



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

## TESIS FINAL DE MASTER

---



---

# Caracterización de aleaciones Ti-Nb-Ta obtenidas por vía pulvimetalúrgica



**Autor: Joan Lario Femenía**

**Director: Vicente Amigó Borrás**

**07/09/2014**





## ÍNDICE GENERAL

	<b>Pag.</b>
1. ANTECEDENTES.....	29
1.1 Aleaciones de Titanio.....	29
1.2 La problemática de la biocompatibilidad mecánica .....	30
1.3 La problemática de la alergia al Niquel.....	31
2. MOTIVACIÓN .....	32
3. OBJETIVOS .....	33
4. ESTADO DEL ARTE .....	34
4.1 Titanio y sus aleaciones .....	34
4.1.1 Historia del titanio .....	34
4.1.2 Propiedades mecánicas de varias aleaciones de titanio .....	35
4.2 Estructura cristalina.....	36
4.2.1 Clasificación de las aleaciones de titanio .....	37
4.2.1.1 Aleaciones $\alpha$ y casi- $\alpha$ .....	37
4.2.1.2 Aleaciones $\alpha$ - $\beta$ .....	38
4.2.1.3 Aleaciones $\beta$ .....	38
4.3 Aleaciones Ti-Nb-Ta.....	38
4.3.1 Las aleaciones con memoria de forma.....	38
4.3.2 La superelasticidad.....	41
4.3.3 Resistencia a la corrosión .....	43
4.4 Aplicaciones de las aleaciones de titanio.....	43
4.4.1 Aplicaciones biomédicas .....	43
4.4.2 Industria automovilística .....	45
4.4.3 Industria de procesos químicos y energética .....	46



4.4.4	Industria naval .....	47
4.4.5	Industria aeroespacial y militar .....	47
4.4.6	Joyería y bisutería .....	48
5.	FUNDAMENTOS DE LA PULVIMETALURGIA.....	49
5.1	Producción y obtención de polvos .....	49
5.1.1	Procesos mecánicos de obtención de polvo .....	50
5.1.1.1	Atomización por gas.....	50
5.1.1.2	Atomización por agua .....	51
5.1.1.3	Atomización centrífuga .....	51
5.1.1.4	Condensación .....	51
5.1.1.5	Liofilización .....	52
5.1.2	Procesos químicos de obtención de polvos .....	52
5.1.2.1	Proceso de reducción .....	52
5.1.2.2	Proceso carbonilo.....	53
5.1.2.3	Proceso de hidruración / deshidruración .....	53
5.1.2.4	Proceso electrolítico.....	53
5.1.2.5	Proceso de precipitación .....	54
5.1.2.6	Proceso de corrosión.....	54
5.1.2.7	Proceso de amalgamación.....	54
5.2	Preparación de la materia prima.....	54
5.2.1	Molienda de polvos.....	55
5.2.2	Mezclado de polvos .....	55
5.2.3	Lubricación de polvos.....	56
5.3	Compactación de los polvos.....	56
5.3.1	Compactación uniaxial .....	57
5.3.2	Compactación isostática.....	58



5.4	Sinterizado .....	58
5.4.1	Atmósferas de sinterización .....	60
5.4.2	Hornos de sinterización.....	60
6.	PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN .....	61
7.	DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	64
7.1	Caracterización estructural .....	64
7.1.1	Densidad mediante la técnica de Arquímedes .....	64
7.1.2	Contracción y cambios dimensionales.....	67
7.2	Caracterización microestructural .....	68
7.2.1	Corte de las muestras .....	68
7.2.2	Embutición de las muestras .....	69
7.2.3	Desbaste y pulido.....	70
7.2.4	Microscopia óptica.....	72
7.2.5	Microscopia electrónica .....	73
7.2.5.1	Microscopia Electrónica de Barrido .....	73
7.2.5.2	Energía dispersivas de rayos X (EDX).....	74
7.2.6	Caracterización mediante difracción de rayos X (DRX).....	74
7.3	Caracterización mecánica .....	77
7.3.1	Ensayo de flexión .....	77
7.3.2	Ensayo de ultrasonidos .....	78
7.3.3	Ensayo de dureza y microdureza .....	79
7.4	Diseño Factorial de Experimentos .....	82
7.4.1	Introducción al Diseño Factorial de Experimentos .....	83
7.4.2	Procedimiento de la aplicación del Diseño Factorial de Experimentos .....	84
7.4.3	Definición de las variables de entrada para el Diseño de Experimentos .....	84
8.	EJECUCIÓN .....	87



8.1	Formulación de las aleaciones .....	87
8.2	Compactación de las aleaciones.....	88
8.3	Sinterización de las aleaciones.....	90
9.	RESULTADOS.....	93
9.1	Compactabilidad de las aleaciones.....	94
9.1.1	Densidad y porosidad en verde de las aleaciones .....	94
9.1.2	Resistencia en verde de las aleaciones .....	97
9.2	Densidad de las piezas sinterizadas.....	97
9.2.1	Análisis cualitativo de la densidad mediante la técnica de Arquímedes .....	98
9.2.2	Diseño Factorial de Experimentos para la mejora de densificación de las aleaciones de Ti-Nb-Ta con bajo módulo elástico .....	103
9.2.2.1	Análisis de los resultados (Statgraphics) .....	103
9.2.2.2	Análisis de los efectos estimados.....	104
9.2.2.3	Análisis de la Varianza .....	105
9.2.2.4	Análisis de la influencia de las Variables Entrada .....	107
9.2.2.5	Análisis individual de la influencia de las Variables Entrada .....	108
9.2.2.6	Conclusiones.....	109
9.3	Contracción y cambios dimensionales de las aleaciones.....	109
9.4	Resultados de la Caracterización Microestructural.....	111
9.4.1	Microscopía Óptica .....	111
9.4.2	Microscopía electrónica .....	115
9.4.2.1	Distribución del Nb y Ta en las aleaciones estudiadas.....	116
9.4.2.2	Composición de las diferentes aleaciones de Ti mediante EDX .....	118
9.4.2.3	Estudio mediante SEM de la fractura de las aleaciones de Titanio .....	121
9.4.2.4	Estudio de la porosidad interna de las aleaciones de Titanio .....	124
9.4.3	Cálculo de la temperatura $\beta$ mediante el molibdeno equivalente de las aleaciones de Ti estudiadas.....	127



9.4.4	Difracción de rayos X (DRX) .....	131
9.5	Ensayo de flexión.....	136
9.5.1	Análisis cualitativo del Ensayo a flexión .....	136
9.5.2	Diseño Factorial de Experimentos para la evaluación de la resistencia a flexión de las aleaciones de Ti-Nb-Ta con bajo módulo elástico.....	140
9.5.2.1	Análisis de los resultados (Statgraphics) .....	140
9.5.2.2	Análisis de los efectos estimados.....	141
9.5.2.3	Análisis de la Varianza .....	142
9.5.2.4	Análisis de la influencia de las Variables Entrada .....	143
9.5.2.5	Análisis individual de la influencia de las Variables Entrada .....	144
9.5.2.6	Conclusiones.....	145
9.6	Ensayo de Ultrasonidos.....	145
9.6.1	Análisis cualitativo del Ensayo de Ultrasonidos.....	145
9.6.2	Diseño Factorial de Experimentos para la evaluación del Módulo Elástico (Tec. Ultrasonidos) de las aleaciones de Ti-Nb-Ta con bajo módulo elástico .....	149
9.6.2.1	Análisis de los resultados (Statgraphics) .....	149
9.6.2.2	Análisis de los efectos estimados.....	150
9.6.2.3	Análisis de la Varianza .....	151
9.6.2.4	Análisis de la influencia de las Variables Entrada .....	153
9.6.2.5	Análisis individual de la influencia de las Variables Entrada .....	154
9.6.2.6	Conclusiones.....	155
9.7	Ensayo de Microdureza.....	155
9.7.1	Análisis cualitativo del Ensayo de Microdureza.....	155
9.7.2	Diseño Factorial de Experimentos para la evolución de la Microdureza Vickers de las aleaciones Ti-Nb-Ta con bajo módulo elástico .....	157
9.7.2.1	Análisis de los resultados (Statgraphics) .....	157
9.7.2.2	Análisis de los efectos estimados.....	158



9.7.2.3	Análisis de la Varianza .....	159
9.7.2.4	Análisis de la influencia de las Variables Entrada .....	160
9.7.2.5	Análisis individual de la influencia de las Variables Entrada .....	161
9.7.2.6	Conclusiones .....	162
9.8	Ensayo Dureza .....	162
9.8.1	Análisis cualitativo del Ensayo de Durezas .....	162
9.8.2	Diseño Factorial de Experimentos para la evolución de la Dureza Vickers de las aleaciones Ti-Nb-Ta con bajo módulo elástico .....	163
9.8.2.1	Análisis de los resultados (Statgraphics) .....	164
9.8.2.2	Análisis de los efectos estimados.....	164
9.8.2.3	Análisis de la Varianza .....	165
9.8.2.4	Análisis de la influencia de las Variables Entrada .....	167
9.8.2.5	Análisis individual de la influencia de las Variables Entrada .....	168
9.8.2.6	Conclusiones .....	169
10.	CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN .....	170
10.1	CONCLUSIONES .....	170
10.2	Futuras líneas de investigación .....	176
11.	BIBLIOGRAFÍA.....	178





## Índice de ilustraciones

### Pag.

Ilustración 1: Citotoxicidad de los metales puros estudiada por Steimemann. [4] .....	29
Ilustración 2: Pérdida de masa ósea por apantallamiento de tensiones [25] .....	30
Ilustración 3: Estructura cristalina del titanio: (a) Titanio $\alpha$ : estructura hexagonal compacta, (b) Titanio $\beta$ : estructura cúbica centrada en el cuerpo. [28] .....	36
Ilustración 4: Efecto de los elementos de aleación en el diagrama de fases del titanio: (a) estabilizador $\alpha$ , (b) estabilizador $\beta$ isomorfo y (c) estabilizador $\beta$ eutectoide. [28] .....	37
Ilustración 5: Perfil de DSC de una aleación con transformación de martensita termoelástica (NiTi). [27].....	39
Ilustración 6: Curva de histéresis de la transformación martensítica termoelástica mostrando el % de austenita generada frente a la temperatura. [27] .....	40
Ilustración 7: Descripción gráfica del efecto memoria de forma simple. [27] .....	40
Ilustración 8: Implantes médicos fabricados con titanio. ....	44
Ilustración 9: Componentes candidatos a ser sustituidos en el motor de un automóvil. [8] .....	46
Ilustración 10: Intercambiador de calor fabricado con titanio.....	47
Ilustración 11: Turbina de titanio fabricada por DMLS. ....	47
Ilustración 12: Polvo de titanio atomizado [8] .....	51
Ilustración 13: Polvo de titanio esponja [8].....	52
Ilustración 14: Polvo de titanio HDH [8].....	53
Ilustración 15: Polvo de titanio electrolítico [8] .....	54
Ilustración 16: Utilización de las probetas tras el ensayo de flexión. ....	62
Ilustración 17: Proceso caracterización de las aleaciones .....	63
Ilustración 18: Balanza para medida de la densidad (Método Arquímedes). ....	65
Ilustración 19: Cortadora de precisión Struers.....	69
Ilustración 20: Embutidora en caliente. ....	70
Ilustración 21: Platos giratorios para el desbaste.....	71



Ilustración 22: Pulidora LaboForce-3 de Struers. ....	72
Ilustración 23: Muestras embutidas y pulidas para microscopía. ....	73
Ilustración 24: Microscopio Electrónica de Barrido (SEM) JEOL JSM 6300. ....	73
Ilustración 25: Colocación de las probetas para el ensayo de determinación de la resistencia a flexión.....	77
Ilustración 26: Equipo de ultrasonidos.....	79
Ilustración 27: Durómetro portátil Ernst Computest sc.....	80
Ilustración 28: Microdurómetro Matsuawa MHT2.....	80
Ilustración 29: Indentador piramidal. ....	82
Ilustración 30: Diagonales de la impronta del indentador. Fuente ASTM E-92 .....	82
Ilustración 31: Diseño Factorial de Experimentos. ....	86
Ilustración 32: Probeta de flexión.....	89
Ilustración 33: Horno Carbolite de alto vacío modelo HVT 15/75/450.....	90
Ilustración 34: Microscopía Óptica a 100x del Ti30Nb10Ta a 1250 °C.....	112
Ilustración 35: Microscopía Óptica a 100x del Ti30Nb15Ta a 1250 °C.....	112
Ilustración 36: Microscopía Óptica a 100x del Ti35Nb10Ta a 1250 °C.....	112
Ilustración 37: Microscopía Óptica a 100x del Ti35Nb15Ta a 1250 °C.....	112
Ilustración 38: Microscopía Óptica a 100x del Ti30Nb10Ta a 1300 °C.....	112
Ilustración 39: Microscopía Óptica a 100x del Ti30Nb15Ta a 1300 °C.....	112
Ilustración 40: Microscopía Óptica a 100x del Ti35Nb10Ta a 1300 °C.....	113
Ilustración 41: Microscopía Óptica a 100x del Ti35Nb15 Ta a 1300 °C.....	113
Ilustración 42: Microscopía Óptica a 200x del Ti30Nb10Ta a 1250 °C.....	113
Ilustración 43: Microscopía Óptica a 200x del Ti30Nb10Ta a 1300 °C.....	113
Ilustración 44: Microscopía Óptica a 200x del Ti35Nb10Ta a 1250 °C.....	114
Ilustración 45: Microscopía Óptica a 200x del Ti35Nb15Ta a 1250 °C.....	114
Ilustración 46: Microscopía Óptica a 200x del Ti30Nb10Ta a 1250 °C.....	115



Ilustración 47: Microscopía Óptica a 200x del Ti35Nb15Ta a 1250 °C.....	115
Ilustración 48: SEM a 100x BS del Ti30Nb10Ta a 1250 °C.....	116
Ilustración 49: SEM a 100x BS del Ti30Nb15Ta a 1250 °C.....	116
Ilustración 50: SEM a 100x BS del Ti35Nb10Ta a 1250 °C.....	116
Ilustración 51: SEM a 100x BS del Ti35Nb15Ta a 1250 °C.....	116
Ilustración 52: SEM a 100x BS del Ti30Nb10Ta a 1300 °C.....	117
Ilustración 53: SEM a 100x BS del Ti30Nb15Ta a 1300 °C.....	117
Ilustración 54: SEM a 100x BS del Ti35Nb10Ta a 1300 °C.....	117
Ilustración 55: SEM a 100x BS del Ti35Nb15Ta a 1300 °C.....	117
Ilustración 56: SEM a 500x BS del Ti30Nb10Ta a 1300 °C.....	119
Ilustración 57: SEM Ti EDX a 500x BS del Ti30Nb10Ta a 1300 °C.....	119
Ilustración 58: SEM Nb EDX a 500x BS del Ti30Nb10Ta a 1300 °C.....	119
Ilustración 59: SEM Ta EDX a 500x BS del Ti30Nb10Ta a 1300 °C.....	119
Ilustración 60: SEM a 500x BS del Ti35Nb15Ta a 1250 °C.....	119
Ilustración 61: SEM Ti EDX a 500x BS del Ti35Nb15Ta a 1250 °C.....	119
Ilustración 62: SEM Nb EDX a 500x BS del Ti35Nb15Ta a 1250 °C.....	120
Ilustración 63: SEM Ta EDX a 500x BS del Ti35Nb15Ta a 1250 °C.....	120
Ilustración 64: SEM EDX a 500x BS del Ti35Nb10Ta a 1300 °C.....	120
Ilustración 65: SEM EDX a 500x BS del Ti35Nb15Ta a 1300 °C.....	121
Ilustración 66: SEM a 5000x Fractura dúctil Ti30Nb10Ta a 1300 °C.....	122
Ilustración 67: SEM a 5000x Fractura dúctil-frágil Ti30Nb10Ta a 1300 °C.....	122
Ilustración 68: SEM a 1000x Fractura dúctil Ti30Nb10Ta a 1250 °C.....	122
Ilustración 69: SEM a 1000x Fractura dúctil-frágil Ti30Nb10Ta a 1300 °C.....	122
Ilustración 70: SEM a 1000x Fractura dúctil-frágil Ti30Nb15Ta a 1250 °C.....	122
Ilustración 71: SEM a 1000x Fractura dúctil-frágil Ti35Nb10Ta a 1300 °C.....	123
Ilustración 72: SEM a 5000x Fractura Frágil Ti35Nb10Ta a 1300 °C.....	123



Ilustración 73: SEM a 5000x Fractura Dúctil Ti35Nb10Ta a 1300 °C.....	123
Ilustración 74: SEM a 1000x Fractura dúctil-frágil Ti35Nb10Ta a 1250 °C.....	123
Ilustración 75: SEM a 1000x Fractura dúctil-frágil Ti35Nb15Ta a 1300 °C.....	123
Ilustración 76: SEM a 1000x Fractura dúctil-frágil Ti35Nb15Ta a 1300 °C.....	123
Ilustración 77: SEM a 250x del Ti30Nb10Ta a 1250 °C.....	124
Ilustración 78: SEM a 250x del Ti30Nb10Ta a 1250 °C con tratamiento de imagen para porosidad.....	124
Ilustración 79: SEM a 250x del Ti30Nb15Ta a 1250 °C.....	124
Ilustración 80: SEM a 250x del Ti30Nb10Ta a 1250 °C con tratamiento de imagen para porosidad.....	124
Ilustración 81: SEM a 250x del Ti30Nb15Ta a 1250 °C.....	125
Ilustración 82: SEM a 250x del Ti30Nb15Ta a 1250 °C con tratamiento de imagen para porosidad.....	125
Ilustración 83: SEM a 250x del Ti35Nb15Ta a 1250 °C.....	125
Ilustración 84: SEM a 250x del Ti35Nb15Ta a 1250 °C con tratamiento de imagen para porosidad.....	125
Ilustración 85: SEM a 250x del Ti30Nb10Ta a 1300 °C.....	125
Ilustración 86: SEM a 250x del Ti30Nb10Ta a 1300 °C con tratamiento de imagen para porosidad.....	125
Ilustración 87: SEM a 250x del Ti30Nb15Ta a 1300 °C.....	126
Ilustración 88: SEM a 100x del Ti30Nb15Ta a 1300 °C con tratamiento de imagen para porosidad.....	126
Ilustración 89: SEM a 250x del Ti35Nb10Ta a 1300 °C.....	126
Ilustración 90: SEM a 250x del Ti35Nb10Ta a 1300 °C con tratamiento de imagen para porosidad.....	126
Ilustración 91: SEM a 250x del Ti35Nb15Ta a 1300 °C.....	126
Ilustración 92: SEM a 250x del Ti35Nb15Ta a 1300 °C con tratamiento de imagen para porosidad.....	126
Ilustración 93: Diagrama de equilibrio Ti-Mo. [28].....	130



Ilustración 94: Picos característicos del Ti30Nb15Ta sinterizada a 1250 °C y con microestructura $\beta$ (DRX) .....	131
Ilustración 95: Microscopía Óptica a 500x del Ti30Nb15Ta a 1250 °C.....	132
Ilustración 96: Estructura cúbica centrada en el cuerpo TiNbTa estudiadas. ....	135
Ilustración 97: Huella Dureza Vickers (HV 0,3) zona $\beta$ Ti30Nb10Ta.....	156
Ilustración 98: Huella Dureza Vickers (HV 0,3) zona $\alpha$ Ti30Nb15Ta. ....	156

## Índice de tablas

### Pag.

Tabla 1: Comparación de las características más importantes del titanio y sus aleaciones con otras aleaciones basadas en Fe, Ni y Al. [28].....	35
Tabla 2: Propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio utilizadas en aplicaciones biomédicas. [11] .....	35
Tabla 3: Picos característicos de la microestructura $\beta$ del titanio (DRX) .....	75
Tabla 4: Picos característicos de la microestructura $\alpha$ del titanio (DRX) .....	76
Tabla 5: Propiedades de los polvos utilizados. ....	87
Tabla 6: Formulación de las aleaciones de Titanio. ....	88
Tabla 7: Densidad en verde y porosidad de las probetas compactadas. ....	94
Tabla 8: Promedio de la porosidad en verde en función de la composición de la aleación. ....	96
Tabla 9: Resistencia en verde en función de la composición de la aleación. ....	97
Tabla 10: Datos de las pesadas y las mediciones dimensionales de las probetas sinterizadas a 1300°C.....	98
Tabla 11: Datos de las pesadas y las mediciones dimensionales de las probetas sinterizadas a 1250°C.....	98
Tabla 12: Datos del ensayo densidad mediante la técnica de Arquímedes de las probetas sinterizadas a 1300°C.....	99
Tabla 13: Datos del ensayo densidad mediante la técnica de Arquímedes de las probetas sinterizadas a 1250°C.....	100



Tabla 14: Valores promediados de la densidad relativa, de la porosidad abierta y porosidad cerrada en función de la composición y temperatura de sinterizado. ....	100
Tabla 15: Datos del diseño factorial para la densificación de las aleaciones de Ti.....	104
Tabla 16: Efectos estimados para la densificación de las aleaciones de Ti. ....	104
Tabla 17: Datos individuales para el Análisis de la Varianza para la densificación de las aleaciones de Ti. ....	106
Tabla 18: Análisis de la Varianza para la densificación de las aleaciones de Ti.....	107
Tabla 19: Contracción de las diferentes aleaciones en función de su composición y temperatura de sinterizado. ....	110
Tabla 20: Promedio de los cambios dimensionales de las diferentes aleaciones en función de su composición y temperatura de sinterizado.....	110
Tabla 21: Composición de las diferentes aleaciones de Ti mediante EDX. ....	118
Tabla 22: Porosidad interna de las aleaciones de Ti obtenidas mediante la técnica de tratamiento de imagen. ....	127
Tabla 23: Temperatura $\beta$ -transus mediante la adición de elementos aleantes. ....	128
Tabla 24: Temperatura de transformación martensítica de las aleaciones de Titanio.....	128
Tabla 25: Mo equivalente de las aleaciones de Ti. ....	129
Tabla 26: Distancia interplanar y arista celdilla para el Ti Puro y Ti30Nb15Ta.....	134
Tabla 27: Resultados del ensayo de flexión para las aleaciones sinterizadas a 1250°C. ....	136
Tabla 28: Resultados del ensayo de flexión para las aleaciones sinterizadas a 1300°C. ....	137
Tabla 29: Valores promediados de la resistencia a la flexión y el módulo de flexión rectangular en función de la composición y temperatura de sinterizado.....	137
Tabla 30 Datos del diseño factorial para el estudio de la resistencia a flexión de las aleaciones de Ti.....	140
Tabla 31: Efectos estimados para la Resistencia a Flexión de las aleaciones de Ti. ....	141
Tabla 32: Análisis de la Varianza para la resistencia a flexión de las aleaciones de Ti. ....	142
Tabla 33: Resultados del ensayo de ultrasonidos para las aleaciones sinterizadas a 1250°C...	146
Tabla 34: Resultados del ensayo de ultrasonidos para las aleaciones sinterizadas a 1300°C...	146



Tabla 35: Valores promediados del Módulo Elástico y el Coeficiente de Poisson en función de la composición y temperatura de sinterizado.....	147
Tabla 36: Datos del diseño factorial para el estudio del Módulo Elástico mediante la técnica de Ultrasonidos de las aleaciones de Ti. ....	150
Tabla 37: Efectos estimados para el Módulo Elástico mediante la técnica de Ultrasonidos de las aleaciones de Ti. ....	150
Tabla 38: Datos individuales para el Análisis de la Varianza para el Módulo Elástico de las aleaciones Ti. ....	151
Tabla 39: Análisis de la Varianza para el Módulo Elástico mediante la técnica de Ultrasonidos de las aleaciones de Ti.....	152
Tabla 40: Microdurezas Vickers de las aleaciones de titanio. ....	156
Tabla 41 Datos del diseño factorial para el estudio de la microdureza de las aleaciones de Ti. ....	158
Tabla 42: Efectos estimados para la Microdureza Vickers HV 0,3 de las aleaciones de Ti. ....	158
Tabla 43: Análisis de la Varianza para la microdureza Vickers de las aleaciones de Ti.....	159
Tabla 44: Durezas Vickers (HV) de las aleaciones de titanio. ....	162
Tabla 45 Datos del diseño factorial para el estudio de la Dureza Vickers (HV 5) de las aleaciones de Ti.....	164
Tabla 46: Efectos estimados para la Dureza Vickers (HV 5) de las aleaciones de Ti.....	164
Tabla 47: Datos individuales para el Análisis de la Varianza para Dureza Vickers (HV 5) de las aleaciones Ti. ....	165
Tabla 48: Análisis de la Varianza para la Dureza Vickers (HV 5) de las aleaciones de Ti.....	166
Tabla 49: Resumen de propiedades de distintas aleaciones de Ti. ....	175

## Índice de gráficos

### Pag.

Gráfico 1: Curvas tensión deformación para aleaciones de TTN y CP Ti. [27].....	42
Gráfico 2: Curvas cíclicas de tensión-deformación para la aleación TTN. [27].....	42
Gráfico 3: Relación entre el voltaje aplicado en el proceso de anodización, el espesor de la capa de óxido formada y el color obtenido. [28].....	48



Gráfico 4: Picos característicos de la microestructura $\beta$ del titanio (DRX).....	75
Gráfico 5: Picos característicos de la microestructura $\alpha$ del titanio (DRX) .....	76
Gráfico 6: Ciclo de sinterizado a 1250 °C. ....	91
Gráfico 7: Ciclo de sinterizado a 1300 °C. ....	92
Gráfico 8: Porosidad en verde promedio de la aleación en función de su composición. ....	96
Gráfico 9: Evolución de la porosidad abierta en función de la composición y temperatura de sinterizado.....	101
Gráfico 10: Evolución de la porosidad cerrada en función de la composición y temperatura de sinterizado.....	102
Gráfico 11: Evolución de la densidad relativa en función de la composición y temperatura de sinterizado.....	102
Gráfico 12: Influencia de las Variables de Entrada sobre la densificación de las aleaciones. ...	108
Gráfico 13: Influencia individual de las Variables Entrada sobre la densificación de las aleaciones de Ti. ....	108
Gráfico 14: Evolución de la contracción de las aleaciones en función de la composición y temperatura de sinterizado.....	111
Gráfico 15: Evolución de la composición química en la Ti35Nb10Ta a 1300 °C (500x BS SEM). .....	120
Gráfico 16: Evolución de la composición química en la Ti35Nb15Ta a 1300 °C (500x BS SEM). .....	121
Gráfico 17: Picos característicos de las aleaciones estudiadas, con microestructura $\beta$ (DRX)..	132
Gráfico 18: Evolución de la resistencia a la flexión en función de la composición y temperatura de sinterizado. ....	138
Gráfico 19: Evolución del módulo de flexión rectangular en función de la composición y temperatura de sinterizado.....	139
Gráfico 20: Influencia de las Variables de Entrada sobre la resistencia a flexión de las aleaciones.....	143
Gráfico 21: Influencia individual de las Variables Entrada sobre la resistencia a flexión de las aleaciones de Ti. ....	144
Gráfico 22: Evolución del Módulo Elástico (Tec. Ultrasonidos) en función de la composición y temperatura de sinterizado.....	148





Gráfico 23: Evolución del Coeficiente de Poisson (Tec. Ultrasonidos) en función de la composición y temperatura de sinterizado.....	148
Gráfico 24: Influencia de las Variables de Entrada sobre el Módulo Elástico mediante la técnica de Ultrasonidos de las aleaciones Ti. ....	153
Gráfico 25: Influencia individual de las Variables Entrada sobre el Módulo Elástico mediante la técnica de Ultrasonidos de las aleaciones de Ti. ....	154
Gráfico 26: Evolución de la Microdureza Vickers en función de la composición y temperatura de sinterizado. ....	157
Gráfico 27: Influencia de las Variables de Entrada sobre la Microdureza Vickers de las aleaciones.....	160
Gráfico 28: Influencia individual de las Variables Entrada sobre la Microdureza Vickers de las aleaciones de Ti. ....	161
Gráfico 29: Evolución de la Dureza Vickers (HV 5) en función de la composición y temperatura de sinterizado. ....	163
Gráfico 30: Influencia de las Variables de Entrada sobre la Dureza Vickers de las aleaciones. ....	167
Gráfico 31: Influencia individual de las Variables Entrada sobre la Dureza Vickers de las aleaciones de Ti. ....	168

### Índice de ecuaciones

#### Pag.

Ecuación 1: Volumen Teórico .....	65
Ecuación 2: Volumen Exterior .....	66
Ecuación 3: Volumen de Poro Abierto .....	66
Ecuación 4: Volumen Parte Impermeable.....	66
Ecuación 5: Porosidad Aparente.....	67
Ecuación 6: Porosidad Cerrada .....	67
Ecuación 7: Densidad Experimental.....	67
Ecuación 8: Contracción .....	68
Ecuación 9: Ley de Bragg.....	74



Ecuación 10: Tensión máxima a flexión .....	78
Ecuación 11: Módulo de flexión rectangular (MPa) .....	78
Ecuación 12: Módulo Elástico por ultrasonidos .....	79
Ecuación 13: Dureza Vickers.....	81
Ecuación 14: Dureza Vickers.....	81
Ecuación 15: Densidad en verde.....	89
Ecuación 16: Porosidad en verde.....	90
Ecuación 17: Molibdeno equivalente .....	129



A Mis Padres Paco y Chelo por todo el Cariño y Apoyo que siempre me han dado y, muy especialmente a mi hermano Jordi.





## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, al Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales (DIMM) y al Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) de la Universidad Politécnica de Valencia, por darme la oportunidad de poder realizar la Tesis de investigación utilizando sus instalaciones y por el apoyo prestado.

A mi Director de Tesis Final de Master en la Universidad Politécnica de Valencia Dr. Vicente Amigó Borrás, que me ha apoyado y guiado en la realización de la misma. Así y como, a la doctoranda Angélica Amigó Mata por haberme ayudado en la etapa experimental de la Tesis.

Al profesor Dr. Jesús Cembrero que, con sus indicaciones en la asignatura de “Ingeniería protección y modificación de superficies”, me introdujo en los temas de diseño de experimentos en la ingeniería de materiales.

Al profesor Dr. Gonzalo Clemente, del Departamento de Estadística e Investigación Operativa, de la UPV, por su atención y revisión de los aspectos estadísticos de esta Tesis.

A mi esposa, Carla Albelda, por haberme entendido y acompañado durante la realización de la Tesis.





## **RESUMEN**

Las principales ventajas del titanio, sobre otros metales, radican en la alta calidad de sus propiedades mecánicas, físicas y químicas que hacen útiles sus aleaciones para procesos térmicos y de fabricación de piezas, posicionándolo rápidamente en el mercado. Las principales aplicaciones, donde el empleo del titanio es competitivo, son en instrumentos biomédicos, componentes de automoción y aeroespaciales, y en la industria química o energética.

En los últimos años se han diseñado aleaciones de titanio de fase  $\beta$ , aleadas con distintos elementos estabilizantes de la citada fase, que poseen menor módulo elástico y que no contienen Ni o V (dados los problemas cancerígenos y alérgicos que provocan). Del mismo modo se han obtenido prótesis que no interfieren en el crecimiento de los tejidos, en las cercanías del implante, y disminuyen el problema de pérdida de masa ósea provocado por el apantallamiento de cargas.

El objetivo de este proyecto ha sido obtener aleaciones ternarias de Ti-Nb-Ta por vía pulvimetalúrgica, estudiándose la influencia del contenido de Nb, Ta y la temperatura de sinterizado en las propiedades mecánicas teniendo en cuenta la microestructura de dichas aleaciones. Todo ello, en un contexto de aplicación biomecánica, como se observa en los Objetivos y Conclusiones de esta Tesis.

Los resultados obtenidos muestran que mediante la pulvimetalurgia es posible obtener aleaciones libres de níquel y vanadio con bajo módulo elástico, que aumentarían el tiempo de una revisión quirúrgica de la prótesis, dada la reducción de la absorción ósea en el paciente.

Finalmente se ha obtenido la mejor aleación ternaria, desde el punto de vista del tesinando, que considera la densidad relativa, dureza y resistencia del material además del módulo elástico (factores a tener en cuenta para la funcionalidad de una prótesis). Esta aleación obtenida es la Ti35Nb15Ta a la temperatura de sinterizado máxima de 1300 °C, cuyo módulo elástico es de 55,8 GPa. Este es bastante inferior a las habituales aleaciones comerciales de Ti (CP Ti de grado 2 con módulo elástico 102,7 GPa y Ti-6Al-4V de grado 5 con 110 GPa de módulo elástico). La aleación obtenida, en esta Tesis, se encuentra mucho más cercana al módulo elástico del hueso en vivo (30 GPa); se alcanza, así, el objetivo de esta Tesis.







## Abstract

The main advantages of titanium, over other metals, lie in the high quality of his mechanical, physical and chemical properties that make these alloys useful for thermal processes and parts manufacturing, positioning it quickly in the market. The main applications, where the use of titanium is competitive, are in biomedical instruments, automotive and aerospace components, and in the chemical or energy industries.

In recent years, titanium alloys with  $\beta$  phase have been designed, alloyed with different stabilizing phase elements, which have lower elastic modulus and do not contain Ni or V (due to the carcinogenic and allergy problems caused by these two elements). In the same way, prostheses had been deployed which do not interfere in the growth of the tissues, near the implant, and reduce the problem of loss of bone mass caused by shielding charges.

The reason of this project has been to obtain Ti-Nb-Ta ternary alloys through powder-metallurgical processes, studying how the content of Nb, Ta and sintering temperature influence the mechanical properties of these alloys taking into account their microstructure. All of the previously mentioned from a point of view based on biomechanical applications, as noted in the Objectives and Conclusions of this Thesis.

The result shows that powder-metallurgical processes allow to obtain free nickel and vanadium alloys with low elastic modulus, which would increase the time until next surgical revision of the prosthesis, thanks to the reduction of bone degradation in the patient.

Finally we have obtained the best ternary alloy, from the point of view of this researcher, which considers three new variables in addition to the elastic modulus, that is, the relative density, hardness and strength of the material (factors to be considered in the functionality of the prosthesis). The resulting alloy is Ti35Nb15Ta, which has a maximum sintering temperature of 1300 ° C and an elastic modulus of 55.8 GPa. The obtained value is far below Ti commercial alloys (CP Ti Grade 2 with an elastic modulus of 102.7 GPa and Ti-6Al-4V grade 5 with 110 GPa elastic modulus). The alloy obtained in this thesis, is much more similar to in vivo bone elastic modulus (30 GPa); thus, the goal of this Thesis is achieved.





## RESUM

Les principals avantatges del titani, sota altres metalls, radica en l'alta qualitat de les seues propietats mecàniques, físiques i químiques que fan útils les seues aleacions per a processos tèrmics i de fabricació de peces, posicionant-lo ràpidament en el mercat. Les principals aplicacions, on la utilització del titani es competitiu, son en instruments biomedics, components d'automoció i aeroespacials, i en la indústria química o energètica.

En els últims anys s'han dissenyat aleacions de titani de fase  $\beta$ , aleades amb diferents elements estabilitzants de la citada fase, que posseeixen menor mòdul elàstic i que no contenen Ni o V (donats els problemes cancerígens i al·lèrgics que provoquen). De la mateixa manera s'han obtingut pròtesis que no interfereixen en el creixement dels teixits, en les voreres del implant, i disminueixen el problema de la pèrdua de massa del ossos provocat pel apantallament de carregues.

L'objectiu d'aquest projecte ha sigut obtindre aleacions ternàries de Ti-Nb-Ta mitjançant la pulvimetal·lúrgia, estudiant-se la influència del contingut de Nb, Ta i la temperatura de sinteritzat en les propietats mecàniques tenint en compte la microestructura d'aquestes aleacions. Tot açò, en un context d'aplicacions biomecàniques, com s'observa en els objectius i conclusions d'aquesta Tesis.

Els resultats obtinguts demostren que mitjançant la pulvimetal·lúrgia es possible obtindre aleacions lliures de níquel i vanadi amb baix mòdul elàstic, que elevaria el temps d'una revisió quirúrgica de la pròtesis, deguda a la reducció de l'absorció ossea en el pacient.

Finalment s'ha obtingut la millor aleació ternària, sota el punt de vista del tesinant, que considera la densitat relativa, duresa i resistència del material a mes a mes del mòdul elàstic (factors a tindre en compte en la funcionalitat d'una pròtesis). Aquesta aleació obtinguda es la Ti<sub>35</sub>Nb<sub>15</sub>Ta a la temperatura de sinterització màxima de 1300 °C, amb mòdul elàstic de 55,8 GPa. Aquest es molt inferior a les aleacions habituals comercial de Ti (CP Ti grau 2 amb mòdul elàstic 102,7 GPa i Ti-6Al-4V de grau 5 amb 110 GPa de mòdul elàstic). L'aleació obtinguda, en aquesta Tesis, es trova molt mes pròxima al mòdul elàstic de l'ós en viu (30 GPa); obtenint, així, l'objectiu d'aquesta Tesis.



## 1. ANTECEDENTES

### 1.1 Aleaciones de Titanio

Uno de los requisitos de las prótesis metálicas es que estas deben de presentar una elevada resistencia a la corrosión, ya que al oxidarse liberan iones metálicos que interfiere con el crecimiento normal de los tejidos en las cercanías del implante y merman la integridad estructural del implante. A principios del siglo XX comienzan a utilizarse aceros inoxidable como materiales de implantes, siendo a partir de la década de los 40 cuando comienza el uso de titanio y sus aleaciones en aplicaciones biomédicas.

El titanio y sus aleaciones presentan una alta resistencia a la corrosión, ya que al entrar la superficie del material en contacto con el oxígeno se crea una capa de óxido, protegiéndola y evitando que se siga oxidando. Además estas aleaciones presenta un modulo elasticidad y una densidad menor que los aceros inoxidable o las aleaciones de Co-Cr utilizados como biomateriales. Se disminuyen así un posible efecto de atrofia o reabsorción ósea en el hueso cercano al biomaterial implantado.

A principios de los años 80, tras la aparición de las aleaciones de Ti6Al-4V y Ti-3Al-2.5V como prótesis de articulaciones, aparecieron estudios científicos en los cuales se destacaba elevadas concentraciones de partículas V, Al y Ti en los tejidos cercanos a la zona del implante. La presencia de partículas de V o Al es tóxica, pudiendo tener efectos carcinogénicos por materiales extraños en el cuerpo, así como la interferencia con reacciones sistémicas del cuerpo. [4][6]

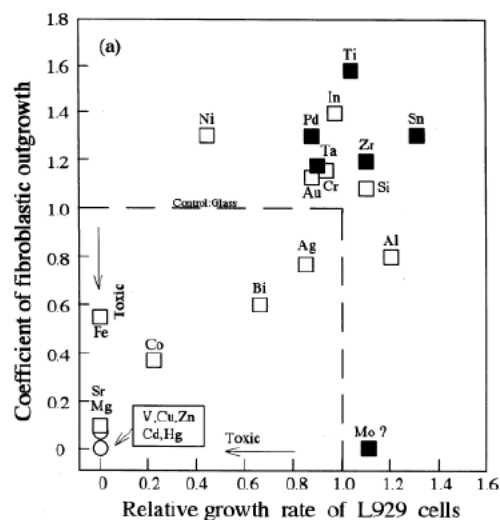


Ilustración 1: Citotoxicidad de los metales puros estudiada por Steimemann. [4]

En esta misma década se desarrollan aleaciones Ti libres de V, pero que contenían Al, como el Ti-5Al-2.5Fe una aleación en fase  $\alpha+\beta$ . Durante la década de los 90 se desarrollan las aleaciones de fase  $\beta$ , estudiándose los elementos estabilizantes de la fase  $\beta$ , como el Mo, Hf, Ta, Re, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Au, Pr y W. Estas aleaciones presentan valores de módulo elasticidad bajos y una alta resistencia a la tracción, como por ejemplo Ti-13Zr-13Nb o Ti-15Nb. En esta línea se han creado, en los últimos años, aleaciones de Ti tipo  $\beta$  con bajos módulos elásticos con valores más cercanos al de valor de 27 GPa del hueso cortical.

## 1.2 La problemática de la biocompatibilidad mecánica

Una gran cantidad de autores reportan que el principal motivo de revisión quirúrgica o cambio de prótesis de cadera es el aflojamiento del vástago. Se realizaron revisiones quirúrgicas entre los años 1987 y 1990, donde se reportó que un 79% de los casos estudiados tenían como fallo un aflojamiento de la prótesis de cadera [10]. Este fallo es debido al movimiento de la prótesis como consecuencia de la pérdida de masa ósea por parte del paciente. La pérdida de masa ósea (Ilustración 2) está íntimamente relacionada con el apantallamiento de cargas sufrido en el fémur.

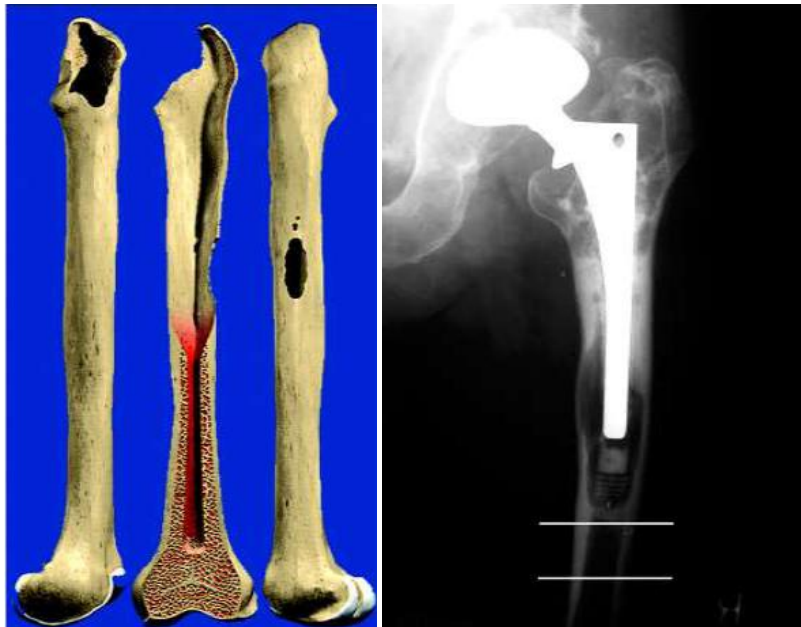


Ilustración 2: Pérdida de masa ósea por apantallamiento de tensiones [25]

Cuando se instala una prótesis de cadera, algunas de las cargas que originariamente soportaba la parte superior del fémur pasan a ser soportadas por el implante y por tanto, se



encuentran apantalladas de ser transmitidas por el hueso, que se ve sometido a menores niveles de tensión en dicha zona. Estas zonas que padecen el apantallamiento de cargas generan una reabsorción ósea, que lleva a un posterior aflojamiento de la prótesis [9].

Al colocar un material de implante mucho más flexible en el fémur, como es el caso del titanio o las aleaciones de Ti más comunes en este campo, se observa una menor reabsorción ósea y por tanto, un menor apantallamiento de cargas. Por lo tanto, el módulo elástico del material del implante resulta ser decisivo para el control de transferencia de cargas, cuanto menor es el valor de módulo elástico del material del implante, mejor es la transferencia de carga implante-hueso [6].

En los últimos años se han diseñado aleaciones de titanio de fase  $\beta$ , aleadas con distintos elementos estabilizantes de la fase  $\beta$ , que poseen menor módulo elástico, no contienen Ni o V y que no presentan la problemática de baja resistencia mecánica y/o baja tenacidad a la fractura.

### 1.3 La problemática de la alergia al Níquel

La toxicidad del níquel se manifiesta en forma de una reacción alérgica o por la generación de una afección celular de tipo no alérgico. El níquel penetra a través de la piel y se propaga por la sangre, generando sensibilización a dicho elemento y provocando la posterior alergia por contacto. Además, la IARC (Internacional Agency for Research on Cancer) confirmó que el Níquel, así como las aleaciones que lo contengan, constituyen elementos carcinogénicos.

Una vía para eliminar los problemas de alergia al Ni es el diseño de aleaciones de Ti libres de Ni, compuestas por elementos aleantes no tóxicos, como Nb, Ta o Zr, que confieran a la aleación propiedades de superelasticidad o memoria de forma además de las desarrolladas por las aleaciones de NiTi.



## 2. MOTIVACIÓN

Dentro del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV), existe interés por el estudio de aleaciones ternarias de base titanio con elementos estabilizadores de la fase  $\beta$ . Este tipo de aleaciones desde el punto de vista biomecánico, ductilidad, resistencia a la corrosión y su gran capacidad de autoreparación por el mecanismo de la pasivación inmediata las hacen interesante para aplicaciones como materiales de implante a largo plazo.

Además, al tener un módulo de Young mucho menor que el acero inoxidable, acercándose más al del propio hueso, provocan que las deformaciones que responden a una fuerza, aplicada a la misma tensión, sean sensiblemente mayores y permiten reducir los problemas de apantallamiento de tensiones en el caso de aplicaciones en implantes quirúrgicos. Estas aleaciones deben ser libres de níquel y formuladas por elementos no tóxicos, como por ejemplo Vanadio, para evitar los efectos adversos para la salud humana y alergias.

El Niobio es uno de los principales elementos estabilizantes de la fase  $\beta$ , a temperatura ambiente, y además no presenta toxicidad para el cuerpo humano por lo que es de especial interés para aplicaciones biomédicas. [3]

El Tantalio es interesante como elemento de aleación ya que presenta una elevada resistencia a la corrosión y una estabilización de la fase  $\beta$ , siendo esta menor que el caso del niobio. Además, es eficaz en la supresión de la formación de la fase  $\omega$ , siendo esta responsable de la fragilización de las aleaciones de titanio. [4][6]

Una de las técnicas de obtención de aleaciones de Ti-Nb-Ta es la Pulvimetalurgia, que mediante la mezcla de polvos elementales, en proporciones estequiométricas, nos permite conseguir aleaciones a la carta mediante compactación y sinterizado.

Considerando todos estos puntos, es de gran importancia crear aleaciones de Ti libres de Ni y V de fase  $\beta$ , de muy bajo módulo elástico, para aplicaciones biomédicas.





### 3. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo se centra en la caracterización mecánica y microestructural de aleaciones ternarias en base titanio, libres de Ni y V, con bajo módulo elástico para sustituir a las actuales aleaciones de Ti-6Al-4V y Ni-Ti, mejorando los problemas de reabsorción ósea y de salud surgidos en éstas.

Estas aleaciones ternarias base titanio estarán compuestas con diferentes contenidos de niobio y tantalio, y se obtendrán por vía pulvimetalúrgica a partir de la mezcla elemental de polvo.

Como objetivos específicos de la Tesis de Máster podemos destacar los siguientes puntos:

#### Diseño y fabricación de las nuevas aleaciones

- Planificación de diseño de experimentos para la evaluación de las propiedades de las aleaciones de Ti formuladas para la Tesis (Apt. 6.0).
- Formular cuatro nuevas aleaciones de Ti libres de V y Ni del sistema Ti-Nb-Ta para aplicaciones biomédicas (Apt. 8.1).
- Fabricación de las nuevas aleaciones mediante técnicas pulvimetalúrgicas (Apt. 8.2 y 8.3).

#### Estudio de caracterización de las nuevas aleaciones

- Estudio de la evolución de la porosidad y densidad en función del contenido de niobio, tantalio y temperatura de sinterización (Apart. 9.1 al 9.3).
- Obtención de aleaciones Ti-Nb-Ta densas, de bajo módulo elástico, por vía pulvimetalúrgica a partir de la mezcla elemental de polvo (Apart. 9.1 al 9.3).
- Análisis de la homogeneidad de la microestructura resultante del proceso, en función del contenido de niobio, tantalio y la temperatura de sinterizado (Apart. 9.1 al 9.4).
- Caracterización microestructural de las muestras mediante la técnica de SEM, Energía dispersiva de rayos X (EDX) y Difracción de rayos X (DRX) (Apart. 9.4).
- Caracterización mecánica de las muestras obtenidas a partir de ensayos de dureza, microdureza, ultrasonidos y flexión biaxial (Apart. 9.5 al 9.8).



## 4. ESTADO DEL ARTE

### 4.1 Titanio y sus aleaciones

#### 4.1.1 Historia del titanio

El titanio es el cuarto metal más abundante en la superficie terrestre y el noveno en la gama de metales industriales. Gracias a algunas de sus características, como su gran resistencia a condiciones extremas de temperatura, resistencia a la corrosión y su compatibilidad con el tejido humano, lo han convertido en uno de los recursos más empleados en el desarrollo de la tecnología aeroespacial, aeronáutica y médica.

Se trata de un metal de transición, de símbolo Ti, número atómico 22 y de color blanco plateado. Clasificándose como un metal ligero, de densidad  $4.505 \text{ Kg/m}^3$ , siendo esta la mitad que la del hierro y el doble de la del aluminio. Este metal no se encuentra en estado puro, sino en forma de óxido en minerales como el rutilo, la ilmenita y la esfena, los cuales contienen impurezas por lo que se hace necesario realizar procesos de refinado para obtenerlo con un porcentaje del 99,9 por ciento de pureza.

Las principales ventajas del titanio sobre otros metales, radican en la alta calidad de sus propiedades mecánicas, físicas y químicas (ligereza, dureza y resistencia a la corrosión), que hacen útiles sus aleaciones para procesos térmicos y de fabricación de piezas, posicionándolo rápidamente en el mercado.

El titanio se utiliza en aplicaciones donde es necesario un alto grado de resistencia a la corrosión. Debido a su alta afinidad con el oxígeno, forma una capa fina, estable y adherente de óxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ , que le confiere una excelente resistencia a la corrosión y a la contaminación en diferentes medios agresivos, como pueden ser medios ácidos acuosos. [1]

Su temperatura de fusión, mucho más alta que la del aluminio, su competidor en aplicaciones de bajo peso, es una ventaja en aplicaciones a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . La resistencia del titanio es muy elevada,  $684 \text{ MPa}$  para el Ti de pureza 99,0%, por lo tanto el Ti como sus aleaciones pueden competir favorablemente con las aleaciones de aluminio en aplicaciones aeroespaciales.



**Tabla 1:** Comparación de las características más importantes del titanio y sus aleaciones con otras aleaciones basadas en Fe, Ni y Al. [28]

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

La alta reactividad del titanio con el oxígeno limita su uso a una temperatura máxima de 600 °C aproximadamente, ya que a mayores temperaturas la difusión del oxígeno a través de la capa de óxido protectora es muy rápida, causando un crecimiento excesivo de la capa de óxido y una fragilización de las capas adyacentes, muy ricas en oxígeno.

#### 4.1.2 Propiedades mecánicas de varias aleaciones de titanio

Las propiedades de las aleaciones de titanio dependen de los elementos aleantes que la conforman, ya que estos provocan cambios en la estructura cristalina de la aleación. En la Tabla 2 aparecen resumidas las propiedades mecánicas de diferentes aleaciones de titanio, utilizadas en aplicaciones biomédicas en función de su composición y microestructura.

**Tabla 2:** Propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio utilizadas en aplicaciones biomédicas. [11]

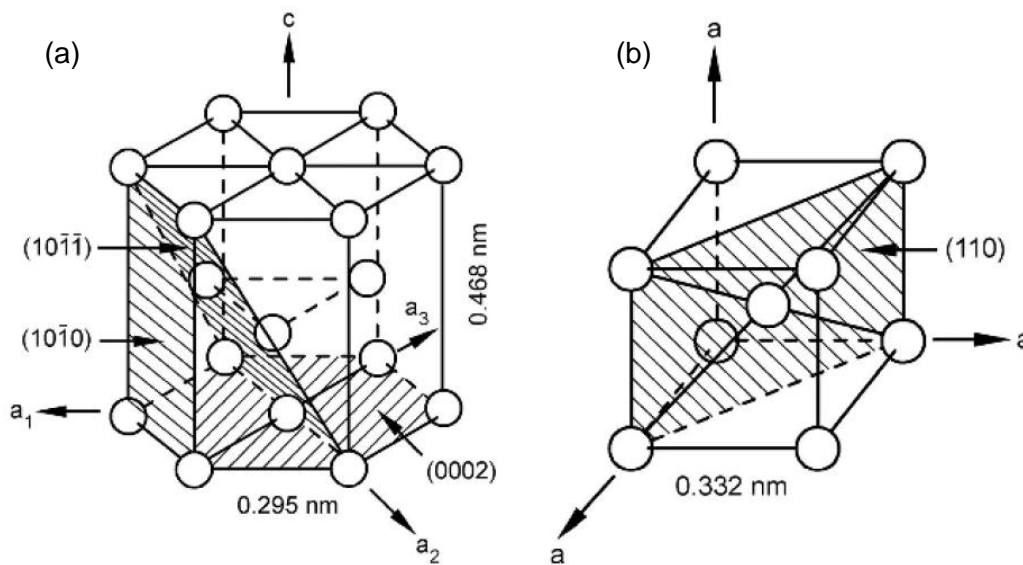
Alloy	Tensile strength (UTS) (Mpa)	Yield strength ( $\sigma_y$ )	Elongation (%)	RA (%)	Modulus (GPa)	Type of alloy
1. Pure Ti grade 1	240	170	24	30	102.7	$\alpha$
2. Pure Ti grade2	345	275	20	30	102.7	$\alpha$
3. Pure Ti grade 3	450	380	18	30	103.4	$\alpha$
4. Pure Ti grade 4	550	485	15	25	104.1	$\alpha$
5. Ti-6Al-4V ELI (mill Annealed)	860-965	795-875	10-15	25-47	101-110	$\alpha + \beta$
6. Ti-6Al-4V (annealed)	895-930	825-869	6-10	20-25	110-114	$\alpha + \beta$
7. Ti-6Al-7Nb	900-1050	880-950	8.1-15	25-45	114	$\alpha + \beta$
8. Ti-5Al-2.5Fe	1020	895	15	35	112	$\alpha + \beta$
9. Ti-5Al-1.5B	925-1080	820-930	15-17.0	36-45	110	$\alpha + \beta$
10. Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd (Annealed)	860	790	21	64	89	
(Aged)	1109	1020	10	39	103	
11. Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0.2Pd (Annealed)	715	693	28	67	94	$\alpha + \beta$
(Aged)	919	806	18	72	99	
12. Ti-13Nb-13Zr (aged)	973-1037	836-908	10-16	27-53	79-84	$\beta$
13. TMZF (Ti-12Mo-6Zr-2Fe) (annealed)	1060-1100	100-1060	18-22	64-73	74-85	$\beta$
14. Ti-15Mo (annealed)	874	544	21	82	78	$\beta$
15. Tiadyne 1610 (aged)	851	736	10		81	$\beta$
16. Ti-15Mo-5Zr-3Al (ST)	852	838	25	48	80	$\beta$
(aged)	1060-1100	1000-1060	18-22	64-73		

Las aleaciones de titanio tipo  $\beta$  presentan, frente a las aleaciones  $\alpha + \beta$ , mejor relación entre módulo elástico y resistencia a la flexión.

## 4.2 Estructura cristalina

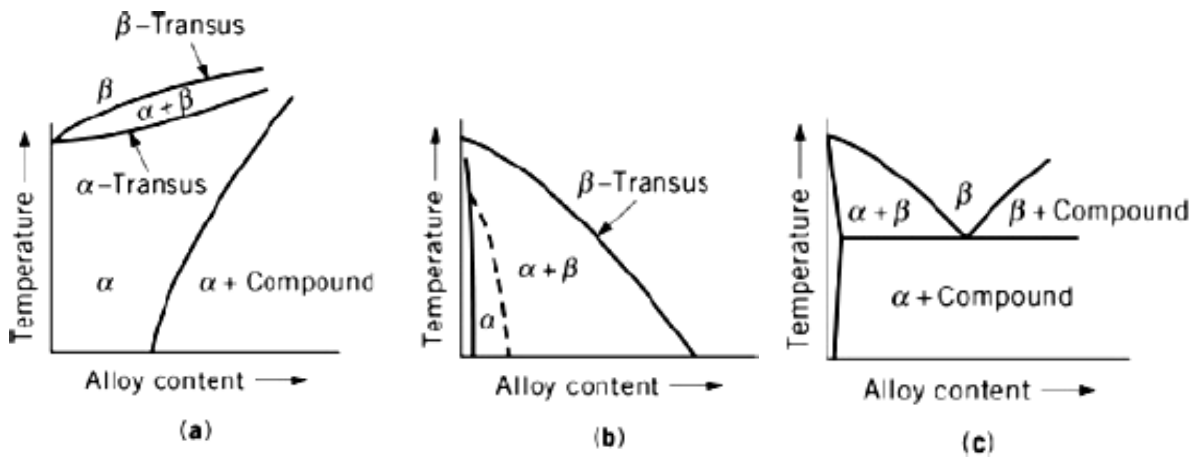
El titanio es el único metal ligero que presenta dimorfismo, ya que en estado puro presenta una transformación alotrópica a 882 °C, cambiando de una estructura cristalina hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ) a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase  $\beta$ ). En la Ilustración 3 se pueden observar ambas estructuras cristalinas.

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



**Ilustración 3:** Estructura cristalina del titanio: (a) Titanio  $\alpha$ : estructura hexagonal compacta, (b) Titanio  $\beta$ : estructura cúbica centrada en el cuerpo. [28]

Los elementos de aleación cambian la temperatura de transformación alotrópica y pueden dividirse en cuatro grupos,  $\alpha$ -estabilizadores (Al, O, N, C),  $\beta$ -estabilizadores (que se divide en 2:  $\beta$ -isomorfos (V, Mo, Nb, Ta) y  $\beta$ -eutectoide (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si) y neutralizadores (Zr, Sn). Ciertas adiciones como las de estaño producen un endurecimiento por solución sólida sin afectar la temperatura de transformación. En la Ilustración 4 se muestra el efecto de los aleantes en el diagrama de fases del titanio.



**Ilustración 4:** Efecto de los elementos de aleación en el diagrama de fases del titanio: (a) estabilizador  $\alpha$ , (b) estabilizador  $\beta$  isomorfo y (c) estabilizador  $\beta$  eutectoide. [28]

#### 4.2.1 Clasificación de las aleaciones de titanio

El comportamiento de las aleaciones de titanio depende de la composición química de los elementos aleantes, la pureza de la aleación y los tratamientos térmicos a la que está sometida, los cuales dictan la microestructura de la aleación. Las aleaciones de titanio se clasifican principalmente en tres categorías en función de las fases presentes:

- Aleaciones  $\alpha$  y casi- $\alpha$
- Aleaciones  $\alpha$ - $\beta$
- Aleaciones  $\beta$

Las aleaciones con menos de 10% de fase  $\beta$  son clasificadas como aleaciones  $\alpha$  o casi- $\alpha$ , cuando la presencia de la fase  $\beta$  retenida aumenta a valores de entre 10-20 % las aleaciones son clasificadas como aleaciones  $\alpha$ - $\beta$  y cuando el porcentaje de fase  $\beta$  retenida es superior al 20% las aleaciones se clasifican como  $\beta$ .

##### 4.2.1.1 Aleaciones $\alpha$ y casi- $\alpha$

Las aleaciones  $\alpha$  y casi- $\alpha$  contienen menos del 2,3% de elementos  $\beta$  estabilizadores y presentan una estructura hexagonal compacta a bajas temperaturas (HCP). Estas aleaciones tienen una resistencia a la corrosión elevada, resultando con una soldabilidad conveniente y normalmente poseen una ductilidad y conformabilidad aceptable a pesar de su estructura hexagonal.



Las aleaciones con este tipo de estructuras son generalmente más resistentes a la fluencia en caliente que las de estructura  $\alpha$ - $\beta$  ó  $\beta$ . Se han elegido principalmente para aplicaciones a temperaturas elevadas y criogénicas. La estructura de tipo  $\alpha$  ofrece mayor elasticidad que la  $\beta$ , producto de la alta temperatura a la que se somete.

#### 4.2.1.2 Aleaciones $\alpha$ - $\beta$

Con el aumento de la cantidad de elementos  $\beta$  estabilizadores en la aleación se produce una estructura de dos fases  $\alpha$ + $\beta$ , donde la fase  $\beta$  es retenida en el estado metaestable o de equilibrio. Las aleaciones clasificadas como  $\alpha$ - $\beta$  pueden mejorar sus características mecánicas por tratamientos térmicos de solubilización y envejecimiento. Este tratamiento puede incrementar la resistencia a la tracción entre un 30 y 50% respecto a la resistencia en estado recocido. Estas aleaciones  $\alpha$ + $\beta$ , donde se encuentra Ti-6Al-4V, en las que se encuentran las dos estructuras al mismo tiempo y que combinan propiedades de las dos estructuras, las hace más resistentes a diferentes temperaturas y a la corrosión, aunque presentan una ductilidad muy baja.

#### 4.2.1.3 Aleaciones $\beta$

Este tipo de aleaciones se caracterizan por tener un elevado contenido de elementos estabilizantes de la fase  $\beta$  y una elevada capacidad de endurecimiento, llegando a templar al aire y retienen completamente la fase  $\beta$  en el caso de espesores pequeños.

De las tres categorías donde se pueden clasificar las aleaciones de titanio la aleaciones  $\beta$  son las que presentan mayor deformación plástica y un módulo de elasticidad menor, haciéndolas adecuadas para aplicaciones biomédicas.

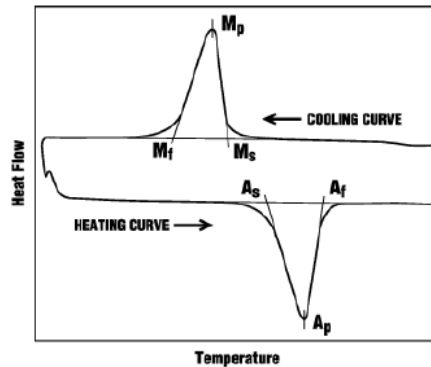
### 4.3 Aleaciones Ti-Nb-Ta

#### 4.3.1 Las aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma poseen una elevada capacidad de amortiguamiento de vibraciones, bajo módulo elástico, elevada resistencia al desgaste, debido al efecto de memoria de forma y superelasticidad.

Las aleaciones de titanio con memoria de forma solo sufren cambio de forma y no de volumen cuando sufren una transformación martensítica, mientras que para el caso de los aceros implica un cambio de forma y volumen.

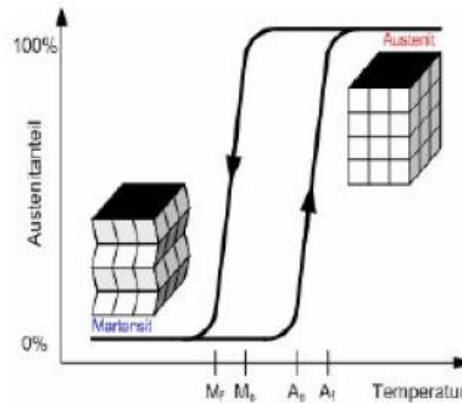
Este tipo de transformaciones lleva asociadas una serie de temperaturas, denominadas,  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  y  $A_f$ , que se refiere a las temperaturas a las cuales la martensita y la austenita empiezan (start) y terminan (finish) de formarse respectivamente (Ilustración 5). Por lo tanto, no existe una temperatura fija sino un rango de temperaturas en el que se produce la transformación.



**Ilustración 5:** Perfil de DSC de una aleación con transformación de martensita termoelástica (NiTi). [27]

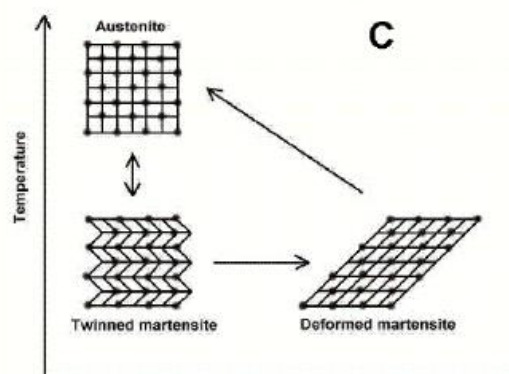
En el proceso de enfriamiento, la primera de esas temperaturas es la temperatura de inicio de la transformación martensítica ( $M_s$ ) a partir de la cual se empieza a formar martensita por temperatura. La temperatura de transformación martensítica ( $M_s$ ) se puede ajustar en función de los elementos aleantes, así como de su contenido. Para aplicaciones biomédicas se debe tener en cuenta que los elementos aleantes posean una buena biocompatibilidad. Esta transformación termina a medida que decrece la temperatura a una temperatura cercana a  $M_f$  o temperatura final de la transformación martensítica. El siguiente conjunto de temperaturas características de transformación son las de inicio y final de la transformación austenítica,  $A_s$  y  $A_f$  respectivamente. La formación de la fase austenítica comienza a medida que la aleación, en el proceso de calentamiento, alcanza la temperatura  $A_s$ . Donde se empieza a formar entonces una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc), rígida y dura, que se termina de formar alrededor de  $A_f$ . Cuando el elemento se calienta más allá de  $A_f$ , la deformación se recupera completamente obteniendo el efecto de memoria de forma.

En la Ilustración 6 se hace evidente que los procesos de transformación de austenita a martensita y viceversa, siguen diferentes caminos como consecuencia de la histéresis de la transformación. Las diferencias de temperatura  $M_s$ - $M_f$  y  $A_s$ - $A_f$ , que caracterizan la facilidad de transformación de la aleación, son principalmente debidas a la energía elástica almacenada durante la transformación. La histéresis de la transformación indica un mecanismo de energía disipada, lo que resulta en las diferencias de  $A_s$ - $M_f$  y  $A_f$ - $M_s$ , es decir, las temperaturas de inicio y de fin de la transformación.



**Ilustración 6:** Curva de histéresis de la transformación martensítica termoelástica mostrando el % de austenita generada frente a la temperatura. [27]

Un material presenta efecto de memoria de forma cuando únicamente recuerda la forma de fase austenítica. Por lo que, si la muestra se deforma por debajo de la temperatura  $M_f$ , permanece en dicho estado deformado hasta que se calienta. Cuando se aumenta la temperatura hasta alcanzar  $A_s$ , el material comienza a recobrar dicha forma, finalizando al llegar a  $A_f$  (Ilustración 7). La energía térmica adquirida por el sistema al generar la forma durante el calentamiento genera la energía suficiente para que los átomos para volver a sus posiciones originales y poder volver a la forma original.



**Ilustración 7:** Descripción gráfica del efecto memoria de forma simple. [27]





Una vez ha recuperado esta forma no hay más cambio en la muestra aunque se enfríe por debajo de  $M_f$ ; de esta manera, la memoria de forma solo puede reactivarse en el material volviéndolo a deformar. Así, es un proceso que va de la forma adquirida en frío a la caliente y no al revés, de ahí que en muchas ocasiones se le denomine efecto memoria de forma simple.

Las transformaciones de fases en las aleaciones ternarias de titanio dependen de la composición y de la velocidad de enfriamiento. Se ha observado que para las aleaciones de Ti-Nb-Ta enfriadas mediante agua o aceite dan lugar a la formación de la fase  $\alpha''$  en una matriz  $\beta + \omega_{\text{athermal}}$ . Mientras que si se disminuye la tasa de enfriamiento se evidencia una formación de una fina fase  $\alpha$  y  $\omega_{\text{isothermal}}$  en el interior de la matriz.

Las aleaciones de titanio en fase  $\beta$  exhiben una transformación martensítica de  $\beta$  (BCC desordenada) a martensita hexagonal ( $\alpha'$ ) o martensita ortorrómbica ( $\alpha''$ ) en función de la composición de la aleación. La transformación martensítica en las aleaciones de titanio es del tipo no difusional. Este tipo de transformaciones no dependen del tiempo y sí de la temperatura aplicada para reorganizar los átomos en una estructura cristalina más estable.

El aumento del contenido de Nb y/o Ta disminuye el porcentaje en volumen de la fase martensítica  $\alpha$ . El incremento de Nb en la formulación de la aleación de titanio estabiliza la fase  $\beta$ , pero disminuye la dureza de la aleación. [2]

#### 4.3.2 La superelasticidad

Se trata de la capacidad que tiene un material de deformarse elásticamente por encima de los valores y materiales convencionales, alcanzando porcentajes de hasta el 10% [19]. En un material con memoria de forma, al aplicar un esfuerzo en fase austenítica se produce una deformación, que en un rango de temperaturas, da lugar a la transformación martensítica inducida por tensión. Al eliminarse la carga, desaparece la deformación y el material vuelve a la fase austenítica. En este caso, la fuerza que genera la transformación es de carácter mecánico y no térmico, como en los casos anteriores.

Se han realizado publicaciones donde se informa que las aleaciones con contenidos entre 22 al 27% en peso de Nb exhibieron efecto de memoria de forma y comportamiento superelástico a temperatura ambiente.

En el Gráfico 1, se puede observar un comportamiento elástico no lineal para las aleaciones de Ti-Nb-Ta (TTN), en comparación con el titanio puro comercial. Para el caso del titanio puro se observa un comportamiento clásico elástico lineal, con un Módulo de Young constante evaluado a 105 MPa. Mientras que la aleación de titanio ternaria exhibe una variación de stress aproximadamente a 200 MPa en dominio elástico. Este salto es indicativo de un comportamiento superelástico causado por la tensión inducida por el mecanismo martensítico. [4]

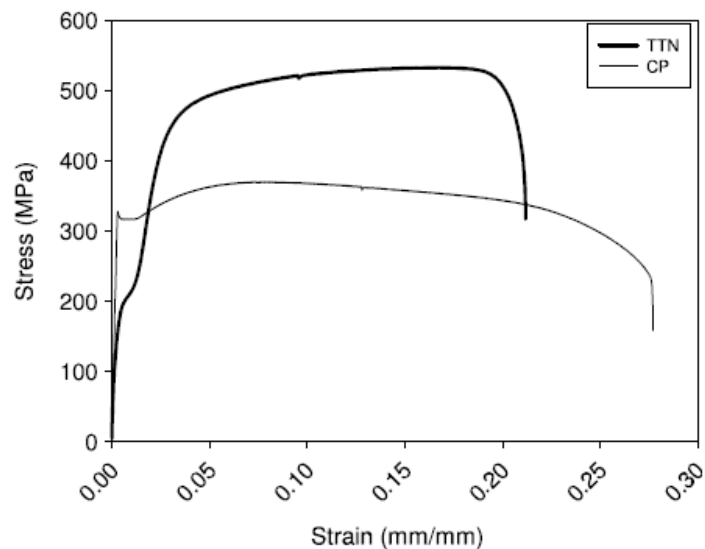


Gráfico 1: Curvas tensión deformación para aleaciones de TTN y CP Ti. [27]

En Gráfico 2, se muestra los ciclos de tensión & deformación donde se observan los ciclos de histéresis típicos causados por el comportamiento superelástico.

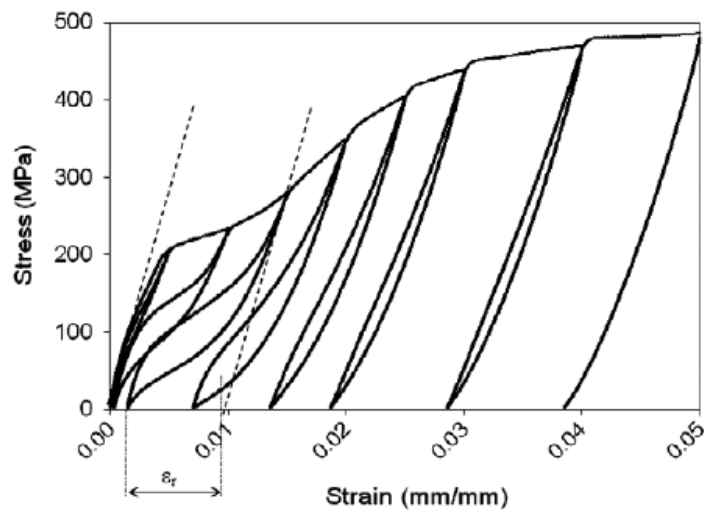


Gráfico 2: Curvas cíclicas de tensión-deformación para la aleación TTN. [27]



### 4.3.3 Resistencia a la corrosión

La resistencia a la corrosión de las aleaciones de Ti depende de la naturaleza química de los elementos aleantes, de la pureza de la aleación y de los tratamientos térmicos. La alta resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio se debe a la presencia de una película protectora y autoadherente, compuesta principalmente de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). [3]

Las aleaciones de Ti-Nb-Ta poseen una mayor densidad de corriente de pasivación en comparación con Ti CP ó otras aleaciones basadas en titanio puro. El aumento de la concentración de Ta y Nb en la formulación de la aleación disminuye la densidad de corriente de pasivación y cambia el potencial de corrosión en la dirección noble. Este hecho se produce por la naturaleza pentavalente del Nb y Ta, así como un radio similar al Ti que estabiliza la capa de óxido y disminuye la solubilidad en un ambiente oxidante. [3]

## **4.4 Aplicaciones de las aleaciones de titanio**

En este apartado se trata de resumir aquellas propiedades especiales del titanio y sus aleaciones que las hacen apropiadas para aplicaciones en las que otros materiales difícilmente pueden competir. Se trata de aplicaciones como instrumentos biomédicos, componentes de automoción, equipamiento deportivo, así como otras aplicaciones relacionadas con la estética, como joyería o arquitectura. Muchas de ellas quedan justificadas por la inusual combinación de propiedades que permite el material. Se presenta especial atención a aquellas en las que se aprovecha el bajo límite de elasticidad de las aleaciones de titanio tipo  $\beta$  para cumplir con los requerimientos necesarios en servicio. [12]

### 4.4.1 Aplicaciones biomédicas

El uso del titanio en el campo biomédico está muy extendido ya que es un material que es ligero, duro, resistente a la tracción, incluso a elevadas temperaturas, siendo el preferido para casos en los que el factor peso es determinante o en los que el ambiente es demasiado corrosivo. Gracias a la fuerte afinidad que tiene con el oxígeno, que le ayuda a formar una capa fina de óxido transparente y estable, este es uno de los metales más resistentes a los ácidos.



Debido a que el titanio es un metal inerte, su cubierta de óxido en contacto con tejidos humanos resulta insoluble, es decir, no libera iones que reaccionen con otras moléculas orgánicas; como resultado, los tejidos del organismo toleran su presencia sin que aún se hayan observado efectos alérgicos por parte del sistema inmunitario.

Precisamente, esta propiedad de biocompatibilidad ha hecho posible una gran cantidad de aplicaciones médicas como prótesis de cadera y rodilla, tornillos óseos, componentes para la fabricación de válvulas cardíacas, herramienta quirúrgico y placas antitrauma e implantes dentales, segmento, éste último, en el cual, el titanio ha sido capaz de ofrecer una superficie metálica sobre la que el hueso crece y se adhiere, formando un anclaje anquilótico u osteointegración.

En biomedicina tienen aplicación tanto el titanio CP, como las aleaciones  $\alpha$ - $\beta$  y las aleaciones  $\beta$ . Tradicionalmente el titanio CP y la aleación Ti-6Al-4V fueron las primeras aleaciones de titanio utilizadas en este campo y todavía hoy se usan en la mayoría de aplicaciones. Sin embargo, a causa de los problemas de toxicidad a largo plazo que puede presentar el vanadio, en los años 80 fueron desarrolladas las aleaciones  $\alpha$ - $\beta$ , Ti-5Al-2,5Fe y Ti-6Al-7Nb, que presentan microestructuras y propiedades similares a la Ti-6Al-4V. [11] A partir de los años 90 empezaron a desarrollarse gran variedad de aleaciones  $\beta$ , principalmente por su mayor resistencia a fatiga y su menor módulo de elasticidad en comparación con las aleaciones  $\alpha$ - $\beta$ . Por tanto, el esfuerzo en los últimos años se ha centrado en el desarrollo de nuevas aleaciones tipo  $\beta$  para su aplicación como implantes a partir de elementos de aleación biocompatibles como el Nb, Ta, Zr o Mo.



**Ilustración 8:** Implantes médicos fabricados con titanio.

Fuente: [www.google.com](http://www.google.com)



#### 4.4.2 Industria automovilística

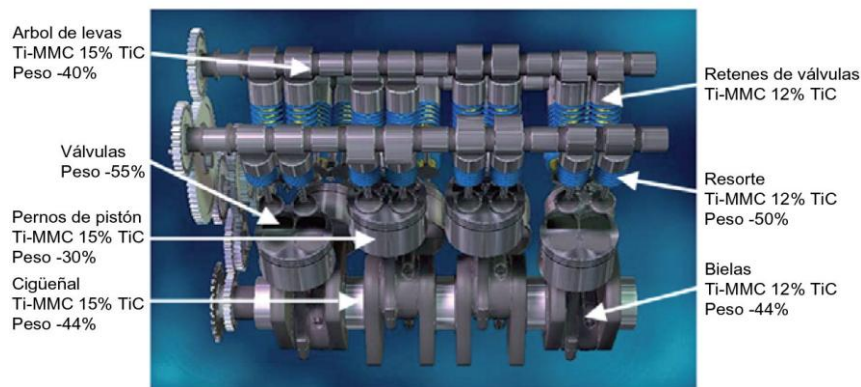
Las empresas automovilísticas están incorporando componentes de titanio en la fabricación de automóviles, debido a que este metal aligera el peso del vehículo. El peso de un vehículo influye en su consumo de combustible, habiéndose estimado que una reducción de 100 kg de peso contribuye a un ahorro de combustible de 0,46 l por cada 100 Km. [8]

Si se toma en consideración el punto de vista energético y medioambiental, un producto fabricado con titanio presenta una mayor durabilidad comparada con las aleaciones de acero inoxidable. Un ejemplo de ello es la sustitución del acero inoxidable 316 por titanio en sistemas de escape. Un sistema de escape fabricado con titanio pesa aproximadamente unos 11 Kg y puede sustituir a uno fabricado con acero 316 que tiene un peso aproximado de 40 Kg. Además de la ventaja de reducción en peso, un escape fabricado con acero debe de remplazarse como mínimo una vez a lo largo de la vida del vehículo, lo que supone una ventaja al no tener que remplazar el de titanio. Con lo que realizando un balance energético global, al final de la vida del vehículo (estimada en unos 12 años), el titanio contribuirá a la reducción de consumo energético y de emisiones. [8]

Entre las aplicaciones más prometedoras del titanio en la industria convencional del automóvil se encuentran los sistemas de escape, los muelles de suspensión, bielas y pistones. Los sistemas de escape fabricados con titanio permiten lograr una reducción en peso y posee un mayor ciclo de vida. La alta resistencia a la corrosión del titanio, hace que el escape tenga una elevada resistencia a la corrosión provocada por las sales de la carretera y a los gases ricos en sulfuros procedentes del motor, por lo que no sería necesario reemplazar el sistema de escape en toda la vida del vehículo.

Los muelles de suspensión son otra aplicación del titanio, ya que se puede obtener una disminución de peso de entre un 35% a un 70%. Esto es debido a que el titanio presenta una alta resistencia específica con un módulo elástico bajo, que le permite reducir el número de espiras y el diámetro del muelle con respecto a un muelle de acero de alta resistencia. Se puede obtener una reducción en peso del vehículo de unos 20 Kg.

Otro elemento del vehículo que puede fabricarse en titanio son las bielas, permitiendo reducir el peso respecto a las fabricadas con acero. La disminución de masa en las bielas contribuye a reducir fricciones en el cigüeñal, lo que permite aumentar las revoluciones del motor. También se puede utilizar para la fabricación de pistones, ya que posee un módulo elástico superior a las aleaciones de aluminio, permitiendo trabajar a temperaturas superiores al aluminio. Sustituyendo estos elementos en el motor estos elementos se contribuye a la reducción de vibraciones y ruidos durante su funcionamiento.



**Ilustración 9:** Componentes candidatos a ser sustituidos en el motor de un automóvil. [8]

#### 4.4.3 Industria de procesos químicos y energética

En este campo se utilizan aleaciones de hierro y titanio de alta resistencia a la corrosión, para fabricar componentes como bombas, depósitos, reactores químicos y columnas de fraccionamiento empleadas en procesos que utilizan agua de mar como refrigerante. De igual manera, el titanio se usa en las unidades de desulfuración de gases encargadas de reducir las emisiones de dióxido de azufre en las centrales térmicas de carbón, donde se utilizan ácidos y soluciones de clorito e hipoclorito.

El titanio se utiliza ampliamente en la construcción de sistemas de intercambio térmico y en centrales eléctricas y nucleares, ya que su resistencia le confiere a los haces tubulares mayor capacidad para soportar las vibraciones, lo que reduce el espesor de los tubos y facilita el intercambio de calor. Además debido a la alta resistencia a la corrosión, del titanio, presenta una capa de óxido que promueve la condensación y que a la vez ofrece a la vez una superficie resistente a la adherencia de residuos. De esta manera, la superficie se mantiene limpia durante más tiempo, conservando la eficiencia del intercambiador y reduciendo los gastos de mantenimiento.



**Ilustración 10:** Intercambiador de calor fabricado con titanio.  
Fuente: [www.pahlen.se](http://www.pahlen.se)

#### 4.4.4 Industria naval

Gracias a su resistencia a la corrosión, el titanio se emplea regularmente en lugares donde existe contacto con agua salada. La industria naval lo utiliza por ejemplo, para fabricar hélices, ejes de timón, cascos de cámaras de presión submarina, componentes de botes salvavidas, así como plataformas petrolíferas, intercambiadores de calor y condensadores.

#### 4.4.5 Industria aeroespacial y militar

La industria del titanio continúa dependiendo del mercado aeroespacial ya que constituye un porcentaje bastante significativo del consumo total de titanio. Las principales causas del interés del titanio en la industria aeroespacial son el ahorro de peso, principalmente reemplazando al acero; las temperaturas en servicio, reemplazando al Al, Ni o aceros; la resistencia a la corrosión, reemplazando al Al y a los aceros de baja aleación y la compatibilidad con materiales compuesto, reemplazando al Al.

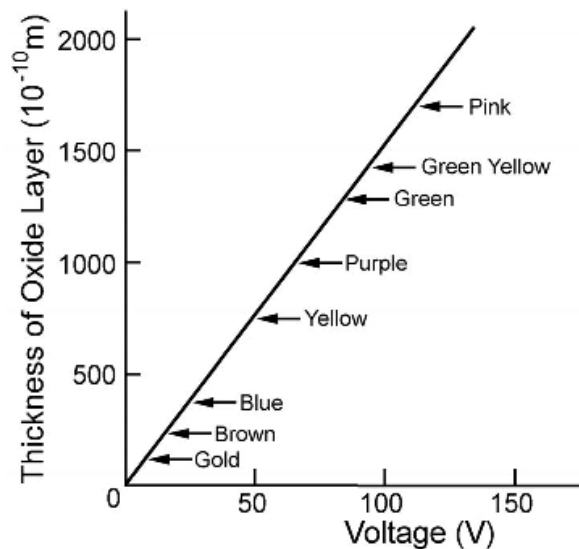


**Ilustración 11:** Turbina de titanio fabricada por DMLS.  
Fuente: [www.aonlineamd.com](http://www.aonlineamd.com)

Debido a su dureza y resistencia a la tracción, se utiliza para producir material de blindaje, construir portaaviones, carrocería de vehículos ligeros, submarinos nucleares y misiles.

#### 4.4.6 Joyería y bisutería

El titanio se utiliza como metal seminoble en el ámbito de la joyería y bisutería, tras ser sometido a un proceso de oxidación que mejora su aspecto superficial y le da colores muy llamativos. El anodizado, bajo condiciones controladas, permite la creación de finas capas de óxido de diferentes colores, en función de la capa de óxido y el voltaje aplicado. La Gráfico 3 muestra la relación entre estos parámetros y el color obtenido.



**Gráfico 3:** Relación entre el voltaje aplicado en el proceso de anodización, el espesor de la capa de óxido formada y el color obtenido. [28]

Tal y como se ha comentado en este apartado la biomedicina tiene un papel importante en las aplicaciones industriales del titanio, centrándose el objetivo de esta Tesis en mejorar las propiedades mecánicas de sus aleaciones. Estas nuevas aleaciones han sido fabricadas utilizando la pulvimetalurgia.





## 5. FUNDAMENTOS DE LA PULVIMETALURGIA

La Pulvimetalurgia es una tecnología de fabricación de piezas que presentan grandes ventajas, ya que permite fabricar piezas de alta calidad con formas complejas y con dimensiones cercanas a las del producto final, excelentes tolerancias y fabricación de grandes series, con el consiguiente ahorro de tiempos y costes en procesos de mecanizados posteriores. Esta técnica permite fabricar con mayor homogeneidad y control del tamaño de grano, factor imprescindible para lograr la formación de enlaces fuertes entre las partículas e incrementar la dureza y tenacidad de los materiales. Además, permite reducir el desperdicio de material, admite combinaciones o mezclas poco comunes de elementos aleantes, y permite lograr grados de porosidad y permeabilidad controlados, siendo esto una ventaja cuando se emplea en aleaciones de titanio. Es de gran interés para aplicaciones biomédicas donde se demanda osteointegración.

En los procesos pulvimetalúrgicos se preparan las aleaciones mezclando, homogéneamente, los polvos metálicos secos, prensándolos a alta presión y calentándolos después a temperaturas justo por debajo del punto de fusión del metal principal durante el tiempo suficiente para que se enlacen las partículas de los diferentes polvos. El resultado es una aleación sólida y homogénea con propiedades específicas.

Las fases principales que componen el proceso de sinterizado son:

- La elaboración de la materia prima: los polvos o granos elementales.
- Mezcla, de componentes en función del producto.
- Conformado, de la materia prima para adoptar la forma de la pieza pero con resistencia mínima que permite su manipulación.
- Sinterizado, de la pieza conformada, obteniendo la resistencia prevista en el diseño.

### 5.1 Producción y obtención de polvos

Cuando se habla de la producción de polvos se debe distinguir claramente entre los diferentes procesos con los que es posible encontrarse, en función de los distintos tipos de materiales con los que se vaya a trabajar.



En principio para la obtención de materiales metálicos y aleaciones se emplea por un lado procesos mecánicos como la atomización, la condensación y la liofilización, y por otro procesos químicos como la reducción, el proceso carbonilo, la hidruración/deshidruración, la electrólisis, la precipitación, la pirolisis, la corrosión y la amalgamación.

La selección y aplicación de un polvo depende del tipo de material y las propiedades que se quieren alcanzar. Se eligen, por esto, los polvos según su forma, tamaño y distribución de las partículas, además de su pureza, densidad y compresibilidad, ya que estas características determinan las propiedades que influyen en las propiedades finales de las piezas.

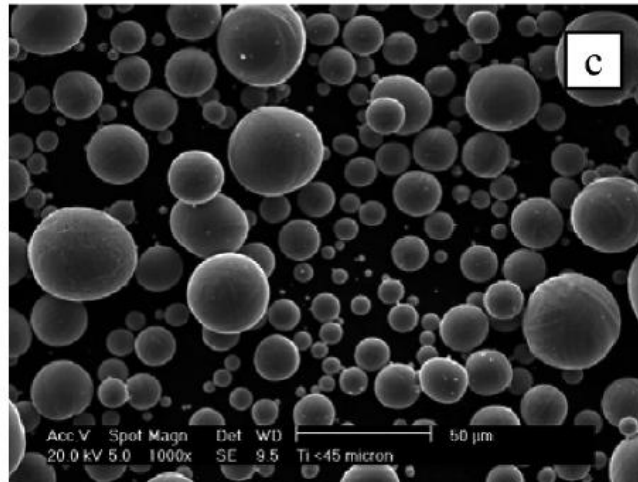
### 5.1.1 Procesos mecánicos de obtención de polvo

Se explica brevemente cada uno de estos procesos, justificando cuáles de ellos podrán ser aplicables solo a nivel de laboratorio y cuales a nivel industrial.

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

#### 5.1.1.1 Atomización por gas

El metal líquido, fundido por inducción, cae a través de la cámara de atomización, que contiene inyectores de gas inerte a alta presión. La fuerza del gas de atomización desintegrará la columna de metal fundido en pequeñas gotas, las cuales solidificarán de forma rápida en partículas de polvo mientras caen a través de la torre de refrigeración. Este tipo de polvo, de forma esférica, no puede compactarse por su incapacidad de conformar piezas en verde con la suficiente resistencia. Este proceso se emplea para obtener titanio o aleaciones de titanio que se emplearán para aplicaciones específicas, como pueden ser acabados superficiales para osteointegración.

**Ilustración 12:** Polvo de titanio atomizado [8]

#### 5.1.1.2 Atomización por agua

Consiste en proyectar un chorro de metal fundido, por inducción, contra el fluido (generalmente agua) produciéndose una brusca solidificación del metal en formas angulares. El óxido superficial formado en las partículas de polvo se elimina recociendo el polvo en una atmósfera protectora.

#### 5.1.1.3 Atomización centrífuga

Se aplica un potencial eléctrico elevado a un lingote que gira sobre su propio eje provocando su fusión. La fuerza centrípeta del electrodo giratorio es suficiente para expulsar gotas del metal líquido que se solidifica en forma de polvos esféricos. Esta morfología de polvo no es adecuada para la compactación por su incapacidad de conformar piezas en verde con la suficiente resistencia.

#### 5.1.1.4 Condensación

Consiste básicamente en provocar la volatilización o sublimación del metal y condensarlo a continuación en forma sólida pura. El polvo que se obtiene es muy fino y tiene forma esférica.

#### 5.1.1.5 Liofilización

Consiste en la congelación rápida de una disolución líquida de los elementos metálicos, eliminado posteriormente el disolvente por sublimación, sin que varíe el volumen aparente del sólido. Se obtienen polvos aleados muy homogéneos.

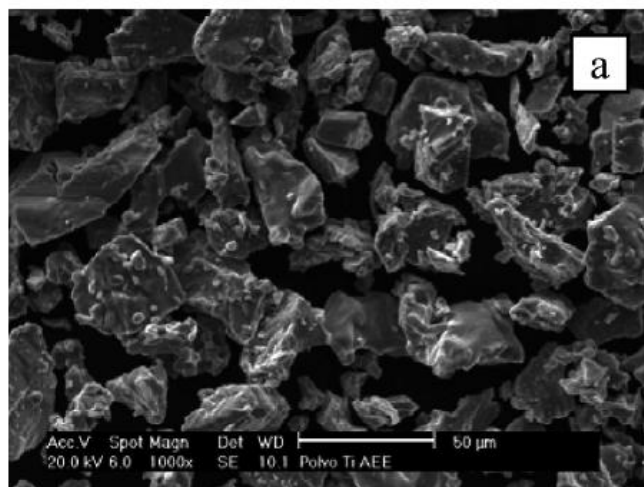
### 5.1.2 Procesos químicos de obtención de polvos

Por otra parte, dentro de los procesos químicos, se destacan procesos como el proceso de reducción, el carbonilo, de hidruración/deshidruración, el electrolítico, el de precipitación, el de pirólisis, el de corrosión o el de amalgamación.

#### 5.1.2.1 Proceso de reducción

Se basa en la eliminación del oxígeno de los óxidos metálicos, utilizados como materia prima, mediante un agente reductor. Se obtiene un polvo esponjoso con forma irregular, tratándose de un proceso industrial. Este proceso se utiliza para obtener polvo de titanio comercialmente.

La principal desventaja del polvo de titanio esponja es que presenta contenidos de sales residuales (cloruros), que inhiben la completa densificación del material. Las sales residuales provocan burbujas de gas que crean porosidad interna y empeoran la soldabilidad del material.



**Ilustración 13:** Polvo de titanio esponja [8]

#### 5.1.2.2 Proceso carbonilo

Se trata de un proceso industrial en el que el metal reacciona con el monóxido de carbono formando carbonilos metálicos. Mediante este proceso de descomposición térmica se obtiene un polvo metálico muy fino y puro.

#### 5.1.2.3 Proceso de hidruración / deshidruración

Este proceso industrial aprovecha la gran afinidad del titanio con el hidrógeno a altas temperaturas. El titanio hidrogenado, a temperatura ambiente, es muy frágil y se puede obtener un polvo muy fino. Este polvo presenta partículas angulares y es adecuado para la compactación en frío y su densificación en procesos de sinterización. Este proceso se utiliza para obtener polvo de titanio comercialmente y el polvo de titanio utilizado en esta Tesis proviene de esta técnica.

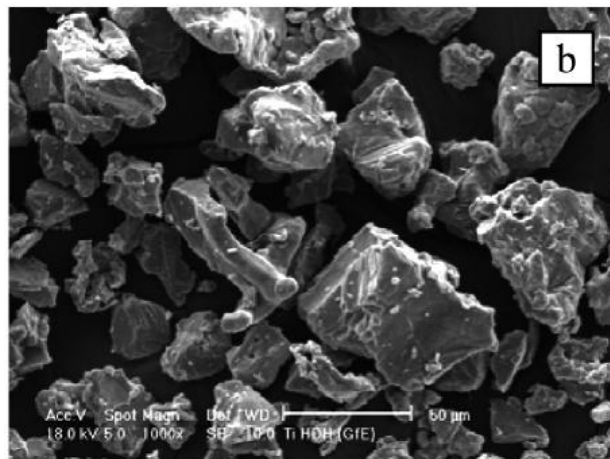


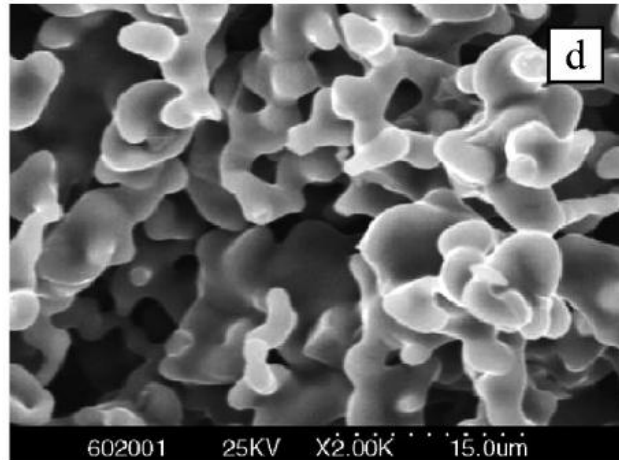
Ilustración 14: Polvo de titanio HDH [8]

#### 5.1.2.4 Proceso electrolítico

Consiste en la aplicación de una electrólisis entre un ánodo soluble del metal o aleación del que queremos obtener los polvos y un cátodo de acero inoxidable. El polvo se obtiene mediante una serie de procesos de lavado y triturado, a partir de una película esponjosa del metal que se deposita sobre el cátodo.

Los procesos electrolíticos permiten diseñar polvos de titanio puro y polvos prealeados, con composiciones que no son posibles de realizar mediante las demás técnicas,

como es la introducción de elementos de aleación de alto punto de fusión o con densidades mayores a las del titanio. Este proceso se utiliza para obtener polvo de titanio comercialmente.



**Ilustración 15:** Polvo de titanio electrolítico [8]

#### 5.1.2.5 Proceso de precipitación

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

#### 5.1.2.6 Proceso de corrosión

Este es un proceso industrial de producción de polvos. Tras el proceso de sensibilización se atacan con una disolución de sulfato de cobre en ácido sulfúrico en ebullición, pulverizándose posteriormente por nitruración.

#### 5.1.2.7 Proceso de amalgamación

Este método es válido para aquellos metales que son capaces de amalgamarse con mercurio. Después de la amalgamación se descompone térmicamente los compuestos intermetálicos formados y se evapora el mercurio consiguiéndose polvos muy finos.

## 5.2 Preparación de la materia prima

Los polvos suministrados no se utilizan en las condiciones de recepción, ya que es necesario que adquieran determinadas características fundamentales para el procesado posterior, debiendo ser molidos y mezclados.



El principal objetivo del acondicionamiento de la materia prima es la mezcla de los componentes y homogenización, en su distribución, para alcanzar la invariabilidad de la pieza en sus diversos puntos.

Generalmente los metales puros tienen pobres características mecánicas, por lo que la mayoría de los materiales utilizados son aleaciones o mezclas. En el proceso de molido-mezclado se persigue la mezcla y homogenización de los diferentes constituyentes; se buscan los siguientes objetivos:

- Modificación del diámetro de partícula.
- Modificación de la morfología de partícula.
- Aglomeración de partículas.
- Aleación en estado sólido.
- Modificación de propiedades (densidad, fluibilidad, acritud, etc.).
- Mezclado o unión de dos o más materiales.

### 5.2.1 Molienda de polvos

El molido se realiza de forma mecánica en molinos de bolas rotatorias, de bolas vibratorias o en attritors. El movimiento relativo entre bolas provoca esfuerzo de impacto, desgaste, compresión y cortadura y producen la molienda del polvo.

En función de la naturaleza, dureza y fragilidad de los polvos a moler se seleccionarán el material de las bolas de molienda y su distribución de tamaños para conseguir el efecto deseado. Se lleva a cabo en una atmósfera inerte y refrigerada para evitar oxidaciones que impacten en la calidad de los polvos.

### 5.2.2 Mezclado de polvos

El mezclado elemental de polvos tiene como objeto la perfecta homogenización del polvo, mejorando el número de contactos entre los diferentes elementos aleantes, evitando segregación o aglomeraciones.

Los equipos usados para realizar las mezclas son los mezcladores centrífugos, de turbulencia, de cono, en V, etc. para conseguir un grado óptimo de mezclado.



### 5.2.3 Lubricación de polvos

En ocasiones, tras el proceso de mezcla se realiza la adición del lubricante. Su finalidad es reducir la fricción entre las paredes de la matriz y el punzón, entre las partículas y las paredes, o entre las partículas.

El empleo de lubricantes presenta varios inconvenientes como son la disminución del contacto entre las partículas de polvo, dificultando la difusión durante la compactación, y la reducción de la velocidad de derrame que dificulta la alimentación de la matriz. En esta Tesis no se han lubricado los polvos para evitar los posibles inconvenientes anteriormente mencionados.

## **5.3 Compactación de los polvos**

Se trata de un proceso de prensado donde una cantidad de polvo es compactada por presión exterior para formar una pieza compacta en verde y que posee la suficiente consistencia para mantener su integridad durante la manipulación hasta la etapa de sinterización.

En el proceso de compactación se distinguen tres fases: el llenado del molde, la compresión y la expulsión de la pieza compactada. El molde es el negativo volumínico de la pieza a obtener y por medio de una fuerte presión se obtiene la forma deseada de la pieza, con dimensiones muy aproximadas a la final.

La densidad en verde, que es la obtenida tras la compactación, es de gran importancia para predecir las características de la pieza acabada. El aumento de presión durante la compactación tiene como efecto el aumento de la densidad y la disminución de la porosidad.

La cohesión de los polvos en verde, tras la compactación, puede considerarse como una verdadera soldadura en frío de los puntos de contacto debido a:

- Ensamblaje de las partículas debido a las irregularidades de la superficie del polvo.
- Soldadura en caliente provocadas por los calentamientos locales producidos por la elevada presión.





- Rotura de la película gaseosa que envuelve a la partícula de polvo.
- Soldadura en frío debida a la captura de electrones libres de la superficie y a las fuerzas de Van der Waals.

El prensado del polvo se realiza en la matriz con el negativo de la pieza a obtener, siendo esta de una elevada dureza para evitar desgastes y deformaciones. Cuanto mayor es la presión aplicada durante la compactación, mayor es la densidad en verde obtenida, y por lo tanto afecta la densidad final alcanzada después del sinterizado.

### 5.3.1 Compactación uniaxial

El prensado uniaxial o convencional es el método más utilizado por ser el más simple. El polvo se somete a presiones que van de 0,8 a 20 Tn/cm<sup>2</sup>, en función de que la prensa sea mecánica (4-80 Tn) o hidráulica (80-200 Tn). En función del modo de aplicar la presión a los polvos se distinguen:

- *Prensas de acción simple*, donde la presión se aplica por el movimiento descendente del punzón superior, mientras que el soporte inferior se mantiene fijo. La presión de compactación no es uniforme y como resultado la densidad de la pieza compactada tampoco es uniforme.
- *Prensas de doble acción*, la presión se aplica por el movimiento simultáneo del punzón superior e inferior. La distribución de presiones y por lo tanto la densidad de la pieza compactada es más uniforme.
- *Prensas de matriz flotante*, cuando la presión es aplicada simultáneamente por el punzón superior e inferior, pero a diferentes velocidades. Este tipo de prensa es la que se ha utilizado en esta Tesis para compactar las muestras.
- *Prensa de matriz móvil*, la presión se aplica por el movimiento simultáneo del punzón superior y la matriz. Al final de la operación se expulsa la pieza.

La compactación uniaxial puede realizarse en frío o en caliente. Cuando se realiza en caliente, también llamada sinterización bajo presión, se mejora la porosidad y se obtienen mejores propiedades mecánicas. Además, para mejorar la vida de las matrices y mejorar la compactación se aplica vibración a la matriz.



### 5.3.2 Compactación isostática

Esta técnica de prensado utiliza un líquido o gas para transmitir la presión eliminando la matriz y el punzón. La masa de polvo está envuelta por una membrana hermética, dentro de una cámara a presión, donde el fluido somete a presión uniforme en todas las direcciones a la pieza hasta el valor deseado.

Debido a la distribución uniforme de presiones en toda la pieza el prensado isostático es capaz de compactar piezas que no sería posible por el compactado uniaxial. Como desventajas presenta un menor control dimensional y un elevado coste.

Dependiendo de la temperatura de trabajo se puede distinguir el prensado isostático en frío (CIP) o en caliente (HIP).

## **5.4 Sinterizado**

La sinterización consiste en un proceso de calentamiento, bajo atmosfera protectora (argón, vacío, etc.), a temperaturas inferiores a las de fusión (65-80%) de la fase mayoritaria durante el tiempo suficiente para permitir los fenómenos de soldadura y difusión entre las partículas.

La pieza en verde obtenida en la etapa de compactación, es frágil debido al débil enlace entre las partículas, requiere una etapa posterior de sinterización para alcanzar las propiedades mecánicas finales de la pieza.

En el proceso de sinterización las partículas coalescen por difusión al estado sólido a muy altas temperaturas, pero por debajo del punto de fusión de los compuestos que se desean sinterizar. La difusión atómica tiene lugar entre las partículas a fin de que resulten químicamente unidas.

A medida que el proceso de sinterización continúa, las partículas grandes se forman a expensas de las más pequeñas. En tanto las partículas consiguen aumentar de tamaño con el tiempo y temperatura de sinterización, decrece la porosidad de los conglomerados.



La sinterización es la fase del proceso en el que se consiguen las características resistentes específicas para el aglomerado de polvos, mediante el control de las características iniciales del compacto en verde, temperaturas y tiempos del tratamiento isotérmico y características de las atmósferas del horno.

Los factores más importantes en la sinterización son la temperatura y el tiempo. Se trata de un proceso termodinámicamente espontáneo (lento), donde se distinguen las siguientes etapas:

- *Crecimiento de los puentes de enlace.* Donde se incrementa el área de contacto entre las partículas, se modifica ligeramente las dimensiones y se incrementa la resistencia mecánica de la pieza.
- *Densificación y crecimiento de grano.* Las partículas independientes empiezan a perder su identidad, aumentando su densidad y se modifican las dimensiones de la pieza.
- *Aparición de poros aislados.* Debido a la coalescencia de las partículas los poros pequeños desaparecen y los grandes crecen adoptando formas redondeadas. Los cambios dimensionales y de densidad son muy pequeños.

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

A temperaturas del orden 30% de la de fusión empiezan a aparecer mecanismos de difusión superficial, y se produce el movimiento de los átomos desde las zonas convexas a las zonas cóncavas de dos partículas de polvo. Como resultado se produce un aumento del espesor del puente de enlace pero sin producir cambios dimensionales.

A temperaturas elevadas se produce la evaporación y la condensación del metal, provocando el redondeo de los poros por disminución de las superficies convexas y aumento de las cóncavas.



Cuando se alcanza la mitad de la temperatura de fusión el mecanismo de difusión de la red es el que adquiere mayor relevancia. Esta difusión es posible por las imperfecciones existentes en la red, como vacantes y dislocaciones. La difusión de vacantes aumenta el espesor del puente de enlace y redondea los poros.

#### 5.4.1 Atmósferas de sinterización

El objetivo de la atmósfera es evitar la oxidación del metal, la cual se ve favorecida por las elevadas temperaturas del proceso de sinterizado. En función del material a sinterizar se pueden emplear los siguientes tipos de atmósferas:

- Atmósfera inerte: vacío, helio, argón, nitrógeno. Las aleaciones de esta Tesis fueron sinterizadas en una atmósfera inerte de alto vacío.
- Atmósfera reductora: hidrógeno, monóxido de carbono, metano, etc.
- Atmósfera carburante: monóxido de carbono, metano, propano, etc.
- Atmósfera nitrante: amoníaco.
- Atmósfera oxidante: aire, dióxido de carbono, vapor de agua.

Las atmósferas inertes se utilizan cuando se desea que no tengan lugar ninguna reacción química durante el proceso de sinterizado. Habitualmente por cuestiones económicas se emplea gas inerte. El control de la atmósfera se produce en el interior del horno, donde es posible controlar la temperatura, el tiempo y las velocidades de calentamiento y enfriamiento.

#### 5.4.2 Hornos de sinterización

El calentamiento se puede producir por horno de combustión o eléctrico, pudiéndose ser el último por resistencia o por inducción. El método más utilizado es el de resistencia eléctrica, ya que es el más sencillo de controlar. El material de las resistencias variará en función de la temperatura o atmósfera que tiene que soportar.



## 6. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

En base a la revisión bibliográfica [2] [3] [6] realizada se han establecido las composiciones de las aleaciones a estudiar. Los trabajos consultados apuntan que los elementos aleantes utilizados, así y como, el rango de composiciones de los mismos permite obtener aleaciones de titanio con estructura de tipo  $\beta$ .

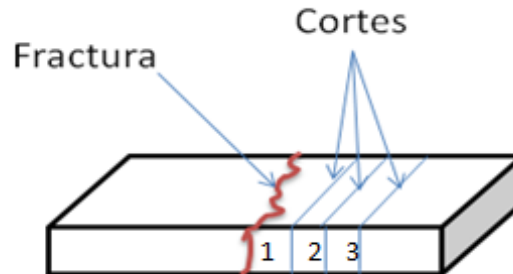
Teniendo en cuenta un Diseño de Experimentos de tres factores a dos niveles que se comentará posteriormente, se ha establecido que las aleaciones sometidas a estudio estén formuladas por dos contenidos de Nb y Ta, y se sintericen a dos temperaturas diferentes, ya que empíricamente se pueden considerar como elementos que pueden influir en las propiedades de los nuevos materiales diseñados. Estos materiales estudiados son las aleaciones: Ti30Nb10Ta, Ti30Nb15Ta, Ti35Nb10Ta y Ti35Nb15Ta. Se ha tenido en cuenta que las aleaciones de titanio de fase  $\beta$  se caracterizan por su bajo módulo elástico y elevada biocompatibilidad, mejorando las propiedades del Titanio CP utilizado habitualmente para aplicaciones biomédicas.

La primera fase de este Trabajo de Investigación será el diseño y la fabricación de las nuevas aleaciones. Para ello, basándose en la composición de cada una de las aleaciones y del estudio de caracterización planificado, obtendremos la masa de cada uno de los elementos necesarios para la fabricación de la aleación. Una vez pesados los polvos de Ti, Nb y Ta se procederá a realizar la mezcla elemental del polvo en una túbula. Después, se procederá a la compactación y sinterizado de las diferentes probetas, según los parámetros fijados a partir de la consulta bibliográfica y que se definen en el apartado "8. EJECUCIÓN".

La segunda fase del trabajo de investigación se centra en la caracterización de las aleaciones de titanio. Para ello, se estudiará la sinterabilidad de las aleaciones que refleja la capacidad de la aleación a densificar cuando es sinterizado. Se calculan las densidades relativas en cada una de las etapas de fabricación, empezando por el cálculo de la densidad teórica de cada una de las aleaciones, como obteniendo la densidad de cada una de las probetas en verde y tras el sinterizado.

Una vez conocida la densidad de la probeta sinterizada se procederá a realizar el ensayo de flexión biaxial para conocer el módulo elástico, límite elástico, deformación y resistencia a flexión de las diferentes aleaciones. Tras realizar el ensayo de flexión se

procederá a realizar la preparación metalográfica de las probetas ensayadas, tal y como aparece en la Ilustración 16.

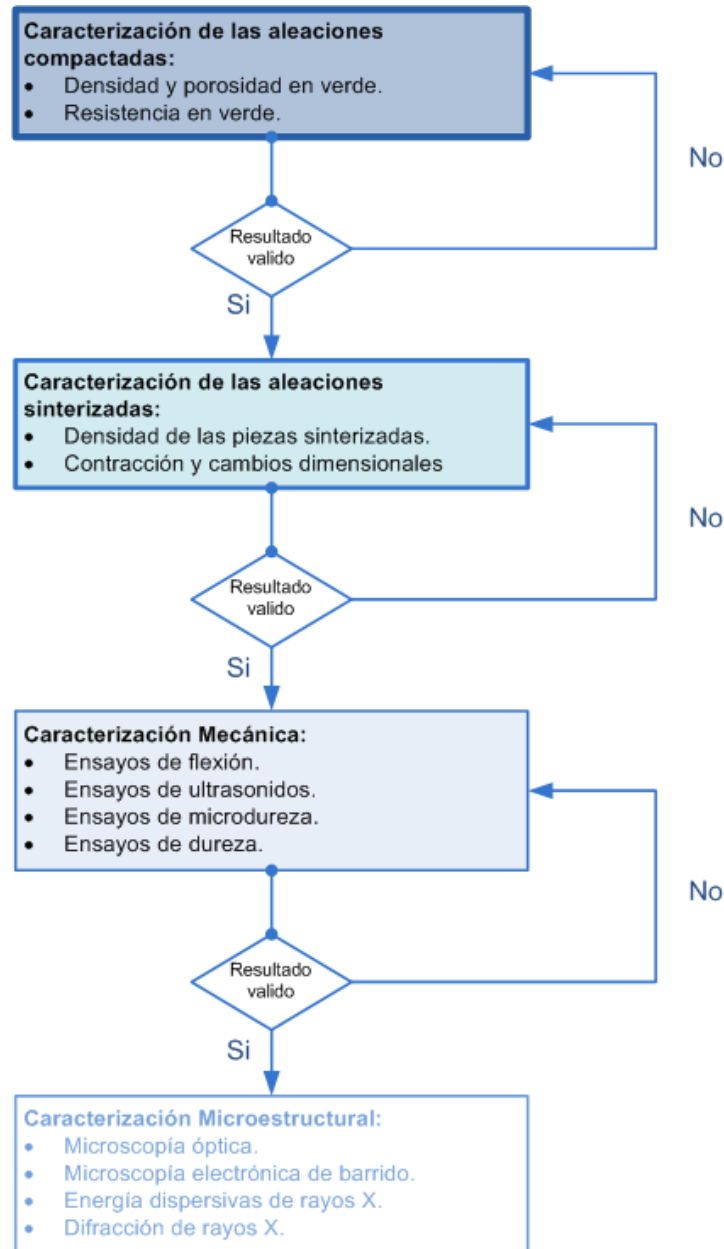


**Ilustración 16:** Utilización de las probetas tras el ensayo de flexión.

La parte 1 se utilizará para estudiar la superficie a fractura, conociendo si el tipo de fractura ha sido dúctil o frágil. En la parte 2 se realizará la preparación metalográfica para observar con el microscopio óptico y electrónico, y además en este se realizarán los ensayos de dureza y microdureza. Por el último la parte 3 se utilizará para el estudio en DRX.

Por lo tanto, para poder realizar los ensayos mencionados anteriormente será necesarias ocho (8) probetas para cada una de las aleaciones distintas, donde cuatro de ellas serán sinterizadas a la temperatura de 1250°C y las cuatro restantes serán sinterizadas a la temperatura de 1300 °C. Cada una de las cuatro probetas, de composición específica, sinterizadas a una temperatura determinada, se emplearán para:

- Una probeta para obtener la resistencia y densidad en verde.
- Tres probetas para realizar los ensayos de flexión biaxial, donde previamente se habrá obtenido la densidad y porosidad de la pieza tras el sinterizado. Tras romper la pieza a flexión se obtendrán tres trozos para el estudio metalográfico, dureza y DRX, tal y como aparece en la Imagen 16.
- Una probeta extra para repetir alguno ensayo, si ha sobrado polvo suficiente para poder compactarla y sinterizarla.



**Ilustración 17:** Proceso caracterización de las aleaciones  
Fuente: Elaboración propia

En el caso de que en algunas de las etapas de la caracterización no se obtuvieran los resultados esperados se ajustaría la etapa anterior (como por ejemplo presión de compactación, temperatura de sinterizado, tiempo de sinterizado, etc.) y se volverían a caracterizar las aleaciones.

En el siguiente capítulo se comentarán con mayor detalle las técnicas utilizadas para la caracterización estructural, mecánica y microestructural de las muestras.



## 7. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este apartado se van a exponer y comentar las técnicas que se han de aplicar para efectuar la caracterización estructural, microestructural y mecánica de las distintas aleaciones consideradas.

### 7.1 Caracterización estructural

Para el estudio estructural de las aleaciones se han realizado ensayos de densidad de las probetas, así como de contracción y cambios dimensionales de las mismas. Estas propiedades miden de forma indirecta las características mecánicas del material.

#### 7.1.1 Densidad mediante la técnica de Arquímedes

Se ha utilizado esta técnica para comparar la densidad del material sinterizado con la densidad teórica. Los materiales sinterizados presentan una densidad inferior a la teórica, debido a la porosidad residual. Estos poros influyen en el material como iniciadores de grietas y como reductores de la sección útil, disminuyendo las propiedades mecánicas (tenacidad, resistencia a la flexión, dureza, etc.).

El procedimiento a seguir para obtener la densidad de Arquímedes de las diferentes probetas es el siguiente:

- Montar el dispositivo de Arquímedes sobre la balanza a utilizar, utilizando agua destilada, tal y como se muestra en la Ilustración 19.
- Determinar la masa en seco (D) de la muestra, situándola en la parte superior del dispositivo.
- Sumergir la muestra en agua destilada y realizar el vacío, mediante una bomba de vacío, durante 30 min. El objetivo es eliminar el aire ocluido en la muestra.
- Sacar la muestra de la inmersión y situarla en la parte inferior de la balanza para determinar la masa en inmersión en agua tras saturación (S).
- Sacar la muestra, dejar escurrir en un ángulo de 70° durante un minuto para escurrir el agua adherida.
- Determinar la masa del peso al aire tras eliminación sobrante del agua (M).





**Ilustración 18:** Balanza para medida de la densidad (Método Arquímedes).  
Fuente: Elaboración propia.

#### Determinación del Volumen Teórico de la probeta

El volumen teórico de la probeta se determina mediante la densidad teórica del material y pesaje de la masa en seco, calculándose mediante la ecuación:

$$V_t = \frac{(D)}{\rho_t}$$

**Ecuación 1:** Volumen Teórico

$V_t$  = Volumen teórico ( $cm^3$ )

$D$  = Masa en seco de la muestra (g)

$\rho_t$  = Densidad teórica del material ( $g/cm^3$ )

#### Determinación del Volumen de la Probeta

El volumen de la probeta o volumen exterior se determina mediante el pesado de la masa en seco, la masa en inmersión en agua tras saturación y la densidad del agua. Y este viene dado por la ecuación:



$$V_e = \frac{(D - S)}{\rho_w}$$

**Ecuación 2:** Volumen Exterior

$V_e$  = Volumen exterior ( $cm^3$ )

$D$  = Masa en seco de la muestra ( $g$ )

$S$  = Masa en inmersión en agua tras saturación ( $g$ )

$\rho_w$  = Densidad del agua ( $g/cm^3$ )

### Determinación del Volumen de Poro Abierto

El volumen de poro abierto de la probeta se determina mediante el pesado de la masa en seco y el pesado de la masa al aire tras la eliminación del agua sobrante, calculándose mediante la ecuación:

$$V_{op} = (M - D)$$

**Ecuación 3:** Volumen de Poro Abierto

$V_{op}$  = Volumen de poros abierto ( $cm^3$ )

$M$  = Masa al aire tras eliminación del agua sobrante ( $g$ )

### Determinación del Volumen parte Impermeable

El volumen de la parte impermeable de la probeta se determina mediante el pesado de la masa en seco y el pesaje de la masa en inmersión en agua tras saturación, calculándose mediante la ecuación:

$$V_{ip} = (D - S)$$

**Ecuación 4:** Volumen Parte Impermeable

$V_{ip}$  = Volumen parte impermeable ( $cm^3$ )

### Determinación de la Porosidad Aparente

La porosidad aparente de la probeta se determina mediante el cociente entre el volumen de poros abierto y el volumen exterior, calculándose mediante la ecuación:



$$P_a = \left( \frac{V_{op}}{V_e} \right) \cdot 100$$

**Ecuación 5:** Porosidad Aparente

$P_a = \text{Porosidad aparente (\%)}$

#### Determinación de la Porosidad Cerrada

La porosidad cerrada de la probeta es función de la masa en seco, de la masa inmersa en agua tras la saturación y de la densidad teórica del material; se calculan mediante la ecuación:

$$P_c = \left( 1 - \left( \frac{D}{D - S} \right) / \rho_t \right) \cdot 100$$

**Ecuación 6:** Porosidad Cerrada

$P_c = \text{Porosidad cerrada (\%)}$

#### Determinación de la Densidad Experimental

La Densidad experimental de la probeta se determina por el cociente entre la masa en seco de la probeta y el volumen exterior, calculándose mediante la ecuación:

$$\rho_e = \left( \frac{D}{V_e} \right)$$

**Ecuación 7:** Densidad Experimental

$\rho_e = \text{Densidad experimental (g/cm}^3\text{)}$

#### 7.1.2 Contracción y cambios dimensionales

Para obtener las piezas deseadas se deben de tener en cuenta los cambios dimensionales que sufre el compacto durante el sinterizado, ya que esta información se utilizará para diseñar correctamente la matriz.



Para conocer los cambios dimensionales y la contracción de las probetas se han medido, con un pie de rey, las probetas en verde y tras su sinterizado.

Los cambios dimensionales se han obtenido por el cociente entre la diferencia dimensión en verde menos la dimensión sinterizada partido por la dimensión en verde. La contracción se ha obtenido mediante la ecuación:

$$\text{Contracción (\%)} = \left( \frac{V_e}{V_v} \right) \cdot 100$$

**Ecuación 8:** Contracción

$V_v = \text{Volumen en verde (cm}^3\text{)}$

## 7.2 Caracterización microestructural

Para el estudio microestructural de las aleaciones se ha realizado una preparación metalográfica. El objetivo es identificar las fases presentes en la aleación, su morfología, tamaño y distribución, para poder relacionarlas con las propiedades físicas y mecánicas de la aleación.

La preparación metalográfica para el análisis a nivel microscópico se realiza en las siguientes etapas: corte de las probetas, embutición de las muestras, desbaste y pulido. Para el estudio de las fases presentes, mediante microscopia óptica, se ataca la superficie químicamente, produciendo un efecto diferente en las mismas, permitiendo su diferenciación. El estudio de las aleaciones por SEM y EDX se ha añadido un puente conductor entre la muestra y la base porta probeta para favorecer la conductividad y observar correctamente su microestructura.

### 7.2.1 Corte de las muestras

La preparación metalográfica empieza con el corte de las probetas, tras el ensayo de flexión biaxial, para su estudio microestructural. El corte de las muestras se ha realizado con una cortadora de precisión "Socotom-50" del fabricante Struers. El corte de las probetas se ha realizado a las velocidades más bajas y con los discos de corte recomendados por el fabricante; el objetivo ha sido evitar problemas de calentamiento excesivo y deformaciones de las probetas.

Las probetas de flexión se han cortado en tres trozos distintos, el primero de ellos para estudiar la superficie a fractura, el segundo para microscopía óptica, ensayos de dureza y microdureza, y el tercero para SEM-EDX.



**Ilustración 19:** Cortadora de precisión Struers.  
Fuente: Elaboración propia.

### 7.2.2 Embutición de las muestras

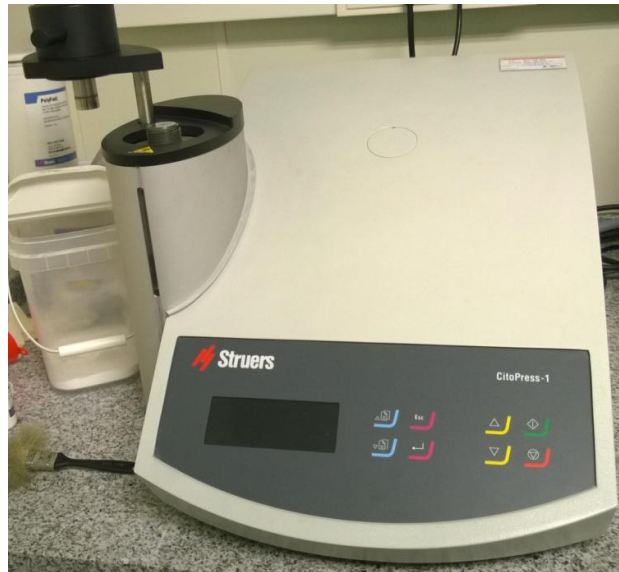
Para mejorar la manipulación, desbaste y pulido de las muestras se han embutido en resina. La embutición de las muestras se ha realizado en una prensa hidráulica en caliente de modelo “CitoPress-1” del fabricante Struers, y la resina transparente utilizada ha sido la “Transoptic 20-3400-080” del fabricante Buehler.

El procedimiento a seguir para la obtención de las muestras a embutir es el siguiente:

- Se recubren las partes móviles del equipo con estearato de zinc para facilitar el desmoldeo de la muestra.
- La superficie de la muestra a observar se coloca hacia abajo, lo más centrado posible, en contacto con el pistón.
- Se baja el pistón la distancia necesaria para llenarlo con resina hasta cubrir la muestra y se coloca la etiqueta de referencia con la inscripción hacia arriba.
- Se baja el pistón a tope.



- Se enrosca la tapa.
- Se inicia el proceso de curado de la resina.



**Ilustración 20:** Embutidora en caliente.  
Fuente: Elaboración propia.

### 7.2.3 Desbaste y pulido

Tras el embutido de las muestras se desbastan y pulen, con el fin de obtener una superficie plana y lisa a partir de la eliminación del material por abrasión. En este proceso se debe prestar atención ya que el titanio es un material dúctil, pudiéndose deformar o rayar con facilidad, por lo que se empezará el proceso de pulido con lijas de tamaño de grano 500. Además presenta un bajo coeficiente de conductividad térmica por lo que, para evitar problemas, siempre debe de estar correctamente refrigerado.

La máquina utilizada para el desbastado y pulido de las muestras es la desbastadora modelo “Labopol-21” del fabricante Struers. La secuencia del uso de paños, según el tamaño de grano, es: 500, 1000, 1500.

El procedimiento a seguir para la obtención de las muestras desbastadas es el siguiente:

- Abrir el sistema de refrigeración por agua.



- Apoyar la muestra embutida sobre la lija sin ejercer mucha presión. Desplazar la muestra suavemente en sentido radial, siempre en la misma dirección, sin girar la probeta.
- Desbastar hasta que haya desaparecido las rayas iniciales en la superficie de la muestra y aparezcan las rayas de la lija utilizada.
- Enjuagar la muestra tras finalizar el primer desbaste.
- Continuar el desbastado con la lija siguiente, pero girando 90° la muestra, para que las nuevas rayas que se formen borren las antiguas.
- Proceder de la misma forma que el cambio de lija anterior: enjuagar la muestra y continuar con la siguiente lija hasta finalizar la secuencia de desbastado.
- Tras finalizar el desbaste de la última lija, limpiar con alcohol y secar con aire.
- Mirar en el microscopio óptico si se puede proceder al pulido.



**Ilustración 21:** Platos giratorios para el desbaste.  
Fuente: Elaboración propia.

El siguiente paso es el pulido con pasta de diamante, del fabricante “Diamond Polishing Compound for Metallography” con tamaños de grano 3 y 1 $\mu$ m. Se aplica la pasta de diamante sobre el paño, sujeto al plato giratorio de la pulidora LaboForce-3 de Struers, y se procederá de la siguiente forma:

- Apoyar las muestras sobre el paño, anclarlas y encender el equipo. Configurar el equipo para que rocíe el paño periódicamente para mantenerlo lubricado y evitar que se reseque.



- Lavar la muestra con agua y jabón, pasar alcohol y secar con aire.
- Observar en el microscopio óptico y evaluar si existen rayas profundas o si la superficie está adecuadamente pulida.



**Ilustración 22:** Pulidora LaboForce-3 de Struers.  
Fuente: Elaboración propia.

#### 7.2.4 Microscopia óptica

La evaluación microestructural de los materiales debe empezar por el uso del microscopio con poco aumentos, por ejemplo x100, seguido por aumentos progresivamente mayores, hasta llegar, con eficiencia, a observar las características básica de la microestructura (porosidad, homogeneidad, etc.). Con la toma de imágenes de las muestras pulidas y un programa de análisis de imágenes se puede caracterizar la porosidad existente en las probetas sinterizadas.

Las muestras han sido atacadas con reactivo Kroll (3ml HF, 6 ml HNO<sub>3</sub>, 100 ml H<sub>2</sub>O) para resaltar la superficie de la muestra a estudiar. El procedimiento ha consistido en humedecer un algodón en el reactivo Kroll y frotarlo sobre la superficie de las muestras hasta revelar la microestructura. A partir de las imágenes de las muestras atacadas se pueden observar la homogeneidad de las fases existentes y el tamaño de grano.





**Ilustración 23:** Muestras embutidas y pulidas para microscopía.  
Fuente: Elaboración propia.

## 7.2.5 Microscopia electrónica

### 7.2.5.1 Microscopia Electrónica de Barrido

La Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de sólido, necesaria para el estudio microestructural de las aleaciones. El SEM permite mayor resolución y profundidad de campo que la microscopia óptica, pudiéndose estudiar las muestras con mayor detalle. El equipo utilizado ha sido el "JEOL JSM 6300".



**Ilustración 24:** Microscopio Electrónica de Barrido (SEM) JEOL JSM 6300.  
Fuente: Elaboración propia.



Esta técnica se basa en la detección y visualización de los electrones secundarios y retrodispersados procedentes de la interacción de un haz de electrones sobre la muestra que se va a observar.

Mediante las diferentes tonalidades en la escala de grises, producida por las diferencias de pesos atómicos de elementos que conforman la aleación, es posible identificar las diferencias de composición de la muestra.

#### 7.2.5.2 Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

La detección de Rayos X mediante la técnica de Energía Dispersiva (EDX) es posible realizar un microanálisis para obtener información cualitativa y cuantitativa sobre la composición elemental de las diversas áreas de la superficie.

Esta técnica se fundamenta en la detección de la emisión de rayos X, generados por el bombardeo de electrones, con una determinada energía, sobre la superficie de la muestra. La abundancia y energía de los rayos X depende de la composición de la muestra.

#### 7.2.6 Caracterización mediante Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica no destructiva proporciona información sobre la estructura cristalina de los materiales estudiados, siendo una técnica que no requiere preparación previa de las muestras.

Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a un determinado ángulo, una porción se dispersa debido a la capa de átomos de la superficie y la porción restante que no se dispersa penetra en la segunda capa de átomos. En esta última capa, de nuevo una parte es dispersada y el resto penetra en la siguiente capa, y así sucesivamente en todas las capas de átomos del material. La difracción se produce si los átomos están ordenados y se cumple la Ley de Bragg, teniendo en cuenta que dicha interferencia se produce cuando el ángulo es de valor  $2\theta$ .

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

$\lambda$  = Longitud de onda

$d$  = Distancia interplanar

$\theta$  = Ángulo entre el haz incidente y el plano de dispersión

**Ecuación 9:** Ley de Bragg



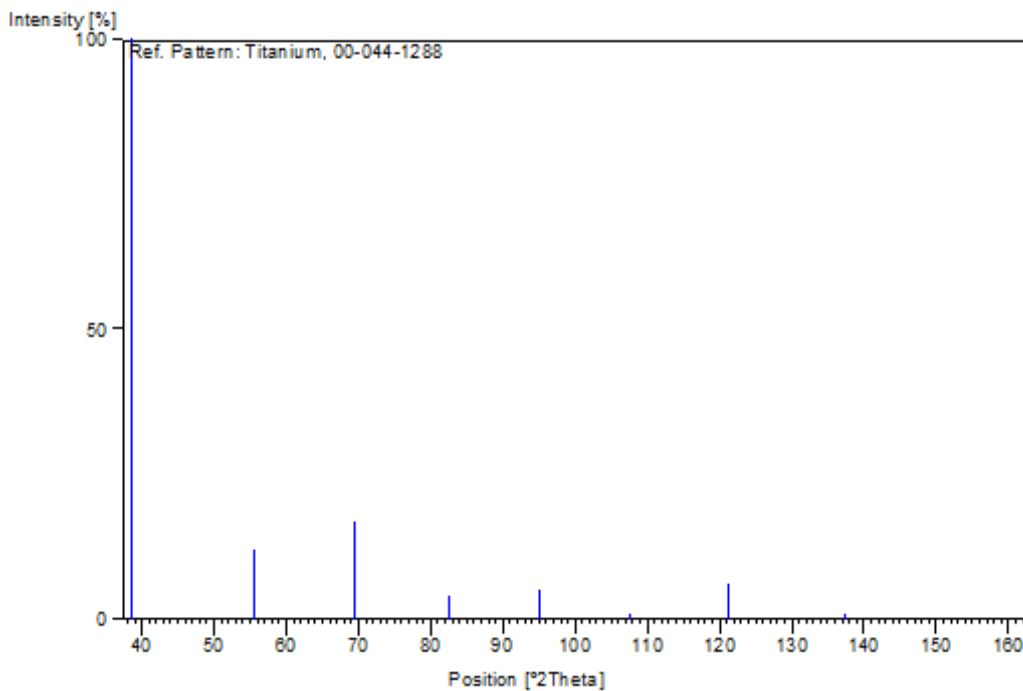
Los ensayos de difracción de rayos X se han llevado a cabo en un difractómetro Panalitical X-Pert Pro PW3040/60 con detector PIXcel, con fuente de Cu (K alfa) y filtro de Ni, operando en tensión eléctrica de 40 kV y corriente de 30 mA. El intervalo de barrido es de  $30 < 2\theta < 90$  con pasos de 0.02.

Una vez conseguidos los espectros de todas las muestras se procedió a la indexación de todas las fases, según las tablas con los picos característicos de las microestructuras que se pueden encontrar en las aleaciones de titanio ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha''$  y  $\omega$ ).

**Tabla 3:** Picos característicos de la microestructura  $\beta$  del titanio (DRX)  
Fuente: X Pert HighScore Plus

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	2,33750	38,482	100,0
2	2	0	0	1,65320	55,543	12,0
3	2	1	1	1,34960	69,607	17,0
4	2	2	0	1,16890	82,447	4,0
5	3	1	0	1,04540	94,927	5,0
6	2	2	2	0,95440	107,628	1,0
7	3	2	1	0,88370	121,308	6,0
8	4	0	0	0,82660	137,463	1,0
9	4	1	1	0,77930	162,568	4,0



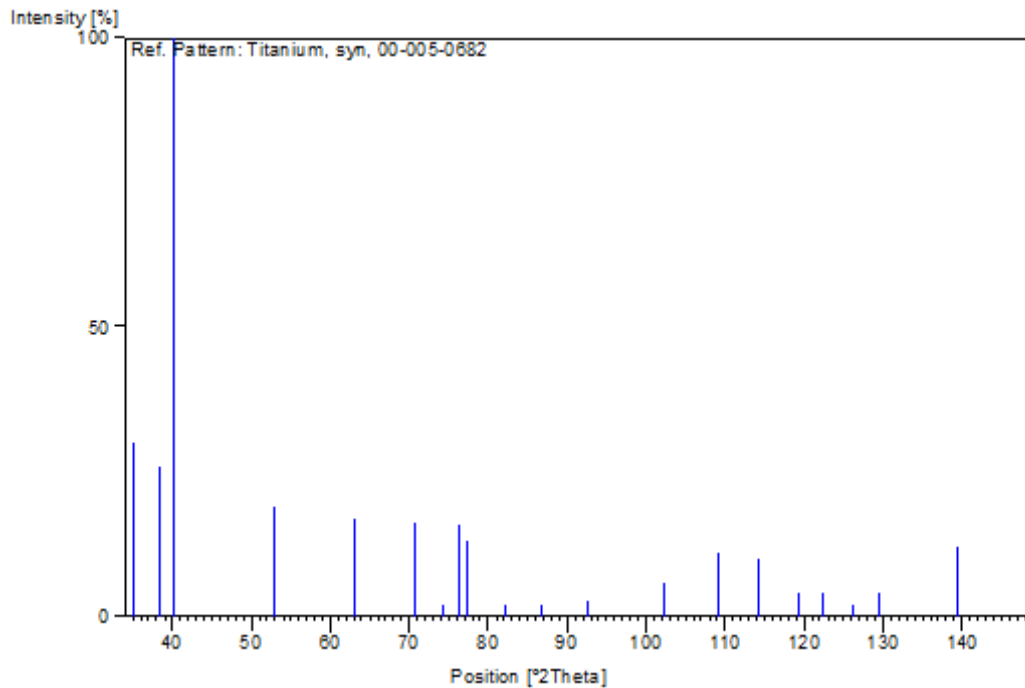
**Gráfico 4:** Picos característicos de la microestructura  $\beta$  del titanio (DRX)  
Fuente: X Pert HighScore Plus



**Tabla 4:** Picos característicos de la microestructura  $\alpha$  del titanio (DRX)  
Fuente: X Pert HighScore Plus

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	2,55700	35,066	30,0
2	0	0	2	2,34200	38,405	26,0
3	1	0	1	2,24400	40,153	100,0
4	1	0	2	1,72600	53,012	19,0
5	1	1	0	1,47500	62,965	17,0
6	1	0	3	1,33200	70,663	16,0
7	2	0	0	1,27600	74,268	2,0
8	1	1	2	1,24700	76,300	16,0
9	2	0	1	1,23300	77,326	13,0
10	0	0	4	1,17080	82,284	2,0
11	2	0	2	1,12200	86,714	2,0
12	1	0	4	1,06530	92,619	3,0
13	2	0	3	0,98950	102,242	6,0
14	2	1	1	0,94580	109,065	11,0
15	1	1	4	0,91750	114,188	10,0
16	2	1	2	0,89270	119,285	4,0
17	1	0	5	0,87960	122,265	4,0
18	2	0	4	0,86340	126,295	2,0
19	3	0	0	0,85140	129,578	4,0
20	2	1	3	0,82110	139,480	12,0
21	3	0	2	0,80050	148,423	9,0



**Gráfico 5:** Picos característicos de la microestructura  $\alpha$  del titanio (DRX)  
Fuente: X Pert HighScore Plus

### 7.3 Caracterización mecánica

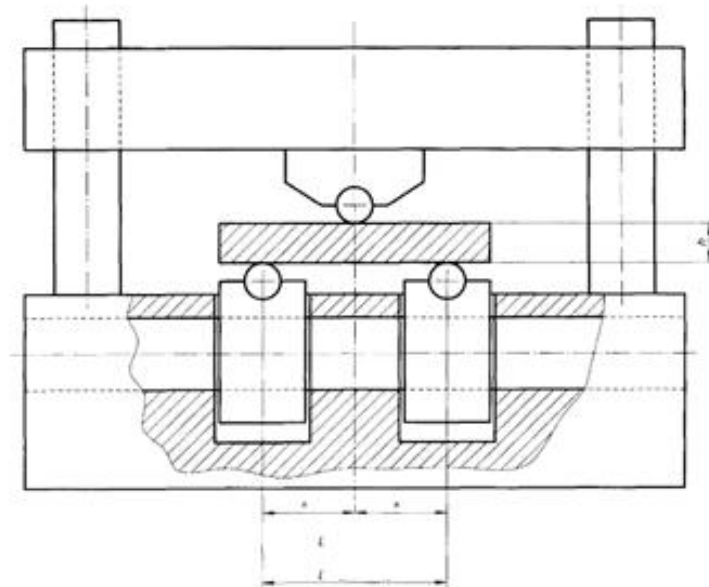
Mediante la caracterización mecánica de las diferentes aleaciones será posible conocer la dependencia, de algunas de las propiedades del material, en función de su composición y temperatura de sinterizado.

En este estudio se ha decidido realizar la caracterización de la dureza, microdureza, resistencia a la flexión biaxial y obtención del módulo elástico mediante ultrasonidos de las diferentes aleaciones en función de su composición y temperatura de sinterizado.

#### 7.3.1 Ensayo de flexión

Esta técnica permite determinar la tensión máxima de probetas rectangulares, sin hacerse necesario ningún tipo de acabado superficial para ser ensayado. Se ha utilizado una máquina de ensayos universal modelo “Trapezium, Shimadzu”.

Donde la probeta se coloca entre los soportes, que están separados una distancia de 23 mm, y se carga de manera central por el cilindro superior (Ilustración 25).



**Ilustración 25:** Colocación de las probetas para el ensayo de determinación de la resistencia a flexión.  
Fuente: UNE-EN ISO 3325.



La tensión máxima está definida en el centro de la cara opuesta a la carga. El perfil de tensiones de la probeta rectangular depende de la carga aplicada, de la distancia entre apoyos, de las dimensiones de las probetas y de las propiedades elásticas del material. Por lo tanto, para el cálculo de la resistencia máxima a flexión se utilizará la ecuación:

$$R_{tr} = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

**Ecuación 10:** Tensión máxima a flexión

$R_{tr}$  = Resistencia a flexión (MPa)

$F$  = Carga requerida para la rotura (N)

$L$  = Distancia entre apoyos (mm)

$b$  = Anchura de la probeta (mm)

$h$  = Altura de la probeta (mm)

$$M_{fr} = \frac{m \cdot L^3}{4 \cdot b \cdot h^4}$$

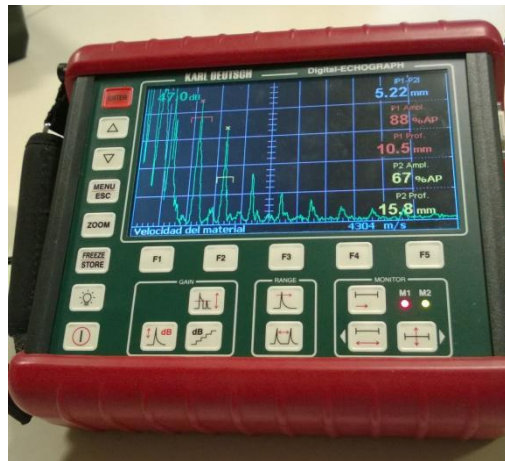
**Ecuación 11:** Módulo de flexión rectangular (MPa)

$M_{fr}$  = Módulo de flexión rectangular (MPa)

Los ensayos se han realizado en las probetas rectangulares, obtenidas por compactación uniaxial en frío, siguiendo las directrices de la norma ISO 3325.

### 7.3.2 Ensayo de ultrasonidos

El ensayo de ultrasonido se trata de una técnica que nos permite obtener el módulo elástico de los materiales, siendo esta no destructiva. Mediante la medición de la velocidad de propagación de las ondas longitudinales y transversales, conociendo el espesor de la probeta, se puede determinar el comportamiento elástico de un material isotrópico. Esta técnica es apropiada ya que mide el módulo elástico en la totalidad de la probeta y no solo en una pequeña zona de la probeta sinterizada.



**Ilustración 26:** Equipo de ultrasonidos.  
Fuente: Elaboración propia.

El equipo utilizado ha sido “KARL DEUTSCH ECHOGRAPH 1090”, en el que se han utilizado dos tipos de palpadores rectos para obtener la velocidad de propagación del sonido en el material. Para el cálculo de la velocidad longitudinal se ha utilizado el palpador modelo “DS 6 PB 4 – 14”, mientras que para el cálculo de la velocidad transversal se ha utilizado el palpador “YS 12 HB 1”. Ambos palpadores se han utilizado en modo emisor receptor.

El valor de módulo elástico se obtendrá utilizando la ecuación:

$$E_d = \rho \frac{V_T^2 \cdot (3 \cdot V_L^2 - 4 \cdot V_T^2)}{V_L^2 - V_T^2}$$

**Ecuación 12:** Módulo Elástico por ultrasonidos

$E_d$  = Módulo de elasticidad (MPa)

$V_T$  = Velocidad transversal de propagación de la onda ultrasónica  $\left(\frac{Km}{s}\right)$

$V_L$  = Velocidad longitudinal de propagación de la onda ultrasónica  $\left(\frac{Km}{s}\right)$

$\rho$  = Densidad teórica del material  $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$

### 7.3.3 Ensayo de dureza y microdureza

La dureza es una propiedad importante del producto acabado y se define como la capacidad de ser penetrado por otro material, una elevada dureza implica una buena resistencia a la abrasión y al desgaste.



Los materiales pulvimetalúrgicos, debidos a su porosidad, hace difícil determinar la dureza real del material. La determinación de la dureza se realiza aplicando una carga a un penetrador sobre la superficie de la pieza y midiendo después dimensiones de la huella (método Vickers).

El equipo empleado para medir la Dureza ha sido “Durómetro portátil Ernst computest sc” (Ilustración 27).



**Ilustración 27:** Durómetro portátil Ernst Computest sc.  
Fuente: Elaboración propia.

El equipo empleado para medir la Microdureza ha sido “Microdurómetro Matsuwa MHT2” (Ilustración 28).



**Ilustración 28:** Microdurómetro Matsuwa MHT2  
Fuente: Elaboración propia





Se ha utilizado el método Vickers, con punta piramidal de base cuadrada, para obtener la dureza real de las diferentes aleaciones por medio de ensayos de dureza y microdureza. La diferencia principal entre los ensayos de dureza y microdureza es que para el caso de la microdureza la carga aplicada es muy pequeña. Por lo que la huella producida por este método hace necesario el uso de un microscopio para ser medirla y valorarla. Tanto para el ensayo de la dureza, como de la microdureza, ha sido necesario desbastar las probetas hasta un grano 1500.

El valor de la dureza del material se ha obtenido mediante la ecuación de dureza Vickers, que se muestra a continuación:

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

**Ecuación 13:** Dureza Vickers

$P =$  Carga (Kgf)

$\alpha =$  Ángulo entre caras específico (°)

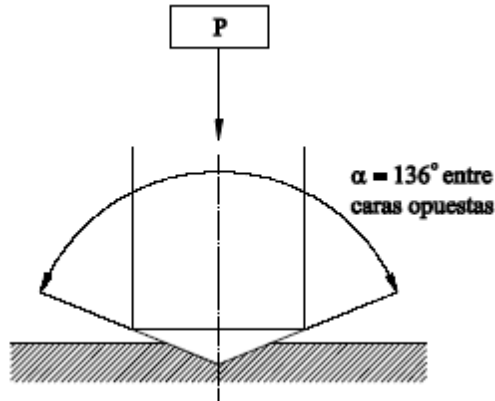
$d =$  media aritmética de las diagonales (mm)

Debido a que el valor del ángulo  $\alpha$  es constante e igual a 136 °, en la práctica se utiliza la siguiente fórmula:

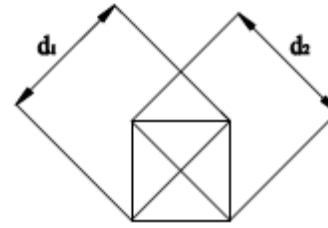
$$HV = \frac{1,8544 \cdot P}{d^2}$$

**Ecuación 14:** Dureza Vickers

Para obtener la dureza Vickers de la superficie de las diferentes aleaciones se presiona contra la probeta un indentador piramidal de diamante con ángulo entre sus caras  $\alpha=136^\circ$ , tal y como se muestra en la Ilustración 29. La pirámide se mantiene presionada con una carga de 300 gramos, durante 15 segundos. Luego se retira la carga y se miden las dos diagonales de la impronta dejada, tal y como se muestra en la Ilustración 30. El valor medio de las diagonales ( $d$ ) y el valor de la carga se sustituye en la Ecuación 13 para obtener el valor de la dureza Vickers. Se realiza esta operación 15 veces para cada una de las probetas estudiadas.



**Ilustración 29:** Indentador piramidal.  
Fuente ASTM E-92



**Ilustración 30:** Diagonales de la impronta del indentador. Fuente ASTM E-92

## 7.4 Diseño Factorial de Experimentos

En esta Tesis de investigación se utilizará la metodología matemática y estadística del Diseño Estadístico de Experimentos para cuantificar la influencia de los factores considerados importantes, establecidos en el Apartado 6, para el estudio de algunas de las propiedades que presentan las aleaciones de Ti-Nb-Ta con bajo módulo elástico.

Realmente el Diseño Factorial de Experimentos es solo la parte de esta Tesis que aporta el contraste y cuantificación de la influencia de los factores (variables de entrada) para cada una de las propiedades (variables de salida) de las aleaciones consideradas. La Secuencia de actuaciones en la ejecución de esta Tesis ha sido:

- a) Se definen las cuatro aleaciones.
- b) Se caracterizan varias propiedades (variables de salida en el Diseño de Experimentos) que caracterizan el comportamiento de las distintas aleaciones. Las propiedades consideradas son: Densidad, Resistencia a la Flexión, Módulo elástico, Microdureza y Dureza.
- c) Se elaboran las probetas.
- d) Se experimenta, con las probetas elaboradas, sobre cada una de dichas propiedades (características). Se obtienen los valores correspondientes de cada una de las cinco (5) propiedades, como resultado de las experiencias realizadas.



- e) Los resultados experimentales obtenidos, para cada propiedad, se analizan de forma cualitativa y gráfica, para confirmar/intuir las relaciones con las variables de entrada (contenidos de Nb y Ta, y Temperaturas de sinterizado).
- f) Se realiza el Análisis del Diseño Factorial, propiamente dicho, sobre los mismos resultados experimentales para cada propiedad. De esta forma se cuantifica y valida la significación estadística de las interrelaciones entre las variables de entrada (contenidos de Nb y Ta, y Temperaturas de sinterizado) y cada una de las de salida (propiedades: Densidad, Resistencia a la Flexión, Módulo elástico, Microdureza y Dureza).

El diseño factorial de experimentos es importante porque requiere relativamente pocos experimentos elementales por cada factor, y a pesar que no permite explorar exhaustivamente una amplia región del espacio de los factores, puede indicar tendencias y así determinar una dirección prometedora para futuros experimentos.

#### 7.4.1 Introducción al Diseño Factorial de Experimentos

El principal objetivo del Diseño Estadístico de Experimentos es planificar (diseñar, organizar) la secuencia de experimentos de una forma óptima, de modo que se minimice tanto el coste de la experimentación como la influencia del error experimental sobre la información buscada.

Se podría definir el Diseño Factorial de Experimentos, también denominado diseño estadístico de experimentos, como una metodología basada en útiles matemáticos y estadísticos cuyo objetivo es ayudar al experimentador a:

- Seleccionar la estrategia experimental óptima que permita obtener la información buscada con el mínimo coste.
- Evaluar los resultados experimentales obtenidos, garantizando la máxima fiabilidad en las conclusiones que se obtengan.

El Diseño Factorial de Experimentos proporciona el marco matemático para cambiar todos los factores simultáneamente y obtener la información buscada con un número reducido de experimentos, es decir, con la máxima eficiencia.



#### 7.4.2 Procedimiento de la aplicación del Diseño Factorial de Experimentos

La aplicación del diseño de experimentos requiere considerar las siguientes etapas que se comentan a continuación:

1. Comprender el problema y definir claramente el objetivo.
2. Identificar los factores que potencialmente podrían influir en la función objetivo, y valores que éstos pueden tomar. Entre estos valores se buscará la información necesaria.
3. Establecer una estrategia experimental, llamada plan de experimentación.
4. Efectuar los experimentos con los valores entrada para obtener los valores de respuesta estudiada.
5. Responder las preguntas planteadas, ya sea directamente, o utilizando un modelo matemático. Si es necesario, volver a la etapa 1.

Para realizar un diseño factorial general, el investigador selecciona un número reducido de niveles para cada factor (llamados variables), estableciéndose un escenario como la combinación de un nivel de cada factor y combinándolos para todos los factores, realizándose los experimentos para cada uno de los escenarios obtenidos.

Para los casos que se van a poner en práctica en esta Tesis, los diseños tendrán en consideración tres variables a dos niveles.

#### 7.4.3 Definición de las variables de entrada para el Diseño de Experimentos

En este subapartado se describen las diferentes variables de entrada elegidas para los distintos Diseños de Experimentos estudiados en esta Tesis. Se realiza una breve descripción de cada una, para justificar la importancia de su elección proceso de mejora de la variable respuesta en las aleaciones Ti-Nb-Ta de bajo módulo elástico.

##### **Variable 1: Contenido de Niobio en la aleación de titanio**

El Niobio es un elemento estabilizante de la fase  $\beta$  utilizado en aleaciones ternarias de base titanio. Este elemento presenta una densidad cercana al doble que la del Ti, una



temperatura de fusión  $\approx 800$  °C superior a la Ti y calor específico aproximadamente la mitad que el Ti. Por estos motivos puede afectar a la aleación Ti durante el sinterizado y influenciar en la densidad relativa y porosidad de la pieza final, así como en su módulo elástico (microestructura de la aleación).

### **Variable 2: Contenido de Tantalio en la aleación de titanio**

El Tantalio es un elemento estabilizante de la fase  $\beta$  utilizado en aleaciones titanio, con menor grado que el Nb, y además es eficaz en la supresión de la formación de la fase  $\omega$ . Presentando una densidad que es prácticamente cuatro veces superior al Ti, una temperatura de fusión  $\approx 1300$  °C superior a la Ti y calor específico que es aproximadamente una cuarta parte que el Ti. Por estos motivos puede afectar a la aleación Ti durante el sinterizado e influenciar en la densidad relativa y porosidad de la pieza final, así como en su módulo elástico (microestructura de la aleación).

### **Variable 3: Temperatura de sinterizado**

La temperatura de sinterizado es un factor que influye en los fenómenos de soldadura y difusión entre las partículas en el proceso de sinterizado; puede afectar a la aleación Ti durante el sinterizado e influenciar en la densidad relativa y porosidad de la pieza final, así como en su módulo elástico (microestructura de la aleación) y homogeneidad de la aleación.

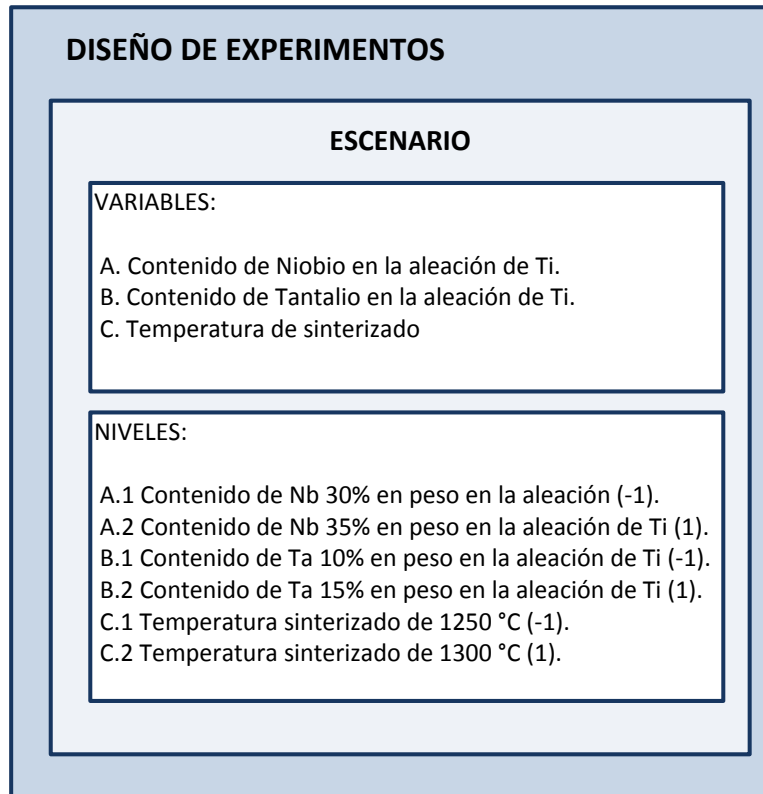
Por lo tanto, se consideran que estas tres variables pueden influir en las propiedades estudiadas en esta Tesis, siendo este el motivo por el cual deben considerarse como variables de diseño.

### **Variable 4: Variable respuesta**

El objetivo de la variable respuesta es cuantificar una propiedad de las aleaciones de titanio mediante ensayos no destructivos (densidad de Arquímedes, ultrasonidos, microdureza, etc.) o ensayos destructivos (ensayo de flexión).



En este subapartado se han definido las tres variables de entrada, a continuación en el Ilustración 31 aparece resumido el diseño factorial de experimentos, para las diferentes variables respuestas estudiadas.



**Ilustración 31:** Diseño Factorial de Experimentos.  
Fuente: Elaboración propia



## 8. EJECUCIÓN

La fabricación de las aleaciones y ejecución de los ensayos de caracterización de este Trabajo de Investigación se ha realizado por este tesinando utilizando los equipos e instalaciones del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, así como del Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) y del Servicio de Microscopía Electrónica, todos ellos de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV), contando con la supervisión directa del director de esta Tesis.

### 8.1 Formulación de las aleaciones

Es importante conocer la técnica de obtención de los polvos, dado que las características de los polvos de partida determinan las propiedades finales de la pieza y repercute en las etapas posteriores de fabricación. Las propiedades fundamentales que definen cada tipo de polvo son: forma, composición, granulometría, porosidad y microestructura; y depende de método de fabricación. Esta información está disponible en las fichas técnicas para cada uno de los elementos empleados en la fabricación de la aleación de titanio.

Los polvos de titanio se obtuvieron por el proceso de hidruración / deshidruración (HDH), la cual produce partículas angulares que son adecuadas para la compactación en frío y densificación en el proceso de sinterizado.

A continuación en la Tabla 5 se resumen las propiedades de los diferentes polvos utilizados para la obtención de las diferentes aleaciones de titanio.

**Tabla 5:** Propiedades de los polvos utilizados.  
Fuente: Elaboración propia.

Elemento	Tamaño máximo de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Temperatura de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	Calor específico ( $\text{cal}/\text{g}\cdot^{\circ}\text{C}$ )
Titanio (Ti)	38	4,51	1668	0,124
Niobio (Nb)	35	8,57	2477	0,065
Tantalio (Ta)	35	16,65	2996	0,036



Para conocer la cantidad de masa necesaria para la obtención de las ocho probetas de flexión, cada una con un volumen  $1,92 \text{ cm}^3$ , será necesario conocer la formulación de cada una de las aleaciones (composición en % de cada uno de los elementos aleantes). En la Tabla 6 “Formulación de las aleaciones de Titanio” aparecen calculadas las cantidades de material de cada uno de los elementos para obtener el volumen deseado.

**Tabla 6:** Formulación de las aleaciones de Titanio.  
Fuente: Elaboración propia.

Aleación	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Elementos	Porcentaje en peso (%)	Densidad mezcla (gr/cm <sup>3</sup> )	Masa de mezcla Flexión (gr)	Masa teórica (gr)
Ti30Nb10Ta	4,507	Ti	60	5,743	81,550	48,930
	8,570	Nb	30			24,465
	16,650	Ta	10			8,155
Ti30Nb15Ta	4,507	Ti	55	6,022	88,684	48,776
	8,57	Nb	30			26,605
	16,650	Ta	15			13,303
Ti35Nb10Ta	4,507	Ti	55	5,921	83,937	46,165
	8,570	Nb	35			29,378
	16,65	Ta	10			8,394
Ti35Nb15Ta	4,507	Ti	50	6,219	91,071	45,536
	8,570	Nb	35			31,875
	16,650	Ta	15			13,661

Cada una de las aleaciones se ha pensado en dos frascos distintos, para poder diferenciar de forma más sencillas las probetas con diferentes temperaturas de sinterizado. El procedimiento de pesado ha sido el pesado del Ti CP directamente en el frasco, mientras que el Nb y el Ta se han pesado mediante vidrio reloj, diferente para cada elemento, y posteriormente se ha volcado en el frasco. Para obtener muestras de composición homogénea se ha optado por tamizar el Nb y el Ta por debajo de 35 micras, ya que un tamaño de partícula menor favorece los procesos de difusión durante la sinterizado.

## 8.2 Compactación de las aleaciones

Previamente a la compactación de las aleaciones estas se han mezclado en una túbula, durante un tiempo aproximado de quince minutos, para conseguir una distribución más homogénea del polvo, mejorar el número de contactos entre los diferentes elementos y evitar segregaciones o aglomeraciones.





En base a la bibliografía consultada se ha decidido trabajar con una presión de compactación de 600 (MPa), por encima de la presión de compactación Ti CP. El motivo principal es que el Nb y el Ta poseen una dureza inherente del metal superior a la del Ti, así como una densidad mayor, lo que influye en la compresibilidad. [7] [8]

Para la compactación de cada una de las probetas de flexión se han utilizado una masa aproximada de unos 10 gr, dependiendo de la aleación a compactar. La compactación se ha realizado utilizando una presa hidráulica uniaxial en frío, obteniendo probetas rectángulas iguales a las que se muestra en la Ilustración 32.



**Ilustración 32:** Probeta de flexión.  
Fuente: Elaboración propia.

Tras compactar las piezas estas se ha medido y pesado con el objetivo de determinar la aproximadamente la densidad en verde alcanzada y su porosidad. Mediante la ecuaciones 14 y 15:

$$\rho_v = \frac{m_p}{V_p}$$

**Ecuación 15:** Densidad en verde

$\rho_v =$  Densidad en verde de la probeta  $\left(\frac{Kg}{m^3}\right)$

$m_p =$  Masa de la probeta (Kg)

$V_p =$  Volumen de la probeta ( $m^3$ )

$$Porosidad_v = 1 - \frac{\rho_v}{\rho_{teórica}}$$

Ecuación 16: Porosidad en verde

$Porosidad_v$  = Porosidad de las probetas en verde (%)

$\rho_{teórica}$  = Densidad teórica de la aleación  $\left(\frac{Kg}{m^3}\right)$

### 8.3 Sinterización de las aleaciones

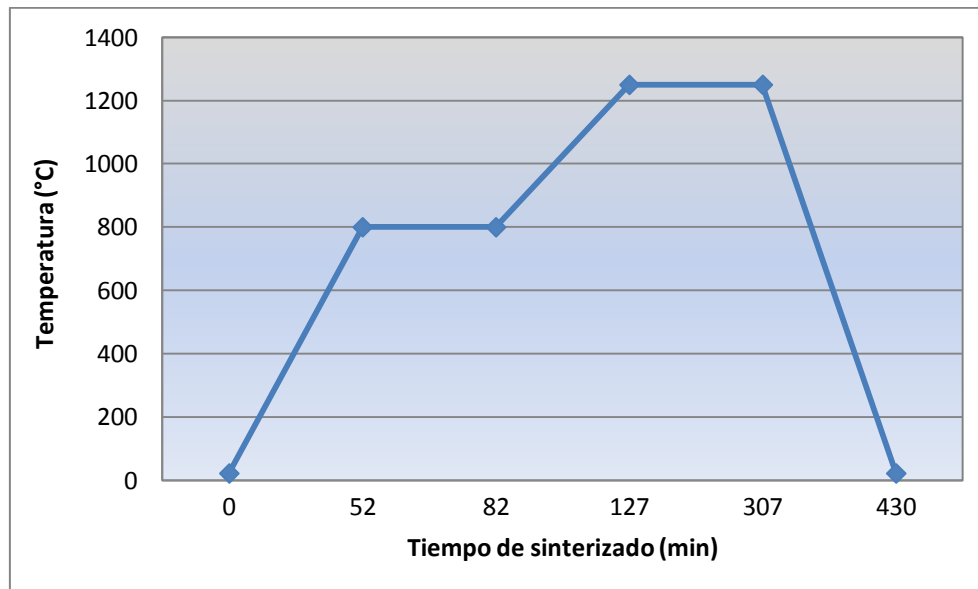
Las probetas obtenidas por compactación uniaxial en frío se han sinterizado en un horno Carbolite de alto vacío modelo HVT 15/75/450. Las probetas se han dividido en dos grupos, donde el primer grupo se ha sinterizado hasta una temperatura máxima de 1250 °C y el segundo grupo se ha sinterizado a una temperatura máxima de 1300 °C. Ambos grupos estaban formados por todas las aleaciones con diferentes composiciones de Nb y Ta, y tenían el mismo número de probetas. Los ciclos de sinterización se realizan a alto vacío ( $<10^{-4}$  bares) para evitar la oxidación del titanio, el cual se ve favorecido por la alta reactividad que presenta a altas temperaturas.



Ilustración 33: Horno Carbolite de alto vacío modelo HVT 15/75/450.  
Fuente: Elaboración propia.

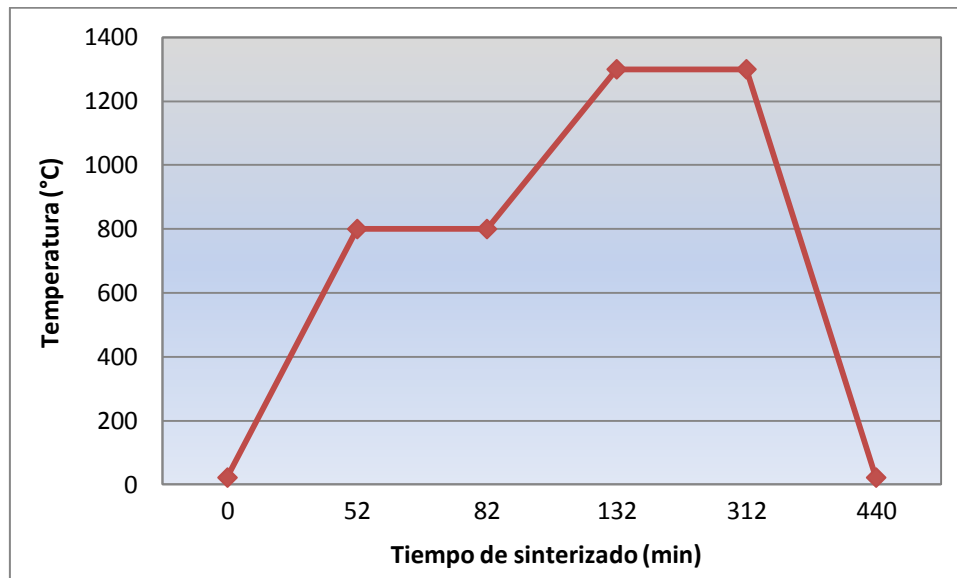


El primer ciclo térmico, en la Gráfica 6 “Ciclo de sinterización a 1250 °C”, se caracteriza por tener una velocidad de calentamiento de 15 °C/min desde la temperatura ambiente hasta los 800 °C. Alcanzada la temperatura de 800 °C, por debajo de la temperatura de transformación alotrópica a del titanio puro (882 °C), se mantiene esta temperatura durante 30 minutos hasta que todas las muestras y el horno alcanzan una temperatura uniforme, evitando los problemas relacionados con los gradientes de temperatura. A continuación, se modifica la rampa de calentamiento a 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura de 1250 °C, donde se mantiene durante 3 horas. Por último se realiza el enfriamiento hasta la temperatura ambiente, con una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min.



**Gráfico 6:** Ciclo de sinterizado a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.

El segundo ciclo térmico, que se muestra en la Gráfica 7 “Ciclo de sinterización a 1300 °C”, se caracteriza por tener una velocidad de calentamiento de 15 °C/min desde la temperatura ambiente hasta los 800 °C, donde se mantiene esta temperatura durante 30 minutos. A continuación se modifica la rampa de calentamiento a 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura de 1300 °C, donde se mantiene durante 3 horas. Por último se realiza el enfriamiento hasta la temperatura ambiente, con una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min.



**Gráfico 7:** Ciclo de sinterizado a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.

Las probetas se introducen verticalmente apoyadas en unos soportes de circona, sobre unos moldes de alúmina, de manera que la superficie de contacto de las probetas y los apoyos sea mínima, favoreciendo la transmisión de calor durante el sinterizado.

Con el objetivo de determinar la contracción sufrida durante el proceso de sinterizado se realiza la caracterización dimensional de las probetas. Se obtiene, además, la densidad final de cada probeta mediante el método de Arquímedes, pudiéndose conocer la porosidad final alcanzada de las probetas a partir de la densidad teórica de la aleación.



## 9. RESULTADOS

Se exponen y razonan los resultados experimentales, sobre las distintas propiedades previamente establecidas, obtenidos mediante las probetas elaboradas utilizando la técnica pulvimetalúrgica. Se distinguirán las probetas por su composición (Nb, Ta) y temperatura de sinterizado.

Como ya se ha comentado, todos los experimentos realizados y por lo tanto sus resultados se realizaron utilizando los equipos y materiales del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, así como del Instituto de Tecnología de Materiales todos ellos la Universidad Politécnica de Valencia, contando con la supervisión directa del director de esta Tesis.

La exposición de estos resultados se ha organizado de la siguiente manera:

- a) Resultados en cuanto a la compactabilidad de las diferentes aleaciones, gracias al estudio de la densidad, porosidad y resistencia en verde.
- b) Obtención de la densidad experimental, la porosidad aparente y porosidad cerrada de las diferentes aleaciones de Titanio estudiadas tras el sinterizado. Diseño Factorial para la mejora de la Densificación con Aleaciones con bajo Módulo Elástico.
- c) Obtención de los valores promedio de la contracción y los cambios dimensionales de las probetas, en función de su composición y temperatura de sinterizado. Estos valores promedio sirven para conocer la precisión dimensional de las probetas tras el sinterizado, con relación al posterior mecanizado de estas aleaciones.
- d) Obtención de los Resultados de la Caracterización Microestructural, cuyo objetivo es estudiar las fases de la aleación, morfología y tamaño del grano, distribución de componentes y porosidad de las diferentes aleaciones estudiadas.
- e) Resultados en cuanto a la resistencia a la flexión de todas las probetas ensayadas, mediante su estudio se establece el comportamiento de las diferentes aleaciones (en función de su composición) y temperatura de sinterizado. Diseño Factorial de Experimentos para la evaluación de la resistencia a flexión de las aleaciones de Ti-Nb-Ta con bajo módulo elástico.
- f) Se recopilan los datos y los valores obtenidos, mediante Ensayos de Ultrasonidos, sobre el módulo elástico y el coeficiente de Poisson de las diferentes aleaciones de



las probetas ensayadas. Diseño Factorial de Experimentos para la evaluación del Módulo Elástico (Tec. Ultrasonidos) de las aleaciones de Ti-Nb-Ta con bajo módulo elástico.

- g) Se exponen los valores medios de la dureza Vickers (microdureza HV 0,3), obtenidos a partir de quince mediciones en función de su composición y temperatura de sinterizado. Diseño Factorial de Experimentos para la evolución de la Microdureza Vickers de las aleaciones Ti-Nb-Ta con bajo módulo elástico.
- h) Se exponen los valores medios de la dureza Vickers (Dureza HV 5), obtenidos a partir de cinco mediciones en función de su composición y temperatura de sinterizado. Diseño Factorial de Experimentos para la evolución de la Dureza Vickers (HV 5) de las aleaciones Ti-Nb-Ta con bajo módulo elástico.

### 9.1 Compactabilidad de las aleaciones

En el apartado “8.2 Compactación de las aleaciones” se definió y justificó los parámetros de compactación de las diferentes aleaciones de Titanio estudiadas. Mediante el estudio de la densidad, porosidad y resistencia en verde, en función de su composición, se ha podido conocer el grado de compactabilidad de las diferentes aleaciones de titanio.

#### 9.1.1 Densidad y porosidad en verde de las aleaciones

En el apartado “8.2 Compactación de las aleaciones” se definió y justifico la presión de compactación seleccionada para obtener las probetas en verde. Este apartado se estudiará las densidades y porosidades en verde calculadas para las diferentes aleaciones.

La Tabla 7 recopila los datos de las pesadas y las mediciones dimensionales realizadas a la todas las probetas. Así como los valores de la densidad y la porosidad en verde obtenidos a partir de las ecuaciones 14 y 15 definidas en el Apartado 8.2.

**Tabla 7:** Densidad en verde y porosidad de las probetas compactadas.  
Fuente: Elaboración propia

Composición	Ref.	$m_p \cdot 10^3$ (Kg)	Espesor $10^3$ (m)	Longitud $10^3$ (m)	Anchura $10^3$ (m)	Volumen $10^3$ (m <sup>3</sup> )	$\rho_v$ (Kg/m <sup>3</sup> )	$\rho_{teórica}$ (Kg/m <sup>3</sup> )	Porosidad (%)
Ti30Nb10Ta	1	10,092	5,96	30,31	12,33	2227	4531	5743	21%
	2	9,508	5,69	30,34	12,30	2123	4478	5743	22%
	3	9,451	5,63	30,27	12,30	2096	4509	5743	21%



Composición	Ref.	$m_p \cdot 10^3$ (Kg)	Espesor $10^2$ (m)	Longitud $10^2$ (m)	Anchura $10^2$ (m)	Volumen $10^3$ (m <sup>3</sup> )	$\rho_v$ (Kg/m <sup>3</sup> )	$\rho_{teórica}$ (Kg/m <sup>3</sup> )	Porosidad (%)
Ti30Nb10Ta	17	9,502	5,65	30,28	12,33	2109	4505	5743	22%
	18	9,497	5,64	30,24	12,27	2093	4538	5743	21%
	19	9,430	5,61	30,27	12,29	2087	4518	5743	21%
	20	9,405	5,62	30,27	12,35	2101	4477	5743	22%
Ti30Nb15Ta	5	10,511	6,04	30,25	12,19	2227	4719	6022	22%
	6	9,514	5,42	30,41	12,29	2026	4697	6022	22%
	7	9,566	5,45	30,32	12,30	2033	4707	6022	22%
	8	9,472	5,41	30,25	12,29	2011	4709	6022	22%
	21	9,520	5,42	30,23	12,28	2012	4732	6022	21%
	22	9,536	5,45	30,52	12,31	2048	4657	6022	23%
	23	9,546	4,73	30,42	12,42	1787	5342	6022	11%
	24	9,542	5,42	30,29	12,28	2016	4733	6022	21%
Ti35Nb10Ta	9	9,926	5,77	30,24	12,25	2137	4644	5921	22%
	10	9,578	5,53	30,26	12,21	2043	4688	5921	21%
	11	9,581	5,56	30,23	12,28	2064	4642	5921	22%
	12	9,584	5,60	30,26	12,27	2079	4609	5921	22%
	26	9,565	5,52	30,28	12,33	2061	4641	5921	22%
	27	9,584	5,52	30,27	12,25	2047	4682	5921	21%
	28	9,561	5,60	30,27	12,27	2080	4597	5921	22%
	29	9,601	5,53	30,23	12,25	2048	4688	5921	21%
Ti35Nb15Ta	13	10,030	5,50	30,23	12,27	2040	4916	6219	21%
	14	10,002	5,54	30,44	12,28	2071	4830	6219	22%
	15	10,041	5,54	30,27	12,25	2054	4888	6219	21%
	16	9,977	5,50	30,31	12,32	2054	4858	6219	22%
	30	9,803	5,43	30,36	12,38	2041	4803	6219	23%
	31	9,96	5,46	30,19	12,27	2023	4924	6219	21%
	32	10,058	5,55	30,27	12,26	2060	4883	6219	21%
	33	10,505	5,83	30,25	12,29	2167	4847	6219	22%
	34	10,227	5,69	30,31	12,27	2116	4833	6219	22%

**Nota:**

$m_p$  = Masa de las probetas compactadas

$\rho_v$  = Densidad en verde de las probetas compactadas

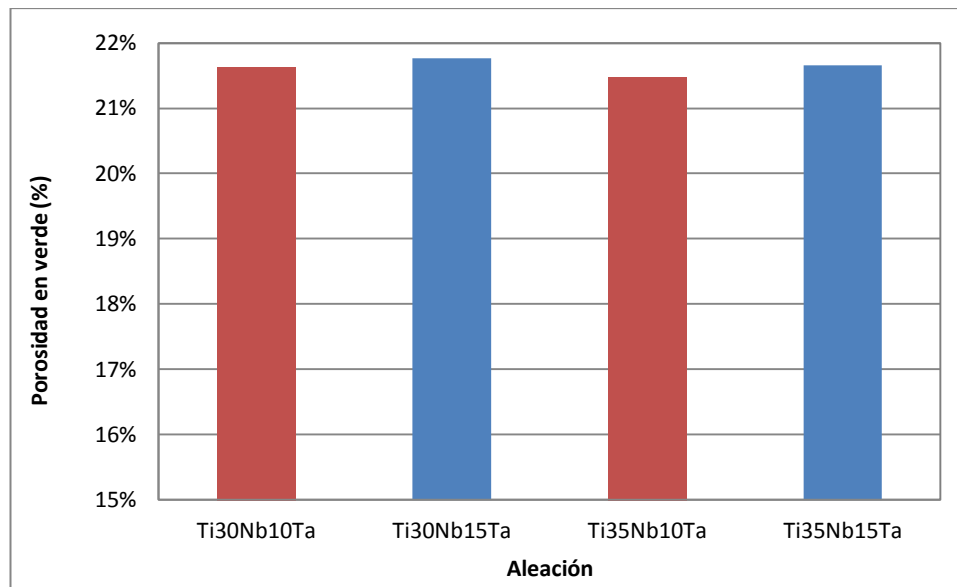
$\rho_{teo}$  = Densidad teórica de las probetas

En la Tabla 8 se ha obtenido el valor promedio de la porosidad de las diferentes aleaciones, así como su desviación estándar. El objetivo es estudiar la porosidad en verde que tiene cada una de las diferentes composiciones y conocer si existen variaciones importantes dentro de una misma composición.

**Tabla 8:** Promedio de la porosidad en verde en función de la composición de la aleación.  
Fuente: Elaboración propia

Aleación	Promedio de la porosidad en verde (%)	Desviación estándar de la porosidad (%)
Ti30Nb10Ta	21,6%	0,42%
Ti30Nb15Ta	21,8%	0,42%
Ti35Nb10Ta	21,5%	0,49%
Ti35Nb15Ta	21,7%	0,42%

Los valores de la desviación estándar de la porosidad en verde son bajos, indicando que el proceso de compactación, uniaxial en frío, ha sido homogéneo y presentando una reproducibilidad elevada entre las probetas con la misma composición.



**Gráfico 8:** Porosidad en verde promedio de la aleación en función de su composición.  
Fuente: Elaboración propia

El Gráfico 8 representa el valor promedio de la porosidad en verde en función de su composición. En él se observa que las aleaciones de titanio que tienen una mayor concentración de Ta presentan un valor de porosidad en verde ligeramente más elevado.

Es evidente que el valor de porosidad en verde depende de la presión de compactación y de la composición de las aleaciones compactadas. Estos factores influyen en los mecanismos de acoplamiento entre partículas y de deformación plástica, reduciendo el volumen de los huecos presentes en las piezas en verde. Las aleaciones que poseen mayor





concentración, en su composición, de Ta presentan una porosidad en verde ligeramente superior. Son más efectivos los mecanismos de plastificación en aquellas aleaciones que tienen menor contenido de Ta.

### 9.1.2 Resistencia en verde de las aleaciones

Estudiando los resultados obtenidos en los ensayos de flexión, para las diferentes aleaciones, es posible conocer el grado de compactabilidad en función de la composición. Esta técnica se describió en el apartado “8.6.2 Ensayo de flexión”, y permite determinar la tensión máxima que soportan las probetas.

**Tabla 9:** Resistencia en verde en función de la composición de la aleación.  
Fuente: Elaboración propia

Composición	Ref.	Fuerza Máxima (N)	Desplazamiento en la rotura (mm)	Resistencia a la Flexión (Mpa)
Ti30Nb10Ta	1	267,47	0,1582	21,07
Ti30Nb15Ta	5	242,62	0,1345	18,82
Ti35Nb10Ta	9	243,06	0,1437	20,56
Ti35Nb15Ta	13	219,33	0,1704	20,39

Las aleaciones que poseen mayor concentración de Ta soportan menores cargas antes de la fractura, traduciéndose en valores inferiores de resistencia a la flexión. El motivo principal es que el Ta posee una dureza inherente a la del Ti y a la del Nb, así como una densidad mayor, lo que influye en la compactabilidad y en la resistencia final de la pieza. Los mecanismos de plastificación y uniones cohesivas intersuperficiales son más efectivos en aquellas aleaciones que tienen menor contenido de Ta, aunque este efecto no tiene una influencia importante en los valores obtenidos.

## **9.2 Densidad de las piezas sinterizadas**

Este subapartado contempla tanto el análisis cualitativo, como el contraste y verificación estadístico mediante el diseño factorial de experimentos.



### 9.2.1 Análisis cualitativo de la densidad mediante la técnica de Arquímedes

En el apartado “7.4.1 Densidad mediante la técnica de Arquímedes” se definieron las ecuaciones para obtener la densidad experimental, la porosidad aparente y la porosidad cerrada de las diferentes aleaciones de Titanio estudiadas. Mediante el estudio de estas se puede conocer el comportamiento que han tenido las diferentes aleaciones en función de su composición y temperatura de sinterizado.

La Tabla 10 y 11 recopila los datos de las pesadas y las mediciones dimensionales realizadas a la todas las probetas.

**Tabla 10:** Datos de las pesadas y las mediciones dimensionales de las probetas sinterizadas a 1300°C.  
Fuente: Elaboración propia

Composición de las probetas sinterizadas a 1300°C	Muestra	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Anchura (mm)	Peso en seco (g)	Peso sumergido tras saturación (g)	Peso al aire (g)
Ti30Nb10Ta	2	5,47	28,63	11,61	9,48702	7,75936	9,54115
	3	5,43	28,7	11,59	9,43229	7,71822	9,49372
	4	5,41	28,65	11,66	9,45813	7,73480	9,51540
Ti30Nb15Ta	6	5,24	28,81	11,71	9,49200	7,86155	9,59640
	7	5,26	28,94	11,75	9,54345	7,90108	9,64877
	8	5,23	28,82	11,72	9,44540	7,82048	9,55329
Ti35Nb10Ta	10	5,34	28,96	11,80	9,55646	7,87927	9,67220
	11	5,39	28,94	11,78	9,56040	7,88124	9,67365
	12	5,37	28,98	11,77	9,55741	7,87852	9,67167
Ti35Nb15Ta	14	5,39	29,13	11,86	9,96685	8,28529	10,11694
	15	5,41	29,35	11,88	10,01180	8,33722	10,17823
	16	5,38	29,21	11,88	9,95350	8,29542	10,13960

**Tabla 11:** Datos de las pesadas y las mediciones dimensionales de las probetas sinterizadas a 1250°C.  
Fuente: Elaboración propia

Composición de las probetas sinterizadas a 1250°C	Muestra	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Anchura (mm)	Peso en seco (g)	Peso sumergido tras saturación (g)	Peso al aire (g)
Ti30Nb10Ta	17	5,50	28,4	11,72	9,48470	7,77887	9,59663
	18	5,48	28,83	11,75	9,47940	7,77239	9,58916
	19	5,44	28,88	11,74	9,41000	7,71430	9,51542
	20	5,45	28,87	11,72	9,38481	7,69663	9,48885
Ti30Nb15Ta	21	5,28	29,06	11,78	9,50544	7,85906	9,62890
	22	5,28	29,05	11,79	9,51350	7,86951	9,63920
	23 (1100 MPa)	4,72	29,98	12,22	9,53082	7,86909	9,54570
	24	5,27	29,02	11,82	9,52050	7,87515	9,64500



Composición de las probetas sinterizadas a 1250°C	Muestra	Espesor (mm)	Longitud (mm)	Anchura (mm)	Peso en seco (g)	Peso sumergido tras saturación (g)	Peso al aire (g)
Ti30Nb15Ta	25	5,26	29,05	11,83	9,49385	7,85772	9,62165
	26	5,39	29,05	11,79	9,54701	7,85965	9,67260
Ti35Nb10Ta	27	5,41	29,01	11,81	9,57128	7,88080	9,69605
	28	5,42	29,07	11,75	9,54351	7,86368	9,67514
	29	5,38	29,1	11,86	9,58320	7,88857	9,70750
Ti35Nb15Ta	30	5,27	29,27	11,91	9,78940	8,13581	9,93868
	31	5,40	29,24	11,90	9,93770	8,24313	10,07885
	32	5,44	29,32	11,87	10,03867	8,34883	10,20350
	33	5,69	29,29	11,86	10,49136	8,72401	10,66548
	34	5,54	29,23	11,85	10,21170	8,48280	10,37305

Con los datos recopilados en las Tabla 10 y 11 y las ecuaciones presentadas en el apartado “8.4.1 Densidad mediante la técnica de Arquímedes” se han obtenido los siguientes valores para cada una de las probetas:

**Tabla 12:** Datos del ensayo densidad mediante la técnica de Arquímedes de las probetas sinterizadas a 1300°C.  
Fuente: Elaboración propia.

Probetas sinterizadas a 1300°C										
Comp.	Prob.	$\rho_t$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V_t$ (cm <sup>3</sup> )	$V_e$ (cm <sup>3</sup> )	$V_{op}$ (cm <sup>3</sup> )	$V_{ip}$ (cm <sup>3</sup> )	$P_a$ (%)	$P_c$ (%)	$\rho_e$ (cm <sup>3</sup> )	$\rho_r$ (%)
Ti30Nb10Ta	2	5,743	1,652	1,728	0,054	0,022	3,13	4,38	5,491	95,616
	3	5,743	1,642	1,714	0,061	0,010	3,58	4,18	5,503	95,819
	4	5,743	1,647	1,723	0,057	0,019	3,32	4,44	5,488	95,565
Ti30Nb15Ta	6	6,022	1,576	1,630	0,104	-0,050	6,40	3,33	5,822	96,674
	7	6,022	1,585	1,642	0,105	-0,048	6,41	3,51	5,811	96,493
	8	6,022	1,568	1,625	0,108	-0,051	6,64	3,47	5,813	96,527
Ti35Nb10Ta	10	5,921	1,614	1,677	0,116	-0,053	6,90	3,77	5,698	96,232
	11	5,921	1,615	1,679	0,113	-0,049	6,74	3,84	5,694	96,159
	12	5,921	1,614	1,679	0,114	-0,050	6,81	3,86	5,693	96,144
Ti35Nb15Ta	14	6,219	1,603	1,682	0,150	-0,071	8,93	4,69	5,927	95,307
	15	6,219	1,610	1,675	0,166	-0,102	9,94	3,86	5,979	96,136
	16	6,219	1,600	1,658	0,186	-0,129	11,22	3,47	6,003	96,527



**Tabla 13:** Datos del ensayo densidad mediante la técnica de Arquímedes de las probetas sinterizadas a 1250°C.  
Fuente: Elaboración propia.

Probetas sinterizadas a 1250°C										
Comp.	Prob.	$\rho_t$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V_t$ (cm <sup>3</sup> )	$V_e$ (cm <sup>3</sup> )	$V_{op}$ (cm <sup>3</sup> )	$V_{ip}$ (cm <sup>3</sup> )	$P_a$ (%)	$P_c$ (%)	$\rho_e$ (cm <sup>3</sup> )	$\rho_r$ (%)
Ti30Nb10Ta	17	5,743	1,652	1,706	0,112	-0,058	6,56	3,18	5,560	96,816
	18	5,743	1,651	1,817	0,110	0,056	6,04	3,30	5,218	90,854
	19	5,743	1,639	1,801	0,105	0,057	5,85	3,37	5,225	90,972
	20	5,743	1,634	1,792	0,104	0,054	5,81	3,20	5,236	91,179
Ti30Nb15Ta	21	6,022	1,578	1,770	0,123	0,068	6,98	4,13	5,371	89,186
	22	6,022	1,580	1,770	0,126	0,064	7,10	3,91	5,376	89,269
	23 (1380 MPa)	6,022	1,583	1,677	0,015	0,079	0,89	4,76	5,685	94,397
	24	6,022	1,581	1,770	0,124	0,064	7,03	3,91	5,379	89,327
	25	6,022	1,577	1,764	0,128	0,060	7,25	3,64	5,382	89,376
Ti35Nb10Ta	26	5,921	1,612	1,813	0,126	0,075	6,93	4,44	5,266	88,938
	27	5,921	1,616	1,815	0,125	0,074	6,87	4,38	5,273	89,051
	28	5,921	1,612	1,811	0,132	0,068	7,27	4,05	5,268	88,978
	29	5,921	1,619	1,819	0,124	0,076	6,83	4,49	5,269	88,981
Ti35Nb15Ta	30	6,219	1,574	1,803	0,149	0,079	8,28	4,81	5,430	87,311
	31	6,219	1,598	1,836	0,141	0,097	7,69	5,70	5,414	87,048
	32	6,219	1,614	1,855	0,165	0,076	8,89	4,48	5,413	87,034
	33	6,219	1,687	1,941	0,174	0,080	8,97	4,55	5,404	86,892
	34	6,219	1,642	1,890	0,161	0,087	8,54	5,03	5,402	86,868

En la Tabla 14 se ha obtenido el valor promedio de la porosidad abierta, la densidad relativa de todas las probetas en función de su composición y la temperatura de sinterizado. Eliminando para el cálculo la probeta 23, ya que esta fue compactada, con presión de 1380 MPa, distinta al resto por un error humano.

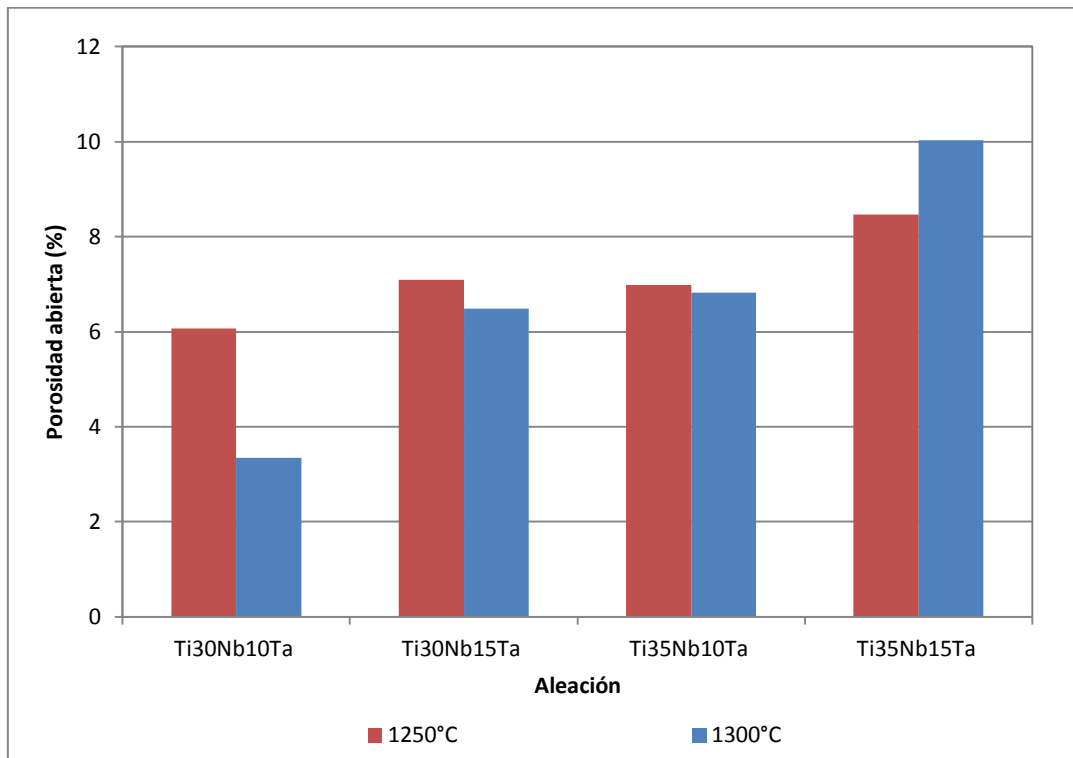
**Tabla 14:** Valores promediados de la densidad relativa, de la porosidad abierta y porosidad cerrada en función de la composición y temperatura de sinterizado.  
Fuente: Elaboración propia

Comp.	Temp. de sinterizado (°C)	$\rho_{rm}$ (%)	$\sigma^2 \rho_r$ (%)	$\rho_{rm}$ en Verde (%)	$P_{am}$ (%)	$\sigma^2 P_a$ (%)	$P_{cm}$ (%)	$\sigma^2 P_c$ (%)
Ti30Nb10Ta	1300	95,67	0,13	64,9	3,35	0,23	4,33	0,13
	1250	92,46	2,91		6,07	0,16	3,27	0,09
Ti30Nb15Ta	1300	96,56	0,10	62,4	6,49	0,13	3,44	0,10
	1250	89,29	0,08		7,09	0,12	3,90	0,20
Ti35Nb10Ta	1300	96,18	0,05	65,1	6,82	0,03	3,82	0,05
	1250	88,99	0,05		6,98	0,20	4,34	0,20
Ti35Nb15Ta	1300	95,99	0,62	62,9	10,03	1,15	4,01	0,62
	1250	87,03	0,18		8,47	0,52	4,91	0,49

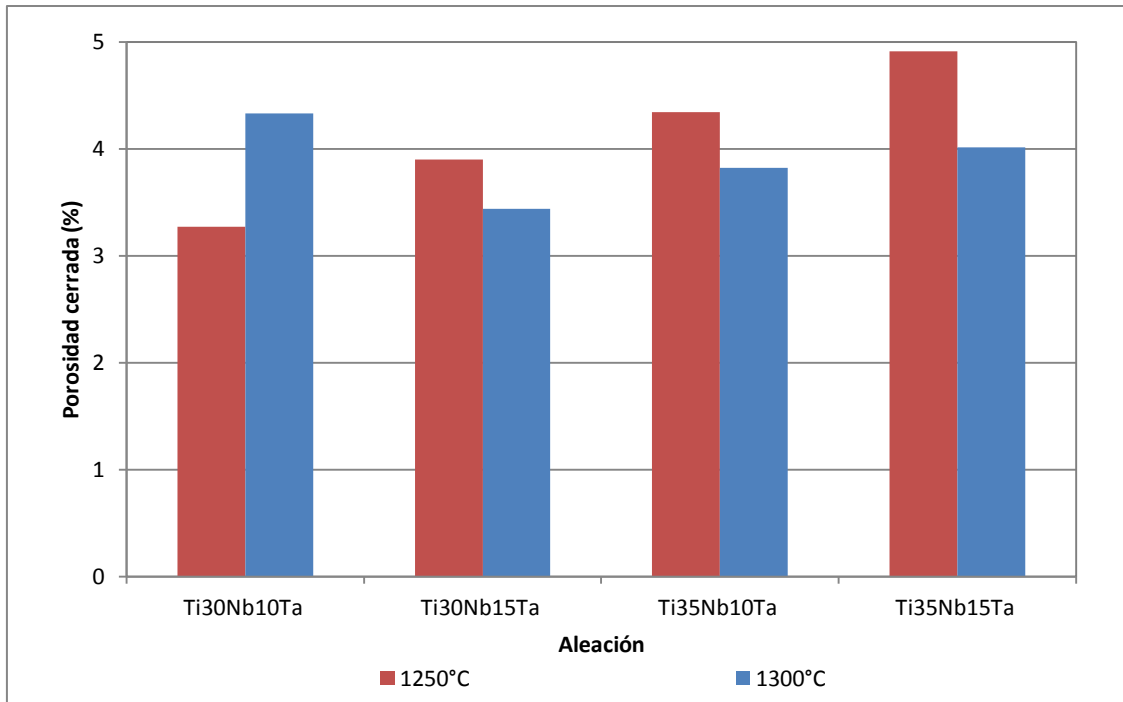


Los valores de la desviación estándar de la densidad relativa y de la porosidad aparente son bajos, indicando que el proceso de sinterizado, a diferentes temperaturas, ha sido homogéneo y presentando una reproducibilidad elevada entre las probetas con la misma composición.

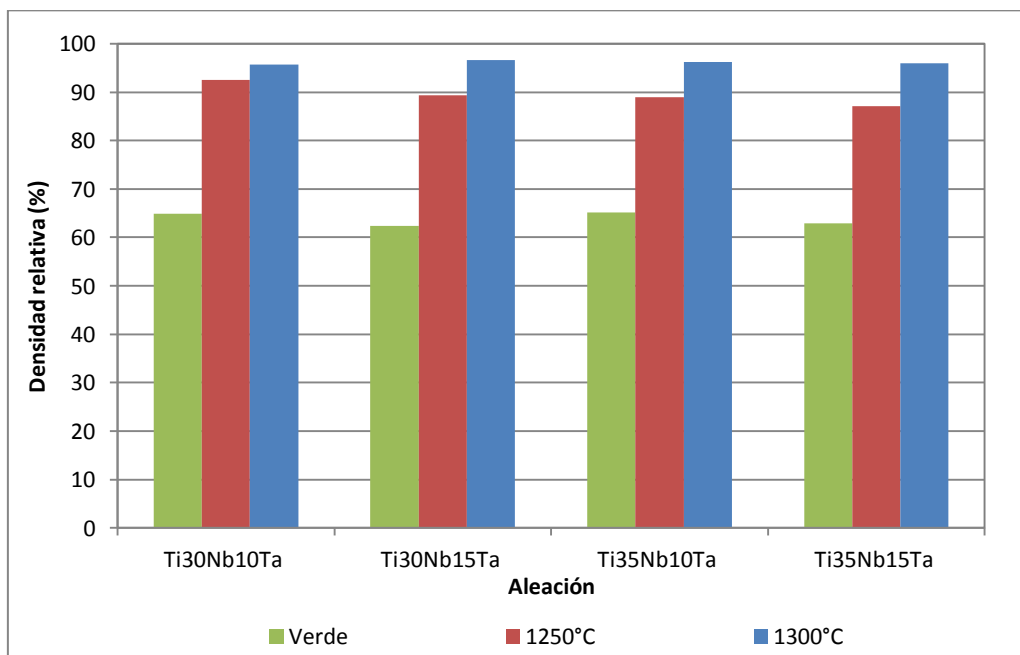
En el Gráfico 9 se observa que la temperatura de sinterizado de 1300 °C presentan valores de porosidad abierta menores que los obtenidos con la temperatura de sinterizado de 1250 °C, para prácticamente todas las aleaciones estudiadas. Este hecho se debe a que la velocidad de redondeo del poro y su desconexión de la red de poros, es una función directa y exponencial con la temperatura de sinterizado. Disminuye esta diferencia a medida que se aumenta el contenido de aleante (Nb y Ta) y también al aumentar el valor de Ta en la composición de la aleación. El motivo principal es que tanto el Nb como el Ta presenta una mayor densidad y temperatura de fusión que el titanio, disminuyendo la difusión durante el proceso de sinterizado y aumentando la porosidad abierta.



**Gráfico 9:** Evolución de la porosidad abierta en función de la composición y temperatura de sinterizado.  
Fuente: Elaboración propia.



**Gráfico 10:** Evolución de la porosidad cerrada en función de la composición y temperatura de sinterizado.  
Fuente: Elaboración propia.



**Gráfico 11:** Evolución de la densidad relativa en función de la composición y temperatura de sinterizado.  
Fuente: Elaboración propia.

En el Gráfico 11 se observa que la temperatura de sinterizado de 1300 °C presenta valores de densidad superiores, para prácticamente todas las aleaciones estudiadas, si se compara con la temperatura de sinterizado de 1250 °C.



El incremento de la temperatura de sinterizado mejora la etapa de densificación y de crecimiento de grano. En esta etapa las partículas independientes empiezan a perder su identidad, aumentando la densidad de la aleación. Por lo tanto, el aumento de la temperatura de sinterizado mejora la difusión en el proceso de sinterizado, aumentando la densidad relativa de la aleación tras el sinterizado.

### 9.2.2 Diseño Factorial de Experimentos para la mejora de densificación de las aleaciones de Ti-Nb-Ta con bajo módulo elástico

El objetivo de este apartado es realizar un Diseño de Experimentos capaz de cuantificar la influencia que tiene cada uno de los factores en el grado de densificación en las aleaciones de Ti-Nb-Ta, obteniendo una aleación con un alto grado de densificación tras el sinterizado.

Este diseño de experimentos debe de ser capaz de establecer y cuantificar las variables que influyen en la densificación de las aleaciones obtenidas por pulvimetalurgia, y en función de la variable respuesta conocer la influencia de las diferentes variables (de entrada) del proceso de forma que se obtenga una alta grado de densificación sobre el producto final.

Para realizar el diseño factorial de experimentos se contemplan: el análisis de los resultados, el análisis de los efectos estimados, el análisis de la varianza, el análisis de la influencia de las variables entrada, el análisis de la influencia de las variables entrada y las conclusiones. Esto mismo se tendrá en cuenta cada vez que se comente el diseño de experimentos.

#### 9.2.2.1 Análisis de los resultados (Statgraphics)

En la Tabla 15 “Datos del diseño factorial para la densificación de las aleaciones de Ti” aparecen los resultados obtenidos tras haber evaluado las diferentes probetas, tomando el valor promedio de una misma composición, sometidas al ensayo de densidad de Arquímedes.

Para el caso de la elección de los distintos niveles dentro de una misma variable de entrada se ha elegido la forma de organizarlos de manera aleatoria.



**Tabla 15:** Datos del diseño factorial para la densificación de las aleaciones de Ti.  
Fuente: Elaboración propia.

Ensayo	Contenido de Nb	Contenido de Ta	Temperatura de sinterizado	Densidad relativa promediada (%)
1	-1	1	-1	89,29
2	1	1	1	95,99
3	1	-1	1	96,18
4	1	-1	-1	88,99
5	-1	-1	-1	92,46
6	-1	-1	1	95,67
7	1	1	-1	87,03
8	-1	1	1	96,56

### 9.2.2.2 Análisis de los efectos estimados

La Tabla 16 “Efectos estimados para la densificación de las aleaciones de Ti” muestra los efectos e interacciones estimadas de las diferentes “Variables Entrada” (Efecto) sobre la “Variable Respuesta” (Densidad relativa).

También aparece el “Error Estándar” de cada uno de los efectos (Variables Entrada) y el error estándar de la combinación de los diferentes efectos. Además en la última columna de la tabla aparece el indicador estadístico V.I.F (Factor de Inflación de la Variancia), el cual adopta valores de 1 para diseños perfectamente ortogonales.

**Tabla 16:** Efectos estimados para la densificación de las aleaciones de Ti.  
Fuente: Elaboración propia.

Efecto	Estimación (RI)	Error Estándar	V.I.F.
Media	92,7713	0,2863	
A: Contenido de Nb en la aleación de Ti	-1,4475	0,5725	1
B: Contenido de Ta en la aleación de Ti	-1,1075	0,5725	1
C: Temperatura de sinterizado	6,6575	0,5725	1
AB	0,0325	0,5725	1
AC	1,4175	0,5725	1
BC	1,4575	0,5725	1

Cuando se realiza la comparación de las *estimaciones de los efectos principales*, interacción de dos factores, con sus desviaciones típicas, diremos que aquellos efectos que presenten una media superior a su desviación típica requieren de una *interpretación*.





Mientras que aquellos efectos cuya media sea un valor similar a su desviación típica diremos que pueden estar generados por ruido y no requieren de una interpretación.

Las comparaciones de las estimaciones con sus errores estándar sugieren que los efectos de contenido de Nb, el contenido de Ta y la temperatura de sinterizado en la aleación de Ti requieren una interpretación. Y además también requiere de interpretación de los efectos generados por la interacción entre el contenido de Nb y la temperatura de sinterizado (AC), así como la interacción entre contenido de Ta y la temperatura de sinterizado (BC).

El efecto de aumento del contenido de Nb es disminuir la densidad relativa, en la estimación promediada, en 1,45 por cien.

El efecto de aumento del contenido de Ta es disminuir la densidad relativa, en la estimación promediada, en 1,11 por cien.

El efecto de aumento de la temperatura de sinterizado es aumentar la densidad relativa, en la estimación promediada, en 6,66 por cien.

El efecto generado por la interacción entre el contenido de Nb y la temperatura de sinterizado es aumentar la densidad relativa, en la estimación promediada, en 1,42 por cien.

El efecto generado por la interacción entre el contenido de Ta y la temperatura de sinterizado es aumentar la densidad relativa, en la estimación promediada, en 1,46 por cien.

#### 9.2.2.3 Análisis de la Varianza

Para el caso estudiado tenemos tres factores (Variables Entrada) que influyen, por lo tanto se realizan los experimentos para todas las combinaciones de los factores estudiados, seguido del ANOVA. Para el análisis de la varianza se han considerado tres probetas de cada composición y temperatura, teniendo un total de 24 experimentos, que son resultado de tres factores a dos niveles y tres muestras de cada una. Los valores utilizados en el análisis de la varianza se muestran en la Tabla 17.



**Tabla 17:** Datos individuales para el Análisis de la Varianza para la densificación de las aleaciones de Ti.  
Fuente: Elaboración propia.

Ensayo	Contenido de Nb	Contenido de Ta	Temperatura de sinterizado	Densidad relativa (%)
1	-1	1	-1	89,186
2	1	1	1	95,307
3	1	-1	1	96,674
4	1	-1	-1	88,938
5	-1	-1	-1	90,854
6	-1	-1	1	95,616
7	1	1	-1	87,311
8	-1	1	1	96,674
9	-1	1	-1	89,286
10	1	1	1	96,136
11	1	-1	1	96,493
12	1	-1	-1	89,051
13	-1	-1	-1	90,972
14	-1	-1	1	95,819
15	1	1	-1	87,048
16	-1	1	1	96,493
17	-1	1	-1	89,327
18	1	1	1	96,527
19	1	-1	1	96,527
20	1	-1	-1	88,978
21	-1	-1	-1	91,179
22	-1	-1	1	95,565
23	1	1	-1	87,034
24	-1	1	1	96,527

Al estudiar individualmente cada una de las probetas los grados libertad, consiguiendo una mayor precisión en el estudio de los efectos basados en el análisis de la varianza. Se puede deducir entonces si cada uno de los factores o una interacción entre ellos tienen influencia significativa en el resultado.

La Tabla 18 “Análisis de la Varianza para la densificación de las aleaciones de Ti” descompone la varianza de la Densidad relativa (variable respuesta) en dos grupos, el primero formado por los efectos y el segundo formado por la interacción de los efectos. Se mide la significación estadística de cada uno de los efectos mediante la comparación de la media de cuadrados con el error experimental estimado.



**Tabla 18:** Análisis de la Varianza para la densificación de las aleaciones de Ti.  
Fuente: Elaboración propia.

Fuente	Sumatorio de Cuadrados	Df	Media de Cuadrados	F-Ratio	P-Value
A: Contenido de Nb en la aleación de Ti	5,48553	1	4,19051	5,48553	0,0000
B: Contenido de Ta en la aleación de Ti	4,00984	1	2,45311	4,00984	0,0000
C: Temperatura de sinterizado	302,417	1	88,6446	302,417	0,0000
AB	0,95441	1	0,00211	0,95441	0,0061
AC	7,49731	1	4,01861	7,49731	0,0000
BC	5,7526	1	4,24861	5,7526	0,0000
Total error	1,65265	1	0,65551		
Total (corr.)	327,77	7			
<b>R- squared (%)</b>		99,50			

El P-Valor del test F de las variables entrada “Contenido de Nb”, “Contenido de Ta” y “Temperatura de sinterizado”, así como para la combinación de efectos, adopta valores inferiores a 0.05 indicando que hay diferencias estadísticamente significativas de cero para un nivel de confianza del 95% entre los valores de los diferentes efectos y sus interacciones, por lo tanto estos efectos y la combinación de estos tendrán una influencia significativa, desde el punto de vista estadístico, en el resultado (densificación).

El modelo estadístico R-Squared indica que el modelo explica el comportamiento del 99,50% de la variabilidad de la densidad relativa de las aleaciones de Ti.

#### 9.2.2.4 Análisis de la influencia de las Variables Entrada

En el Gráfico 12 “Influencia de las Variables Entrada sobre la densificación de las aleaciones”, aparece reflejada la mejor combinación de los niveles de las diferentes variables entrada (efectos), para obtener el mayor valor de densificación de las aleaciones de Ti-Nb-Ta estudiadas.

Para el escenario estudiado el mayor grado de densificación tras el proceso de sinterizado se obtendrá cuando se adicione el contenido de Nb con un porcentaje másico del 30% (nivel “-1”, del efecto A), se adicione el contenido de Ta con un porcentaje del 10 (nivel “-1”, del efecto B) y el proceso de sinterizado ocurra a la temperatura máxima de 1300 °C (nivel “1”, del efecto C); obteniéndose un valor de densidad relativa de 95,67 %.

Standardized Pareto Chart for Densidad relativa

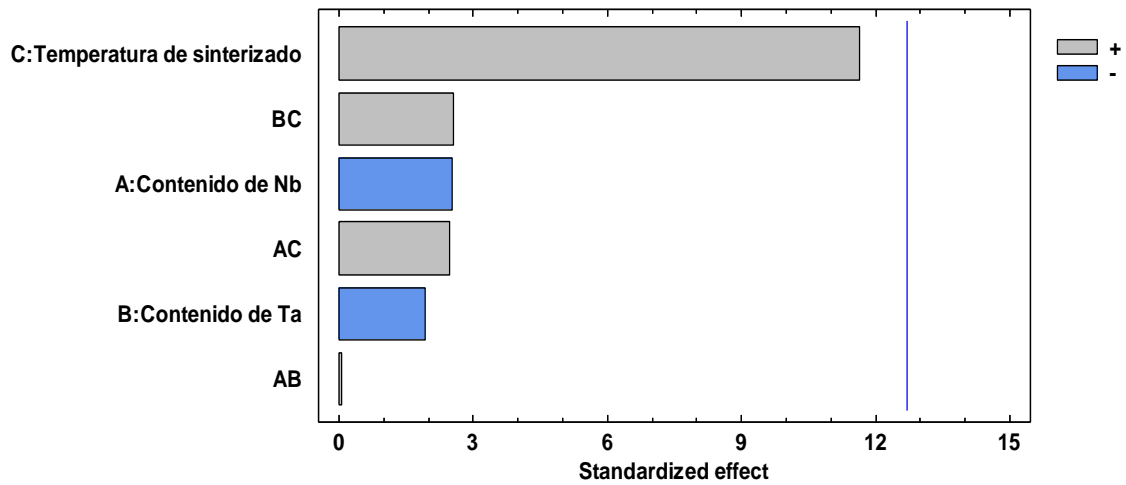


Gráfico 12: Influencia de las Variables de Entrada sobre la densificación de las aleaciones.  
Fuente: Elaboración propia.

#### 9.2.2.5 Análisis individual de la influencia de las Variables Entrada

En el Gráfico 13 “Influencia individual de las Variables Entrada sobre la densificación de las aleaciones de Ti” aparecen reflejadas las influencias de los distintos niveles de una variable entrada (efecto) sobre la densificación o densidad relativa alcanzada por las aleaciones de Ti estudiadas en esta Tesis.

Main Effects Plot for Densidad relativa

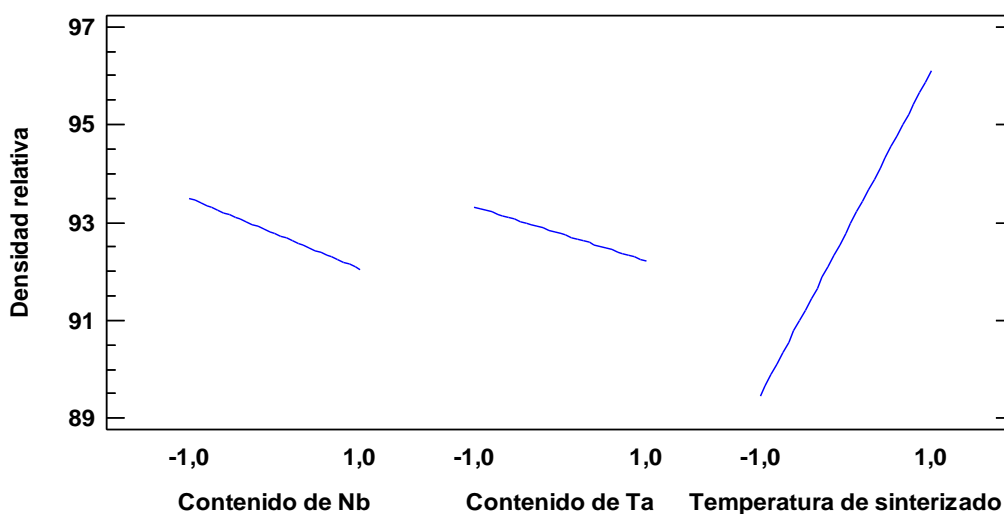


Gráfico 13: Influencia individual de las Variables Entrada sobre la densificación de las aleaciones de Ti.  
Fuente: Elaboración propia.



La variable de entrada “Temperatura de sinterizado” tiene una influencia máxima del 6,66 (%) sobre el valor promedio de la variable respuesta, cuando se incrementa la temperatura máxima alcanzada en el proceso de sinterizado.

La variable de entrada “Contenido de Niobio en la aleación de titanio” tiene una influencia máxima del -1,45 (%) sobre el valor promedio de la variable respuesta, cuando se incrementa el contenido de Nb en la aleación de Ti.

La variable de entrada “Contenido de Tantalio en la aleación de titanio” tiene una influencia máxima del -1,11 (%) sobre el valor promedio de la variable respuesta, cuando se incrementa el contenido de Nb en la aleación de Ti.

#### 9.2.2.6 Conclusiones

El análisis de los resultados ha puesto de manifiesto que los factores individuales y sus interacciones requieren de una interpretación. Se ha demostrado, que existe significancia estadística para afirmar que los efectos anteriores tendrán influencia en el resultado de la variable respuesta.

Como se ha visto, existen diferencias significativas importantes en la densidad relativa cuando se modifica la temperatura de sinterizado en las aleaciones de Ti. Se demuestra, pues, que la temperatura máxima de sinterizado tiene un efecto importante en la velocidad del poro y su desconexión de la red de poros.

La influencia del contenido de Nb o Ta no son factores críticos, ya que no produce una mejora significativa en los valores de densidad relativa alcanzados.

### 9.3 Contracción y cambios dimensionales de las aleaciones

En el apartado “7.4.2 Contracción y cambios dimensionales” se definieron las ecuaciones para obtener los cambios dimensionales y contracción que sufren las distintas aleaciones de titanio.



**Tabla 19:** Contracción de las diferentes aleaciones en función de su composición y temperatura de sinterizado.  
Fuente: Elaboración propia.

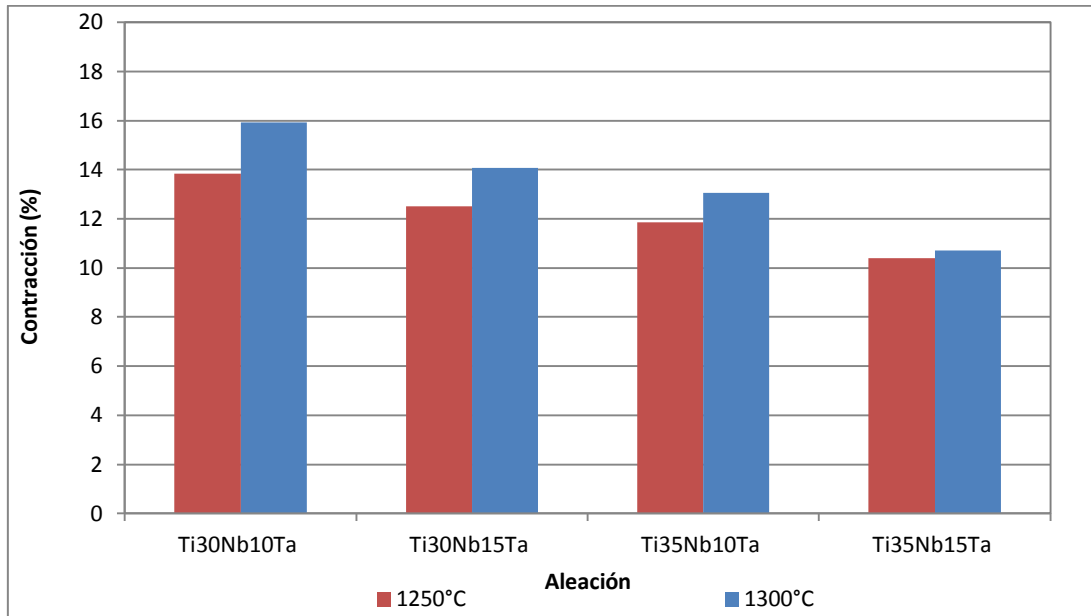
Aleación	Temperatura de sinterizado (°C)	Contracción Promediada (%)	Desviación estándar de la contracción promedio (%)
Ti30Nb10Ta	1300	15,92	0,01
	1250	13,85	0,01
Ti30Nb15Ta	1300	14,07	0,00
	1250	12,51	0,01
Ti35Nb10Ta	1300	13,06	0,01
	1250	11,86	0,01
Ti35Nb15Ta	1300	10,71	0,01
	1250	10,39	0,01

En la Tabla 20 se ha obtenido los valores promedio de la contracción y los cambios dimensionales de las probetas en función de su composición y temperatura de sinterizado. Para el cálculo se ha eliminando la probeta 23, ya que esta fue compactada distinta al resto, con presión de 1380 MPa.

**Tabla 20:** Promedio de los cambios dimensionales de las diferentes aleaciones en función de su composición y temperatura de sinterizado.  
Fuente: Elaboración propia.

Aleación	Temperatura de sinterizado (°C)	Promedio del cambio de espesor (%)	Promedio del cambio de longitud (%)	Promedio del cambio de anchura (%)
Ti30Nb10Ta	1300	4,28	5,33	5,58
	1250	2,89	5,02	4,69
Ti30Nb15Ta	1300	3,38	4,85	4,61
	1250	2,57	4,18	3,83
Ti35Nb10Ta	1300	3,53	4,26	3,85
	1250	2,57	3,98	3,8
Ti35Nb15Ta	1300	2,41	3,66	3,34
	1250	2,21	3,32	3,8

En el Gráfico 14 se observa que la temperatura de sinterizado de 1300 °C, si se compara con la temperatura de sinterizado de 1250 °C, presenta valores de contracción superiores, para todas las aleaciones estudiadas. Este aumento de contracción de las probetas aumenta el incremento de las uniones entre granos y la disminución del tamaño del poro. Este efecto también se reflejaba en porosidad abierta y cerrada menor, así como una densidad relativa superior, en las probetas sinterizadas a 1300 °C, tal y como se observo en el apartado anterior.



**Gráfico 14:** Evolución de la contracción de las aleaciones en función de la composición y temperatura de sinterizado.  
Fuente: Elaboración propia.

## 9.4 Resultados de la Caracterización Microestructural

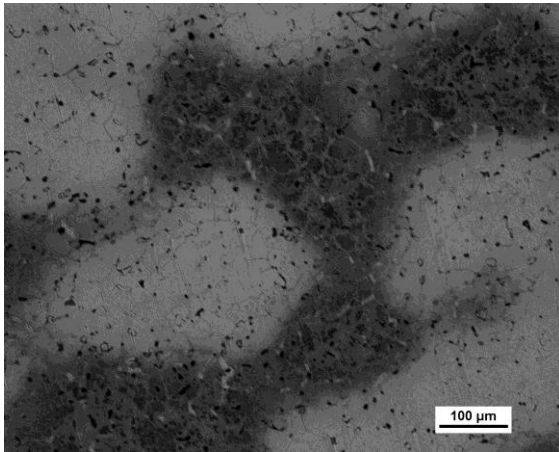
En el apartado “7.5 Caracterización Microestructural” se definió la técnica y la forma de preparación metalográfica, cuyo objetivo es estudiar las fases de la aleación, morfología y tamaño del grano, distribución de componentes y porosidad de las diferentes aleaciones estudiadas.

### 9.4.1 Microscopía Óptica

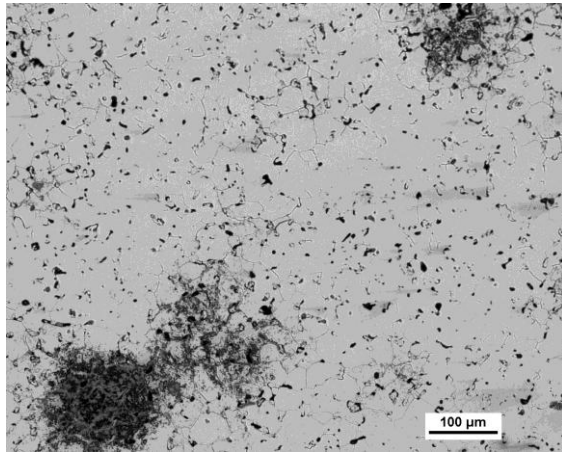
Mediante las imágenes obtenidas con microscopía óptica se ha estudiado la microestructura de las aleaciones de Ti, en función del contenido de elementos y la temperatura de sinterizado.

Se muestran las imágenes de las aleaciones de titanio estudiadas, las cuales han sido atacadas con reactivo Kroll para revelar su microestructura de las aleaciones. Se puede observar que en algunas zonas existe una falta de ataque químico (zonas claras), esto es debido a la heterogeneidad composicional y la formación de la fase  $\beta$ , la cual es más resistente a ser atacada.

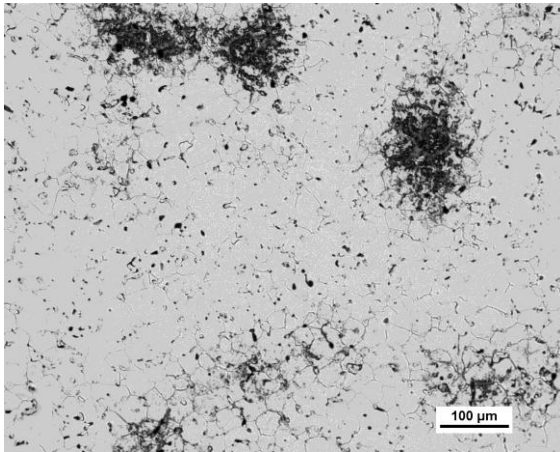




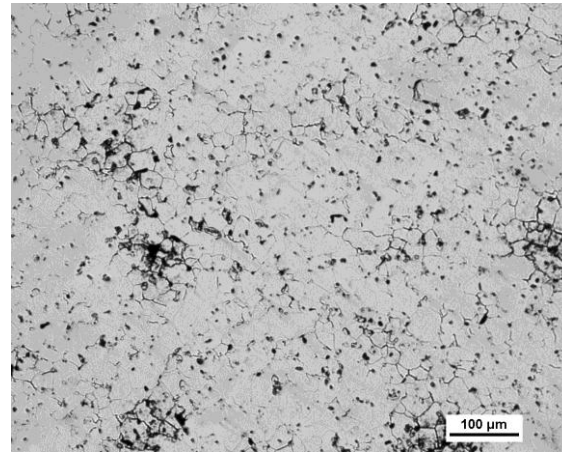
**Ilustración 34:** Microscopía Óptica a 100x del Ti30Nb10Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



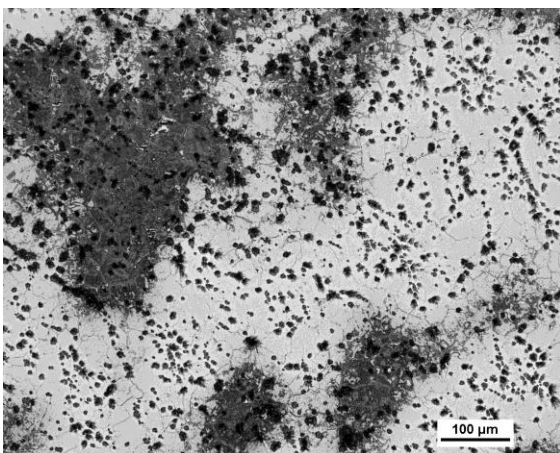
**Ilustración 35:** Microscopía Óptica a 100x del Ti30Nb15Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



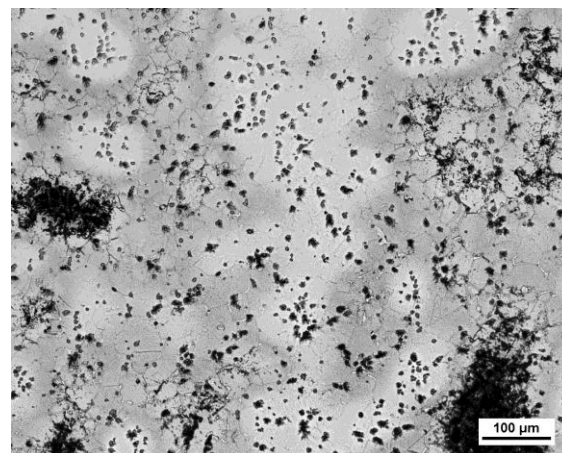
**Ilustración 36:** Microscopía Óptica a 100x del Ti35Nb10Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



**Ilustración 37:** Microscopía Óptica a 100x del Ti35Nb15Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.

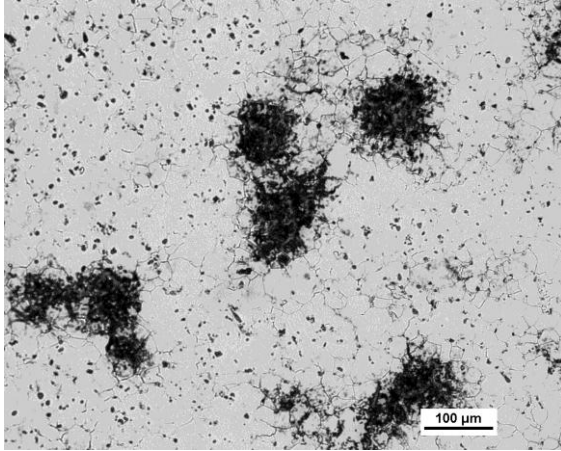


**Ilustración 38:** Microscopía Óptica a 100x del Ti30Nb10Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.

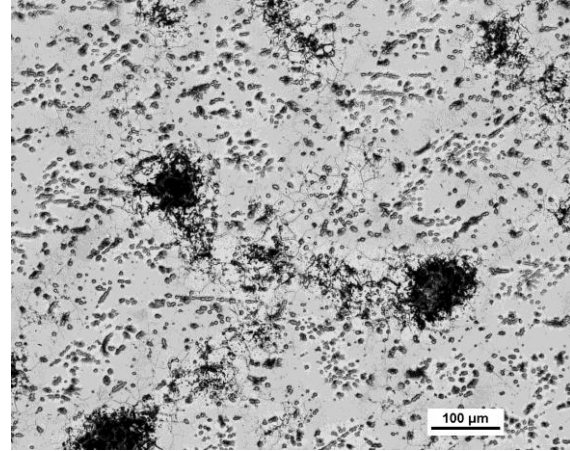


**Ilustración 39:** Microscopía Óptica a 100x del Ti30Nb15Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



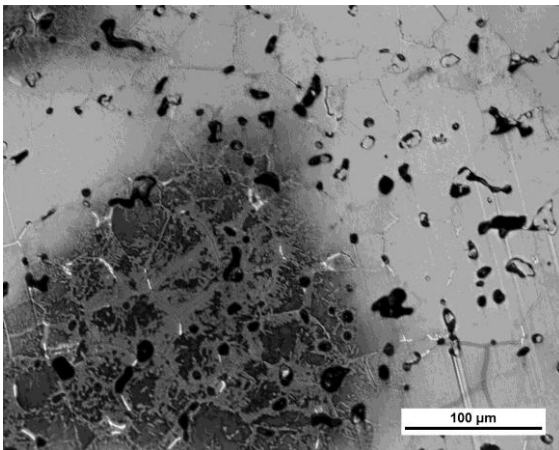


**Ilustración 40:** Microscopía Óptica a 100x del Ti35Nb10Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.

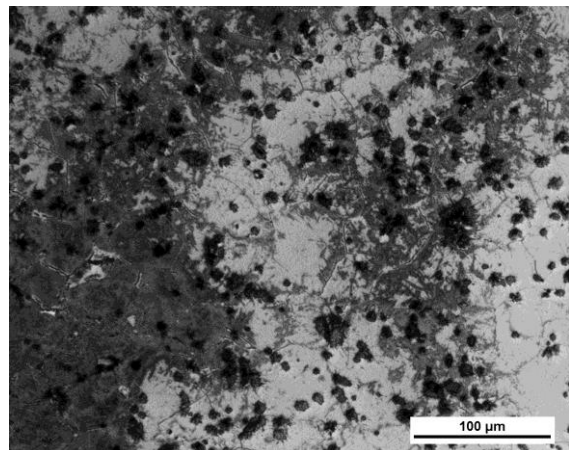


**Ilustración 41:** Microscopía Óptica a 100x del Ti35Nb15Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.

Existen zonas, con un contenido del 30% en peso de niobio y 10% de Tantalio en las que los granos son predominantemente microestructura  $\alpha$ , aunque se modifique la temperatura máxima de sinterizado (Ilustración 34 y 38). A medida que el contenido de aleante en la aleación va aumentando se aprecia una disminución gradual de las zonas completamente  $\alpha$  (Ilustración 38 y 40).

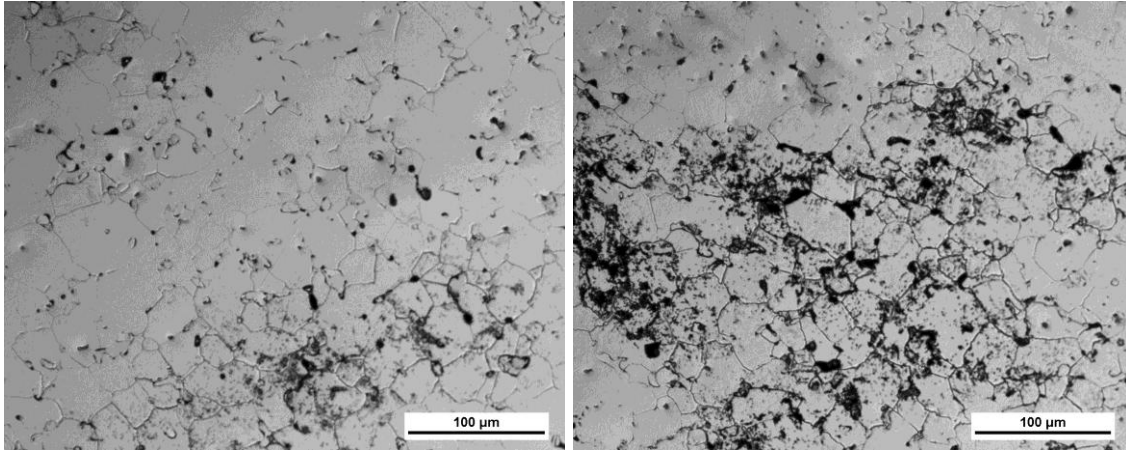


**Ilustración 42:** Microscopía Óptica a 200x del Ti30Nb10Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



**Ilustración 43:** Microscopía Óptica a 200x del Ti30Nb10Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.

Cuando el contenido de los elementos aleantes aumenta van desapareciendo las zonas completamente  $\alpha$ , transformándose en zonas en las que aparecen pequeñas lamelas de microestructura  $\alpha$ , las cuales crecen de forma perpendicular al borde de grano, mientras que en el centro del grano la microestructura es totalmente  $\beta$  (Ilustración 42 y 43).



**Ilustración 44:** Microscopía Óptica a 200x del Ti35Nb10Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.

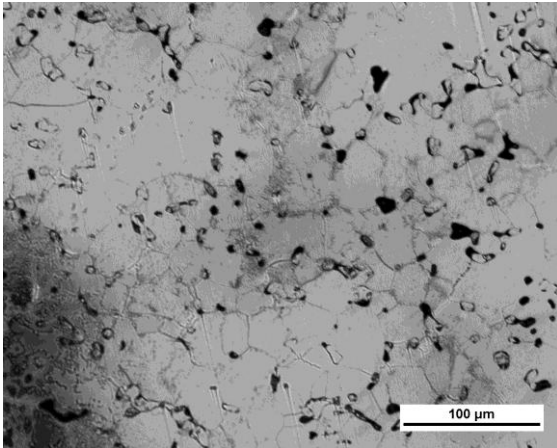
**Ilustración 45:** Microscopía Óptica a 200x del Ti35Nb15Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.

La observación de la microestructura, mediante la técnica de microscopía óptica, de las aleaciones de titanio estudiadas muestra que estas presentan predominantemente una microestructura  $\beta$ , con pequeñas zonas completamente  $\alpha$  y zonas  $\alpha+\beta$ . El contenido de lamelas  $\alpha$  disminuye al aumentar el contenido de elementos aleantes y la temperatura de sinterizado. Con una mayor temperatura de sinterizado se mejora la difusión de los elementos aleantes, consiguiendo una mejor homogeneidad de la aleación y disminuyendo las zonas con lamelas de tipo  $\alpha$ .

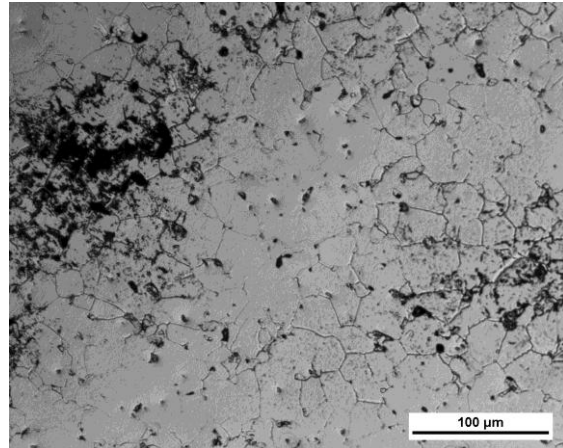
El tipo de grano que prevalece en todas las muestras es de tipo equiaxial, ya que en todos los casos el enfriamiento ha sido lento y uniforme, por lo que ha habido suficiente tiempo y calor para que no se formen granos dendríticos.

No ha sido posible medir el tamaño de grano, dado que el ataque químico no ha sido capaz de revelar el borde de grano para su medición mediante tratamiento de imagen.

Aunque mediante la evaluación de las imágenes obtenidas a 200x se observa que a medida que el contenido de elementos estabilizantes aumenta el tamaño de grano disminuye (Ilustración 46 y 47). También se observa que a una misma composición a medida que se aumenta la temperatura de sinterizado aumenta el tamaño de grano.



**Ilustración 46:** Microscopía Óptica a 200x del Ti30Nb10Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



**Ilustración 47:** Microscopía Óptica a 200x del Ti35Nb15Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.

#### 9.4.2 Microscopía electrónica

Se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido (SEM) para estudiar con mayor resolución las microestructuras presentes en el borde grano y observar las diferencias de material dentro del material.

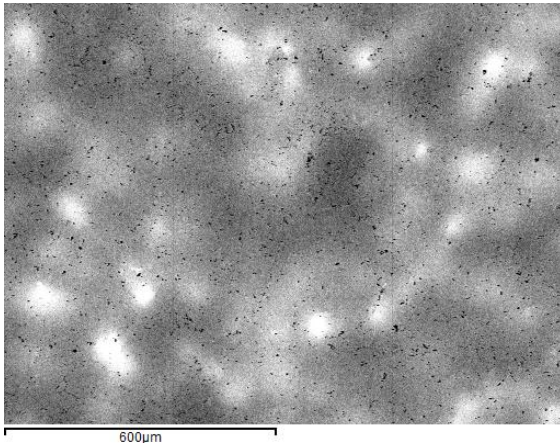
Mediante la utilización de la técnica de electrones retrodispersados (BS) se puede conocer de forma global la distribución de los diferentes compuestos que forman la aleación. Esta técnica representa los elementos con mayor densidad (Ta y Nb) de color más claro que los elementos más ligeros (Ti).

Además, mediante el análisis por “Espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDX)” se ha estudiado la distribución, mediante el estudio de “Dop Maps” y “Line Profile”, de los elementos aleantes dentro la aleación en algunas zonas de las probetas.

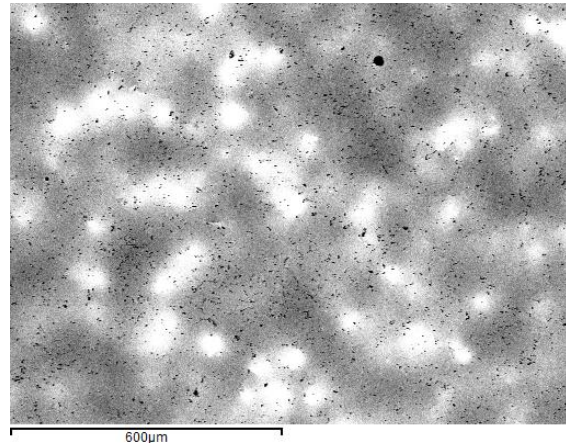


#### 9.4.2.1 Distribución del Nb y Ta en las aleaciones estudiadas

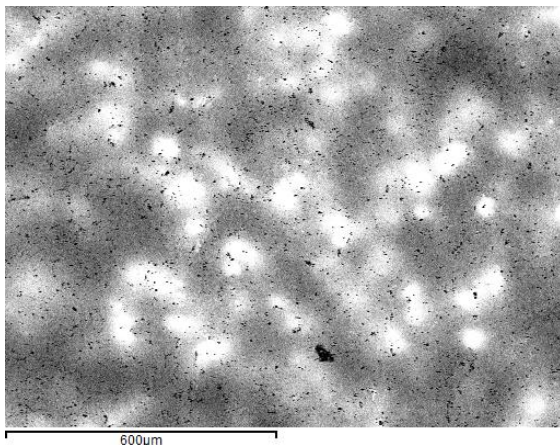
A continuación se ilustran las imágenes tomadas mediante la técnica de electrones retrodispersados (BS) de las diferentes aleaciones, en función de su temperatura máxima de sinterizado y contenido de elementos aleantes.



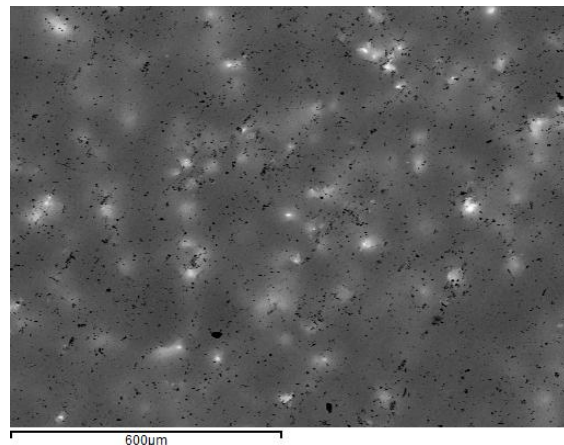
**Ilustración 48:** SEM a 100x BS del Ti30Nb10Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



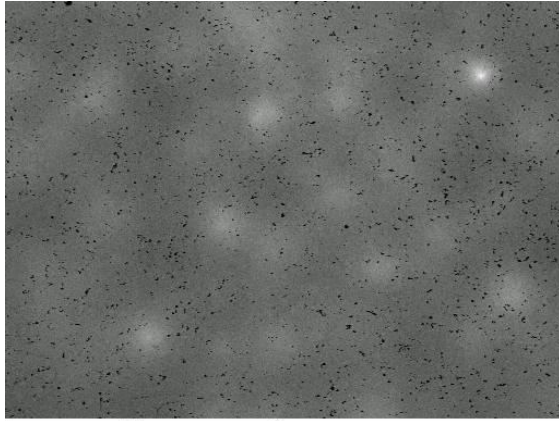
**Ilustración 49:** SEM a 100x BS del Ti30Nb15Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



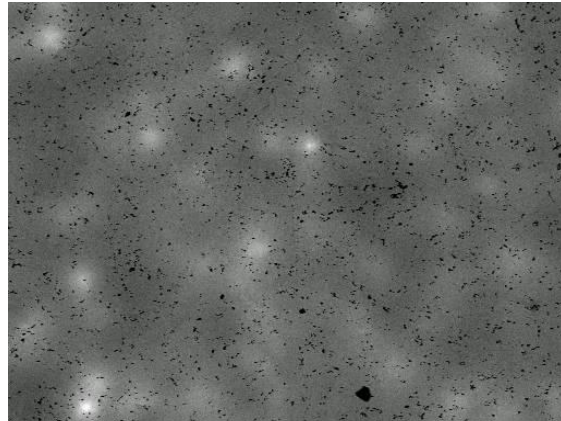
**Ilustración 50:** SEM a 100x BS del Ti35Nb10Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



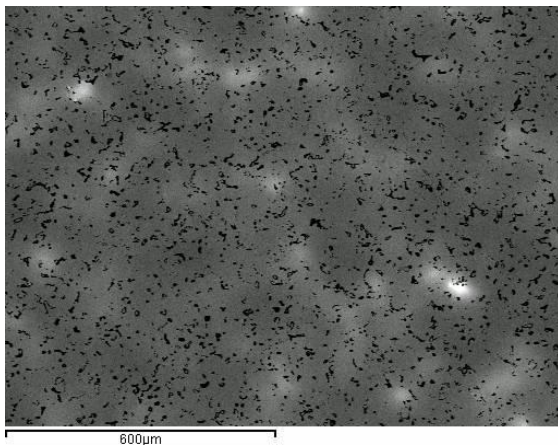
**Ilustración 51:** SEM a 100x BS del Ti35Nb15Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



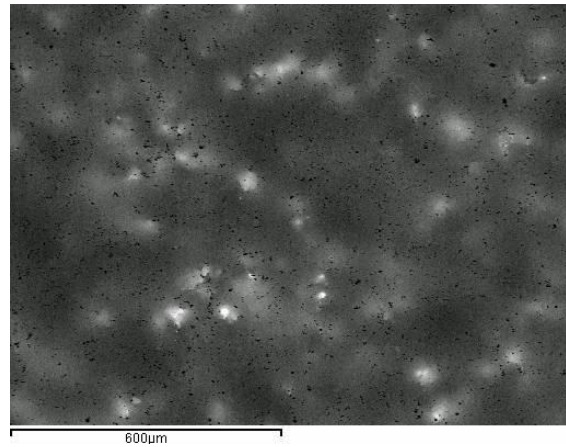
**Ilustración 52:** SEM a 100x BS del Ti30Nb10Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



**Ilustración 53:** SEM a 100x BS del Ti30Nb15Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



**Ilustración 54:** SEM a 100x BS del Ti35Nb10Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



**Ilustración 55:** SEM a 100x BS del Ti35Nb15Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.

Se observa que a medida que se aumenta el contenido de Ta y/o Nb en la aleación existe una mayor diferencia de tonalidad en la escala de grises. Este hecho se produce por la diferencia de composición química entre las diferentes zonas de la aleación, indicando una zona con falta de homogeneidad y presentando mayor contenido de elementos aleantes. Aquellas aleaciones que han sido sinterizadas a la temperatura de 1250 °C presentan mayores áreas coloreadas en blanco, que las sinterizadas a la temperatura de 1300 °C. Aumentando la temperatura de sinterizado se mejora la difusión de los elementos que conforman la aleación, mejorando la homogeneidad final de la muestra (ejemplo: Ilustración 48 y 52).



#### 9.4.2.2 Composición de las diferentes aleaciones de Ti mediante EDX

Se ha realizado un análisis cuantitativo, mediante EDX, de las ilustraciones anteriormente presentadas para obtener la composición másica de las diferentes aleaciones, en función de su temperatura de sinterizado. Su objetivo ha sido comprobar la composición de las aleaciones estudiadas y corroborar la relación estequiometría entre los elementos presentes. Esta información aparece resumida en la siguiente tabla:

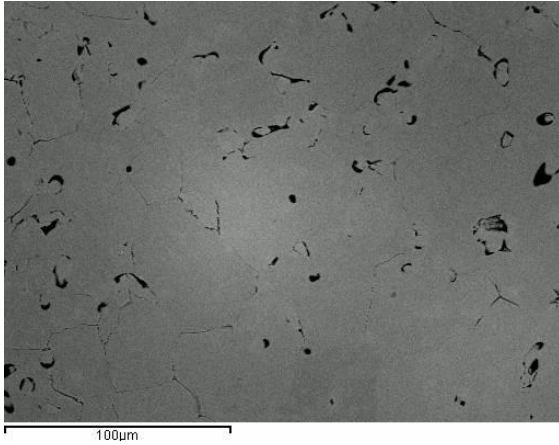
**Tabla 21:** Composición de las diferentes aleaciones de Ti mediante EDX.  
Fuente: Elaboración propia.

Probeta	Temperatura máxima de sinterizado (°C)	Ti (%)	Nb (%)	Ta (%)
M2 Ti30Nb10Ta BS x100	1250	57,86	30,55	11,59
M18 Ti30Nb10Ta BS x100	1300	57,73	31,55	10,73
M8 Ti30Nb15Ta BS x100	1250	52,10	30,48	17,40
M22 Ti30Nb15Ta BS x100	1300	52,66	31,04	16,30
M11 Ti35Nb10Ta BS x100	1250	52,02	36,32	11,66
M27 Ti35Nb10Ta BS x100	1300	53,01	36,08	10,90
M14 Ti35Nb15Ta BS x100	1250	46,43	36,78	16,79
M32 Ti35Nb15Ta BS x100	1300	48,04	36,08	15,89

Las composiciones másicas de las aleaciones estudiadas mediante EDX son similares a los valores a las definidas en la Tabla 4 “Formulación de las aleaciones de Titanio” perteneciente al apartado “8.1 Formulación de las aleaciones”. Los resultados muestran pequeñas variaciones y los valores se encuentran muy próximos a los valores estequiométricos.

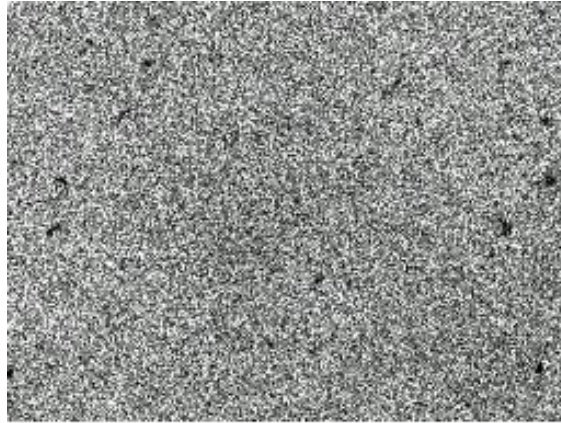
También se ha realizado una comparación de dos “Mapas de elementos (Dop maps)”, mediante EDX, en la aleación Ti30Nb10Ta sinterizada a 1300 °C (con menor cantidad de elementos aleantes) con respecto a la aleación Ti35Nb15Ta sinterizada a 1250 °C (con mayor contenido de elementos aleantes). Con esta técnica, con la cual se han evaluado todas las aleaciones, se obtiene una imagen análoga a la representación SEM convencional, pero donde la mayor concentración relativa de un elemento concreto viene indicada por la mayor cantidad de píxeles blancos.





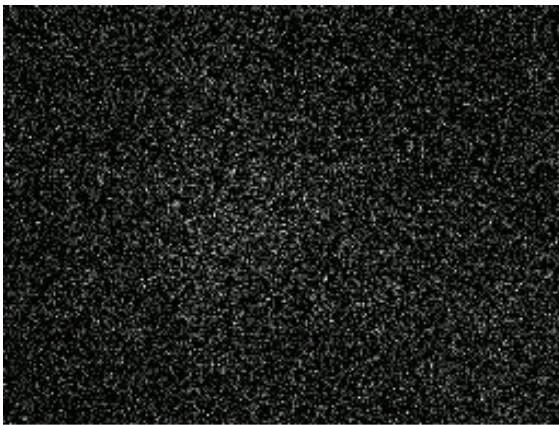
**Ilustración 56:** SEM a 500x BS del Ti30Nb10Ta a 1300 °C.

Fuente: Elaboración propia.



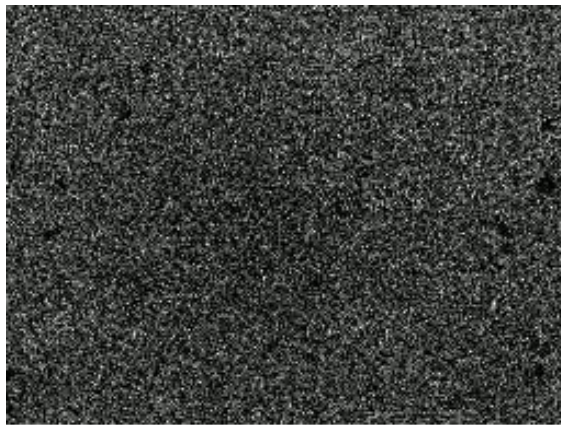
**Ilustración 57:** SEM Ti EDX a 500x BS del Ti30Nb10Ta a 1300 °C.

Fuente: Elaboración propia



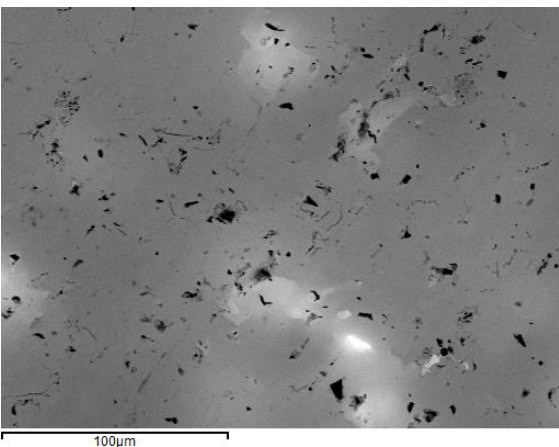
**Ilustración 58:** SEM Nb EDX a 500x BS del Ti30Nb10Ta a 1300 °C.

Fuente: Elaboración propia.



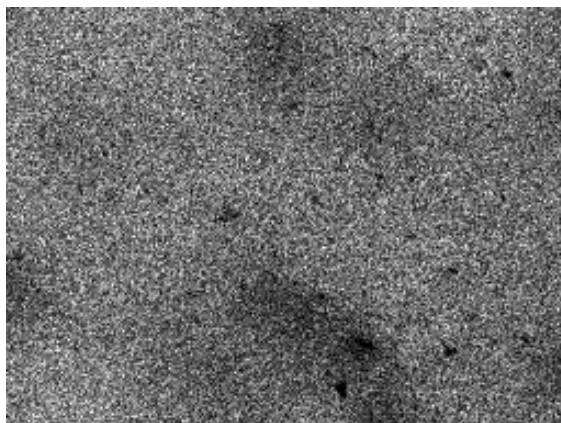
**Ilustración 59:** SEM Ta EDX a 500x BS del Ti30Nb10Ta a 1300 °C.

Fuente: Elaboración propia.



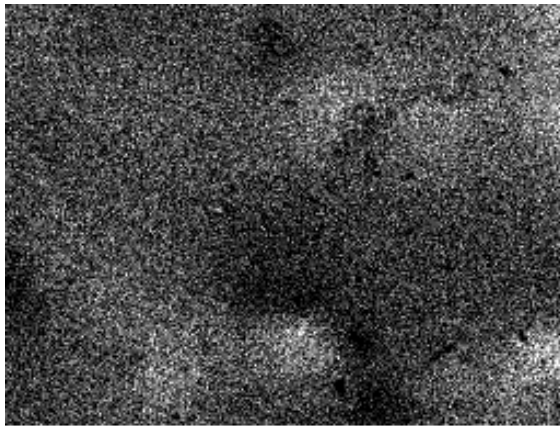
**Ilustración 60:** SEM a 500x BS del Ti35Nb15Ta a 1250 °C.

Fuente: Elaboración propia.



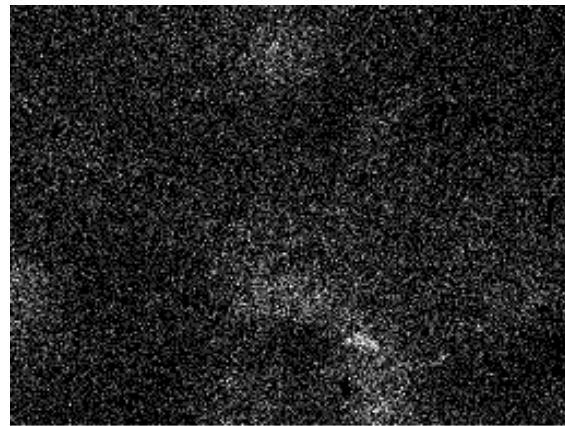
**Ilustración 61:** SEM Ti EDX a 500x BS del Ti35Nb15Ta a 1250 °C.

Fuente: Elaboración propia.



100μm

**Ilustración 62:** SEM Nb EDX a 500x BS del Ti35Nb15Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.

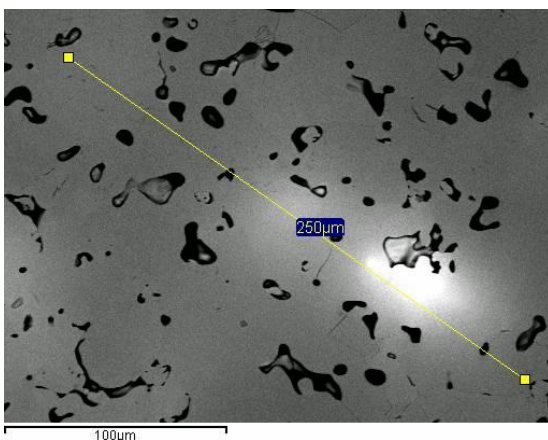


100μm

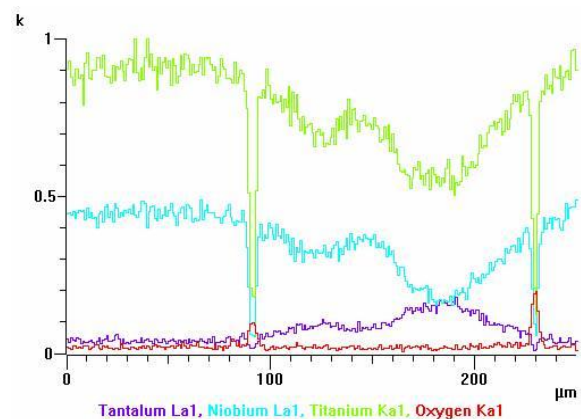
**Ilustración 63:** SEM Ta EDX a 500x BS del Ti35Nb15Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.

De las imágenes tomadas se observa que las zonas detectadas con mayor concentración de Nb o Ta serán para la aleación Ti35Nb15Ta. Se ha observado que las zonas más blancas, de la aleación sinterizada a 1250 °C, presentan una carencia de Ti y Nb (Ilustración 61 y 62), la cual se ve sustituida por una mayor concentración de Ta (Ilustración 63).

Por último, se ha estudiado la evolución de la presencia de los diferentes elementos que conforman la aleación. Para ello se ha evaluado un análisis de línea (Line profile), mediante EDX, donde se observa una variación de la composición de la aleación. En la que se ha representado la abundancia relativa de los tres elementos principales, más oxígeno, a lo largo de una línea predeterminada en una zona de interés.

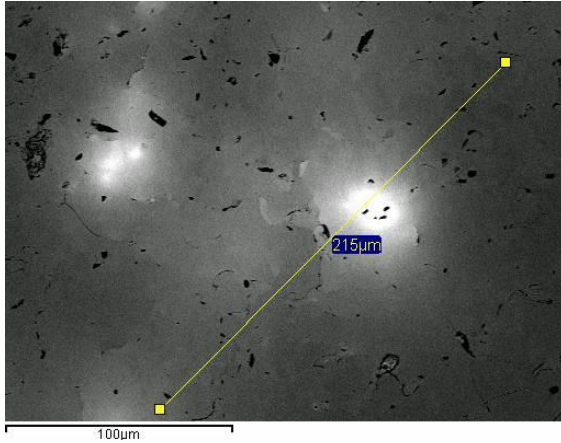


**Ilustración 64:** SEM EDX a 500x BS del Ti35Nb10Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.

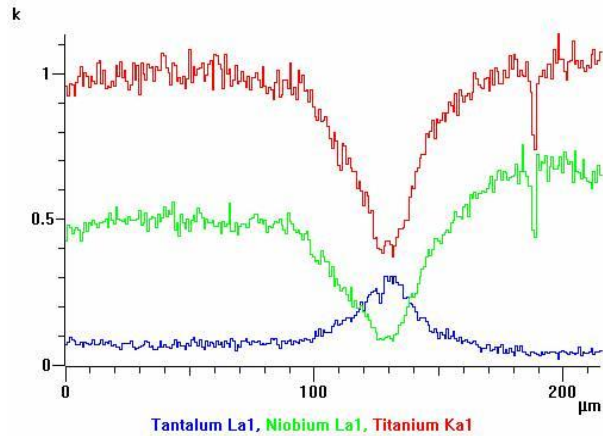


**Gráfico 15:** Evolución de la composición química en la Ti35Nb10Ta a 1300 °C (500x BS SEM).  
Fuente: Elaboración propia.





**Ilustración 65:** SEM EDX a 500x BS del Ti35Nb15Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



**Gráfico 16:** Evolución de la composición química en la Ti35Nb15Ta a 1300 °C (500x BS SEM).  
Fuente: Elaboración propia.

En los Gráficos 15 y 16 se observa que cuando la cuantificación mediante EDX atraviesa una zona con porosidad, esta se representa con una caída en la detección de los elementos aleantes, y con un aumento de la detección del oxígeno.

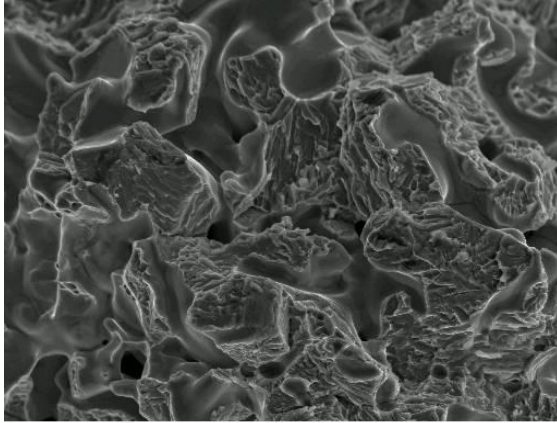
Mientras que las zonas más claras representadas en las Ilustraciones 64 y 65 quedan reflejadas en los gráficos como zonas con una disminución del contenido de Ti y Nb, un aumento del contenido de Ta, poniendo de manifiesto que ha existido difusión entre los elementos. Este hecho se debe a que el Ta presenta una densidad superior a la del Ti y a la del Nb.

#### 9.4.2.3 Estudio mediante SEM de la fractura de las aleaciones de Titanio

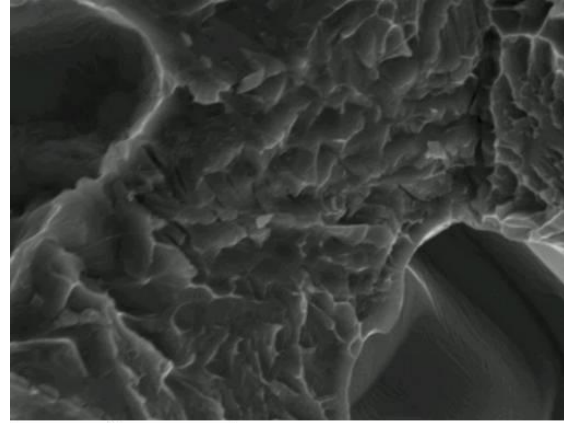
A continuación aparecen representadas las superficies a fractura, tras el ensayo de flexión biaxial a tres puntos, para las diferentes aleaciones de Ti estudiadas.

Todas las aleaciones presentan una fractura dúctil-frágil, en las que se puede observar la presencia de dimples o cavidades (Ilustración 68 y 73) característica de la fractura dúctil. La zona con hoyuelos muestra un mayor alargamiento, debido a un alto flujo plástico. Esta morfología se atribuye a la capacidad que tiene el material en absorber energía, y es característica de un metal dúctil. También se pueden observar la presencia de planos de decohesión (Ilustración 72) típicos de una fractura totalmente frágil.

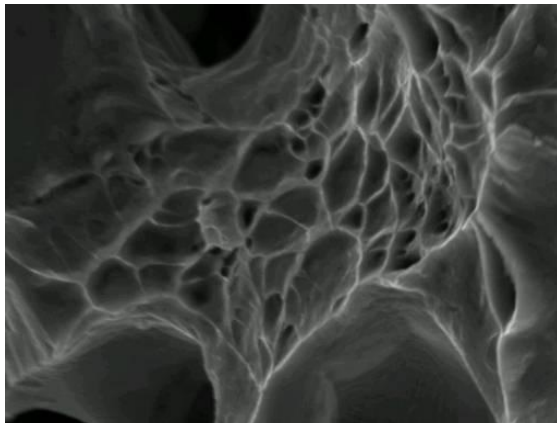
El comportamiento dúctil-frágil está asociado a la presencia de una estructura martensítica o fase  $\alpha$  (frágil), conjuntamente con una estructura austenítica o fase  $\beta$  (dúctil).



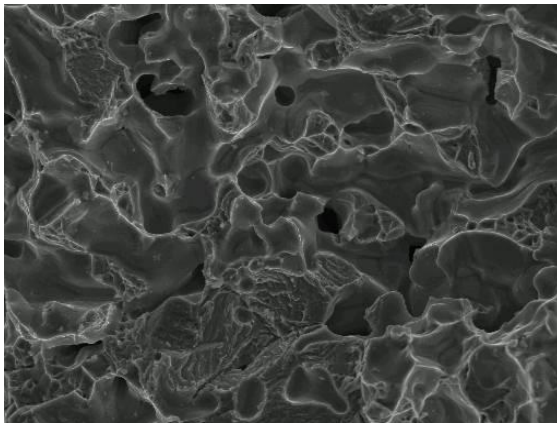
**Ilustración 66:** SEM a 5000x Fractura dúctil Ti30Nb10Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



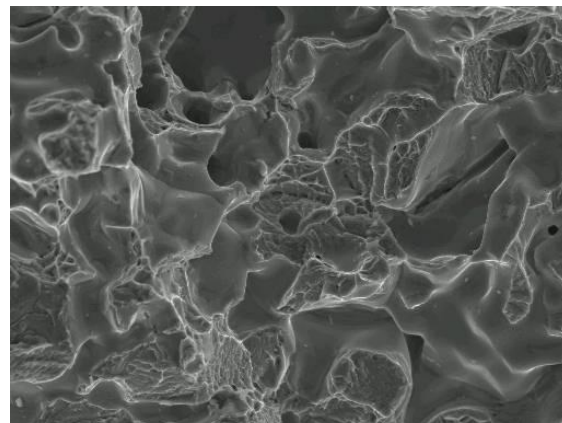
**Ilustración 67:** SEM a 5000x Fractura dúctil-frágil Ti30Nb10Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



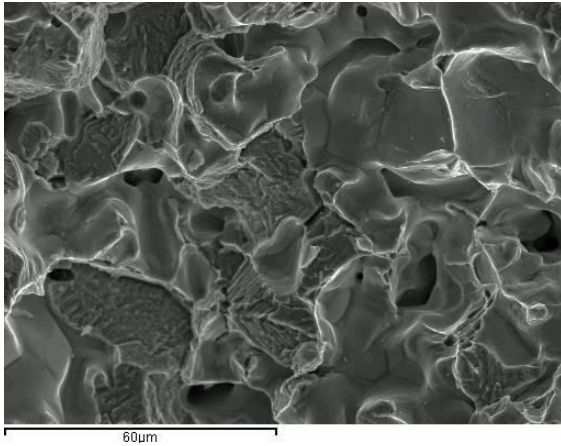
**Ilustración 68:** SEM a 1000x Fractura dúctil Ti30Nb10Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



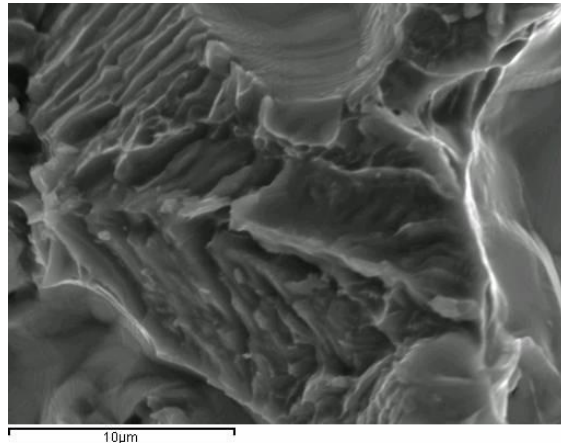
**Ilustración 69:** SEM a 1000x Fractura dúctil-frágil Ti30Nb10Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



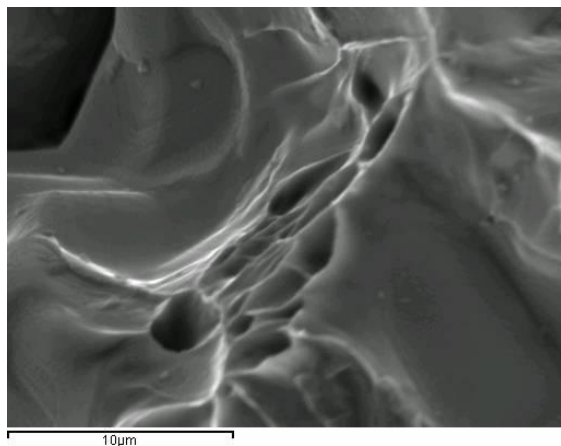
**Ilustración 70:** SEM a 1000x Fractura dúctil-frágil Ti30Nb15Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



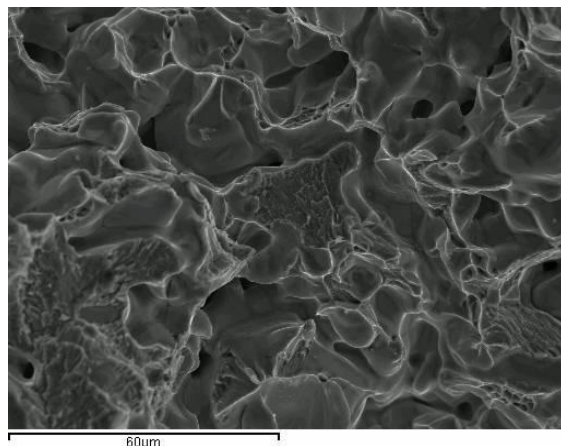
**Ilustración 71:** SEM a 1000x Fractura dúctil-frágil  
Ti35Nb10Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



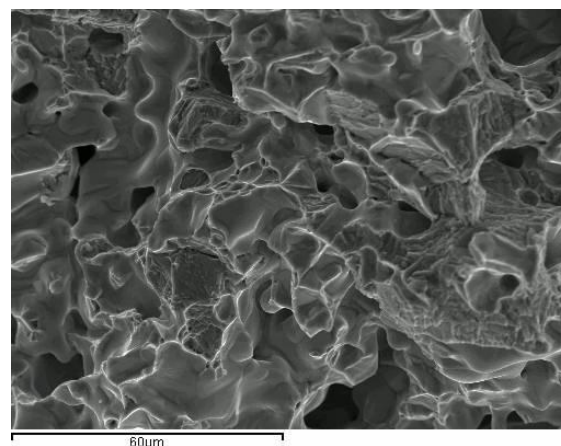
**Ilustración 72:** SEM a 5000x Fractura Frágil  
Ti35Nb10Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



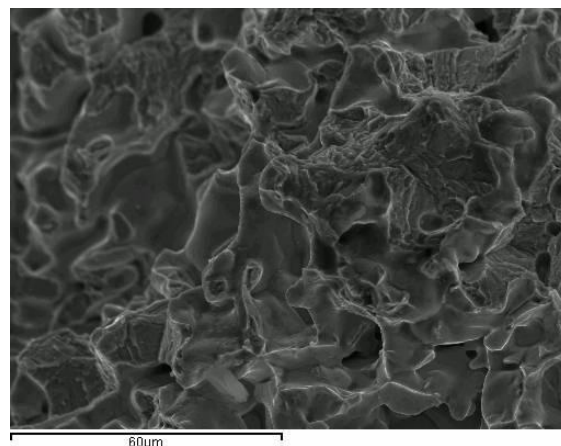
**Ilustración 73:** SEM a 5000x Fractura Dúctil Ti35Nb10Ta  
a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



**Ilustración 74:** SEM a 1000x Fractura dúctil-frágil  
Ti35Nb10Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



**Ilustración 75:** SEM a 1000x Fractura dúctil-frágil  
Ti35Nb15Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



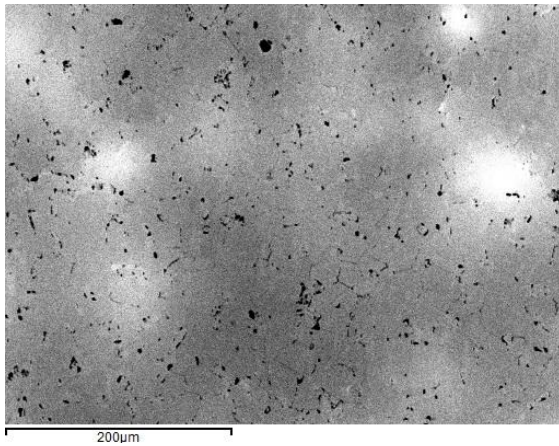
**Ilustración 76:** SEM a 1000x Fractura dúctil-frágil  
Ti35Nb15Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



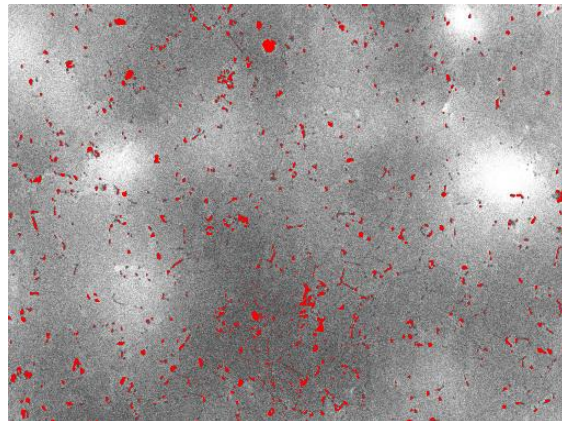
#### 9.4.2.4 Estudio de la porosidad interna de las aleaciones de Titanio

Mediante la utilización de un programa de tratamiento de imagen ha sido posible medir la porosidad interna de las diferentes aleaciones estudiadas. Para ello, se han utilizado las imágenes tomadas a 250x SEM de las probetas sin atacar, dado que la imagen es más homogénea y está mejor definido el borde del poro.

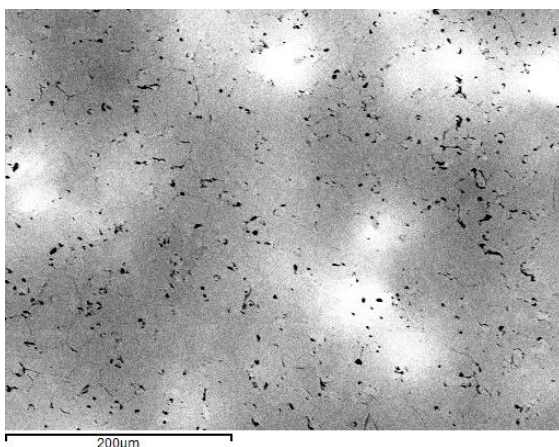
Las imágenes con las que se trabajó para obtener la porosidad interna se muestran a continuación, donde el color rojo son los píxeles que se consideran como poro. En el que el programa realiza un recuento automático de los píxeles rojos y los que no lo están, obteniendo finalmente el porcentaje de porosidad interna.



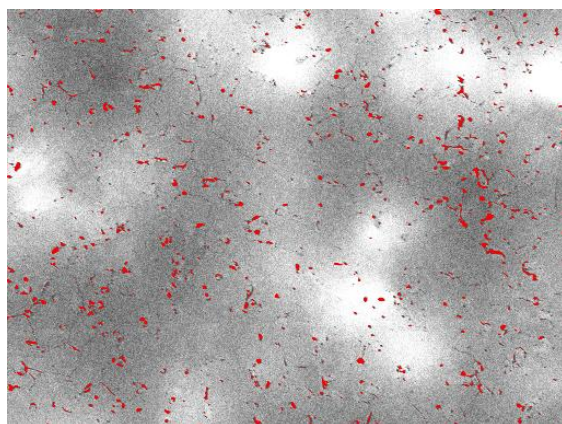
**Ilustración 77:** SEM a 250x del Ti30Nb10Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



**Ilustración 78:** SEM a 250x del Ti30Nb10Ta a 1250 °C con tratamiento de imagen para porosidad.  
Fuente: Elaboración propia.

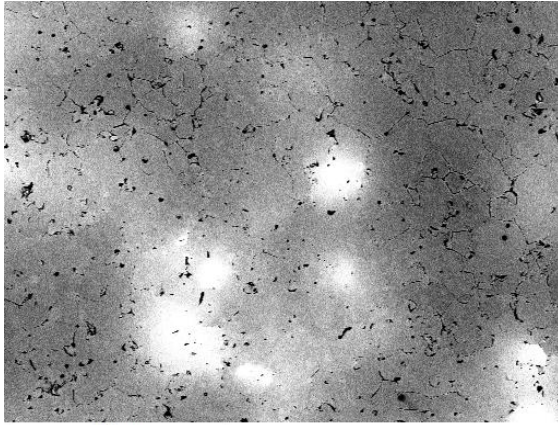


**Ilustración 79:** SEM a 250x del Ti30Nb15Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.

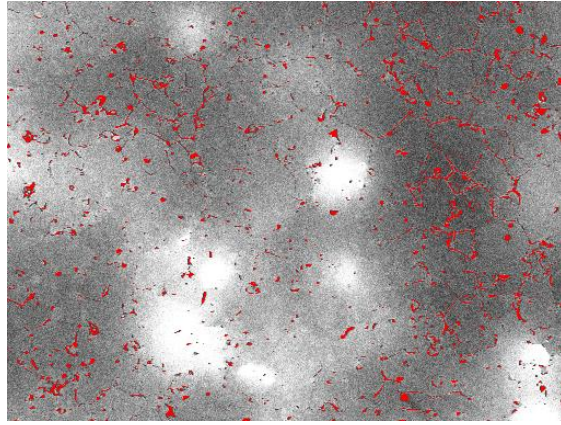


**Ilustración 80:** SEM a 250x del Ti30Nb10Ta a 1250 °C con tratamiento de imagen para porosidad.  
Fuente: Elaboración propia.

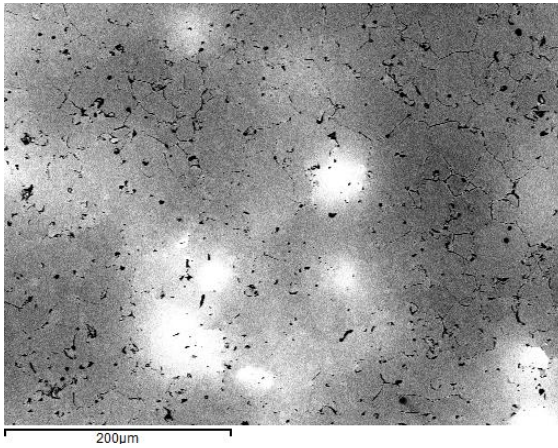




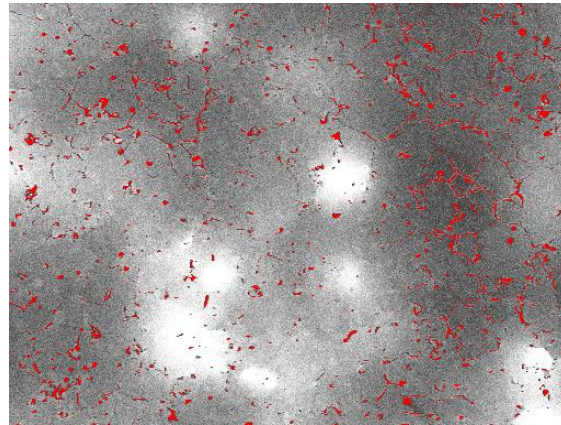
**Ilustración 81:** SEM a 250x del Ti30Nb15Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



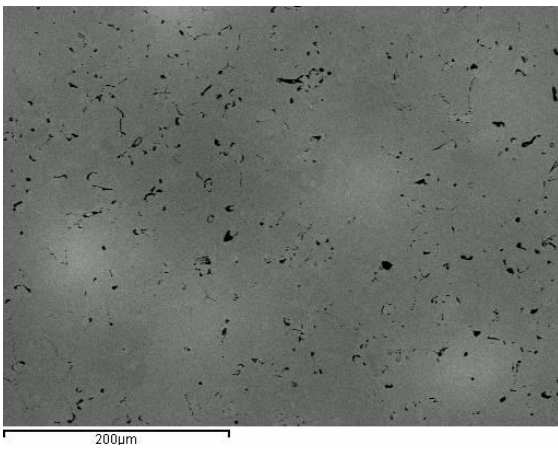
**Ilustración 82:** SEM a 250x del Ti30Nb15Ta a 1250 °C con tratamiento de imagen para porosidad.  
Fuente: Elaboración propia.



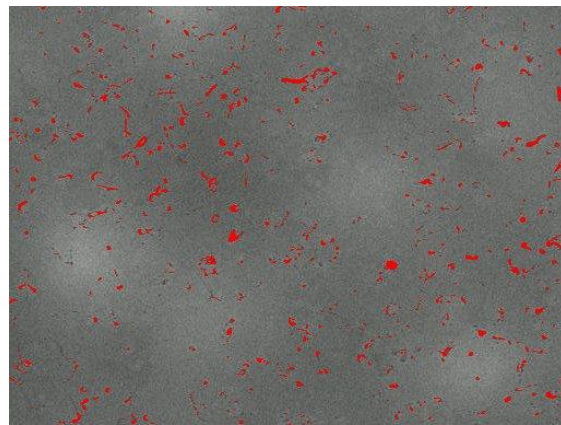
**Ilustración 83:** SEM a 250x del Ti35Nb15Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



**Ilustración 84:** SEM a 250x del Ti35Nb15Ta a 1250 °C con tratamiento de imagen para porosidad.  
Fuente: Elaboración propia.

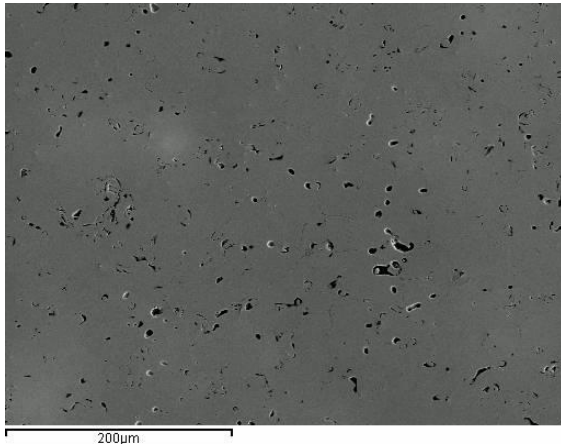


**Ilustración 85:** SEM a 250x del Ti30Nb10Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.

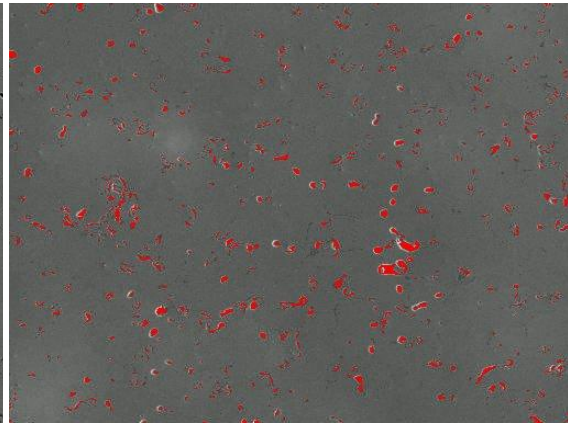


**Ilustración 86:** SEM a 250x del Ti30Nb10Ta a 1300 °C con tratamiento de imagen para porosidad.  
Fuente: Elaboración propia.

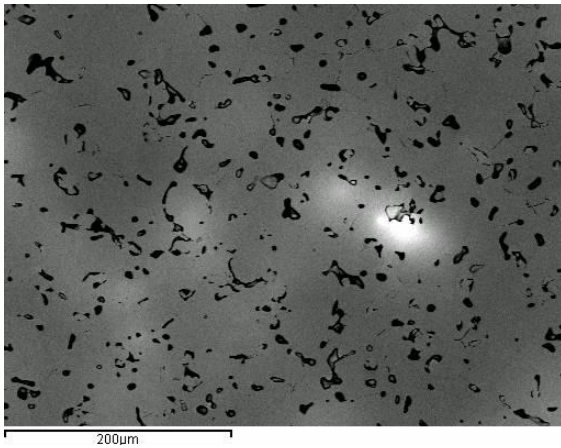




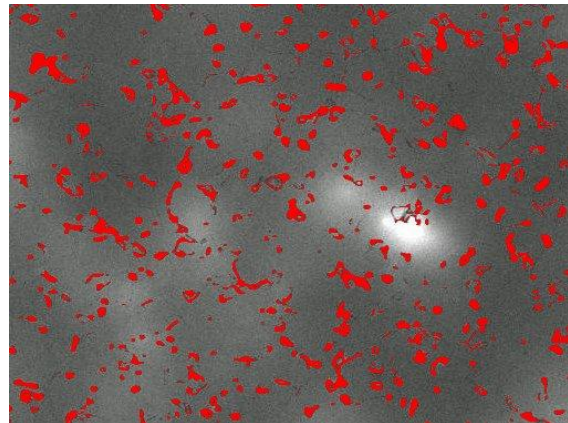
**Ilustración 87:** SEM a 250x del Ti30Nb15Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



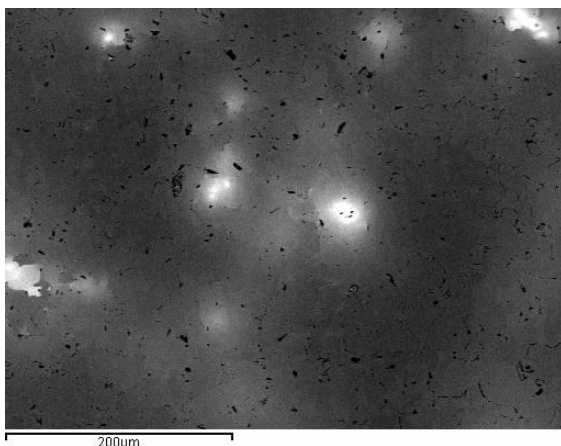
**Ilustración 88:** SEM a 100x del Ti30Nb15Ta a 1300 °C  
con tratamiento de imagen para porosidad.  
Fuente: Elaboración propia.



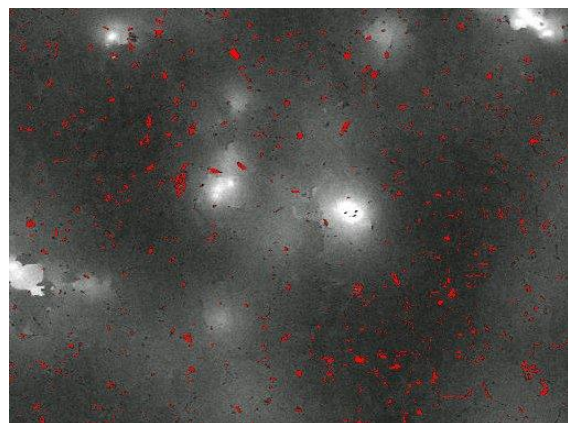
**Ilustración 89:** SEM a 250x del Ti35Nb10Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



**Ilustración 90:** SEM a 250x del Ti35Nb10Ta a 1300 °C  
con tratamiento de imagen para porosidad.  
Fuente: Elaboración propia.



**Ilustración 91:** SEM a 250x del Ti35Nb15Ta a 1300 °C.  
Fuente: Elaboración propia.



**Ilustración 92:** SEM a 250x del Ti35Nb15Ta a 1300 °C  
con tratamiento de imagen para porosidad.  
Fuente: Elaboración propia.



Se observa que los valores de porosidad interna son muy bajos, excepto para la aleación Ti35Nb10Ta. Este valor de porosidad interna más elevado se puede deber a que la imagen tomada se encuentre dentro de la porosidad abierta, cercana a la cara superior de la probeta donde la presión de compactación es menor. Tal y como se mostraba en la Tabla 14 “Valores promediados de la densidad relativa, de la porosidad abierta y porosidad cerrada en función de la composición y temperatura de sinterizado” estudiada en el apartado “9.2 Densidad de las piezas sinterizadas”.

**Tabla 22:** Porosidad interna de las aleaciones de Ti obtenidas mediante la técnica de tratamiento de imagen.  
Fuente: Elaboración propia.

Referencia	Temperatura de sinterizado	Porosidad
M18 Ti30Nb10Ta	1250	2,09%
M2 Ti30Nb10Ta	1300	2,04%
M22 Ti30Nb15Ta	1250	2,19%
M8 Ti30Nb15Ta	1300	1,89%
M27 Ti35Nb10Ta	1250	2,63%
M11 Ti35Nb10Ta	1300	8,20%
M32 Ti35Nb15Ta	1250	3,05%
M14 Ti35Nb15Ta	1300	1,61%

#### 9.4.3 Cálculo de la temperatura $\beta$ mediante el molibdeno equivalente de las aleaciones de Ti estudiadas

El objetivo es obtener el valor de la temperatura de  $\beta$  transus y la temperatura de transformación martensítica ( $M_s$ ) de las diferentes aleaciones de Ti estudiadas en esta Tesis, así como conocer el molibdeno equivalente que presentan las diferentes aleaciones estudiadas.

La estabilidad de la fase  $\beta$  (austenita) en el Ti puro se produce a altas temperaturas, y el cambio a fase  $\alpha$  (martensita) se produce a la temperatura denominada  $\beta$ -transus, que para el Ti adopta un valor de 1155 °K [3]. Mediante la adición de elementos estabilizantes de la fase  $\beta$ , como son el Nb y el Ta, se consigue reducir la temperatura  $\beta$  transus de la aleación de Ti reduciendo el módulo elástico a temperatura ambiente.

Las aleaciones de Ti de fase  $\beta$  con menor módulo elástico que las aleaciones fase  $\alpha$  pueden promover la transformación martensítica termoelástica, que comporta las propiedades de memoria de forma.



### Temperatura $\beta$ -transus de las aleaciones de Titanio

El cálculo de la temperatura  $\beta$ -transus se basa en la influencia que tienen los elementos aleantes y sus porcentajes máxicos en la composición de la aleación de titanio. Basándonos en la información publicada [3] la reducción es de 7.22 y 2.22 °K para cada tanto por cien en peso de Nb y Ta en la composición de la aleación de titanio. A continuación en la Tabla 23 aparecen resumidos estas temperaturas en función del tipo de aleación de titanio.

**Tabla 23:** Temperatura  $\beta$ -transus mediante la adición de elementos aleantes.  
Fuente: Elaboración propia.

Aleación	Temperatura $\beta$ -transus (°K)
Ti30Nb10Ta	917,2
Ti30Nb15Ta	906,1
Ti35Nb10Ta	881,1
Ti35Nb15Ta	870,0

### Temperatura de transformación martensítica

La temperatura de transformación martensítica del titanio puro ( $M_s$ ) adopta el valor de de 1128 °K, habiéndose publicado que esta temperatura es muy sensible a la cantidad de  $\beta$  estabilizadores en la aleación de Ti [3]. La reducción de la temperatura  $M_s$  del titanio puro se estimo, según la bibliografía consultada, en 4.5, 10.5, 26.25 y 90.5 °K para cada porcentaje en peso de Ta, Nb, Mo y Fe. A continuación, en la Tabla 24 aparecen resumidos estas temperaturas en función del tipo de aleación de titanio.

**Tabla 24:** Temperatura de transformación martensítica de las aleaciones de Titanio.  
Fuente: Elaboración propia.

Aleación	Temperatura $\beta$ -transus (°K)
Ti30Nb10Ta	768,0
Ti30Nb15Ta	745,5
Ti35Nb10Ta	715,5
Ti35Nb15Ta	693,0





### Molibdeno Equivalente

El contenido de  $\beta$ -estabilizantes en una aleación se puede determinar a través del molibdeno equivalente, el cual cuantifica el efecto que tiene un elemento aleante con respecto al Mo. Por lo tanto, el valor del molibdeno equivalente ( $\%Mo_{eq}$ ) es el sumatorio de los coeficientes de influencia de una serie de elementos, tal y como se observa en la ecuación 17.

$$\%Mo_{eq} = Mo + \frac{Ta}{5} + \frac{Nb}{3,6} + \frac{W}{2,5} + \frac{V}{1,5} + (1,25 \cdot Cr) + (1,25 \cdot Ni) + (1,7 \cdot Mn) + (1,7 \cdot Co) + 2,5 Fe$$

**Ecuación 17:** Molibdeno equivalente

*Mo* = Contenido de Molibdeno en la aleación de Ti (%)

*Ta* = Contenido de Tantalio en la aleación de Ti (%)

*Nb* = Contenido de Niobio en la aleación de Ti (%)

*W* = Contenido de Wolframio en la aleación de Ti (%)

*V* = Contenido de Vanadio en la aleación de Ti (%)

*Cr* = Contenido de Cromo en la aleación de Ti (%)

*Ni* = Contenido de Niquel en la aleación de Ti (%)

*Mn* = Contenido de Manganeso en la aleación de Ti (%)

*Co* = Contenido de Cobalto en la aleación de Ti (%)

*Fe* = Contenido de Hierro en la aleación de Ti (%)

A continuación, en la Tabla 25 aparecen los valores del molibdeno de las diferentes aleaciones de Ti estudiadas.

**Tabla 25:** Mo equivalente de las aleaciones de Ti.

Fuente: Elaboración propia.

Aleación	Molibdeno Equivalente (%)
Ti30Nb10Ta	10,33
Ti30Nb15Ta	11,33
Ti35Nb10Ta	11,72
Ti35Nb15Ta	12,72

Dicho valor relaciona la microestructura con la cantidad de elementos aleantes y representa un baremo para predecir la microestructura que va a obtener en condiciones de enfriamiento lento.

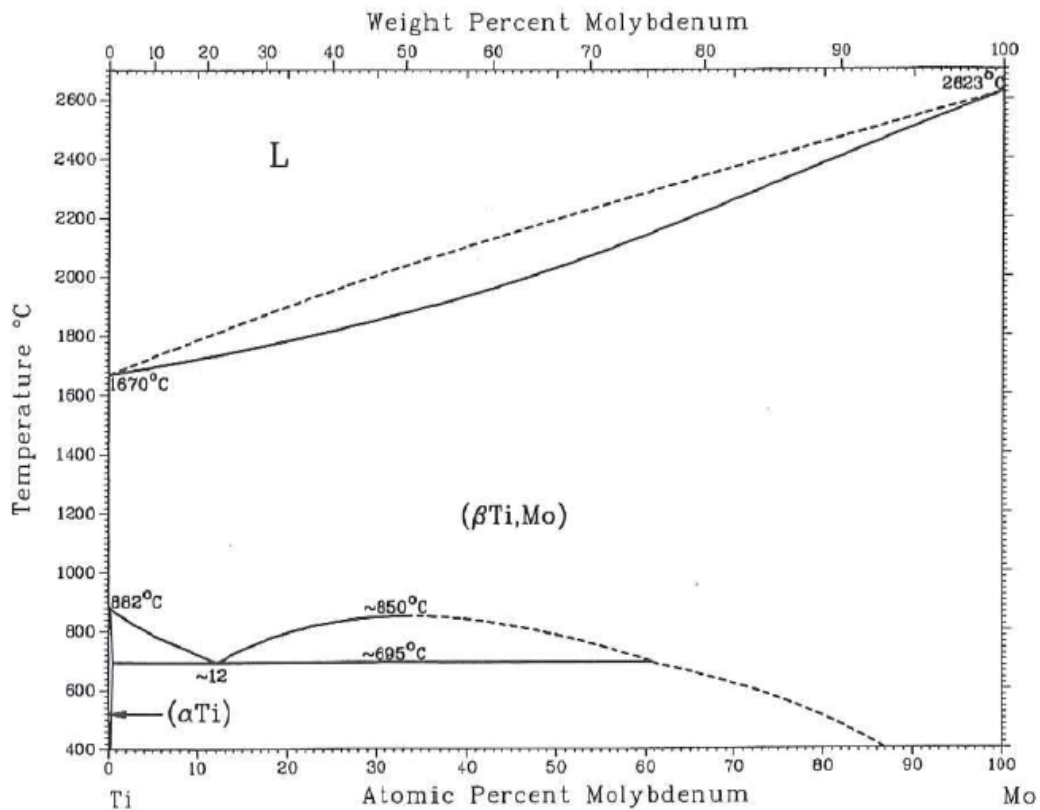
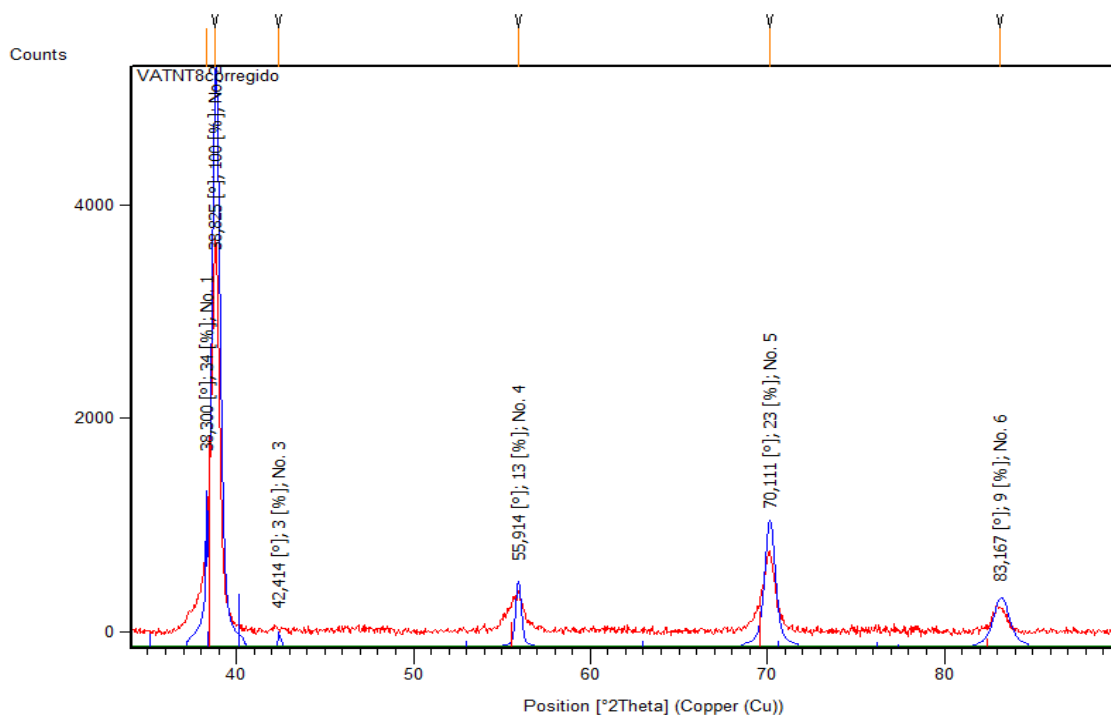


Ilustración 93: Diagrama de equilibrio Ti-Mo. [28]

En las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica se observa una tendencia clara en la disminución de la fase  $\alpha$ , a medida que se aumenta el contenido de Nb. Las aleaciones con Ti35Nb10Ta y Ti35Nb15Ta muestran menores zonas con microestructura laminar de fase  $\alpha+\beta$ . Las aleaciones Ti30Nb10Ta y Ti30Nb15Ta presentan muchas más zonas con microestructura  $\alpha$ . Todas las aleaciones estudiadas presentan un porcentaje de fase  $\beta$  retenida superior al 20%, tal y como se justifico en el subapartado 9.5.1 Microscopía Óptica, clasificando como aleaciones  $\beta$  y estando en línea con el diagrama de equilibrio Ti-Mo.

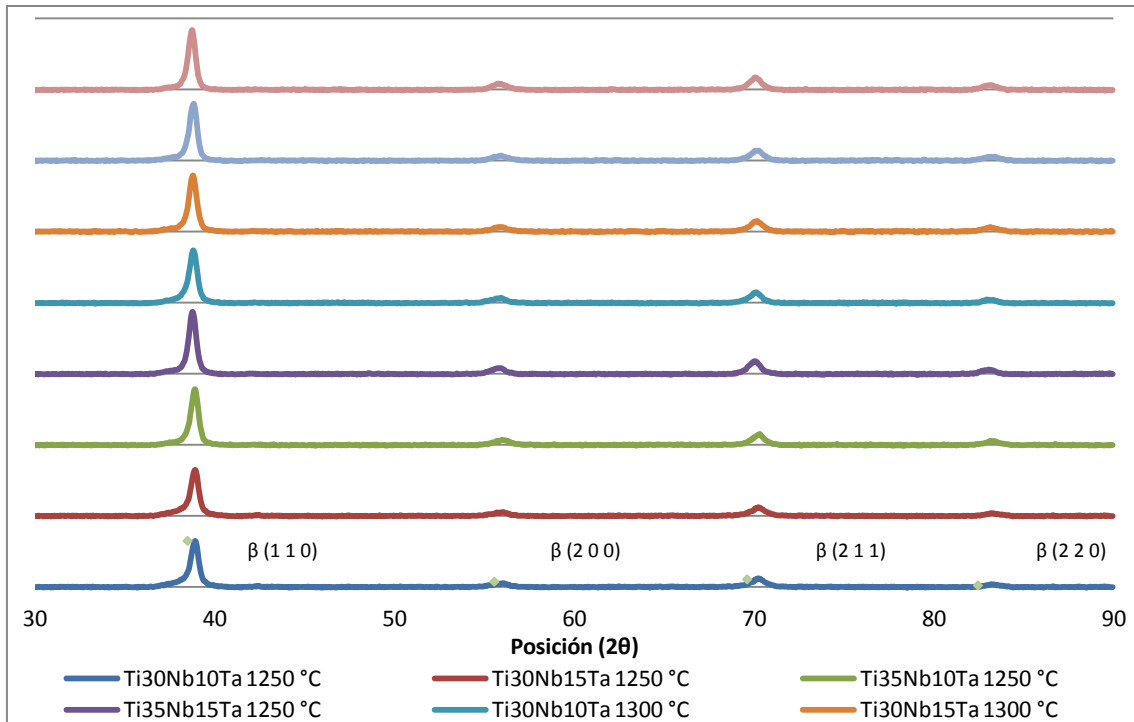
#### 9.4.4 Difracción de rayos X (DRX)

Se ha utilizado la difracción de rayos X para estudiar las fases presentes en la microestructura de las diferentes aleaciones de titanio. Mediante el estudio de los difractogramas obtenidos, en función de su composición y temperatura de sinterizado, es posible conocer las fases de titanio presentes en la aleación. En dichas fases se puede diferenciar la progresión de los picos característicos de cada fase.



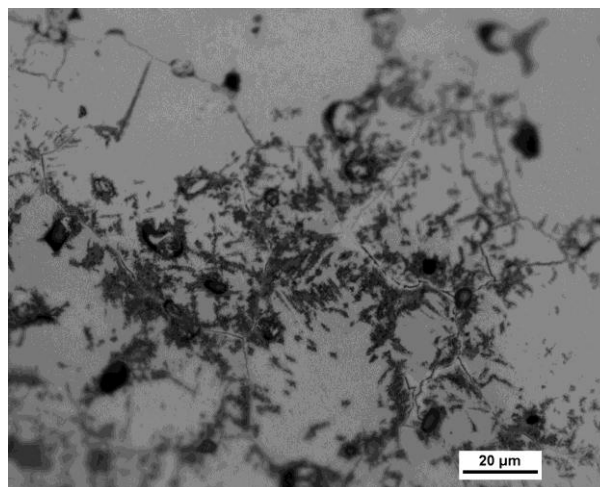
**Ilustración 94:** Picos característicos del Ti30Nb15Ta sinterizada a 1250 °C y con microestructura  $\beta$  (DRX)  
Fuente: X Pert HighScore Plus

Se observa que para todas las aleaciones estudiadas los picos están desplazados de su posición teórica, esto es debido a la distorsión en la red cristalina provocada por el tamaño de átomo de niobio y tantalio (de 145pm radio medio) con respecto al del titanio (140 pm radio medio), ya que los difractogramas patrón están tomados con Ti puro.



**Gráfico 17:** Picos característicos de las aleaciones estudiadas, con microestructura  $\beta$  (DRX)  
Fuente: X Pert HighScore Plus

Los picos característicos obtenidos para las aleaciones estudiadas, con diferentes contenidos de Nb y Ta y sinterizadas a diferentes temperaturas, son los característicos de la fase  $\beta$  del titanio. La fase  $\beta$  es la fase predominante en todas las aleaciones estudiadas, corroborando los resultados obtenidos en microscopía óptica y electrónica, pero no siendo capaz de detectar la fase  $\alpha''$  que se observaba en la microscopía óptica de las probetas atacadas. La fase  $\alpha''$  detectada en todas las aleaciones estudiadas es consecuencia de la falta de difusión del Nb y Ta en el titanio.



**Ilustración 95:** Microscopía Óptica a 500x del Ti30Nb15Ta a 1250 °C.  
Fuente: Elaboración propia



### Determinación de las distancias interplanares en redes cubicas y aristas de las celdillas

A partir de los valores obtenidos del ángulo  $2\theta$ , en las que se produce la difracción de los rayos X incidentes, puede calcularse la distancia interplanar  $d_{hkl}$  de los planos que difractan la radiación monocromática  $\lambda$  por medio de la expresión de Bragg. En esta Tesis se ha realizado el estudio del plano (1 1 0) para el caso del Ti puro y de la aleación Ti30Nb15Ta sinterizada a 1250 °C. Tal y como se explico en el Apartado 9.4.4 el difractómetro utilizado fue el Panalytical X-Pert Pro PW3040/60 con fuente de Cu (K alfa) y  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ .

#### Ti puro

$$d_{110} = \frac{1,5405}{2 \cdot \sin\left(\frac{38,482}{2}\right)} = 2,33809 \text{ \AA}$$

$$a = d_{110} \cdot \sqrt{(1^2 + 1^2 + 0^2)} = 3,30656 \text{ \AA}$$

Obteniéndose para el caso del Ti puro una distancia interplanar ( $d_{hkl}$ ) en el plano (1 1 0) de 2,33809 Å y una arista de celdilla (a) de 3,30656 Å.

#### Ti30Nb15Ta

$$d_{110} = \frac{1,5405}{2 \cdot \sin\left(\frac{38,825}{2}\right)} = 2,31822 \text{ \AA}$$

$$a = d_{110} \cdot \sqrt{(1^2 + 1^2 + 0^2)} = 3,27845 \text{ \AA}$$

Obteniéndose para el caso del Ti30Nb15Ta una distancia interplanar ( $d_{hkl}$ ) en el plano (1 1 0) de 2,31822 Å y una arista de celdilla (a) de 3,27845 Å.

La disminución de la distancia interplanar y el tamaño de la arista de celdilla está producida por la inclusión de los átomos de Nb y Ta en la red cristalina cubica centrada en el cuerpo.



Los cálculos anteriores se han repetido para todos los planos que difractan la radiación monocromática  $\lambda$  del Gráfico 17. Calculándose la distancia interplanar y la arista celdilla para cada plano cristalográfico estudiado.

**Tabla 26:** Distancia interplanar y arista celdilla para el Ti Puro y Ti30Nb15Ta.  
Fuente: Elaboración propia.

Titanio Puro Beta				
Plano	(1 1 0)	(2 0 0)	(2 1 1)	(2 2 0)
Picos 2 $\theta$ (°)	38,482	55,543	69,607	82,447
Picos $\theta$ (°)	19,241	27,772	34,804	41,224
$d_1$ (Å)	<b>2,3381</b>	<b>1,6536</b>	<b>1,3499</b>	<b>1,1692</b>
$a_1$ (Å)	<b>3,3065</b>	<b>3,3073</b>	<b>3,3067</b>	<b>3,3070</b>
Ti30Nb15Ta				
Picos 2 $\theta$ (°)	38,825	55,914	70,111	83,167
Picos $\theta$ (°)	19,413	27,957	35,056	41,584
$d_2$ (Å)	<b>2,3182</b>	<b>1,6435</b>	<b>1,3415</b>	<b>1,1609</b>
$a_2$ (Å)	<b>3,2785</b>	<b>3,2872</b>	<b>3,2859</b>	<b>3,2835</b>
Diferencias entre Ti Puro & Ti30Nb15Ta				
$((d_1 - d_2) / d_1) \cdot 100$	<b>0,85</b>	<b>0,61</b>	<b>0,63</b>	<b>0,71</b>
$((a_1 - a_2) / a_1) \cdot 100$	<b>0,85</b>	<b>0,61</b>	<b>0,63</b>	<b>0,71</b>

De los resultados mostrados en la Tabla 26 se aprecia que la variación de la distancia interplanar y el tamaño de la arista de celdilla no ha superado el 1%, en los planos cristalográficos estudiados, cuando se alea con Nb y Ta.

#### Determinación de la estructura cristalina a partir de los difractogramas obtenidos en DRX

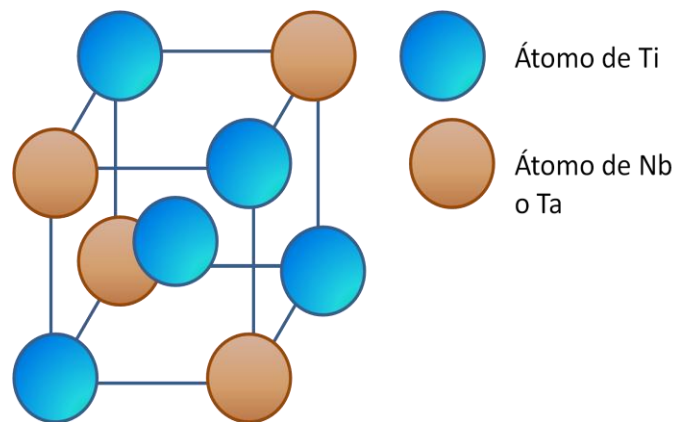
A partir de las distancias interplanares calculadas y de los planos cristalinos difractantes, hkl, ha sido posible identificar la estructura cristalina de los materiales investigados. Las aleaciones beta de titanio presentan una estructura cúbica centrada en el cuerpo, con un espectro característico en los planos (1 1 0), (2 0 0) y (2 1 1). Donde la suma de los tres índices de Miller es un número par. Y en la que la estructura cúbica centrada en el cuerpo debe de cumplir:

$$\frac{d_{\text{segundo plano}}}{d_{\text{primer plano}}} = \frac{d_{200}}{d_{110}} = \frac{a/2}{a/\sqrt{2}} = 0,707$$

Para el caso de las aleaciones de Ti estudiadas y más concretamente la Ti30Nb15Ta se obtiene un valor de:

$$\frac{d_{\text{segundo plano}}}{d_{\text{primer plano}}} = \frac{d_{200}}{d_{110}} = \frac{1,6435}{2,3182} = 0,7089 \approx 0,707$$

Dado que los difractogramas de las diferentes aleaciones estudiadas presentan valores similares se puede concluir que éstas presentan una estructura cúbica centra en el cuerpo, con un total de dos átomos, situándose ocho átomos en las esquinas en una proporción de 1/8 y en el centro un átomo (Ilustración 3). Basándose en la proporción másica de los elementos que conforman la aleación estudiada (Ti30Nb15Ta), y en sus densidades relativas, los elementos aleantes (Nb y Ta) están presentes en una proporción volumétrica de un 25% en la celda unidad. Estos elementos aleantes distorsionan la red cristalina del titanio y provocan tensiones residuales de compresión.



**Ilustración 96:** Estructura cúbica centrada en el cuerpo TiNbTa estudiadas.  
Fuente: Elaboración propia



## 9.5 Ensayo de flexión

Este subapartado contempla tanto el análisis cualitativo, como el contraste y verificación estadístico mediante el diseño factorial de experimentos.

### 9.5.1 Análisis cualitativo del Ensayo a flexión

En el apartado “7.6.2 Ensayo de flexión” se definió la técnica, así como las ecuaciones, utilizadas obtener la resistencia a flexión y el módulo de flexión rectangular de las diferentes aleaciones de Titanio estudiadas. Mediante el estudio de estas se puede conocer el comportamiento que han tenido las diferentes aleaciones en función de su composición y temperatura de sinterizado.

Los valores obtenidos de las diferentes propiedades del material de todas las probetas ensayadas se recopilan en las Tablas 27 y 28.

**Tabla 27:** Resultados del ensayo de flexión para las aleaciones sinterizadas a 1250°C.

Fuente: Elaboración propia.

Probetas sinterizadas a 1250°C					
Composición	Muestra	Fuerza Máxima (N)	Desplazamiento Máximo (mm)	Resistencia a la Flexión (MPa)	Módulo de flexión rectangular (GPa)
Ti30Nb10Ta	17	12015	0,6283	1169	33,1
	18	12786	0,6283	1250	35,9
	19	12216	0,6091	1213	35,8
	20	10444	0,4908	1035	34,6
Ti30Nb15Ta	21	10672	0,6143	1121	33,5
	22	10347	0,5901	1086	32,7
	23 (1380 MPa)	4,72	29,98	12,22	9,5
	24	10584	0,5831	1112	34,5
	25	10191	0,5689	1074	33,4
Ti35Nb10Ta	26	10341	0,6386	1042	32,4
	27	9978	0,5693	996	32,3
	28	9717	0,5518	971	31,0
	29	9303	0,5192	935	31,2
Ti35Nb15Ta	30	9155	0,5260	955	31,1
	31	9517	0,5479	946	28,3
	32	10531	0,5363	1034	30,7
	33	10489	0,5483	942	28,5
	34	9414	0,5137	893	29,9





**Tabla 28:** Resultados del ensayo de flexión para las aleaciones sinterizadas a 1300°C.

Fuente: Elaboración propia.

Probetas sinterizadas a 1300°C					
Composición	Muestra	Fuerza Máxima (N)	Desplazamiento Máximo (mm)	Resistencia a la Flexión (Mpa)	Módulo de flexión rectangular (GPa)
Ti30Nb10Ta	2	11753	1,1788	1167	33,2
	3	10622	0,6157	1072	34,8
	4	13111	0,7506	1325	36,4
Ti30Nb15Ta	6	8195	0,6020	879	32,3
	7	10429	0,6501	1107	34,5
	8	9358	0,6783	1007	31,9
Ti35Nb10Ta	10	11596	0,7642	1071	28,8
	11	11482	0,7980	1044	28,3
	12	10818	0,7741	970	26,8
Ti35Nb15Ta	14	9863	0,7170	903	25,6
	15	10023	0,6991	920	27,3
	16	8545	0,6114	791	27,0

En la Tabla 29 expresa el valor promedio de la resistencia a flexión y el módulo de flexión de todas las probetas en función de su composición y temperatura de sinterizado. La probeta 23 se ha eliminado para el cálculo, ya que fue compactada con presión de 1380 MPa distinta al resto.

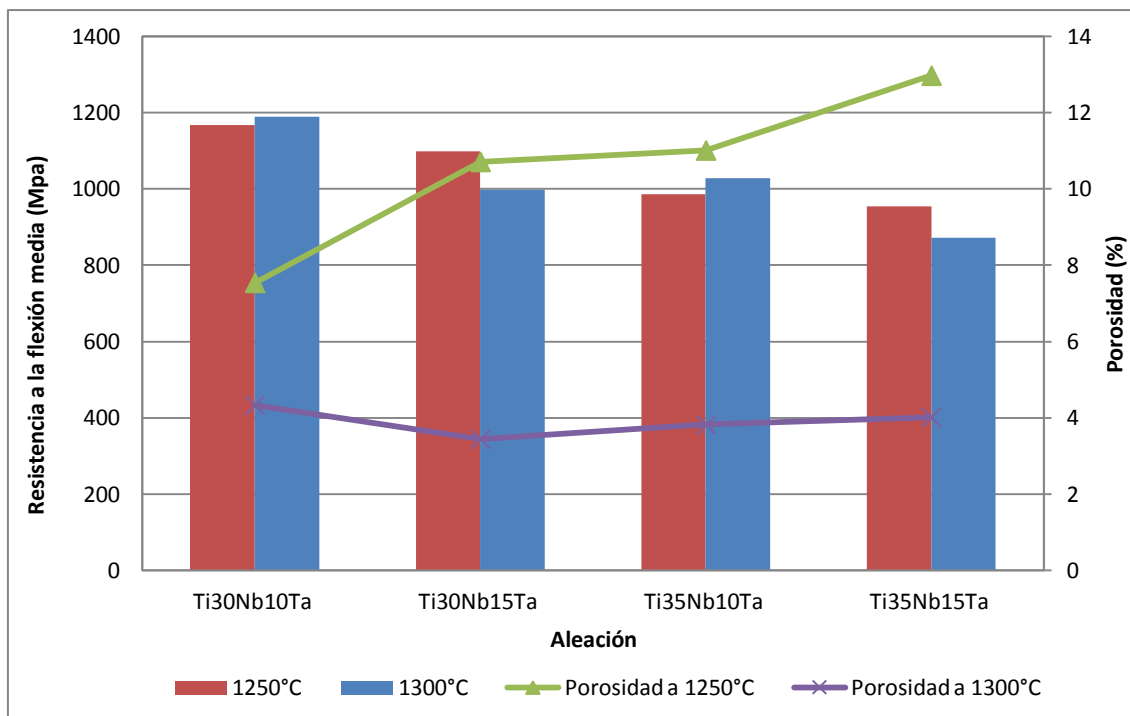
**Tabla 29:** Valores promediados de la resistencia a la flexión y el módulo de flexión rectangular en función de la composición y temperatura de sinterizado.

Fuente: Elaboración propia.

Comp.	Temp. de sinterizado (°C)	Resistencia a la Flexión media (MPa)	$\sigma^2$ Resistencia a la Flexión (MPa)	Módulo de flexión rectangular (GPa)	$\sigma^2$ Módulo de flexión rectangular (GPa)
Ti30Nb10Ta	1250	1167	93,9	34,9	1,3
	1300	1188	127,9	34,8	1,6
Ti30Nb15Ta	1250	1098	22,0	33,5	0,7
	1300	998	114,0	32,9	1,4
Ti35Nb10Ta	1250	985	44,8	31,7	0,7
	1300	1028	52,4	28,8	1,0
Ti35Nb15Ta	1250	954	50,9	29,7	1,3
	1300	871	69,9	26,6	0,9

Los valores de la desviación estándar para ambas propiedades estudiadas en la mayoría de las ocasiones son bajos, indicando que el proceso de sinterizado, a diferentes temperaturas, ha sido homogéneo y presentando una reproducibilidad elevada entre las probetas con la misma composición.

En los Gráficos 18 y 19 se han representando en el eje principal la resistencia a flexión y el módulo elástico rectangular promediado, mientras que en el eje secundario se ha representado la porosidad promedio, en función de la composición de la aleación y de la temperatura de sinterizado.



**Gráfico 18:** Evolución de la resistencia a la flexión en función de la composición y temperatura de sinterizado.

Fuente: Elaboración propia.

Los datos obtenidos demuestran que la influencia de la porosidad y el tamaño de poro es menor que la influencia de la microestructura. A medida que se aumentan los contenidos de Nb y Ta, elementos estabilizantes de la fase  $\beta$ , en las aleaciones de Ti presentan menor resistencia de flexión y límite elástico, aunque se incremente la porosidad de la probeta.

Es decir, en el caso de la aleación Ti-30Nb-15Ta la resistencia a flexión o módulo de flexión es inferior en las probetas que han sido sinterizadas a mayor temperatura. La porosidad es un factor de concentrador de tensiones, que reduce la resistencia a flexión del material, por lo tanto, lo lógico es que a la misma composición y mayor porosidad se obtuviera menor resistencia a la flexión. Pero dado que la influencia de la microestructura es mayor que la influencia de la porosidad, sucediendo lo contrario a lo que se predeciría si únicamente se tuviera en cuenta la influencia de la porosidad.

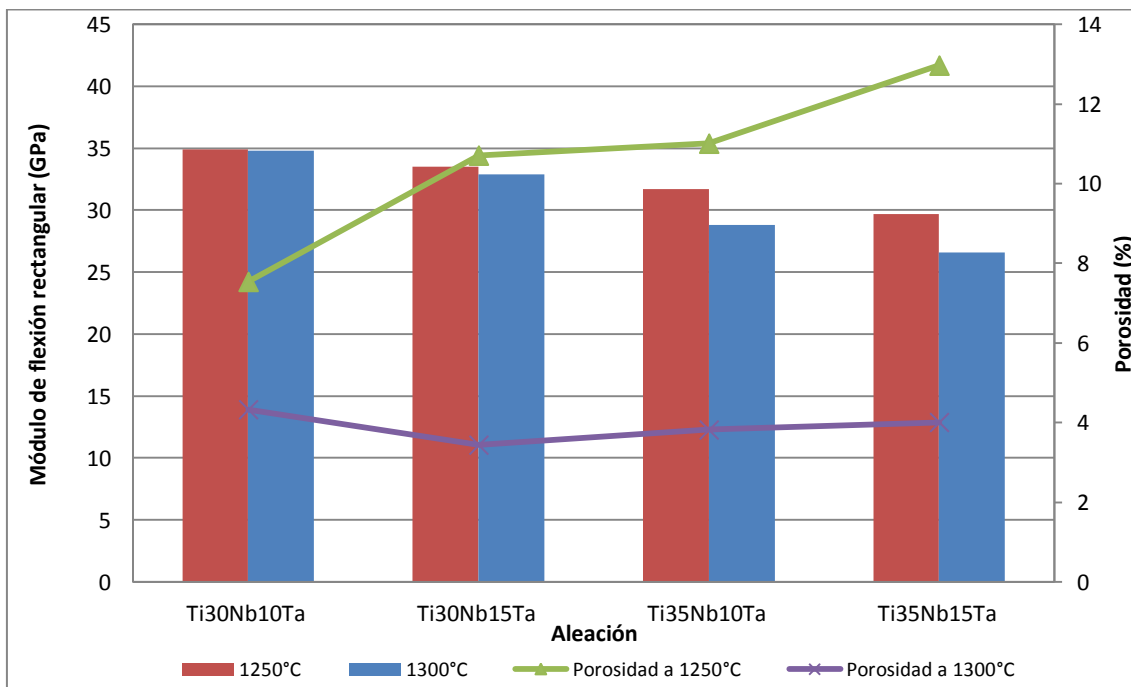


Gráfico 19: Evolución del módulo de flexión rectangular en función de la composición y temperatura de sinterizado.

Fuente: Elaboración propia.

Como se observa en los Gráficos 18 y 19 existe un descenso de todas las propiedades mecánicas (resistencia a la flexión y módulo de flexión rectangular) con el aumento de contenido de elementos aleantes y de la temperatura de sinterizado. Este hecho se produce porque los dos factores anteriormente mencionados hacen que la microestructura evolucione desde aleaciones  $\alpha+\beta$  hasta aleaciones con microestructura prácticamente  $\beta$ .



### 9.5.2 Diseño Factorial de Experimentos para la evaluación de la resistencia a flexión de las aleaciones de Ti-Nb-Ta con bajo módulo elástico

El objetivo es realizar un Diseño de Experimentos capaz de cuantificar la influencia que tiene cada uno de los factores en la resistencia a flexión en las aleaciones de Ti-Nb-Ta.

Este diseño de experimentos debe de ser capaz de establecer y cuantificar las variables que influyen en la resistencia a flexión de las aleaciones obtenidas por pulvimetalúrgica, y en función de la variable respuesta conocer la influencia de las diferentes variables (de entrada) del proceso.

#### 9.5.2.1 Análisis de los resultados (Statgraphics)

En la Tabla 30 “Datos del diseño factorial para el estudio de la resistencia a flexión de las aleaciones de Ti” aparecen los resultados obtenidos tras haber evaluado las diferentes probetas sometidas, tomando el valor promedio de una misma composición, al ensayo de flexión biaxial en tres puntos.

Para el caso de la elección de los distintos niveles dentro de una misma variable de entrada se ha elegido la forma de organizarlos de manera aleatoria.

**Tabla 30** Datos del diseño factorial para el estudio de la resistencia a flexión de las aleaciones de Ti.  
Fuente: Elaboración propia.

Ensayo	Contenido de Nb	Contenido de Ta	Temperatura de sinterizado	Resistencia a la Flexión Promediada (MPa)
1	-1	1	1	997,8
2	-1	1	-1	1098,4
3	1	-1	1	1028,3
4	1	1	1	871,2
5	1	1	-1	954,2
6	-1	-1	1	1188,4
7	1	-1	-1	985,4
8	-1	-1	-1	1166,8



### 9.5.2.2 Análisis de los efectos estimados

La Tabla 31 “Efectos estimados para la resistencia a flexión de las aleaciones de Ti” muestra los efectos e interacciones estimadas de las diferentes “Variables Entrada” (Efecto) sobre la “Variable Respuesta” (Resistencia a flexión).

También aparece el “Error Estándar” de cada uno de los efectos (Variables Entrada) y error estándar de la combinación de los diferentes efectos. Y además en la última columna de la tabla aparece el indicador estadístico V.I.F (Factor de Inflación de la Variancia), el cual adopta valores de 1 para diseños perfectamente ortogonales.

**Tabla 31:** Efectos estimados para la Resistencia a Flexión de las aleaciones de Ti.  
Fuente: Elaboración propia.

Efecto	Estimación (RI)	Error Estándar	V.I.F.
Media	1036,31	0,46	
A: Contenido de Nb en la aleación de Ti	-153,1	0,93	1
B: Contenido de Ta en la aleación de Ti	-111,8	0,93	1
C: Temperatura de sinterizado	-29,8	0,93	1
AB	11,7	0,93	1
AC	9,7	0,93	1
BC	-62,0	0,93	1

Cuando se realiza la comparación de las estimaciones de los efectos principales, interacción de dos factores, con sus desviaciones típicas, diremos que aquellos efectos que presenten una media superior a su desviación típica requieren de una interpretación. Mientras que aquellos efectos cuya media sea un valor similar a su desviación típica diremos que pueden estar generados por ruido y no requieren de una interpretación.

Las comparaciones de las estimaciones con sus errores estándar sugieren que todos los efectos y sus interacciones requieren de interpretación. Y además, el efecto generado por la interacción entre el contenido de Ta y la temperatura de sinterizado presenta una influencia cercana a la que tendría un efecto simple.

El efecto de aumento del contenido de Nb es disminuir la resistencia a flexión, en la estimación promediada, en 153 (MPa).



El efecto de aumento del contenido de Ta es disminuir la resistencia a flexión, en la estimación promediada, en 112 (MPa).

El efecto de aumento de la temperatura de sinterizado es disminuir la resistencia a flexión, en la estimación promediada, en 30 (MPa).

El efecto de la interacción entre el contenido de Ta y la temperatura de sinterizado es disminuir la resistencia a flexión, en la estimación promediada, en 62 (MPa).

### 9.5.2.3 Análisis de la Varianza

Para el caso estudiado tenemos tres factores (Variables Entrada) que influyen, por lo tanto se realizan los experimentos para todas las combinaciones de los factores estudiados, seguido del ANOVA.

Se puede deducir entonces si cada uno de los factores o una interacción entre ellos tienen influencia significativa en el resultado.

**Tabla 32:** Análisis de la Varianza para la resistencia a flexión de las aleaciones de Ti.  
Fuente: Elaboración propia.

Fuente	Sumatorio de Cuadrados	Df	Media de Cuadrados	F-Ratio	P-Value
A: Contenido de Nb en la aleación de Ti	46863,9	1	46863,9	27385,7	0,0038
B: Contenido de Ta en la aleación de Ti	25009,7	1	25009,7	14614,8	0,0053
C: Temperatura de sinterizado	1773,1	1	1773,1	1036,1	0,0198
AB	624,8	1	624,8	365,1	0,0333
AC	189,2	1	189,2	110,5	0,0604
BC	7694,2	1	7694,2	4496,2	0,0095
Total error	1,7	1	1,7		
Total (corr.)	82156,5	7			
<b>R- squared (%)</b>		99,99			

La Tabla 32 “Análisis de la Varianza para la resistencia a flexión de las aleaciones de Ti” descompone la varianza de la Resistencia a Flexión (variable respuesta) en dos grupos, el primero formado por los efectos y el segundo formado por la interacción de los efectos.



Midiendo la significancia estadística de cada uno de los efectos mediante la comparación de la media de cuadrados con el error experimental estimado.

El P-Valor del test F, excepto para el caso de la interacción de las variables “Contenido de Nb” y “Temperatura de sinterizado”, de las variables entrada y sus interacciones adopta valores inferiores a 0.05, indicando que si hay diferencias estadísticamente significativas de cero para un nivel de confianza del 95% entre los valores de los diferentes efectos, por lo tanto los efectos y la combinación de estos sí que tendrán una influencia significativa en el resultado de la resistencia a flexión.

El modelo estadístico R-Squared indica que el modelo explica el comportamiento del 99,99% de la variabilidad de la resistencia a la flexión de las aleaciones de Ti.

#### 9.5.2.4 Análisis de la influencia de las Variables Entrada

En el Gráfico 20 “Influencia de las Variables Entrada sobre la resistencia a la flexión de las aleaciones”, aparece reflejada la mejor combinación de los niveles de las diferentes variables entrada (efectos), para obtener el mayor valor de la resistencia a flexión de las aleaciones de Ti-Nb-Ta estudiadas.

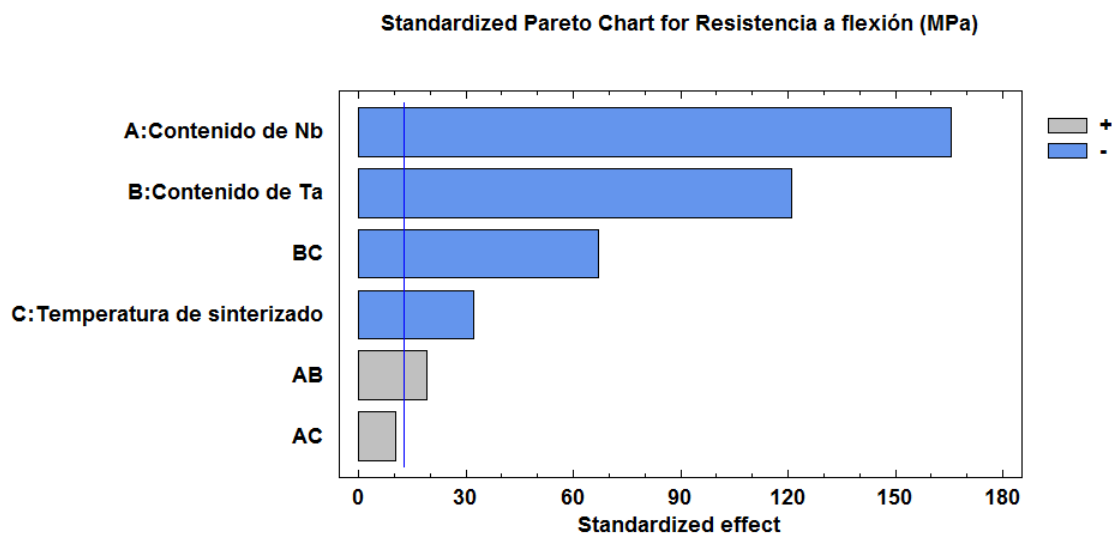


Gráfico 20: Influencia de las Variables de Entrada sobre la resistencia a flexión de las aleaciones.

Fuente: Elaboración propia.

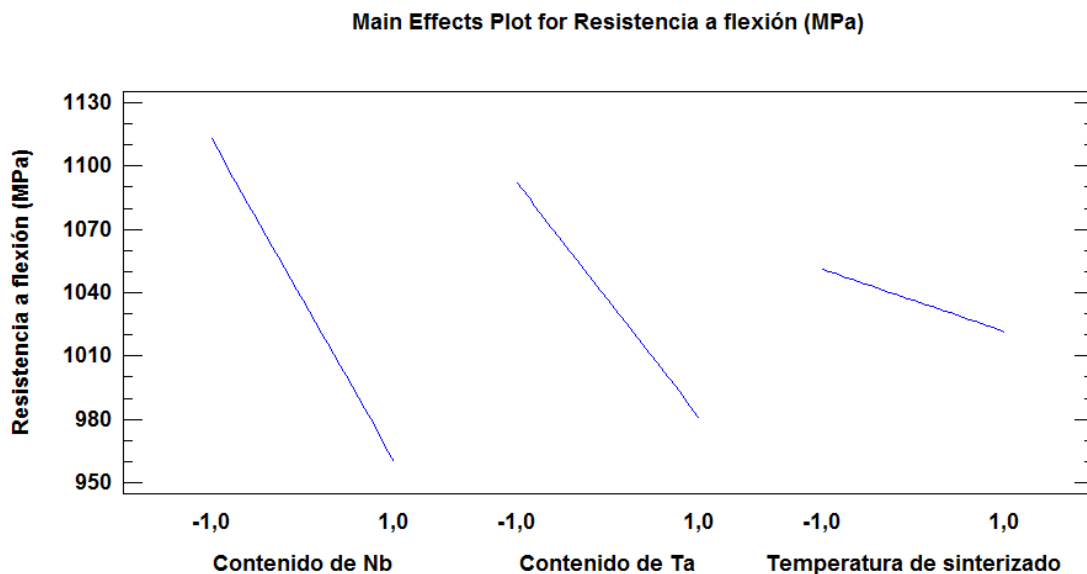




Para el escenario estudiado el mayor grado de resistencia a la flexión, tras el proceso de sinterizado, se obtendrá cuando se adicione el contenido de Nb con un porcentaje máximo del 30% (nivel “-1”, del efecto A), se adicione el contenido de Ta con un porcentaje del 10 (nivel “-1”, del efecto B) y el proceso de sinterizado ocurra a la temperatura máxima de 1250 °C (nivel “1”, del efecto C); obteniéndose un valor de resistencia a flexión de 1167 (MPa).

#### 9.5.2.5 Análisis individual de la influencia de las Variables Entrada

En el Gráfico 21 “Influencia individual de las Variables Entrada sobre la Resistencia a flexión de las aleaciones de Ti” aparecen reflejadas las influencias de los distintos niveles de una variable entrada (efecto) sobre la resistencia a flexión alcanzada por las aleaciones de Ti estudiadas en esta Tesis.



**Gráfico 21:** Influencia individual de las Variables Entrada sobre la resistencia a flexión de las aleaciones de Ti.

Fuente: Elaboración propia.

La variable de entrada “Contenido de Niobio en la aleación de titanio” tiene una influencia máxima del -153 (MPa) sobre el valor promedio de la variable respuesta, cuando se incrementa el contenido de Nb en la aleación de Ti.

La variable de entrada “Contenido de Tantalio en la aleación de titanio” tiene una influencia máxima del -112 (MPa) sobre el valor promedio de la variable respuesta, cuando se incrementa el contenido de Nb en la aleación de Ti.



La variable de entrada “Temperatura de sinterizado” tiene una influencia máxima del -29,77 (MPa) sobre el valor promedio de la variable respuesta, cuando se incrementa la temperatura máxima alcanzada en el proceso de sinterizado.

#### 9.5.2.6 Conclusiones

El análisis de los resultados ha puesto de manifiesto que los factores individuales, así como el efecto generado por la interacción entre los efectos, requieren de una interpretación.

Se ha demostrado, que existe significancia estadística para afirmar que los efectos anteriores que requieren de una interpretación tendrán influencia en el resultado de la variable respuesta.

Por lo tanto, existen diferencias significativas importantes en la resistencia a la flexión cuando se modifica el contenido de Nb, el contenido de Ta y la temperatura de sinterizado en las aleaciones de Ti. Hecho que demuestra que las variables de entrada tienen efecto sobre la microestructura del material, modificando el contenido de las fases  $\alpha+\beta$  y  $\beta$  presentes, así como el tamaño de grano obtenido, disminuyendo la resistencia a flexión de las aleaciones de Ti.

## 9.6 Ensayo de Ultrasonidos

Este subapartado contempla tanto el análisis cualitativo, como el contraste y verificación estadístico mediante el diseño factorial de experimentos.

### 9.6.1 Análisis cualitativo del Ensayo de Ultrasonidos

En el apartado “7.6.3 Técnica de los ensayos de ultrasonidos” se definió la técnica no destructiva, así como las ecuaciones, utilizadas para obtener el módulo elástico y el coeficiente de Poisson de las diferentes aleaciones de Titanio estudiadas. Mediante el estudio de estas propiedades se puede conocer el comportamiento que han tenido las diferentes aleaciones en función de su composición y temperatura de sinterizado.

Las Tablas 33 y 34 recopilan los datos y los valores obtenidos de las diferentes propiedades del material de todas las probetas ensayadas.



**Tabla 33:** Resultados del ensayo de ultrasonidos para las aleaciones sinterizadas a 1250°C.  
Fuente: Elaboración propia.

Probetas sinterizadas a 1250°C					
Composición	Muestra	V <sub>L</sub> (m/S)	V <sub>T</sub> (m/S)	E (GPa)	Coefficiente de Poisson
Ti30Nb10Ta	17	4460	2147	64,90	0,35
	18	4477	2204	67,93	0,34
	19	4468	2201	67,82	0,34
	20	4496	2207	68,42	0,34
Ti30Nb15Ta	21	4195	2099	63,09	0,33
	22	4212	2085	62,52	0,34
	23 (1380 MPa)	4723	2207	75,33	0,36
	24	4194	2085	62,48	0,34
	25	4186	2079	62,17	0,34
Ti35Nb10Ta	26	4125	2041	58,70	0,34
	27	4115	2047	59,02	0,34
	28	4138	2031	58,30	0,34
	29	4109	2048	58,99	0,33
Ti35Nb15Ta	30	3886	2052	59,75	0,31
	31	3852	1948	54,57	0,33
	32	3846	1932	53,79	0,33
	33	3865	1952	54,72	0,33
	34	3805	1937	53,72	0,33

**Tabla 34:** Resultados del ensayo de ultrasonidos para las aleaciones sinterizadas a 1300°C.

Fuente: Elaboración propia.

Probetas sinterizadas a 1300°C					
Composición	Muestra	V <sub>L</sub> (m/S)	V <sub>T</sub> (m/S)	E (GPa)	Coefficiente de Poisson
Ti30Nb10Ta	2	4689	2240	72,25	0,35
	3	4653	2258	72,91	0,35
	4	4638	2101	64,29	0,37
Ti30Nb15Ta	6	4342	2122	66,18	0,34
	7	4342	2251	72,84	0,32
	8	4304	2070	63,04	0,35
Ti35Nb10Ta	10	4239	2052	60,46	0,35
	11	4240	2070	61,41	0,34
	12	4240	2055	60,61	0,35
Ti35Nb15Ta	14	3928	1953	55,45	0,34
	15	3896	2047	59,67	0,31
	16	3852	1902	52,28	0,34



En la Tabla 35 se han obtenido el valor promedio del módulo elástico y del coeficiente de Poisson de todas las probetas, mediante la técnica de ultrasonidos, de todas las probetas en función de su composición y temperatura de sinterizado. La probeta 23 se ha eliminado del cálculo, ya que esta fue compactada distinta al resto, con presión de 1380 MPa.

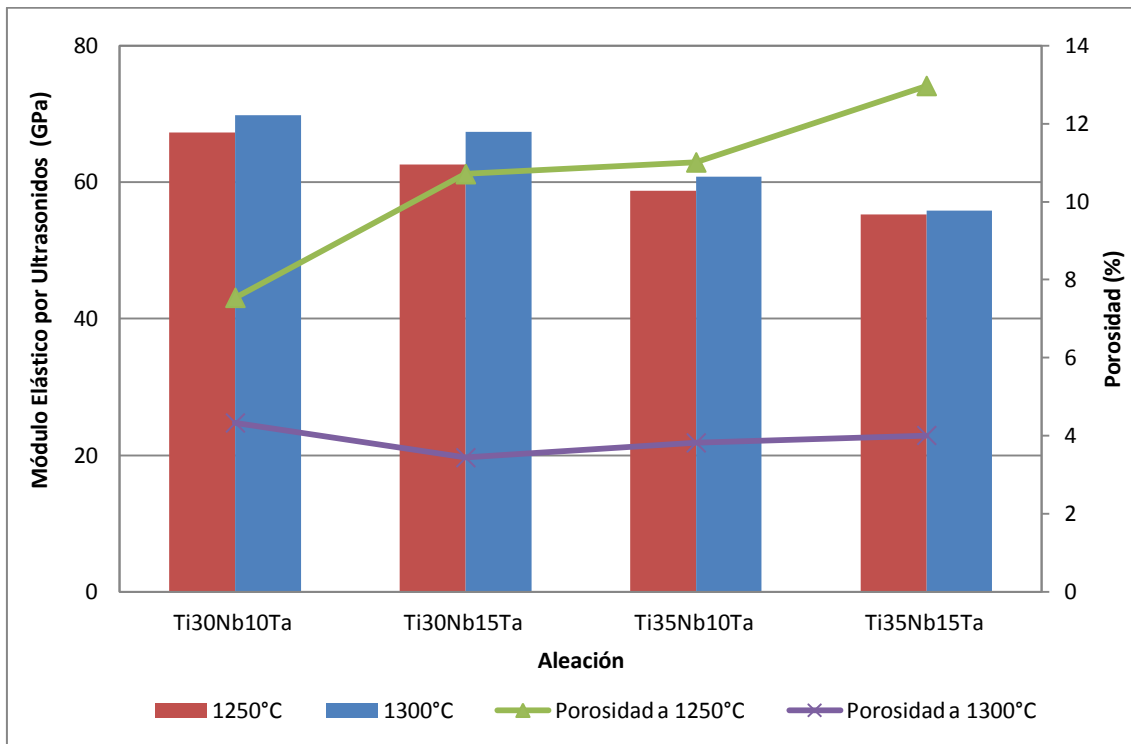
**Tabla 35:** Valores promediados del Módulo Elástico y el Coeficiente de Poisson en función de la composición y temperatura de sinterizado.  
Fuente: Elaboración propia.

Comp.	Temp. de sinterizado (°C)	E media (GPa)	$\sigma^2 E$ (GPa)	Coefficiente de Poisson promedio	$\sigma^2 \nu$
Ti30Nb10Ta	1250	67,27	1,60	0,340	0,004
	1300	69,82	4,80	0,360	0,013
Ti30Nb15Ta	1250	62,56	0,38	0,340	0,002
	1300	67,35	5,00	0,340	0,018
Ti35Nb10Ta	1250	58,75	0,33	0,340	0,003
	1300	60,83	0,50	0,350	0,002
Ti35Nb15Ta	1250	55,31	2,52	0,320	0,010
	1300	55,80	3,70	0,330	0,016

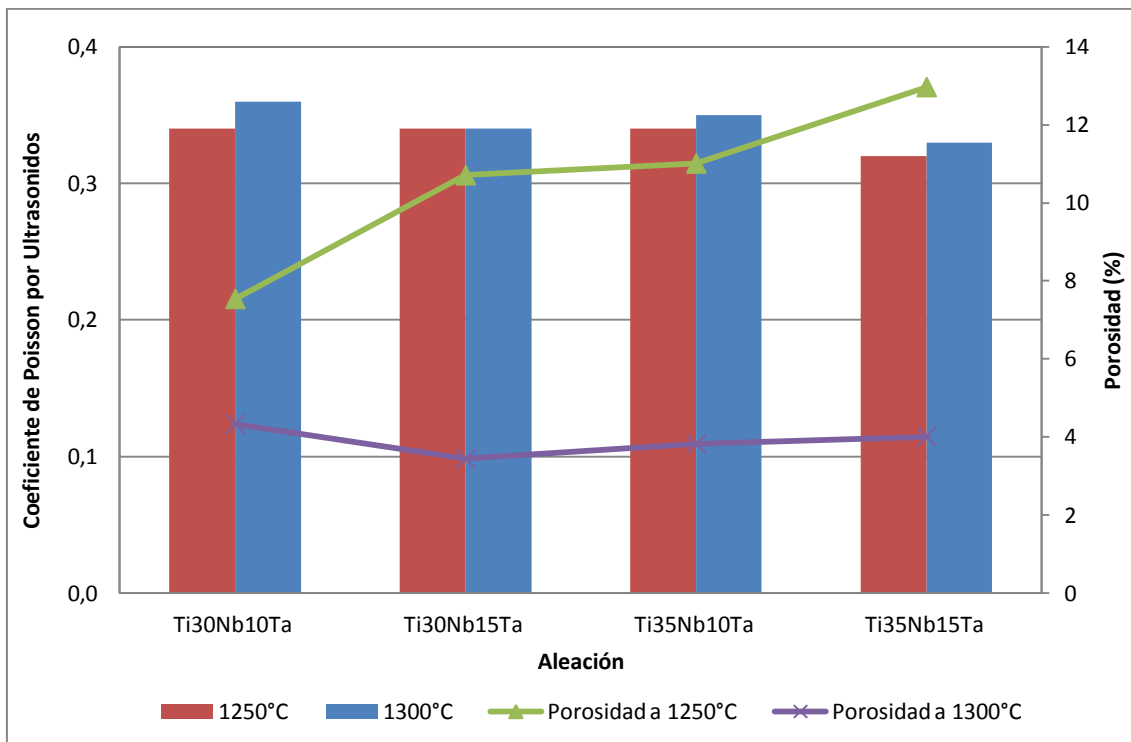
Los valores de la desviación estándar para el Módulo Elástico son elevados en algunas aleaciones, indicando que los resultados obtenidos mediante esta técnica están influenciados por la porosidad de la aleación y el acabado de la superficie. Mientras que la desviación estándar para el Coeficiente de Poisson presenta valores bajos, indicando una alta reproducibilidad de los valores obtenidos.

En los Gráficos 22 y 23 se ha representando en el eje principal el Módulo Elástico y Coeficiente de Poisson promediado, mientras que en el eje secundario se ha representado la porosidad promedia, en función de la composición de la aleación y de la temperatura de sinterizado.

Se observa en los datos obtenidos que a una misma composición de la aleación pero mayor temperatura de sinterizado se obtiene un Módulo Elástico superior. Este hecho se ve influenciado por la disminución de la porosidad, microestructura y tamaño de grano de la aleación.



**Gráfico 22:** Evolución del Módulo Elástico (Tec. Ultrasonidos) en función de la composición y temperatura de sinterizado.  
Fuente: Elaboración propia.



**Gráfico 23:** Evolución del Coeficiente de Poisson (Tec. Ultrasonidos) en función de la composición y temperatura de sinterizado.  
Fuente: Elaboración propia.



Por lo tanto, a medida que se aumentan los contenidos de Nb y Ta en las aleaciones de Ti, elementos estabilizantes de la fase  $\beta$ , estas presentan menor diferencia de módulo elástico. Este hecho pone de manifiesto la influencia de la fase  $\beta$  sobre el módulo elástico. También se ha observado que la porosidad de las aleaciones tiene una influencia significativa en los valores del módulo elástico, ya que a una misma composición pero con diferente grado de porosidad, debido a la temperatura de sinterizado, la aleación con mayor porosidad presentará menor módulo elástico.

Estudiando los datos obtenidos para el Coeficiente de Poisson, mediante la técnica de ultrasonidos, se observa que esta constante elástica varía ligeramente en función de la composición y la temperatura de sinterizado.

#### 9.6.2 Diseño Factorial de Experimentos para la evaluación del Módulo Elástico (Tec. Ultrasonidos) de las aleaciones de Ti-Nb-Ta con bajo módulo elástico

El objetivo es realizar un Diseño de Experimentos capaz de cuantificar la influencia que tiene cada uno de los factores en el Módulo Elástico en las aleaciones de Ti-Nb-Ta.

Este diseño de experimentos debe de ser capaz de establecer y cuantificar las variables que influyen en el Módulo Elástico de las aleaciones obtenidas por pulvimetalúrgia, y en función de la variable respuesta conocer la influencia de las diferentes variables (de entrada) del proceso.

##### 9.6.2.1 Análisis de los resultados (Statgraphics)

En la Tabla 36 "Datos del diseño factorial para el estudio del Módulo Elástico mediante la técnica de Ultrasonidos de las aleaciones de Ti" aparecen los resultados obtenidos tras haber calculado el valor promedio del módulo elástico de las diferentes probetas.



Para el caso de la elección de los distintos niveles dentro de una misma variable de entrada se ha elegido como la forma de organizarlos la manera aleatoria.

**Tabla 36:** Datos del diseño factorial para el estudio del Módulo Elástico mediante la técnica de Ultrasonidos de las aleaciones de Ti.  
Fuente: Elaboración propia.

Ensayo	Contenido de Nb	Contenido de Ta	Temperatura de sinterizado	Módulo Elástico Promediado (GPa)
1	-1	-1	-1	67,27
2	1	-1	1	60,83
3	1	1	-1	55,31
4	1	-1	-1	58,75
5	-1	1	-1	62,56
6	1	1	1	55,80
7	-1	1	1	67,35
8	-1	-1	1	69,82

#### 9.6.2.2 Análisis de los efectos estimados

La Tabla 37 “Efectos estimados para el Módulo Elástico mediante la técnica de Ultrasonidos de las aleaciones de Ti” muestra los efectos e interacciones estimadas de las diferentes “Variables Entrada” (Efecto) sobre la “Variable Respuesta” (Módulo Elástico).

También aparece el “Error Estándar” de cada uno de los efectos (Variables Entrada) y error estándar de la combinación de los diferentes efectos. Y además en la última columna de la tabla aparece el indicador estadístico V.I.F (Factor de Inflación de la Variancia), el cual adopta valores de 1 para diseños perfectamente ortogonales.

**Tabla 37:** Efectos estimados para el Módulo Elástico mediante la técnica de Ultrasonidos de las aleaciones de Ti.  
Fuente: Elaboración propia.

Efecto	Estimación (RI)	Error Estándar	V.I.F.
Media	62,21	0,49	
A: Contenido de Nb en la aleación de Ti	-9,08	0,96	1
B: Contenido de Ta en la aleación de Ti	-3,91	0,96	1
C: Temperatura de sinterizado	2,47	0,96	1
AB	-0,32	0,96	1
AC	-1,19	0,96	1
BC	-0,16	0,96	1





Las comparaciones de las estimaciones con sus errores estándar sugieren que todos los efectos principales requieren de interpretación.

El efecto de aumento del contenido de Nb es disminuir el Módulo Elástico, en la estimación promediada, en 9,08 (GPa).

El efecto de aumento del contenido de Ta es disminuir el Módulo Elástico, en la estimación promediada, en 3,91 (GPa).

El efecto de aumento de la temperatura de sinterizado es aumentar el Módulo Elástico, en la estimación promediada, en 2,47 (MPa).

#### 9.6.2.3 Análisis de la Varianza

Para el caso estudiado tenemos tres factores (Variables Entrada) que influyen, por lo tanto se realizan los experimentos para todas las combinaciones de los factores estudiados, seguido del ANOVA. Para el análisis de la varianza se han considerado tres probetas de cada composición y temperatura, teniendo un total de 24 experimentos que son resultado de tres factores a dos niveles y tres muestras de cada una. Los valores utilizados en el análisis de la varianza se muestran en la Tabla 38.

Se puede deducir entonces si cada uno de los factores o una interacción entre ellos tienen influencia significativa en el resultado.

**Tabla 38:** Datos individuales para el Análisis de la Varianza para el Módulo Elástico de las aleaciones Ti.

Fuente: Elaboración propia.

Ensayo	Contenido de Nb	Contenido de Ta	Temperatura de sinterizado	Módulo Elástico (GPa)
1	-1	-1	-1	67,93
2	1	-1	1	60,46
3	1	1	-1	54,57
4	1	-1	-1	58,70
5	-1	1	-1	63,09
6	1	1	1	55,45
7	-1	1	1	66,18
8	-1	-1	1	72,25



Ensayo	Contenido de Nb	Contenido de Ta	Temperatura de sinterizado	Módulo Elástico (GPa)
9	-1	-1	-1	67,82
10	1	-1	1	61,41
11	1	1	-1	53,79
12	1	-1	-1	59,02
13	-1	1	-1	62,52
14	1	1	1	59,67
15	-1	1	1	72,84
16	-1	-1	1	72,91
17	-1	-1	-1	68,42
18	1	-1	1	60,61
19	1	1	-1	54,72
20	1	-1	-1	58,30
21	-1	1	-1	62,48
22	1	1	1	52,28
23	-1	1	1	63,04
24	-1	-1	1	64,29

**Tabla 39:** Análisis de la Varianza para el Módulo Elástico mediante la técnica de Ultrasonidos de las aleaciones de Ti.  
Fuente: Elaboración propia.

Fuente	Sumatorio de Cuadrados	Df	Media de Cuadrados	F-Ratio	P-Value
A: Contenido de Nb en la aleación de Ti	549,031	1	549,031	71,68	0,0000
B: Contenido de Ta en la aleación de Ti	110,468	1	110,468	14,42	0,0014
C: Temperatura de sinterizado	37,575	1	37,575	4,91	0,0407
AB	0,863	1	0,863	0,11	0,7413
AC	2,989	1	2,989	0,39	0,5405
BC	1,788	1	1,788	0,23	0,6352
Total error	130,213	1	130,213		
Total (corr.)	832,926	7			
<b>R- squared (%)</b>		84,37			

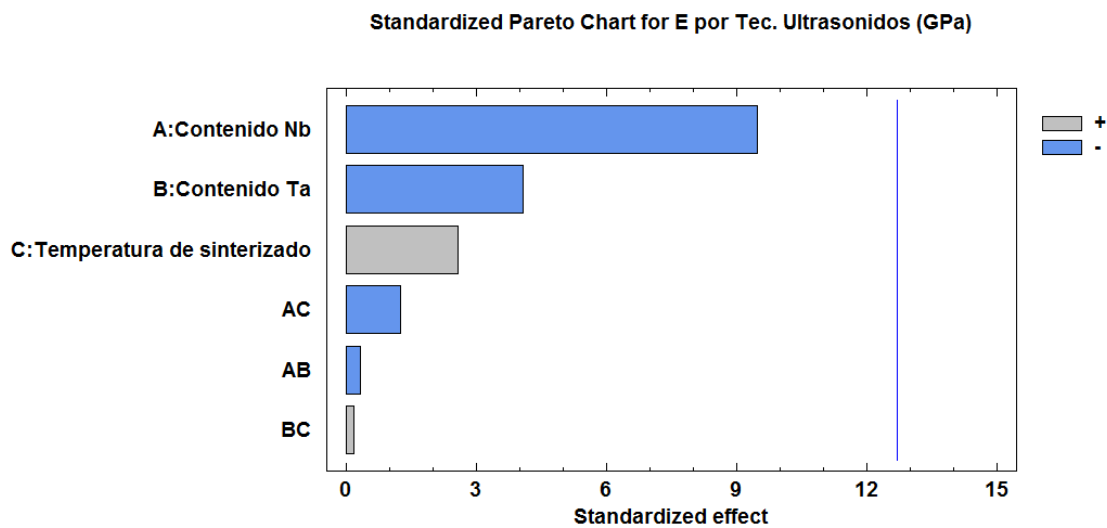
La Tabla 39 “Análisis de la Varianza para el Módulo Elástico mediante la técnica de Ultrasonidos de las aleaciones de Ti” descompone la varianza del Módulo Elástico (variable respuesta) en dos grupos, el primero formado por los efectos y el segundo formado por la interacción de los efectos. Midiendo la significancia estadística de cada uno de los efectos mediante la comparación de la media de cuadrados con el error experimental estimado.



El P-Valor del test F de las variables entrada adopta valores inferiores a 0.05, indicando que si hay diferencias estadísticamente significativas de cero para un nivel de confianza del 95% entre los valores de los diferentes efectos, por lo tanto los efectos sí que tendrán una influencia significativa en el resultado del Módulo Elástico. El P-Valor del test F adopta valores superiores a 0,05 para las interacciones de las variables de entrada. Este hecho hace que no se pueda asegurar que la interacción de los efectos tengan una influencia significativa en el Módulo Elástico.

#### 9.6.2.4 Análisis de la influencia de las Variables Entrada

En el Gráfico 24 “Influencia de las Variables Entrada sobre el Módulo Elástico mediante la técnica de Ultrasonidos de las aleaciones Ti”, aparece reflejada la mejor combinación de los niveles de las diferentes variables entrada (efectos), para obtener el mayor valor del módulo elástico de las aleaciones de Ti-Nb-Ta estudiadas.



**Gráfico 24:** Influencia de las Variables de Entrada sobre el Módulo Elástico mediante la técnica de Ultrasonidos de las aleaciones Ti.

Fuente: Elaboración propia.

Para el escenario estudiado el menor módulo elástico se obtendrá cuando se adicione el contenido de Nb con un porcentaje máximo del 35% (nivel “1”, del efecto A), se adicione el contenido de Ta con un porcentaje del 15 (nivel “1”, del efecto B) y el proceso de sinterizado ocurra a la temperatura máxima de 1250 °C (nivel “-1”, del efecto C); obteniéndose un valor de módulo elástico de 55,31 (GPa).



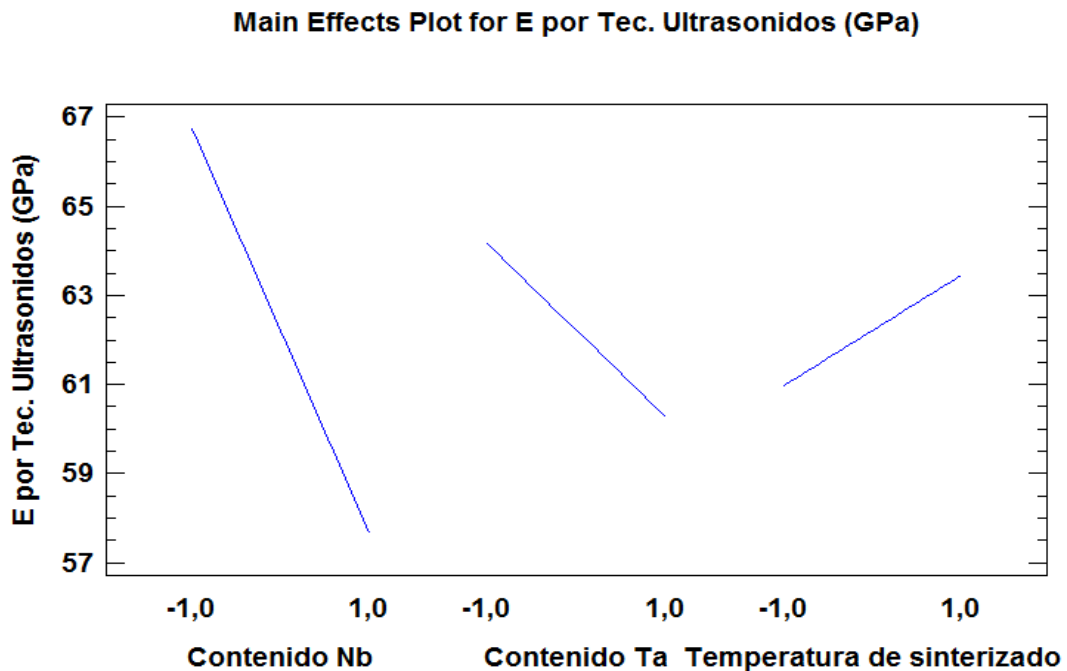
#### 9.6.2.5 Análisis individual de la influencia de las Variables Entrada

En el Gráfico 25 “Influencia individual de las Variables Entrada sobre el Módulo Elástico mediante la técnica de Ultrasonidos de las aleaciones de Ti” aparecen reflejadas las influencias de los distintos niveles de una variable entrada (efecto) sobre el módulo elástico alcanzada por las aleaciones de Ti estudiadas en esta Tesis.

La variable de entrada “Contenido de Niobio en la aleación de titanio” tiene una influencia máxima del -9,08 (GPa) sobre el valor promedio de la variable respuesta, cuando se incrementa el contenido de Nb en la aleación de Ti.

La variable de entrada “Contenido de Tantalio en la aleación de titanio” tiene una influencia máxima del -3,91 (GPa) sobre el valor promedio de la variable respuesta, cuando se incrementa el contenido de Nb en la aleación de Ti.

La variable de entrada “Temperatura de sinterizado” tiene una influencia máxima del 2,47 (GPa) sobre el valor promedio de la variable respuesta, cuando se incrementa la temperatura máxima alcanzada en el proceso de sinterizado.



**Gráfico 25:** Influencia individual de las Variables Entrada sobre el Módulo Elástico mediante la técnica de Ultrasonidos de las aleaciones de Ti.

Fuente: Elaboración propia.



El aumento de la temperatura de sinterizado disminuye la porosidad de la aleación final, aumentando el tamaño medio del poro y haciendo que el factor de entalla disminuya, aumentando el módulo elástico de la aleación.

#### 9.6.2.6 Conclusiones

El análisis de los resultados ha puesto de manifiesto que los factores individuales requieren de una interpretación.

La variable de entrada “Contenido de Nb” ha sido la que mayor influencia ha tenido sobre los valores adoptados en el módulo elástico. Dado que el Nb tiene un mayor grado de estabilizante de la fase  $\beta$  que el Ta.

Por último, se observa que la temperatura de sinterizado es la variable que menor influencia tiene en el módulo elástico. Debido que la temperatura de sinterizado afecta a la porosidad final alcanzada en la aleación, así como en el tamaño de grano de la misma.

## 9.7 Ensayo de Microdureza

Este subapartado contempla tanto el análisis cualitativo, como el contraste y verificación estadístico mediante el diseño factorial de experimentos.

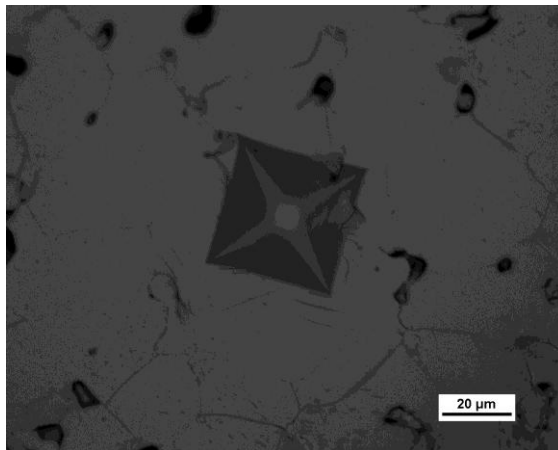
### 9.7.1 Análisis cualitativo del Ensayo de Microdureza

Los valores de Microdureza Vickers (HV 0,3) se han obtenido a partir de las muestras preparadas metalográficamente en estado pulido. Los valores medios de la Dureza Vickers, obtenidos a partir de quince mediciones, se muestran en la Tabla 40 para cada aleación de titanio estudiada, en función de su composición y temperatura de sinterizado.

**Tabla 40:** Microdurezas Vickers de las aleaciones de titanio.  
Fuente: Elaboración propia.

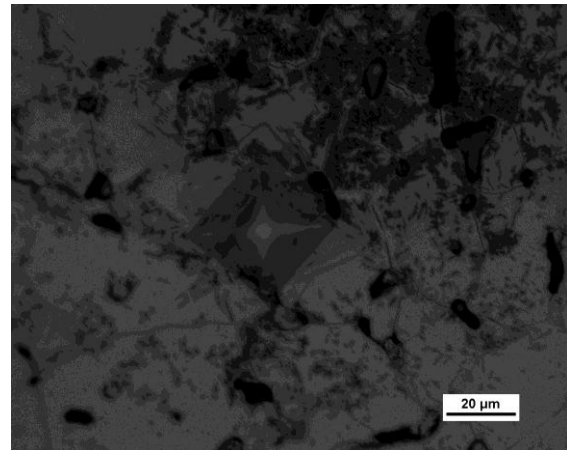
Probeta	Temperatura máxima de sinterizado (°C)	Media Dureza (HV 0,3)	$\sigma^2$ Dureza (HV 0,3)
M2 Ti30Nb10Ta	1300	214	36
M18 Ti30Nb10Ta	1250	210	31
M8 Ti30Nb15Ta	1300	198	34
M22 Ti30Nb15Ta	1250	187	26
M11 Ti35Nb10Ta	1300	178	24
M27 Ti35Nb10Ta	1250	153	31
M14 Ti35Nb15Ta	1300	146	29
M32 Ti35Nb15Ta	1250	172	31

Se observa en el Gráfico 26 una tendencia descendente en función del contenido de Nb y Ta en la aleación. El aumento del contenido de elementos aleantes provoca que el contenido de fase  $\beta$  aumente en la aleación, disminuyendo la dureza.



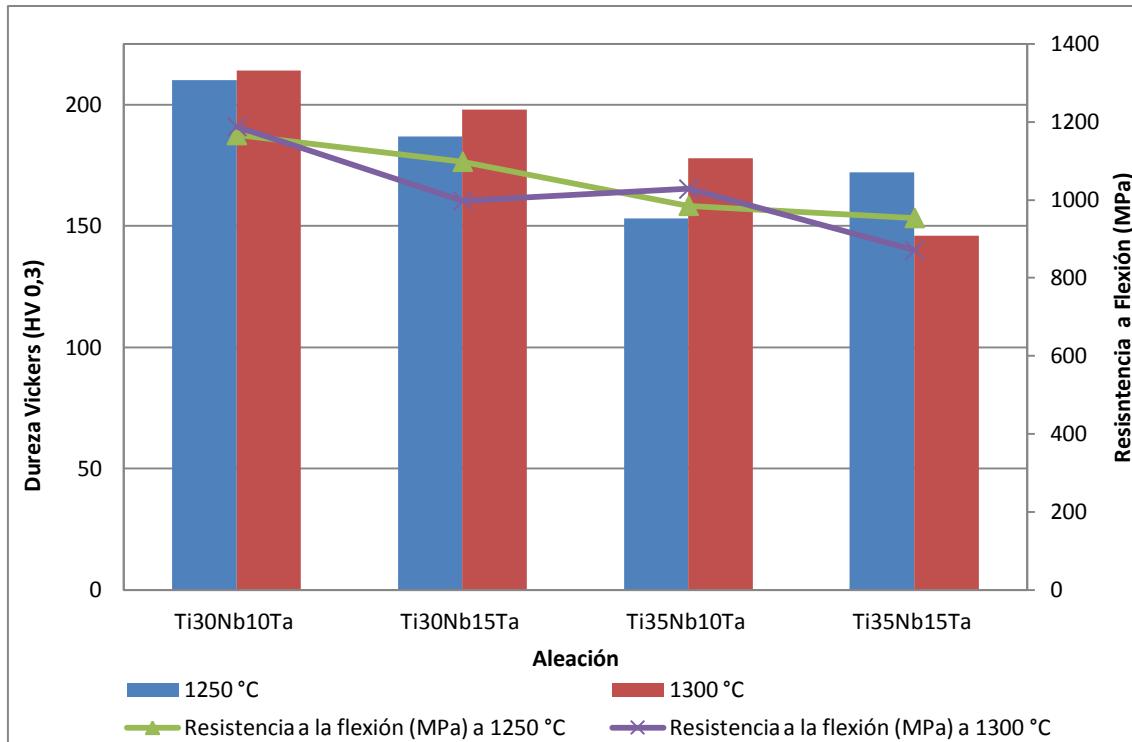
**Ilustración 97:** Huella Dureza Vickers (HV 0,3) zona  $\beta$  Ti30Nb10Ta.

Fuente: Elaboración propia



**Ilustración 98:** Huella Dureza Vickers (HV 0,3) zona  $\alpha$  Ti30Nb15Ta.

Fuente: Elaboración propia



**Gráfico 26:** Evolución de la Microdureza Vickers en función de la composición y temperatura de sinterizado.

Fuente: Elaboración propia.

### 9.7.2 Diseño Factorial de Experimentos para la evolución de la Microdureza Vickers de las aleaciones Ti-Nb-Ta con bajo módulo elástico

El objetivo es realizar un Diseño de Experimentos capaz de cuantificar la influencia que tiene cada uno de los factores en la microdureza en las aleaciones de Ti-Nb-Ta.

Este diseño de experimentos debe de ser capaz de establecer y cuantificar las variables que influyen en la microdureza de las aleaciones obtenidas por pulvimetalúrgica, y en función de la variable respuesta conocer la influencia de las diferentes variables (de entrada) del proceso.

#### 9.7.2.1 Análisis de los resultados (Statgraphics)

En la Tabla 41 “Datos del diseño factorial para el estudio de la microdureza de las aleaciones de Ti” aparecen los resultados medios obtenidos tras haber evaluado las diferentes probetas, en quince mediciones, sometidas al ensayo de Microdureza Vickers (HV 0,3).



Para el caso de la elección de los distintos niveles dentro de una misma variable de entrada se ha elegido la forma de organizarlos de manera aleatoria.

**Tabla 41** Datos del diseño factorial para el estudio de la microdureza de las aleaciones de Ti.  
Fuente: Elaboración propia.

Ensayo	Contenido de Nb	Contenido de Ta	Temperatura de sinterizado	Dureza Vickers Promediada (HV 0,3)
1	-1	-1	1	214
2	-1	1	-1	187
3	-1	-1	-1	210
4	1	-1	1	178
5	1	-1	-1	153
6	1	1	1	146
7	-1	1	1	198
8	1	1	-1	172

#### 9.7.2.2 Análisis de los efectos estimados

La Tabla 42 “Efectos estimados para la microdureza Vickers de las aleaciones de Ti” muestra los efectos e interacciones estimadas de las diferentes “Variables Entrada” (Efecto) sobre la “Variable Respuesta” (Microdureza Vickers HV 0,3).

**Tabla 42:** Efectos estimados para la Microdureza Vickers HV 0,3 de las aleaciones de Ti.  
Fuente: Elaboración propia.

Efecto	Estimación (RI)	Error Estándar	V.I.F.
Media	182,25	7,25	
A: Contenido de Nb en la aleación de Ti	-40,0	14,5	1
B: Contenido de Ta en la aleación de Ti	-13,0	14,5	1
C: Temperatura de sinterizado	3,5	14,5	1
AB	6,5	14,5	1
AC	-4,0	14,5	1
BC	-11,0	14,5	1

Las comparaciones de las estimaciones con sus errores estándar sugieren que el contenido de Nb y Ta requieren de interpretación.

El efecto de aumento del contenido de Nb es disminuir la microdureza Vickers, en la estimación promediada, en 40,0 (HV 0,3).





El efecto de aumento del contenido de Ta es disminuir la microdureza Vickers, en la estimación promediada, en 13,0 (HV 0,3).

### 9.7.2.3 Análisis de la Varianza

Para el caso estudiado tenemos tres factores (Variables Entrada) que influyen, por lo tanto se realizan los experimentos para todas las combinaciones de los factores estudiados, seguido del ANOVA.

Se puede deducir entonces si cada uno de los factores o una interacción entre ellos tienen influencia significativa en el resultado.

**Tabla 43:** Análisis de la Varianza para la microdureza Vickers de las aleaciones de Ti.  
Fuente: Elaboración propia.

Fuente	Sumatorio de Cuadrados	Df	Media de Cuadrados	F-Ratio	P-Value
A: Contenido de Nb en la aleación de Ti	3200,0	1	3200,0	7,61	0,2214
B: Contenido de Ta en la aleación de Ti	338,0	1	338,0	0,80	0,5347
C: Temperatura de sinterizado	24,5	1	24,5	0,06	0,8492
AB	84,5	1	84,5	0,20	0,7317
AC	32,0	1	32,0	0,08	0,8286
BC	242,0	1	242,0	0,58	0,5868
Total error	420,5	1	420,5		
Total (corr.)	4341,5	7			
<b>R- squared (%)</b>		90,31			

La Tabla 43 “Análisis de la Varianza para la microdureza Vickers de las aleaciones de Ti” descompone la varianza de la microdureza Vickers HV 0,3 (variable respuesta) en dos grupos, el primero formado por los efectos y el segundo formado por la interacción de los efectos. Midiendo la significancia estadística de cada uno de los efectos mediante la comparación de la media de cuadrados con el error experimental estimado.

El P-Valor del test F adopta valores superiores a 0,05 para las variables de entrada y sus interacciones. Este hecho hace que el nivel de confianza, para poder asegurar que los efectos tengan una influencia significativa en la Microdureza, se reduzca. El nivel de confianza disminuye a medida que se aumente el valor de P-Valor. Siendo la variable “Contenido de Nb”

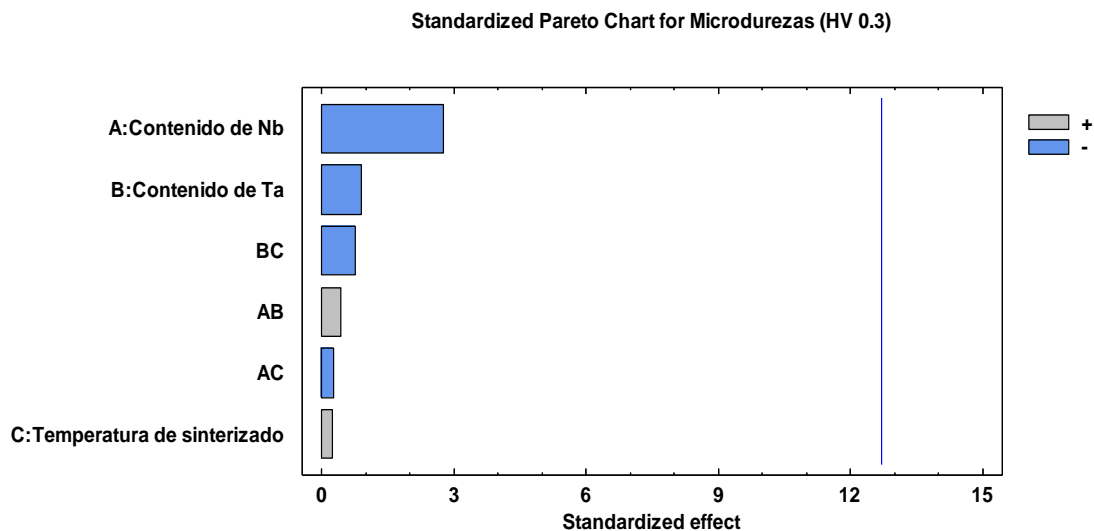


es la que mayor de nivel de confianza tiene para asegurar que tiene una influencia sobre la microdureza de la aleación, aunque esta no sea estadísticamente significativa.

El modelo estadístico R-Squared indica que el modelo explica el comportamiento del 90,31% de la variabilidad de la resistencia a la flexión de las aleaciones de Ti.

#### 9.7.2.4 Análisis de la influencia de las Variables Entrada

En el Gráfico 27 “Influencia de las Variables Entrada sobre la microdureza Vickers de las aleaciones”, aparece reflejada la mejor combinación de los niveles de las diferentes variables entrada (efectos), para obtener el mayor valor de la microdureza de las aleaciones de Ti-Nb-Ta estudiadas.



**Gráfico 27:** Influencia de las Variables de Entrada sobre la Microdureza Vickers de las aleaciones.

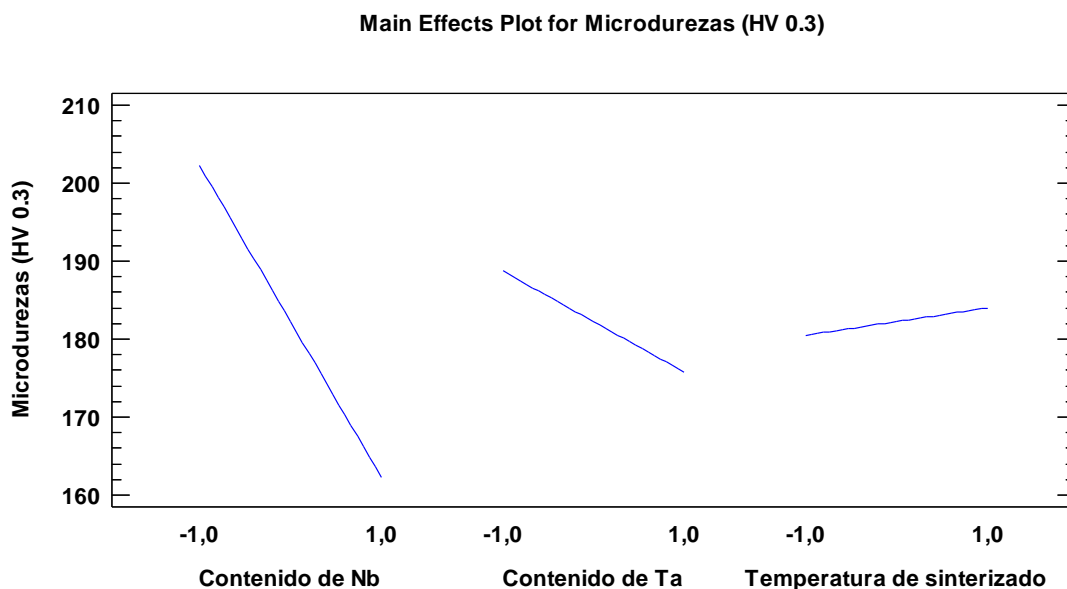
Fuente: Elaboración propia.

Basándose en el criterio de este tesinado, el escenario estudiado el mayor grado de Microdureza (HV 0,3) tras el proceso de sinterizado se obtendrá cuando se adicione el contenido de Nb con un porcentaje máximo del 30% (nivel “-1”, del efecto A), se adicione el contenido de Ta con un porcentaje del 10 (nivel “-1”, del efecto B) y el proceso de sinterizado ocurra a la temperatura máxima de 1300 °C (nivel “1”, del efecto C); obteniéndose un valor de Microdureza de 214 (HV 0,3).

#### 9.7.2.5 Análisis individual de la influencia de las Variables Entrada

En el Gráfico 28 “Influencia individual de las Variables Entrada sobre la Microdureza Vickers de las aleaciones de Ti” aparecen reflejadas las influencias de los distintos niveles de una variable entrada (efecto) sobre la resistencia a flexión alcanzada por las aleaciones de Ti estudiadas en esta Tesis.

La variable de entrada “Contenido de Niobio en la aleación de titanio” tiene una influencia máxima del -40,0 (HV 0,3) sobre el valor promedio de la variable respuesta, cuando se incrementa el contenido de Nb en la aleación de Ti.



**Gráfico 28:** Influencia individual de las Variables Entrada sobre la Microdureza Vickers de las aleaciones de Ti.  
Fuente: Elaboración propia.

La variable de entrada “Contenido de Tantalio en la aleación de titanio” tiene una influencia máxima del -13,0 (HV 0,3) sobre el valor promedio de la variable respuesta, cuando se incrementa el contenido de Nb en la aleación de Ti.

La variable de entrada “Temperatura de sinterizado” tiene una influencia máxima del 3,5 (HV 0,3) sobre el valor promedio de la variable respuesta, cuando se incrementa la temperatura máxima alcanzada en el proceso de sinterizado.



#### 9.7.2.6 Conclusiones

Este tesinando, basándose en la influencia de los elementos aleantes en la microestructura de la aleación, considera que la variable de entrada “Contenido de Nb” ha sido la que mayor influencia ha tenido sobre los valores adoptados en el módulo elástico. Dado que el Nb tiene un mayor grado de estabilizante de la fase  $\beta$  que el Ta.

Por último, se observa que la temperatura de sinterizado es la variable que menor influencia tiene en el microdureza de la aleación. Este hecho se debe a que las dos temperaturas de trabajo no suponen una influencia importante sobre el engrosamiento de grano de la aleación.

### 9.8 Ensayo Dureza

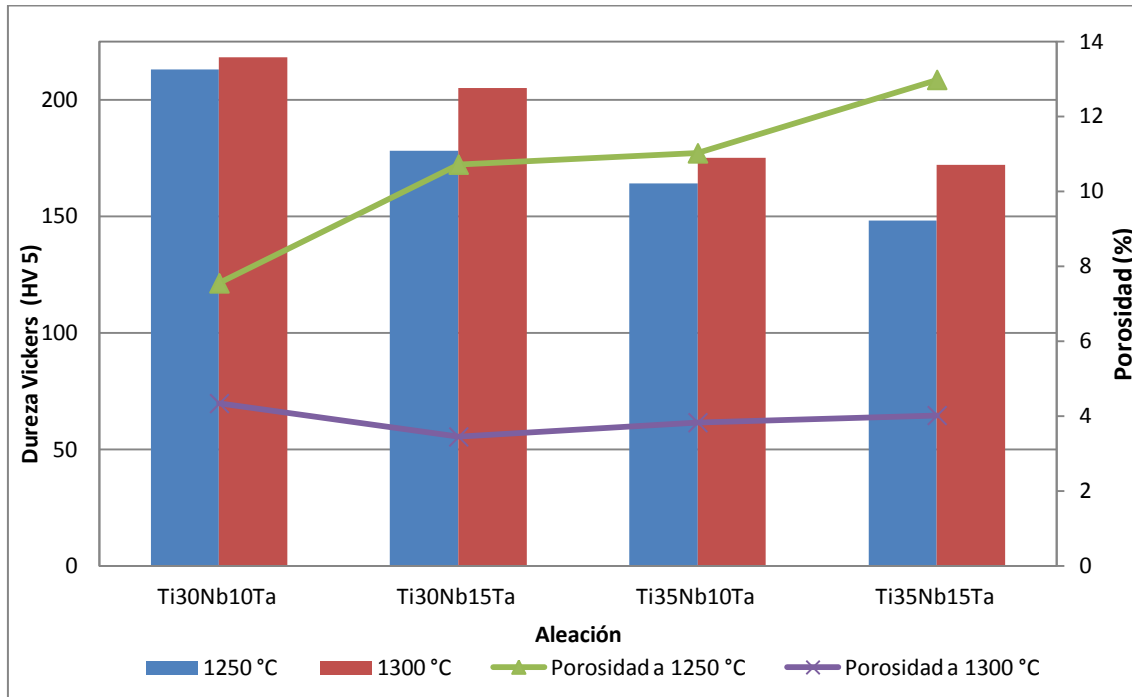
Este subapartado contempla tanto el análisis cualitativo, como el contraste y verificación estadístico mediante el diseño factorial de experimentos.

#### 9.8.1 Análisis cualitativo del Ensayo de Durezas

Los valores de Dureza Vickers (HV 5) se han obtenido a partir de las muestras preparadas metalográficamente en estado pulido. Los valores medios de la Dureza Vickers, obtenidos a partir de cinco mediciones de cada probeta, se muestran en la Tabla 44 para cada aleación de titanio estudiada, en función de su composición y temperatura de sinterizado.

**Tabla 44:** Durezas Vickers (HV) de las aleaciones de titanio.  
Fuente: Elaboración propia.

Probeta	Temperatura máxima de sinterizado (°C)	Media Dureza (HV 5)	$\sigma^2$ Dureza (HV 5)
M2 Ti30Nb10Ta	1300	218	23
M18 Ti30Nb10Ta	1250	213	19
M8 Ti30Nb15Ta	1300	205	21
M22 Ti30Nb15Ta	1250	178	15
M11 Ti35Nb10Ta	1300	175	18
M27 Ti35Nb10Ta	1250	164	17
M14 Ti35Nb15Ta	1300	172	17
M32 Ti35Nb15Ta	1250	148	13



**Gráfico 29:** Evolución de la Dureza Vickers (HV 5) en función de la composición y temperatura de sinterizado.  
Fuente: Elaboración propia.

Se observa en el Gráfico 29 una tendencia descendente en función del contenido de Nb y Ta en la aleación. El aumento del contenido de elementos aleantes provoca que el contenido de fase  $\beta$  aumente en la aleación, disminuyendo la dureza.

También se observa que el aumento de la temperatura de sinterizado, a una misma composición, aumenta la dureza de la aleación. Siendo este aumento más pronunciado cuando el contenido de Ta en la aleación es mayor (Ti30Nb15Ta y Ti35Nb15Ta). Este hecho se debe a que el aumento de la temperatura de sinterizado disminuye la porosidad del material, haciendo que los valores de dureza aumenten.

### 9.8.2 Diseño Factorial de Experimentos para la evolución de la Dureza Vickers de las aleaciones Ti-Nb-Ta con bajo módulo elástico

El objetivo de este apartado es realizar un Diseño de Experimentos capaz de cuantificar la influencia que tiene cada uno de los factores en la dureza en las aleaciones de Ti-Nb-Ta.



Este diseño de experimentos debe de ser capaz de establecer y cuantificar las variables que influyen en la Dureza de las aleaciones obtenidas por pulvimetalúrgia, y en función de la variable respuesta conocer la influencia de las diferentes variables (de entrada) del proceso.

#### 9.8.2.1 Análisis de los resultados (Statgraphics)

En la Tabla 45 “Datos del diseño factorial para el estudio de la Dureza Vickers (HV 5) de las aleaciones de Ti” aparecen los resultados medios obtenidos tras haber evaluado las diferentes probetas sometidas al ensayo de Dureza Vickers. Para el caso de la elección de los distintos niveles dentro de una misma variable de entrada se ha elegido la forma de organizarlos de manera aleatoria.

**Tabla 45** Datos del diseño factorial para el estudio de la Dureza Vickers (HV 5) de las aleaciones de Ti.  
Fuente: Elaboración propia.

Ensayo	Contenido de Nb	Contenido de Ta	Temperatura de sinterizado	Dureza Vickers Promediada (HV 5)
1	-1	1	1	205
2	-1	-1	-1	213
3	1	-1	-1	164
4	1	1	-1	148
5	-1	-1	1	218
6	-1	1	-1	178
7	1	-1	1	175
8	1	1	1	172

#### 9.8.2.2 Análisis de los efectos estimados

La Tabla 46 “Efectos estimados para la Dureza Vickers (HV 5) de las aleaciones de Ti” muestra los efectos e interacciones estimadas de las diferentes “Variables Entrada” (Efecto) sobre la “Variable Respuesta” (Dureza Vickers).

**Tabla 46:** Efectos estimados para la Dureza Vickers (HV 5) de las aleaciones de Ti.  
Fuente: Elaboración propia.

Efecto	Estimación (RI)	Error Estándar	V.I.F.
Media	184,12	1,13	
A: Contenido de Nb en la aleación de Ti	-38,75	2,25	1
B: Contenido de Ta en la aleación de Ti	-16,75	2,25	1
C: Temperatura de sinterizado	16,8	2,25	1
AB	7,25	2,25	1
AC	0,75	2,25	1
BC	8,75	2,25	1



Las comparaciones de las estimaciones con sus errores estándar sugieren que el contenido de Nb, Ta y temperatura de sinterizado, así como la interacción entre el Ta-Nb y Temperatura de sinterizado, requieren de interpretación.

El efecto de aumento del contenido de Nb es disminuir la Dureza Vickers, en la estimación promediada, en 38,75 (HV 5).

El efecto de aumento del contenido de Ta es disminuir la Dureza Vickers, en la estimación promediada, en 16,75 (HV 5).

El efecto de aumento de la temperatura de sinterizado es aumentar la Dureza Vickers, en la estimación promediada, en 16,75 (HV 5).

La interacción de las variables de entrada “Contenido de Ta” y “Temperatura de sinterizado” (BC) es aumentar la Dureza Vickers, en la estimación promediada, en 8,75 (HV 5).

La interacción de las variables de entrada “Contenido de Nb” y “Contenido de Ta” (AB) es aumentar la Dureza Vickers, en la estimación promediada, en 7,25 (HV 5).

### 9.8.2.3 Análisis de la Varianza

Para el caso estudiado tenemos tres factores (Variables Entrada) que influyen, por lo tanto se realizan los experimentos para todas las combinaciones de los factores estudiados, seguido del ANOVA. Para el análisis de la varianza se han considerado tres probetas de cada composición y temperatura, teniendo un total de 24 experimentos que son resultado de tres factores a dos niveles y tres muestras de cada una. Los valores utilizados en el análisis de la varianza se muestran en la Tabla 47.

**Tabla 47:** Datos individuales para el Análisis de la Varianza para Dureza Vickers (HV 5) de las aleaciones Ti.  
Fuente: Elaboración propia.

Ensayo	Contenido de Nb	Contenido de Ta	Temperatura de sinterizado	Dureza Vickers (HV 5)
1	-1	1	1	196,8
2	-1	-1	-1	203,8
3	1	-1	-1	165,0
4	1	1	-1	158,2



Ensayo	Contenido de Nb	Contenido de Ta	Temperatura de sinterizado	Dureza Vickers (HV 5)
5	-1	-1	1	195,2
6	-1	1	-1	166,8
7	1	-1	1	173,0
8	1	1	1	171,0
9	-1	1	1	215,2
10	-1	-1	-1	220,6
11	1	-1	-1	174,8
12	1	1	-1	150,0
13	-1	-1	1	239,0
14	-1	1	-1	173,8
15	-1	1	1	186,6
16	-1	-1	-1	182,2
17	1	-1	-1	204,4
18	1	1	-1	223,8
19	-1	-1	1	151,2
20	-1	1	-1	155,2
21	1	-1	1	221,0
22	1	1	1	182,0
23	1	1	-1	165,8
24	-1	1	1	162,6

Se puede deducir entonces si cada uno de los factores o una interacción entre ellos tienen influencia significativa en el resultado.

**Tabla 48:** Análisis de la Varianza para la Dureza Vickers (HV 5) de las aleaciones de Ti.  
Fuente: Elaboración propia.

Fuente	Sumatorio de Cuadrados	Df	Media de Cuadrados	F-Ratio	P-Value
A: Contenido de Nb en la aleación de Ti	8319,42	1	8319,42	58,55	0,000
B: Contenido de Ta en la aleación de Ti	1694,11	1	1694,11	11,92	0,003
C: Temperatura de sinterizado	1467,03	1	1467,03	10,32	0,005
AB	673,74	1	673,74	4,74	0,044
AC	8,12	1	8,12	0,06	0,814
BC	457,98	1	457,98	3,22	0,090
Total error	2415,74	1	2415,74		
Total (corr.)	15036,10	7			
<b>R- squared (%)</b>		83,93			



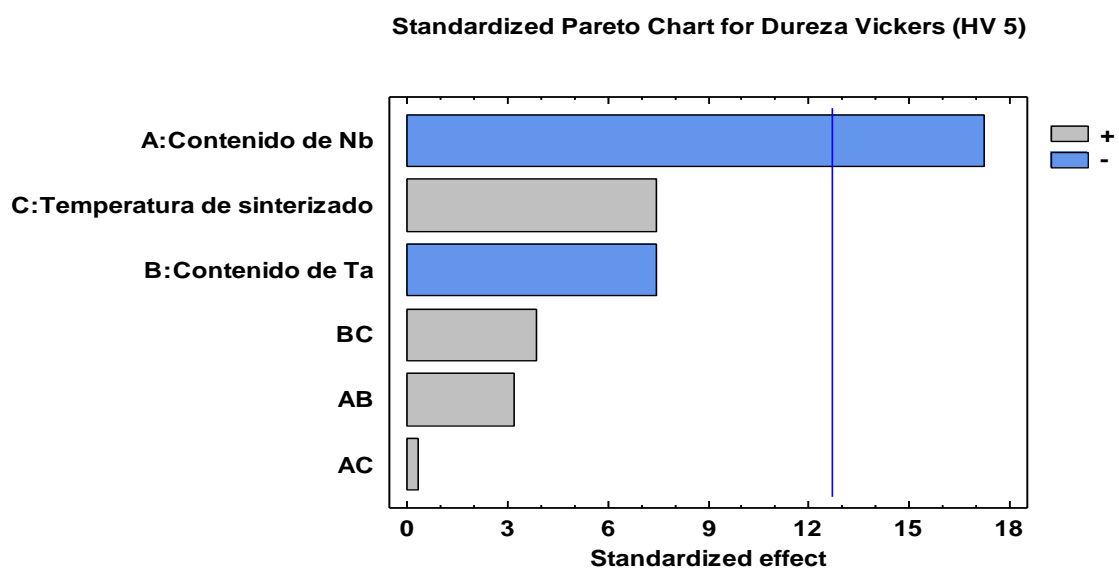


La Tabla 48 “Análisis de la Varianza para la Dureza Vickers (HV 5) de las aleaciones de Ti” descompone la varianza de la Densidad relativa (variable respuesta) en dos grupos, el primero formado por los efectos y el segundo formado por la interacción de los efectos. Midiendo la significancia estadística de cada uno de los efectos mediante la comparación de la media de cuadrados con el error experimental estimado.

El P-Valor del test F de las variables entrada adopta valores inferiores a 0.05, indicando que si hay diferencias estadísticamente significativas de cero para un nivel de confianza del 95% entre los valores de los diferentes efectos, por lo tanto los efectos sí que tendrán una influencia significativa en el resultado de la Dureza. El P-Valor del test F adopta valores superiores a 0,05 para las interacciones de las variables de entrada. Este hecho hace que no se pueda asegurar que la interacción de los efectos tengan una influencia, desde el punto de vista estadístico, sobre la Dureza de las aleaciones. El modelo estadístico R-Squared indica que el modelo explica el comportamiento del 83,93% de la variabilidad de la resistencia a la flexión de las aleaciones de Ti.

#### 9.8.2.4 Análisis de la influencia de las Variables Entrada

En el Gráfico 30 “Influencia de las Variables Entrada sobre la Dureza Vickers de las aleaciones”, aparece reflejada la mejor combinación de los niveles de las diferentes variables entrada (efectos), para obtener el mayor valor de la Dureza de las aleaciones de Ti-Nb-Ta estudiadas.



**Gráfico 30:** Influencia de las Variables de Entrada sobre la Dureza Vickers de las aleaciones.  
Fuente: Elaboración propia.



La variable de entrada “Contenido de Niobio en la aleación de titanio” tiene una influencia máxima del -38,8 (HV 5) sobre el valor promedio de la variable respuesta, cuando se incrementa el contenido de Nb en la aleación de Ti.

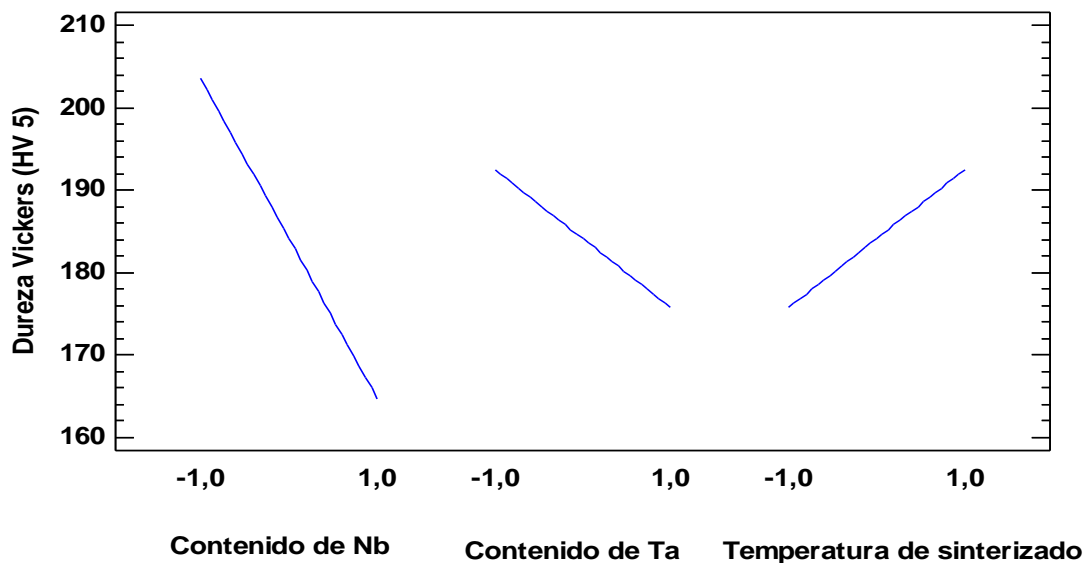
La variable de entrada “Contenido de Tantalio en la aleación de titanio” tiene una influencia máxima del -16,8 (HV 5) sobre el valor promedio de la variable respuesta, cuando se incrementa el contenido de Nb en la aleación de Ti.

La variable de entrada “Temperatura de sinterizado” tiene una influencia máxima del 16,8 (HV 5) sobre el valor promedio de la variable respuesta, cuando se incrementa la temperatura máxima alcanzada en el proceso de sinterizado.

Para el escenario estudiado el mayor grado de Dureza (HV 5) tras el proceso de sinterizado se obtendrá cuando se adicione el contenido de Nb con un porcentaje máximo del 30% (nivel “-1”, del efecto A), se adicione el contenido de Ta con un porcentaje del 10 (nivel “-1”, del efecto B) y el proceso de sinterizado ocurra a la temperatura máxima de 1300 °C (nivel “1”, del efecto C); obteniéndose un valor de Dureza de 218 (HV 5).

#### 9.8.2.5 Análisis individual de la influencia de las Variables Entrada

**Main Effects Plot for Dureza Vickers (HV 5)**



**Gráfico 31:** Influencia individual de las Variables Entrada sobre la Dureza Vickers de las aleaciones de Ti.

Fuente: Elaboración propia.



En el Gráfico 31 “Influencia individual de las Variables Entrada sobre la Dureza Vickers de las aleaciones de Ti” aparecen reflejadas las influencias de los distintos niveles de una variable entrada (efecto) sobre la resistencia a flexión alcanzada por las aleaciones de Ti estudiadas en esta Tesis.

#### 9.8.2.6 Conclusiones

La variable de entrada “Contenido de Nb” ha sido la que mayor influencia ha tenido sobre los valores adoptados en la Dureza. Dado que el Nb tiene un mayor grado de estabilizante de la fase  $\beta$  que el Ta. Los resultados obtenidos mediante la técnica presentan valores más reproducibles y que se pueden evaluar estadísticamente, cosa que no sucedía utilizando la técnica de Microdureza.

También se observa que el aumento de la temperatura de sinterizado, a una misma composición, aumenta la dureza de la aleación. Este se hecho se debe a que el aumento de la temperatura de sinterizado disminuye la porosidad del material, haciendo que los valores de dureza aumenten.



## 10. CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

### 10.1 CONCLUSIONES

Los resultados de esta Tesis han permitido obtener y evaluar, tal y como se indicaba en objetivos (Apdo. 3), la microestructura, composición y propiedades mecánicas de las aleaciones base TiNbTa, con distintos contenidos de Nb y Ta y a diferentes temperaturas de sinterizado.

En primer lugar se han formulado cuatro nuevas aleaciones de Ti del tipo ternarias, libres de V y Ni (dado los problemas cancerígenos y de alergia reportados), basadas en el sistema TiNbTa. Sus composiciones se han caracterizado y evaluado mediante la metodología del Diseño de experimentos para la evaluación de diferentes propiedades de las aleaciones. Mediante el mezclado elemental de polvos, la compactación uniaxial en frío y el sinterizado en alto vacío se han procesado y obtenido las aleaciones para su estudio. Se han obtenido aleaciones tipo  $\beta$ , ya que el porcentaje de fase  $\beta$  retenida es superior al veinte por ciento.

En segundo lugar se ha realizado la caracterización estructural, microestructural y mecánica de las diferentes aleaciones fabricadas mediante técnicas pulvimetalúrgicas. Se ha efectuado una evaluación cualitativa de los resultados de las diferentes aleaciones y sus distintos tipos de sinterizado.

Tras la evaluación de la densidad en verde, en el apartado “9.1.1 Densidad y porosidad en verde de las aleaciones”, de las diferentes aleaciones estudiadas se observa que no existen variaciones importantes de la densidad en verde para las diferentes composiciones de las aleaciones. Indica que el proceso de compactación uniaxial en frío ha dependido de la presión de compactación de las probetas.

La evaluación de la resistencia a la flexión de las probetas en verde, apartado “9.1.2 Resistencia en verde de las aleaciones”, pone de manifiesto que las aleaciones con mayor concentración de Ta soportan menores cargas a fractura, aunque no tiene una influencia importante en los valores obtenidos. Se pone de manifiesto que los mecanismos de plastificación y uniones cohesivas intersuperficiales han sido menores para aquellas aleaciones que tienen mayor contenido de Ta.



El estudio de la densidad de las piezas sinterizadas, apartado “9.2.1 Análisis cualitativo de la densidad mediante la técnica de Arquímedes”, ha permitido conocer el comportamiento que han tenido las diferentes aleaciones en función de su composición y temperatura de sinterizado. En este apartado, se observa como el aumento de la temperatura de sinterizado mejora dicho proceso, permitiendo obtener aleaciones con mayor densidad relativa.

Mediante la aplicación de la técnica de “Diseño Factorial de Experimentos”, realizada en el Apartado 9.2.2, se ha podido cuantificar que la variable (de entrada) temperatura de sinterizado es la que tiene más influencia sobre la densidad relativa de la probetas sinterizadas. Tras el análisis de la varianza se ha puesto de manifiesto que todos los efectos y sus combinaciones tienen una influencia estadísticamente significativa sobre la densidad relativa. También se ha podido concluir que el mayor grado de densificación de las aleaciones del tipo TiNbTa se alcanzará cuando se adicione un 30% de Nb y 10 % Ta en porcentaje másico y el proceso de sinterizado ocurra a la temperatura máxima de 1300 °C.

La contracción y cambios dimensionales, Apartado 9.3, que sufren las distintas aleaciones de titanio estudiadas depende de la composición y la temperatura máxima de sinterizado. El aumento de la temperatura de sinterizado presenta valores mayores de contracción y cambios dimensionales. Por otra parte, un aumento de los elementos aleantes en la aleación de Ti disminuye la contracción y cambios dimensionales, debido a la naturaleza de los elementos adicionados a la aleación.

El estudio de las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica, Apartado 9.4.1, ha mostrado que las aleaciones estudiadas presentan predominantemente una microestructura tipo  $\beta$ , con pequeñas zonas completamente  $\alpha$  y zonas  $\alpha+\beta$ , presentando un grano de tipo equiaxial. El contenido de lamelas  $\alpha$  disminuye al aumentar el contenido de elementos aleantes y la temperatura de sinterizado.

El estudio de las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, Apartado 9.4.2.1, utilizando la técnica de electrones retrodispersados, ha puesto de manifiesto que a medida que se aumentan los contenidos de Nb y Ta existen zonas con falta de homogeneidad. La homogeneidad final de las aleaciones se mejora cuando se aumenta la temperatura de sinterizado de 1250 a 1300 °C.



Mediante el análisis por “Espectrómetro de rayos X de energía dispersiva” se ha podido corroborar que la relación estequiometrica de los elementos presenta valores similares a la composición teórica definida (Apartado 8.1). Además mediante los mapas de elementos y los análisis de líneas se ha corroborado que las zonas que presentan una carencia de Ti y Nb se ven sustituidas por una mayor concentración de Ta.

El estudio mediante SEM de la fractura de las aleaciones de Ti, Apartado 9.4.2.3, ha puesto de manifiesto que todas las aleaciones presentan una fractura dúctil-frágil. Este comportamiento está asociado a la presencia de una estructura martésitica o fase  $\alpha$  (frágil), conjuntamente con una estructura austenítica o fase  $\beta$  (dúctil). En los experimentos se han observado dimples y hoyuelos característicos de la fractura dúctil, así como planos de decohesión típicos de una fractura totalmente frágil.

El estudio de los difractogramas, Apartado 9.4.4, obtenidos de las diferentes aleaciones en función de su composición y temperatura de sinterizado, mediante la técnica de Difracción de Rayos X ha puesto de manifiesto que todas las aleaciones presentan una fase  $\beta$  del titanio. La fase  $\beta$  es la fase predominante en todas las aleaciones estudiadas, corroborando los resultados obtenidos en microscopía óptica y electrónica, pero no siendo capaz de detectar la fase  $\alpha$  que se observaba en las probetas atacadas mediante microscopía óptica. La fase  $\alpha$  detectada en todas las aleaciones estudiadas es consecuencia de la falta de difusión del Nb y Ta en el titanio.

El estudio de los resultados obtenidos de los ensayos de flexión realizados a las diferentes aleaciones, en función de su composición y temperatura de sinterizado, ha puesto de manifiesto que la microestructura tiene una influencia superior a la porosidad. Esto se debe a que la resistencia a la flexión disminuye a medida que los elementos estabilizantes de la fase  $\beta$  aumentan (Nb y Ta), aunque se disminuya la porosidad del material debida a un incremento de la temperatura de sinterizado. Este hecho se produce porque el Nb y el Ta, así como la temperatura de sinterizado hacen que la microestructura evolucione desde aleaciones  $\alpha+\beta$  hasta aleaciones con microestructura prácticamente  $\beta$ .

Mediante la aplicación de la técnica de “Diseño Factorial de Experimentos”, realizada en el Apartado 9.5, se ha podido cuantificar el efecto de las variables que más influencia tienen sobre la resistencia a la flexión de las probetas sinterizadas. El contenido de Nb y el Ta, así como la interacción entre ambas variables y la interacción entre el Ta y la temperatura de sinterizado, son los factores que más influyen la resistencia a flexión de las aleaciones. Tras el



análisis de la varianza se ha puesto de manifiesto que estas dos variables de entrada, y la combinación de las interacciones, tienen una influencia estadísticamente significativa sobre la resistencia a la flexión de la aleación.

Los resultados obtenidos han demostrado que las variables de entrada tienen efecto sobre la microestructura del material, modificando el contenido de las fases  $\alpha+\beta$  y  $\beta$  presentes así como el tamaño de grano obtenido, con el consiguiente efecto en la disminución de la resistencia a flexión de las aleaciones de Ti. El contenido de Nb es la variable que más influye sobre la resistencia a flexión del material, seguido del contenido de Ta y de la combinación del contenido de Ta y la temperatura de sinterizado. También se ha podido concluir que el mayor grado de resistencia a la flexión, de las aleaciones del tipo TiNbTa, se alcanza cuando se adicione un 30% de Nb y 10 % Ta en porcentaje másico y el proceso de sinterizado ocurre a la temperatura máxima de 1250 °C.

El estudio de los resultados obtenidos de los ensayos de ultrasonidos, obtenido en el Apartado 9.7.1, realizados a las diferentes aleaciones, en función de su composición y temperatura de sinterizado, ha puesto de manifiesto que la microestructura y la porosidad tienen una influencia sobre el módulo elástico de la aleación. Se ha observado que a medida que los elementos estabilizantes de la fase  $\beta$  (Nb y Ta) aumentan se disminuye el módulo elástico de la aleación de Ti. Este hecho se produce porque el Nb y el Ta, así como la temperatura de sinterizado, hacen que la microestructura evolucione desde aleaciones  $\alpha+\beta$  hasta aleaciones con microestructura prácticamente  $\beta$ . También se observa que la temperatura de sinterizado tiene una influencia sobre el módulo elástico, ya que un aumento de la temperatura disminuye la porosidad y aumenta el módulo elástico, para una misma composición.

Mediante la aplicación de la técnica de “Diseño Factorial de Experimentos”, realizada en el Apartado 9.7.2, se han podido cuantificar las variables que más influencia tienen sobre el módulo elástico de las probetas sinterizadas. Los contenidos de Nb y el Ta son los factores que más influyen en el módulo elástico de las aleaciones. Tras el análisis de la varianza, se puede asegurar, estadísticamente, que los efectos principales tienen una influencia significativa sobre el módulo elástico de la aleación.

Se concluye, pues, que el menor módulo elástico de las aleaciones del tipo TiNbTa se alcanza cuando se adicione un 35% de Nb y 15 % Ta en porcentaje másico y el proceso de sinterizado ocurra a la temperatura máxima de 1250 °C.



El estudio de los valores de Microdureza Vickers (HV 0,3), obtenidos en el Apartado 9.7.1, ha puesto de manifiesto que a medida que se aumentan los contenidos de Nb y Ta se disminuye la dureza de la aleación de Ti.

Mediante la aplicación de la técnica de “Diseño Factorial de Experimentos”, realizada en el Apartado 9.7.2, se han podido cuantificar las variables que más influencia tienen sobre la dureza de las probetas sinterizadas. El contenido de Nb es el factor que más influye en la dureza de las aleaciones, basándose en el análisis de los efectos estimados. Tras el análisis de la varianza, no es posible asegurar estadísticamente que las variables de entrada o sus interacciones tienen una influencia significativa (estadísticamente) sobre la microdureza. Esto es debido a que la desviación estándar presenta valores elevados, provocados por la técnica de medición, la porosidad y el acabado superficial de las probetas analizadas. También se debe a la cercanía de sus medias, que no permite evaluar la influencia de las variables de entrada sobre la dureza.

No obstante este tesinando, en base al análisis técnico realizado en esta Tesis, concluye que el mayor valor de microdureza de las aleaciones del tipo TiNbTa se alcanzará cuando se adicione un 30% de Nb y 10 % Ta en porcentaje másico y el proceso de sinterizado ocurra a la temperatura máxima de 1300 °C. Debe recordarse que si bien este resultado no ha podido ser cuantificado mediante el análisis de la varianza, solo lo ha sido través de su planteamiento técnico.

El estudio de los valores de Dureza Vickers (HV 5), obtenidos en el Apartado 9.8.1, ha puesto de manifiesto que a medida que se aumentan los contenidos de Nb y Ta se disminuye la dureza de la aleación de Ti. El aumento del contenido de elementos aleantes provoca que el contenido de fase  $\beta$  aumente en la aleación, disminuyendo la dureza. Además, el aumento de la temperatura de sinterizado incrementa la dureza de la aleación porque disminuye la porosidad del material sinterizado.

Mediante la aplicación de la técnica de “Diseño Factorial de Experimentos”, realizada en el Apartado 9.8.2, se han cuantificado las variables que más influencia tienen sobre la dureza de las probetas sinterizadas. El contenido de Nb, el contenido de Ta y la temperatura de sinterizado son los factores que más influyen en la dureza de las aleaciones. Tras el análisis de la varianza, se puede asegurar, estadísticamente, que los efectos principales tienen una influencia significativa sobre la dureza de la aleación.





Concluyéndose que el mayor valor de dureza de las aleaciones del tipo TiNbTa se alcanzará cuando se adicione un 30% de Nb y 10 % Ta en porcentaje másico y el proceso de sinterizado ocurra a la temperatura máxima de 1300 °C.

Tras la evaluación y análisis de los resultados obtenidos experimentalmente en esta Tesis, se presenta una Tabla resumen de las propiedades más significativas de las aleaciones estudiadas, así como información de dos aleaciones comerciales más habituales (para su aplicación en prótesis biomecánicas).

**Tabla 49:** Resumen de propiedades de distintas aleaciones de Ti.  
Fuente: Elaboración propia y citado entre corchetes.

Composición	Temp. de sinterizado (°C)	Resistencia a la Flexión (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Dureza (HV)	Micro estructura
Ti30Nb10Ta	1300	1188	69,8	218	$\beta$
	1250	1167	67,3	213	$\beta$
Ti30Nb15Ta	1300	998	67,4	205	$\beta$
	1250	1098	62,6	178	$\beta$
Ti35Nb10Ta	1300	1028	60,8	175	$\beta$
	1250	985	58,8	164	$\beta$
Ti35Nb15Ta	1300	871	55,8	172	$\beta$
	1250	954	55,3	148	$\beta$
CP Ti (grade2) [6, 11]	-	345	102,7	145	$\alpha$
Ti-6Al-4V (grade 5)[6, 11]	-	860-965	110,0	341	$\alpha + \beta$

Como se observa en la Tabla 49, los resultados obtenidos experimentalmente muestran que las propiedades de las aleaciones estudiadas presentan valores semejantes (resistencia a la flexión, límite elástico y dureza) y mejores para el módulo elástico, con respecto a las propiedades de las aleaciones habituales CP Ti (grado 2) y Ti-6Al-4V (grado 5).

Tal y como se observa en la revisión de la documentación realizada en esta Tesis, se reporta que el principal motivo de revisión quirúrgica se debe a una pérdida de masa ósea consecuencia del apantallamiento de cargas provoca por la prótesis. Si el material de implante presenta un módulo de elasticidad cercano al del propio hueso, la prótesis es más flexible



observándose una mejor transferencia de cargas entre la prótesis y el propio hueso, se produce así una menor reabsorción ósea.

Finalmente se ha de destacar que mediante este trabajo de investigación, que ha utilizado pulvimetalurgia para la obtención de unas nuevas aleaciones de Ti libres de níquel y vanadio, se han obtenido nuevos materiales de bajo módulo elástico con interesantes propiedades en su aplicación en el campo de la biomedicina (prótesis).

## 10.2 Futuras líneas de investigación

Si bien en esta Tesis se han establecido nuevos materiales basados en aleaciones TiNbTa, sería interesante establecer y evaluar aleaciones con otros elementos que posean mayor grado de estabilización de la fase  $\beta$ . Entre estos elementos deberían de considerarse el Mn, Co y Fe.

A través de la incorporación de estos nuevos elementos, a la aleación ya estudiada, se trataría de verificar la mejora en cuanto el módulo elástico de estas nuevas aleaciones, no mermando el resto de propiedades mecánicas ya obtenidas en las actuales aleaciones ya estudiadas. Sería interesante, además, evaluar la memoria de forma y la superelasticidad de estas nuevas aleaciones, mediante ensayos cíclicos de tracción y ensayos utilizando la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC); también podría interesar evaluar la microestructura de estas aleaciones mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y la de Difracción de Rayos X (DRX).

También desde un punto de vista de la total aplicación empresarial, de las nuevas aleaciones establecidas o a establecer, sería interesante conocer su comportamiento con relación a las siguientes propiedades:

- Resistencia a la corrosión de estas aleaciones, mediante técnicas electroquímicas.
- Resistencia a la fatiga, mediante ensayos cíclicos a flexión.
- Resistencia al desgaste, mediante ensayos pin on disk.



- Resistencia al impacto, mediante ensayos charpy.
- Caracterización superficial de nanoestructuras de titanio con recubrimientos activos (hidroxiapatita) (aplicaciones biomédicas).
- Ensayos de fluencia, a diferentes temperaturas, para conocer el comportamiento viscoelástico (aplicaciones aeroespaciales o automovilísticas).

Se han definido con el fin de conocer si estas nuevas aleaciones se comportarían de forma similar a las actualmente utilizadas en las prótesis. Esto serviría para su evaluación biomecánica previa a la experimentación in vivo.

De esta forma, se cuantificaría y evaluaría, desde el punto de vista de su aplicación biomecánica, algunas de las propiedades no estudiadas en esta Tesis.



## 11. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ahmad Ivan Karayan, Sang-Won Park, Kwang-Min Lee. **“Corrosion behavior of Ti-Ta-Nb alloys in simulated physiological media”**. Materials Letters 62 (2008)
- [2] X. TANG, T. AHMED, H. J. RACK. **“Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys”**. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 35 (2000).
- [3] R. Mythili, V. Thomas Paul, S. Saroja, M. Vijayalakshmi, V.S. Raghunathan. **“Study of transformation behavior in a Ti-4.4 Ta-1.9 Nb alloy”**. Materials Science and Engineering A 390 (2005) 299–312.
- [4] H.Y. Kim, S. Hashimoto, J.I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki. **“Effect of Ta addition on shape memory behavior of Ti-22Nb alloy”**. Materials Science and Engineering A 417 (2006) 120–128.
- [5] H. Tobe, H.Y.Kim, T.Inamura, H.Hosoda, T.H.Nam, S.Miyazaki. **“Effect of Nb content on deformation behavior and shape memory properties of Ti-Nb alloys”**. Journal of Alloys and Compounds 577S (2013) S435–S438
- [6] E. Bertrand, T. Gloriant, D.M. Gordin, E. Vasilescu, P. Drob, C. Vasilescu, S.I. Drob. **“Synthesis and characterisation of a new superelastic Ti-25Ta-25Nb biomedical alloy”**. JOURNAL OF THE MECHANICAL BEHAVIOR OF BIOMEDICAL MATERIALS 3 ( 2 0 1 0 ) 5 5 9 ± 5 6 4
- [7] Estudio de las propiedades microestructurales y mecánicas de aleaciones de Ti-Mo obtenidas por pulvimetalurgia.
- [8] P.G. Esteban, L. Bolzoni, E.M. Ruiz-Navas y E. Gordo. **“Introducción al procesado pulvimetalúrgico del titanio”**. REVISTA DE METALURGIA, 47 (2) MARZO-ABRIL, 0-0, 2011 ISSN: 0034-8570.
- [9] F.J. GIL, J.A. PLANELL. **“Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones”**. BIOMECANICA-ORIGINALES
- [10] Marc Long, H.J. Rack. **“Titanium alloys in total joint replacement. A materials science perspective”**. Biomaterials 19 (1998) 1621–1639
- [11] Mitsuo Niinomi. **“Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications”**. JOURNAL OF THE MECHANICAL BEHAVIOR OF BIOMEDICAL MATERIALS 1 ( 2 0 0 8 ) 3 0 – 4 2
- [12] F. MELINI DE PAZ. **“Calidad y cualidad del titanio para su uso en cirugía ortopédica”**. Biomecánica, V, 8 (64-70), 1997



- [13] Sauli Kujala, Jorma Ryhänen, Anatoli Danilov, Juha Tuukkanen. **“Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight-bearing nickel–titanium bone graft substitute”**. *Biomaterials* 24 (2003) 4691–4697
- [14] Xiaopeng Wang, Yuyong Chen, Lijuan Xu, Zhiguang Liu, Kee-Do Woo. **“Effects of Sn content on the microstructure, mechanical properties and biocompatibility of Ti–Nb–Sn/hydroxyapatite biocomposites synthesized by powder metallurgy”**. *Materials and Design* 49 (2013) 511–519
- [15] Jaroslav Málek, František Hnilica, Jaroslav Veselý, Bohumil Smola. **“Heat treatment and mechanical properties of powder metallurgy processed Ti–35.5Nb–5.7Ta beta-titanium alloy”**. *MATERIALS CHARACTERIZATION* 84 (2013) 225–231
- [16] Takeshi Kawabata, Satoshi Kawasaki, Osamu Izumi. **“MECHANICAL PROPERTIES OF TiNbTa SINGLE CRYSTALS AT CRYOGENIC TEMPERATURES”**. *Acta mater.* Vol. 46, No. 8, pp. 2705±2715, 1998
- [17] J.M. Meza, E. E. Franco, M. C. M. Farias, F. Buiochi, R. M. Souza y J. Cruz. **“Medición del módulo de elasticidad en materiales de ingeniería utilizando la técnica de indentación instrumentada y de ultrasonido”**. *REVISTA DE METALURGIA*, 44 (1) ENERO-FEBRERO, 52-65, 2008 ISSN: 0034-8570
- [18] Takahiro Fujita, Atsushi Ogawa, Chiaki Ouchi, Hidenori Tajima. **“Microstructure and properties of titanium alloy produced in the newly developed blended elemental powder metallurgy process”**. *Materials Science and Engineering A213* (1996) 148-153
- [19] Dalcy Roberto dos Santos, Vinicius André Rodrigues Henriques, Carlos Alberto Alves Cairo, Marcelo dos Santos Pereira. **“Production of a Low Young Modulus Titanium Alloy by Powder Metallurgy”**. *Materials Research*, Vol. 8, No. 4, 439-442, 2005
- [20] Vinicius A.R. Henriques, César E. Bellinati, Cosme R.M. da Silva. **“Production of Ti-6%Al-7%Nb alloy by powder metallurgy (P/M)”**. *Journal of Materials Processing Technology* 118 (2001) 212-215.
- [21] S. Dubinskiy, S. Prokoshkin, V. Brailovski, K. Inaekyan, A. Korotitskiy. **“In situ X-ray diffraction strain-controlled study of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta shape memory alloys: crystal lattice and transformation features”**. *MATERIALS CHARACTERIZATION* 88 (2014) 127–142.
- [22] Carlos Ferrer Giménez, Vicente Amigó Borrás. **“TECNOLOGÍA DE MATERIALES”**. ISBN: 84-9705-363-X.
- [23] Carlos Ferrer Giménez, Vicente Amigó Borrás, M<sup>a</sup> Dolores Salvador Moya, Alfonso C. Cárcel Gonzalez, E. Francisco Segovia López. **“FUNDAMENTOS DE CIENCIA DE LOS MATERIALES TOMO I”**. Depósito Legal: V – 3241 – 1994.
- [24] Carlos Ferrer Giménez, Vicente Amigó Borrás, M<sup>a</sup> Dolores Salvador Moya, Alfonso C. Cárcel Gonzalez, E. Francisco Segovia López. **“FUNDAMENTOS DE CIENCIA DE LOS MATERIALES TOMO II”**. Depósito Legal: V – 4014 - 1994
- [25] Dr. Octavio Caso de la Parra. **“Revisión de componente femoral”**.



[26] N. Candela, R. Plaza, D. Ruiz Amador, F. Velasco y J.M. Torralba. **“Influencia de diferentes tratamientos termoquímicos en aceros sinterizados base molibdeno”**. Revista de Metalurgia 37 (2001) 115-118

[27] Virginia Iglesias Fernández. **“Caracterización y optimización por trabajo en frío de aleaciones de Ti libres de Ni con bajo modulo elástico y/o memoria de forma para aplicaciones biomédicas”**. Universidad Politécnica de Cataluña.

[28] Francisco Devesa Albeza, Vicente Amigó Borrás. **“Estudio de las propiedades microestructurales y mecánicas de aleaciones de Ti-Mo obtenidas por pulvimetalurgia”**. Universidad Politécnica de Valencia.

[29] Adriana Lemos, Agustín Cerliani, Kyung Kang, Dolores Pereda. **“Caracterización superficial y transversal de implantes dentales de titanio blastinizados y anodizados por plasma químico”**. [www.biounite.com](http://www.biounite.com); Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (LIMF).

[30] Mihaela Grecu, Mariana Prodana, Anisora Cîmpean, Daniela Ionita. **“Enhancing the performance of titanium surface via elaboration of a nanostructure and a bioactive coating”**. U.P.B Sci. Bull., Series B, Vol.74, Iss. 2, 2012, ISSN 1454-2331.