lo que los resultados de este apartado no son totalmente comparables con los resultados de las estructuras tipo beta de Ti-Nb-Sn que se muestran a continuación.

Tabla 24. Tamaño de grano de las aleaciones Ti-30Nb-xSn

Aleación	Tamaño de grano (μm)
Ti-30Nb	34,06 \pm 1,03
Ti-30Nb-2Sn	34,12 \pm 2,32
Ti-30Nb-4Sn	35,36 \pm 0,39

Como se ve en la tabla sobre el tamaño del grano en la estructura tipo beta el estaño ha engrosado muy ligeramente el grano. Hay que comentar que el crecimiento del grano se ha producido de manera muy ligera y en cualquier caso hay que tener en cuenta la desviación de las aleaciones que está prácticamente dentro del rango de la aleación sin estaño a la que lleva un 4% del mismo.

Para apoyar el estudio del presente proyecto este se apoya estudios anteriores. Un proyecto de investigación de la UPV de Paco Devesa [39] ya comentado con anterioridad concluye que con la adición de estaño se produce un leve afinamiento de grano. Hay que comentar que en el presente proyecto y en el de la UPV las tendencias a pesar de ser contrarias son muy leves y con desviaciones relativamente altas.

Tabla 25. Tamaño de grano aleaciones Ti-30Nb-XSn

Aleación	Tamaño de grano (μm)
Ti-30Nb	53,3 \pm 1,05
Ti-30Nb-2Sn	50,38 \pm 0,9
Ti-30Nb-4Sn	49,99 \pm 1,17

Fuente: Desarrollo y caracterización de las aleaciones de Ti-Nb-Sn obtenidas por pulvimetalurgia. Francisco Devesa. Mayo 2013.

Hay que comentar que un tamaño inferior de grano no es deseado en el campo biomédico debido a que podría fragilizar y endurecer la aleación entre otros factores. A pesar de esto se considera que son mayores los beneficios que aporta su adición, al conseguir una estructura más homogénea de tipo beta, que ductiliza el material como se muestra más adelante. Y no el efecto que podría producir un ligero afinamiento del grano.

7.3. Porosidad

En este apartado se muestran los resultados de porosidad realizados sobre todas las aleaciones. Para realizar el estudio se han tomado los datos sobre varias imágenes haciendo posteriormente el promedio de cada aleación. La superficie sobre la que se ha hecho el estudio es de $2.120.714,77 \mu\text{m}^2$. Recordar que el estudio de porosidad se ha realizado sobre las superficies sin aplicar el reactivo de Kroll para que este no afecte al oscurecer zonas de la superficie y que esta permanezca lo más homogénea posible.

El estudio como se comenta anteriormente se realiza con un programa de tratamiento binario de imágenes que depende de la calidad de las mismas. Cuanto mayor sea la calidad de las imágenes mayor es la precisión del método.

En la primera tabla se muestran los resultados obtenidos sobre las aleaciones alfa Ti-xSn. De esta forma se observa la influencia del estaño únicamente sobre el titanio.

Tabla 26. Porosidad de aleaciones Ti-xSn

Aleación	Porosidad (%)
Ti-1Sn	$10,19 \pm 0,77$
Ti-2Sn	$9,6 \pm 1,15$
Ti-3Sn	$7,14 \pm 0,74$
Ti-4Sn	$7,03 \pm 1,52$

Se aprecia un ligero descenso, en la porosidad conforme aumentamos la cantidad de estaño. Hay que reseñar que el descenso de la porosidad no es demasiado grande aunque si apreciable llegando a variar un 3% igual que la variación del contenido en estaño de la primera aleación a la última. A continuación se muestra la porosidad de las aleaciones Ti-Nb-Sn.

Tabla 27. Porosidad de las aleaciones Ti-30Nb-xSn.

Aleación	Porosidad (%)
Ti-30Nb	6,81 ± 0,86
Ti-30Nb-2Sn	6,98 ± 0,32
Ti-30Nb-4Sn	5,9 ± 1,03

En la tabla referente a la aleación Ti Nb Sn se aprecia un ligero decremento de la porosidad. Hay que poner una especial atención en la precisión de los resultados. Esto se debe a que el fallo más extremo de la primera aleación y la última casi coinciden. Sin embargo en el caso de la aleación Ti-30Nb-2Sn la desviación es más baja y se aprecia que la tendencia a reducirse la porosidad es correcta. Por tanto se concluye que con el incremento de estaño se produce una reducción de la porosidad tanto en aleaciones alfa como en las beta. Siendo en el primer caso esta tendencia mayor.

7.4. Ensayo de Flexión

Este ensayo se ha realizado sobre un banco de ensayos tal como se indica anteriormente en el apartado referente a desarrollo experimental. Se recuerda que se coloca la probeta sobre dos apoyos del banco de ensayos y un punzón superior aplica un movimiento a velocidad constante midiendo la carga realizada. Previo al ensayo se han introducido las medidas de las probetas de manera individual tales como: Espesor, anchura y distancia entre los soportes inferiores que hacen de apoyos que no variarían durante todo el ensayo.

Con posterioridad se cogen todos los datos de interés que nos proporciona el equipo después de haberle introducido los datos de las probetas. Con esto ya se pueden analizar los datos primero de manera individual y posteriormente colectiva como promedio de los materiales. Los datos son: máxima Fuerza, máxima tensión, máximo desplazamiento a la máxima tensión, máxima deformación a máxima tensión y absoluta. Por último como aproximación al módulo elástico se calcula el módulo a flexión a través de la pendiente de la recta tensión-deformación como se comenta en el apartado 6.10.

En primer lugar se analizan las aleaciones de manera individual y luego a través del promedio en el que se añade a la tabla la aproximación al módulo elástico o de Young a través del módulo de flexión obtenido por medio de la pendiente de la recta tensión-deformación.

7.4.1. Ti-xSn

Lo primero que se muestra son las tablas con los datos recogidos en los ensayos de manera individual incrementando la adición de estaño.

Tabla 28. Ensayos Ti-1Sn

Ti-1Sn					
Nombre	Max. Fuerza (N)	Max. Tensión (N/mm²)	Max. Desplazamiento (mm)	Max. Deformación (%)	Max. Deformación Absoluta (%)
1.1	11.096,5	1.031,49	0,70	5,85	6,87
1.2	11.736,7	1.170,74	0,98	8,01	9,27
1.3	10.060,6	1.059,19	0,89	7,0	8,34
1.4	10.320,7	1.115,63	1,06	8,19	8,94

Tabla 29. Ensayos Ti-2Sn

Ti-2Sn					
Nombre	Max. Fuerza (N)	Max. Tensión (N/mm²)	Max. Desplazamiento (mm)	Max. Deformación (%)	Max. Deformación Absoluta (%)
2.1	11.018,5	1.084,18	0,74	6,01	7,06
2.3	11.104,9	1.171,25	1,04	8,17	9,49
2.4	11.049,8	1.087,26	0,91	7,42	8,25

Tabla 30. Ensayos Ti-3Sn

Ti-3Sn					
Nombre	Max. Fuerza (N)	Max. Tensión (N/mm²)	Max. Desplazamiento (mm)	Max. Deformación (%)	Max. Deformación Absoluta (%)
3.1	9.881,02	1.049,21	0,582	4,49	5,89
3.2	11.619,7	1.185,44	1,04	8,20	9,45
3.3	9.470,73	1.149,24	1,00	7,21	7,98
3.4	11.400,2	1.205,19	0,97	7,50	9,11

Tabla 31. Ensayos Ti-4Sn

Ti-4Sn					
Nombre	Max. Fuerza (N)	Max. Tensión (N/mm²)	Max. Desplazamiento (mm)	Max. Deformación (%)	Max. Deformación Absoluta (%)
4.1	9.804,42	1.096,62	0,78	5,81	7,06
4.2	11.223,4	1.287,71	1,26	9,28	10,56
4.3	10.571	1.223,4	1,01	7,41	8,57
4.4	9.383,58	1.081,28	0,88	6,46	8,5

Como se puede apreciar en las tablas los resultados obtenidos entre unas aleaciones y otras son muy similares ya que apenas varía un 1% la diferencia en contenido de una aleación a la siguiente. Sí que se puede apreciar, salvo algún ensayo aislado, que conforme se aumenta el contenido de estaño aumenta el desplazamiento que se produce en el banco de ensayos. Los rangos de fuerzas aplicadas y soportadas por las aleaciones son bastante similares al menos analizando los datos de manera individual.

Analizando ya la siguiente tabla de valores promedio se confirma lo que se aprecia en las tablas anteriores y es que el desplazamiento incrementa conforme se ha aumentado la cantidad de estaño aunque no el valor de referencia de este que es la deformación.

Tabla 32. Promedio ensayos Ti-xSn

Promedio					
Aleación	Max. Fuerza (N)	Max. Tensión (N/mm²)	Max. Desplazamiento (mm)	Max. Deformación (%)	Módulo de Flexión
Ti-1Sn	10.803,63 ± 761,95	1.094,263 ± 61,85	0,91 ± 0,16	7,28 ± 1,07	33.390 ± 1.942
Ti-2Sn	11.057,73 ± 43,74	1.114,23 ± 49,4	0,9 ± 0,15	7,21 ± 1,09	33.305 ± 3.954
Ti-3Sn	10.592,91 ± 1075,8	1.147,27 ± 69,36	0,9 ± 0,21	6,86 ± 1,63	42.085 ± 7.171
Ti-4Sn	10.245,6 ± 816,43	1.172,25 ± 99,9	0,98 ± 0,21	7,24 ± 1,51	42.808 ± 1.505

Como algún ensayo de cada aleación ha dado un valor relativamente diferente al resto. Esto ha tenido influencia sobre el promedio ya que no permite observar a veces la tendencia correctamente debido a la gran dispersión existente. Como ya se ha comentado al principio del apartado las proporciones de las aleaciones son muy pequeñas por lo que las diferencias entre el comportamiento de las mismas también lo son. La única afirmación que se puede realizar de manera rotunda es que la adición de estaño implica un incremento en la rigidez del material o dicho de otro modo un incremento del módulo de Young.

7.4.1. Ti-30Nb-xSn

En este subapartado se muestran los datos obtenidos sobre las aleaciones Ti-Nb-Sn en primer lugar de manera individual y luego de manera conjunta como en el anterior añadiendo a la tabla el módulo de flexión.

Tabla 33. Ensayos Ti-30Nb

Ti-30Nb					
Nombre	Max. Fuerza (N)	Max. Tensión (N/mm²)	Max. Desplazamiento (mm)	Max. Deformación (%)	Max. Deformación Absoluta (%)
1.1	2.458,06	1.085,81	1,658	2,97	2,97
1.2	1.881,28	1.110,48	1,675	2,61	2,6
1.3	2.097,67	1.077,05	1,521	2,53	2,53
1.4	1.450,78	963,01	1,616	2,35	2,35

Tabla 34. Ensayos Ti-30Nb-2Sn

Ti-30Nb-2Sn					
Nombre	Max. Fuerza (N)	Max. Tensión (N/mm²)	Max. Desplazamiento (mm)	Max. Deformación (%)	Max. Deformación Absoluta (%)
2.1	1.865,04	929,19	1,61	2,76	2,76
2.2	1.587,95	887,07	1,57	2,53	2,53
2.3	2.390,07	883,91	1,46	2,87	2,87
2.4	2.301,87	970,34	1,48	2,73	2,73

Tabla 35. Ensayos Ti-30Nb-4Sn

Ti-30Nb-4Sn					
Nombre	Max. Fuerza (N)	Max. Tensión (N/mm²)	Max. Desplazamiento (mm)	Max. Deformación (%)	Max. Deformación Absoluta (%)
3.1	1.817,4	806,87	1,4	2,51	2,52
3.2	2.020,42	828,2	1,62	3,03	3,03
3.3	1.639,46	795,64	1,35	2,31	2,31
3.4	1.634,61	773,79	1,35	2,36	2,36

Viendo los ensayos de manera individual ya se aprecia como el aumento del estaño implica una reducción de la máxima tensión soportada por las probetas. En la siguiente tabla se muestran los valores promedio de las aleaciones base Ti-Nb-Sn.

Tabla 36. Promedio ensayos Ti-30Nb-xSn

Promedio					
Aleación	Max. Fuerza (N)	Max. Tensión (N/mm²)	Max. Desplazamiento (mm)	Max. Deformación (%)	Módulo de Flexión
Ti-30Nb	1.971,95 ± 421,09	1059,09 ± 65,6	1,62 ± 0,07	2,62 ± 0,16	1.397.168 ± 326.324
Ti-30Nb-2Sn	2.036,23 ± 376,84	917,63 ± 40,76	1,53 ± 0,07	2,72 ± 0,14	952.465 ± 281.024
Ti-30Nb-4Sn	1.777,97 ± 182,64	801,13 ± 22,68	1,43 ± 0,13	2,55 ± 0,33	844.148 ± 155.033

En esta última tabla se aprecia mucho mejor las diferencias entre unas aleaciones y otras. Las principales conclusiones son la reducción de la máxima tensión que soportan las muestras y la bajada del módulo elástico de manera significativa. Este último representado a través de una aproximación con el módulo de flexión. En este último dato se ve que la bajada del módulo de flexión es bastante importante sobre todo debido a la introducción de estaño. Y confirma que es más importante la influencia que tiene el estaño sobre el módulo elástico ,al ayudar a difundir la aleación y favorecer la microestructura tipo beta, que no otros factores como el ligero afinamiento de grano o el descenso de la porosidad. Los demás valores son muy similares con lo que no se aprecia una tendencia clara.

7.5. Ensayo de Dureza

7.5.1. Ti-xSn

Se han realizado cinco ensayos de dureza de Vickers sobre cada aleación de modo que se pueda estudiar que influencia tiene la introducción de estaño sobre las aleaciones del presente proyecto. A continuación se ve la tabla con los datos de cada aleación y el promedio.

Tabla 37. Test de dureza Ti-xSn

	Ti-1Sn	Ti-2Sn	Ti-3Sn	Ti-4Sn
Test	HV	HV	HV	HV
1	362	346	434	424
2	257	321	386	401
3	365	351	354	405
4	377	339	380	416
5	377	342	398	437
Promedio	347,6 ± 51,1	339,8 ± 11,43	390,4 ± 29,2	416,6 ± 14,57

En la tabla se muestra como con la adición de estaño la aleación tiende a tener una mayor dureza. Esto indica que el estaño ha endurecido la estructura de tipo alfa del titanio.

7.5.1. Ti-30Nb-xSn

Como en el anterior subapartado se han realizado cinco ensayos de dureza de Vickers sobre cada aleación de modo que se pueda estudiar que influencia tiene la introducción de estaño sobre las aleaciones de interés del presente proyecto que son las tipo beta. A continuación se ven las tablas con los datos de cada aleación y su promedio.

Tabla 38. Test de dureza Ti-30Nb

	Ti-30Nb	Ti-30Nb-2Sn	Ti-30Nb-4Sn
Test	HV	HV	HV
1	317	300	320
2	307	282	341
3	279	306	325
4	292	326	331
5	300	320	340
Promedio	299 ± 14,47	306,8 ± 17,36	331,4 ± 9,18

Parece apreciarse que conforme se incrementa la cantidad de estaño ha aumentado la dureza en esta estructura de tipo beta. En principio en los estudios de flexión se mostraba una menor pendiente, módulo de flexión y por lo tanto una mayor ductilidad. Comprobando alguna bibliografía se encuentran estudios que dicen lo contrario, es decir un descenso de la dureza, Devesa 2013 que indica valores de 282 HV para la aleación Ti-30Nb y de 226 HV para la aleación Ti-30Nb-4Sn.

La aleación que no tiene estaño es la de mayor dureza como se ha comentado anteriormente que proviene de un estudio en mayor profundidad. El resultado erróneo puede provenir de la aleatoriedad del ensayo realizado del presente proyecto en el cual se puede haber incidido en algunos casos en zonas de mayor dureza debido a heterogeneidades en el material, endurecimiento de la superficie en el rectificado, etc. que ha afectado a la media y ha podido endurecer claramente el material.

Existe un estudio, sin embargo, para este tipo de aleaciones pero realizado sobre materiales hechos por forja. Este estudio de Aleixo G.T. a través de un ensayo Jominy aporta datos sobre el endurecimiento de estas aleaciones con el incremento de estaño. Este ensayo pretende observar la influencia que tiene sobre la dureza el enfriamiento lento que es el mismo que se ha realizado en el presente proyecto. Y concluye un endurecimiento de los materiales al aumentar la cantidad de estaño.

8. Conclusiones

Las conclusiones a las que se llega a través del presente proyecto se obtienen directamente de dos tipos de aleaciones las Ti-xSn y las Ti-30Nb-xSn aleaciones obtenidas a través de pulvimetalurgia. Destacando que debido a los dos diferentes tipos de estructuras estas aleaciones han tenido diferentes tiempos en el horno de alto vacío.

Que la aleación de interés es la Ti-30Nb a la cual se ha introducido estaño pero para conocer mejor la influencia de éste, y ayudar al estudio se ha completado con aleaciones únicamente de Ti y Sn variando la cantidad de estaño y ver su influencia también. Sabiendo esto se ha llegado a las siguientes conclusiones que vemos en los siguientes puntos:

- El titanio y sus aleaciones están experimentando un gran auge en su utilización como se ha podido extraer en el apartado de panorama científico. Esta espectacular subida viene dada por las excelentes características en servicio y, sobre todo, por las altas propiedades específicas de estos materiales.
- Mediante pulvimetalurgia convencional es posible obtener aleaciones de titanio con altos contenidos de elementos aleantes y con alta tasa de repetitividad gracias a la gran capacidad de difusión del titanio y la relativa facilidad de aplicar el método de manufactura. La pulvimetalurgia se muestra como una gran alternativa a la hora de procesar este tipo de materiales ya que ofrece grandes ventajas frente a otros procesos de obtención y conformado, reduciendo de forma notable los pasos en el procesado y teniendo unas buenas tolerancias.
- Que gracias a la variación de las cantidades de elementos aleantes, al control de la porosidad y otros factores, a través de la pulvimetalurgia, se puede conseguir controlar el módulo de Young o de elasticidad para acercarse a valores del hueso.

En las aleaciones Ti-xSn:

- Que cuando una aleación de titanio se enfría de manera rápida se produce un grano fino y acircular al bloquear las transformaciones. Pero en el presente trabajo al realizar el enfriamiento de manera lenta y controlada se ha provocado un grano más

grueso y mayoritariamente de forma acircular. Y que la forma del grano no es homogénea. Que el incremento de estaño ha supuesto un ligero incremento del tamaño de grano.

- Que el incremento de estaño reduce el porcentaje de porosidad. Que los poros se forman de manera aleatoria.
- Que al realizar ensayos de flexión se aprecia como al incrementar el contenido de estaño se incrementa el módulo y por tanto la rigidez de la aleación conclusión a la que se llega a través de una aproximación con el módulo de flexión.
- Que al realizar ensayos de dureza se muestra como este incremento del módulo de flexión va acompañado de un incremento en la dureza del material

En las aleaciones Ti-30Nb-xSn

- Que el estaño tiene una ligera influencia sobre el tamaño de grano reduciéndolo. Es decir en la aleación de estudio actúa como afinador del grano, pero el mayor efecto se debe al niobio que ha reducido en mayor medida el tamaño de grano en comparación con la aleación tipo alfa Ti-xSn
- Que los poros tienden a formarse mayoritariamente en los bordes de grano. Que con el incremento de estaño se produce un ligero descenso de la porosidad.
- En la aleación Ti-30Nb a pesar de tener una estructura mayoritariamente beta se aprecian zonas de tipo $\alpha/\alpha+\beta$ a través de unas formaciones de tipo laminar o de placas. Que estas formaciones laminares se forman con un ángulo de 60° del borde de grano con tendencia a dirigirse hacia el interior de este. Estas zonas por lo general son ligeramente más ricas en titanio que en estado puro o aleado con estaño tiene una estructura α , y además al enfriarse la aleación lentamente a través del horno ha favorecido aún más estas estructuras laminares. Que aparte algunos elementos intersticiales (O, N, C, etc.) pueden también haber favorecido las estructuras $\alpha/\alpha+\beta$ al actuar con el titanio. Ya que el contenido de oxígeno en el titanio era un poco alto.

- Que con la adición de estaño en la superficie se aprecian muchas más zonas claras y se consigue que difunda algo mejor el niobio. Con esto consigue reducir las formaciones laminares $\alpha/\alpha+\beta$ o dicho de otro modo favorecer la estructura deseada que es la tipo beta mucho más homogénea. Que esto último se aprecia en que las formaciones laminares tienen un tamaño mucho menor y se encuentran en menor cantidad también, que cuando no se había introducido estaño. Que sin embargo en las zonas más homogéneas de tipo beta no se aprecia que se encuentre en mayor cantidad el estaño y sí lo está el niobio aunque ligeramente.
- Que la adición o incremento de estaño implica una reducción en la tensión máxima que soporta la aleación y también en el módulo de elasticidad llegando a esta segunda conclusión a través de una aproximación por medio del módulo de flexión a través de la pendiente de la recta tensión-deformación.
- Que la dureza del material es menor con la adición de estaño aunque en este caso debido a la rectificación de la superficie se han variado los resultados. Teniendo que basarse en un estudio más amplio.

9. Bibliografía

- [1] M.F Semlish, H. Weber, et all. Joint replacement components made of hot-forged and surface treated Ti-6Al-7Nb allo. *Biomaterials* 13 (11) (1992) 781-788
- [2] Lopes E.S.N., Cremasco A., Contieri R., Caram R., “Effects of Aging Heat Treatment on the Microstructure of Ti-Nb and Ti-Nb-Sn Alloys Employed as Biomaterials”. *Advanced Materials Research* Vol. 324 (2011) pp 61-64
- [3] G. L'utjering, J.C. Williams, *Titanium*, Springer-Verlag, Berlin, 2003.
- [4] Y. Okazaki, Y. Ito, A. Ito, T. Tateishi, in: S.A. Brown, J.E. Lemons (Eds.), *Medical Applications of Titanium and its Alloys: The Material and Biological Issues*, ASTM, 1996, pp. 45–59.
- [5] Vinicius A.R. Henriques, Cesar E. Bellinati Production of Ti-6Al-7Nb alloy by powder metallurgy
- [6] Alireza Nouri, Xiaobo Chena, Yuncang Li, Yasuo Yamada, Peter D. Hodgsona, Cui'e Wen. Synthesis of Ti–Sn–Nb alloy by powder metallurgy
- [7] Alireza Nouri, Xiaobo Chena, Yuncang Li, Yasuo Yamada, Peter D. Hodgson, Cui'e Wen. 5 March 2007
- [8] A. Terayama,*, N. Fuyama, Y. Yamashita, I. Ishizaki, H. Kyogoku. Fabrication of Ti–Nb alloys by powder metallurgy process and their shape memory characteristics
- [9] Jianyu Xiong, Yuncang Li, Xiaojian Wang, Peter Hodgson, Cui'e Wen. Mechanical properties and bioactive surface modification via alkali-heat treatment of a porous Ti–18Nb–4Sn alloy for biomedical applications.
- [10] Wang Xiaopeng, Chen Yuyong, Xu LiJuan, Xiao Shulong, Kong Fantao, Kee Do Woo Ti–Nb–Sn–hydroxyapatite composites synthesized by mechanical alloying and high frequency induction heated sintering
- [11] Gibson LJ, Ashby MF. *Cellular solids: structure and properties*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press; 1997.
- [12] Wen CE, Mabuchi M, Yamada Y, Shimojima K, Chino Y, Asahina. T. Processing of biocompatible porous Ti and Mg. *Scripta Mater*. 2001;45:1147–53

- [13] Niinomi M. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metall Mater Trans A* 2002;33A:477–86.
- [14] Dujovne AR, Bobyn JD, Krygier JJ, Miller JE, Brooks CE. Mechanical compatibility of noncemented hip prostheses with the human femur. *J Arthroplasty* 1993;8:7–22.
- [15] Vinicius A. R. Henriques: “Titanium production for aerospace applications”. *Journal of Aerospace Technology and Management*.
- [16] N. Nomura, T. Kohama, “Mechanical properties of porous Ti–15Mo–5Zr–3Al compacts prepared by powder sintering”. *Materials Science and Engineering C* 25 (2005) 330 – 335.
- [17] J.B. Park, R.S. Lakes, *Biomaterials: An Introduction*, 2nd ed., Plenum Press, New York, 1992.
- [18] E.B. Taddei, V.A.R. Henriques, C.R.M. Silva, C.A.A. Cairo, *Mater. Sci. Eng. C* 24 (2004) 683–687.
- [19] Keiki Miura, Norikazu Yamada, Shuji Hanada, Taek-Kyun Jung, Eiji Itoi. The bone tissue compatibility of a new Ti–Nb–Sn alloy with a low Young’s modulus
- [20] www.wikipedia.com
- [21] Marc Long, H.J. Rack: “Titanium alloys in total joint replacement. A materials science perspective”. *Biomaterials* 19 (1998) 1621-1639.
- [22] S.J. Li, M. Niinomi, “Fatigue characteristics of bioactive glass-ceramic-coated Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr for biomedical application”. *Biomaterials* 25 (2004) 3369–3378.
- [23] *Metalurgia general. II* Escrito por F. R. Morral, Emilio Jimeno, P. Molera Ed. Reverte
- [24] Devesa F., Candel J.J., Franconetti P., Amigó V., “Estudio de la difusión, en la etapa de sinterizado, de elementos estabilizadores de la fase β del titanio”. *IV Congreso Nacional de Pulvimetalurgia Sevilla 2012* 001-007.
- [25] E. Benavente-Martínez, F. Devesa y V. Amigó. Caracterización mecánica de aleaciones Ti-Nb mediante ensayos de flexión biaxial. *REVISTA DE METALURGIA*, vol. 46

- [26] Xiaopeng Wang, Yuyong Chen, Lijuan Xu a, Zhiguang Liu, Kee-Do Woo. Effects of Sn content on the microstructure, mechanical properties and biocompatibility of Ti–Nb–Sn/hydroxyapatite biocomposites synthesized by powder metallurgy
- [27] Y. Zhenatao, Z. Lian, Mater. Sci. Eng. A 438–440 (2006) 391–394
- [28] Ilyin A.A., Kollerov M. Yu., Golovin I.S., “Hydrogen influence on plastic deformation mechanism of β -titanium alloys of Ti-Nb system”. Journal of Alloys and Compounds 253-254 (1997) 144-147.
- [29] Niinomi M, Nakai M, Hieda J, “Development of new metallic alloys for biomedical applications” Acta Biomaterialia (2012). Article in press.
- [30] Ozaki T., Matsumoto H., Watanabe S., Hanada S., “Beta Ti Alloys with Low Young’s Modulus”. Materials Transactions, Vol. 45, No. 8 (2004) pp. 2776 to 2779.
- [31] Hanada S., Matsumoto H., Watanabe S., “Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues”. International Congress Series 1284 (2005) 239– 247.
- [32] Matsumoto H., Watanabe S., Hanada S., “Microstructures and mechanical properties of metastable β TiNbSn alloys cold rolled and heat treated” Journal of Alloys and Compounds 439 (2007) 146–155.
- [33] Kim H.Y., Ikehara Y., Kim J.I., Hosoda H., Miyazaki S., “Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys”. Acta Materialia 54 (2006) 2419–2429.
- [34] Kim H.Y., Sarotu H., Kim J.I., Hosoda H., Miyazaki S., “Mechanical Properties and Shape Memory Behavior of Ti-Nb Alloys”. Materials Transactions, Vol. 45, No. 7 (2004) pp. 2443 to 2448.
- [35] Y.F. Zheng, B.L. Wang, J.G. Wang, C. Li, L.C. Zhao. Corrosion behaviour of Ti–Nb–Sn shape memory alloys in different simulated body solutions
- [36] B.L. Wang, Y.F. Zheng, L.C. Zhao. Effects of Sn content on the microstructure, phase constitution and shape memory effect of Ti–Nb–Sn alloys
- [37] D.C.Zhang, S.Yang, M.Wei, Y.F.Mao, C.G.Tan, J.G.Lin. Effect of Sn addition on the microstructure and superelasticity in Ti–Nb–Mo–Sn Alloys.

[38] Keiki Miura, Norikazu Yamada, Shuji Hanada, Taek-Kyun Jung, Eiji Itoi. The bone tissue compatibility of a new Ti–Nb–Sn alloy with a low Young's modulus.

[39] Paco Devesa. Desarrollo y caracterización de las aleaciones de Ti-Nb-Sn obtenidas por pulvimetalurgia. Mayo de 2013.