

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA**  
**MASTER DE INGENIERIA MECÁNICA Y MATERIALES**

# **Investigación de los mecanismos de corrosión a elevadas temperaturas de intermetálicos TiAl**

**Autor: Angélica Amigó Mata**

**Director: David Busquets Matraix**

Valencia, septiembre del 2013



**Índice:**

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN .....</b>	<b>5</b>
1.1	Introducción.....	11
1.2	Objetivos .....	12
<b>2</b>	<b>ESTADO DEL ARTE .....</b>	<b>13</b>
2.1	Introducción.....	13
2.1.1	El titanio .....	13
2.1.2	Aleaciones de titanio .....	13
2.1.3	Proceso de fabricación.....	15
2.1.4	Producción del titanio por vía pulvimetalúrgica.....	15
2.1.5	Aplicaciones de las aleaciones de titanio.....	17
2.2	Aleaciones TiAl.....	19
2.3	Microestructura de las aleaciones TiAl .....	23
2.4	Propiedades mecánicas de las aleaciones TiAl.....	24
2.5	Resistencia a la oxidación a elevada temperatura. ....	27
2.6	Procesado por Spark Plasma Sintering de los aluminuros de titanio .....	31
<b>3</b>	<b>PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>35</b>
3.1	Selección y caracterización del polvo intermetálico. ....	35
3.2	Obtención de las piezas mediante el proceso de <i>Spark Plasma Sintering</i> . ....	36
3.3	Caracterización microestructural de los sinterizados. ....	37
3.4	Caracterización mecánica de los intermetálicos .....	37
3.5	Determinación de la resistencia frente a la oxidación a elevada temperatura.....	38
<b>4</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>41</b>
4.1	Material .....	41
4.2	Sinterizado del material.....	45
4.3	Caracterización física de los sinterizados .....	48
4.4	Caracterización microestructural de los sinterizados. ....	49
4.4.1	Preparación metalográfica de las muestras.....	49

4.4.2	Observación en microscopía óptica .....	52
4.4.3	Observación en microscopía electrónica de barrido ....	53
4.4.4	Análisis por difracción de rayos X .....	55
4.4.5	Observación en microscopía electrónica de transmisión . .....	56
4.5	Caracterización mecánica .....	58
4.5.1	Ensayos de microdureza .....	58
4.5.2	Ensayo de flexión .....	59
4.6	Proceso de oxidación y caracterización del mismo .....	61
4.6.1	El análisis termogravimétrico (TGA) .....	61
4.6.2	Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	65
4.6.3	Análisis por espectroscopía Raman .....	67
<b>5</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>69</b>
5.1	Obtención de los sinterizados .....	69
5.2	Caracterización microestructural .....	70
5.3	Caracterización Mecánica .....	79
5.4	Resistencia frente a la oxidación .....	83
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>101</b>
<b>7</b>	<b>PROPUESTA DE TRABAJOS FUTUROS.....</b>	<b>105</b>
<b>8</b>	<b>PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS.....</b>	<b>107</b>
<b>9</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>109</b>

## Resumen

Los intermetálicos TiAl son materiales con unas excelentes propiedades específicas y resistencia frente a la corrosión, por tanto son materiales de interés en la industria aeronáutica. La dificultad de procesado del titanio y sus aleaciones se encuentra en la elevada reactividad del material, por este motivo, es la Pulvimetalurgia una vía de fabricación interesante para este material.

Por otra parte, los materiales para la industria aeronáutica tienen unos requisitos de porosidad muy exigentes, así, es necesario la utilización de tecnologías avanzadas de pulvimetalurgia, puesto que en la tecnología convencional uno de los principales inconvenientes es la porosidad inherente al proceso. Dentro de las tecnologías avanzadas cabe señalar el prensado isostático en caliente (HIP) y sobre todo, en los últimos años, el Spark Plasma Sintering (SPS). Este proceso consigue una densificación completa con un corto tiempo de interacción, por lo que se mantiene el tamaño de grano inicial lo que representa una gran ventaja en la sinterización de estos materiales.

Sin embargo la aplicación de intermetálicos TiAl se debe principalmente a su elevada resistencia a la temperatura y especialmente a su menor oxidación dentro de la familia de aleaciones de titanio.

En el presente trabajo se estudia la oxidación a elevadas temperaturas del intermetálico TiAl obtenido mediante SPS. Se investiga la influencia de las variables del proceso, tiempo y temperatura, tanto en la formación de su microestructura como en la oxidación a elevadas temperaturas. Por ello, se ha obtenido aleaciones intermetálicas TiAl con adición de un 2%at de cromo y un 2%at de niobio con los que se ha obtenido una microestructura  $\gamma$ -TiAl +  $\alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al) cuya distribución resulta dependiente principalmente de la temperatura del proceso.

Las muestras se han sometido a temperaturas de 900°C durante 200 minutos, utilizando un equipo de termogravimetría en el que ha sido posible realizar un seguimiento del incremento de peso a lo largo del tiempo de permanencia. Estos ensayos han permitido obtener distintas velocidades de oxidación y con ello tipificar distintas etapas en el crecimiento de los cristales de oxidación. Las superficies oxidadas se han caracterizado morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido, con la que además de ha podido obtener la composición química de los óxidos, y microscopía de fuerza atómica que ha permitido obtener la rugosidad en la

superficie y su imagen tridimensional. Las fases se han determinado mediante difracción de rayos X y con espectroscopia Raman se ha podido constatar la aparición preferencial de rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) con una cierta proporción de anatasa. En ninguna de las muestras se ha podido determinar la formación de otros óxidos tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## Resum

Els intermetàl·lics TiAl són materials amb unes excel·lents propietats específiques i resistència enfront de la corrosió, per tant són materials d'interès en l'indústria aeronàutica. La dificultat de processament del titani i els seus aliatges es troba en l'elevada reactivitat del material, per aquest motiu, és la pulverimetallúrgia una via de fabricació interessant per a aquest material.

D'altra banda, els materials per a la indústria aeronàutica tenen uns requisits de porositat molt exigents, així, és necessari la utilització de tecnologies avançades de pulvimetal·lúrgia, ja que en la tecnologia convencional un dels principals inconvenients és la porositat inherent al procés. Dins de les tecnologies avançades cal destacar el premsat isostàtic en calent (HIP) i sobretot, en els últims anys, el Spark Plasma Sintering (SPS). Aquest procés aconsegueix una densificació completa amb un curt temps d'interacció, per la qual manté la mida de gra inicial cosa que representa un gran avantatge en la sinterització d'aquests materials.

No obstant això l'aplicació de intermetàl·lic TiAl es deu principalment a la seva elevada resistència a la temperatura i especialment a la seva menor oxidació dins de la família d'aliatges de titani.

En el present treball s'estudia l'oxidació a elevades temperatures de l'intermetàl·lic TiAl obtingut mitjançant SPS. S'investiga l'influència de les variables del procés, temps i temperatura, tant en la formació de la seua microestructura com en l'oxidació a elevades temperatures. Per això, s'ha obtingut aliatges intermetàl·lics TiAl amb addició d'un 2% at de crom i un 2% at de niobi amb els quals s'ha obtingut una microestructura  $\gamma$ -TiAl +  $\alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al) la distribució de les quals resulta dependent principalment de la temperatura del procés.

Les mostres s'han sotmès a temperatures de 900°C durant 200 minuts, utilitzant un equip de termogravimetria en el qual ha estat possible fer un seguiment de l'increment de pes al llarg del temps de permanència. Aquests assajos han permès obtenir diferents velocitats d'oxidació i amb això tipificar diferents etapes en el creixement dels cristalls d'oxidació. Les superfícies oxidades s'han caracteritzat morfològicament mitjançant microscòpia electrònica de rastreig, amb la qual a més de s'ha pogut obtenir la composició química dels òxids, i microscòpia de força atòmica que ha permès obtenir la rugositat a la superfície i la seva imatge tridimensional. Les fases s'han determinat mitjançant difracció de raigs X i amb

espectroscopia Raman s'ha pogut constatar l'aparició preferencial de rutil ( $\text{TiO}_2$ ) amb una certa proporció d'anatasa. En cap de les mostres s'ha pogut determinar la formació d'altres òxids com ara  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



## Abstract

TiAl intermetallics are materials with excellent specific properties and corrosion resistance, so they are materials of interest in the aircraft industry. The difficulty of processing of titanium and its alloys is in the high reactivity of the material; therefore, powder metallurgy is an interesting way of manufacturing for this material.

Moreover, the material for the aircraft industry has very demanding requirements as porosity, is necessary the use of advanced powder metallurgy, since in the conventional technology one of the main drawbacks is the porosity inherent in the process. In advanced technologies should be noted the hot isostatic pressing (HIP) and especially in recent years, the spark plasma sintering (SPS). This process achieves a full densification with a short interaction time, maintaining the original grain size which represents a great advantage in the sintering of these materials.

However, the application of intermetallic TiAl is mainly due to its high temperature resistance and in particular its lowest oxidation within the family of titanium alloys.

In this paper we study the high-temperature oxidation of TiAl intermetallic obtained by SPS. Investigating the influence of process variables, temperature and time, in the formation of the microstructure as well as in the oxidation at elevated temperatures. Thus was obtained TiAl intermetallic alloys with addition of 2 %at of chromium and 2%at of niobium which is obtained a microstructure  $\gamma$ -TiAl +  $\alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al) whose distribution is primarily dependent on process temperature.

The samples have been subjected to temperatures of 900°C for 200 minutes, using a thermogravimetry equipment in which it has been possible to track the increased weight along the dwell time. These tests have allowed obtaining different oxidation rates and thus defining various stages in the growth of crystals of oxidation. Rusted surfaces have been characterized morphologically by scanning electron microscopy, with which has been obtained the chemical composition of the oxides, and atomic force microscopy has allowed obtaining the surface roughness and three-dimensional image. The phases were determined by X-ray diffraction and with Raman spectroscopy it has been shown the appearance preferential of rutile (TiO<sub>2</sub>) with a certain proportion of anatase. In any samples we have determined the formation of other oxides such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



# 1 INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

## 1.1 Introducción

En la industria aeronáutica adquiere una especial relevancia la utilización del titanio y sus aleaciones debido a la excelente relación de prestaciones mecánicas con la densidad y las excelentes propiedades que presentan frente a la corrosión.

Sobre todo, estas propiedades adquieren especial importancia en las aplicaciones a elevadas temperaturas, como es el caso de los turborreactores. En este caso, el desarrollo de aleaciones con mejoras sustanciales en sus propiedades a elevadas temperaturas, tanto mecánicas como frente a la oxidación, resultan de un gran interés, y es aquí donde los aluminuros de titanio presentan sus ventajas, sobre todo frente a las superaleaciones base cobalto, pues junto a la resistencia frente a la oxidación a elevadas temperaturas presenta densidades alrededor de los  $3,5 \text{ g/cm}^3$  según su composición.

Unido a ello puede utilizarse en su conformado técnicas pulvimetalúrgicas que presentan, a pesar de sus limitaciones, fuertes ventajas como la obtención de aleaciones diversas con una gran repetibilidad y a costes razonables. No obstante una de las mayores limitaciones de la pulvimetalurgia, se encuentra principalmente en que su porosidad merma sus propiedades mecánicas y al mismo tiempo perjudica, por su porosidad abierta, la oxidación a elevadas temperaturas. Es por ello que resulta necesario contar con procesos de densificación 100% entre los que se encuentra en modo experimental el *Spark Plasma Sintering* (SPS).

Por este motivo, resulta fundamental determinar la evolución microestructural que el proceso SPS condiciona dependiendo de parámetros del polvo a consolidar y de los propios parámetros del proceso pues al combinar entre ellos temperatura, tiempo y presión puede obtener mayor compactación y diferentes microestructuras, o al menos una evolución del tamaño de grano. De este modo puede verse afectado no solo la resistencia mecánica sino el resto de propiedades como su resistencia frente a la corrosión u oxidación a elevadas temperaturas y es imprescindible, por tanto, su estudio.

## 1.2 Objetivos

El objetivo general del trabajo es determinar la resistencia frente a la oxidación a elevadas temperaturas del intermetálico  $\text{Ti}_{48}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2\text{Nb}$  en función de los parámetros de procesado por *Spark Plasma Sintering* (SPS).

Para poder cumplir plenamente el objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Establecer el estado del conocimiento, tanto del proceso SPS como del material a estudiar, mediante la investigación del estado del arte.
- Estudiar la densificación del material sinterizado por SPS mediante un análisis geométrico y de la porosidad.
- Caracterizar la microestructura resultante en función de las variables del procesado, mediante estudios de microscopía y análisis de las fases presentes.
- Estudiar las propiedades mecánicas obtenidas mediante ensayos de microdureza y flexión.
- Analizar el comportamiento frente a la oxidación a elevadas temperaturas de las distintas muestras procesadas por SPS.
- Establecer, si es posible, los mecanismos de oxidación mediante la determinación de la naturaleza y espesor de la capa de oxidación con el tiempo de exposición a la atmósfera oxidante.

## 2 ESTADO DEL ARTE

### 2.1 Introducción

#### 2.1.1 El titanio

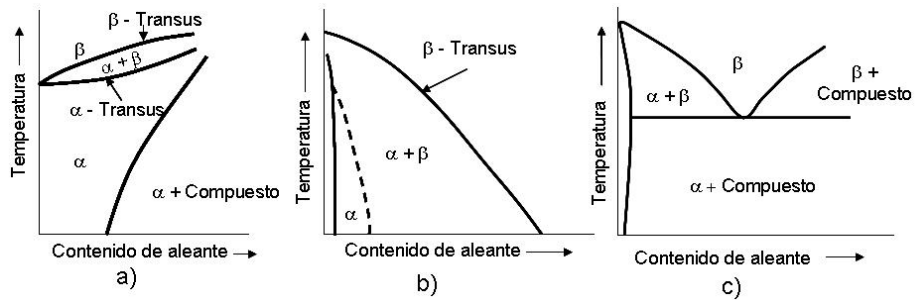
El titanio y sus aleaciones son materiales de ingeniería relativamente nuevos. A pesar de que, como elemento químico, el titanio fue identificado en 1971, la utilización industrial del mismo y de sus aleaciones no comenzó hasta mediados del siglo XIX. Es a mediados de los años cuarenta cuando se inicia el desarrollo de las aleaciones de titanio en la industria aeroespacial (POLMEAR, 1995), cuando fue necesaria la búsqueda de un nuevo material con una elevada resistencia a altas temperaturas.

El interés que nace en la industria hacia el titanio se debe a sus buenas características generales, siendo clasificado como material ligero con aproximadamente la mitad de densidad que el acero y pudiendo utilizarse para aplicaciones similares.

Aunque el titanio presenta una mejor resistencia específica, su uso se restringe a causa del elevado coste de obtención y fabricación. Éste se debe a su gran reactividad con el oxígeno, lo que se traduce en la necesidad de trabajar en condiciones de vacío o de atmósfera inerte durante su obtención y procesado. Sin embargo, la reactividad con el oxígeno permite la formación de una capa protectora de  $TiO_2$  que le otorga una excelente resistencia a la corrosión y a la contaminación en diferentes medios agresivos.

#### 2.1.2 Aleaciones de titanio

Los diversos sectores industriales se han interesado en el uso de aleaciones de titanio con diferentes elementos de aleación. Estos elementos varían la temperatura de transformación alotrópica, pudiendo clasificarse en cuatro grupos:  $\alpha$ -estabilizadores (Al, O, N, C),  $\beta$ -estabilizadores, que se divide en  $\beta$ -isomorfos (V, Mo, Nb, Ta) y  $\beta$ -eutectoide (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si) y neutralizadores (Zr, Sn). En la Figura 2.1 se muestra los efectos de los diferentes aleantes sobre el diagrama de fases del titanio.



**Figura 2.1 Efecto de los elementos de aleación en los diagramas de fase del titanio: a) estabilizador  $\alpha$ , b) estabilizador  $\beta$  isomorfo y c) estabilizador  $\beta$  eutectoide (POLMEAR, 1995).**

Debido a que los diferentes elementos de aleación presentan diferente microestructura, pueden clasificarse en aleaciones  $\alpha$  o casi  $\alpha$ , aleaciones  $\alpha+\beta$  y aleaciones  $\beta$ .

Las aleaciones  $\alpha$  o casi  $\alpha$  presentan una estructura hexagonal compacta a bajas temperaturas (*Hexagonal Close Packed*, HCP). Normalmente contienen aluminio, estaño o circonio y se utilizan principalmente para aplicaciones a temperaturas elevadas y criogénicas, no siendo susceptibles de tratamientos térmicos. Generalmente son las aleaciones más resistentes a la fluencia en caliente.

Las aleaciones  $\alpha+\beta$  contienen elementos estabilizadores tanto de fase  $\alpha$  como de fase  $\beta$ . Estas aleaciones pueden mejorar sus características mecánicas mediante tratamientos térmicos de solución y envejecimiento. Por ejemplo, el Ti-Cu tiene resistencia al envejecimiento debido a que la solubilidad del cobre en el Ti ( $\alpha$ ) reduce la temperatura del eutectoide. En este grupo se encuentra la aleación de titanio más empleada de todas las existentes en el mercado, el Ti6Al4V.

Las aleaciones  $\beta$  tienen una estructura cúbica centrada en el cuerpo (*Body-Centered Cubic*, BCC) que anticipa su mejor aptitud para el conformado por deformación plástica. Por otra parte, se destaca su elevada capacidad de endurecimiento debida a que elevados contenidos de elementos disueltos aumentan la dureza. También se producen problemas de segregación que aumentan la densidad y de fragilización con la temperatura.

### 2.1.3 Proceso de fabricación

El procesado del material para la obtención de las piezas influye directamente en el coste de éstas. Un buen procesado puede reducir los costes de mecanización de las aleaciones de titanio. Estas aleaciones se pueden obtener mediante métodos convencionales como la fundición, la forja y procesos de deformación superplástica, así como mediante procesos de pulvimetalurgia (*Powder Metallurgy*, PM).

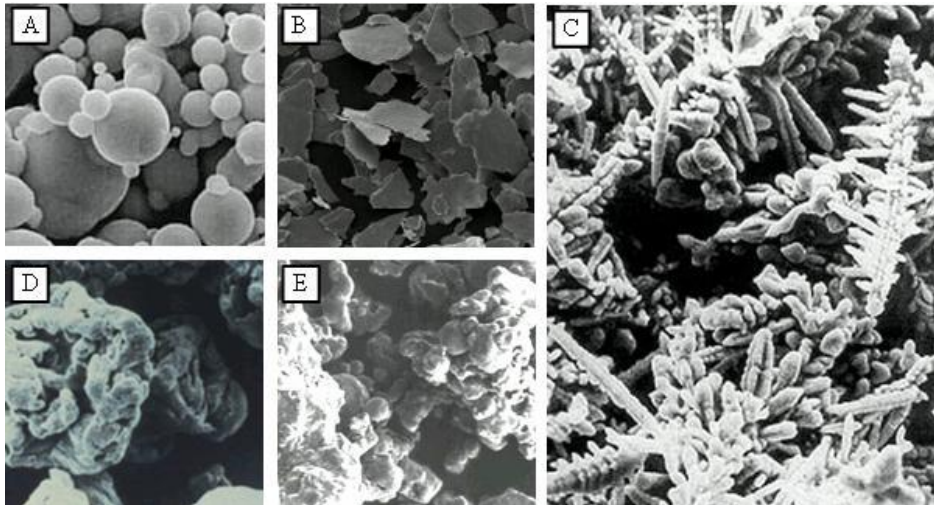
La fusión y el moldeo presentan dificultades, tanto por la fragilidad como por la reactividad con el oxígeno, y necesitan mucho cuidado en el enfriamiento de los lingotes. La fabricación mediante forja requiere elevadas temperaturas que pueden influir en las características del material. Aun así, se han utilizado procesos de extrusión y forja para producir palas de compresor para probar motores, pero sus costes son elevados (XINHUA, 2006). Por otra parte, la PM es un tipo de procesado potencialmente atractivo, puesto que ofrece un camino viable para producir componentes complejos con poca mecanización. Su dificultad subyace en la alta reactividad de las aleaciones base TiAl, haciendo necesario el uso de paredes frías que son ineficaces y susceptibles al supercalentamiento.

La PM permite un ahorro en tiempo y coste en los procesos de mecanizado posteriores gracias a la posibilidad de obtener geometrías complejas y cercanas a la pieza acabada, minimizando el gasto de material. Además es una técnica que permite el diseño de aleaciones con porosidad controlada, tanto en porcentaje como en morfología, que son de gran interés para algunas aplicaciones específicas como por ejemplo en biomedicina cuando se requiera osteointegración.

### 2.1.4 Producción del titanio por vía pulvimetalúrgica

Como punto de partida en el proceso de PM se utiliza material en polvo. Para la obtención del polvo se puede utilizar tanto procesos mecánicos como químicos. Los principales procesos de obtención mecánicos son la atomización, la condensación y el proceso de liofilización. Dentro de los procesos químicos se pueden destacar los de reducción, el proceso carbonilo, de hidruración/deshidruración, el proceso electrolítico, de precipitación, de pirolisis, de corrosión o de amalgamación. La morfología del polvo es diferente (Figura 2.2), según se haya obtenido el mismo. Además la forma de la partícula es un factor muy importante pues afecta a

las diferentes etapas de la fabricación, influyendo sobre la compactabilidad, la fluencia, etc.



**Figura 2.2 Algunos ejemplos de partículas de polvo. A) Polvo esférico, B) polvo angular, C) polvo dendrítico, D) polvo esponjoso y E) polvo irregular.**

Debido a las características del material, los procesos de obtención más utilizados para la obtención del polvo de titanio disponible comercialmente son la atomización por gas, la atomización centrífuga y el proceso químico de hidruración/deshidruración. Estos procesos de obtención del titanio se explicaran posteriormente en este trabajo. Si es necesario, también se puede someter al material a procesos de acondicionamiento, como puede ser la molienda y mezcla del polvo, según se requiera determinadas características para el posterior procesado.

Después se procede al compactado y a la sinterización del polvo. Se entiende por compactación el proceso de prensado de los polvos bajo una determinada presión, dando lugar a “*la pieza en verde*” que presenta la suficiente consistencia para mantener su integridad durante la manipulación necesaria hasta el sinterizado. El prensado del polvo se realiza en el interior de una matriz, más o menos compleja, que será el negativo correspondiente a la geometría de la pieza requerida. Las dimensiones de la pieza en verde difieren bastante de las dimensiones de la pieza final ya que se producen variaciones de volumen importantes durante el proceso de sinterizado. Los métodos de compactación más utilizados son:



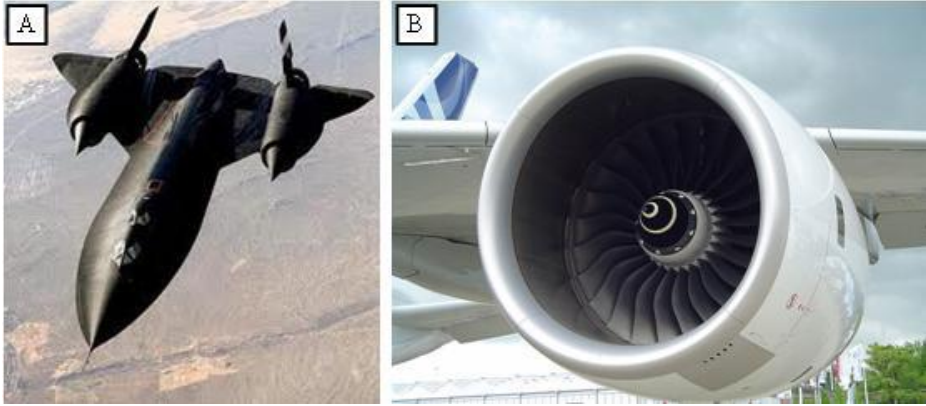
- compactación uniaxial. Puede darse tanto en frío (*Cold Press*, CP) como en caliente (*Hot Press*, HP), también llamado sinterizado bajo presión.
- compactación isostática. En este método también se puede aplicar una compactación en frío (*Cold Isostatic Pressing*, CIP) o en caliente (*Hot Isostatic Pressing*, HIP). Para la compactación isostática se utiliza un líquido o un gas para transmitir la presión, en lugar de la matriz y el punzón convencionales. El polvo se introduce en un molde flexible o una funda hermética y se coloca en el interior de una cámara a presión, donde se somete a presión isostática, consiguiendo distribuciones de presión uniformes. Esto hace posible compactar formas que no podrían ser compactadas por prensado uniaxial, pero su control dimensional es menor (DEVESA, 2011).

La sinterización es un proceso de calentamiento bajo atmósfera protectora con temperaturas inferiores a la de fusión de la fase mayoritaria durante el tiempo necesario para permitir fenómenos de soldadura y difusión entre partículas.

### 2.1.5 Aplicaciones de las aleaciones de titanio

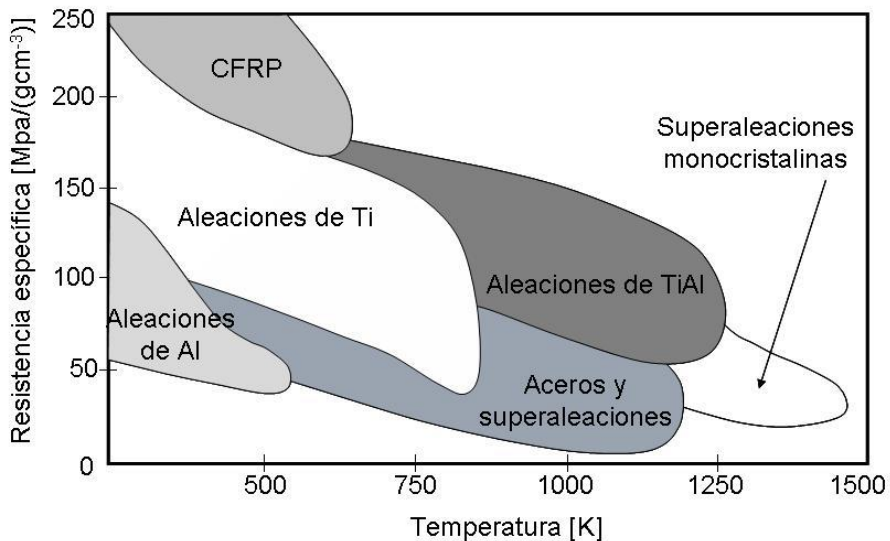
El titanio y sus aleaciones tienen ciertas propiedades especiales que los hacen apropiados para aplicaciones en las que difícilmente hay otros materiales que puedan competir con ellos. Muchas de estas aplicaciones quedan justificadas por la inusual combinación de propiedades que permite, siendo apropiados, entre otros, en aplicaciones biomédicas, componentes de automoción, equipamiento deportivo, industria química o en el sector aeronáutico, así como en aplicaciones estéticas para arquitectura o joyería.

El sector aeroespacial constituye un porcentaje bastante significativo del consumo total del titanio. Las principales causas del interés que se muestra en este sector son el ahorro de peso, la resistencia específica, la temperatura de servicio, la resistencia a la corrosión y la compatibilidad con materiales compuestos. En aeronáutica se aplican básicamente para construir forjados estructurales en los aviones, discos de ventilación, álabes y palas de turbina (Figura 2.3). También se utilizan aleaciones Ni-Ti en sistemas hidráulicos y aleaciones Ti-Nb en remaches y cierres para altas temperaturas.



**Figura 2.3** Ejemplos de aplicaciones aeronáuticas. A) el titanio se utiliza en el fuselaje del SR-71 y B) motor Rolls-Royce Trent 900 en un A380 (Web1) (Web2).

No obstante, cuando se trata de resistencia a elevadas temperaturas y resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas, el titanio muestra carencias que no le permiten competir con superaleaciones base cobalto. Es aquí donde las aleaciones de intermetálicos TiAl ganan importancia, como se puede observar en la Figura 2.4.



**Figura 2.4** Resistencia específica frente a la temperatura de uso de una selección de materiales estructurales comparados con aleaciones de titanio y aluminuros (LEYENS, 2003).

Por su densidad, el comportamiento mecánico verificado mediante ensayos y su posible empleo hasta los 1000°C, se cree que las aleaciones de este tipo podrán sustituir a las superaleaciones de base níquel y de base cobalto, en componentes tales como álabes de los primeros escalones de turbina de los motores de reacción (TARÍN, 1991).

## 2.2 Aleaciones TiAl

Los aluminuros de titanio basados en los compuestos intermetálicos TiAl ( $\gamma$ ) y Ti<sub>3</sub>Al ( $\alpha_2$ ), surgen como materiales revolucionarios para alta temperatura (GÁLVEZ, 2011). Las investigaciones actuales se centran en la obtención de TiAl con un tamaño de grano ultrafino (XIAO, 2009).

Las propiedades generales de las aleaciones de TiAl son: (LEYENS, 2003) (LORIA, 2000)

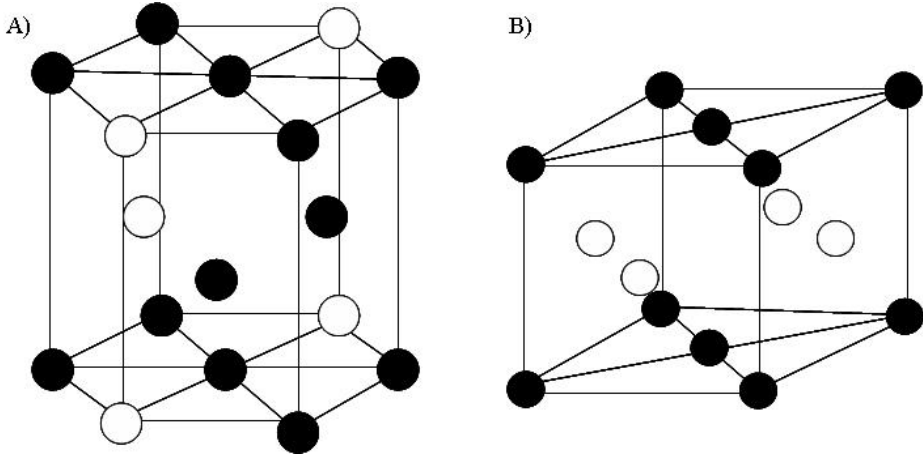
- Alto punto de fusión, sobre 1460°C.
- Baja densidad, entre 3'9 y 4'2 g·cm<sup>-3</sup>.
- Elevado módulo elástico.
- Bajo coeficiente de difusión.
- Buena estabilidad estructural.
- Buena resistencia a la corrosión y oxidación.
- Elevada resistencia a la ignición comparándolo con aleaciones de Ti convencionales, aceros inoxidable o superaleaciones base níquel.

Por esto, las aleaciones de TiAl tienen el potencial para ser utilizados en la industria automovilística y como componentes de palas de turbina para operar a elevadas temperaturas. Estas aleaciones tienen la mitad de peso que las superaleaciones de níquel y valores de módulo elástico mayores que las aleaciones de titanio normales (XINHUA, 2006).

Así pues, los materiales con aleación base TiAl también son candidatos para la aplicación en turbinas de gas, donde las palas de los últimos escalones de turbina de gas industriales están sometidos a esfuerzos de 150 MPa a 700°C (YAMAGUCHI, 2000).

Los aluminuros de titanio de interés, en nuestro caso, son el Ti<sub>3</sub>Al ( $\alpha_2$ ) con una estructura DO<sub>19</sub> hexagonal ordenada y el TiAl ( $\gamma$ ) con una estructura L1<sub>0</sub> ordenada tetragonal centrada en las caras (YAMAGUCHI, 2000). Ambos intermetálicos muestran estructuras ordenadas, muy frágiles,

pero con alta resistencia a la fluencia y elevado módulo elástico en caliente (110 GPa a 1000°C) a lo que se añade su baja densidad y su excelente resistencia a la oxidación en caliente (TARÍN, 1991). Estas estructuras se muestran en la Figura 2.5, donde los puntos blancos representan átomos de aluminio y los negros de titanio.



**Figura 2.5 Estructura cristalina: A) Ti<sub>3</sub>Al (Titanio α<sub>2</sub>): estructura hexagonal ordenada, B) TiAl(γ titanio): estructura tetragonal centrada en las caras (POLMEAR, 1995).**

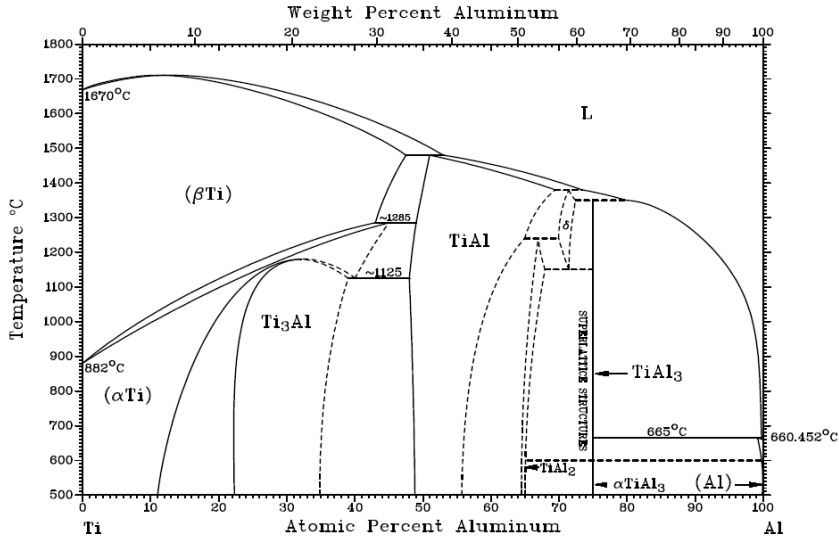
Las principales propiedades físicas de estos intermetálicos se muestran en la Tabla 2-1.

**Tabla 2-1 Propiedades físicas de algunos aluminuros de titanio (POLMEAR, 1995).**

Compuesto	Estructura cristalina	Parámetros de red (nm)	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Módulo elástico (GPa)
Ti <sub>3</sub> Al	HCP	a= 0.5782 c=0.4629	1600	4.3	145
TiAl	FCC	a=0.4005 c=0.4070	1460	3.9	175

Si observamos el diagrama de fases del titanio-aluminio (Figura 2.6), se observa que para un porcentaje entre 48,5 y 66% at. de aluminio se obtiene TiAl y para un porcentaje del 22 al 39 % at. se obtiene Ti<sub>3</sub>Al. En este proyecto se trabaja con una aleación Ti 48Al 2Cr 2Nb. Debido a la adición

de cromo y niobio, el diagrama de fases se ve modificado ligeramente. Aun así, las fases que se esperan encontrar son  $Ti_3Al$  y  $TiAl$  con las debidas influencias del resto de aleantes. Por esto procederemos a estudiar las características de estos intermetálicos en concreto.



**Figura 2.6 Diagrama de fases Ti-Al. (Extraído de un programa con copyright © 1996 ASM Internacional).**

Los intermetálicos  $Ti_3Al$  son los aluminuros de titanio más estudiados. Tiene una rigidez específica parecida a la del titanio, pero un comportamiento a fluencia mejor que este. La baja ductilidad a temperatura ambiente se atribuye al modo de deslizamiento coplanar de la celda unitaria. La microestructura y las propiedades mecánicas de los compuestos  $Ti_3Al$  tienden a seguir el comportamiento de las aleaciones de titanio convencionales. La adición de elementos beta estabilizantes como Nb, Mo y V promueve la formación de una estructura BCC. En el caso del niobio, este sustituye átomos de titanio en la red cristalográfica mejorando la ductilidad a bajas temperaturas al disminuir el número de sistemas de deslizamiento activos. El molibdeno, en pequeñas cantidades, tiene el mismo efecto que el niobio, además proporciona un endurecimiento adicional por solución sólida y una mejora a la resistencia a fluencia. El vanadio se utiliza como sustituto del niobio, debido a su menor densidad, aunque como desventaja tiende a disminuir la resistencia frente a la oxidación.

El desarrollo del  $TiAl$  es más reciente porque tiene peor ductilidad a temperatura ambiente y una resistencia a la oxidación pobre por encima de

800°C (ZHOU, 2000). Es una aleación atractiva por su menor densidad combinada con valores de módulo elástico superiores, resistencia a la oxidación, estabilidad térmica y el hecho de mostrar plasticidad a temperaturas elevadas. La adición de cromo mejora la ductilidad pero reduce la resistencia a la oxidación, sin embargo, la adición de niobio mejora la resistencia a la oxidación. Las aleaciones con fase  $\gamma$  son muy susceptibles a la segregación, además se gana plasticidad si contienen un 10% de fase  $\alpha_2$ .

En la Figura 2.7 se observa que la aleación de TiAl ( $\gamma$ ) mantiene más estable y en un mayor rango de temperatura el límite elástico, haciendo patente el interés que surge en el estudio del  $\gamma$ -TiAl.

De forma genérica, se observa que en las aleaciones base Ti-Al empeora su resistencia a la corrosión conforme más aluminio contienen. La estructura cristalina de la misma aumenta la resistencia a la fluencia, tiene valores bajos de ductilidad a temperatura ambiente, facilidad para la aparición de impurezas intersticiales (O, H) y su obtención está restringida, debido a que se han de obtener a elevadas temperaturas.

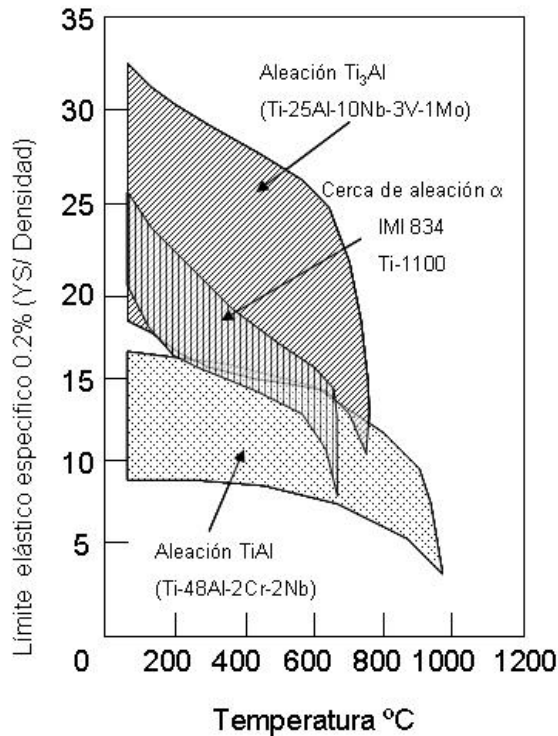


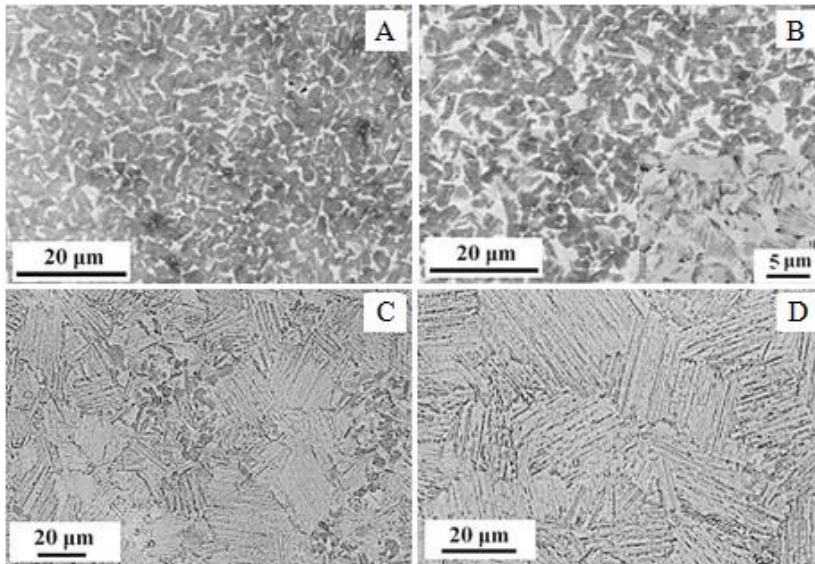
Figura 2.7 Valores de límite elástico específico de los aluminuros de titanio y de la aleación  $\alpha$  o casi  $\alpha$  IMI 834 y Ti 1100 (POLMEAR, 1995).

La variación de la microestructura depende de la cantidad de aluminio, como se muestra en la Tabla 2-1, de esta forma influye en su resistencia por el cambio de la microestructura. Elementos de aleación como el carbono, nitrógeno y silicio aumentan la resistencia porque forman solución sólida y precipitados de alta dureza. El boro sirve para controlar la microestructura, ya que produce el refinamiento de grano y estabiliza la fase lamelar. El niobio, tal y como se ha dicho anteriormente, provee de buena resistencia a la oxidación al TiAl (YAMAGUCHI, 2000). Añadir elementos metálicos, en muchos casos, forma solución sólida que influye en las propiedades de la fase  $\gamma$ . Los aleantes no metálicos forman fases ternarias que afectan a la dureza y tamaño de grano. Sin embargo, muchos metales sólo son solubles por encima de 2 %at. y otros dejan de influir a partir de ciertas concentraciones. Concretamente elementos como V, Cr, Mo, Ta y W enriquecen la fase  $\alpha_2$ . Por otra parte, el Nb y Mn se distribuyen equitativamente en las fases  $\alpha_2$  y  $\gamma$ . Y en el caso del Zr se concentra en la fase  $\gamma$  (LEYENS, 2003).

### 2.3 Microestructura de las aleaciones TiAl

Hay cuatro tipos de estructuras: cercana a  $\gamma$  (Near Gamma, NG), dúplex, cercana a la lamelar (Nearly Lamellar, NL) y lamelar (Figura 2.8). Para la obtención de la microestructura influye tanto el método de obtención del material como la composición que tiene. La más deseable es la estructura dúplex (BIAMINO, 2011). El TiAl puro tiene una estructura simple de  $\gamma$ -TiAl. Cuando tenemos una aleación de TiAl con dos fases, su estructura consiste en su mayoría de fase  $\gamma$  y en menor cantidad de fase  $\alpha_2$ . (YAMAGUCHI, 2000) Cuando el material es obtenido por SPS esta estructura bifásica o dúplex formada por  $\gamma+\alpha_2$  se observa para un rango de temperaturas de 1175°C a 1275°C, con un crecimiento de grano moderado y la aparición de precipitados cuando la temperatura crece. A 1325°C se obtiene una microestructura lamelar. (JABBAR, 2011) La estructura lamelar consiste en colonias de fase  $\gamma$  o, en el caso de aleaciones bifásicas, una alternancia de lamelas de  $\gamma+\alpha_2$ .





**Figura 2.8 Diferentes estructuras de los intermetálicos TiAl. Todas las micrografías pertenecen a una aleación obtenida por SPS de composición Ti45Al18.5Nb0.2W0.2B0.1Y A) NG, material sinterizado a 1000°C; B) Dúplex, sinterizado a 1100°C; C) NL, sinterizado a 1150° (LU, 2009)**

La adición de cromo y niobio al aluminuro cambia la estructura del mismo a una dúplex. Esta estructura dúplex consiste en granos  $\gamma$  más una estructura lamelar que se forma en el enfriamiento (XINHUA, 2006). Además, la adición de estos elementos no solo mejora la tenacidad de la aleación, también mejora la cinética de aluminización de las aleaciones de TiAl (ZHOU, 2000).

## 2.4 Propiedades mecánicas de las aleaciones TiAl

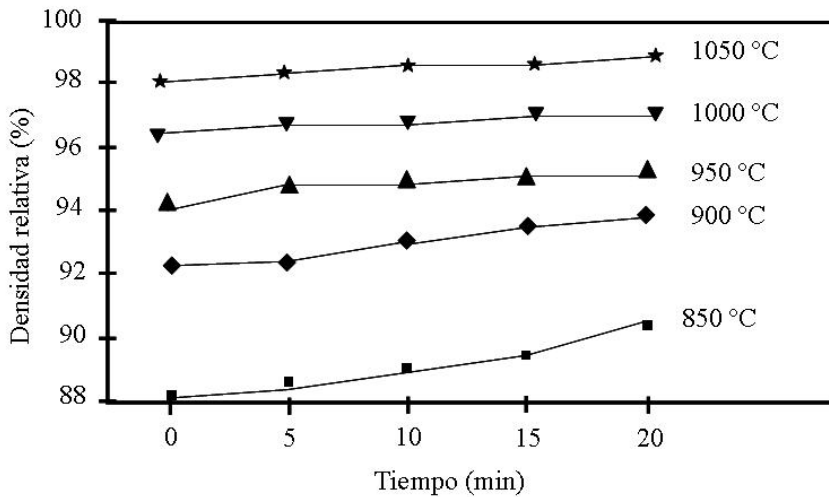
Las propiedades mecánicas de las aleaciones de TiAl son función de la composición, la microestructura, los modos de deformación de cada una de las fases y la posible continuidad de planos de deslizamiento entre las mismas. Pero es cuando hablamos de las propiedades mecánicas a temperatura ambiente donde las aleaciones base TiAl tienen una gran dependencia de la microestructura, incluyendo el tamaño de grano y la fracción de volumen de fase  $\alpha_2$  presente (LU, 2009).



Tal y como se ha comentado anteriormente, las aleaciones  $\gamma$ -TiAl tienen un interés especial debido a su mayor resistencia específica, resistencia a la oxidación, estabilidad térmica y el hecho de que muestren una cierta plasticidad a elevadas temperaturas. Siendo en la microestructura lamelar para la que mejores propiedades mecánicas se alcanzan (GÁLVEZ, 2011).

En el caso de los materiales obtenidos por PM, el proceso de sinterizado influye de forma importante en la microestructura obtenida y por tanto en las propiedades mecánicas. Estos efectos han sido estudiados por Chen et al en china, en sus trabajos se explica el efecto del SPS sobre la microestructura y propiedades.

Al aumentar la temperatura de sinterización, aumentamos también el tamaño de grano y como consecuencia de la microestructura, la microdureza disminuye, la tensión aumenta hasta una temperatura de procesamiento de 900°C donde empieza a disminuir y la deformación plástica aumenta (CHEN, 2009). La temperatura del proceso SPS también afecta a la densificación del material, cosa que va relacionada con el peso y la dureza del mismo. En la Figura 2.9 podemos ver la relación entre la densidad relativa del material con la temperatura y el tiempo de sinterizado.



**Figura 2.9 Densidad relativa en función de la temperatura de sinterizado y del tiempo de residencia (WU, 2007).**

El límite elástico para aleaciones de titanio convencionales varía entre 800 y 1200 MPa. Sin embargo, para la aleación Ti 48Al 2Cr 2Nb el

módulo de Young a temperatura ambiente es de 170-180 GPa (BIAMINO, 2011).

Por otra parte, el módulo de Young o módulo elástico representa una medida de la rigidez. Este valor está directamente relacionado con el enlace atómico de la red cristalina y aumenta con el grado de ordenación.

Observando la Figura 2.10, el mayor módulo de Young se obtiene para la aleación Ti 48Al 2Cr 2Nb cuando las dos fases presentes forman el intermetálico.

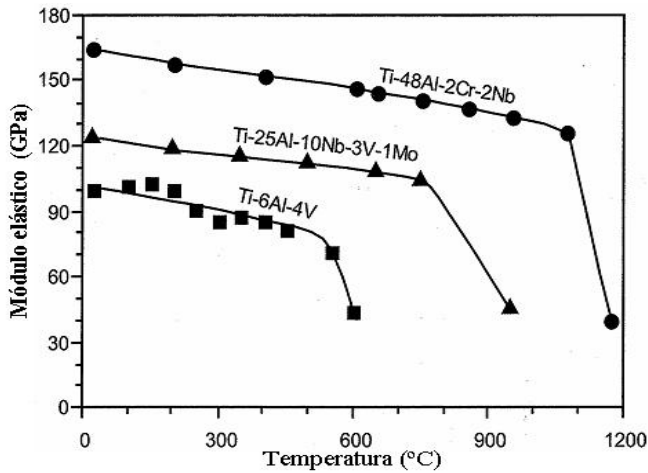


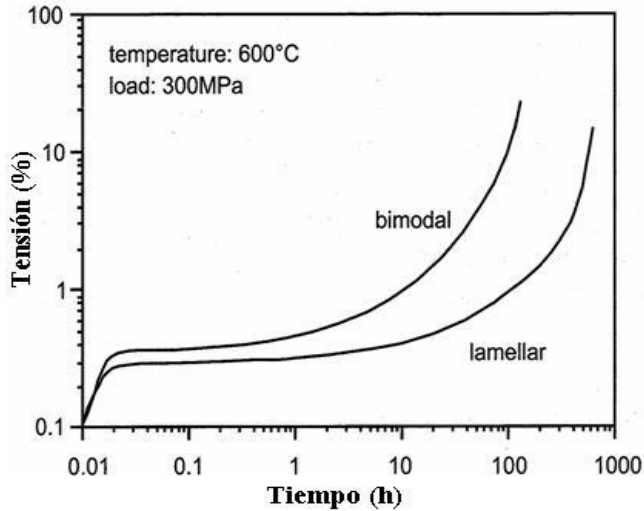
Figura 2.10 Influencia de la temperatura en el módulo elástico (LEYENS, 2003).

Si hablamos de fluencia, a elevadas temperaturas es para las aleaciones casi  $\alpha$  para las que tiene una gran influencia su microestructura (Figura 2.11). Comparando la estructura equiaxial con la estructura lamelar, la segunda muestra un comportamiento superior de fluencia debido a que una estructura más gruesa implica una menor fracción de volumen de borde de fase. Por otra parte la estructura equiaxial y la bimodal muestran unas propiedades de fatiga superiores debido a su microestructura fina.

En el caso del TiAl y el  $Ti_3Al$ , su excelente comportamiento a fluencia se debe a la ordenación de su estructura.

Para el diseño de nuevos elementos, en la industria aeronáutica se utiliza el criterio de vida segura, jugando un papel importante la tolerancia al daño del material. Esto es importante, puesto que sólo el conocimiento de la relación entre el daño y las condiciones críticas del material asegura la vida

útil del componente. La tolerancia al daño del material describe el comportamiento en presencia de cargas y defectos hasta la rotura. La influencia de los elementos de aleación en la resistencia a la fractura es relativamente pequeña, no encontrándose mucha variación.

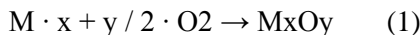


**Figura 2.11 Influencia de la microestructura en la fluencia para TIMETAL 1100 (LEYENS, 2003).**

El modo de fractura de los intermetálicos cambia de una fractura por división de planos a una fractura intergranular con el aumento de la temperatura a la que se produce la misma (ZAN, 2008).

## 2.5 Resistencia a la oxidación a elevada temperatura.

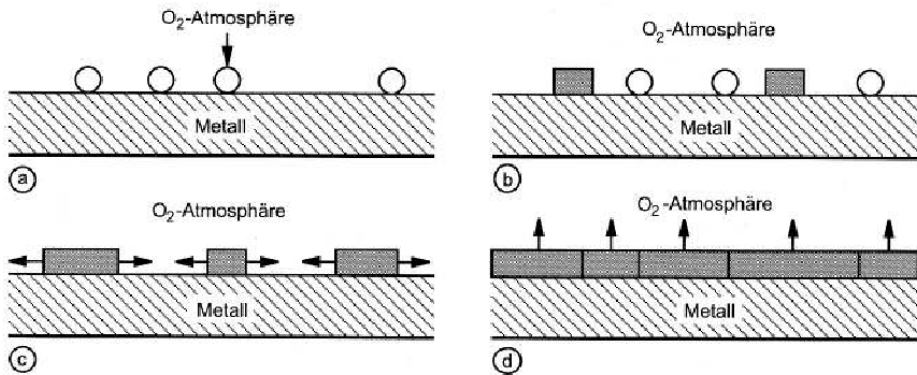
La oxidación de un metal en oxígeno puro formando un óxido  $M_xO_y$  puede describirse por la siguiente ecuación (LEYENS, 2003):



En cambio, en el mundo real la oxidación depende de numerosos parámetros. Los óxidos de metal son generalmente más estables que los metales en ambientes oxigenados (LEYENS, 2003). Por lo tanto, los metales tienden a oxidarse. Pero, a temperaturas más altas y para largos tiempos de servicio, la oxidación sigue el mecanismo de la ecuación 1. La clave está en la formación de una capa de óxido protectora, que limitan la oxidación en las

condiciones de servicio. La capa superior del óxido debe tener una elevada estabilidad termodinámica respecto al ambiente, baja autodifusión del recubrimiento (baja velocidad de crecimiento de capa), baja presión de vapor del óxido, propiedades regenerativas en caso de rotura de capa, alta adherencia a la superficie de metal y ser termomecánicamente compatible con el material base (LEYENS, 2003).

El crecimiento de la capa depende de la cinética de oxidación. Generalmente el oxígeno en la superficie del metal es adsorbido. Esto conduce a la nucleación, que es seguida por un crecimiento lateral de los gérmenes, de forma que la capa de óxido crece compacto (ver Figura 2.12). A elevadas temperaturas la absorción del oxígeno, la nucleación y el crecimiento lateral de la capa se producen rápidamente. Sin embargo esta fase inicial de la oxidación puede influenciar sustancialmente en la formación de la capa de óxido (LEYENS, 2003). El cambio progresivo del crecimiento está ahora determinado por los mecanismos de transporte de masa.



**Figura 2.12 Modelo de capa de óxido sobre una superficie de metal. (A) absorción de Oxígeno en la superficie, (b) nucleación, (c) crecimiento lateral de gérmenes, y (d) Crecimiento de la capa de óxido compacta (LEYENS, 2003)**

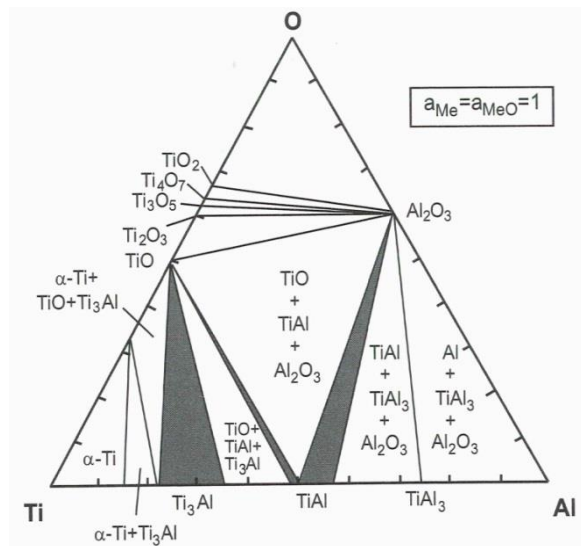
La formación de óxidos depende de la estabilidad de apagado del sistema. Esta estabilidad se puede medir mediante la energía libre de Gibbs (LEYENS, 2003).

En principio, se puede calcular que óxidos se forman en cada caso, pero la velocidad con la que esta reacción se lleva a cabo depende de la cinética de reacción. La oxidación de aleaciones multicomponente no tiene por qué diferir de la del metal base, pero depende de diversos factores. Es necesario tener en cuenta el metal base y la composición de la aleación, la

entalpía de formación de los óxidos más relevantes, el efecto de la disolución de óxidos en elementos de aleación, la formación de óxidos mixtos y ternarios, la difusión del óxido en la aleación, la solubilidad y difusión del oxígeno en el metal base y el ratio de formación de los diferentes óxidos. La formación de los diferentes óxidos puede ser parcialmente inhibida cinéticamente, de forma que la velocidad de reacción puede ser tan baja que se forman óxidos termodinámicamente menos estables (LEYENS, 2003).

Los óxidos de  $\text{TiO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tienen una estabilidad similar, que depende de la composición de las fases metálicas. La alúmina es más estable si el contenido es aluminio esta entre el 50-55 %at y el  $\text{TiO}$  cuando el contenido en aluminio varía entre el 1-25 %at. Por otra parte puede formarse una nueva fase ternaria  $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  con un rango de composición de  $\text{Ti}$ -(25-35) $\text{Al}$ -(15-20) $\text{O}$  en % atómico.

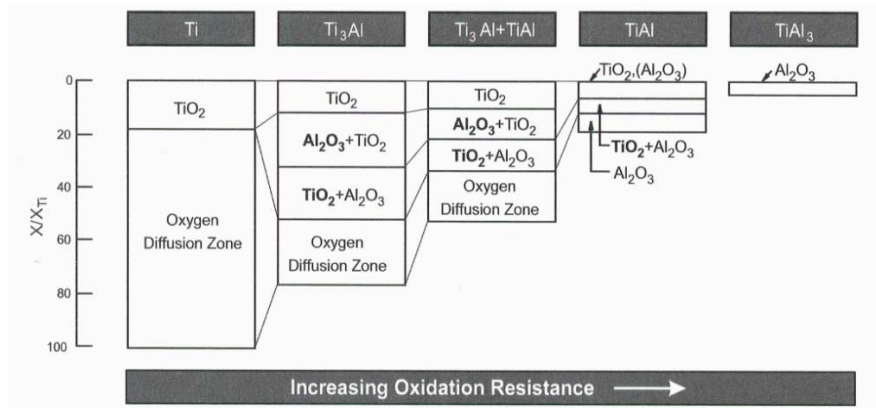
El diagrama  $\text{Ti-Al-O}$ , Figura 2.13, indica la formación de una capa de óxido protectora de alúmina para bajos contenidos de aluminio en las aleaciones de titanio. La formación de una capa de óxido de las aleaciones de titanio está directamente influenciada por la termodinámica, estabilidad similar del  $\text{TiO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y aspectos cinéticos, alta tasa de crecimiento de óxido de  $\text{TiO}_2$  respecto de la alúmina.



**Figura 2.13** Sección isoterma del diagrama de fase  $\text{Ti-Al-O}$  a  $800^\circ\text{C}$  (LEYENS, 2003)

La Figura 2.14 muestra un croquis de las capas de óxido y la zona de difusión del oxígeno en aleaciones base titanio con diferentes contenidos en aluminio y expuestas a las mismas condiciones térmicas. La adición de

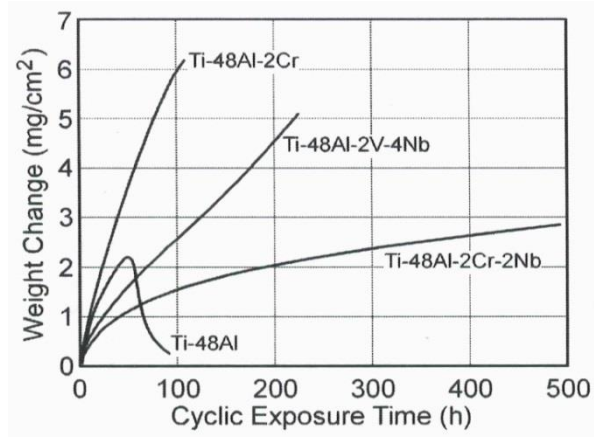
aluminio disminuye el espesor de la zona afectada por el oxígeno. Las capas de óxido presentan una microestructura multicapa formada por una mezcla heterogénea de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en proporción variable y una capa superficial de  $\text{TiO}_2$  (LEYENS, 2003).



**Figura 2.14** Representación esquemática de las capas de óxido y la zona de difusión de oxígeno en el titanio y aluminuros de titanio. (LEYENS, 2003)

La adición de Cr y Nb mejoran la ductilidad a bajas temperaturas de la fase  $\gamma$   $\text{TiAl}$ , sin embargo estos efectos intrínsecos en la ductilidad no están claros en la aleación  $\text{Ti}_{48}\text{Al}_{12}\text{Cr}_2\text{Nb}$ . Por otra parte, esta composición abre una posibilidad al uso de tratamientos térmicos para obtener una microestructura completamente lamelar formada por granos de  $\alpha_2 + \beta$  mantenida a temperaturas más elevadas (LÜTJERING, 2007).

La adición de Cr y Nb es beneficiosa para el comportamiento frente a la oxidación, su relación se muestra en la Figura 2.15



**Figura 2.15** Variación de peso durante un ciclo térmico con atmósfera de aire a 850°C para cuatro aleaciones  $\gamma$  (LÜTJERING, 2007)

La razón de esta mejora es la estabilización del óxido  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cuando estos elementos están presentes.

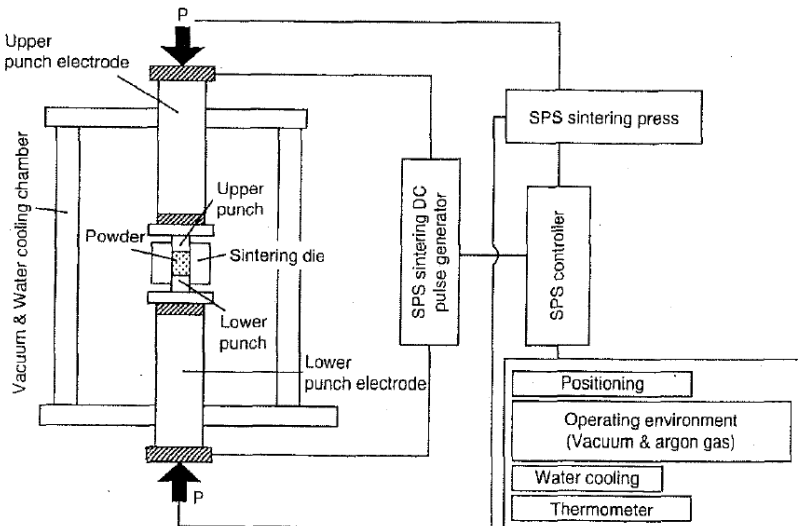
## 2.6 Procesado por Spark Plasma Sintering de los aluminuros de titanio

El SPS es un tipo de sinterización bastante moderno para la obtención de aleaciones mediante PM. En el caso concreto de los aluminuros de titanio, tiene gran interés debido a que sus tiempos de residencia a las elevadas temperaturas de sinterización es muy corto, así se pueden obtener aleaciones con un tamaño de grano fino que no afecta negativamente a las propiedades del intermetálico.

El SPS es un método de sinterización a presión basado en un plasma de elevada temperatura generado momentáneamente en los espacios de los materiales en polvo por una descarga eléctrica basada en el principio ON-OFF de un pulso energizante de corriente continua (*Direct Current*, DC) (TOKITA, 1997). El mecanismo de sinterización y las propiedades mecánicas del sinterizado SPS presentan diferentes características de compactación en comparación con los procesos convencionales. Está considerado como un método de sinterización rápido. Este sistema ofrece muchas ventajas frente a los sistemas convencionales de HP, HIP o los hornos atmosféricos, incluyendo la facilidad de operación, el control exacto

de la energía de sinterización, así como la alta velocidad de sinterización, la alta reproductividad, la seguridad y la fiabilidad (TOKITA, 1997).

La configuración básica del sistema SPS (Figura 2.16), consiste en una máquina con un solo eje vertical de mecanismo de presurización, unos electrodos diseñados especialmente con refrigeración por agua, una cámara de vacío refrigerada por agua, un mecanismo de control de atmósfera de vacío/aire/argón, un generador de impulsos de sinterización de DC, una unidad de control de la refrigeración por agua, una unidad de medida de la posición, una unidad de medida de la temperatura, una unidad de visualización de la presión aplicada y varias unidades de bloqueo de seguridad.



**Figura 2.16 Sistema de configuración del SPS (TOKITA, 1997).**

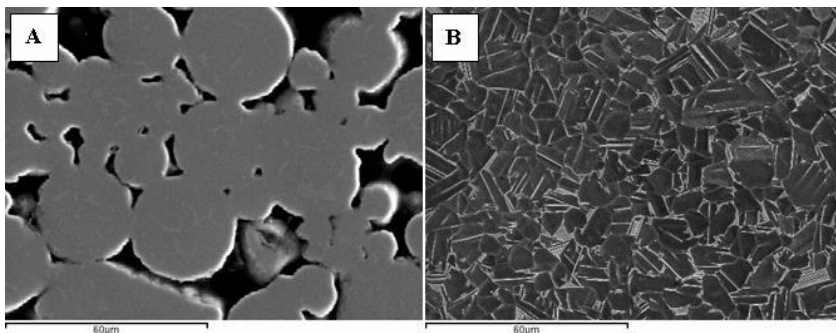
El proceso de SPS tiene una eficiencia térmica muy elevada, debido al calentamiento directo del molde de sinterización de grafito y el polvo de material apilado por la gran corriente de impulso de la chispa. Es fácil obtener una consolidación homogénea, una gran compactación debido a un calentamiento homogéneo, y es posible la purificación y activación de la superficie de las partículas de polvo mediante la dispersión de los puntos de chispa.

El método ON-OFF de DC de impulsos de energía genera: la chispa del plasma, presión de impacto de chispa, calentamiento de Joule y un campo eléctrico con efecto de difusión. Se obtiene una alta calidad de



compactación en el sinterizado a una temperatura más baja y en un tiempo más corto que con los procesos convencionales. La acción del campo eléctrico provoca altas velocidades de difusión debido a la migración a alta velocidad de los iones.

El mecanismo de procesado que sigue el sinterizado por SPS es que cuando aparece una chispa en un hueco o en el punto de contacto entre partículas de polvo, se crea momentáneamente un estado local de alta temperatura de varios diez miles de grados centígrados. Esto provoca la evaporación y fusión de la superficie de las partículas de polvo y se forman “cuellos” alrededor de la zona de contacto. El calor se transfiere inmediatamente desde el centro de la chispa a la superficie de la esfera y se difunde, de modo que parte de la unión intergranular se enfría rápidamente. El número de posiciones en la que se forman cuellos entre partículas adyacentes aumenta a medida que las descargas se van repitiendo. Durante la sinterización la matriz y los punzones de grafito están sujetas al calentamiento de Joule, de acuerdo con el progreso de la sinterización interna del material en polvo, y funcionan como elementos de calefacción asumiendo el papel de mantener la homogeneidad de la temperatura de sinterización para la densificación del material. La unión intergranular en el interior del polvo se vuelve porosa a bajas presiones y temperaturas más bajas, y los límites de grano disminuyen a altas presiones y temperaturas más altas.



**Figura 2.17 Se muestra la densificación del material, imágenes de SEM a 1000x A) mediante sinterizado convencional de PM a una temperatura de 1250°C durante 2horas B) mediante SPS a una temperatura de 1270°C durante 6 minutos.**

En la Figura 2.17 se muestra una comparativa de la densificación que se obtiene al sinterizar el mismo material mediante PM convencional o mediante SPS, pudiendo observarse que para la imagen A la porosidad que se obtiene es grande mientras que para la imagen B no se observa ninguna.



### 3 PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

La investigación se realizará en 5 fases principales:

1. Selección y caracterización del polvo intermetálico.
2. Obtención de las piezas mediante el proceso de *Spark Plasma Sintering*.
3. Caracterización microestructural de los sinterizados.
4. Caracterización mecánica de los intermetálicos.
5. Determinación de la resistencia frente a la oxidación a elevada temperatura.

#### 3.1 Selección y caracterización del polvo intermetálico.

Para el desarrollo de la investigación se selecciona el intermetálico Ti48Al2Cr2Nb. Esta aleación se encuentra comercial como polvo atomizado con diferentes granulometrías adecuadas a las distintas aplicaciones a las que puede ir destinada.

Se ha seleccionado como proveedor TLS Technik Spezialpulver que suministra los polvos atomizados con una distribución granulométrica de 45 micras y su composición es la que se muestra en la Tabla 3-1.

**Tabla 3-1 Composición del polvo Ti48Al2Cr2Nb de TLS Technik Spezialpulver.**

Elemento	%	Tipo
Ti	Bal.	
Al	47,35	At %
Cr	1,92	At %
Nb	2,000	At %
Fe	0,039	Wt %
C	0,004	Wt %
N	0,001	Wt %
H	0,001	Wt %

### 3.2 Obtención de las piezas mediante el proceso de *Spark Plasma Sintering*.

El conformado de las aleaciones se realizará en colaboración con la Fundación Tecnalia que posee el equipo de FCT *Spark Plasma Sintering furnace* modelo S8451 y en el que se fijará la presión máxima a la que podrá trabajar la matriz de grafito a utilizar, Figura 3.1.



**Figura 3.1** Matriz de grafito en la cámara SPS (LAGOS, 2013)

Se trabajará con las dos variables fundamentales de Temperatura y tiempo. Concretamente se establece como temperaturas de trabajo dos por debajo de la transformación eutécticoide del diagrama (1100 y 1150°C) y la tercera por encima de la misma (1200°C). Y se tomarán dos tiempos; el primero corresponde a un tiempo corto (2 minutos) y el segundo a un tiempo que podemos definir como medio (6 minutos) de modo que podamos establecer si el tiempo tiene un efecto importante o por el contrario, el engrosamiento de grano que podamos obtener no resultara relevante.

Se procesarán alrededor de 8 gramos de polvo en matriz de grafito de 30 mm de diámetro con lo que debe obtenerse discos de ese diámetro y un espesor aproximado de 2,7 mm. Esto hace que se cuente, finalmente, con seis discos de 30 mm de diámetro obtenidos en las distintas condiciones de trabajo.

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

La tercera fase, en la que se realizará la caracterización microestructural del material resulta fundamental determinar:

- La porosidad residual obtenida en las muestras a lo largo de toda su sección media.
- El tipo de microestructura obtenida: dúplex o lamelar.
- La cantidad de cada una de ellas en el caso de presentar mezcla de ambas.
- El tamaño de grano mediante la aplicación de análisis de imágenes obtenidas por microscopía óptica.
- Determinación de las fases mediante análisis de difracción de rayos X.
- Determinación de la composición de fases mediante análisis de energías dispersivas de rayos X en el microscopio electrónico de barrido.
- Confirmación de la microestructura obtenida en las distintas condiciones de proceso mediante microscopía electrónica de transmisión.

Con esto obtendremos un conocimiento exhaustivo de la distribución, tamaño y proporción de fases, necesario para entender el comportamiento mecánico y de oxidación de las distintas condiciones de trabajo utilizadas en el procesado de las muestras.

### **3.4 Caracterización mecánica de los intermetálicos**

En la cuarta fase se realizará la caracterización mecánica de las distintas muestras obtenidas, por lo que se determinará la microdureza como función de la temperatura y tiempo de procesado. Para ello se realizará la determinación de la microdureza en diez zonas diferentes de las muestras obtenidas de modo que pueda obtenerse la media y desviación típica de las mismas.

Además de la microdureza, se obtendrá la resistencia a flexión de muestras de unos 10 mm de ancho y 30 mm de longitud, obtenidas del centro de los discos de modo que puedan ensayarse a flexión con una separación entre apoyos de 21 mm, de acuerdo a las normas APMI de ensayos de flexión en materiales pulvimetalúrgicos. Estos ensayos resultan únicos, por

lo que los resultados finales obtenidos pudieran muy bien no ser considerados en la investigación si surgiesen problemas durante la realización de los mismos pues no es posible la obtención de un mayor número de muestras si no se procesa nuevo material.

### **3.5 Determinación de la resistencia frente a la oxidación a elevada temperatura.**

En la quinta y última fase se realizará el ensayo de oxidación para analizar el comportamiento de las diferentes muestras, y por tanto de las variables de procesado por SPS de las mismas, a elevadas temperaturas. Para ello se utilizará como equipo de oxidación una balanza termogravimétrica que permite el control preciso del incremento de la temperatura hasta la temperatura establecida de 900°C (temperatura suficientemente elevada y que no dañará al equipo con mantenimientos prolongados) que se mantendrá durante 200 minutos en atmósfera de aire. En todo momento la balanza proporciona el incremento de peso por oxidación de las superficies expuestas y permitirá representar la diferencia o incremento de peso en función del tiempo, lo que proporcionará la velocidad de oxidación en diferentes momentos.

Tras el ensayo termogravimétrico se obtendrá el incremento de masa en la superficie de la muestra que permitirá obtener los  $\text{g/mm}^2$  de oxidación de las muestras de cada una de las condiciones.

La superficie de oxidación se observará por microscopía electrónica de barrido para evaluar la morfología de los cristales y determinar, si es posible, su composición y distribución de tamaños de cristal. Mediante microscopía de fuerza atómica se obtendrá, a través de su imagen tridimensional, la rugosidad superficial que se comparará para todas las muestras analizadas.

Las fases existentes en la superficie se evaluarán mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman de modo que pueda confirmarse la existencia o no de distintas fases, y todo ello para las diferentes condiciones del proceso SPS.

Para analizar la cinética de oxidación se simulará el mismo ensayo de oxidación mediante la balanza termogravimétrica realizando paradas en diferentes etapas del proceso de oxidación de modo que pueda establecerse por las diferentes técnicas de caracterización la distinta naturaleza, composición, tamaño y proporción en función del tiempo de tratamiento y

parámetros del proceso SPS. De este modo puede obtenerse información de la superficie en los distintos estadios en un intento de entender los mecanismos de oxidación y conocer la cinética de formación de los óxidos.

En la Figura 3.2 se muestra de forma esquemática un resumen de la planificación del trabajo.

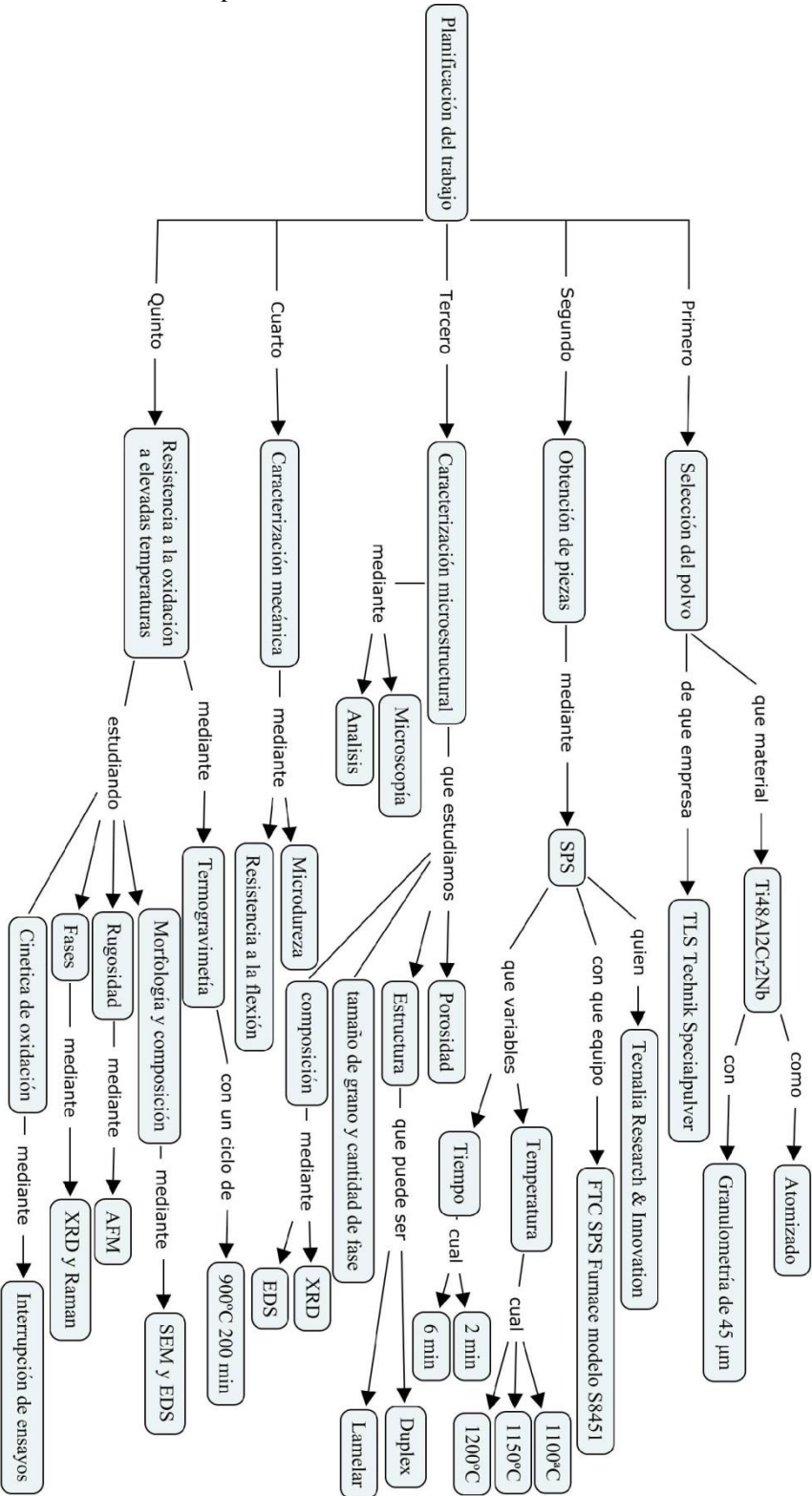


Figura 3.2 Mapa conceptual de la planificación del trabajo



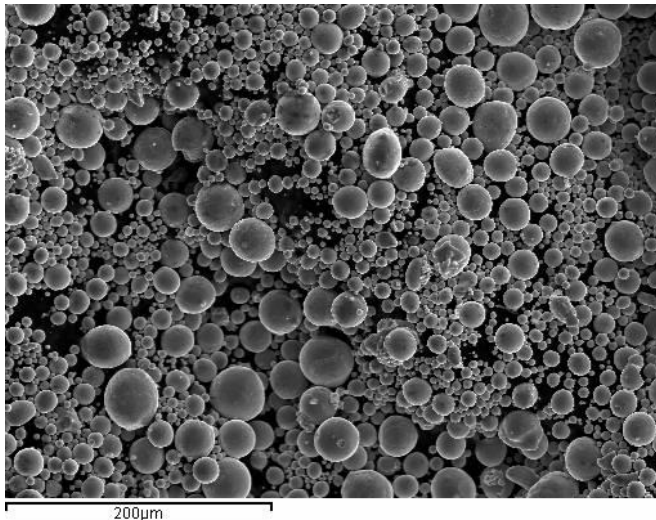
## 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La investigación se ha desarrollado de acuerdo a la planificación realizada, para lo cual se describe a continuación el material y métodos utilizados en la investigación.

### 4.1 Material

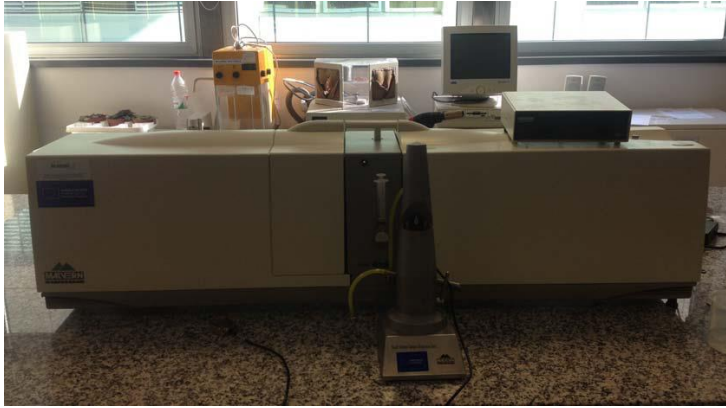
La investigación se ha realizado con polvo atomizado de intermetálico Ti48Al2Cr2Nb suministrado por TLS Technik Spezialpulver.

La morfología del polvo atomizado se aprecia en la Figura 4.1 obtenida mediante el tratamiento de electrones secundarios en microscopía electrónica de barrido.



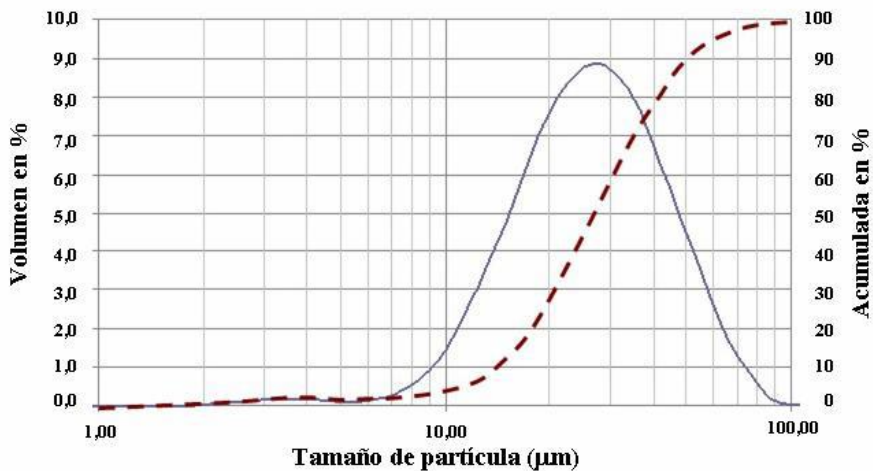
**Figura 4.1 Morfología del polvo atomizado utilizado en la investigación**

La granulometría del polvo, obtenida mediante un equipo de difracción láser Mastersizer 2000 (Figura 4.2), utilizándose un accesorio Hydro 2000SM en el que se dispersa la muestra en agua.



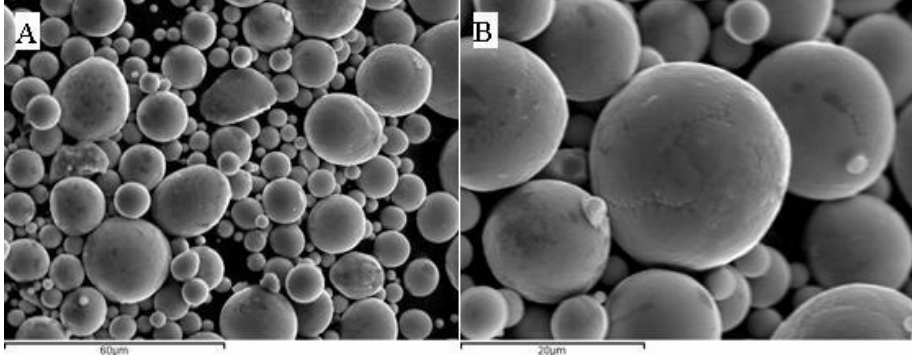
**Figura 4.2** Analizador de tamaño de partícula Mastersizer 2000. Delante el accesorio Hydro 2000SM (ITM).

Los resultados de la granulometría para el polvo prealeado tienen una distribución de tamaño de partícula de: 10% de 12,629  $\mu\text{m}$  de diámetro; 50% de 24,950  $\mu\text{m}$  de diámetro; 90% de 46,523  $\mu\text{m}$  de diámetro. Los resultados de este estudio nos dan un tamaño de partícula para un cierto valor de la acumulada en porcentaje. La distribución del tamaño de partículas se puede observar en la Figura 4.3 en la que se representa el volumen de polvo para el cual se obtiene el tamaño de partícula medio y la acumulada, mediante una línea de puntos.



**Figura 4.3** Distribución del tamaño de partículas para el polvo Ti48Al2Cr2Nb.

También se realiza una observación de la morfología del polvo mediante SEM obteniéndose las siguientes micrografías (Figura 4.4), en las que se observa que el polvo tiene una morfología esférica, tal y como se espera cuando el polvo se obtiene por atomización de gas.



**Figura 4.4** Micrografías SEM del polvo de partida. A) imagen general a 500x, donde se observa la morfología esférica del mismo y B) imagen a 2500x, donde se observan los efectos del enfriamiento en la formación de las partículas.

La preparación metalográfica del polvo para su observación en microscopio se realiza en frío, utilizando resina epoxi y con un tiempo de curación de ocho horas. El proceso de desbaste y pulido es semejante al que se explica posteriormente para el resto de muestras embutidas.

Tras la preparación metalográfica del polvo se observa mediante SEM, utilizando electrones retrodispersados se puede ver que tiene una estructura dendrítica típica del polvo atomizado (Figura 4.5). En la imagen B se observa las uniones que se producen en la solidificación rápida.

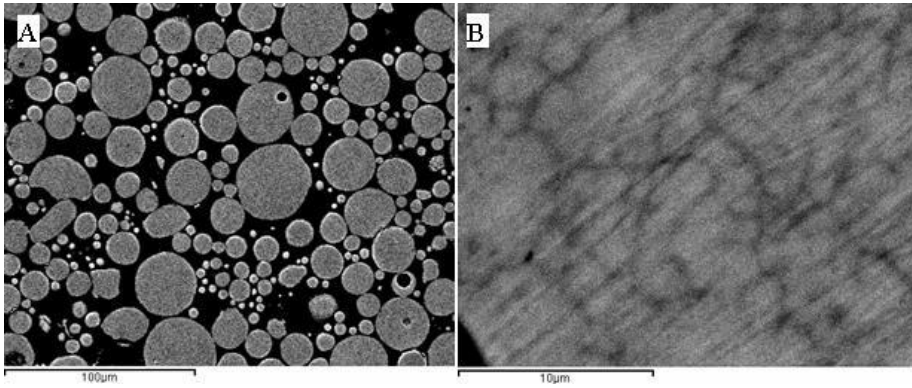


Figura 4.5 Imagen SEM de la preparación metalográfica del polvo. A) 500x y B) 5000x.

Una vez que están las muestras en el microscopio, también se realizan los microanálisis de las mismas. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4-1 y los puntos donde se realizan los microanálisis se indican en la Figura 4.6, junto con los espectros que se obtienen con el programa utilizado.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se observa que para los espectros 2 y 3 los resultados son muy parecidos, sin embargo, para el espectro 1 el pico del niobio que aparece en 2,2 keV del eje de abscisas es menor, ocurre lo mismo para el titanio que aparece en 4,5 keV y el cromo que está en el 5,4 keV.

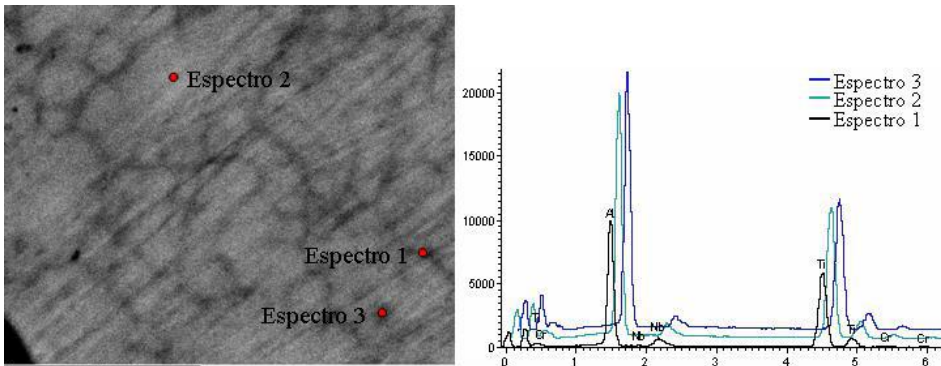


Figura 4.6 Imagen SEM con indicación de la localización de los microanálisis y espectros obtenidos.

**Tabla 4-1 Resultados, tanto en % wt como en % at., de los microanálisis del polvo.**

	Al	Ti	Cr	Nb
Espectro 1	39,44	51,1	1,85	7,61
Espectro 2	21,43	73,16	1,46	3,95
Espectro 3	22,71	73,57	0	3,72

Resultados en % en peso

	Al	Ti	Cr	Nb
Espectro 1	55,24	40,32	1,34	3,1
Espectro 2	33,2	63,85	1,17	1,78
Espectro 3	34,88	63,51	0	1,61

Resultados en % atómico

## 4.2 Sinterizado del material

El experimento de consolidación del material Ti 48Al 2Cr 2Nb se ha realizado en un horno FCT *Spark Plasma Sintering* (Figura 4.7), propiedad de Tecnia Research & Innovation.



**Figura 4.7 Horno FCT Spark Plasma Sintering**

Este equipo puede suministrar una corriente directa de 10000 A de intensidad con una tensión máxima de 10 V. La corriente continua se aplica en pulsos de 10 ms con pausas de 5 ms.

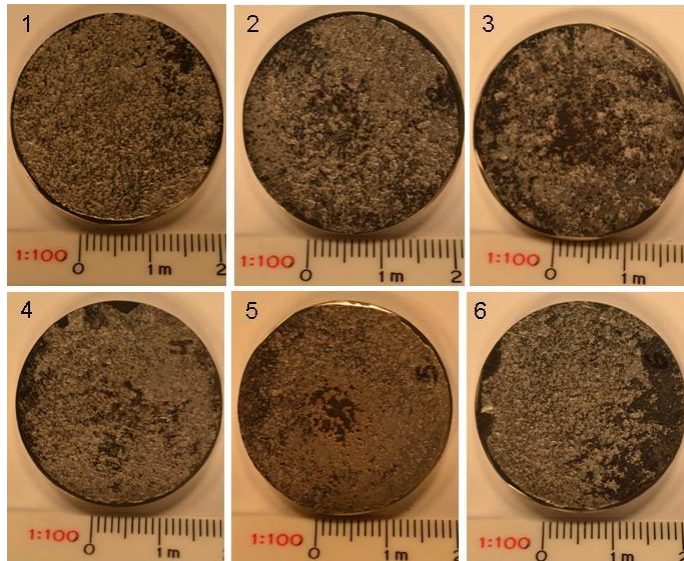
El polvo se introduce en la matriz de grafito y esta entre los dos punzones de grafito. Se obtienen discos de 30 mm de diámetro y unos 2,7 mm de espesor. Durante el proceso la cámara se somete a vacío. La temperatura es controlada por un pirómetro que mide la temperatura en el interior del punzón de grafito. Las características de cada sinterizado se adjuntan en la Tabla 4-2.



**Tabla 4-2 Condiciones de sinterizado.**

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Presión (Mpa)
SPS-VA-01	1150	2	50
SPS-VA-02	1200	2	50
SPS-VA-03	1100	2	50
SPS-VA-04	1100	6	50
SPS-VA-05	1150	6	50
SPS-VA-06	1200	6	50

Con estas condiciones de sinterizado se puede estudiar la influencia de la temperatura y del tiempo, y como consecuencia se espera encontrar diferentes microestructuras para las tres temperaturas y dos tiempos aplicados. Los discos obtenidos se muestran en la Figura 4.8

**Figura 4.8 Discos obtenidos mediante SPS.**

### 4.3 Caracterización física de los sinterizados

El primer paso realizado para la caracterización del material sinterizado es un estudio de la densidad del material y la determinación de la porosidad del mismo. Para ello se obtienen las mediciones de las masas con una balanza analítica Kern modelo 770, que puede medir un peso máximo de 210g y un mínimo de 0,001g, a la que se le añade un kit de densidades (Figura 4.9).



**Figura 4.9 Balanza analítica y kit de densidades (ITM).**

En los ensayos de densidad y porosidad, se procede al sellado de los poros mediante inmersión en parafina y se realiza el ensayo de Arquímedes, anotando las diversas masas para obtener la densidad. La porosidad se calcula con los resultados según la norma UNE-EN ISO 2738.



## 4.4 Caracterización microestructural de los sinterizados.

### 4.4.1 Preparación metalográfica de las muestras

Durante la preparación metalográfica de las muestras sinterizadas se utiliza una máquina de mesa de corte de precisión de Struers para realizar los cortes de la pieza. La SECOTOM (Figura 4.10) está equipada con rotación de muestras u oscilación, con una velocidad variable de rueda de 3000rpm y una velocidad de avance ajustable de 0,005 – 3.00 mm/s.

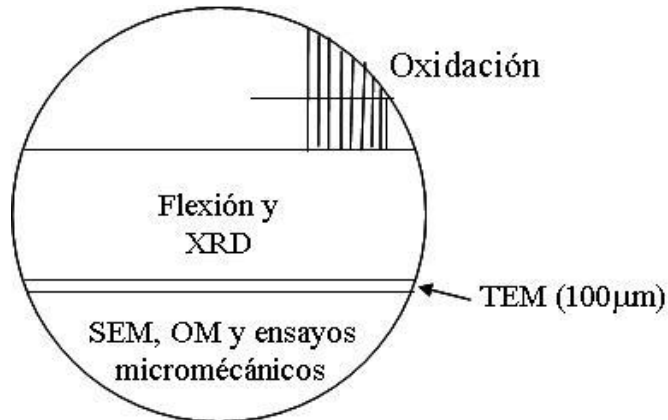
Con la planificación de los ensayos se realiza el estudio de los cortes que se tienen que hacer a los discos de material sinterizados para mayor ahorro, tanto de material como de tiempo. Se ha de tener en cuenta que los discos proporcionados tienen unas dimensiones de 30 mm de diámetro y entre 2 y 3 mm de espesor.



**Figura 4.10** Cortadora de mesa de precisión Secotom (ITM).

Una vez determinados los ensayos necesarios, de acuerdo a la planificación realizada, se determina los cortes necesarios en las muestras de partida para poder proceder a la preparación en paralelo del material para su estudio en los diferentes equipos. Esto se debe a que se requiere un preparado especial para algunos ensayos, como por ejemplo el uso del TEM o las probetas de tracción, que se explicarán más adelante. Los cortes previstos, se pueden observar en la Figura 4.11 en la cual se detalla también el uso que inicialmente se le pretende dar a cada trozo.

Una vez cortados, hay que embutir algunas de las muestras para facilitar su manejo. Para ello se utiliza la prensa de montaje buehler (Figura 4.12). La muestra se introduce en la posición deseada junto con una resina sintética en polvo que polimeriza a alta temperatura. Se aplica una carga acompañada de temperatura durante determinado tiempo, seguida de un enfriamiento.



**Figura 4.11** Cortes previstos para cada una de las muestras.

El montaje de probetas se realiza tanto para facilitar el manejo de éstas en el posterior proceso de desbaste y pulido, como para la observación en microscopio y también para tener probetas de un tamaño uniforme de 25 mm de diámetro.



**Figura 4.12** Prensa de montaje de Struers. (ITM)

El proceso de desbastado se realiza en una desbastadora de Struers modelo LaboPol 25 (Figura 4.13), pasando las diversas muestras con un movimiento lineal por diferentes papeles abrasivos de finura de grano creciente de 250, 500 y 1000, girando la muestra 90° al pasar de un grosor de grano al siguiente para obtener una superficie plana y semipulida. El desbastado se realiza hasta que las líneas del paso anterior desaparecen por completo. Después se inicia el pulido del material utilizando una pasta de diamante, de 3 micras primero y 1 micra después, que se aplica al paño de pulido como abrasivo junto con aceite lubricante.



**Figura 4.13 Desbastadora de Struers modelo LaboPol 25 (ITM)**

Este proceso de pulido es necesario para obtener una superficie de observación satisfactoria. Se tiene que obtener una superficie especular, exenta de rayas, de relieve y de deformaciones, puesto que ésta es requerida para, después de realizado el ataque, poder observar la microestructura característica en el microscopio. El proceso de desbastado y pulido se ha realizado en la pulidora metalográfica STRUERS (Figura 4.14).

Tras estos procesos se realiza el ataque de Kroll en las muestras antes de proceder al estudio microestructural mediante microscopía óptica. La composición de este reactivo consiste en 85cc de H<sub>2</sub>O, 5cc de HNO<sub>3</sub> y 10cc HF.

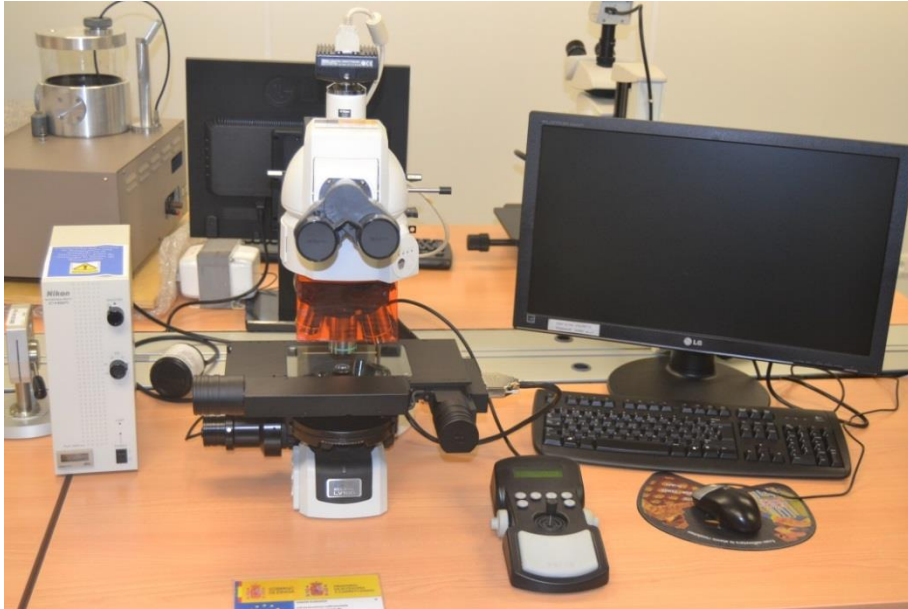


**Figura 4.14 Pulidora metalográfica Struers modelo LaboPol 5 (ITM).**

#### **4.4.2 Observación en microscopía óptica**

Para la caracterización microestructural de las muestras se utiliza el microscopio óptico NIKON modelo LV100 (Figura 4.15). Puede utilizarse en campo claro, campo oscuro y luz polarizada incluyendo filtro Nomanski. La magnificación abarca desde 50 aumentos hasta 1000 y los objetivos son apocromáticos.

El equipo se ha utilizado en campo claro hasta el valor máximo de aumento de 1000X. Se ha utilizado campo claro porque se obtienen imágenes con mayor detalle de las zonas de interés que con las otras posibilidades que ofrece el microscopio.



**Figura 4.15** Microscopio óptico Nikon modelo LV 100 (ITM).

El tamaño de grano se determina utilizando el software analizador de imágenes *Nikon elements software 4.0*, con el que tratando la imagen se pueden observar los bordes de grano y mediante la aplicación de una malla cuadrículada se contabilizan los cruces de la red con los bordes de grano para determinar el tamaño promedio.

#### **4.4.3 Observación en microscopía electrónica de barrido**

El siguiente paso del estudio microestructural de las muestras es el uso del SEM. Se utiliza un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6300 (Figura 4.16) equipado con los siguientes detectores entre otros:

- Detector de electrones secundarios (SE) de Jeol.
- Detector de electrones retrodispersados (BS) de Jeol.
- Detector de rayos X (EDS) de Oxford Instruments



**Figura 4.16 Microscopio JEOL JSM6300.(UPV)**

El microscopio electrónico de barrido permite obtener información local de la superficie de un material a partir de una interacción de un haz electrónico con la misma. Un SEM consta de un cañón que posee un filamento emisor de electrones situado en la parte superior de la columna. Posteriormente los electrones emitidos pasan por una serie de lentes electromagnéticas con el fin de concentrar los electrones en un haz de pequeño diámetro. Este haz penetra en la cámara de observación donde está situada la muestra que se quiere estudiar. En un SEM el haz barre la superficie de la muestra y una serie de detectores, situados en esa misma cámara, recogen las señales emitidas por la muestra. Las señales se visualizan en una pantalla de observación, cuyo barrido está sincronizado con el barrido que realiza el haz sobre la muestra. La imagen que se observa es el contraste punto a punto correspondiente al tipo de detector empleado.

La señal más común es la de electrones secundarios de baja energía, que da lugar a una imagen topográfica de la superficie. Este contraste se debe básicamente al efecto sombra. La resolución espacial es muy sensible al tamaño del haz incidente. Con otras señales obtendríamos otro tipo de imágenes. Así con el de rayos X obtendríamos una imagen de composición química punto a punto. Con la de electrones de alta energía o retrodispersados se obtiene una imagen sensible al número atómico Z, que nos daría acceso a conocer el número y distribución de fases presentes.

#### 4.4.4 Análisis por difracción de rayos X

Tras la información proporcionada por los microanálisis realizados con el SEM, el siguiente paso es el análisis de las fases presentes en las muestras. Para ello utilizamos un difractómetro de rayos X CubiX pro PANalytical (Figura 4.17).



**Figura 4.17** Difractómetro CubiX pro PANalytical (ITQ).

La XRD constituye una herramienta básica para la caracterización de materiales cristalinos, que permite por un lado establecer la forma alotrópica bajo la que se presenta una sustancia y por otro analizar sustancias que presentan varias fases constituidas por los mismos elementos. Para la identificación de estas se procede a comparar la posición y la intensidad de las líneas presentes en el espectro problema con todos los espectros de difracción conocidos, los cuales aparecen incluidos en una base de datos que

cada año publica la organización ICDD ( *Internacional Center for Diffraction Data*). Además, esta técnica permite determinar detalles como la presencia de una orientación preferente en materiales masivos, el tamaño de grano o subgranos y el estado de distorsión de la red.

#### 4.4.5 Observación en microscopía electrónica de transmisión

Como apoyo en el estudio cristalográfico de las muestras se realiza la observación de las muestras en el microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2100F (Figura 4.18), este microscopio consta de un filamento LaB<sub>6</sub> y está equipado con una pieza polar HRP 20, goniómetro excéntrico, brazo de doble inclinación Gatan, cámara de observación externa y sistema de análisis por dispersión de energía Link Isis con detector Link “pentafet”. Tiene una resolución teórica de 0,25 nm entre puntos y 0,14 nm entre líneas.



**Figura 4.18** Microscopio electrónico de transmisión JEOL modelo JEM 2100 de 200 kV (UPV).



Este equipo requiere la preparación de muestras delgadas, por debajo de 100nm de espesor, y que sean conductoras. Sus aplicaciones son de dos tipos, microestructurales, como determinación de tamaño de grano, partículas de 2ª fase, defectos de red y grado de cristalinidad; y microanalíticas, como composición química de las fases presentes.

El TEM es un instrumento que permite obtener información local de un material a partir de la interacción de un haz de electrónico con el mismo. A diferencia del SEM, la señal que se estudia es la de los electrones que atraviesan la muestra, y su poder de resolución es mayor. Consta de un cañón que posee un filamento emisor de electrones situado en la parte superior de la columna, los electrones emitidos pasan por una serie de lentes electromagnéticas para conseguir que incida sobre la muestra un haz de electrones, con frente de onda plano, acelerado coherentemente. Los electrones que atraviesan la muestra son enfocados por las lentes objetivo y protectoras para formar una imagen aumentada sobre una pantalla fluorescente.

El TEM emplea la dispersión de los electrones transmitidos para formar imágenes ampliadas de la muestra, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

El contraste en la imagen se debe tanto a variaciones de la amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra. El contraste de amplitud varía con el grosor y el número atómico de la muestra. Las imágenes de contraste de fase permiten observar cambios en el ordenamiento cristalino, como por ejemplo dislocaciones y otros defectos de la red.

La preparación de las muestras para la observación en TEM requiere un proceso muy laborioso que describiremos a continuación. Lo primero es realizar un corte para obtener una lámina de material de un espesor aproximado de 100  $\mu\text{m}$ . Una vez obtenidas, se deben reducir a las dimensiones necesarias para la observación TEM. Para esto se utiliza un equipo de ultrasonidos UltrasonicDisk Cutter modelo170 y una minifresadora Dimpling Grinder modelo 200 de Fischí, con los que reducimos las probetas a 3mm de diámetro y 3  $\mu\text{m}$  de espesor. El siguiente paso es adelgazar las probetas hasta lograr la perforación del centro de la misma, se utiliza el equipo iónico ION-milling, Low Angle ION milling & Polising System de Fischí. Se trata de un equipo que proyecta iones de Argón, los cuales van adelgazando la muestra hasta su perforación. Las zonas más cercanas a la perforación son las más transparentes y por tanto las que mejor se observan en TEM. Este procedimiento requiere de una semana aproximadamente para tener la muestra preparada. Tras este trabajo se puede proceder a su observación.

## 4.5 Caracterización mecánica

La caracterización mecánica se obtiene mediante ensayos micromecánicos de microdureza y ensayos macromecánicos de flexión a temperatura ambiente.

### 4.5.1 Ensayos de microdureza

La dureza se determina mediante el método Vickers en un microdurómetro HMV 2 (Figura 4.19), con una carga de 300 gramos y un tiempo de aplicación de la carga 15 segundos.



**Figura 4.19 Microdurómetro Shimadzu HMV 2 (ITM).**

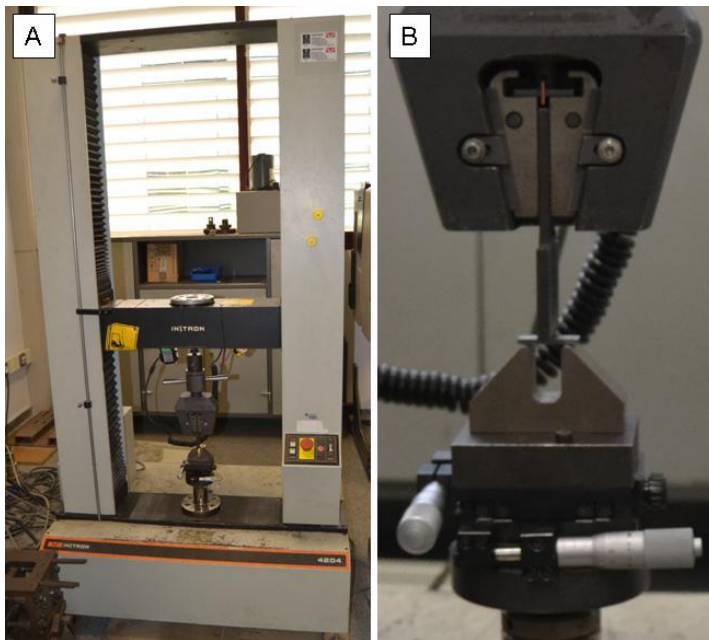
El ensayo de microdureza Vickers consiste en hacer una huella con un penetrador en forma de pirámide recta de base cuadrada y posteriormente medir las diagonales de dicha huella después de quitar la carga. Este ensayo debe realizarse sobre una superficie lisa y plana, exenta de óxidos y materias extrañas, el grado de acabado de la superficie debe permitir una medición precisa de las diagonales de la huella. La preparación de esta superficie debe efectuarse de modo que la alteración debida al calentamiento o a la deformación en frío sea mínima. El ensayo se realiza a temperatura ambiente. El espesor de la probeta debe ser superior o igual a 1,5 veces la

diagonal de la huella para que no se produzcan deformaciones que afecten a los resultados obtenidos.

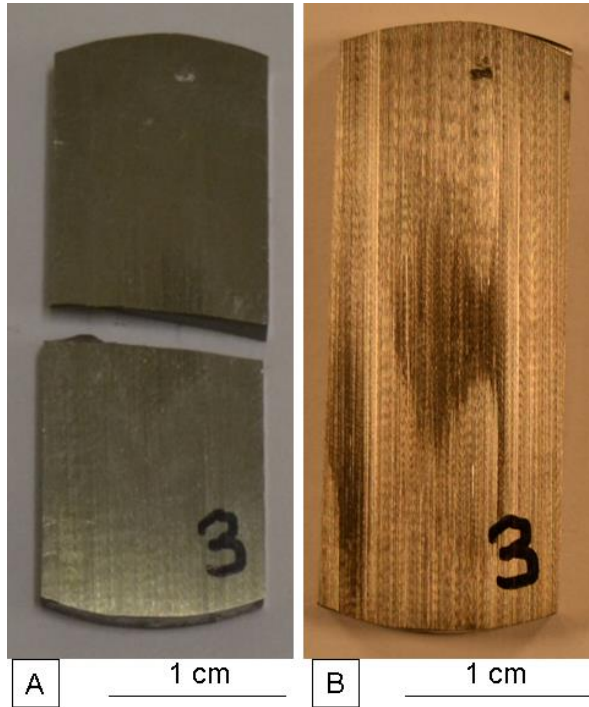
La probeta se coloca sobre el soporte rígido y no debe existir desplazamiento durante el ensayo, para no inducir errores. La carga se aplica perpendicularmente a la superficie, sin choques ni vibraciones, hasta alcanzar el valor especificado. Entonces se mantiene durante 10-15 s. Durante el ensayo, los aparatos deben protegerse de choques y vibraciones, para evitar introducir errores.

#### 4.5.2 Ensayo de flexión

El ensayo de tracción se realiza en una Máquina Universal de Ensayos estáticos de 50kN INSTRON modelo 4204 (Figura 4.20), con utillaje para hacer flexión en probetas muy pequeñas. Las muestras ensayadas pueden verse en la Figura 4.21.



**Figura 4.20** Máquina Universal de Ensayos estáticos de 50kN INSTRON modelo 4204 (ITM).A) imagen general y B) detalle del utillaje de flexión.



**Figura 4.21** Probetas de flexión, A) muestra 3 después del ensayo y B) muestra 3 antes del ensayo.

Para el cálculo de la resistencia máxima a flexión se ha utilizado la siguiente expresión (2):

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

Donde  $R_{tr}$  es la resistencia a flexión;  $F$  la carga requerida para la rotura;  $L$  la distancia entre apoyos;  $b$  la anchura de la probeta y  $h$  la altura. Los ensayos se han realizado siguiendo las directrices de la norma ISO 3325 de flexión para materiales sinterizados y se ha utilizado las probetas rectangulares procesadas con anterioridad.

## 4.6 Proceso de oxidación y caracterización del mismo

### 4.6.1 El análisis termogravimétrico (TGA)

En la termogravimetría (TG) o el análisis termogravimétrico (TGA) la propiedad observada es la masa de la muestra, que se registra como una función del tiempo y la temperatura, mientras se controla la velocidad de calentamiento, la temperatura y composición del gas (SKOOG, 1996). El peso de la muestra puede aumentar o disminuir. Esto depende del material utilizado y el gas de purga utilizado. El gas de purga puede ser inerte (argón, nitrógeno o  $\text{CO}_2$ ), oxidante (oxígeno, aire) o reductor (generalmente mezclas de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  en diferentes proporciones).

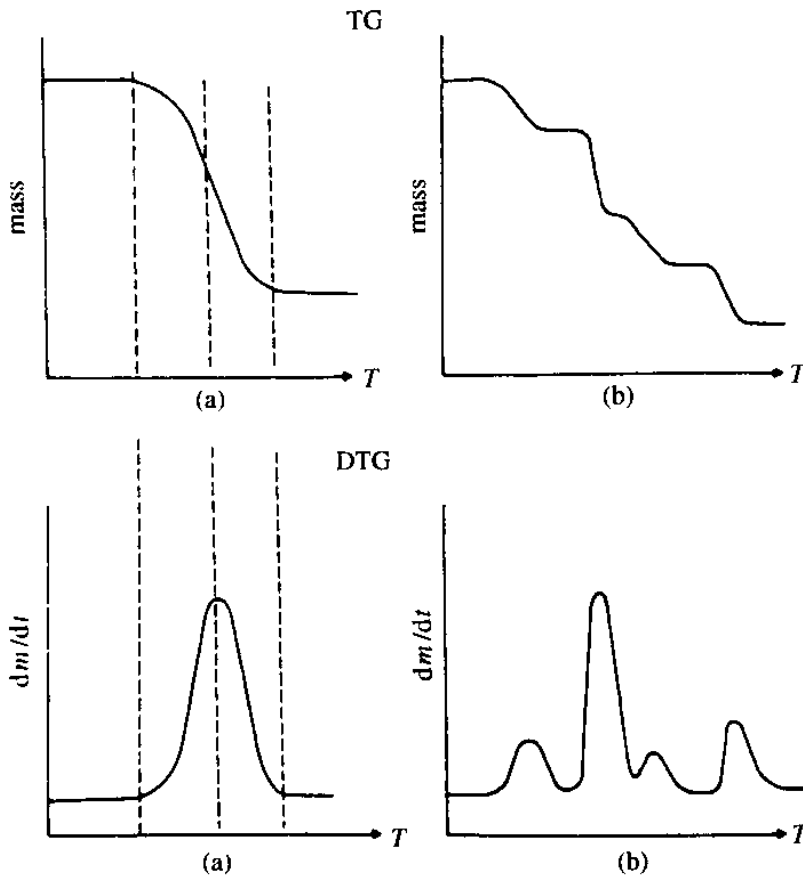
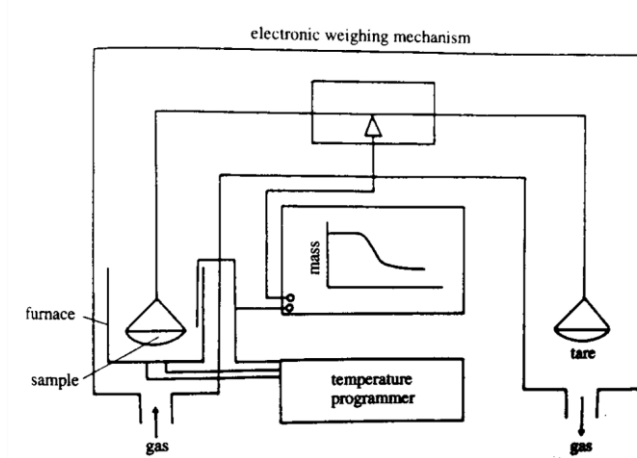


Figura 4.22 Comparación de las curvas de TG y DTG de (FIFIELD, 2000)

Las curvas registradas se denominan curvas TG. Mediante la evaluación de estas curvas se puede deducir información sobre el material. Además, lo usual es utilizar la primera derivada de la masa respecto del tiempo y la temperatura para interpretar mejor el comportamiento del material (termogravimetría derivada, DTG) (FIFIELD, 2000). En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** puede observarse unos ejemplos de TG y sus derivadas DTG que se presentan como curvas de signo contrario y mayor resolución.

Sin embargo, en nuestro caso se utiliza la termogravimetría para el estudio del comportamiento de los materiales frente a la oxidación a elevadas temperaturas, lo que supondrá un incremento del peso y por tanto la obtención de curvas contrarias a las representadas en la Figura 4.22 donde se registraba una pérdida de peso (FARALDOS, 2002).

Los componentes esenciales de un equipo de termogravimetría son la balanza analítica, el horno, con su sistema para el control del mismo y el equipo para la adquisición y tratamiento de datos (KELLNER, 2004), algunos equipos cuentan con un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento. El tipo de balanza más común tiene tan sólo un intervalo entre 5 y 20 mg. Si bien, el soporte de la muestra debe estar situado en el horno, el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente del horno. El intervalo de temperaturas de la mayoría de los hornos que se usan en termogravimetría va desde la temperatura ambiente hasta 1500 °C. A menudo se pueden variar las velocidades de calentamiento o enfriamiento del horno desde aproximadamente cero hasta valores tan elevados como 200 °C/min. Las temperaturas registradas se miden generalmente con un pequeño termopar localizado lo más cerca posible del contenedor de la muestra.



**Figura 4.23 Esquema de una termobalanza**

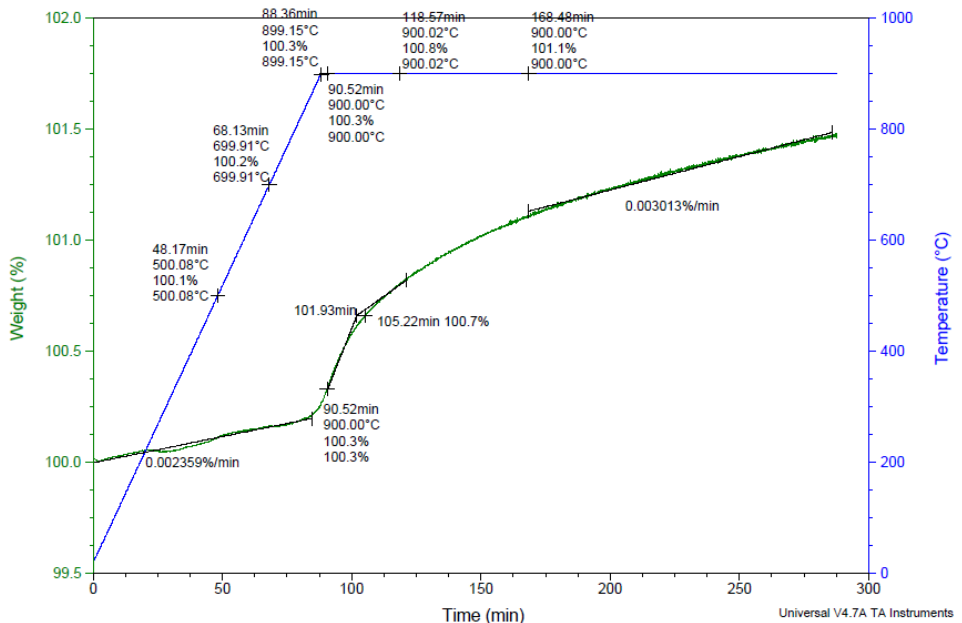
En la Figura 4.23 puede apreciarse un esquema de la termobalanza.

La oxidación de las muestras se realiza en un analizador termogravimétrico, TGA Q50 de la casa TA Instruments (Figura 4.24). Para nuestro estudio se han programado una curva de calentamiento utilizando una atmósfera de aire para realizar la oxidación.



**Figura 4.24 Analizador termogravimétrico, TGA Q50 (ITM)**

Centramos en el estudio del TGA a 900°C 200 minutos, realizando interrupciones a ciertas temperaturas y tiempos para estudiar la evolución de la oxidación en las muestras. Para ello se realiza un análisis de la curva TG obtenida para una de las muestras. La curva de la Figura 4.25 corresponde al ensayo de la muestra SPS-VA-01 con el ciclo de 900°C y una permanencia de 200 minutos a dicha temperatura. En la curva TG se observa que durante el calentamiento se obtiene un incremento del peso con una pendiente de 0,00236%/min en la que hay un ligero valle a 500°C, esta es la primera temperatura que se ha elegido para intentar ver la formación inicial de los cristales de óxido. Se ha marcado un punto de la curva que se corresponde a los 90,52 minutos como inicio global de la oxidación, este punto corresponde a 900°C con 2 minutos de permanencia a dicha temperatura. El siguiente punto se escoge para un tiempo de 118,57 minutos, es el momento en el que el incremento de peso se va reduciendo y corresponde a 900°C con una permanencia de 30 minutos. La última interrupción se realiza a 900°C con una permanencia de 80 minutos, que se corresponde al punto donde se alcanza una cierta estabilidad en la oxidación con una pendiente de 0,00301%/min.



**Figura 4.25** Curva TG de la muestra SPS-VA-01 con el estudio de las interrupciones.



Estas interrupciones tienen su interés en la utilización del SEM y AFM para la caracterización de los óxidos en sus estadios iniciales.

#### 4.6.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El AFM es una técnica de caracterización que permite analizar la superficie. Su funcionamiento está basado en la interacción local de la punta y la superficie de la muestra, de forma que se puede obtener la morfología de la misma.

El microscopio de fuerza atómica analiza la superficie con una punta afilada de micras de longitud y menos de 100 Å de diámetro. Dicha punta se encuentra en el extremo libre de una viga en cantilever de 100 a 200 μm de longitud. Inspecciona áreas muy pequeñas con una elevada resolución. Su funcionamiento depende del modo de operación. El AFM puede trabajar con diferentes modos de operación, también determina propiedades físicas de los materiales tales como la viscoelasticidad, la fuerza eléctrica y la fuerza magnética. La medición del movimiento se realiza mediante un láser (Figura 4.26).

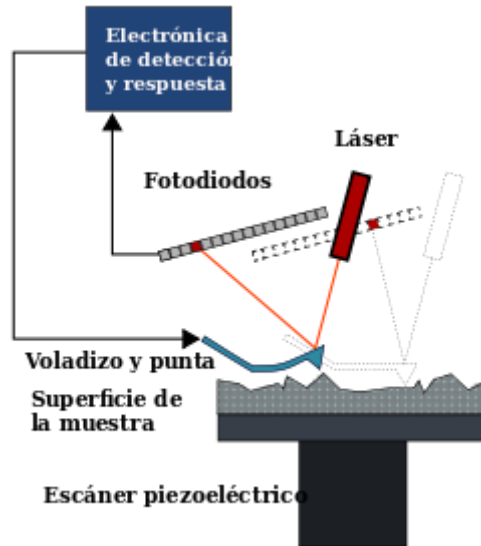
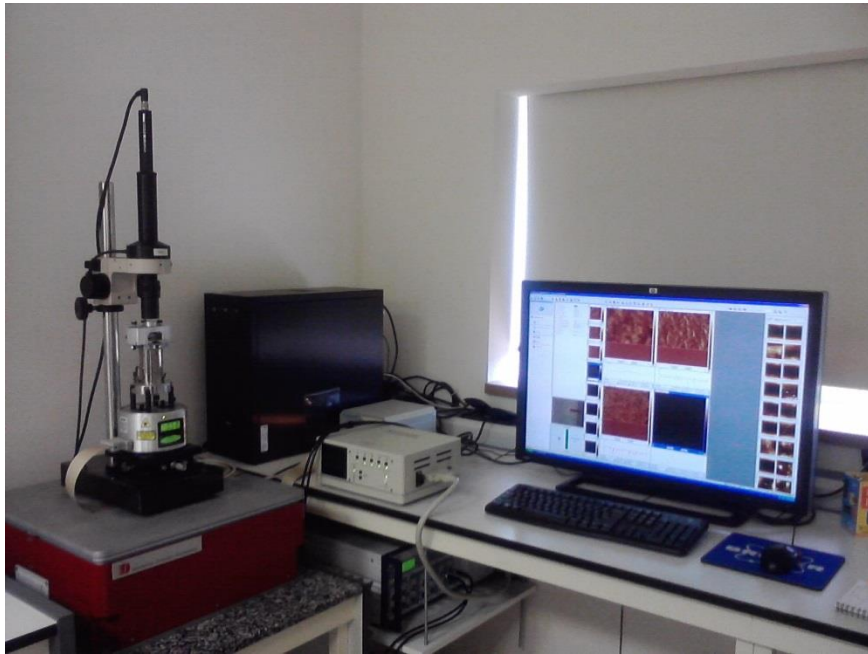


Figura 4.26 Esquema del detector de movimiento del AFM

Los modos de funcionamiento se basan en las fuerzas de repulsión atómicas que aparecen entre la punta y la superficie que provocan la deflexión del cantilever. La punta se selecciona en función del tipo de muestra y las propiedades que se desean obtener, esta puede ser de diferentes materiales (W, Pd, Pt-Ir).

Existen múltiples modos de funcionamiento, en nuestro caso se ha utilizado el modo Tapping, también llamado de contacto intermitente. En este modo la punta está sometida a una vibración de forma que mide la topografía tocando intermitentemente la superficie de la muestra. De esta forma se asegura de evitar la interferencia de la humedad, los arrastres y el atoramiento de la punta en alguna de las cavidades. Además, el Tapping no modifica ni contamina la superficie del material.

El equipo que se ha utilizado es un AFM Veeco Multimode (Figura 4.27).



**Figura 4.27 AFM Veeco Multimode (UPV)**

El AFM se utiliza para observar la topografía de la muestra, obtener información de las diferentes etapas del proceso de oxidación y controlar el

incremento del tamaño del cristal con el tiempo y temperatura. Las imágenes obtenidas se visualizan en una escala de colores según la altura de la zona observada y puede obtenerse una imagen 3D de la superficie de la muestra.

#### **4.6.3 Análisis por espectroscopía Raman**

La espectroscopía Raman se basa en el cambio de frecuencia de la luz dispersada, para cualquier longitud de onda de luz incidente, para obtener las frecuencias de vibración moleculares y otras propiedades relacionadas. Esto es posible debido a que todos los materiales están formados a nivel microscópico por partículas cargadas eléctricamente y por tanto son sensibles en cierta medida a la luz. (VÁZQUEZ, 1996)

En cualquier caso para realizar un experimento Raman se utiliza una fuente de luz monocromática (de un solo color o frecuencia) que ilumina la muestra y un analizador de luz dispersada. La luz debe ser monocromática porque si no cada frecuencia incidente daría su propio espectro, e intensa porque nos interesa que el número de fotones Raman sea apreciable. Además interesa que este polarizada para obtener información sobre la simetría de las vibraciones. Por este motivo el láser es la fuente ideal para la espectroscopía Raman. (VÁZQUEZ, 1996) (CIALLA, 2012)



**Figura 4.28 Espectroscopía Raman Renisaw 1000 (ITQ).**

La espectroscopía Raman se utiliza para obtener información sobre la composición, estructura y orientación de la capa de óxidos, se utiliza un equipo RENISAW 1000 (Figura 4.28).

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Obtención de los sinterizados

Los sinterizados obtenidos con los distintos parámetros del proceso SPS presentan las dimensiones, densidades y porosidad abierta recogidas en la Tabla 5-1. En los resultados obtenidos en los ensayos de Arquímedes se puede observar que la densificación obtenida en el proceso SPS es muy elevada, obteniéndose porosidades inferiores al 1%. Siendo en este caso importante la presión utilizada durante la sinterización, de 50 MPa, para obtener una densificación completa, incluso a temperaturas inferiores. (LAGOS, 2013)

**Tabla 5-1 Parámetros geométricos, densidad y porosidad de las distintas muestras obtenidas.**

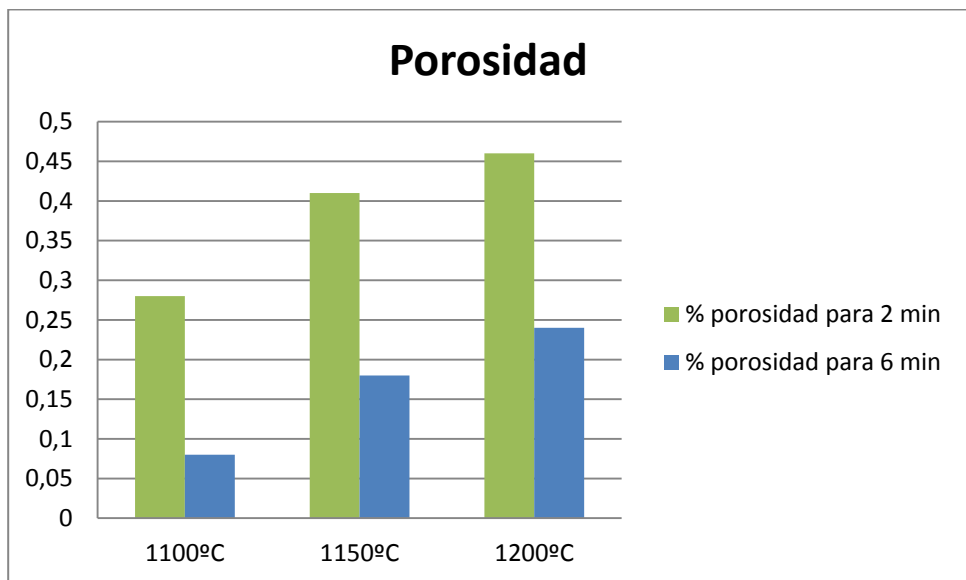
Muestra	Diametro (mm)	Altura (mm)	Densidad Arquímedes (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad calculada	Densidad relativa
SPS-VA-01	30,30	2,78	3,957	3,92	0,99
SPS-VA-02	30,20	2,76	3,963	3,99	1,00
SPS-VA-03	30,22	2,76	3,955	3,96	1,00
SPS-VA-04	30,30	2,78	3,957	3,92	0,99
SPS-VA-05	30,30	2,76	3,962	3,95	1,00
SPS-VA-06	30,26	2,74	3,950	3,97	1,00

Además, mediante microscopía óptica y análisis de imagen se ha determinado la porosidad interna, cerrada, tal como se recoge en la Tabla 5-2.

**Tabla 5-2 Porosidad obtenida analizando imágenes de microscopía óptica.**

Muestra	SPS-VA-01	SPS-VA-02	SPS-VA-03	SPS-VA-04	SPS-VA-05	SPS-VA-06
% Porosidad	0,41	0,46	0,28	0,08	0,18	0,24

Estos resultados se muestran en una gráfica, en la Figura 5.1, en la se observa un incremento de porosidad con la temperatura y una disminución de la misma al aumentar el tiempo de procesado. Aun así la porosidad se encuentra en todos los casos por debajo del 0,5% obteniéndose una consolidación completa del material.

**Figura 5.1 Gráfica de % de porosidad en función de las variables del proceso.**

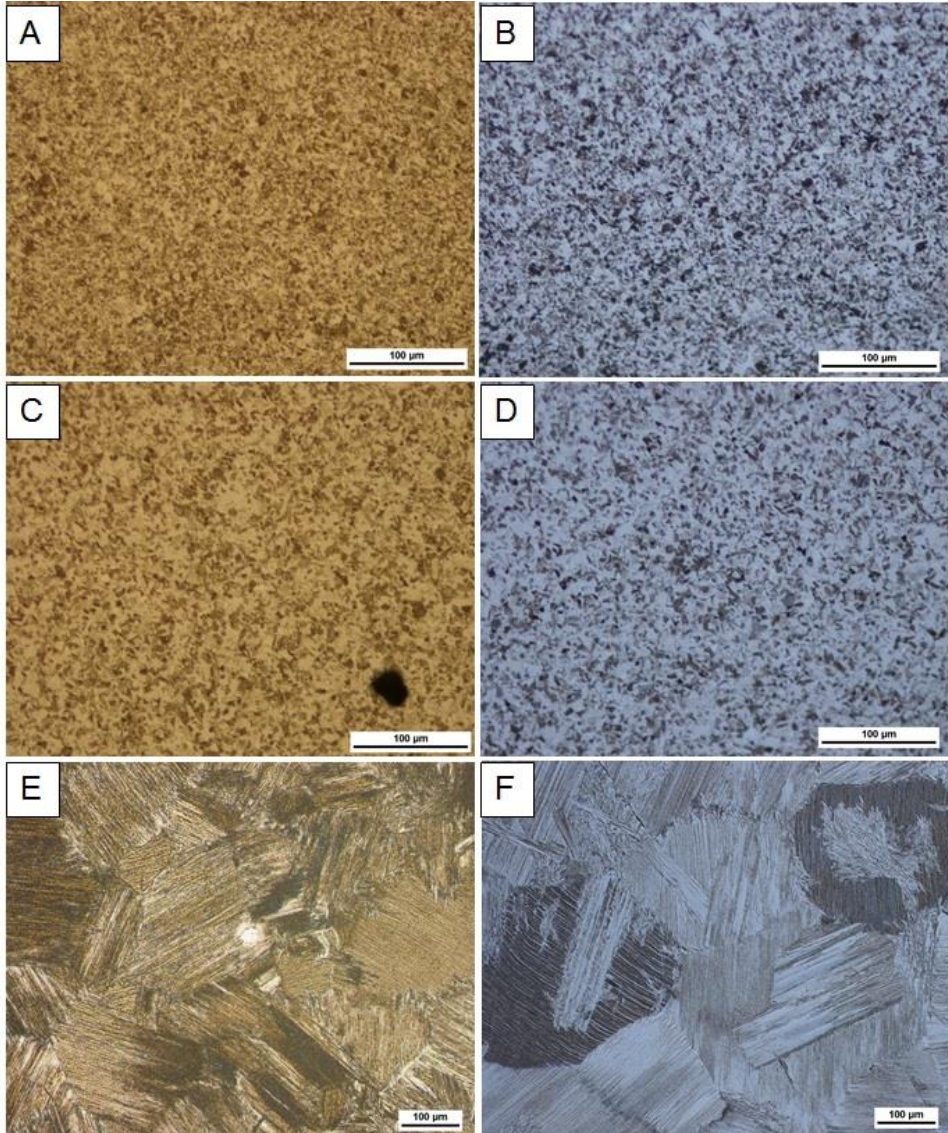
## 5.2 Caracterización microestructural

### Microscopía óptica

La microscopía óptica nos revela la estructura obtenida para los distintos parámetros, apreciándose un cambio sustancial con la temperatura de modo que al superar los 1200°C la microestructura es claramente lamelar



y con fuerte crecimiento del tamaño de grano. Para temperaturas de 1100 y 1150°C se obtiene una microestructura dúplex, con un tamaño de grano muy fino que aumenta con la temperatura y con el tiempo de sinterizado.



**Figura 5.2** Microscopía óptica. A) 1100°C, 2min B) 1100°C, 6min C) 1150°C, 2 min D) 1150°C, 6 min E) 1200°C, 2min y F) 1200°C, 6 min

También se observa, en la Figura 5.3, que para el caso de la muestra sinterizada a 1200°C durante 2 minutos aparece una formación de estructura lamelar en el centro de la muestra, pero la transformación no es completa en el disco. Obteniendo una capa en el borde de unos dos milímetros donde tenemos una estructura dúplex y otros dos milímetros donde aparece una estructura cercana a la lamelar (BIAMINO, 2011), debido al corto tiempo de sinterización. Estos casos han sido estudiados mediante simulación, para la optimización de temperaturas. Es el sistema de producción FAST el que nos permite una optimización de la temperatura para tiempos menores, siendo la diferencia entre el centro y el borde inferior a 20°C y limitando la zona en la que no se consigue la temperatura deseada a unos pocos milímetros del borde del disco. (KESSEL, 2009) Cuando sinterizamos durante 6 minutos a 1200°C el disco obtenido presenta en su totalidad una estructura lamelar, siendo el tiempo de sinterizado suficiente para la formación de la estructura lamelar en la totalidad del disco.



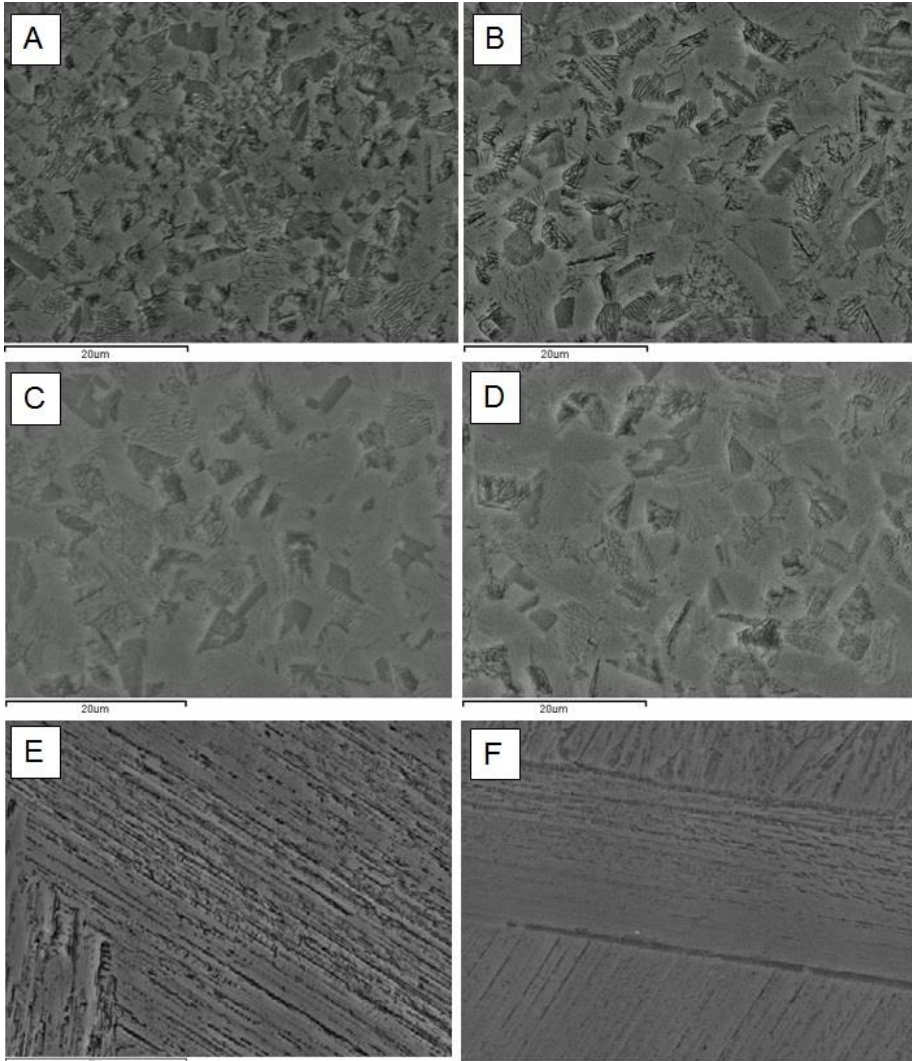
**Figura 5.3 Microestructura de la muestra SPS-VA-02 (1200°C, 2min)**

#### Microscopía electrónica

Esto mismo se confirma con la microscopía electrónica de barrido, tal como se aprecia en la Figura 5.4.

Esto es importante puesto que las propiedades mecánicas del material dependen de la estructura y el tamaño de grano (YAMAGUCHI, 2000), de forma que al aumentar éste disminuye la ductilidad (XINHUA, 2006) cosa que no nos interesa, por lo tanto se intenta mantener un tamaño de grano fino.

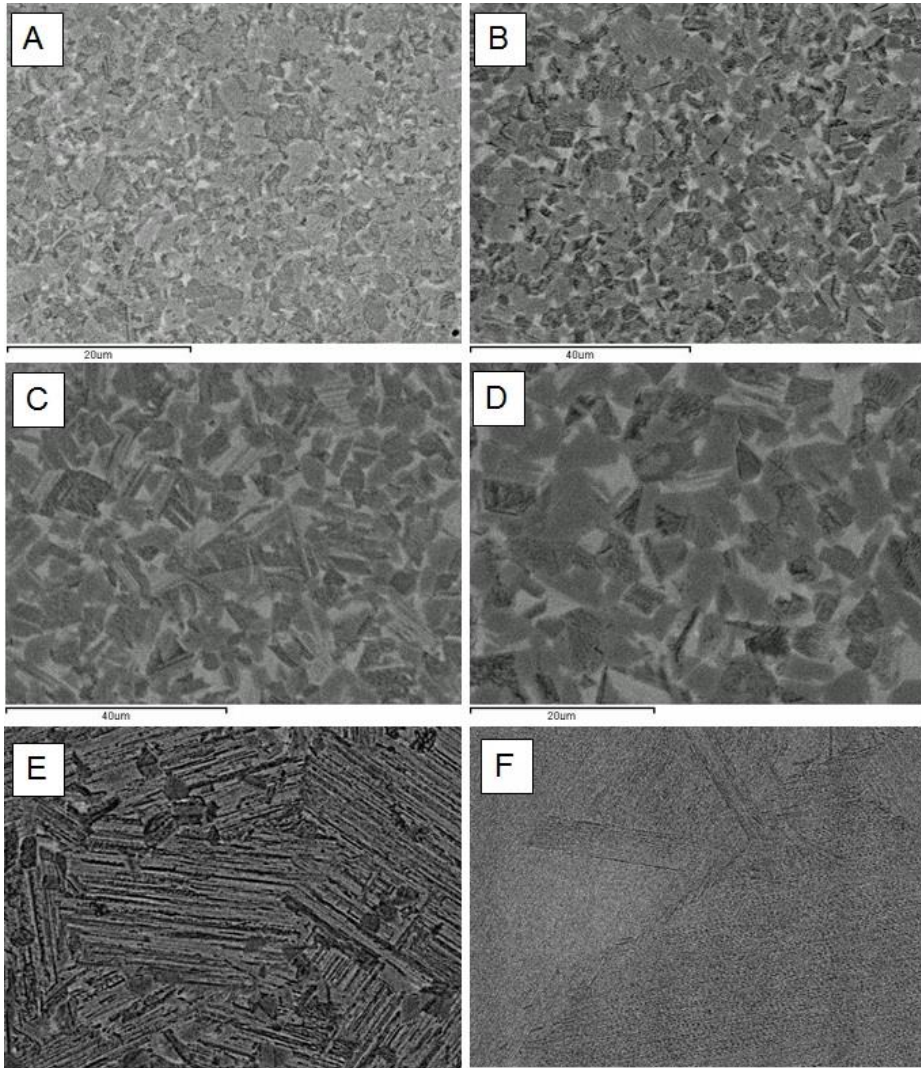




**Figura 5.4 SEM A) 1100°C, 2min B) 1100°C, 6min C) 1150°C, 2 min D) 1150°C, 6 min E) 1200°C, 2min y F) 1200°C, 6 min**

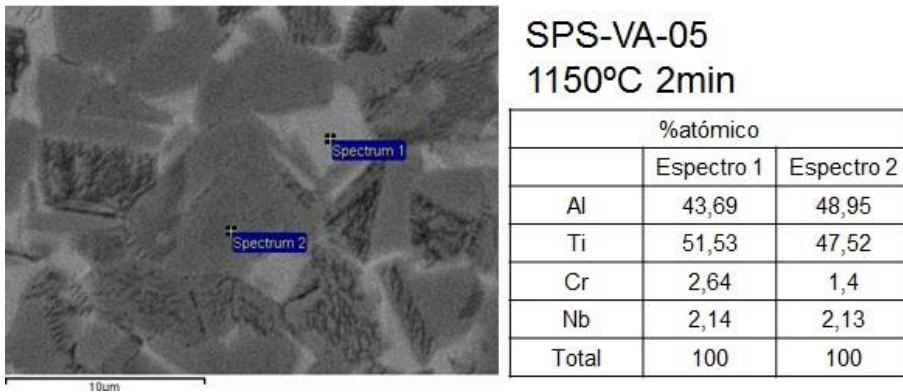
En la Figura 5.4 se observa el incremento del tamaño de grano con la temperatura, que se dispara para la formación de la estructura lamelar a 1200°C. En la Figura 5.5 la imagen E es de la zona intermedia donde coexisten la estructura lamelar con los granos que formarían parte típicamente de la estructura dúplex, conocida como estructura cercana a la lamelar (*nearly lamellar*), es justo en esta imagen donde se aprecia el gran crecimiento de grano en la formación de las lamelas. Si observamos las

muestras utilizando electrones retrodispersados (Figura 5.5) se discrimina la existencia de dos zonas diferenciadas. Se han realizado microanálisis de las diferentes zonas, obteniéndose los resultados semejantes en todas las muestras a los que se observan en la Figura 5.6 para la muestra SPS-VA-05.



**Figura 5.5 SEM modalidad de electrones retrodispersados. A) 1100°C, 2min B) 1100°C, 6min C) 1150°C, 2 min D) 1150°C, 6 min E) 1200°C, 2min y F) 1200°C, 6 min**

La zona más clara, que se corresponde con el espectro 1, presenta una ligera acumulación de cromo, mayor cantidad de titanio y menor de aluminio. En cambio, en la zona más oscura, que se corresponde con el espectro 2, aparece una disminución de la cantidad de cromo y un mejor equilibrio entre el aluminio y el titanio. De esta forma podemos decir que el niobio se distribuye por igual en la estructura, pero el cromo tiende a formar parte preferentemente de la fase  $\alpha_2$  de  $Ti_3Al$ . Es necesario confirmar la existencia de las fases  $\gamma$  TiAl y  $\alpha_2$  de  $Ti_3Al$  utilizando la difracción de rayos X.



**Figura 5.6 SEM microanálisis muestra SPS-VA-05**

Además, mediante SEM y análisis de imagen se ha estudiado la cantidad de fase, tal como se recoge en la Tabla 5-3

**Tabla 5-3 Cantidad de fase Ti3Al obtenida analizando imágenes de SEM**

muestra	SPS-VA-01	SPS-VA-02	SPS-VA-03	SPS-VA-04	SPS-VA-05	SPS-VA-06
% Fase Ti3Al	26,7	32,92	22,14	22,6	26,95	35,13

La adición de cromo y niobio es la que produce una microestructura dúplex, puesto que el TiAl puro forma una estructura simple de  $\gamma$ -TiAl (ZHOU, 2000). La aparición de la fase  $\alpha_2$  de  $Ti_3Al$ , en la microestructura dúplex, se comprueba posteriormente mediante XRD.

Procesando los datos, se observa en la gráfica que el porcentaje de fase de  $\alpha_2$  Ti<sub>3</sub>Al aumenta con la temperatura y el tiempo de procesado.

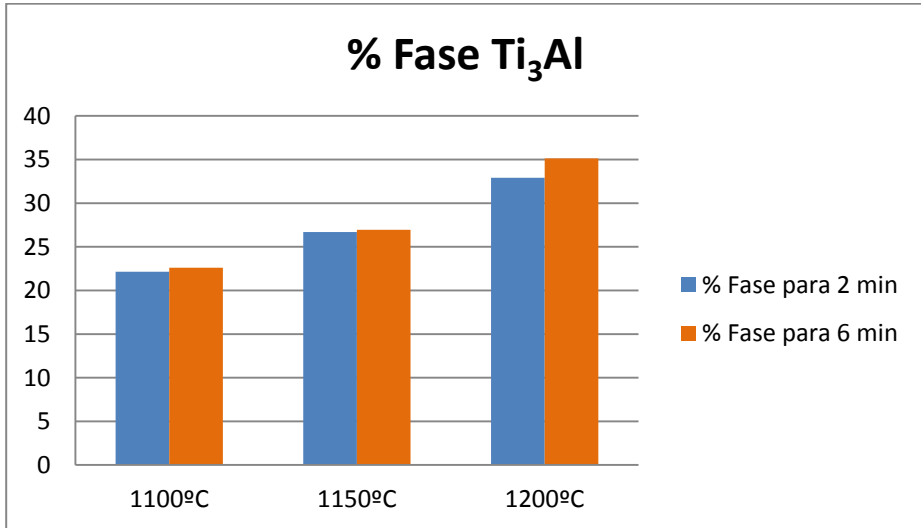


Figura 5.7 Gráfica de % de fase Ti<sub>3</sub>Al en función de las variables del proceso

#### Microscopía electrónica de transmisión.

Incluso en la microscopía electrónica de transmisión puede constatarse la diferencia microestructural obtenida a las diferentes temperaturas con muestras dúplex, Figura 5.8, y muestras lamelares, Figura 5.9. Es mediante la utilización del TEM que podemos observar la separación de las lamelas, para las muestras sinterizadas a 1200°C.

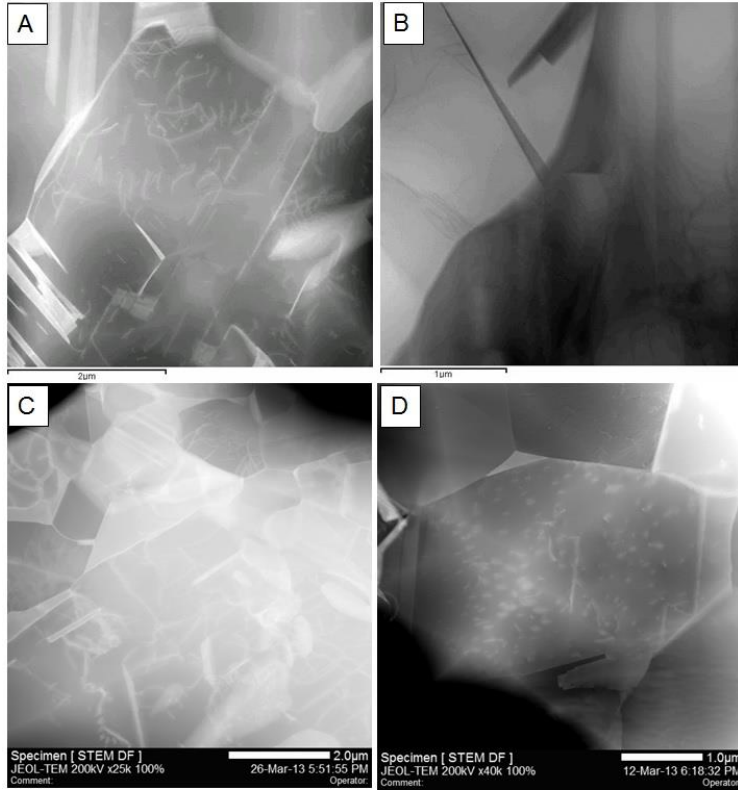


Figura 5.8 TEM A) 110°C, 2min B) 110°C, 6min C) 115°C, 2 min D) 115°C, 6 min

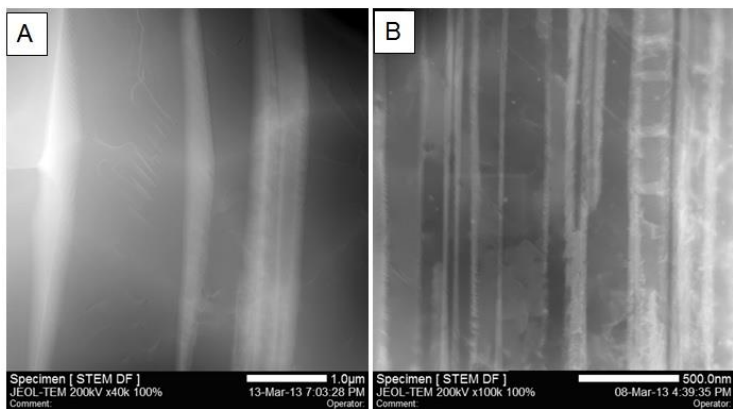
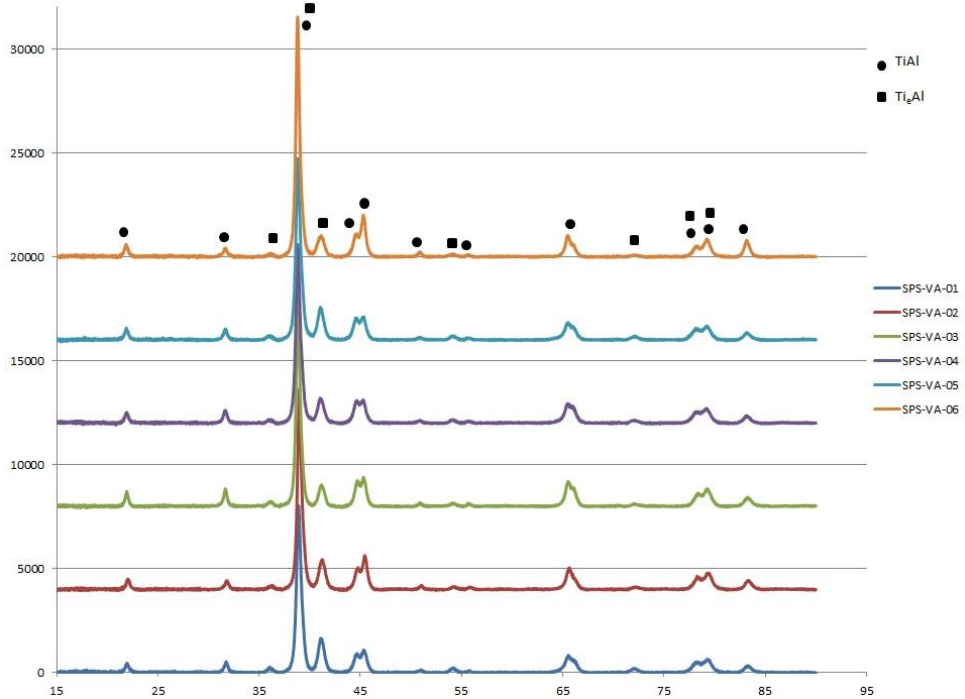


Figura 5.9 TEM A) 120°C, 2min B) 120°C, 6min

### Difracción de rayos X

La difracción de rayos X, nos muestra la formación, en todos los casos de estructuras predominantes  $\gamma$ TiAl y  $\alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al), Figura 5.10.



**Figura 5.10 XRD de las muestras sinterizadas**

En la Figura 5.10 se presenta la difracción de las muestras sinterizadas, donde se observan los picos obtenidos y su identificación con las fases  $\gamma$ TiAl y  $\alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al). Al añadir cromo y niobio, se forma la fase  $\alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al) en forma de lamelas, evitándose la formación de TiAl<sub>2</sub> y disminuyendo la cinética de aluminización de la aleación de TiAl (ZHOU, 2000). Al trabajar con polvo prealeado de Ti48Al2Cr2Nb se evita la aparición de Ti<sub>2</sub>Al que se obtiene al trabajar con mezcla elemental (XIAO, 2009), obteniendo únicamente las fases  $\gamma$ TiAl y  $\alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al).



### 5.3 Caracterización Mecánica

#### Microdureza

La microdureza de las diferentes muestras se recoge tanto en la Tabla 5-4 como en el gráfico de barras de la Figura 5.11 para las temperaturas y tiempos del proceso SPS. Tal como se observa, la temperatura tiene una influencia capital a la hora de la sinterización de los materiales pues entre otras cosas modifica la microestructura obtenida, mientras que el tiempo afecta principalmente a la unión entre las partículas lo que permite obtener una más adecuada sinterización y un ligero incremento del tamaño de grano.

**Tabla 5-4 Valores de microdureza vickers obtenidos mediante 10 mediciones con una carga de 0,3 N aplicada durante 10 s**

microdureza (HV)			
Muestra	parámetros	Media	desviación típica
SPS-VA-01	1150°C 2min	310,9	11,01
SPS-VA-02	1200°C 2min	337,3	13,37
SPS-VA-03	1100°C 2min	323,9	9,00
SPS-VA-04	1100°C 6min	314,9	5,84
SPS-VA-05	1150°C 6min	310,2	6,89
SPS-VA-06	1200°C 6min	351	19,79

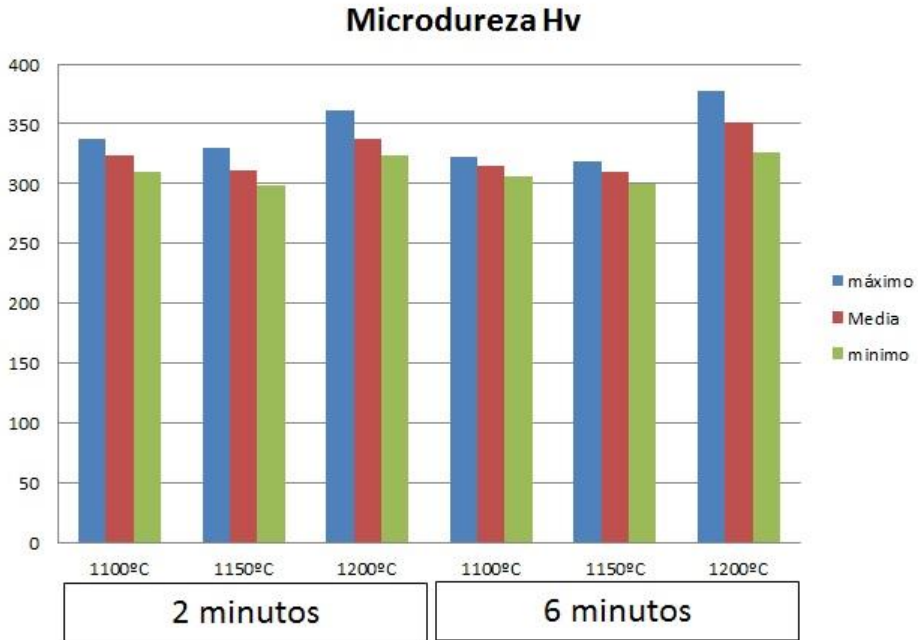


Figura 5.11 Gráfica de microdurezas

En ambos caso es para la muestra lamelar para la que se obtienen los valores de microdureza más elevados. Esto se debe a las diferencias de distribución de las fases  $\gamma$  TiAl y  $\alpha_2$  ( $Ti_3Al$ ) en las microestructuras lamelar y dúplex.

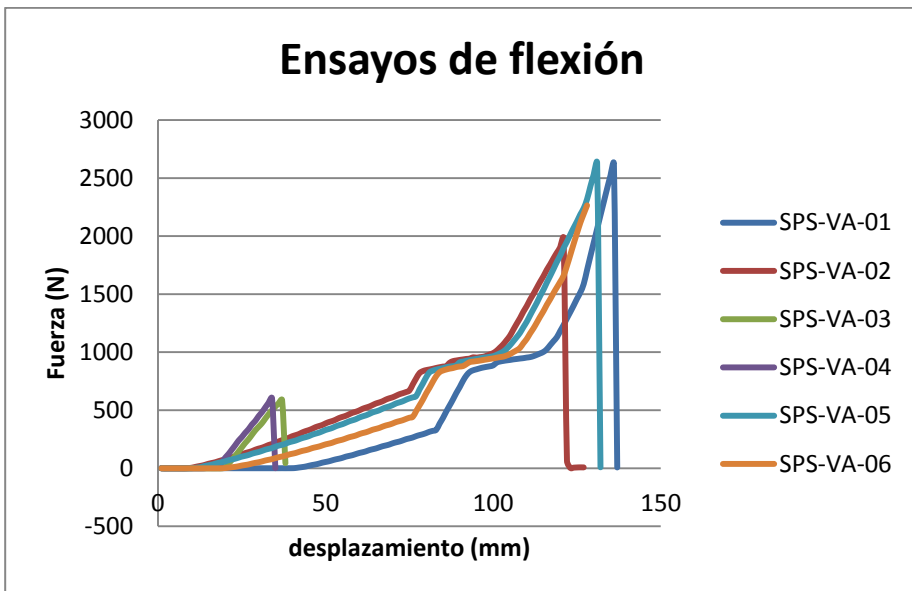
#### Ensayos de flexión

El ensayo de flexión de las distintas muestras, recogidos en la Figura 5.12, cuyos resultados se recogen en la Tabla 5-5, indican una clara influencia de la temperatura de modo que se establece una baja sinterización a las menores temperaturas analizadas de 1100°C. Obteniéndose unos valores alrededor de 200 MPa de resistencia máxima que nos indican una falta de sinterización del polvo que garantice las propiedades mecánicas. Sin embargo, a partir de los 1150°C obtenemos una resistencia máxima de 925 MPa semejante a la que obtenemos en 1200°C donde aparece una microestructura lamelar.



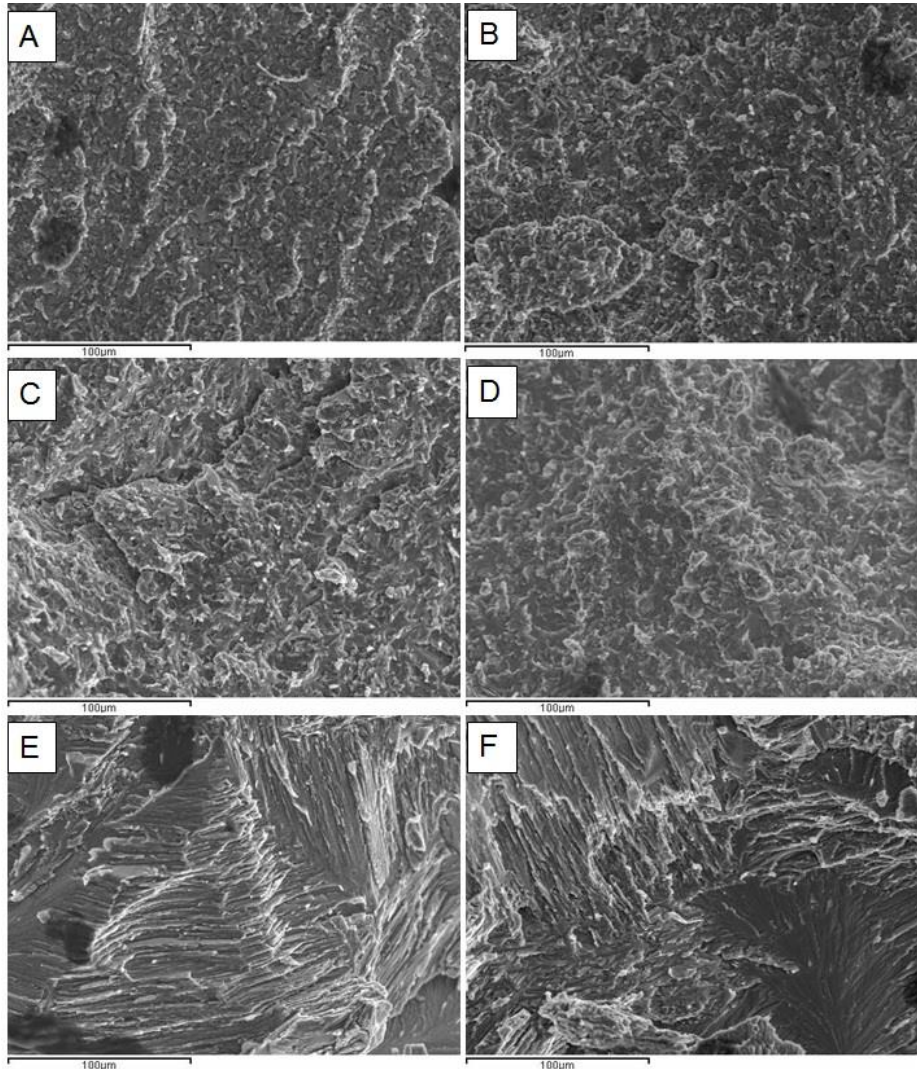
**Tabla 5-5 Resultados de los ensayos de flexión.**

Muestra	Geometría			Resultados	
	Distancia entre apoyos (mm)	ancho (mm)	Espesor (mm)	Resistencia máxima a rotura (N)	Resistencia máxima (MPa)
SPS-VA-01	20,9	12,2	2,7	2625,5	925,47
SPS-VA-02	20,9	12,2	2,64	1983,9	731,46
SPS-VA-03	20,9	11,65	2,7	588,5	217,24
SPS-VA-04	20,9	12,05	2,6	603,5	232,26
SPS-VA-05	20,9	11,7	2,7	2632,2	967,48
SPS-VA-06	20,9	12,9	2,6	2265,1	814,31

**Figura 5.12 Resultado de los ensayos de flexión**

Las muestras alcanzan una fractura frágil que se observa mediante microscopía electrónica de barrido. En la Figura 5.13 se aprecia la rotura transgranular típica de la fractura frágil. En la muestra aparecen microgrietas que inducen a una rápida propagación de las grietas y a la rotura frágil a la temperatura ambiente (CAO, 2008).

Las imágenes 5,13 E y F presentan la rotura de las muestras lamelares con la formación de escalones específicos de esta microestructura en la que puede apreciarse el efecto del mayor tamaño de grano. Estas microestructuras, obtenidas en las muestras procesadas a 1200°C, son las que han mostrado una mayor resistencia pero también una capacidad de deformación algo superior a las muestras obtenidas a 1500°C.



**Figura 5.13 Fracturas en SEM A) 1100°C, 2min B) 1100°C, 6min C) 1150°C, 2 min D) 1150°C, 6 min E) 1200°C, 2min y F) 1200°C, 6 min**

## 5.4 Resistencia frente a la oxidación

El comportamiento obtenido en el ensayo TGA en oxidación al aire a 900°C durante 200 minutos, se recoge en la Figura 5.14; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Las distintas pendientes observadas a lo largo del comportamiento de las distintas muestras, se recogen en la Tabla 5-6, apreciándose una influencia de los parámetros del proceso SPS en las mismas. Esta influencia se recoge mayormente en las Figura 5.15 y **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** en las que se observa gráficos de barras en función de la temperatura y tiempo.

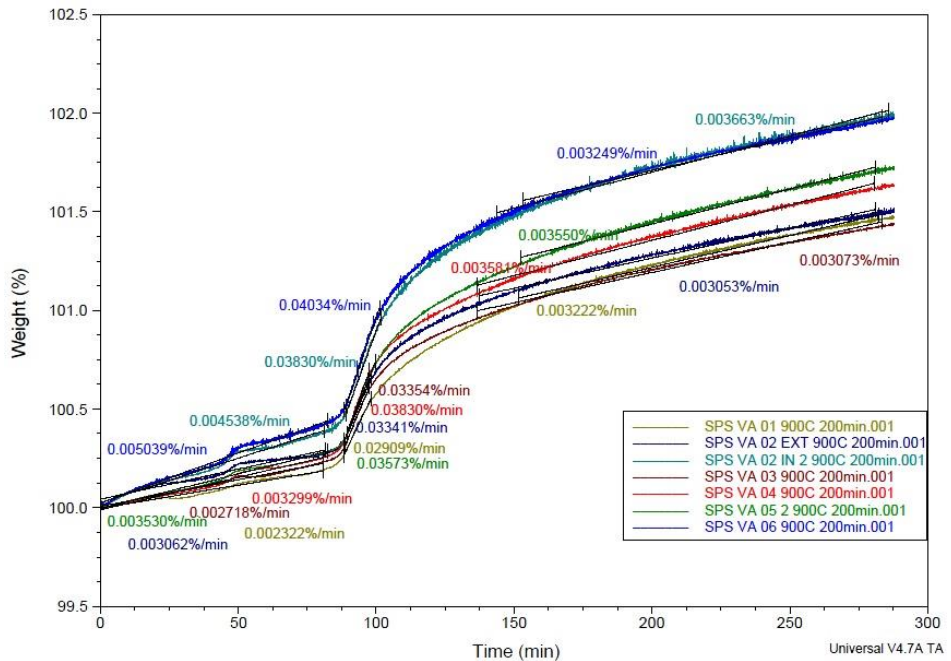
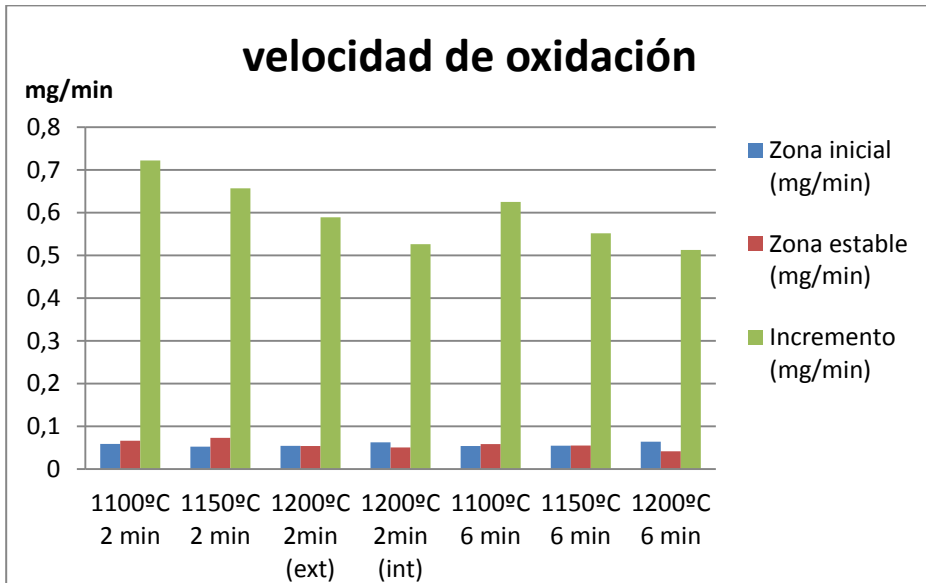


Figura 5.14 Estudio de la pendiente sobre las curvas de oxidación del ensayo TG

**Tabla 5-6 velocidad de oxidación para los ciclos de 900°C 200 min**

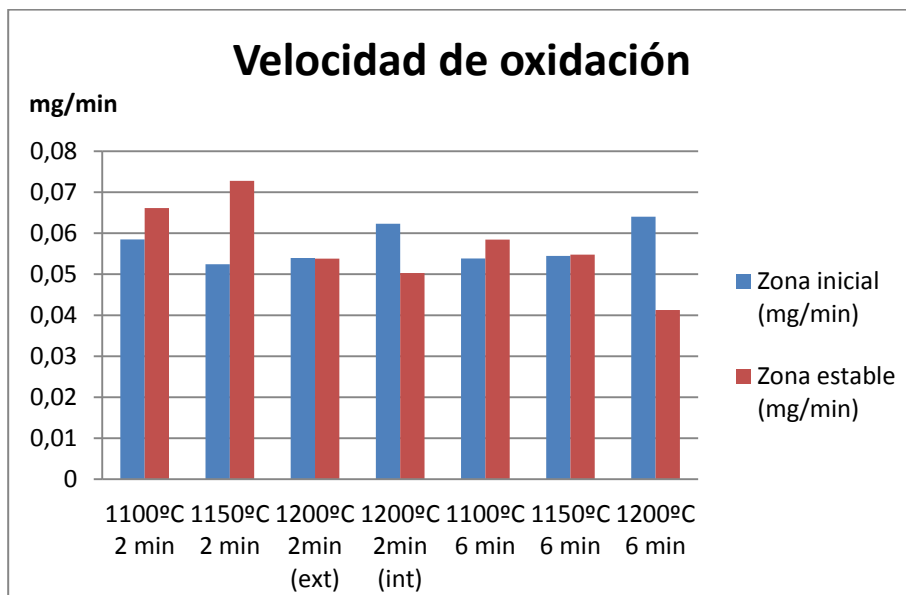
Muestras	Peso Inicial (mg)	Zona inicial (mg/min)	Incremento (mg/min)	Zona estable (mg/min)
SPS-VA-01	22,582	0,052435404	0,65691038	0,072759204
SPS-VA-02 EXT	17,629	0,053979998	0,58898489	0,053821337
SPS-VA-02 INT	13,733	0,062320354	0,5259739	0,050303979
SPS-VA-03	21,525	0,05850495	0,7219485	0,066146325
SPS-VA-04	16,321	0,053842979	0,6250943	0,058445501
SPS-VA-05	15,432	0,05447496	0,55138536	0,0547836
SPS-VA-06	12,704	0,064015456	0,51247936	0,041275296



**Figura 5.15 Gráfica de la velocidad de oxidación en las tres zonas diferenciadas de las curvas TG**

En la figura 5.15 se observa que la velocidad de oxidación, en la zona donde se produce el mayor incremento, disminuye con la temperatura y con el tiempo, es decir con la sinterización del material por el SPS. Sin embargo, si se estudia la velocidad de oxidación inicial, se observa que se produce poca diferencia para las muestras dúplex procesadas a 1100 y

1150°C, siendo superior para las muestras con estructura lamelar procesadas a 1200°C. Por otra parte, la velocidad de oxidación obtenida, al alcanzar la zona de estabilidad, invierte la tendencia; disminuyendo la velocidad conforme aumentamos la temperatura de sinterización y conforme aumenta el tiempo de procesado, posiblemente fruto de la mayor sinterización obtenida, tal como presentan sus propiedades mecánicas, a pesar de que el análisis de la porosidad no confirma estos posibles resultados.

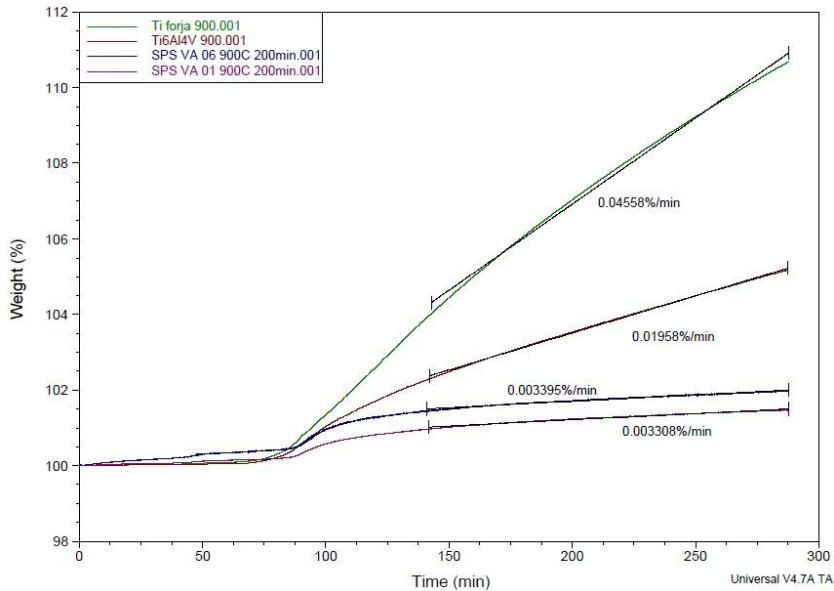


**Figura 5.16 comparativa de la velocidad de oxidación inicial y final**

Como material de referencia de la disminución de la velocidad de oxidación se ha realizado ensayos para obtener las curvas TG de titanio de forja y de Ti6Al4V. Al comparar estos materiales con las curvas obtenidas para las muestras SPS-VA-01 y SPS-VA-06 se observa, en la Figura 5.17, que la pendiente de la curva disminuye considerablemente para el material estudiado, siendo esta variación de un orden de magnitud al pasar de una pendiente de 0,046% peso/min en el caso del titanio de forja a una pendiente de 0,0034% peso/min para la muestra SPS-VA-06.

Esto se debe a la adición de elementos de aleación, como el niobio, que proporciona al material elevada resistencia a la oxidación (YAMAGUCHI, 2000). La mejora de la resistencia a la oxidación producida

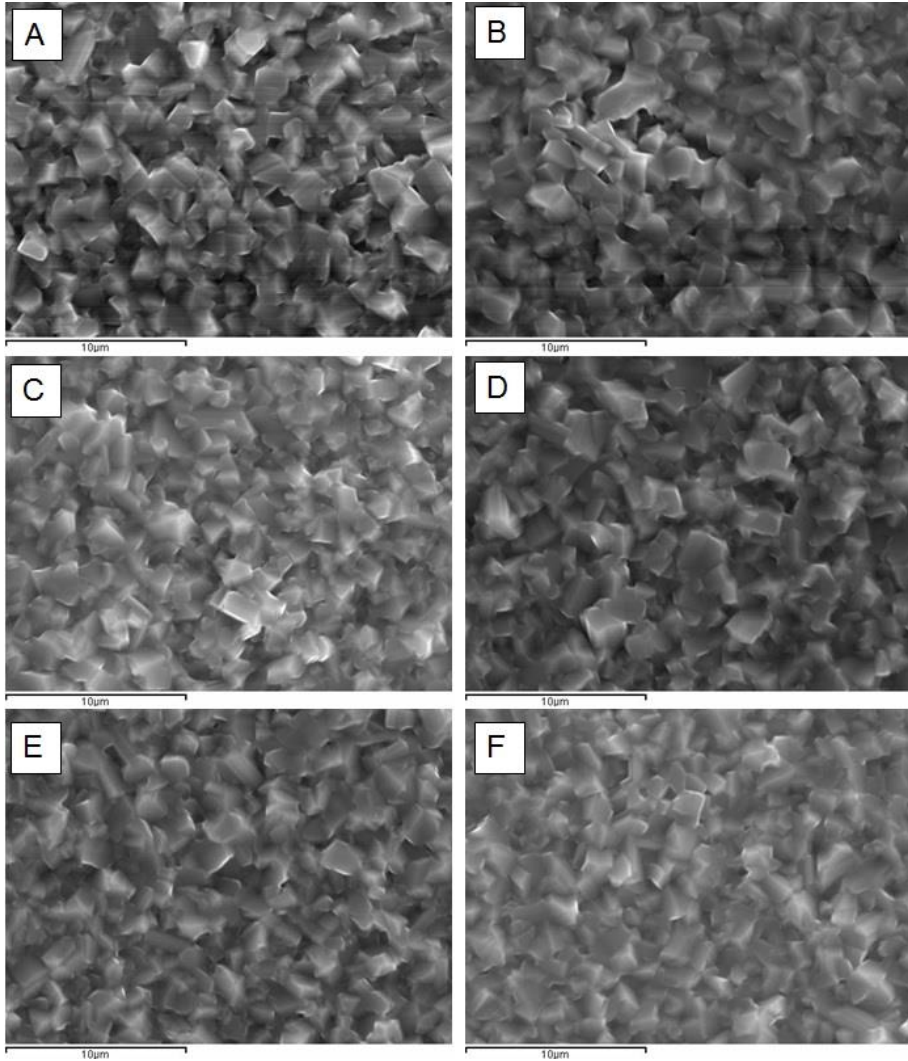
por en Nb en el TiAl se explica por la supresión del crecimiento del rutilo (YOSHIHARA, 1995), si el Nb sustituye al Ti en el rutilo.



**Figura 5.17 Estudio de la pendiente sobre las curvas de oxidación de referencia de las curvas TG.**

Mediante microscopía electrónica de barrido se obtienen imágenes de electrones secundarios de las superficies oxidadas, tal como se recoge en la Figura 5.18 apreciándose una gran similitud en las mismas, habida cuenta de que el incremento de peso obtenido en las mismas condiciones para las distintas muestras procesadas, resulta semejante, véase la Tabla 5-7.

Normalmente la adición de Cr disminuye la resistencia a la oxidación. Es por eso que resulta necesaria la adición de otros elementos, como el Nb para mejorarla. A pesar de la tendencia a la formación de  $Al_2O_3$  en el TiAl, no se espera su existencia para temperaturas de 900°C o superiores. (ASM International, 1994)



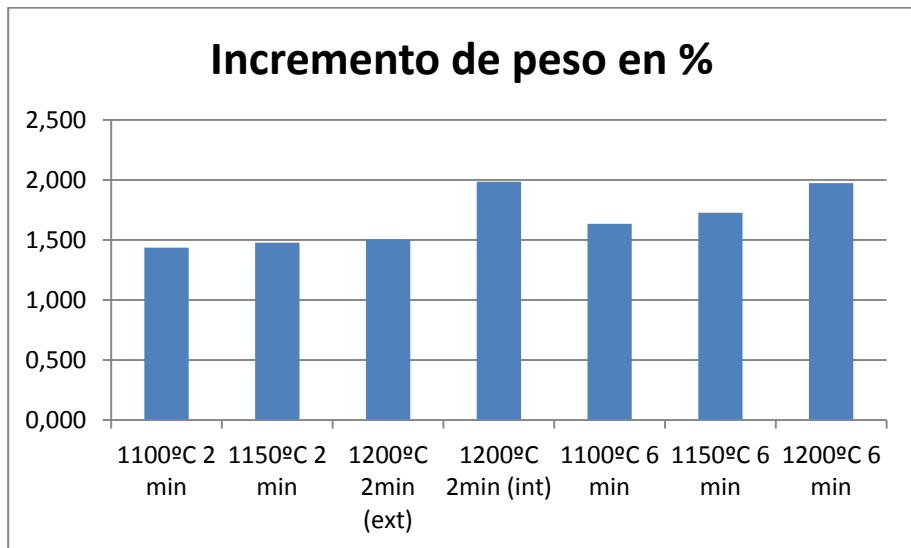
**Figura 5.18 SEM de las muestras oxidadas a 900°C durante 200 min. A) 1100°C, 2min B) 1100°C, 6min C) 1150°C, 2 min D) 1150°C, 6 min E) 1200°C, 2min y F) 1200°C, 6 min**



**Tabla 5-7 Variación de peso tras la oxidación de 900°C 200 min**

Muestras	Peso Inicial (mg)	Peso final (mg)	Incremento en %
1100°C 2 min	21,525	21,834	1,436
1150°C 2 min	22,582	22,916	1,478
1200°C 2min (ext)	17,629	17,894	1,504
1200°C 2min (int)	13,733	14,006	1,986
1100°C 6 min	16,321	16,588	1,635
1150°C 6 min	15,432	15,699	1,727
1200°C 6 min	12,704	12,955	1,974

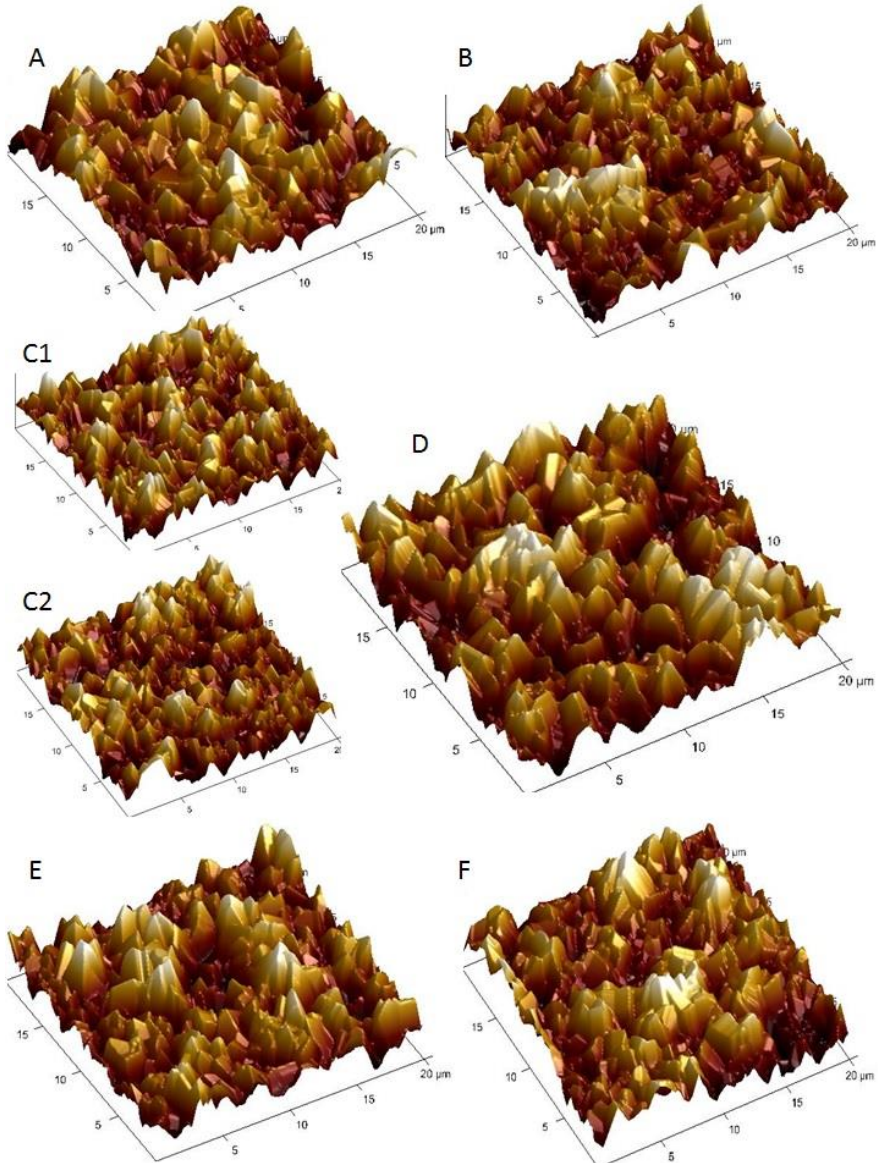
La resistencia a la oxidación también disminuye con la cantidad de aluminio y con la cantidad de fase  $\alpha_2$  (ASM International, 1994). Si observamos la Figura 5.7 en la que se observa que el porcentaje de fase de  $\alpha_2$  ( $Ti_3Al$ ) aumenta con la temperatura y el tiempo de procesado, se entiende que se obtenga un mayor incremento de peso para las muestras procesadas a 1200°C puesto que presentan también una mayor cantidad de fase  $\alpha_2$ .



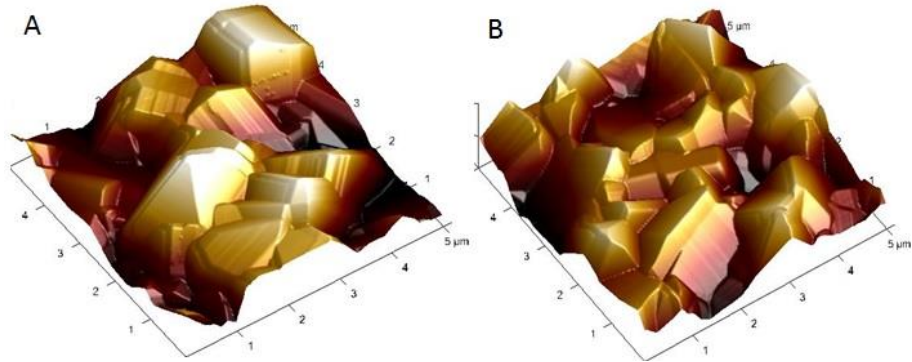
**Figura 5.19 Gráfica de incremento de peso tras la oxidación de 900°C 200 min, para las distintas muestras ensayadas.**



Esta superficie se aprecia mucho mejor en las imágenes tridimensionales que se obtienen en el microscopio de fuerza atómica, Figura 5.20 apreciándose la formación de cristales de crecimiento columnar con diferentes ángulos respecto a la superficie de los materiales.



**Figura 5.20 AFM de las muestras oxidadas a 900°C durante 200 min. A) 1150°C, 2min B) 1150°C, 6min C) 1200°C, 2 min, (1) zona exterior y (2) zona interior D) 1200°C, 6 min E) 1100°C, 2min y F) 1100°C, 6 min**



**Figura 5.21 AFM de un área de 5x5 micras. A) 1150°C 2 min B) 1200°C 6 min**

En las Figura 5.18, Figura 5.20 y Figura 5.21 se aprecia una similitud en los cristales de óxido que se observan en la superficie. Para conocer dichos cristales se ha realizado un estudio del tamaño de los mismos, obteniendo los resultados que se recogen en la Tabla 5-8. Estos resultados confirman lo observado en las imágenes de SEM y AFM obtenidas para todas las muestras oxidadas a 900°C 200 min.

**Tabla 5-8 Diámetro equivalente de los cristales de óxido para los ensayos a 900°C 200 min**

muestra		diámetro equivalente (µm)
1100°C	2 min	1,05
1150°C		1,26
1200°C EXT		1,14
1200°C INT		1,02
1100°C	6 min	1,08
1150°C		1,05
1200°C		1,12

La difracción de rayos X nos muestra la aparición de diferentes especies en la capa de óxido, siendo predominante el TiO<sub>2</sub> con una ligera aparición de TiO, tal y como se indica en la Figura 5.22, y, como se ha comentado anteriormente, no aparece Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a que la oxidación es a 900°C (ASM International, 1994). En los difractogramas también se

observan los picos correspondientes a  $\gamma$ -TiAl y  $\alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al) del material bajo la capa de óxido.

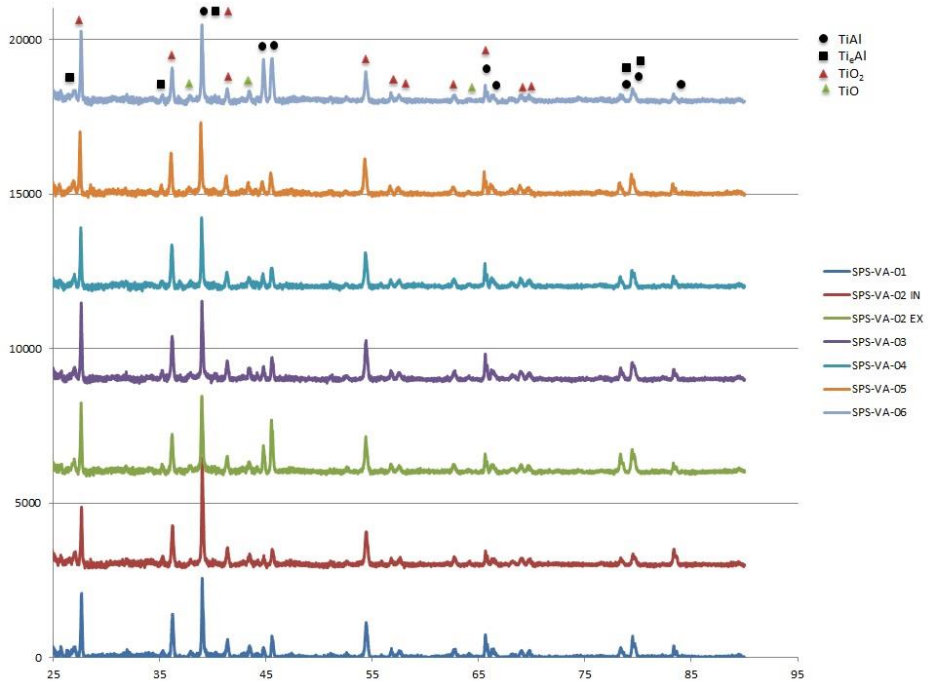


Figura 5.22 XRD de las muestras oxidadas a 900°C 200 min

Los resultados obtenidos en el ensayo de espectroscopía Raman se presentan en las gráficas de la Figura 5.23 y se comparan de forma más visual en la Figura 5.24. Los picos de mayor intensidad se producen en 447 y 610  $\text{cm}^{-1}$  y se corresponden con el rutilo. Anteriores a estos aparecen dos picos más pequeños sobre 154 y 250  $\text{cm}^{-1}$  que se corresponden con la anatasa (MÄNDL, 2000) (BARBORINI, 2002) (NAUMENKO, 2012). Por otra parte no se detecta la presencia de alúmina, puesto de debería aparecer para 1475  $\text{cm}^{-1}$  y longitudes superiores (KORHONEN, 2007).

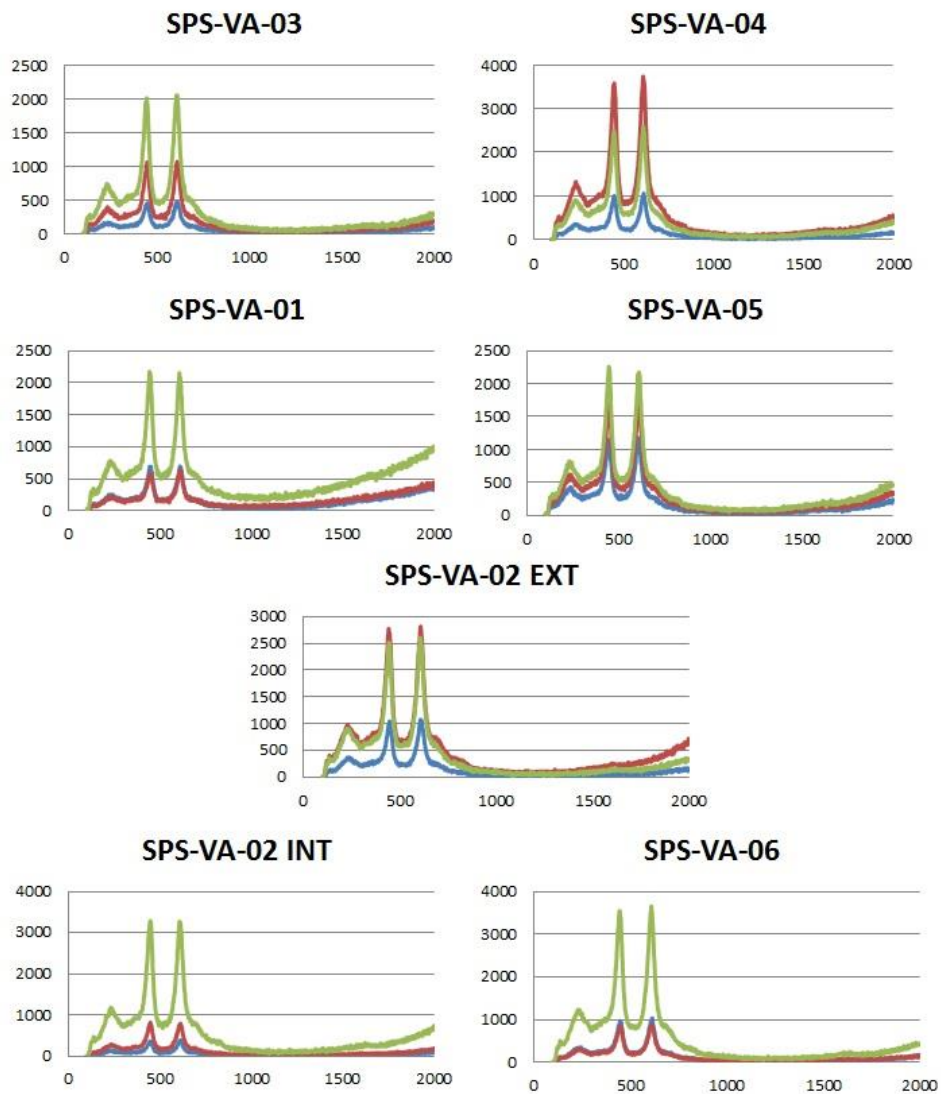
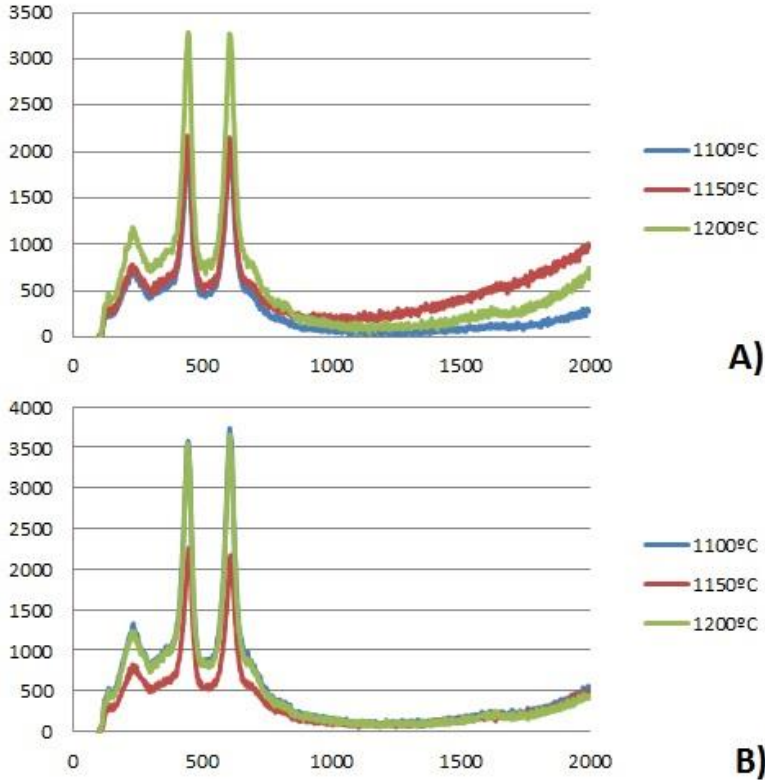


Figura 5.23 Espectroscopía Raman de las muestras oxidadas a 900°C 200 min



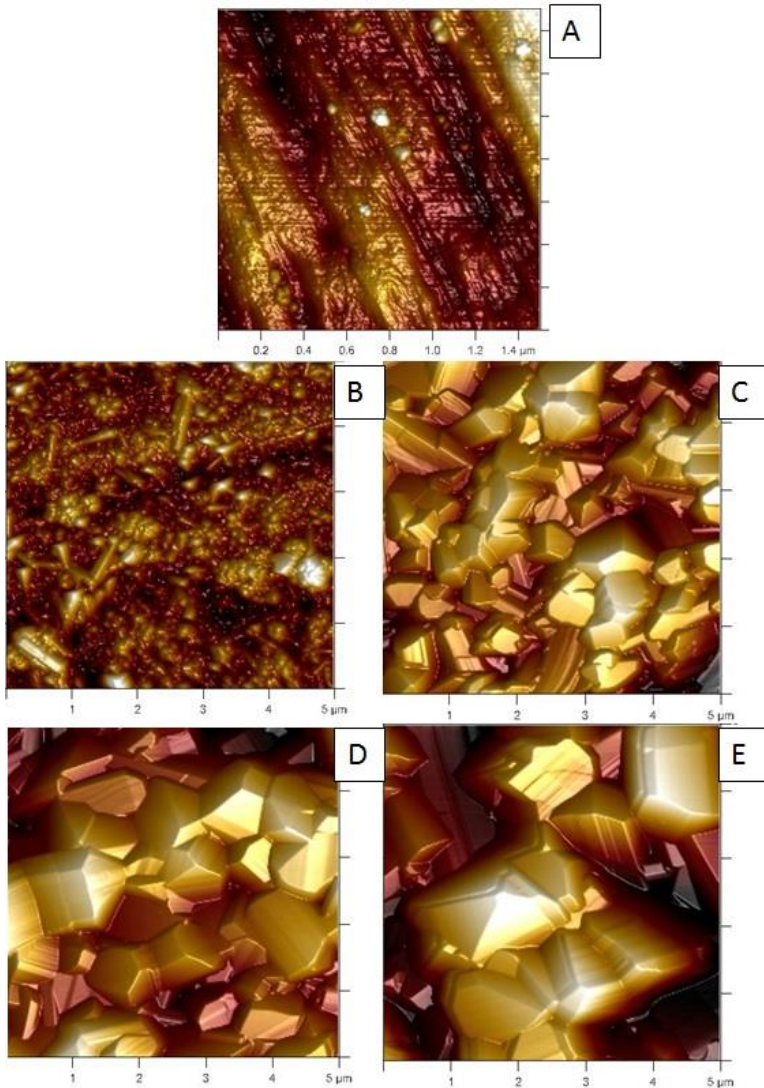
**Figura 5.24 Espectroscopía Raman de las muestras oxidadas a 900°C 200 min.**  
**A) muestras sinterizadas a diferentes temperaturas y 2 minutos B) Muestras sinterizadas a diferentes temperaturas y 6 minutos**

Tal y como se observa en la figura 5.23, al comparar los resultados de Raman para todos los parámetros de procesado, para las muestras oxidadas a 900°C con 200 minutos de permanencia, se ha obtenido resultados semejantes en todos los casos. Apareciendo en los análisis los picos correspondientes al  $\text{TiO}_2$  en forma de rutilo y anatasa, tal y como se ha comentado anteriormente.

Una vez determinados los distintos puntos de inflexión que aparecen en la curva TG de incremento de peso por la oxidación a la temperatura de ensayo, se realiza, para las muestras SPS-VA-01 (1150°C 2min) y SPS-VA-06 (1200°C 6 min), ensayos de oxidación con el mismo protocolo pero con la interrupción del ensayo en distintas condiciones, de modo que se obtiene diferencias en la oxidación superficial, tal como se recoge en la Figura 5.25 y Figura 5.26 en las que se aprecia la evolución de los cristales de oxidación



mediante microscopía de fuerza atómica. Estas interrupciones se han realizado para 900°C con tiempos de permanencia de 2, 30 y 80 minutos y otra temperatura inferior, durante la fase de calentamiento, ver Figura 4.25. La idea inicial era interrumpir el ensayo en ambas probetas al alcanzar los 500°C, pero finalmente se decidió interrumpirlo para una de ellas a 700°C para poder ver donde se apreciaba mejor la nucleación de los cristales de óxido.



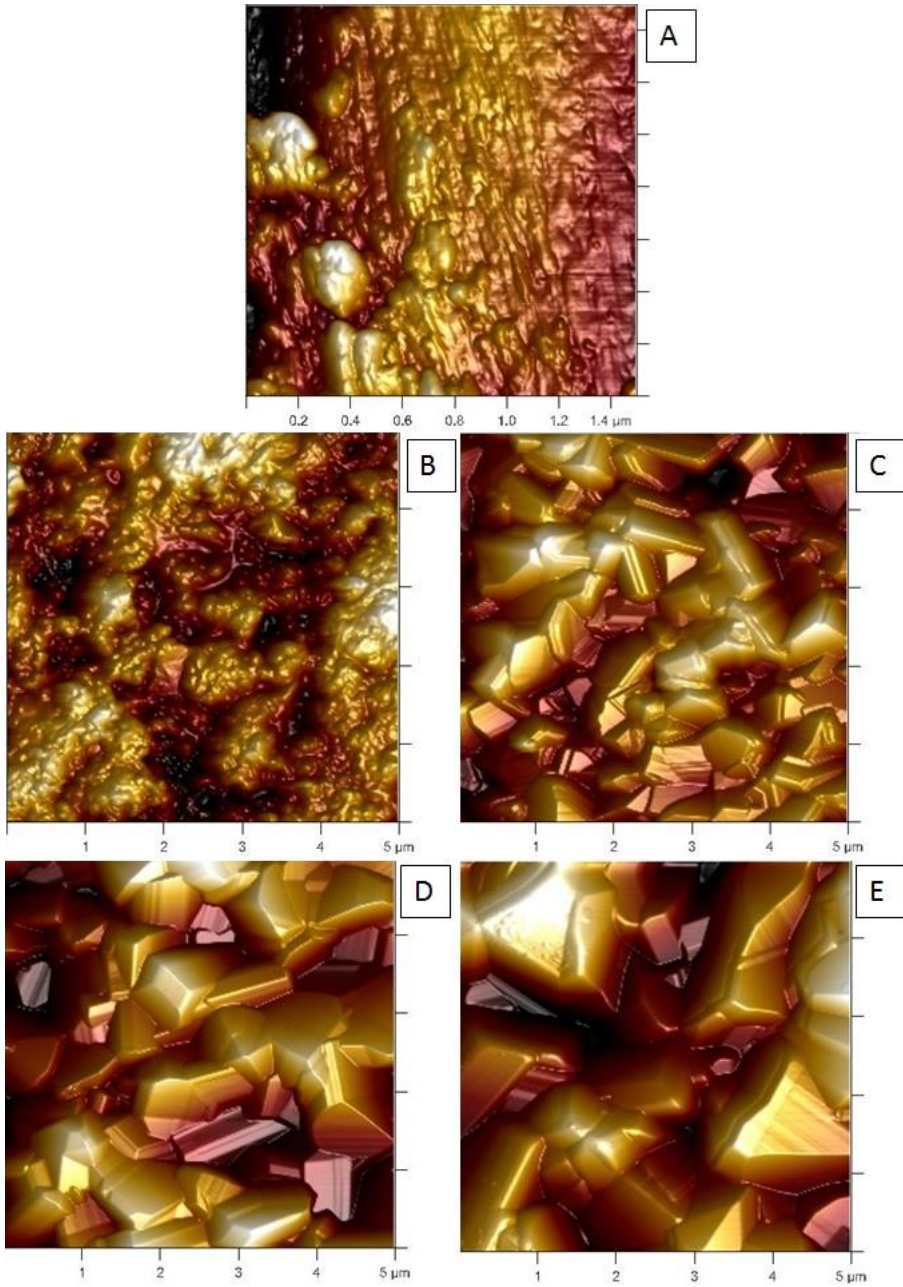
**Figura 5.25 AFM de la muestra SPS-VA-01 (1150°C,2min), tras las interrupciones de los ensayos de oxidación, A) 700°C, B) 900°C 2 min, C) 900°C 30 min, D) 900°C 80 min, E) 900°C 200 min**

**Tabla 5-9 Diámetro equivalente de los cristales de óxido para la muestra procesada a 1150°C 2 minutos**

1150°C 2 min	diámetro equivalente (μm)
700°C	0,04
900°C 2min	0,09
900°C 30min	0,69
900°C 80min	0,87
900°C 200min	1,26

En la Figura 5.25 se observa que en la primera interrupción, realizada durante el calentamiento a una temperatura de 700°C, aparecen algunos núcleos aislados donde se empieza a formar cristales de óxido.

Para el ensayo interrumpido tras dos minutos de permanencia a 900°C se observa que los cristales de óxido cubren la superficie, con un tamaño relativamente pequeño, de unos 90 nm de radio equivalente. A partir de este punto es cuando se incrementa la velocidad de oxidación (Figura 5.14) aumentando a partir de ese momento el tamaño de cristal. Esto se observa para la interrupción tras 30 minutos a 900°C, donde el radio equivalente a aumentado hasta 0.69 μm. El tamaño de cristal continúa creciendo al aumentar el tiempo de permanencia. Para la muestra SPS-VA-06 el crecimiento del tamaño del cristal se comporta de forma semejante, alcanzando un diámetro equivalente de 1,12 μm para un tiempo de permanencia de 200 minutos.



**Figura 5.26** AFM de la muestra SPS-VA-06 (1200°C,6min), tras las interrupciones de los ensayos de oxidación, A) 500°C, B) 900°C 2 min, C) 900°C 30 min, D) 900°C 80 min, E) 900°C 200 min



**Tabla 5-10 Diámetro equivalente de los cristales de óxido para la muestra procesada a 1200°C 6 minutos**

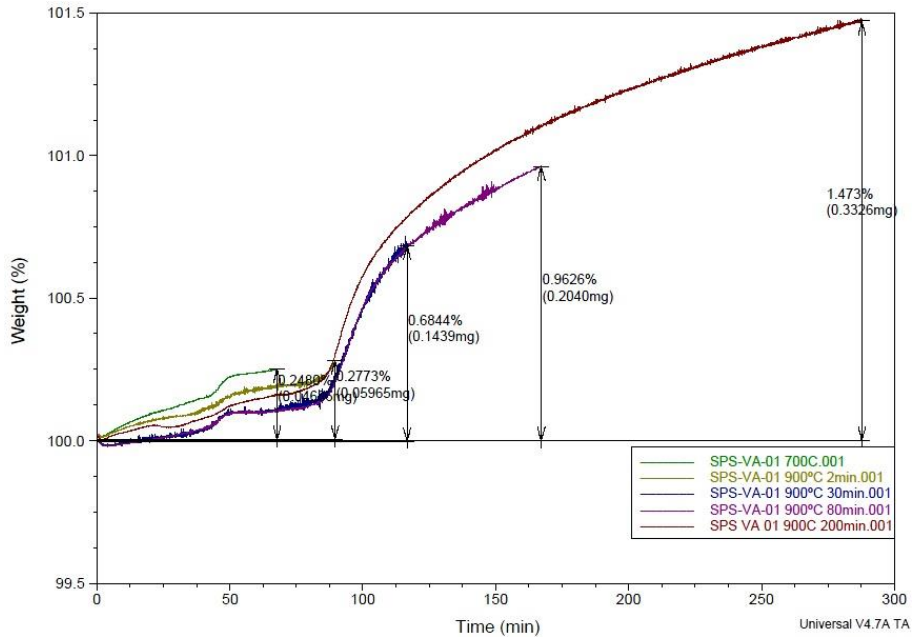
1200°C 6 min	diametro equivalente ( $\mu\text{m}$ )
500°C	0,04
900°C 2min	0,10
900°C 30min	0,70
900°C 80min	0,91
900°C 200min	1,12

Del mismo modo que se ha estudiado la variación de peso para todos los casos con el ensayo de oxidación de 900°C con un tiempo de permanencia de 200 minutos, se estudia el incremento de peso para las muestras SPS-VA-01 y SPS-VA-06 en las que se han realizado las interrupciones. En la Tabla 5-11 se observa un incremento de peso progresivo con el tiempo de duración del ensayo. Por otro lado, en la Tabla 5-12 aparece unos incrementos de peso que no siguen una progresión lógica, obteniéndose un incremento del 2,45% para el ensayo de 80 minutos a 900°C que es 0,5 % superior al ensayo de 200 minutos a 900°C. De esta forma se descubre que los valores obtenidos se relacionan fuertemente con el peso de la muestra, produciéndose un mayor incremento de peso cuando menor es el peso inicial de la muestra. Estos resultados quedan reflejados de forma más gráfica en las curvas TG de los ensayos, Figura 5.27 para la muestra SPS-VA-01 y Figura 5.28 para la muestra SPS-VA-06.

**Tabla 5-11 Incremento de peso para la muestra SPS-VA-01 tras la oxidación**

Muestra	Peso inicial (mg)	Peso final (mg)	incremento en %
700°C	18,9000	18,9469	0,2473
900°C 2 min	21,5120	21,5717	0,2765
900°C 30 min	21,0280	21,1719	0,6797
900°C 80 min	21,1940	21,3980	0,9534
900°C 200 min	22,5820	22,9146	1,4515

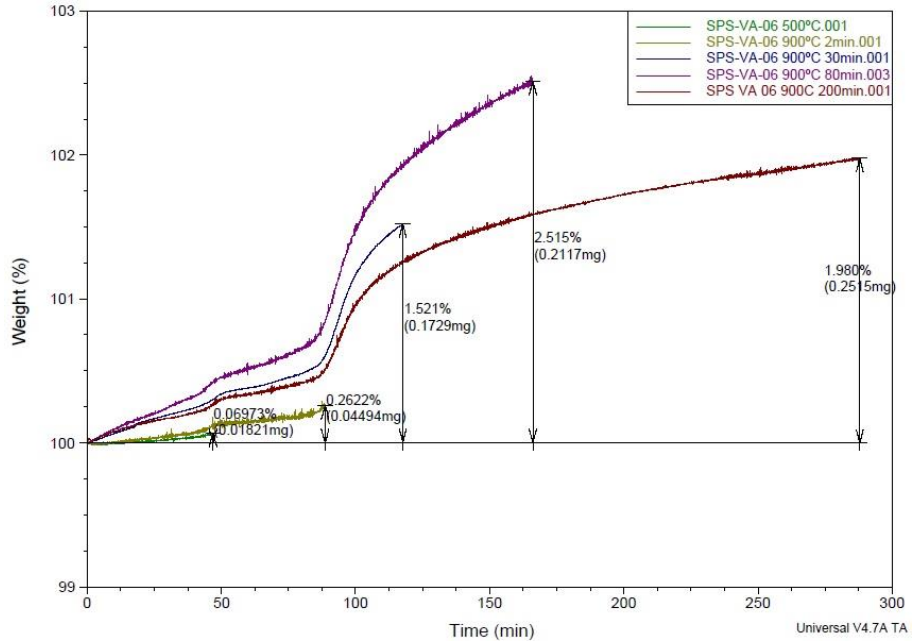
Es en estas gráficas, donde la variación del incremento de peso se realiza de forma visual, siendo ésta causada por la diferencia de peso inicial de las muestras (puesto que su preparación es la misma). En la Figura 5.27 se observa que las curvas con peso más semejante, 900°C 30 min y 900°C 80 min, están superpuestas. Y la muestra de menor peso, 700°C, se presenta por encima de las demás.



**Figura 5.27** Graficas de incremento de peso respecto al tiempo en los ensayos TG, para la muestra SPS-VA-01

**Tabla 5-12** Incremento de peso para la muestra SPS-VA-06 tras la oxidación

Muestra	Peso inicial (mg)	Peso final (mg)	incremento en %
500°C	26,1130	26,1312	0,0697
900°C 2 min	17,1370	17,1819	0,2616
900°C 30 min	11,3630	11,5359	1,4988
900°C 80 min	8,4160	8,6277	2,4537
900°C 200 min	12,7040	12,9555	1,9413



**Figura 5.28** Graficas de incremento de peso respecto al tiempo en los ensayos TG, para la muestra SPS-VA-06

Para la muestra SPS-VA-06 se puede observar que para la probeta oxidada a 900°C 80 min se obtiene un incremento de peso muy superior al esperado, esto se puede explicar por la gran variación de peso inicial de dicha muestra. Por tanto se requiere de un mayor cuidado a la hora de estudiar los resultados.



## 6 CONCLUSIONES

Los parámetros del proceso SPS presentan efectos esenciales en las propiedades y microestructura de los materiales procesados.

Para las transformaciones de los intermetálicos resulta crucial superar o no la temperatura de transformación eutéctode, de modo que para temperaturas de 1100 y 1150°C se obtienen estructuras dúplex de  $\gamma$  TiAl con la fase  $\alpha_2$  en el borde de grano y para la temperatura de 1200°C se obtiene la estructura lamelar.

El incremento del tiempo de sinterización genera un crecimiento de grano al pasar de dos a seis minutos. Y se observa una falta de homogenización de la temperatura de sinterización para tiempos de dos minutos, sobretudo en la muestra sinterizada a 1200°C donde se obtiene una estructura lamelar, excepto en unos pocos milímetros del borde del disco donde no se alcanza la temperatura de transformación eutéctode debido al corto tiempo de sinterización.

A pesar de que mediante la caracterización microestructural y el estudio de la porosidad las muestras parezcan sinterizadas, se obtiene una falta de sinterización entre las partículas para las muestras sinterizadas a 1100°C que se demuestra en la baja resistencia mecánica que presentan en los ensayos de flexión.

En todas las muestras aparecen dos fases,  $\gamma + \alpha_2$ , que corresponden a las estructuras cristalinas tetragonal centrada en las caras y hexagonal respectivamente.

El Niobio se reparte de forma homogénea en las dos fases, sin embargo el Cromo tiende a formar parte de la fase  $\alpha_2$  de  $Ti_3Al$  de forma preferente.

La microscopía óptica permite establecer las diferencias microestructurales en las distintas condiciones de procesado del material, permitiendo la determinación del tamaño de grano de cada una de ellas.

La microscopía electrónica de barrido permite cuantificar químicamente las distintas microestructuras que se observan en las imágenes de electrones retrodispersados, permitiendo obtener mapas de distribución de los elementos químicos que confirma, principalmente, la acumulación de cromo en la fase  $\alpha_2$  de  $Ti_3Al$ .

La microscopía electrónica de transmisión permite apreciar la distribución y espesor de las láminas que conforman la estructura eutectoide.

La difracción de rayos X confirma, en todas las muestras, la presencia mayoritaria de  $\gamma$  TiAl, con pequeñas cantidades de la fase  $\alpha_2$  ( $\text{Ti}_3\text{Al}$ ) que se incrementa con la temperatura de sinterización.

Los intermetálicos obtenidos muestran una fragilidad acusada a temperatura ambiente. Esta fragilidad se confirma mediante la baja plasticidad obtenida en los ensayos de flexión y con la observación de las superficies de fractura mediante microscopía electrónica de barrido.

Las muestras de estructura lamelar, sinterizadas a  $1200^\circ\text{C}$ , presenta resistencias máximas menores a temperatura ambiente que las estructuras dúplex, sinterizadas a  $1150^\circ\text{C}$ , posiblemente por el fuerte engrosamiento de grano provocado.

Los ensayos de microdureza, sin embargo, no son excesivamente sensibles a la microestructura de los materiales pues presentan durezas semejantes o ligeramente superiores para las muestras de estructura lamelar.

La velocidad de oxidación a elevadas temperaturas disminuye con la temperatura de sinterizado, siendo inferior para las muestras con estructura lamelar, sinterizadas a  $1200^\circ\text{C}$ , excepto durante la rampa de calentamiento, donde la velocidad de oxidación es mayor para dichas muestras.

El porcentaje de incremento de peso aumenta para las muestras que presentan una estructura lamelar.

La microscopía de fuerza atómica permite observar las superficies en 3D y el estudio del tamaño del cristal de óxido.

Los cristales de óxido obtenidos son semejantes para los ciclos de oxidación a  $900^\circ\text{C}$  durante 200 minutos. El estudio de dichos óxidos mediante XRD nos confirma la existencia de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}$ , no apareciendo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cuando la oxidación se produce a  $900^\circ\text{C}$ .

La espectroscopía Raman identifica en las superficies oxidadas la existencia de  $\text{TiO}_2$  rutilo y  $\text{TiO}_2$  anatasa.

En todos los casos se presenta resistencias a la oxidación superiores a las del titanio y  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ .

El estudio de las interrupciones del ciclo de oxidación muestra la aparición de núcleos de cristales dispersos para temperaturas de oxidación inferiores a  $900^\circ\text{C}$ . Es cuando mantenemos la temperatura de  $900^\circ\text{C}$  durante

2 minutos cuando los cristales de óxido se empiezan a formar en toda la superficie, aumentando rápidamente el tamaño de los cristales hasta los 80 minutos y disminuyendo la velocidad de oxidación hasta obtener pendientes en las curvas TG próximas a cero.

Las curvas TG muestran la importancia del peso inicial de la muestra, siendo las muestras con menor masa las que mayor oxidación presentan.





## 7 PROPUESTA DE TRABAJOS FUTUROS

Con todo ello, y en consideración a las conclusiones alcanzadas en el trabajo realizado, formulamos los siguientes trabajos que consideramos necesarios para acabar de entender la influencia del procesado por SPS en las propiedades obtenidas de los materiales y su comportamiento frente a la oxidación a elevadas temperaturas, por tanto:

- Estudiar a que temperatura se produce la sinterización, con garantía de las propiedades mecánicas, estudiando temperaturas entre 1100 y 1150°C.
- Estudiar a que temperatura se produce el cambio de microestructura de dúplex a lamelar, estudiando temperaturas entre 1150 y 1200°C. Buscar la obtención de una estructura *near lamelar* para estudiar las propiedades mecánicas y comprobar si estas mejoran respecto a las estructuras lamelares.
- Analizar el efecto de los elementos de aleación por separado, para determinar la influencia de éstos en la estabilidad de las fases a obtener.
- Continuar con el estudio pormenorizado de la cinética de la oxidación para elevadas temperaturas analizando los mecanismos de corrosión en los primeros estadios, utilizando XRD y espectroscopía Raman para la caracterización de las capas de óxido.
- Analizar el corte transversal de las capas de óxido obtenidas. Una posibilidad es utilizar el corte por FIB (Focused ion beam) que nos permitirá posteriormente su observación en alta resolución y obtener microanálisis de las distintas capas de óxido obtenidas.
- Analizar las capas de oxidación mediante XPS (X-ray photoelectron spectroscopy - Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X) que permite estimar la estequiometría (con un error del 10% aproximadamente), estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material, tanto en la superficie del material como realizar decapados iónicos con los que puede obtenerse el perfil de concentración de los elementos.
- Realizar el estudio de oxidación a temperaturas inferiores para comprobar a que temperatura aparece el óxido de aluminio.
- Analizar las propiedades mecánicas a elevadas temperaturas, puesto que su mayor aplicación es a estas elevadas temperaturas.



## 8 PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

Los resultados de la investigación junto con otros obtenidos anteriormente han servido para completar varios trabajos para participación en congresos de interés.

El primero de ellos, realizado junto con J.J. Candel, M.A. Lagos, I. Agote y D. Busquets, lleva por título “Study of the oxidation of TiAl intermetallic obtained by powder metallurgy route” y fue presentado en el EUROMAT 2013 celebrado en Sevilla del 8 al 13 de septiembre de 2013 en calidad de poster.

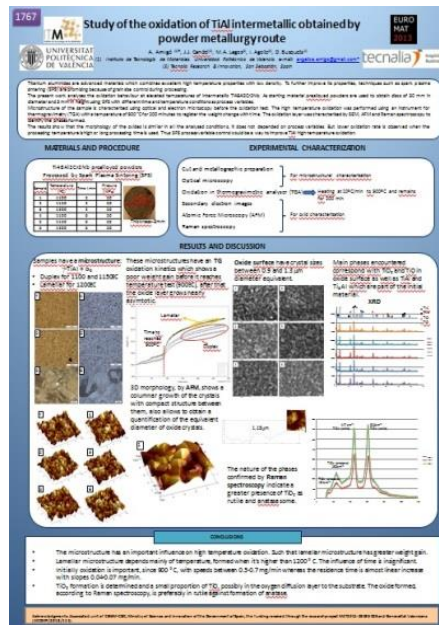


Figura 8.1 Poster presentado en el EUROMAT2013

El segundo de ellos, realizado junto con J.J. Candel, M.A. Lagos, I. Agote y V. Amigó, lleva por título “Microstructural Characterization of TiAl Intermetallic processed by Spark Plasma Sintering” y fue presentado en el EUROMAT 2013 celebrado en Sevilla del 8 al 13 de septiembre de 2013 como ponencia oral.

El tercero de ellos, realizado junto con M. Carsí, M.A. Lagos, I. Agote, M, Haro y V. Amigó, lleva por título “Microstructural characterization and oxidation behavior of TiAl intermetallic” y fue presentado en el XII Encontro da SPBMat celebrado en Campos do Jordão, Brasil del 29 de septiembre al 3 de octubre de 2013



**Figura 8.2** Logotipo del SPBMat

## 9 BIBLIOGRAFÍA

- (web1). Recuperado en Julio de 2012, de <http://www.78ta.com/gallery2/main.php/v/Tinman5/sr71-1.jpg.html>
- (web2). Recuperado en Julio de 2012, de [http://es.wikipedia.org/wiki/Rolls-Royce\\_Trent](http://es.wikipedia.org/wiki/Rolls-Royce_Trent)
- ASM International. (1994). *Material Properties Handbook: Titanium Alloys*. USA: ASM International.
- BARBORINI, E. e. (2002). Engineering the nanocrystalline structure of TiO<sub>2</sub> films by aerodynamically filtered cluster deposition. *Applied Physics Letters*, 3052-3054.
- BIAMINO, S. e. (2011). Electron beam melting of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy: microstructure and mechanical properties investigation. *Intermetallics*, 19, 776-781.
- CAO, R. e. (2008). Fracture behaviour of a TiAl alloy under various loading modes. *Engineering Fracture Mechanics* 75, 4343–4362.
- CHEN, Y. Y. (2009). Effect of spark plasma sintering temperature on microstructure and mechanical properties of an ultrafine grained TiAl intermetallic alloy. *Material Science and Engineering, A* 525, 166-175.
- CIALLA, D. e. (2012). Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): progress and trends. *Anal Bioanal Chem*, 27-56.
- DEVESA, F. A. (2011). *Estudio de las propiedades microestructurales y mecánicas de aleaciones Ti-Mo obtenidas por pulvimetalurgia*. Trabajo de investigación.
- FARALDOS, M. G. (2002). *Técnicas de análisis y caracterización de MATERIALES*. Madrid: Biblioteca de ciencias.
- FIFIELD, F. K. (2000). *Principles and practice of analytical chemistry*. Cambridge: Blackwell Science.
- GÁLVEZ, F. P.-G. (2011). Efecto de la temperatura, la velocidad de deformación y la microestructura en el comportamiento mecánico de intermetálicos  $\alpha$ -TiAl. *Anales de Mecánica de la fractura*, 28, vol. 2, 731-736.

- JABBAR, H. e. (2011). Microstructures and deformation mechanisms of a G4 TiAl alloy produced by spark plasma sintering. *Acta materialia*, 59, 7574-7585.
- KELLNER, R. M. (2004). *Analytical Chemistry*. Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH & Co KGaA.
- KESSEL, H. U. (2009). Sintered materials on the way to production by means of modern SPS technologies. *Process Engineering*, 145-152.
- KORHONEN, S. e. (2007). Adsorption of methanol as a probe for surface characteristics of zirconia-, alumina-, and zirconia/alumina-supported chromia catalysts. *Catalysis Today* 126, 235-247.
- LAGOS, M. a. (2013). SPS synthesis and consolidation of TiAl alloys from elemental powders: Microstructure evolution. *Intermetallics*, 36, 51-56.
- LEYENS, C. a. (2003). *Titanium and titanium alloys: Fundamentals and applications*. Germany: WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA.
- LORIA, E. (2000). Gamma titanium aluminides as prospective structural materials. *Intermetallic*, 8, 1339-1345.
- LU, X. H. (2009). Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered Ti-45Al-8.5Nb-0.2W-0.2B-0.1Y alloy. *Intermetallics*, 17, 840-846.
- LÜTJERING, G. a. (2007). *Titanium* (Second edition ed.). Berlin: Springer.
- MÄNDL, S. e. (2000). Raman study of titanium oxide layers produced with plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology* 125, 84-88.
- NAUMENKO, A. e. (2012). Characterization of sol-gel derived TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> films and powders by Raman spectroscopy. *Thin Solid Films* 520, 4541-4546.
- POLMEAR, I. (1995). *Light Alloys: Metallurgy of the light metals* (Third edition ed.). London: Arnold.
- SKOOG, D. A. (1996). *Instrumentelle Analytik*. Berlin: Springer Verlag.
- TARÍN, P. (1991). Titanium and its alloys. A survey. Part 2: Heat treatment, alloys, application and development. *Metal*, 17.

- TOKITA, M. (1997). Mechanism of Spark Plasma Sintering. *Sumitomo Coal Mining Company, Ltd. Japan* .
- VÁZQUEZ, A. y. (1996). *Segundo curso de ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos* (primera edición ed.). Madrid: CENIM-CSIC.
- WU, H. Y. (2007). Fabrication of TiAl intermetallic by Spark Plasma Sintering. *Key Engineering Materials*, vols. 336-338, 1050-1052.
- XIAO, S. e. (2009). Microstructure and mechanical properties of TiAl alloy prepared by Spark Plasma Sintering. *Transactions of nonferrous metals society of China*, 19, 1423-1427.
- XINHUA, W. (2006). Review of alloy process development of TiAl alloys. *Intermetallics*, 14, 1114-1122.
- YAMAGUCHI, M. e. (2000). High-temperature structural intermetallics. *Acta Materialia*, 48, 307-322.
- YOSHIHARA, M. a. (1995). Effects of Nb addition on oxidation behavior of TiAl. *Intermetallics* 3, 357-363.
- ZAN, X. W. (2008). Strain rate on the tensile behavior of Duplex Ti-46.5Al-2Nb-2Cr intermetallics at elevated temperatures. *Material Science and Engineering, A* 498, 296-301.
- ZHOU, C. X. (2000). The influence of additions of Nb and Cr on the aluminizing behavior of TiAl alloy. *Metallurgical and materials transactions*, vol. 31 A, 2391-2394.