



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

MÁSTER EN INGENIERIA MECANICA Y
DE MATERIALES
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Tesis de Máster

Análisis del efecto de los aleantes en
titanio pulvimetalúrgico.

Autor: Angel Vicente Escuder

Director: Vicente Amigó Borrás

Valencia, Noviembre 2014

Resumen

Las aleaciones de titanio $\alpha+\beta$, presentan unas excelentes propiedades mecánicas específicas y elevada resistencia frente a la corrosión lo que las hace excelentes candidatas para su aplicación en diferentes sectores industriales.

La adición de elementos refractarios como el tantalio, niobio o molibdeno, juegan un papel fundamental en la mejora de su resistencia a elevadas temperaturas. Aunque, la adición de estos elementos refractarios, en cantidades elevadas, complica la fabricación de estas aleaciones debido a la heterogeneidad en la composición y su implicación en las transformaciones de fase de la aleación.

La pulvimetalurgia del titanio puede ser una alternativa interesante a la fusión en alto vacío ya que permite mayor productividad y la posibilidad de fabricar piezas cercanas a la forma final. A pesar de que la utilización de una temperatura más baja limita el crecimiento de grano puede ser un inconveniente importante para la completa difusión de los elementos de aleación.

En el presente trabajo se estudia la obtención de aleaciones $\alpha+\beta$ del tipo Ti-3%at. X (Nb, Mo, Ta) por vía pulvimetalúrgica a partir de mezcla elemental de polvos; procesadas bajo diferentes condiciones de presión de compactación, temperatura y tiempo de sinterización. Se realiza su caracterización microestructural y mecánica, con un análisis específico de su resistencia a la oxidación a temperaturas de 900°C con tiempos de permanencia de 200 minutos.

Las aleaciones presentan una buena resistencia mecánica a pesar de la porosidad final obtenida, que principalmente afecta a la ductilidad.

La resistencia a la oxidación observada es prácticamente el doble que la correspondiente al Titanio C.P.

Resum

Els aliatges de titani $\alpha + \beta$, presenten unes excel·lents propietats mecàniques específiques i elevada resistència a la corrosió el que les fa excel·lents candidates per a la seua aplicació en diferents sectors industrials.

L'addició d'elements refractaris com el tàntal, niobi o molibdè, juguen un paper fonamental en la millora de la seva resistència a elevades temperatures. Encara que, l'addició d'aquests elements refractaris, en quantitats elevades, complica la fabricació d'aquests aliatges causa de l'heterogeneïtat en la composició i la seua implicació en les transformacions de fase de l'aliatge.

La pulverimetallúrgia del titani pot ser una alternativa interessant a la fusió en alt buit ja que permet major productivitat i la possibilitat de fabricar peces properes a la forma final. Tot i que l'utilització d'una temperatura més baixa limita el creixement de gra pot ser un inconvenient important per a la completa difusió dels elements d'aliatge.

En el present treball s'estudia l'obtenció d'aliatges $\alpha + \beta$ del tipus Ti-3% at. X (Nb, Mo, Ta) per via pulvimetal·lúrgica a partir de mescla elemental de pols; processades davall diferents condicions de pressió de compactació, temperatura i temps de sinterització. Es realitza la seua caracterització microestructural i mecànica, amb una anàlisi específica de la seua resistència a l'oxidació a temperatures de 900 °C amb temps de permanència de 200 minuts.

Els aliatges presenten una bona resistència mecànica a pesar de la porositat final obtinguda, que principalment afecta la ductilitat. La resistència a l'oxidació observada és pràcticament el doble que la corresponent al Titani C.P.

Abstract

Titanium alloys $\alpha + \beta$, exhibit excellent specific mechanical properties and high corrosion resistance which makes them excellent candidates for application in different industrial sectors.

The addition of refractory elements such as tantalum, niobium or molybdenum, play an important role in improving the strength at elevated temperatures. Although the addition of these refractory elements, in high quantities, complicates the manufacture of these alloys due to the heterogeneity in the composition and involvement in phase transformations of the alloy.

Powder metallurgy of titanium can be an interesting alternative to fusion in high vacuum as it enables increased productivity and the ability to manufacture near net shape parts. Although the uses of a lower temperature limit grain growth may be an important drawback for complete diffusion of the alloying elements.

In this work we obtain $\alpha + \beta$ alloys Ti-3% at type is studied. X (Nb, Mo, Ta) by powder metallurgy from elemental powder mixture; processed under different compaction pressure, sintering temperature and time. Microstructural and mechanical characterization is performed with a specific analysis of their resistance to oxidation at temperatures of 900 ° C with dwell times of 200 minutes.

The alloys exhibit good mechanical strength despite the obtained final porosity, which mainly affects the ductility.

The resistance to oxidation is observed almost twice that for the CP Titanium.

Índice:

1.	MOTIVACIÓN.....	1
2.	OBJETIVOS.....	3
3.	ESTADO DE LA TÉCNICA.....	5
3.1.	Introducción.....	5
3.2.	Características y propiedades del Ti.....	5
3.3.	Estructura cristalina.....	6
3.3.1.	Aleaciones α y casi α	7
3.3.2.	Aleaciones α - β	8
3.3.3.	Aleaciones β	9
3.3.4.	Cuantificación del efecto alfégeno o betágeno de una aleación.....	10
3.3.5.	Microestructura de las aleaciones.....	11
3.4.	Clasificación de las aleaciones de titanio beta.....	13
3.4.1.	Aleaciones Ti-Nb.....	15
3.4.2.	Aleaciones Ti-Mo.....	17
3.4.3.	Aleaciones Ti-Ta.....	19
3.5.	Propiedades mecánicas de distintas aleaciones de titanio.....	19
3.6.	Aplicaciones biomédicas.....	20
3.7.	Procesado pulvimetalúrgico de las aleaciones de titanio.....	22
3.7.1.	Procesado del polvo.....	23
3.7.2.	Técnicas de compactación y sinterizado.....	24
3.7.3.	Sinterización.....	25
4.	PLANIFICACIÓN.....	29
4.1.	Selección y caracterización del polvo elemental.....	29
4.2.	Obtención de piezas mediante compactación y sinterizado.....	30
4.3.	Caracterización microestructural de los sinterizados.....	32
4.4.	Caracterización mecánica de los sinterizados.....	32
4.5.	Determinación de la resistencia frente a la oxidación a elevada temperatura.....	33
5.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	35
5.1.	Selección y caracterización del polvo elemental.....	35
5.2.	Obtención de piezas mediante compactación y sinterizado.....	38

5.2.1. Compactación.....	38
5.2.2. Sinterización.....	39
5.3. Caracterización microestructural de los sinterizados.....	42
5.3.1. Preparación metalográfica de las muestras.....	42
5.3.2. Observación en microscopía óptica.....	44
5.3.3. Observación en microscopía electrónica de barrido.....	46
5.3.4. Análisis por difracción de rayos X.....	47
5.4. Caracterización mecánica.....	48
5.4.1. Ensayo de flexión.....	48
5.5. Proceso de oxidación y caracterización del mismo.....	54
5.5.1. El análisis termogravimétrico (TGA).....	54
5.5.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	57
5.5.3. Análisis por espectroscopía Raman.....	59
6. RESULTADOS.....	61
6.1. Compactabilidad.....	61
6.2. Sinterización.....	65
6.2.1. Contracción.....	68
6.2.2. Densificación.....	70
6.3. Caracterización microestructural.....	74
6.3.1. Microscopía óptica.....	74
6.3.2. Microscopía electrónica de barrido.....	77
6.4. Caracterización mecánica.....	79
6.4.1. Determinación del módulo de Young por ultrasonidos.....	79
6.4.2. Caracterización a Flexión.....	82
6.4.3. Fracturas.....	85
6.5. Resistencia frente a la oxidación.....	87
6.5.1. Análisis de las curvas termogravimétricas.....	87
6.5.2. Análisis superficial de las muestras.....	90
7. CONCLUSIONES.....	97
8. TRABAJOS FUTUROS.....	99
9. BIBLIOGRAFÍA.....	101
10. DIFUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.....	105

1. MOTIVACIÓN

Las aleaciones de titanio $\alpha+\beta$, presentan unas excelentes propiedades mecánicas específicas y elevada resistencia frente a la corrosión lo que las hace excelentes candidatas para su aplicación en diferentes sectores industriales, desde la industria química hasta la industria aeronáutica y otras más. Cada sector de aplicación busca la optimización de éstas, pero en todos los casos este tipo de aleación necesita ser optimizada o “mejorada”. Un punto común en la mayoría de las aplicaciones es la mejora del comportamiento a la corrosión/oxidación.

Para ello, la adición de elementos refractarios como el tantalio, niobio o molibdeno, juegan un papel fundamental en la mejora de su resistencia a elevadas temperaturas. No obstante, la adición de estos elementos refractarios, en cantidades elevadas, complica la fabricación de estas aleaciones debido a la heterogeneidad en la composición y su implicación en las transformaciones de fase de la aleación (TANG, AHMED, & RACK, 2000).

La pulvimetalurgia del titanio puede ser una alternativa interesante a la fusión en alto vacío ya que permite mayor productividad y la posibilidad de fabricar piezas cercanas a la forma final. No obstante, la utilización de una temperatura más baja limita la difusión en estado sólido y puede ser un inconveniente importante para este tipo de aleaciones (HENRIQUES, GALVANI, PETRONI, & LEMOS, 2010) (CARMAN, ZHANG, IVASISHIM, SAVVAKIN, MATVIYCHUK, & PERELOMA, 2011).

En el presente trabajo se estudia la obtención de aleaciones $\alpha+\beta$ del tipo Ti-3%at. X (Nb, Mo, Ta) por vía pulvimetalúrgica a partir de mezcla elemental de polvos; procesado bajo diferentes condiciones de presión de compactación, temperatura y tiempo de sinterización. También su caracterización microestructural y mecánica, con un análisis específico de su resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

2. OBJETIVOS

El objetivo general del trabajo es analizar la influencia de la introducción de elementos betágenos en la matriz de titanio, con el fin de obtener estructuras $\alpha+\beta$ por vía pulvimetalúrgica.

Para poder desarrollar ampliamente el objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Obtener compactos de mezclas binarias, a partir de polvos elementales, estudiando el efecto de la presión de compactación.
2. Analizar la influencia de diferentes condiciones de sinterización, Temperatura y tiempo; evaluando la densificación del material tras el tratamiento.
3. Caracterizar la microestructura de los sinterizados en función de las variables de procesado, mediante estudios de microscopía.
4. Caracterizar las propiedades mecánicas, mediante ensayo a flexión, de los sinterizados en función de las variables de procesado.
5. Determinar el Módulo de Elasticidad, mediante ultrasonidos, de los sinterizados en función de las variables de procesado.
6. Analizar el comportamiento frente a la oxidación a elevadas temperaturas de distintas muestras obtenidas.
7. Establecer, si es posible, los mecanismos de oxidación mediante la determinación de la naturaleza y espesor de la capa de oxidación con el tiempo de exposición a la atmósfera oxidante.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

3. ESTADO DE LA TÉCNICA

3.1. Introducción

El titanio se descubrió hace más de 200 años, sin embargo, la producción comercial no comenzó hasta 1950, debido a la alta reactividad y su compleja extracción. En ese momento, el titanio fue reconocido por su importancia estratégica en la industria y hoy en día, las aleaciones de titanio son materiales fácilmente disponibles que compiten directamente con el acero, aceros especiales, aleaciones de cobre y otros compuestos.

Es el cuarto metal más abundante en la superficie terrestre y el noveno de todos los elementos, pero no se encuentra en estado puro, sino en forma de óxido en minerales como el rutilo (TiO_2), la ilmenita (FeTiO_3), la anatasa y la brookita. Aunque todos estos minerales se encuentran muy dispersos, los depósitos de importancia comercial, es decir, con una gran concentración de titanio, son pocos y están limitados a ciertas localidades de Canadá, Estados Unidos, América del Sur, Noruega y sur de Australia.

Desafortunadamente, no es frecuente encontrarlo en tales concentraciones que hagan su extracción económicamente viable (LEYENS & PETERS, 2003).

3.2. Características y propiedades del Ti

El titanio se ha clasificado como un metal ligero, con una densidad de $4,505 \text{ g/cm}^3$, la mitad de la del hierro y el doble de la del aluminio. Proporciona alta resistencia específica así como alto punto de fusión, excelente resistencia a la corrosión y excelente biocompatibilidad, aunque tiene poca conductividad térmica y eléctrica y su coste es elevado.

Las características básicas del titanio y sus aleaciones se presentan en la Tabla 3.1 en comparación con otros materiales metálicos basados en Fe, Ni y Al. Aunque el titanio es el que presenta mejor relación entre resistencia y densidad, se destina solamente a aplicaciones específicas en determinadas áreas debido a su elevado coste. Este coste es debido principalmente a su gran reactividad con el oxígeno que hace necesario trabajar en condiciones de vacío o atmósfera inerte durante su obtención y procesado. Por otra parte, su gran reactividad con el oxígeno permite la formación inmediata de una capa protectora adherente de TiO_2 cuando se expone al aire, que le confiere una excelente resistencia a la corrosión y a la contaminación en diferentes medios agresivos, especialmente en medios ácidos acuosos.

La temperatura de fusión del titanio, mucho más alta que la del aluminio, su competidor en aplicaciones de bajo peso, es una ventaja en aplicaciones a

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

150°C. 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 lo que causa un crecimiento excesivo de esta capa de óxido y una fragilización de las capas adyacentes, muy ricas en oxígeno. (STANFORD & BATE, 2004)

Tabla 3.1 Comparación de las características más importantes del titanio y sus aleaciones con otras aleaciones basadas en Fe, Ni y Al.

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

3.3. 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 α) a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase β). En la Figura 3.1 se puede observar ambas estructuras cristalinas.

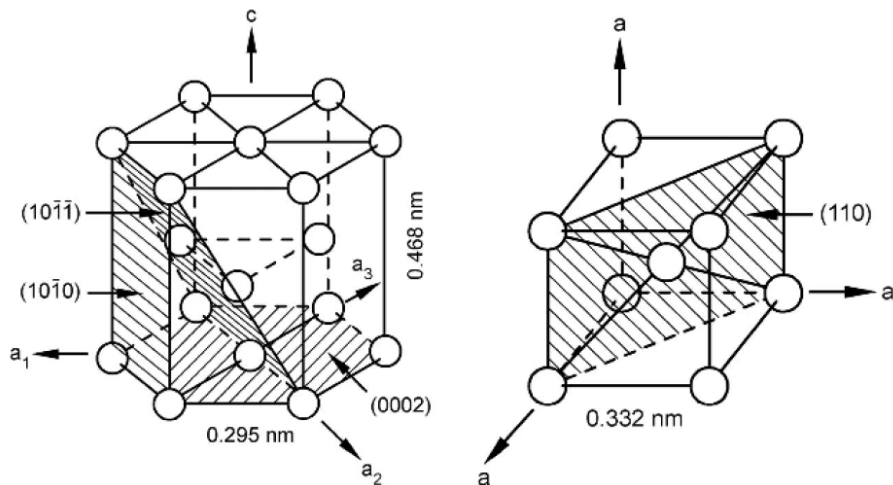


Figura 3.1 Estructura cristalina del titanio: (a) Titanio α : estructura hexagonal compacta, (b) Titanio β : estructura cúbica centrada en cuerpo. (STANFORD & BATE, 2004)

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

Los elementos de aleación cambian la temperatura de transformación alotrópica y pueden dividirse en cuatro grupos, α -estabilizadores (Al, O, N, C), β -estabilizadores (que se divide en 2: β -isomorfos (V, Mo, Nb, Ta) y β -eutectoides (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 Figura 3.2 se muestra el efecto de los aleantes en el diagrama de fases del titanio.

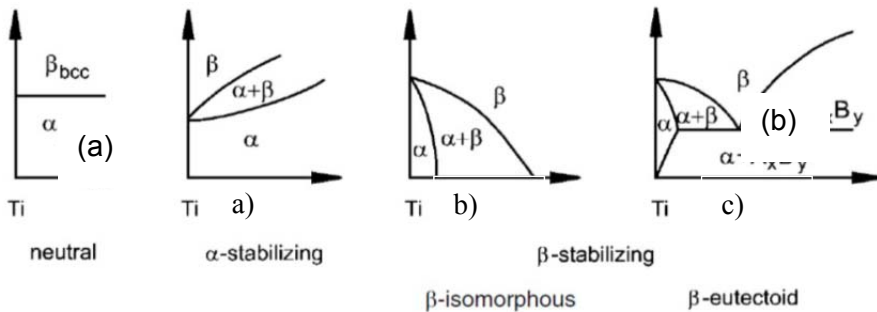


Figura 3.2 Efecto de los elementos de aleación en el diagrama de fases del titanio: (a) estabilizador α , (b) estabilizador β isomorfo y (c) estabilizador β eutectoide.

Es frecuente dividir las aleaciones de titanio en tres grupos, en función de las fases presentes (ASM International, 1964):

Aleaciones α y casi- α

Aleaciones α + β

Aleaciones β

3.3.1. Aleaciones α y casi α

Los estabilizadores alfa, aluminio, oxígeno, nitrógeno y carbono aumentan la temperatura a la cual la fase alfa es estable, es decir, aumentan la temperatura beta transus.

Las aleaciones de titanio α presentan estructura hexagonal compacta a bajas temperaturas. Contienen normalmente aluminio, estaño y/o circonio, siendo elegidas principalmente para aplicaciones a temperaturas elevadas y criogénicas. No son sensibles a tratamientos térmicos por lo que se utiliza combinación de trabajo en frío y enfriamiento para modificar sus propiedades. Las aleaciones con este tipo de estructuras son generalmente más resistentes a la fluencia en caliente que las de estructura α - β ó β . Un beneficio de las aleaciones alfa es su buena soldabilidad, ya que como hemos

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

comentado anteriormente son insensibles a los tratamientos térmicos.

El elemento de aleación alfégeno más empleado comercialmente es el aluminio. En la Figura 3.3 se muestra el diagrama de fases Ti-Al, donde se aprecia que según se incrementa el contenido de Al sobre el Ti puro, aumenta la temperatura de transición α - β . A partir del 5% la fase Ti_3Al empieza a ser estable, por lo que no se suele emplear más del 6% de Al para limitar la formación de precipitados frágiles en la aleación. Con un 6% de aluminio se consigue estabilizar la fase α hasta aproximadamente 1000°C.

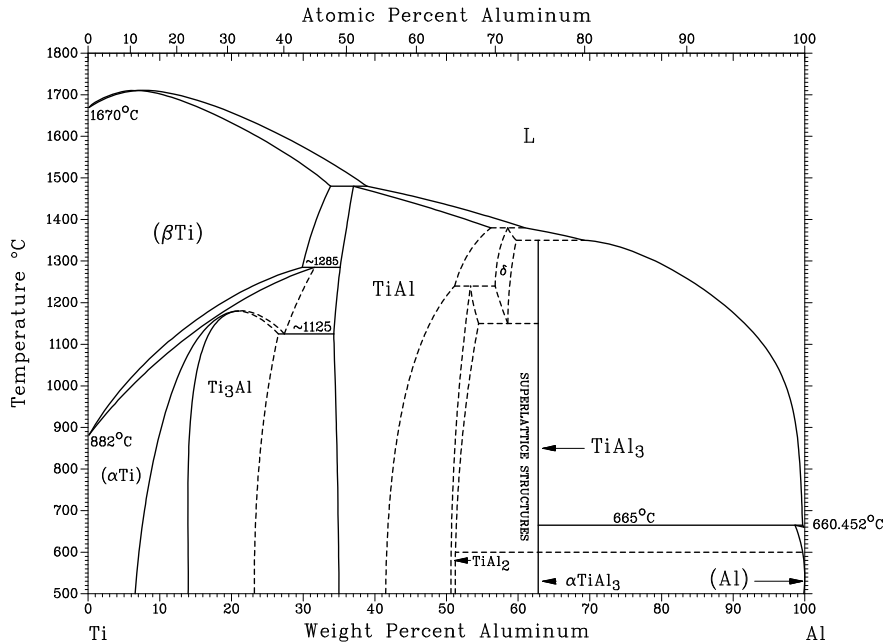


Figura 3.3 Diagrama de fase de Ti-Al (ASM International, 1987)

La presencia de pequeñas cantidades de beta (1-2 % retenida) mejoran la resistencia y la conformabilidad, ya que muestran la alta resistencia de las aleaciones α - β y la resistencia a fluencia de las aleaciones α . Son muy empleadas en el sector aeroespacial o aeronáutico, donde se requiere altas temperaturas de trabajo (Boyer & Welsch, 1994).

3.3.2. Aleaciones α - β

Las aleaciones α - β contienen, tanto elementos estabilizadores de la fase α como de la β . Estas aleaciones retienen a temperatura ambiente, tras el tratamiento térmico, más fase β que las aleaciones casi- α . Las aleaciones α - β 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 un 50% respecto a la resistencia en

estado recocido.

En este grupo de aleaciones se encuentra la conocida Ti6Al4V, que es la aleación de titanio más empleada de todas las existentes en el mercado, aproximadamente un 45% de la producción de titanio se dedica a dicha aleación, mientras un 30% se destina a los grados de titanio sin alear y el otro 25% se reparte entre todas las demás aleaciones (Rodríguez Montes, 2006).

3.3.3. Aleaciones β

Las aleaciones de titanio β tienen mayor contenido en elementos estabilizantes de la fase β y menor contenido de alfaógenos que las aleaciones α - β . Se caracterizan por su elevada capacidad de endurecimiento, ya que, por ejemplo, en espesores pequeños llegan a templar al aire y retienen completamente la fase β .

Los estabilizadores beta que disminuyen la temperatura de transformación, se separan en dos grupos. El grupo beta isomorfo consiste en elementos que son miscibles en la fase beta como molibdeno, vanadio, tantalio y niobio. El otro grupo, forma sistemas eutectoides con el titanio con temperaturas eutectoides como máximo de 300°C por debajo de la temperatura de transformación del titanio sin alear. Dicho grupo, llamado eutectoide, incluye al manganeso, hierro, cromo, cobalto, níquel, cobre y silicio.

Las aleaciones beta se utilizan para aplicaciones que requieren una alta resistencia a la corrosión y se caracterizan por poseer una alta templabilidad, lo cual permite obtener fase beta metaestable completamente retenida cuando se enfría y se procesan muy bien mediante conformación por deformación plástica. Pueden endurecer hasta obtener altos niveles de resistencia mecánica.

Una característica muy interesante es su bajo módulo de elasticidad, con lo que resulta de gran interés para aplicaciones concretas en el campo de la biomedicina, ya que evitan el apantallamiento de tensiones de la prótesis hacia el hueso o en aplicaciones aeroespaciales (DOS SANTOS, 2005). Además, pueden presentar un comportamiento superelástico a temperatura ambiente y efecto memoria de forma (KIM, 2006).

Las aleaciones beta tienen algunas desventajas en comparación con las alfa-beta. En general poseen mayor densidad, menor resistencia a la fluencia y menor ductilidad en la condición de envejecido.

Un ejemplo de estabilizador betaógeno isomorfo es el tantalio. En la Figura 3.4 se presenta el diagrama de fases Ti-Ta, donde se puede apreciar la disminución de la temperatura de transformación α - β a medida que aumenta el contenido de Ta.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

Un ejemplo de elemento estabilizador betágeno eutectoide es el Fe. En la Figura 3.5 se muestra el diagrama de fases Ti-Fe, donde la fase β aparece a partir de 595°C, y en el que se identifica la reacción eutectoide $\beta \Rightarrow \alpha + \text{TiFe}$. A pesar de la alta estabilidad del intermetálico TiFe, su formación es muy lenta, por lo que el uso de Fe se está extendiendo como alternativa a elementos de aleación más costosos. Un ejemplo de ello es la aleación comercial de bajo coste TIMETAL.

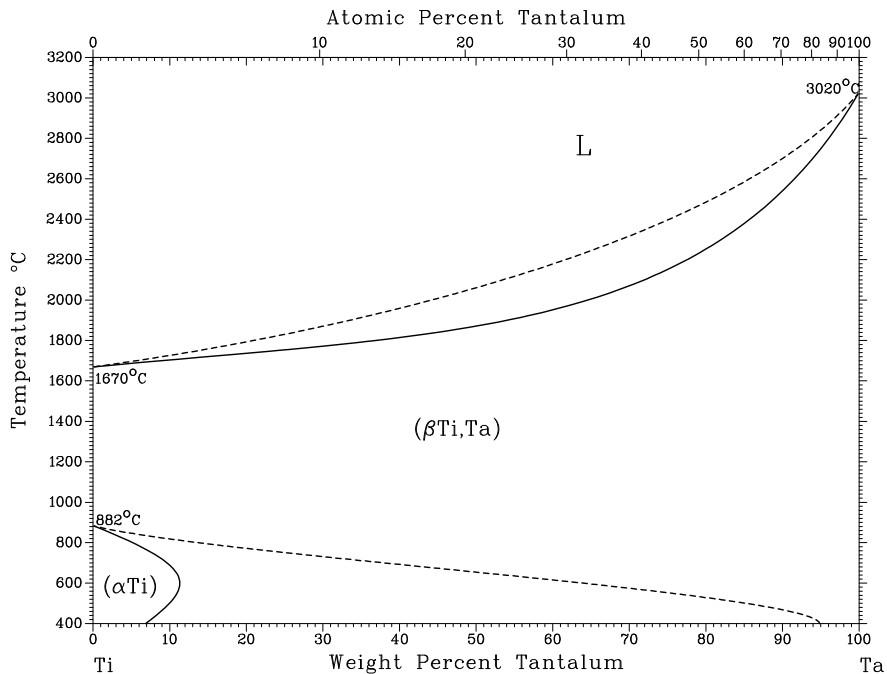


Figura 3.4 Diagrama de fase de Ti-Ta (ASM International, 1987)

3.3.4. Cuantificación del efecto alfégeno o betágeno de una aleación

Calculando los contenidos equivalentes de Al (3.1), y Mo(3.2), se puede cuantificar el efecto alfégeno o betágeno del contenido total de los aleantes de la composición (SAITO, 1995). Para el caso del alfégeno se utiliza la fórmula de Rosenberg:

$$[\text{Al}]_{\text{eq.}} = [\text{Al}] + 0.17[\text{Zr}] + 0.33[\text{Sn}] + 10[\text{O}] \quad (3.1)$$

Para el efecto betágeno se utiliza la fórmula de Molchanova:

$$[\text{Mo}]_{\text{eq.}} = [\text{Mo}] + 0.2[\text{Ta}] + 0.28[\text{Nb}] + 0.4[\text{W}] + 0.67[\text{V}] + 1.25[\text{Cr}] + 1.25[\text{Ni}] + 1.7[\text{Mn}] + 1.7[\text{Co}] + 2.5[\text{Fe}] \quad (3.2)$$

Observando los coeficientes de las expresiones vemos que elementos

estabilizan mejor una fase u otra. En el caso de la fase beta, el Fe es mejor estabilizador betágeno que el Mo o V y en la fase alfa, el O es un alfégeno mucho más potente que el Al.

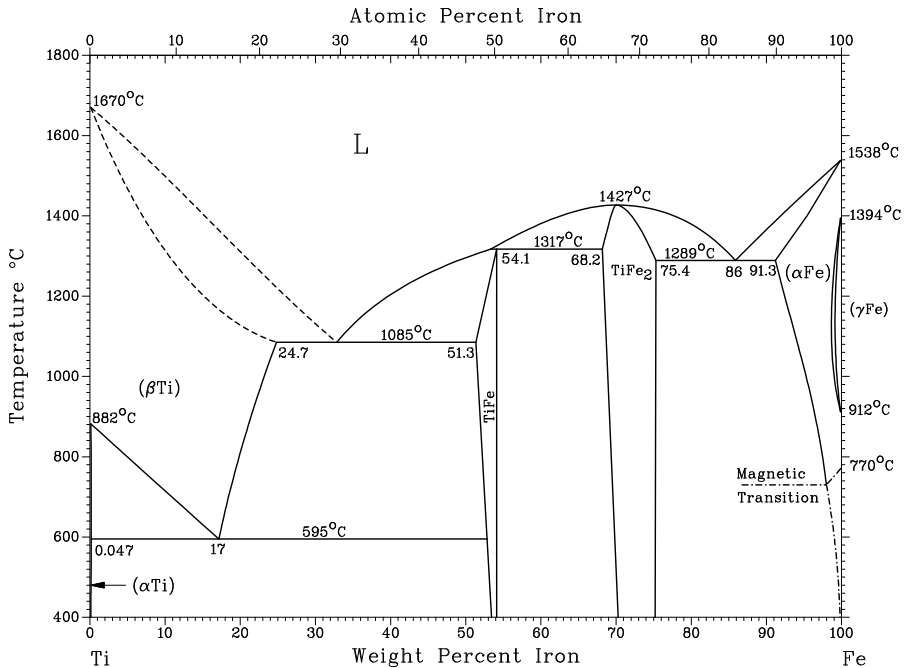


Figura 3.5 Diagrama de fase de Ti-Fe (ASM International, 1987)

3.3.5. Microestructura de las aleaciones

A partir de una microestructura no es inmediato clasificar el tipo de aleación de Ti, ya que depende del tratamiento térmico llevado a cabo, pero de forma simplificada, existen tres tipos de microestructura, como vemos en la Figura 3.6.

En las imágenes (a) y (e) se muestra una estructura equiaxial. El primer caso, se trata de Ti, con granos de fase α equiaxiales, mientras que la segunda pertenece a una aleación β templada, mostrando granos equiaxiales de fase β .

La siguiente tipo de estructura es muy común en aleaciones de Ti, llamada estructura de cesta o Widmanstätten, se muestra en la imagen (c) y se caracteriza por tener láminas α , que se extienden por el interior y por los bordes de lo que fueron los granos β . La fase β queda retenida entre las láminas de α .

La tercera microestructura es la bimodal, como la mostrada en las figuras (b)

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

y (d), donde existe una fase α primaria equiaxial, y fase α secundaria, formando láminas separadas por β retenida.

Por último, la imagen (f) nos muestra una estructura intermedia entre la equiaxial y la bimodal, con granos equiaxiales de α y zonas equiaxiales laminares (LUTJERING, 1999).

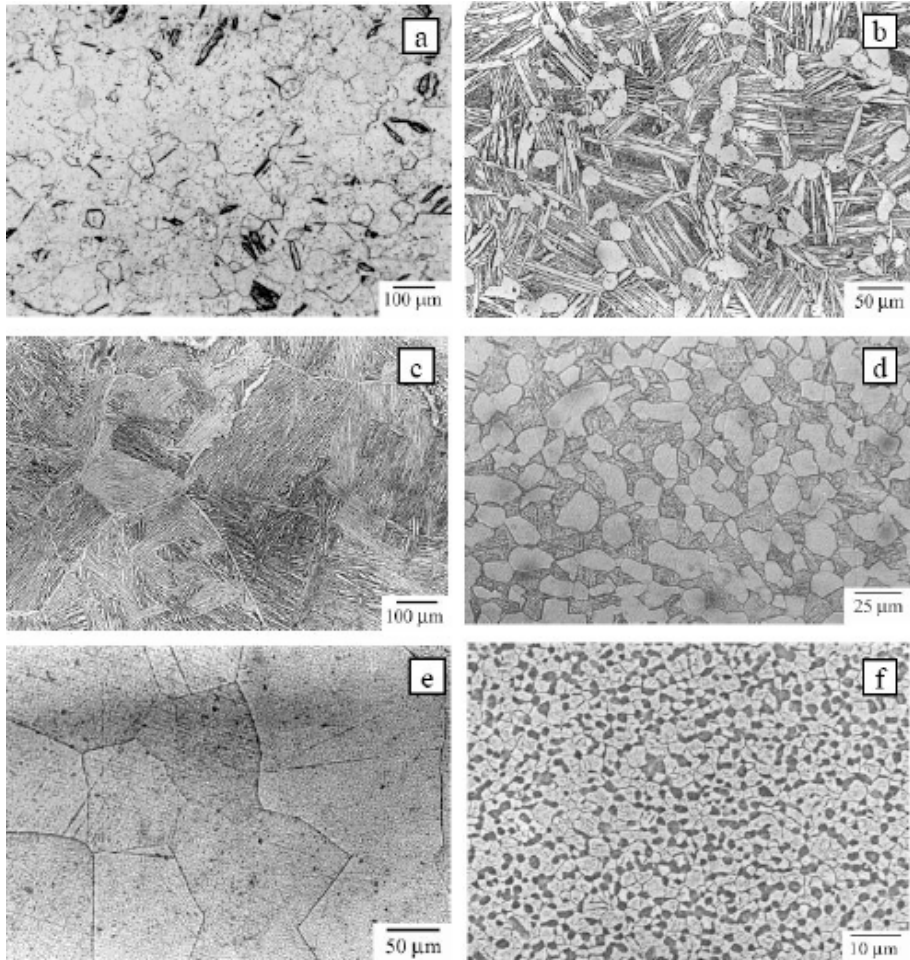


Figura 3.6 Ejemplo de microestructuras de aleaciones de Ti (a) Ti puro comercial, tratado a 675°C durante 1h, enfriado en aire (b) Aleación cuasi- α (Ti-5.5Al-4Zr-4Sn-1Nb-0.6C-0.5Mo-0.35Si) – Tratada a 1030°C-2h enfriada en aire, y tratada a 700°C-2h enfriada en aire (c) Aleación $\alpha + \beta$ (Ti-6Al-4V) – Tratada en región β a 1020°C- 20 min – enfriada en horno (d) Aleación $\alpha + \beta$ (Ti-6Al-4V) – Tratada en región $\alpha + \beta$ a 960°C- 60 min – enfriada al aire (e) Aleación β (Ti-10V-2Fe-3Al) – Tratada en región β a 820°C – 8h y templada en agua (f) Aleación β (Ti-10V-2Fe-3Al) – Tratada en región $\alpha + \beta$ a 700°C-8h templada en agua, Tratada a 600°C-4h enfriada en agua (JOSHI, 2006).

3.4. Clasificación de las aleaciones de titanio beta

Estas aleaciones contienen estabilizadores beta en cantidades suficientes para reducir la temperatura de transformación martensítica a valores inferiores a la temperatura ambiente. En consecuencia, tienen una gran importancia debido a la combinación de su resistencia a la corrosión, templabilidad, conformabilidad, capacidad de endurecimiento y bajo módulo elástico. Por ello, las investigaciones se centran en la obtención de aleaciones con microestructura totalmente beta, o en su defecto, con pequeñas cantidades de fase alfa. En la Tabla 3.2 podemos ver algunas de estas aleaciones y su nombre comercial.

Estas aleaciones retienen completamente la fase β tras el enfriamiento en aire en secciones estrechas o tras el temple en agua en secciones gruesas. Posteriormente, se le aplican tratamientos térmicos para conseguir las propiedades deseadas para una aplicación determinada, que consiste en la solubilización, temple y envejecimiento, aumentando la resistencia del material por transformación parcial de la fase beta en alfa, formando partículas alfa finamente dispersas en la fase β retenida. La microestructura de esta fase depende del trabajado previo, la temperatura desde la cual se enfría y la velocidad de enfriamiento.

Cuando la solubilización se realiza por encima de la temperatura transus se forman granos β de tamaño grande, como podemos ver en la Figura 3.7(a) y cuando se produce por debajo ocurre la precipitación de α primaria (α_p), como se observa en las imágenes (b) y (c). El tratamiento de temperatura controla la fracción en volumen de la fase α_p , mientras que la deformación varía la forma de esta fase.

El tamaño de grano β y su distribución depende de la adecuada selección de la temperatura y de cuando empieza la deformación. El borde de grano es el lugar idóneo para que α precipite, la cual puede eliminarse si se provoca un enfriamiento rápido desde la fase β , es el caso de la microestructura (d) en la Figura 3.7.

A temperaturas más bajas, de 400 a 600°C, se produce la precipitación de α secundaria (α_s), como se muestra en las imágenes (e) y (f) y puede ser homogénea o no. En el último caso, la precipitación empieza en el borde de grano y después en el propio grano (f). Otra fase secundaria (compuesto intermetálico) es la ω , que puede precipitar a bajas temperaturas.

En conclusión, existen tres factores muy importantes que controlan las aleaciones de titanio beta: el tamaño de grano, la fase α_p y α_s (incluyendo su forma, tamaño y fracción de volumen) y por último, el borde de grano (Leyens & Peters, 2003).

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

Finalmente, comentar que el oxígeno supone un elemento muy perjudicial para las aleaciones β , ya que es uno de los mayores estabilizadores de la fase α . Se ha comprobado anteriormente con la fórmula del Al equivalente que pequeñas cantidades influyen notablemente en el comportamiento del material, aumentando el módulo elástico.

Tabla 3.2 Composición, categoría, aplicaciones y año de introducción de aleaciones de Ti beta (Leyens & Peters, 2003)

<i>Alloy composition</i>	<i>Commercial name</i>	<i>Category</i>	<i>Mo-Eq u.</i>	<i>Actual and potential applications</i>	<i>Introduction Year-by</i>
Ti-35V-15Cr	Alloy C	beta	47	burn-resistant alloy	90-P & W
Ti-40Mo		beta	40	corrosion resistance	52-RemCru
Ti-30Mo		beta	30	corrosion resistance	52-RemCru
Ti-6V-6Mo-5.7Fe-2.7Al	TIMETAL 125	metastable	24	high-strength fasteners	90-TIMET
Ti-13V-11Cr-3Al	B 120 VCA	metastable	23	airframe, landing gear, springs	52-RemCu
Ti-1Al-8V-5Fe	1-8-5	metastable	19	fasteners	57-RMI
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	TMZF	metastable	18	orthopedic implants	92-How-medica
Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al	TIMETAL LCB	metastable	18	low cost, high strength alloy	90-TIMET
Ti-15V-3Cr-1Mo-0.5Nb-3Al-3Sn-0.5Zr	VT 35	metastable	16	high strength airframe castings	na*-Russia
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	Beta C	metastable	16	oil fields, springs, fasteners	69-RMI
Ti-15Mo	IMI 205	metastable	15	corrosion resistance	58-IMI
Ti-8V-8Mo-2Fe-3Al	8-8-2-3	metastable	15	high strength forgings	69-TIMET
Ti-15Mo-2.6Nb-3Al-0.2Si	TIMETAL 21S	metastable	13	oxidation/corrosion resistant, TMCs	89-TIMET
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	15-3	metastable	12	sheet, plate, airframe castings	78-USAF
Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn	Beta III	metastable	12	high strength	69-Crucible
Ti-10V-2Fe-3Al	10-2-3	metastable	9.5	high strength forgings	71-TIMET
Ti-5V-5Mo-1Cr-1Fe-5Al	VT 22	metastable	8.0	high strength forgings	na*-Russia
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	Ti-17	beta-rich	5.4	high strength, medium temperature	68-GEAE
Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe	SP 700	beta-rich	5.3	high strength, SPF	89-NKK
Ti-5Al-2Sn-2Cr-4Mo-4Zr-1Fe	Beta-CEZ	beta-rich	5.1	high strength, medium temperature	90-CEZUs
Ti-13Nb-13Zr		beta-rich	3.6	orthopedic implants	92-Smith & N.

* na: not announced

3.4.1. Aleaciones Ti-Nb

Las aleaciones titanio-niobio han destacado tradicionalmente por sus propiedades como superconductor aunque también por presentar memoria de forma junto a otras aleaciones como la conocida Ti-Ni. En los últimos años su campo de aplicación se amplía a aquellos usos en los que es necesario un bajo módulo elástico ya que el niobio es un elemento que estabiliza la fase β del titanio. En Figura 3.8 se muestra el diagrama de equilibrio titanio-niobio.

Según el diagrama de equilibrio de fases, para contenidos de niobio menores al 2% la fase estable a temperatura ambiente sería la fase α . A partir de este contenido, y hasta aproximadamente el 50% en peso de niobio, la fase estable a temperatura ambiente sería α - β .

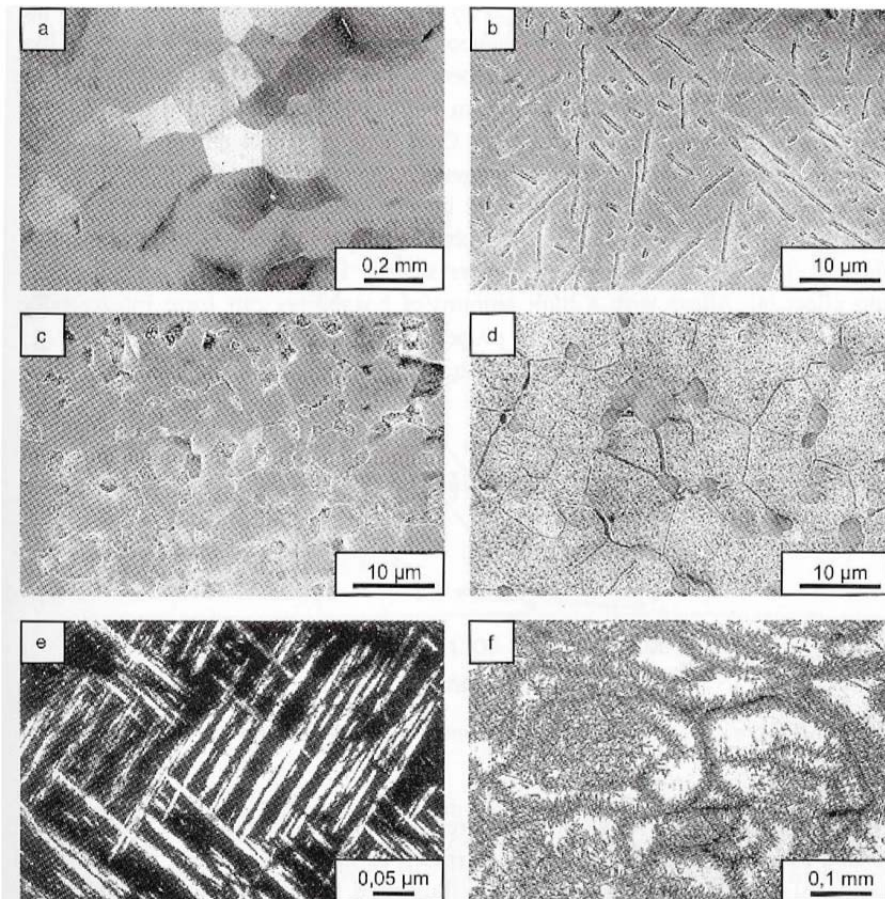


Figura 3.7 Diferentes microestructuras de aleaciones beta; (a)-(e): Aleación Ti-10-2-3; (f): Aleación Beta; (a) β -ST y envejecida; (b) 10% alargada α_p ; (c) 10% globular p; (d) 10% α_p (recristalizada) con GB- α ; (e) fase α secundaria (TEM); (f) precipitación no homogénea de la fase α secundaria (Leyens & Peters, 2003)

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

En investigaciones anteriores, se observa que con el aumento del contenido de niobio la microdureza disminuye a pesar de la disminución del tamaño de grano, por lo que se puede afirmar que la influencia del niobio es mucho mayor que la del tamaño de grano (BENAVENTE-MARTINEZ, DEVESA, & AMIGO-BORRAS, 2010).

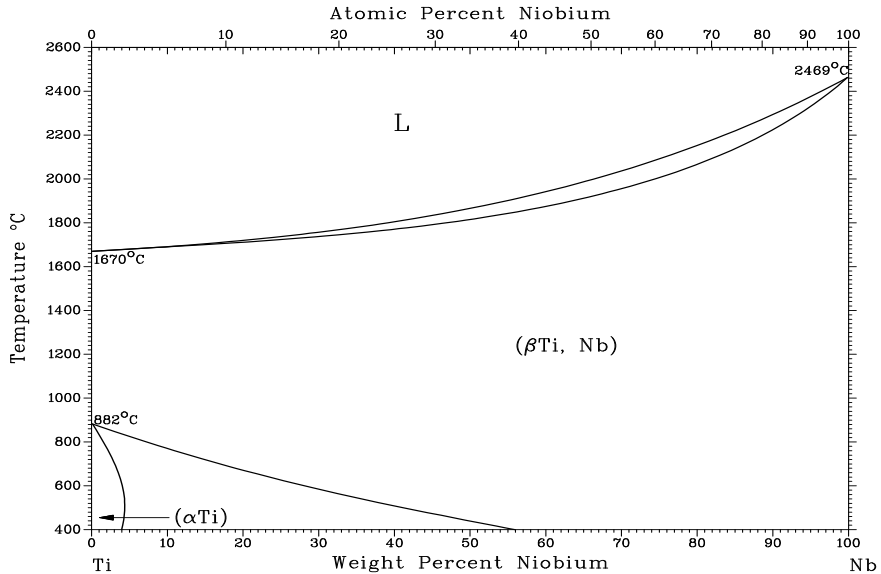


Figura 3.8 Diagrama de equilibrio titanio-niobio. (ASM International, 1987)

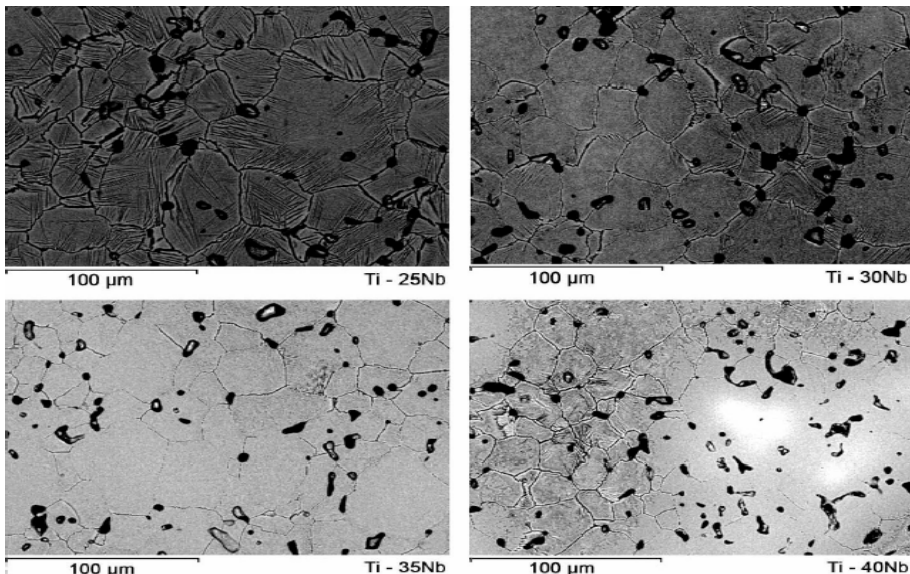


Figura 3.9 Microestructura de las aleaciones Ti-Nb tipo b obtenidas por microscopía electrónica (BENAVENTE-MARTINEZ, DEVESA, & AMIGO-BORRAS, 2010)

En el campo de la biomedicina se ha producido una sustitución del Ti 6Al 4V por otros aleantes como el niobio, ya que cuando se utilizan altos porcentajes de Nb, la tenacidad a la fractura y su protección a la corrosión es mejor y el módulo elástico es más bajo, con lo que se aproxima más al módulo elástico del cuerpo humano (10-30 GPa) y por tanto, se reduce el apantallamiento de tensiones. (NINOMI, NAKAI, & HIEDA, 2012) (NINOMI, 2008) (OZAKI, MATSUMOTO, WATANABE, & HANADA, 2004). Por último, comentar que el Nb es un elemento estrella que tiene una toxicidad nula.

3.4.2. Aleaciones Ti-Mo

El molibdeno tiene una cierta toxicidad, pero es mucho más barato y como hemos visto anteriormente, en la ecuación del molibdeno equivalente, se tiene que añadir una cantidad mucho menor que el niobio para conseguir la misma estabilidad.

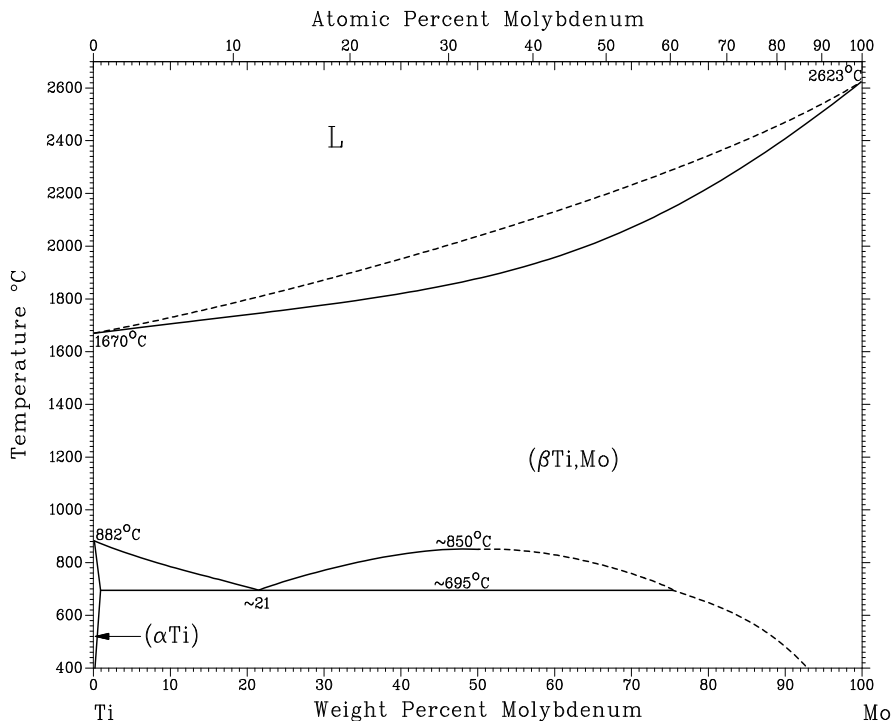


Figura 3.10 Diagrama de equilibrio Ti-Mo (ASM International, 1992)

Los sistemas de aleación Ti-Mo también muestran completa solubilidad sólida, formando la solución sólida beta sobre todo el intervalo y el campo de fase alfa está severamente restringido, como se muestra en su diagrama de equilibrio, Figura 3.10.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

Con porcentajes iguales o superiores al 15% en masa de molibdeno ya aparece una estructura β completa en enfriamientos dentro del horno (enfriamientos muy lentos). Cabe mencionar, que aunque el molibdeno tiene una peor difusividad que el Nb, se consiguen aleaciones con suficiente homogeneidad microestructural (Figura 3.11).

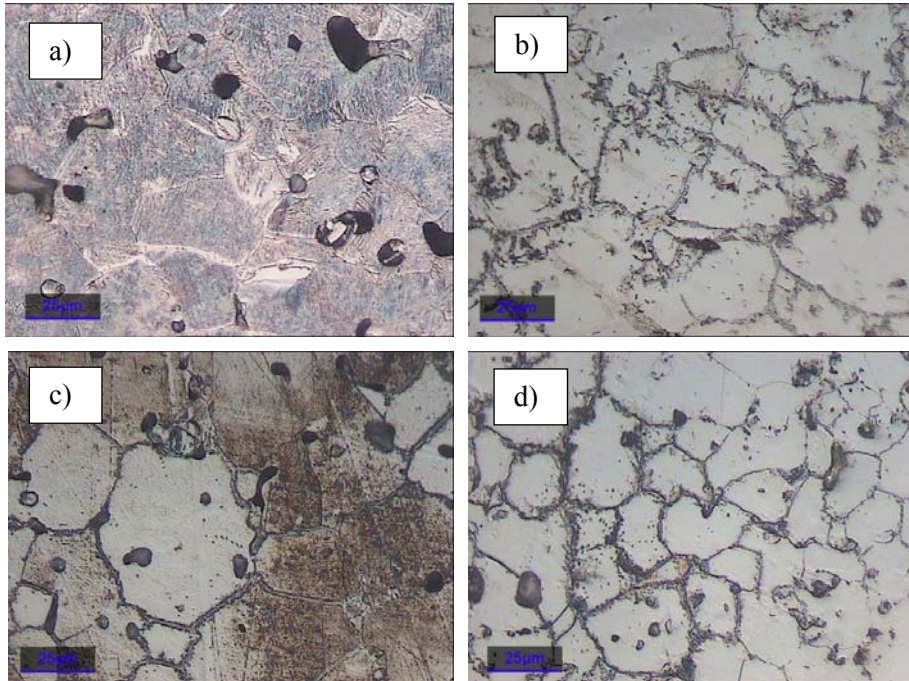


Figura 3.11 Microestructuras de las aleaciones de Ti-Mo pulvimetalúrgico: a) 15% Mo, b) 20% Mo, c) 25% Mo, y, d) 30% Mo (DEVESA, 2011)

También en investigaciones anteriores se observa que con el aumento del contenido de molibdeno, la microdureza disminuye, a pesar de la disminución del tamaño de grano, por lo que se puede afirmar, al igual que con el Nb, que la influencia del molibdeno es mucho mayor que la del tamaño de grano (DEVESA, 2011).

Hay que destacar que como todas las aleaciones β -Ti presentan valores de módulo elástico bajos (DEVESA, 2011), alta procesabilidad mediante deformación plástica y aceptables propiedades resistentes.

Por último, destacar que el Nb (2468°C) y Mo (2623°C) tienen un alto punto de fusión, con lo que no facilita la homogeneidad microestructural, puede aparecer fases microestructurales no deseadas y dificulta su utilización en la obtención de aleaciones con titanio y estos aleantes por métodos tradicionales, como la forja, ya que dificulta su procesabilidad, con lo que la pulvimetalurgia se convierte en el proceso idóneo.

3.4.3. Aleaciones Ti-Ta

El tantalio es otro de los elementos que no presenta toxicidad ni alergénica (BIESIEKIERSKI, 2012) y es por ello por lo que también presenta un gran interés como elemento de aleación. En la Tabla 3.3 se recoge una clasificación de la biocompatibilidad y toxicidad de diferentes elementos químicos, donde cabe señalar el excelente comportamiento del Ti, Nb, Zr y Ta.

Tabla 3.3 Biocompatibilidad de diferentes elementos químicos como potenciales elementos de aleación del titanio.

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

Según el diagrama de equilibrio de fases, Figura 3.4, para contenidos de tantalio menores al 10% la fase estable a temperatura ambiente sería la fase α . A partir de este contenido, y hasta aproximadamente el 90% en peso de tantalio, la fase estable a temperatura ambiente sería α - β .

Esto último hace que no sea habitual la utilización de este elemento como única adición pero si es muy importante su utilización junto al Nb o Mo principalmente, en las aleaciones conocidas como TNZT o TMZT.

3.5. Propiedades mecánicas de distintas aleaciones de titanio

Las propiedades de las aleaciones de titanio varían en función de los elementos aleantes que contienen ya que producen cambios en la estructura cristalina. En la Tabla 3.4 se muestran las propiedades mecánicas más importantes de diferentes aleaciones de titanio en función de su

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

microestructura.

Una de las principales características de las aleaciones tipo β es que presentan módulos elásticos más bajos que las aleaciones $\alpha - \beta$ manteniendo el resto de propiedades mecánicas.

En la Figura 3.12 vemos de manera más clara la comparación de propiedades entre varias aleaciones de titanio y se observa como las aleaciones β o casi β son las que mejor se posicionan en cuanto a la relación entre bajo módulo elástico y buena resistencia mecánica. Las aleaciones $\alpha - \beta$ presentan resistencia mecánica algo mayor en algunos casos, sin embargo, no alcanzan módulos elásticos tan bajos como las aleaciones β .

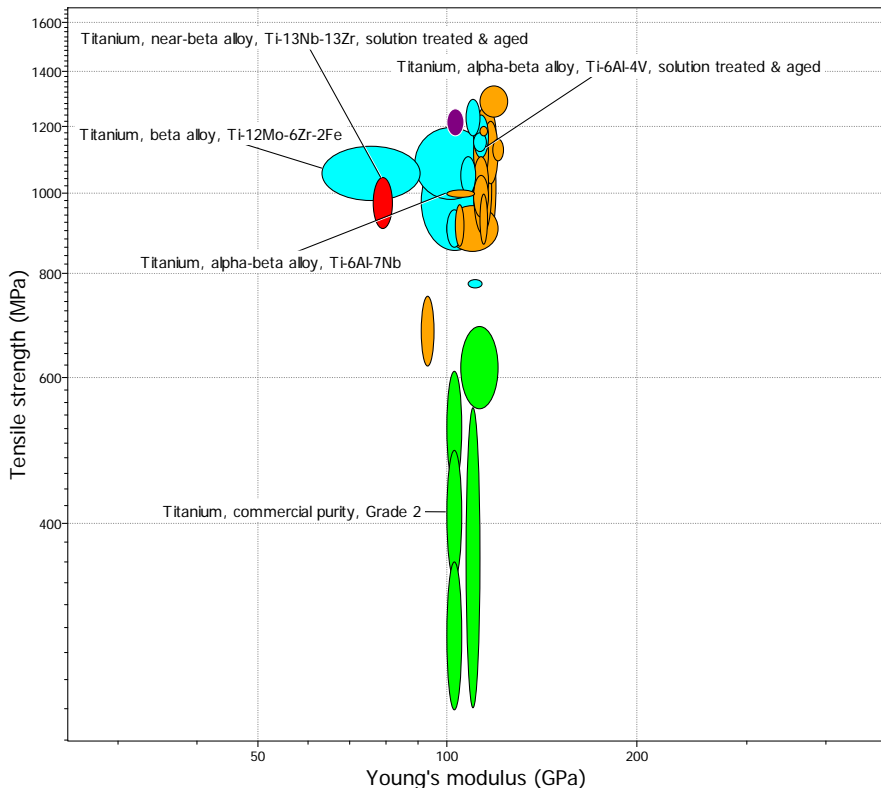


Figura 3.12 Gráfico Ashby con las propiedades mecánicas más importantes de distintas aleaciones de Ti. (Ashby, 1999)

3.6. Aplicaciones biomédicas

El uso del titanio en el campo biomédico está muy extendido ya que es un material que cumple con todos los requerimientos mejor que sus competidores (acero inoxidable, aleaciones CoCr, niobio CP, tantalio CP).

Las propiedades que lo hacen tan interesante son su resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, bioadhesión (posibilita el crecimiento óseo), módulo de elasticidad (que debe ser lo más próximo posible al del hueso que se sitúa entre 10 y 30 GPa), resistencia a fatiga y facilidad de procesamiento, incluyendo la fundición y las uniones. Entre ellas destacan especialmente la excelente resistencia a la corrosión y la biocompatibilidad a la hora de elegir el titanio como material para aplicaciones biomédicas. Incluso el precio del titanio, que suele ser uno de los grandes inconvenientes, es sólo ligeramente mayor comparado con las aleaciones CoCr o los aceros inoxidable típicamente utilizados en este campo.

Existen muchos elementos médicos fabricados a partir de titanio como placas y tornillos, implantes de cadera, stents, válvulas cardíacas y muchos otros utilizados en el área dental.

En biomedicina tienen aplicación tanto el titanio CP, como las aleaciones α - β y las aleaciones β . Tradicionalmente el titanio CP y la aleación Ti-6Al-4V fueron las primeras aleaciones de titanio utilizadas en este campo y todavía hoy son usadas en la mayoría de aplicaciones. Sin embargo, a causa de los problemas de toxicidad a largo plazo que puede presentar el vanadio, en los años 80 fueron desarrolladas las aleaciones α - β , 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 β principalmente por su mayor resistencia a fatiga y su menor módulo de elasticidad en comparación con las aleaciones α - β . Por tanto, el esfuerzo en los últimos años se ha centrado en el desarrollo de nuevas aleaciones tipo β para su aplicación como implantes a partir de elementos de aleación biocompatibles como el Nb, Ta, Zr o Mo. Algunas de estas aleaciones son Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si, Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-29Nb-13Ta-4.9Zr y Ti-29Nb-13Ta-4Mo

Tabla 3.4 Propiedades mecánicas más importantes de distintas aleaciones de Ti. (Rodríguez Montes, 2006)

Aleación	Estado	Estructura	Dureza (HV)	Módulo elástico (GPa)	Límite elástico (MPa)	Resistencia tracción (MPa)
Ti CP – Grado 2	-	α	155-165	100-105	276-360	345-490
Ti 6Al 4V	Solubilización y envejecimiento	α - β	380-420	110-117	800-1100	900-1200
Ti 6Al 7Nb	-	α - β	270-290	100-110	898-905	995-1010
Ti 13Nb 13Zr	Solubilización y envejecimiento	Casi - β	280-300	76-82	800-900	900-1050
Ti 12Mo 6Zr 2Fe	-	β	330-350	63-90	900-1150	980-1140

3.7. Procesado pulvimetalúrgico de las aleaciones de titanio

Dentro de las tecnologías de procesado posibles para la obtención de piezas de titanio destaca la pulvimetalurgia ya que, por su gran versatilidad, nos permite obtener geometrías complejas y formas cercanas a las de la pieza acabada, con el consecuente ahorro de tiempos y costes en procesos de mecanizado posteriores. Esta técnica reduce hasta un 50% los costes de fabricación y es especialmente apreciada en las aleaciones de titanio por la ausencia de textura y anisotropía, así como la mayor homogeneidad en comparación con otros procesos. Además es una técnica que permite el diseño de aleaciones con porosidad controlada en cuanto a porcentaje y morfología, de gran interés para algunas aplicaciones específicas como aquellas biomédicas que requieran de osteointegración.

La técnica aprovecha la gran reactividad del titanio con otros elementos que facilita la formación de aleaciones. Esta alta reactividad es a la vez una ventaja y un inconveniente ya que el titanio no sólo reaccionará con el elemento añadido para formar la aleación sino también con otros elementos con los que pueda estar en contacto. La fácil contaminación del titanio con estos elementos no deseados deberá tenerse en cuenta a lo largo de todo el procesado. A continuación se resumen las nociones básicas de la técnica, desde la obtención de polvo hasta las características destacadas del proceso en cada una de sus etapas hasta la obtención de la pieza final.

Procesos de obtención de polvo

Para la obtención de polvo metálico se utilizan tanto procesos mecánicos como químicos. Dentro de los procesos mecánicos podemos destacar la atomización, principalmente por gas o centrífuga.

Atomización por gas: La materia prima o el material aleado se funde por inducción y una vez líquido que deja caer a través de una cámara con gas inerte a alta presión que desintegra la columna de metal fundido en pequeñas gotas que solidifican rápidamente dando lugar a las partículas de polvo. Este tipo de polvo de forma esférica no puede compactarse por su incapacidad de conformar piezas en verde con la suficiente resistencia.

Atomización centrífuga. Se aplica un potencial eléctrico elevado a un lingote que gira sobre su propio eje provocando su fusión. Como resultado de la fuerza centrípeta, las gotas del metal fundido se desprenden del lingote y solidifican en forma de polvo esférico. Esta morfología de polvo no es adecuada para la compactación por su incapacidad de conformar piezas en verde con la suficiente resistencia.

Por otra parte, dentro de los procesos químicos destacar, por su aplicación a la obtención de polvo de titanio, el proceso de hidruración/deshidruración, en el que se aprovecha la gran afinidad del titanio con el hidrógeno. Consiste

en introducir altas concentraciones de H a temperaturas elevadas. Luego, a temperatura ambiente, el carácter frágil de los hidruros precipitados durante el enfriamiento permite la fácil pulverización del material. Una vez obtenido, el polvo se deshidrura sometándolo a alta temperatura en alto vacío. El polvo obtenido presenta formas angulares y es muy adecuado para la compactación en frío y la densificación en el sinterizado. Este es el tipo de polvo utilizado en la presente investigación.

En la Figura 3.13 puede apreciarse la diferencia morfológica de los polvos en función del proceso de producción de los mismos.

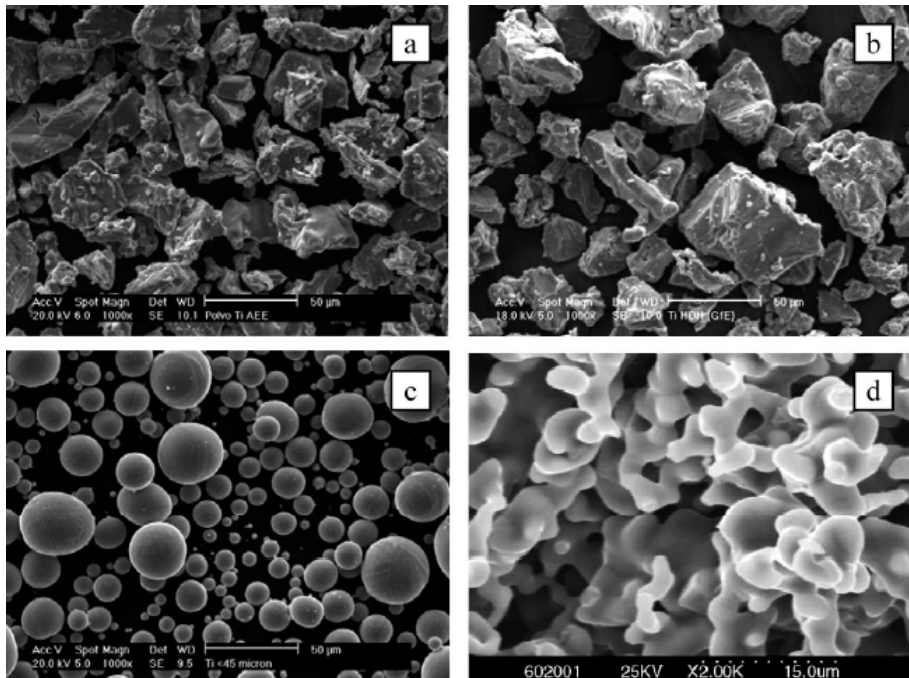


Figura 3.13 a) Polvo de Ti esponja, b) Polvo de Ti HDH, c) Polvo de Ti atomizado, d) Polvo de Ti electrolítico, producido por el proceso FFC-Cambridge

3.7.1. Procesado del polvo

Es posible obtener polvo de elementos puros o polvo aleado, en este caso diferenciaremos entre aleaciones obtenidas por mezcla elemental de polvo, constituidos por una mezcla homogénea de partículas de polvo de los diferentes elementos o aleaciones en las que cada partícula de polvo presenta la misma composición que la aleación.

En cualquier caso el polvo de metal puede ser molido y mezclado según los requerimientos necesarios para que adquiriera determinadas características fundamentales para el procesado posterior. Generalmente los metales presentan pobres características mecánicas por lo que en la mayoría de los

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

casos son utilizados en aleaciones o mezclas.

Mediante el proceso de molido o mezclado se consigue la homogeneización de la mezcla y además permite:

- Cambio en el tamaño de partícula.
- Cambio en la forma de la partícula.
- Aglomeración de partículas.
- Aleación en estado sólido.
- Modificación de propiedades como la densidad, la fluibilidad o la acritud.
- Mezclado o unión de dos o más materiales.

Los molinos pueden ser de bolas rotatorios, de bolas vibratorios o attritors. El movimiento relativo entre bolas provoca esfuerzos de impacto, desgaste, compresión y cortadura y producen la molienda del polvo.

Para la mezcla elemental de polvo se utilizan mezcladores centrífugos, de turbulencia, de cono, en V, etc. con el fin de conseguir una perfecta homogeneización del polvo. En este caso el conjunto del polvo guarda la proporción requerida pero cada partícula de polvo está constituida únicamente por un solo elemento.

En algunas ocasiones es recomendable el empleo de algún tipo de lubricante con el fin de incrementar la fluidez del polvo para que la densidad del componente acabado sea elevada y homogénea. Además reduce la fricción tanto entre las paredes de la matriz y el punzón, como entre el compacto y las paredes de la matriz y las partículas entre sí. La mezcla del polvo con el lubricante se realiza en mezcladores de doble cono o en V a temperatura superior de la de fusión del lubricante para facilitar su impregnación en estado líquido. El empleo de lubricantes presenta como inconveniente que el contacto entre las partículas de polvo se ve disminuido por lo que se dificulta la difusión durante la compactación y la alimentación de la matriz.

3.7.2. Técnicas de compactación y sinterizado

En el procesado de los polvos se incluyen como etapas básicas la compactación y la sinterización. Entendemos por compactación el proceso de prensado de los polvos bajo determinada presión dando lugar a la pieza en verde, cuya densidad denominaremos densidad en verde y que presenta la suficiente consistencia para mantener su integridad durante la manipulación necesaria hasta la sinterización. La cohesión del polvo viene dada por varios fenómenos como la rotura de la película gaseosa que envuelve la partícula de polvo, el ensamblaje facilitado por las irregularidades de la superficie de los polvos, los calentamientos localizados producidos por la presión que pueden llegar a provocar soldaduras en caliente o la 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 el interior de una matriz que será el negativo correspondiente a la geometría de la pieza requerida. Por regla general, cuanto mayor es la presión aplicada durante la compactación, mayor será la densidad en verde alcanzada, que a su vez tendrá influencia sobre la densidad final alcanzada después del sinterizado.

Las dimensiones de la pieza obtenida en verde difieren bastante de las dimensiones de la pieza final ya que se producen importantes cambios de volumen durante el proceso de sinterización.

En nuestra investigación, recurriremos al prensado uniaxial o convencional que es el método más utilizado por ser el más simple. Para este proceso, puede diferenciarse entre:

Prensas de acción simple, cuando la presión es aplicada por el movimiento descendente de un punzón superior mientras que el soporte inferior se mantiene fijo. No se consiguen distribuciones de presiones uniformes, a medida que nos alejamos el punzón, las presiones alcanzadas serán menores. Por lo tanto este fenómeno se ve incrementado al aumentar la altura de las piezas.

Prensas de doble acción, cuando la presión se aplica simultáneamente a través de un punzón superior y otro inferior. De esta manera se consigue una distribución de las presiones de compactación más uniforme.

Prensas de matriz flotante, cuando la presión es aplicada por un punzón superior pero la matriz no es fija.

Prensas de matriz móvil, cuando la presión es aplicada simultáneamente por un punzón superior y otro inferior pero a distinta velocidad.

La compactación uniaxial puede producirse tanto en frío como en caliente. La compactación uniaxial en caliente también es llamada sinterización bajo presión. En este caso, se produce a la vez el proceso de compactación y el de sinterización. Ofrece ventajas como la reducción de tiempos y temperaturas de sinterización en comparación con la compactación uniaxial en frío seguida del sinterizado sin presión. Además se minimiza la porosidad. Con todo esto se obtiene mejores propiedades mecánicas que las obtenidas por compactación uniaxial en frío.

3.7.3.Sinterización

La pieza compacta en verde es frágil debido al débil enlace entre las partículas por lo que se requiere una etapa posterior de sinterización para obtener las propiedades mecánicas requeridas.

La sinterización es un proceso de calentamiento bajo atmósfera protectora a

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

temperaturas inferiores a las de fusión de la fase mayoritaria (65-80%) durante el tiempo necesario para permitir los fenómenos de soldadura y difusión entre partículas. Se trata de un proceso espontáneo pero muy lento en el que podemos distinguir 3 etapas.

Crecimiento de los puentes de enlace. Aumenta el área de contacto entre partículas, las dimensiones del compacto varían ligeramente y aumenta la resistencia.

Densificación y crecimiento de grano. Las partículas independientes empiezan a perder su identidad. Aumenta la densidad y se siguen produciendo cambios dimensionales en la pieza.

Aparición de poros aislados. Se produce la coalescencia de partículas. Los poros pequeños desaparecen y los grandes crecen adoptando formas redondeadas. En esta etapa, 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; por cizallamiento de los límites de grano o por recristalización.

El mecanismo de adherencia tiene lugar al ponerse en contacto dos partículas bajo presión durante la etapa de compactación.

A temperaturas de entorno al 30% de la de fusión empiezan a aparecer los mecanismos de difusión superficial. Se produce el movimiento de los átomos desde las zonas convexas a las zonas cóncavas de dos partículas de polvo conectadas aumentando los puentes de enlace entre partículas sin aumentar el acercamiento entre sus centros y sin producir cambios dimensionales.

A temperaturas más elevadas tiene lugar el fenómeno de evaporación y condensación del metal que produce el redondeo de los poros a partir de la disminución de las superficies convexas y el aumento de las cóncavas.

Al llegar a temperaturas entorno al 50% de la de fusión, actúan los mecanismos de difusión de la red a partir de las imperfecciones como vacantes y dislocaciones. Se sigue aumentando el puente de enlace entre partículas y se redondean los poros.

El proceso de sinterización tiene lugar bajo atmósferas protectoras con el fin de evitar la oxidación del metal, ya sean atmósferas reductoras, inertes, carburantes, nitrantes u oxidantes o bien en vacío, en función del material a sinterizar. El control de la atmósfera se produce en el interior del horno capaz de controlar a su vez la temperatura, el tiempo y las velocidades de calentamiento y enfriamiento.

El titanio, específicamente, puede contaminarse con elementos presentes en la atmósfera de trabajo, debido a que presenta una elevada solubilidad con el O y N, en comparación a la de otros metales. Reacciona con O, H₂O, CO₂, H, N, etc., por lo que es necesario realizar la sinterización en horno de vacío o atmósferas inertes. Por otro lado, los elementos O y N son fuertes estabilizadores de la fase alfa. El Ti absorbe el O a mayor velocidad que el N, pero este último tiene un mayor efecto endurecedor con menor concentración (JAFFEE, ORDEN, & MAYKUTH, 1950) (JAFFEE & CAMPBELL, 1949). Estos elementos contribuyen al endurecimiento por solución sólida intersticial, por lo que debe tenerse una precaución especial. Durante el procesado del Ti debe evitarse especialmente la absorción de H, que reduce notablemente la resistencia a fatiga del material.

Por todo ello, y a pesar de las limitaciones de la técnica, es muy importante explorar las capacidades y facilidades de la misma para la posible fabricación de aleaciones tipo β o $\alpha+\beta$ que es el objetivo del presente trabajo de investigación.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

4. PLANIFICACIÓN

La investigación se realizará en 5 fases principalmente, las cuales son:

- 1.- Selección y caracterización del polvo elemental.
- 2.- Obtención de piezas mediante compactación y sinterizado.
- 3.- Caracterización estructural de los sinterizados.
- 4.- Caracterización mecánica de los sinterizados.
- 5.- Determinación de la resistencia frente a la oxidación a elevada temperatura.

4.1. Selección y caracterización del polvo elemental.

Para el desarrollo de la investigación se selecciona polvo elemental de Ti, Mo, Nb y Ta.

Titanio

El polvo de titanio, suministrado por SE-JONG MATERIALS CO., LTD, presenta las siguientes características:

Composición (% en peso).

Ti	Fe	Mg	Si	Mn	N	O	H
99,7	0,029	0,009	0,09	0,006	0,010	0,362	0,013

Los polvos de molibdeno, niobio y tantalio, fueron suministrados por Alfa Aesar, presentando las siguientes características:

Molibdeno

Composición (% en peso).

Mo	Cr	Fe	Mg	Ni	Si	Sn
Resto	0,001	0,006	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

Niobio

Composición (ppm).

Nb	O	C	Si	Mo	Ni	Cr	Cu	Ta	H	N	Ti	W	Fe	Mn	Al
Resto	3000	360	20	10	30	20	10	500	17	49	50	50	58	30	30

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

Tantalo

Composición (% en peso).

Ta	H	N	Si	W	Al	K	C	Nb
Resto	0,02	0,006	0,002	0,003	0,0005	0,0015	0,007	0,002
Ni	Ti	Mn	Mo	O	Fe	Cr	Na	Ca
0,001	0,0005	0,0005	0,0005	0,35	0,004	0,0015	0,0015	0,001

Las granulometrías, aunque el fabricante indica el tamaño medio, se realizara para confirmar el mismo.

4.2. Obtención de piezas mediante compactación y sinterizado.

Como se ha comentado en apartados anteriores, la necesidad de disponer de aleaciones de titanio sin vanadio y con el menor módulo de elasticidad posible y una buena resistencia, lleva a tratar en la presente investigación la utilización de elementos betágenos como el Molibdeno, el Niobio y el Tantalo, en el rango de aleaciones $\alpha+\beta$. Analizando los diagramas de equilibrio de fases que se muestran a continuación se decide estudiar las mezclas con un 3% atómico de los diferentes elementos de aleación seleccionados, este porcentaje se encuentra en la zona $\alpha+\beta$, aunque muy próximo a la zona monofásica α .

Con la finalidad de que el efecto de los diferentes elementos estudiados sea comparable, se ha decidido trabajar en porcentaje atómico. De cara a poder analizar el efecto de la adición de los diferentes elementos, también se estudiara el procesado de Titanio puro, TiCP.

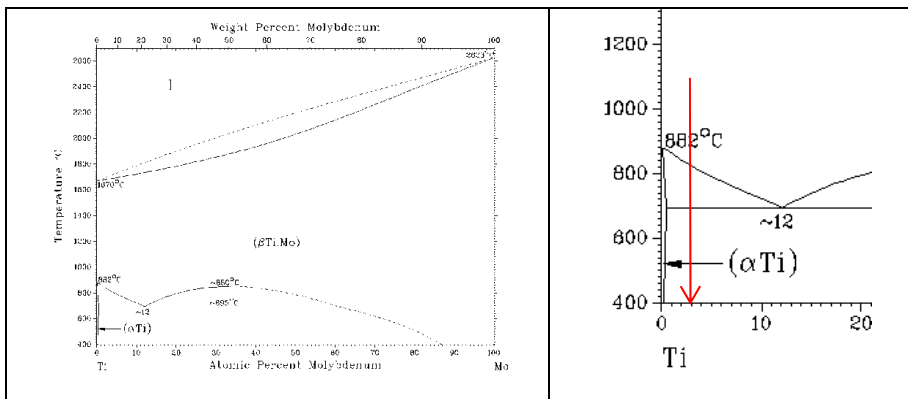


Figura 4.1 Diagrama de equilibrio de fases (atómico) Ti-Mo, con detalle de la zona de estudio.

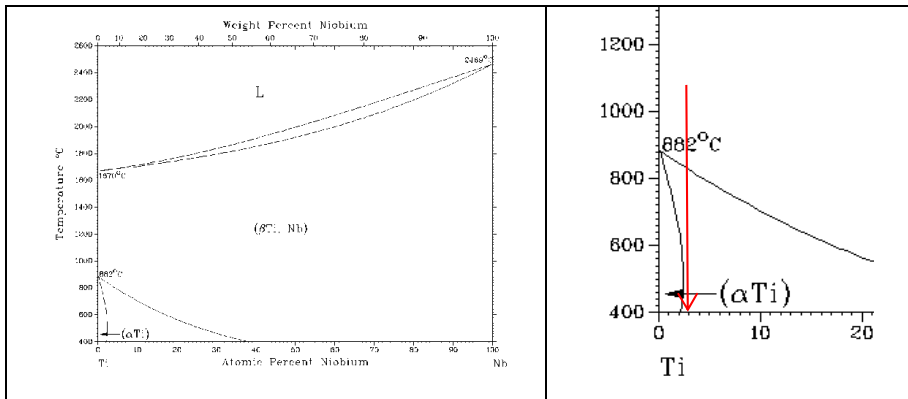


Figura 4.2 Diagrama de equilibrio de fases (atómico) Ti-Nb, con detalle de la zona de estudio.

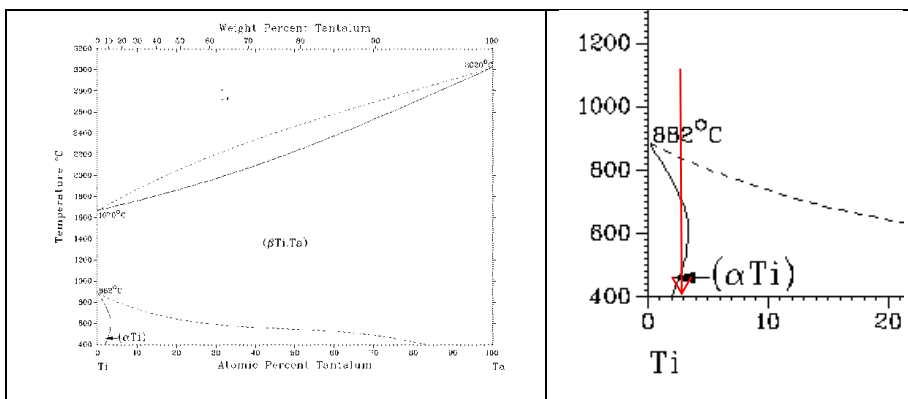


Figura 4.3 Diagrama de equilibrio de fases (atómico) Ti-Ta, con detalle de la zona de estudio.

El estudio se realizara utilizando dos presiones de compactación, 300 y 600 MPa, y combinando dos temperaturas y dos tiempos de sinterización.

La compactación se realizara en una prensa uniaxial. Utilizando una matriz flotante para obtener una compactación más uniforme.

Se realizaran:

- 16 muestras de TiCP, 8 muestras compactadas a 300MPa y 8 muestras compactadas a 600MPa.
- 16 muestras de TiMo, 8 muestras compactadas a 300MPa y 8 muestras compactadas a 600MPa.
- 16 muestras de TiNb, 8 muestras compactadas a 300MPa y 8 muestras compactadas a 600MPa.
- 16 muestras de TiTa, 8 muestras compactadas a 300MPa y 8 muestras compactadas a 600MPa.

Al disponer de 8 muestras compactadas para cada condición se realizará un

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

estudio estadístico de la compactabilidad de las diferentes mezclas y presiones.

Tras la compactación y su estudio de compactabilidad, los diferentes compactos se distribuyen en 4 lotes para recibir el sinterizado. Las condiciones de sinterización serán de 2 temperaturas, 1180°C y 1280°C, combinadas con 2 tiempos, 2 y 3 horas. Las condiciones de trabajo nos sitúan al 75 y 80% de la temperatura de fusión de la aleación 1670°C (1943K). Estos sinterizados se someterán a caracterización física.

4.3. Caracterización microestructural de los sinterizados.

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

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

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

4.4. Caracterización mecánica de los sinterizados

En la cuarta fase se realizará la caracterización mecánica de las distintas muestras obtenidas.

Se realizara el ensayo a flexión de los sinterizados, según la norma ISO 3325:1996, obteniéndose la tensión máxima, límite elástico, deformación a tensión máxima y el módulo de flexión. Igualmente se determinara el

módulo de Young utilizando la técnica no destructiva de ultrasonidos.

4.5. Determinación de la resistencia frente a la oxidación a elevada temperatura.

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

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

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

Las fases existentes en la superficie se evaluarán mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman de modo que pueda confirmarse la existencia o no de distintas fases.

Para analizar la cinética de oxidación se simulará el mismo ensayo de oxidación mediante la balanza termogravimétrica realizando paradas en diferentes etapas del proceso de oxidación de modo que pueda establecerse por las diferentes técnicas de caracterización la distinta naturaleza, composición, tamaño y proporción en función del tiempo de tratamiento y parámetros del proceso. De este modo puede obtenerse información de la superficie en los distintos estadios en un intento de entender los mecanismos de oxidación y conocer la cinética de formación de los óxidos.

En la Figura 4.1 se muestra de forma esquemática un resumen de la planificación del trabajo.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

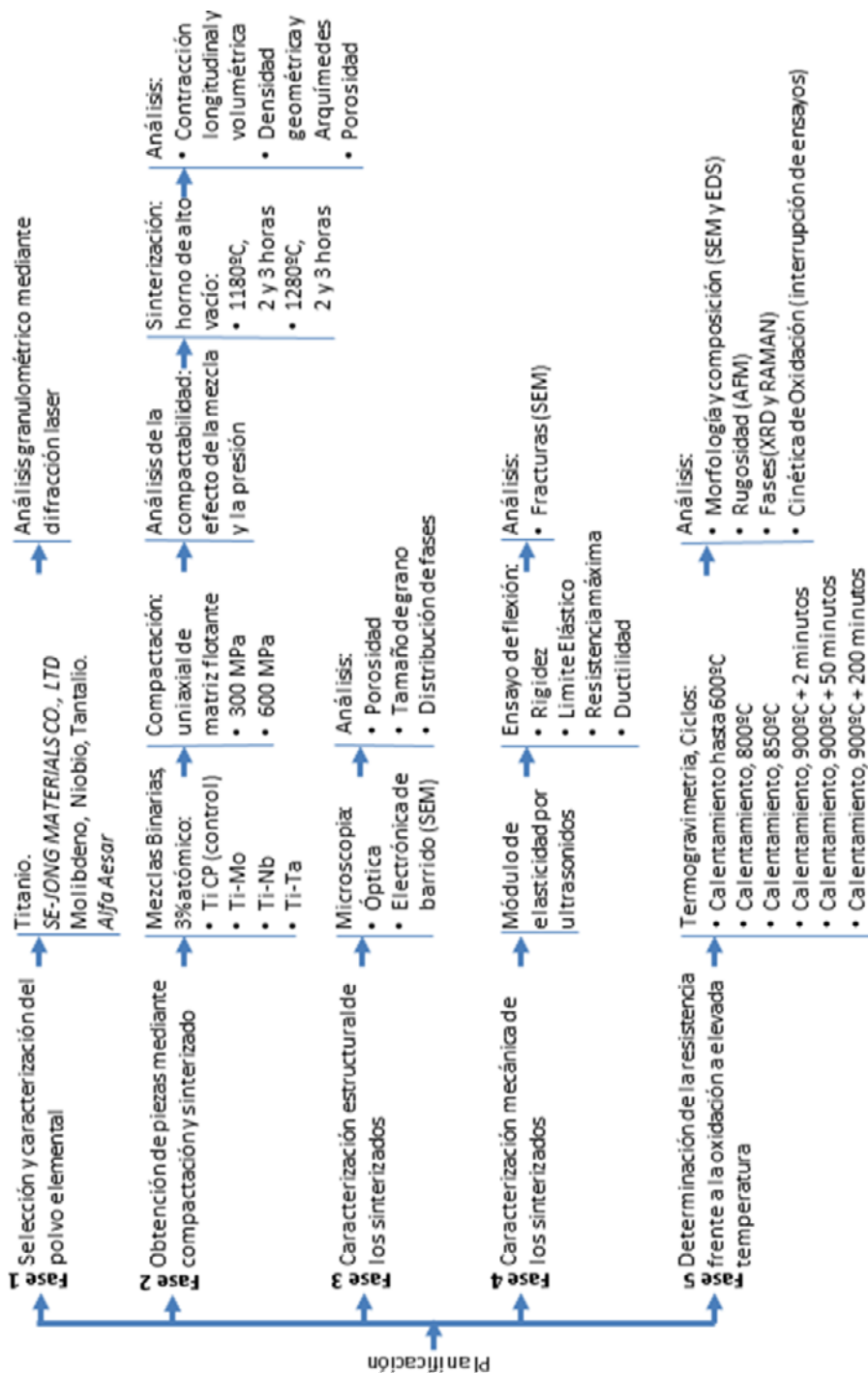


Figura 4.1 Mapa conceptual de la planificación del trabajo

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

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

5.1. Selección y caracterización del polvo elemental.

La investigación, como ya se ha indicado anteriormente, se desarrolla con polvo elemental de titanio, molibdeno, niobio y tantalio..

La granulometría se realiza mediante el equipo Mastersizer 2000. El equipo utiliza la difracción laser para medir el tamaño de las partículas del polvo de la disolución. Esta técnica consiste en medir la intensidad de luz dispersada cuando un rayo láser pasa a través de una muestra de partículas. En este caso concreto se utiliza un accesorio Hydro 2000SM, Figura 5.1, este se basa en el uso de un dispersante líquido, de base acuosa, para dispersar la muestra. Las partículas individuales quedan suspendidas en el líquido dispersante. La humectación de las superficies hace disminuir la energía superficial reduciendo las fuerzas de atracción entre partículas que se tocan, cosa que permite que las partículas se separen y entren en suspensión. Para mantener la muestra en suspensión y homogénea se recircula continuamente a través de la zona de medición.



Figura 5.1 Analizador de tamaño de partícula Mastersizer 2000. Delante el accesorio Hydro 2000SM

Los resultados de la granulometría para el polvo de titanio tienen una distribución de tamaño de partícula media de 30.495 μm (30 μm). La distribución del tamaño de partículas y la acumulada se puede observar en la Figura 5.2.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

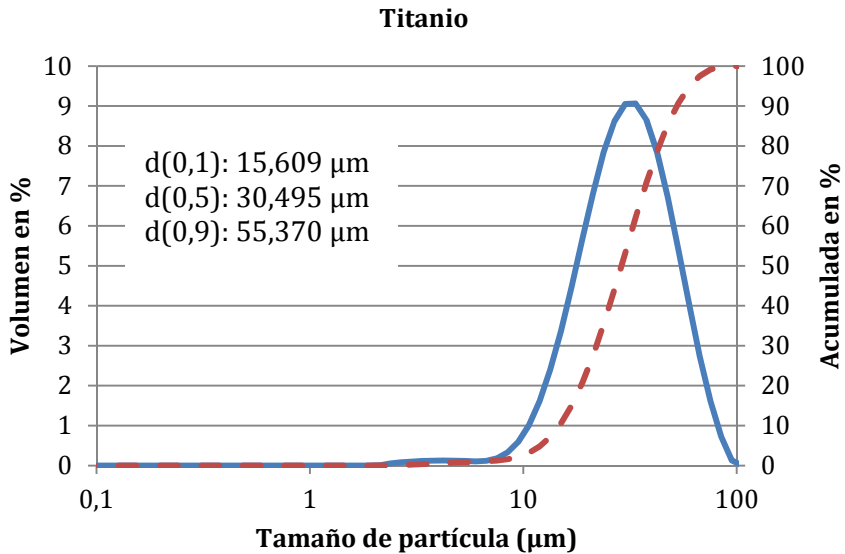


Figura 5.2 Distribución del tamaño de partículas para el polvo de Ti. Línea sólida: normal, línea a trazos acumulada.

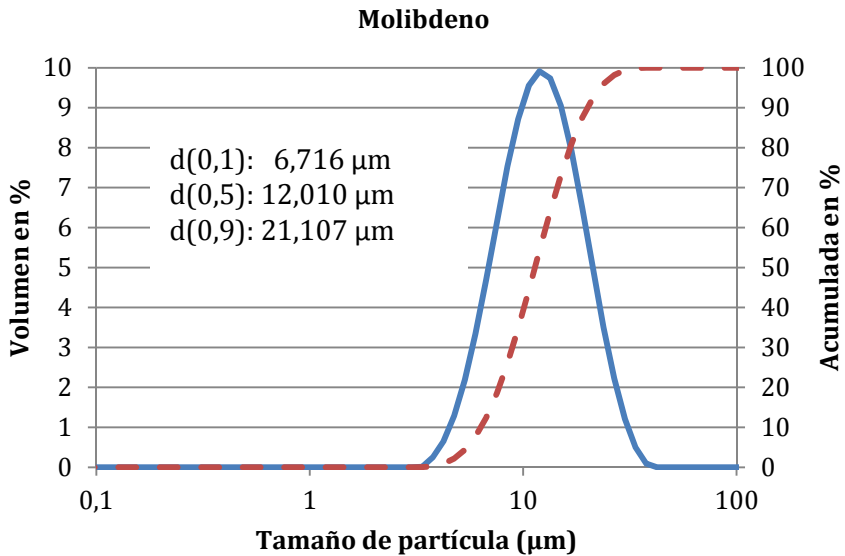


Figura 5.3 Distribución del tamaño de partículas para el polvo de Mo. Línea sólida: normal, línea a trazos acumulada.

Los resultados de la granulometría para el polvo de molibdeno tienen una distribución de tamaño de partícula media de $12.010 \mu\text{m}$ ($12 \mu\text{m}$). La distribución del tamaño de partículas y la acumulada se puede observar en la Figura 5.3.

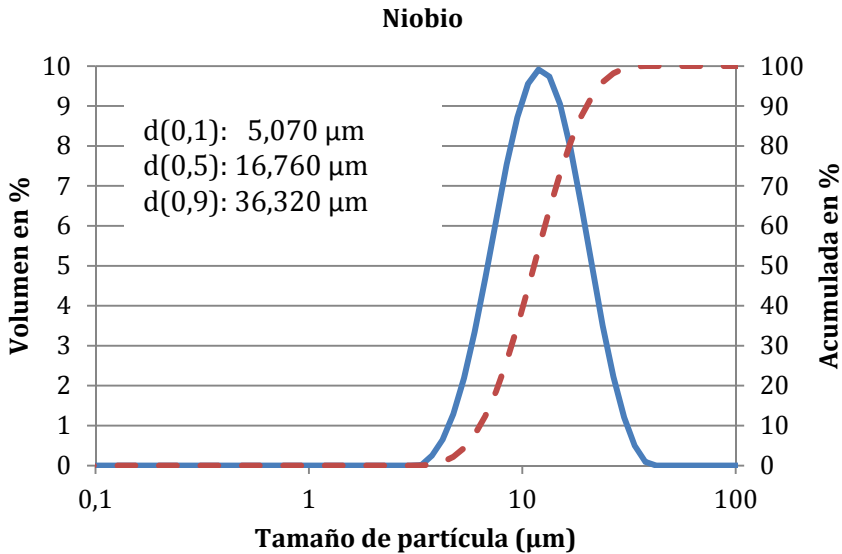


Figura 5.4 Distribución del tamaño de partículas para el polvo de Nb. Línea sólida: normal, línea a trazos acumulada.

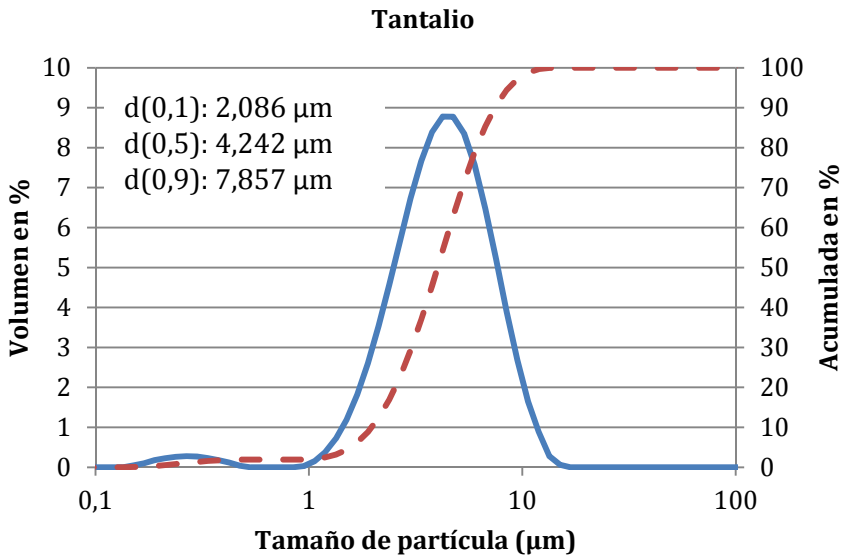


Figura 5.5 Distribución del tamaño de partículas para el polvo de Ta. Línea sólida: normal, línea a trazos acumulada.

Los resultados de la granulometría para el polvo de niobio tienen una distribución de tamaño de partícula media de $16,760 \mu\text{m}$ ($17 \mu\text{m}$). La distribución del tamaño de partículas y la acumulada se puede observar en la Figura 5.4.

Los resultados de la granulometría para el polvo de tantalio tienen una

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

distribución de tamaño de partícula media de 4,242 μm (4 μm). La distribución del tamaño de partículas y la acumulada se puede observar en la Figura 5.5.

5.2. Obtención de piezas mediante compactación y sinterizado.

5.2.1. Compactación

Para poder obtener una muestra homogénea y poder trabajar sobre ella, lo primero que se realiza es pesar los polvos elementales para conseguir el 3% atómico del elemento de aleación, esta mezcla de polvos elementales se homogeneizan por agitación en una túbula durante 30 minutos a velocidad media, en la Tabla 5.1 se puede observar el porcentaje en peso necesario para conseguir el porcentaje atómico objeto del estudio.

Tabla 5.1 Equivalencia en porcentaje en peso para el 3% atómico de los diferentes aleantes

Mezcla elemental	% atómico	% peso
Ti-Mo	3	5,84
Ti-Nb	3	5,66
Ti-Ta	3	10,47

Tras la homogeneización, una fracción de unos 6 gramos de mezcla se introduce en una matriz flotante se simple efecto, con dimensiones internas de 32 x 12 mm, quedando un espesor variable en función de la cantidad de polvo introducido. En la Figura 5.6 se observar, la túbula, la matriz y la prensa servohidráulica utilizadas.

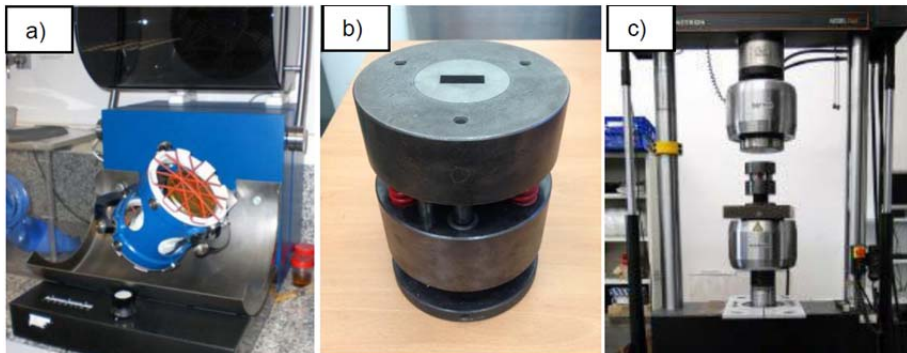


Figura 5.6 Sistema de compactación: a) Túbula, b) Matriz, c) Prensa de compactación.

Las muestras tras la compactación, para cada muestra, se pesarán y medirán el largo, ancho y espesor con una precisión de 0,01 mm. Con estos datos obtendremos la densidad en verde del compacto y la compararemos con la densidad teórica de la mezcla calculada aplicando la ley de mezclas, obteniendo un porcentaje de densidad del compacto sobre la teórica, (5.1).

Estos datos nos permitirán analizar la compactabilidad de material.

$$\%d_v(\% \text{ densificación en verde}) = \frac{\text{densidad en verde}}{\text{densidad teórica}} \times 100 \quad (5.1)$$

5.2.2. Sinterización.

La sinterización se realiza en horno de tubo en alto vacío, bajo presiones de 10^{-4} a 10^{-5} mbar, debido a la gran reactividad del titanio, con tubo de alúmina en alto vacío y soportes de ZrO_2 ya que según estudios previos este material presenta una muy baja reactividad con el titanio.

Se realizan sinterizados a diferentes temperaturas y tiempos para poder comparar la variabilidad de resultados con la modificación de la temperatura y tiempo.

La sinterización en sí se lleva a cabo a 1180 y 1280°C durante 2 y 3 horas, en la Figura 5.7 podemos observar con detalle la zona de diagrama de equilibrio donde se realizara la sinterización.

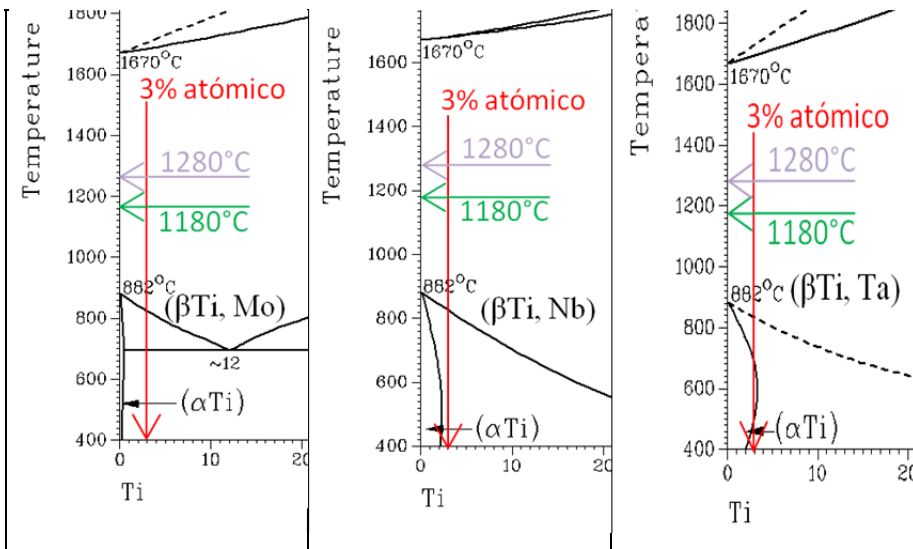


Figura 5.7 Detalle de la zona de sinterización en el diagrama (atómico) de equilibrio Ti-X (Mo, Nb y Ta)

El horno utilizado no tiene la capacidad de enfriamiento rápido por lo que la velocidad de la rampa de enfriamiento final no se puede controlar a bajas temperaturas (a partir de 600°C aproximadamente) por lo que todos los enfriamientos se realizan de forma muy lenta. El ciclo de sinterización consta de diferentes etapas:

1 Rampa de calentamiento, 15°C/min, hasta 850°C.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

2 Mantenimiento de 30 minutos a esta temperatura (zona monofásica β).

3 Rampa de calentamiento, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta la temperatura de sinterización ($1180\text{-}1280^{\circ}\text{C}$)

4 Mantenimiento de 120-180 minutos a esta temperatura (zona monofásica β).

5 Rampa de enfriamiento, $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta temperatura ambiente.

En la Figura 5.8, se observa el esquema general de los ciclos aplicados, y en la Tabla 5.2 las condiciones y el número de muestras procesadas para cada condición.

El horno para la sinterización de las muestras es un horno de vacío Carbolite modelo HVT 15/75/450, Figura 5.9.

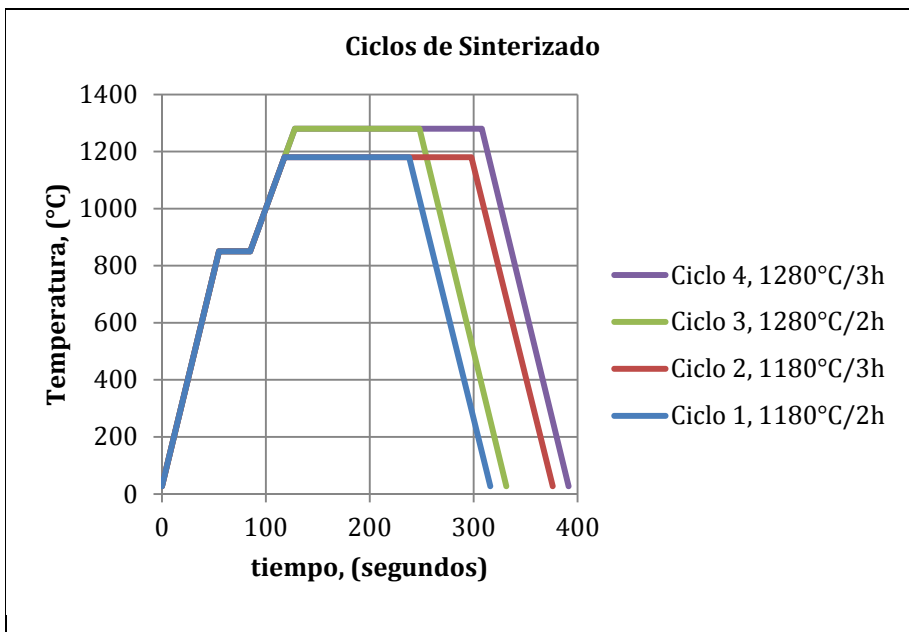


Figura 5.8 Esquema de los ciclos de sinterizados aplicados.

Tras el proceso de sinterizado se realiza una caracterización geométrica. Para cada muestra, se pesará y medirá el largo, ancho y espesor con una precisión de $0,01\text{ mm}$. Con estos datos obtendremos la contracción que sufren los compactos tras la sinterización, realizando el estudio para el largo, el ancho, el espesor y el volumen; la densidad geométrica del sinterizado y la compararemos con la densidad teórica de la mezcla calculada aplicando la ley de mezclas, obteniendo un porcentaje de densidad del sinterizado sobre la teórica, (5.2).

Tabla 5.2 Condiciones de las muestras sinterizadas mediante pulvimetalurgia convencional.

	Temperatura	tiempo	Ti CP		Ti-Mo		Ti-Nb		Ti-Ta	
			300MPa	600MPa	300MPa	600MPa	300MPa	600MPa	300MPa	600MPa
Ciclo 1	1180°C	2 h	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.
Ciclo 2	1180°C	3 h	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.
Ciclo 3	1280°C	2 h	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.
Ciclo 4	1280°C	3 h	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.	2 ud.

$$\%d_s(\% \text{ densificación sinterizado}) = \frac{\text{densidad sinterizado}}{\text{densidad teórica}} \times 100 \quad (5.2)$$

Al objeto de determinar la densidad y la porosidad real de los sinterizados aplicaremos el método de Arquímedes, para lo cual no basaremos en la norma ASTM C373-09. Para ello se obtienen las mediciones de las masas con una balanza analítica Kern modelo 770, que puede medir un peso máximo de 210 g y un mínimo de 0,001g, a la que se le añade un kit de densidades, Figura 5.10.



Figura 5.9 Horno Carbolite modelo HVT 15/75/450

En los ensayos de densidad y porosidad, se determina la masa en seco (D), la masa sumergida en agua tras la saturación (S) y la masa al aire tras eliminación del agua superficial (M).

$$\text{Densidad} = \frac{D}{(M - S)} \quad (5.3)$$

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

$$\%d (\% \text{ densificación}) = \frac{\text{densidad ASTM C373}}{\text{densidad teórica}} \times 100 \quad (5.4)$$

$$\%p (\text{poros}) = (100 - \%d) \quad (5.5)$$



Figura 5.10 Balanza analítica y kit de densidades (ITM).

5.3. Caracterización microestructural de los sinterizados.

5.3.1. Preparación metalográfica de las muestras

Durante la preparación metalográfica de las muestras sinterizadas se utiliza una máquina de mesa de corte de precisión de Struers para realizar los cortes de la pieza, una vez que ha sido ensayada a flexión. La SECOTOM (Figura 5.11) está equipada con rotación de muestras u oscilación, con una velocidad variable de rueda de 3000rpm y una velocidad de avance ajustable de 0,005 – 3,00 mm/s.

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

Una vez determinados los ensayos necesarios, de acuerdo a la planificación realizada, se determina la secuencia de ensayos y los cortes necesarios en las muestras de partida para poder proceder a la preparación en paralelo del material para su estudio en los diferentes equipos. Los cortes previstos, se

pueden observar en la Figura 5.12 en la cual se detalla también el uso que inicialmente se le pretende dar a cada trozo.

Una vez cortados, hay que embutir algunas de las muestras para facilitar su manejo. Para ello se utiliza la prensa de montaje Buehler (Figura 5.13). La muestra se introduce en la posición deseada junto con una resina sintética en polvo que polimeriza a alta temperatura. Se aplica una carga acompañada de temperatura durante determinado tiempo, seguida de un enfriamiento.



Figura 5.11 Cortadora de mesa de precisión Secotom (ITM).

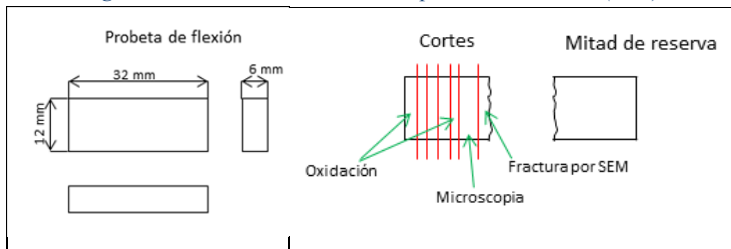


Figura 5.12 Cortes previstos para cada una de las muestras.

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

El proceso de desbastado se realiza en una desbastadora de Struers modelo LaboPol 25 (Figura 5.14), pasando las diversas muestras con un movimiento lineal por diferentes papeles abrasivos de finura de grano creciente de 250, 500 y 1000, girando la muestra 90° al pasar de un grosor de grano al siguiente para obtener una superficie plana y semipulida. El desbastado se realiza hasta que las líneas del paso anterior desaparecen por completo. Después se inicia el pulido del material utilizando una pasta de diamante, de 3 micras primero y 1 micra después, que se aplica al paño de pulido como abrasivo junto con aceite lubricante.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.



Figura 5.13 Prensa de montaje de Struers. (ITM)



Figura 5.14 Desbastadora de Struers modelo LaboPol 25 (ITM)

Este proceso de pulido es necesario para obtener una superficie de observación satisfactoria. Se tiene que obtener una superficie especular, exenta de rayas, de relieve y de deformaciones, puesto que ésta es requerida para, después de realizado el ataque químico, poder observar la microestructura característica en el microscopio. El proceso de desbastado y pulido se ha realizado en la pulidora metalográfica STRUERS (Figura 5.15).

Tras estos procesos se realiza el ataque con el reactivo de Kroll en las muestras antes de proceder al estudio microestructural mediante microscopía óptica. La composición de este reactivo consiste en 85cc de H₂O, 5cc de HNO₃ y 10cc HF.

5.3.2. Observación en microscopía óptica

Para la caracterización microestructural de las muestras se utiliza el microscopio óptico NIKON modelo LV100 (Figura 5.16). Puede utilizarse en campo claro, campo oscuro y luz polarizada incluyendo filtro Nomarski. La magnificación abarca desde 50 aumentos hasta 1000 y los objetivos son

apocromáticos.

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



Figura 5.15 Pulidora metalográfica Struers modelo LaboPol 5 (ITM).

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



Figura 5.16 Microscopio óptico Nikon modelo LV 100 (ITM).

5.3.3. Observación en microscopía electrónica de barrido

El siguiente paso del estudio microestructural de las muestras es el uso del microscopio electrónico de barrido (SEM). Se utiliza un microscopio JEOL JSM 6300 (Figura 5.17) equipado con los siguientes detectores entre otros:

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

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

La señal más común es la de electrones secundarios de baja energía, que da lugar a una imagen topográfica de la superficie. Este contraste se debe

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



Figura 5.17 Microscopio JEOL JSM6300.(UPV)

5.3.4. Análisis por difracción de rayos X

Tras la información proporcionada por los microanálisis realizados con el SEM, el siguiente paso es el análisis de las fases presentes en las muestras. Para ello utilizamos un difractómetro de rayos X CubiX pro PANalytical (Figura 5.18).

La XRD constituye una herramienta básica para la caracterización de materiales cristalinos, que permite por un lado establecer la forma alotrópica bajo la que se presenta una sustancia y por otro analizar sustancias que presentan varias fases constituidas por los mismos elementos. Para la identificación de estas se procede a comparar la posición y la intensidad de las líneas presentes en el espectro problema con todos los espectros de difracción conocidos, los cuales aparecen incluidos en una base de datos que cada año publica la organización ICDD (*Internacional Center for Diffraction Data*). Además, esta técnica permite determinar detalles como la presencia de una orientación preferente en materiales masivos, el tamaño de grano o subgranos y el estado de distorsión de la red.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.



Figura 5.18 Difractómetro CubiX pro PANalytical (ITQ).

5.4. Caracterización mecánica

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

5.4.1. Ensayo de flexión

El ensayo de flexión se realiza en una Máquina Universal de Ensayos estáticos de 50kN INSTRON modelo 4204 (Figura 5.19), con utillaje para hacer flexión en probetas pequeñas.

La máquina nos genera un fichero con los datos de desplazamiento de cabezal y fuerza ejercida, con estos datos podemos obtener el gráfico Fuerza-Desplazamiento, y mediante las ecuaciones (5.6) y (5.7) para probetas de sección rectangular y flexión a 3 puntos, podemos obtener el gráfico Tensión-Deformación.

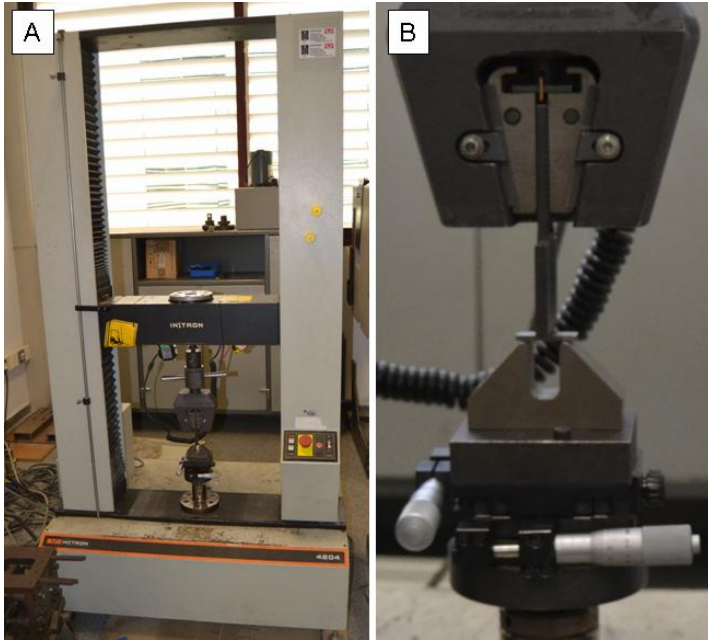


Figura 5.19 Máquina Universal de Ensayos estáticos de 50kN INSTRON modelo 4204 (ITM). A) imagen general y B) detalle del utillaje de flexión.

$$\sigma = \frac{3 * F * L}{2 * b * h^2} \quad (5.6)$$

$$\varepsilon = \frac{6 * h * desp}{L^2} \quad (5.7)$$

Donde:

σ = Tensión

ε = Deformación

F = Fuerza ejercida

$desp$ = Desplazamiento del cabezal

L = Separación de apoyos inferiores

b = Anchura

h = Espesor

Del ensayo de flexión a tres puntos se obtendrán gráficos de fuerza-desplazamiento como el que se muestra en la Figura 5.20. La zona de acomodamiento es el tramo en que la probeta y los apoyos se acoplan hasta que empieza a transmitirse la carga satisfactoriamente. La aparición de esta

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

zona está ligada al equipo de ensayo y por lo tanto no se puede evitar pero si corregir el huelgo que se produce.

Para ello se determina la recta de pendiente máxima, que se superpone sobre la gráfica y el punto de corte de dicha recta con el eje de abscisas se obtiene la corrección del pie, es decir, el valor de desplazamiento que ha de restársele a los siguientes para compensar el efecto y desestimar así la existencia de la zona de acomodamientos.

Con la pendiente de la recta de proporcionalidad determinamos el módulo a flexión de acuerdo con la ecuación (5.9)

La resistencia a flexión se calcula de acuerdo a la Ecuación (5.6) y el valor de fuerza asociado será el mostrado como F_{\max} en la Figura 5.20. La deformación a fuerza máxima, la determinamos mediante la ecuación (5.7), tomando como desplazamiento el correspondiente a la fuerza máxima, corregido por el huelgo. Finalmente la determinación del límite elástico a flexión al 0,2% lo determinamos calculando la deformación correspondiente, trazando una recta paralela a la de máxima pendiente pero desplazada la deformación calculada y leyendo la tensión a la que corresponde este corte.

$$\text{pendiente} = \frac{F}{\text{desp}} \frac{L^2}{4 * b * h^2} \quad (5.8)$$

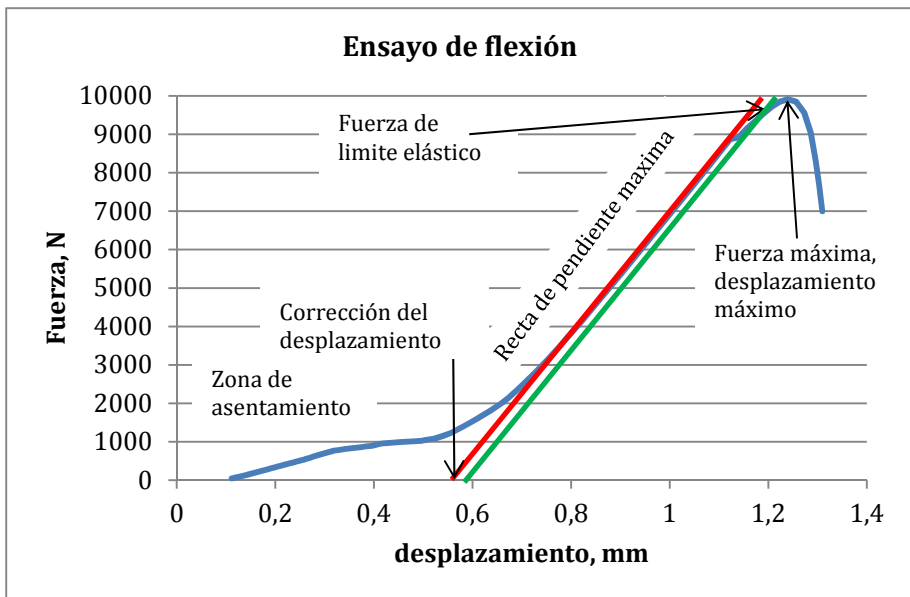


Figura 5.20 Curva fuerza-desplazamiento típica en ensayo de flexión a tres puntos.

5.4.2.Determinación del módulo de elasticidad mediante ultrasonidos.

El método ultrasónico se basa en un fenómeno físico bien conocido: la propagación de ondas en un medio material. Es un método que se utiliza frecuentemente cuando se trata de determinar la uniformidad de un elemento, su espesor, su módulo elástico de Young o de Coulomb. Sin embargo el fenómeno se complica cuando el medio de propagación es heterogéneo, y que las diferentes fases que le componen tienen diferentes propiedades elásticas relativas a la propagación de ondas. Esta heterogeneidad provoca un mal conocimiento de la forma del frente de onda y luego del camino seguido por la onda.

Pero para cualquiera que sea el medio de propagación de las ondas, este método tiene como principales ventajas el necesitar una única medida para obtener un valor representativo, es decir que la dispersión de este ensayo es muy baja. No es un ensayo destructivo, lo que permite conservar intacta la estructura que se ensaya. Aunque no permita evaluar directamente propiedades mecánicas de los materiales.

Por último, los ensayos sólo necesitan un aparato barato y de fácil utilización.

Una onda ultrasónica como todas las ondas de tipo mecánico necesita para propagarse de un medio físico, cuyas partículas permiten la transmisión de dicha onda. En efecto, la propagación es dada por los choques sucesivos de las partículas de este medio, unas contra otras.

Existen cuatro tipos de ondas generadas por un impulso ultrasónico aplicado a un sólido.

- Las ondas longitudinales
- Las ondas transversales
- Las ondas superficiales o de Rayleigh
- Las ondas de Lamb

Cada tipo de onda se caracteriza por su dirección, su velocidad y la energía transportada (ligadas con la dirección de oscilación de las partículas con relación a la dirección de propagación de la onda). Las diferentes velocidades de estas ondas se relacionan y dependen de los parámetros intrínsecos al material como su módulo dinámico elástico E_d , su coeficiente de Poisson, su módulo dinámico de cizalladura o de Coulomb G , y de su densidad.

Este tipo de ensayo no necesita ningún tipo de preparación previa sobre los materiales obtenidos después del sinterizado.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

El equipo utilizado ha sido un ECHOGRAPH de KARL DEUTSCH (Figura 5.21). Mediante esta técnica, se ha medido la velocidad transversal y longitudinal de propagación de la onda ultrasónica y a partir de la ecuación (5.12), junto con la densidad determinada según (5.3) determinamos el módulo elástico.

5.4.2.1. La onda longitudinal

La onda longitudinal o de compresión se propaga perpendicularmente al plano del transductor emisor. Las oscilaciones de las partículas ocurren en la dirección de propagación de la onda. Se denomina también una onda de presión o de densidad. La energía transportada por esta onda es la más importante con respecto a los otros tipos de ondas. En efecto eso es dado al hecho que son las ondas más rápidas y que dan lo más de informaciones sobre la estructura del material. La velocidad viene dado por la expresión (5.9)

$$V_L = \sqrt{\frac{E_d(1 - \nu)}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)\rho}} \quad (5.9)$$

Sean E el módulo dinámico de Young del material que se ensaya,

ν el coeficiente de Poisson, y,

ρ la densidad del material.

5.4.2.2. La onda transversal

En la onda transversal o de cortante, las partículas oscilan en una dirección transversal a la dirección de propagación de la onda, por eso se denomina también onda de cizalladura.

$$V_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad (5.10)$$

siendo

$$G = \frac{E_d}{2(1 + \nu)} \quad (5.11)$$

sustituyendo (5.11) en (5.10) obtenemos

$$V_T = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1 + \nu)}} \quad (5.12)$$

Despejando E de (5.9) y (5.12) nos queda:

$$E = \rho \frac{3V_L^2 V_T^2 - 4V_T^4}{V_L^2 - V_T^2} \quad (5.13)$$

Donde V_L es la velocidad longitudinal, V_T es la velocidad transversal en m/s y ρ la densidad en kg/m^3 .

5.4.2.3. La onda de Rayleig

La onda de Rayleig es una onda superficial que se propaga sólo en la periferia plana o curva (si el material es rugoso) del sólido. Las oscilaciones de las partículas son elípticas, y por eso esta onda tiene una velocidad menor a las dos anteriores. El carácter superficial de esta onda hace que el tiempo de recorrido de una cierta distancia depende de las irregularidades de la superficie que sigue la onda.

Las ondas superficiales penetran en la superficie del sólido en una profundidad equivalente a unas cuantas longitudes de onda. Se engendran por acción de las ondas longitudinal y transversal en el interior del sólido y la discontinuidad que representa la cara limite superficial.

5.4.2.4. Las ondas de Lamb

Las ondas de Lamb o de chapas ocurren cuando el sólido tiene un espesor mucho menor que su anchura o su longitud (así que el modelo de un sólido semi-infinito ya no es válido). El sólido puede ser asimilado a una chapa en la que la onda de superficie pura ya no existe como tal, a no ser que su longitud de onda sea mucho menor que el espesor de la chapa.

Cuando el espesor es del mismo orden de magnitud que la longitud de la onda, ocurren ondas de Lamb que presentan componentes de la oscilación de partículas perpendiculares a la superficie.

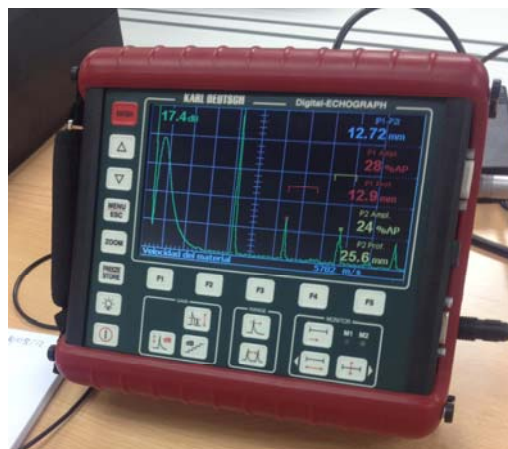


Figura 5.21 Equipo de ultrasonidos KARL DEUTSCH modelo ECHOGRAPH 1090.

5.5. Proceso de oxidación y caracterización del mismo

5.5.1. El análisis termogravimétrico (TGA)

En la termogravimetría (TG) o el análisis termogravimétrico (TGA) la propiedad observada es la masa de la muestra, que se registra como una función del tiempo y la temperatura, mientras se controla la velocidad de calentamiento, la temperatura y composición del gas (SKOOG, 1996). El peso de la muestra puede aumentar o disminuir. Esto depende del material utilizado y el gas de purga utilizado. El gas de purga puede ser inerte (argón, nitrógeno o CO_2), oxidante (oxígeno, aire) o reductor (generalmente mezclas de N_2 y H_2 en diferentes proporciones).

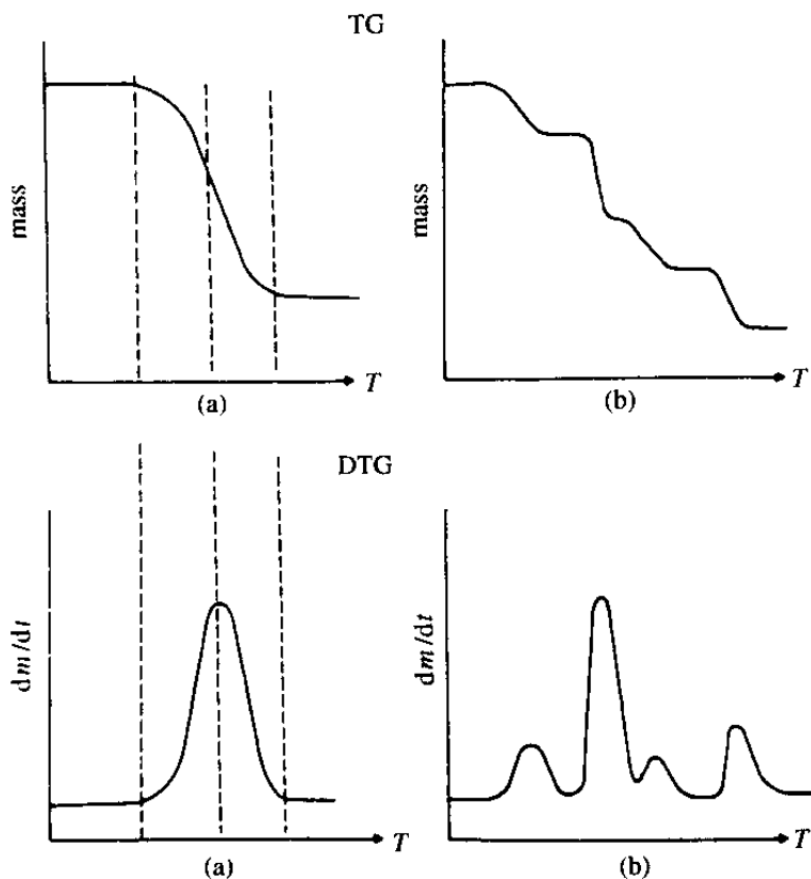


Figura 5.22 Comparación de las curvas de TG y DTG de (FIFIELD, 2000)

Las curvas registradas se denominan curvas TG. Mediante la evaluación de estas curvas se puede deducir información sobre el material. Además, lo usual es utilizar la primera derivada de la masa respecto del tiempo y la temperatura para interpretar mejor el comportamiento del material

(termogravimetría derivada, DTG) (FIFIELD, 2000). En la Figura 5.22 puede observarse unos ejemplos de TG y sus derivadas DTG que se presentan como curvas de signo contrario y mayor resolución.

Sin embargo, en nuestro caso se utiliza la termogravimetría para el estudio del comportamiento de los materiales frente a la oxidación a elevadas temperaturas, lo que supondrá un incremento del peso y por tanto la obtención de curvas contrarias a las representadas en la Figura 5.22 donde se registraba una pérdida de peso (FARALDOS, 2002).

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

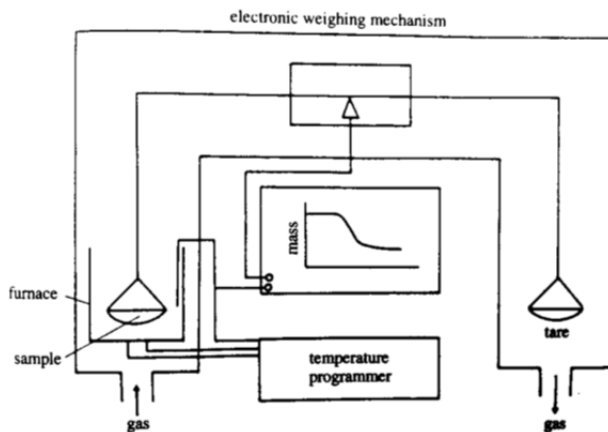


Figura 5.23 Esquema de una termobalanza

En la Figura 5.23 puede apreciarse un esquema de la termobalanza.

La oxidación de las muestras se realiza en un analizador termogravimétrico, TGA Q50 de la casa TA Instruments (Figura 5.24). Para nuestro estudio se han programado una curva de calentamiento utilizando una atmósfera de aire para realizar la oxidación.



Figura 5.24 Analizador termogravimétrico, TGA Q50 (ITM)

Centramos el estudio del TGA a 900°C 200 minutos, realizando interrupciones a ciertas temperaturas y tiempos para estudiar la evolución de la oxidación en las muestras. Para ello se realiza un análisis de la curva TG obtenida para una de las muestras. La curva de la Figura 5.25 corresponde al ensayo de la muestra 63 con el ciclo de 900°C y una permanencia de 200 minutos a dicha temperatura. En el estudio del TGA, tras analizar la curva TG se decide realizar los siguientes ensayos programados:

- Rampa a 10°C/minuto hasta 600°C, hasta donde se observa un comportamiento lineal en la velocidad de oxidación inicial.
- Rampa a 10°C/minuto hasta 800°C.
- Rampa a 10°C/minuto hasta 850°C.
- Rampa a 10°C/minuto hasta 900°C, con mantenimiento isotérmico de 2 minutos, correspondiente al inicio de crecimiento de capa oxidada.
- Rampa a 10°C/minuto hasta 900°C, con mantenimiento isotérmico de 50 minutos, correspondiente a un punto intermedio, donde se evalúa la velocidad de oxidación isotérmica.
- Rampa a 10°C/minuto hasta 900°C, con mantenimiento isotérmico de 200 minutos, correspondiente al final de crecimiento de capa oxidada estudiada.

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

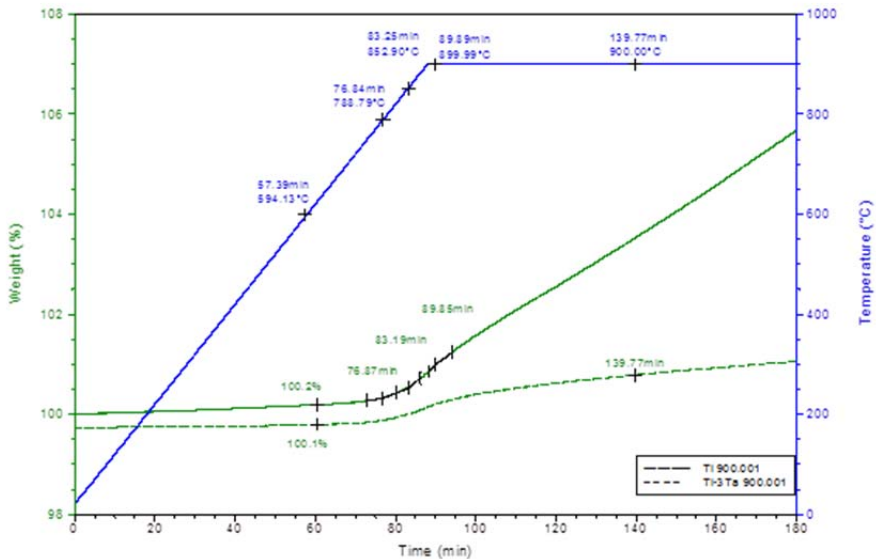


Figura 5.25 Curva TG de la muestra Ti-3%at.Ta, compactada a 300 MPa y sinterizada a 1280°C durante 2 horas (muestra 63), donde se muestra el estudio de las interrupciones.

5.5.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

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

El microscopio de fuerza atómica analiza la superficie con una punta afilada de micras de longitud y menos de 100 Å de diámetro. Dicha punta se encuentra en el extremo libre de una viga en cantilever de 100 a 200 μm de longitud. Inspecciona áreas muy pequeñas con una elevada resolución. Su funcionamiento depende del modo de operación. El AFM puede trabajar con diferentes modos de operación, también determina propiedades físicas de los materiales tales como la viscoelasticidad, la fuerza eléctrica y la fuerza magnética. La medición del movimiento se realiza mediante un láser (Figura 5.26).

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

Existen múltiples modos de funcionamiento, en nuestro caso se ha utilizado el modo Tapping, también llamado de contacto intermitente. En este modo la punta está sometida a una vibración de forma que mide la topografía tocando

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

intermitentemente la superficie de la muestra. De esta forma se asegura evitar la interferencia de la humedad, los arrastres y el atoramiento de la punta en alguna de las cavidades. Además, el Tapping no modifica ni contamina la superficie del material.

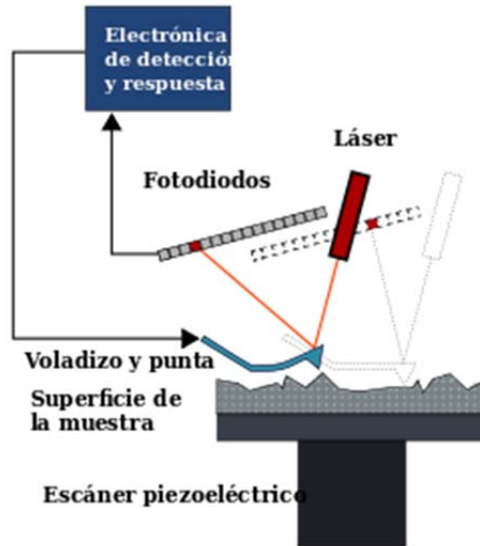


Figura 5.26 Esquema del detector de movimiento del AFM

El equipo que se ha utilizado es un AFM Veeco Multimode (Figura 5.27).

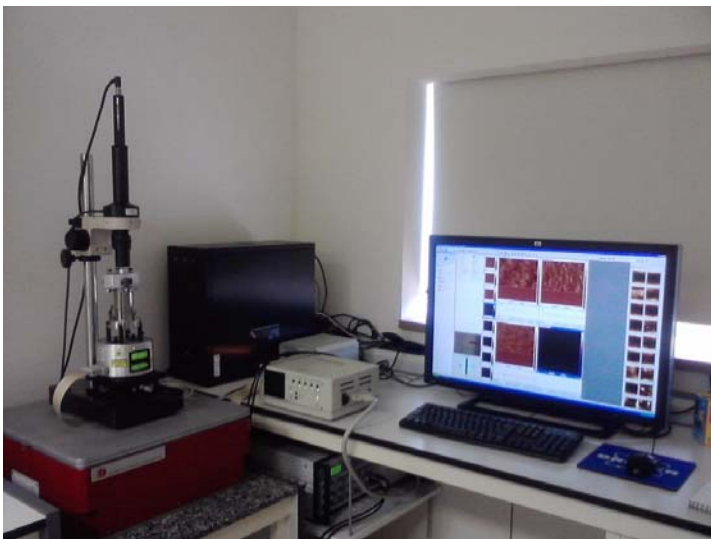


Figura 5.27 AFM Veeco Multimode (UPV)

El AFM se utiliza para observar la topografía de la muestra, obtener información de las diferentes etapas del proceso de oxidación y controlar el incremento del tamaño del cristal con el tiempo y temperatura. Las imágenes

obtenidas se visualizan en una escala de colores según la altura de la zona observada y puede obtenerse una imagen 3D de la superficie de la muestra.

5.5.3. Análisis por espectroscopía Raman

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

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



Figura 5.28 Espectroscopía Raman Renisaw 1000 (ITQ).

La espectroscopía Raman se utiliza para obtener información sobre la composición, estructura y orientación de la capa de óxidos. Se utiliza un equipo RENISAW 1000 acoplado a un microscopio LEYCA (Figura 5.28).

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

6. RESULTADOS

Tras el proceso de compactación y posterior sinterizado de las mezclas seleccionadas para el presente estudio, presentamos los resultados obtenidos en las distintas fases y etapas de la investigación.

6.1. Compactabilidad

Tras la compactación de las diferentes mezclas destinadas a la posterior sinterización, estas se han pesado y medido, obteniéndose los siguientes resultados de densidad en verde y densificación sobre la densidad teórica calculada, (5.1), estos datos se recogen en Tabla 6.1, Tabla 6.2, Tabla 6.3, Tabla 6.4, Tabla 6.5,

Tabla 6.6, Tabla 6.7 y Tabla 6.8

Tabla 6.1 Titanio CP, Compactación a 300 MPa

Código Muestra	Densidad Teórica (g/cm ³)	Peso (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	d _v (g/cm ³)	Densificación (%)
1	4,51	6,023	30,33	12,257	5,546	2,921	64,77
2	4,51	5,978	30,3	12,276	5,533	2,904	64,40
21	4,51	5,984	30,37	12,286	5,378	2,982	66,13
22	4,51	5,998	30,37	12,286	5,423	2,964	65,73
60	4,51	5,911	30,41	12,289	5,349	2,957	65,57
61	4,51	5,925	30,31	12,26	5,259	3,032	67,22
40	4,51	5,88	30,33	12,31	5,387	2,924	64,83
41	4,51	6,021	30,5	12,336	5,434	2,945	65,31
						Media	65,49

Tabla 6.2 Titanio CP, Compactación a 600 MPa

Código Muestra	Densidad Teórica (g/cm ³)	Peso (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	d _v (g/cm ³)	Densificación (%)
9	4,51	6,091	30,3	12,303	4,774	3,422	75,89
10	4,51	6,013	30,3	12,287	4,722	3,421	75,85
29	4,51	6,01	30,4	12,309	4,671	3,439	76,25
30	4,51	6,002	30,36	12,318	4,615	3,478	77,12
69	4,51	5,971	30,45	12,293	4,614	3,458	76,66
70	4,51	5,96	30,48	12,327	4,566	3,474	77,02
48	4,51	6,351	30,34	12,36	4,909	3,450	76,50
49	4,51	6,219	30,48	12,282	4,821	3,446	76,42
						Media	76,46

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

Tabla 6.3 Titanio-3%at. Molibdeno, Compactación a 300 MPa

Código Muestra	Densidad Teórica (g/cm ³)	Peso (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	d _v (g/cm ³)	Densificación (%)
7	4,66	6,247	30,27	12,268	5,575	3,018	64,77
8	4,66	6,261	30,25	12,239	5,431	3,114	66,83
27	4,66	6,162	30,25	12,266	5,32	3,122	67,00
28	4,66	6,155	30,29	12,271	5,377	3,079	66,09
67	4,66	6,296	30,25	12,289	5,539	3,057	65,62
68	4,66	6,238	30,28	12,283	5,41	3,100	66,54
46	4,66	6,274	30,29	12,278	5,531	3,050	65,46
47	4,66	6,204	30,24	12,293	5,443	3,066	65,81
						Media	66,02

Tabla 6.4 Titanio-3%at. Molibdeno, Compactación a 600 MPa

Código Muestra	Densidad Teórica (g/cm ³)	Peso (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	d _v (g/cm ³)	Densificación (%)
15	4,66	6,318	30,29	12,273	4,714	3,606	77,39
16	4,66	6,318	30,29	12,285	4,749	3,575	76,74
35	4,66	6,237	30,33	12,299	4,632	3,610	77,47
36	4,66	6,173	30,29	12,298	4,613	3,593	77,12
75	4,66	6,243	30,32	12,346	4,659	3,580	76,83
76	4,66	6,28	30,46	12,282	4,699	3,573	76,68
54	4,66	6,194	30,48	12,305	4,61	3,583	76,90
55	4,66	6,228	30,32	12,304	4,625	3,610	77,48
						Media	77,08

Tabla 6.5 Titanio-3%at. Niobio, Compactación a 300 MPa

Código Muestra	Densidad Teórica (g/cm ³)	Peso (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	d _v (g/cm ³)	Densificación (%)
5	4,63	6,225	30,29	12,263	5,566	3,011	65,01
6	4,63	6,214	30,3	12,289	5,529	3,019	65,19
25	4,63	6,135	30,36	12,29	5,409	3,040	65,64
26	4,63	6,131	30,3	12,289	5,342	3,082	66,55
65	4,63	6,143	30,29	12,307	5,388	3,059	66,05
66	4,63	6,063	30,4	12,287	5,389	3,013	65,05
44	4,63	6,151	30,29	12,261	5,436	3,047	65,79
45	4,63	6,125	30,35	12,273	5,391	3,050	65,86
						Media	65,64

Tabla 6.6 Titanio-3%at. Niobio, Compactación a 600 MPa

Código Muestra	Densidad Teórica (g/cm ³)	Peso (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	d _v (g/cm ³)	Densificación (%)
13	4,63	6,169	30,3	12,291	4,702	3,523	76,09
14	4,63	6,186	30,29	12,299	4,622	3,592	77,57
33	4,63	6,215	30,32	12,312	4,626	3,599	77,72
34	4,63	6,196	30,46	12,29	4,741	3,492	75,39
73	4,63	6,137	30,34	12,317	4,609	3,563	76,95
74	4,63	6,156	30,44	12,304	4,631	3,550	76,65
52	4,63	6,068	30,29	12,287	4,549	3,585	77,41
53	4,63	6,175	30,33	12,304	4,654	3,555	76,77
						Media	76,82

Tabla 6.7 Titanio-3%at. Tantalio, Compactación a 300 MPa

Código Muestra	Densidad Teórica (g/cm ³)	Peso (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	d _v (g/cm ³)	Densificación (%)
3	4,879	6,473	30,26	12,255	5,444	3,207	65,73
4	4,879	6,543	30,29	12,287	5,427	3,240	66,41
23	4,879	6,49	30,34	12,311	5,319	3,266	66,95
24	4,879	6,497	30,31	12,298	5,3	3,289	67,41
63	4,879	6,399	30,3	12,288	5,325	3,227	66,14
64	4,879	6,437	30,57	12,29	5,328	3,216	65,91
42	4,879	6,509	30,31	12,286	5,42	3,225	66,09
43	4,879	6,467	30,36	12,262	5,338	3,255	66,71
						Media	66,42

Tabla 6.8 Titanio-3%at. Tantalio, Compactación a 600 MPa

Código Muestra	Densidad Teórica (g/cm ³)	Peso (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	d _v (g/cm ³)	Densificación (%)
11	4,879	6,462	30,28	12,294	4,639	3,742	76,69
12	4,879	6,508	30,28	12,287	4,656	3,757	77,00
31	4,879	6,535	30,31	12,331	4,625	3,780	77,48
32	4,879	6,437	30,47	12,322	4,563	3,758	77,02
71	4,879	6,497	30,29	12,289	4,587	3,805	77,99
72	4,879	6,434	30,3	12,286	4,513	3,830	78,50
50	4,879	6,527	30,34	12,453	4,646	3,719	76,22
51	4,879	6,523	30,58	12,318	4,635	3,736	76,57
						Media	77,18

Con los datos calculados de densificación, estudiamos la dispersión en la compactabilidad de las diferentes mezclas y presiones, en la Tabla 6.9, presentamos los resultados obtenidos agrupados para las diferentes mezclas y presiones compactación utilizadas.

Tabla 6.9 Densificación de las diferentes muestras utilizadas

Ti [(300) (600)]		Ti-Mo [(300) (600)]		Ti-Nb [(300) (600)]		Ti-Ta [(300) (600)]	
64,77	75,89	64,77	77,39	65,01	76,09	65,73	76,69
64,40	75,85	66,83	76,74	65,19	77,57	66,41	77,00
66,13	76,25	67,00	77,47	65,64	77,72	66,95	77,48
65,73	77,12	66,09	77,12	66,55	75,39	67,41	77,02
65,57	76,66	65,62	76,83	66,05	76,95	66,14	77,99
67,22	77,02	66,54	76,68	65,05	76,65	65,91	78,50
64,83	76,50	65,46	76,90	65,79	77,41	66,09	76,22
65,31	76,42	65,81	77,48	65,86	76,77	66,71	76,57

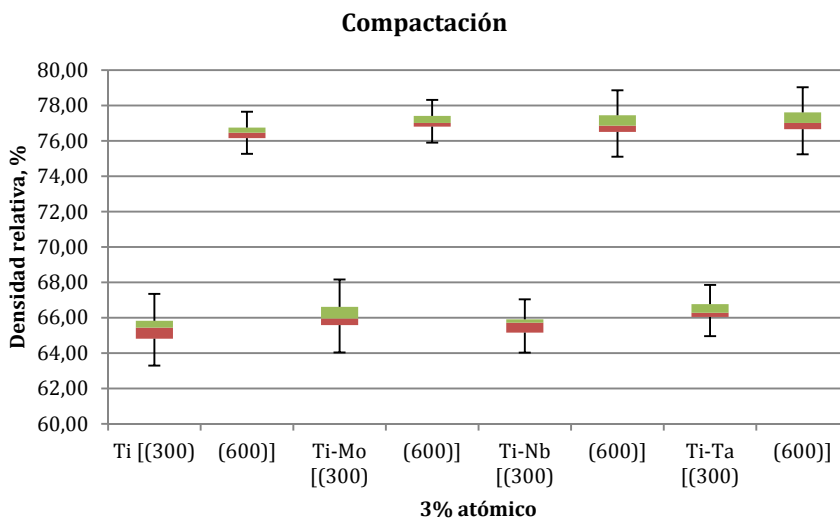


Figura 6.1 Fluctuación de las densificaciones obtenidas.

Tal y como observamos en la Figura 6.1 no existen diferencias significativas entre las mezclas utilizadas, aunque si se observa una clara influencia de la presión de compactación, obteniéndose mejoras superiores a 10 puntos porcentuales en todas las mezclas estudiadas, por esta razón se propone para futuras investigaciones realizar la compactación a la mayor presión posible.

6.2. Sinterización

La sinterización de las muestras, como ya se indicó en apartado 5.2.2. se ha realizado siguiendo cuatro ciclos diferentes. La parte inicial y final común a todos ellos, calentamiento a 15°C/min hasta 850°C, mantenimiento de 30 minutos (fase β), y calentamiento a 10°C/min hasta la temperatura final de sinterización, tras la sinterización enfriamiento a 15°C/min hasta temperatura ambiente. Variando la temperatura y tiempo de sinterización, quedando como sigue:

Ciclo 1: Sinterizado a 1180°C durante 2 horas.

Ciclo 2: Sinterizado a 1180°C durante 3 horas.

Ciclo 3: Sinterizado a 1280°C durante 2 horas.

Ciclo 4: Sinterizado a 1280°C durante 3 horas.

Estos ciclos suponen una carga térmica diferente aplicada al material, provocando dos fenómenos contrapuestos, reducción de la porosidad (obtenidos con alta temperatura y tiempo prolongado) frente al crecimiento de grano (baja temperatura con tiempos cortos), que debemos balancear para obtener la mejor buena difusión posible entre los elementos utilizados en las mezclas binarias objeto de esta investigación.

La carga térmica aplicada a las diferentes muestras sinterizadas quedaría así clasificada: Ciclo 4 > Ciclo 3 > Ciclo 2 > Ciclo 1

Estos ciclos de sinterizado así diseñados, junto con la compactación del polvo a dos presiones diferentes, nos permiten comparar diferentes variables del proceso, siendo un estudio de 3 variables y dos estados, generando un total de 8 posibles situaciones.

Fijando presión y temperatura, comparar el efecto del tiempo de sinterizado para las diferentes mezclas.

Fijando presión y tiempo, analizar el efecto de la temperatura de sinterizado.

Fijando temperatura y tiempo, estudiar el efecto de la presión de compactación en el resultado de los diferentes indicadores estudiados durante esta investigación.

Tras el proceso de sinterizado, las muestras se pesan y miden, para determinar las diferentes contracciones longitudinales, volumétrica, densificación geométrica (5.2), y densidad (5.3), densificación (5.4) y % de poros (5.5), según ASTM C 373-09.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

Tabla 6.10 Caracterización estructural de los sinterizados. Ciclo 1, Compactación: 300MPa

Código Muestra	Aleante	Peso (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	d_s (g/cm ³)	% d_s (%)	D (g)	S (g)	M (g)	ρ (g/cm ³)	%d (%)
1	Ti	5,95	27,099	11,101	5,066	3,909	86,6	3,03	2,30	3,04	4,128	91,5
2	Ti	6,00	27,07	11,065	5,091	3,941	87,3	2,98	2,27	2,99	4,156	92,1
7	Mo	6,24	27,182	11,011	5,265	3,964	85,0	3,36	2,60	3,40	4,210	90,3
8	Mo	6,25	27,341	11,125	4,991	4,121	88,4	3,06	2,35	3,07	4,241	91,0
5	Nb	6,22	27,144	11,047	5,226	3,972	85,7	3,20	2,46	3,22	4,232	91,3
6	Nb	6,2	27,259	11,052	5,07	4,059	87,6	3,20	2,46	3,21	4,252	91,8
3	Ta	6,46	27,118	11,05	4,985	4,327	88,6	6,52	5,10	6,54	4,539	93,0
4	Ta	6,52	27,41	11,019	5,141	4,203	86,1	3,42	2,68	3,43	4,538	93,0

Tabla 6.11 Caracterización estructural de los sinterizados. Ciclo 1, Compactación: 600MPa

Código Muestra	Aleante	Peso (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	d_s (g/cm ³)	% d_s (%)	D (g)	S (g)	M (g)	ρ (g/cm ³)	%d (%)
9	Ti	6,07	28,493	11,642	4,515	4,058	89,9	6,07	4,65	6,08	4,256	94,3
10	Ti	6,00	28,371	11,573	4,484	4,077	90,3	5,99	4,60	6,01	4,256	94,3
15	Mo	6,27	28,591	11,613	4,51	4,190	89,9	3,16	2,45	3,17	4,365	93,6
16	Mo	6,29	28,495	11,611	4,53	4,202	90,1	3,44	2,66	3,45	4,368	93,7
13	Nb	6,16	28,557	11,595	4,483	4,154	89,7	3,15	2,44	3,16	4,377	94,5
14	Nb	6,16	28,559	11,566	4,588	4,070	87,8	3,61	2,79	3,61	4,388	94,7
11	Ta	6,46	28,434	11,574	4,387	4,474	91,7	3,25	2,56	3,26	4,673	95,7
12	Ta	6,49	28,445	11,665	4,387	4,461	91,4	3,37	2,65	3,38	4,673	95,7

Tabla 6.12 Caracterización estructural de los sinterizados. Ciclo 2, Compactación: 300MPa

Código Muestra	Aleante	Peso (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	d_s (g/cm ³)	% d_s (%)	D (g)	S (g)	M (g)	ρ (g/cm ³)	%d (%)
21	Ti	5,97	27,251	11,187	4,926	3,979	88,2	5,97	4,57	5,98	4,226	93,6
22	Ti	5,98	27,15	11,187	4,951	3,977	88,1	5,98	4,57	5,99	4,219	93,5
27	Mo	6,14	27,31	11,081	4,904	4,143	88,9	3,13	2,41	3,13	4,335	93,0
28	Mo	6,12	27,196	11,019	4,933	4,143	88,9	3,17	2,44	3,17	4,313	92,5
25	Nb	6,12	27,29	11,082	4,91	4,123	89,0	3,31	2,55	3,32	4,336	93,6
26	Nb	6,12	27,156	11,051	4,922	4,147	89,5	3,32	2,56	3,33	4,320	93,2
23	Ta	6,48	27,27	11,087	4,87	4,402	90,2	6,47	5,08	6,49	4,608	94,4
24	Ta	6,48	27,189	11,053	4,868	4,434	90,8	6,48	5,09	6,50	4,579	93,8

Tabla 6.13 Caracterización estructural de los sinterizados. Ciclo 2, Compactación: 600MPa

Código Muestra	Aleante	Peso (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	d_s (g/cm ³)	% d_s (%)	D (g)	S (g)	M (g)	ρ (g/cm ³)	%d (%)
29	Ti	5,99	28,395	11,573	4,423	4,127	91,5	5,99	4,61	6,00	4,303	95,4
30	Ti	5,99	28,501	11,611	4,392	4,122	91,4	5,98	4,60	6	4,302	95,4
35	Mo	6,22	28,493	11,551	4,464	4,234	90,8	3,63	2,81	3,64	4,421	94,8
36	Mo	6,16	28,488	11,569	4,429	4,221	90,6	3,70	2,87	3,70	4,422	94,9
33	Nb	6,18	28,308	11,508	4,493	4,225	91,2	3,29	2,55	3,30	4,397	94,9
34	Nb	6,19	28,456	11,603	4,445	4,221	91,1	6,19	4,80	6,20	4,417	95,3
31	Ta	6,42	28,305	11,53	4,366	4,506	92,3	3,86	3,05	3,87	4,730	96,9
32	Ta	6,52	28,386	11,561	4,397	4,521	92,6	6,52	5,15	6,53	4,706	96,4

Tabla 6.14 Caracterización estructural de los sinterizados. Ciclo 3, Compactación: 300MPa

Código Muestra	Aleante	Peso (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	d_s (g/cm ³)	% d_s (%)	D (g)	S (g)	M (g)	ρ (g/cm ³)	%d
60	Ti	5,90	27,153	11,092	4,87	4,021	89,1	5,89	4,51	5,91	4,220	93,5
61	Ti	5,90	27,331	11,07	4,83	4,044	89,6	5,90	4,52	5,92	4,213	93,4
67	Mo	6,28	27,003	10,964	5,07	4,185	89,8	6,28	4,85	6,29	4,372	93,8
68	Mo	6,22	27,151	11,024	4,98	4,177	89,6	6,22	4,81	6,23	4,381	94,0
65	Nb	6,13	27,066	10,973	4,94	4,180	90,2	3,41	2,64	3,41	4,387	94,7
66	Nb	6,04	27,069	11,049	4,82	4,196	90,6	3,36	2,60	3,37	4,384	94,6
63	Ta	6,38	27,05	11,013	4,81	4,459	91,3	6,38	5,01	6,39	4,639	95,0
64	Ta	6,42	27,072	10,99	4,83	4,468	91,5	6,42	5,04	6,43	4,637	95,0

Tabla 6.15 Caracterización estructural de los sinterizados. Ciclo 3, Compactación: 600MPa

Código Muestra	Aleante	Peso (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	d_s (g/cm ³)	% d_s (%)	D (g)	S (g)	M (g)	ρ (g/cm ³)	%d
69	Ti	5,95	28,455	11,552	4,38	4,140	91,7	5,95	4,59	5,96	4,325	95,9
70	Ti	5,94	28,407	11,544	4,39	4,129	91,5	5,94	4,58	5,95	4,343	96,2
75	Mo	6,23	28,325	11,512	4,45	4,293	92,1	3,51	2,74	3,52	4,483	96,2
76	Mo	6,26	28,318	11,527	4,46	4,300	92,2	3,16	2,45	3,16	4,463	95,8
73	Nb	6,12	28,34	11,506	4,38	4,289	92,6	6,11	4,75	6,12	4,465	96,4
74	Nb	6,14	28,32	11,52	4,39	4,286	92,5	3,37	2,62	3,38	4,477	96,6
71	Ta	6,48	28,289	11,52	4,36	4,567	93,6	6,48	5,13	6,49	4,766	97,6
72	Ta	6,42	28,265	11,518	4,30	4,586	94,0	3,46	2,74	3,47	4,757	97,5

Tabla 6.16 Caracterización estructural de los sinterizados. Ciclo 4, Compactación: 300MPa

Código Muestra	Aleante	Peso (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	d_s (g/cm ³)	% d_s (%)	D (g)	S (g)	M (g)	ρ (g/cm ³)	%d
40	Ti	5,86	26,81	10,99	4,86	4,093	90,7	0,97	0,74	0,98	4,213	93,4
41	Ti	6,01	26,97	10,97	4,95	4,103	90,9	1,00	0,76	1,00	4,206	93,2
46	Mo	6,26	26,90	10,91	4,996	4,272	91,7	0,99	0,76	0,99	4,346	93,2
47	Mo	6,19	26,96	10,95	4,952	4,234	90,8	0,98	0,76	0,98	4,358	93,5
44	Nb	6,14	26,83	10,94	5	4,182	90,3	1,24	0,96	1,25	4,367	94,3
45	Nb	6,11	26,90	10,97	4,908	4,215	91,0	1,24	0,95	1,24	4,372	94,4
42	Ta	6,49	27,03	10,97	4,89	4,478	91,7	1,23	0,97	1,24	4,609	94,4
43	Ta	6,45	26,94	10,97	4,829	4,519	92,6	1,23	0,96	1,23	4,597	94,2

Tabla 6.17 Caracterización estructural de los sinterizados. Ciclo 4, Compactación: 600MPa

Código Muestra	Aleante	Peso (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	d_s (g/cm ³)	% d_s (%)	D (g)	S (g)	M (g)	ρ (g/cm ³)	%d
48	Ti	6,33	28,256	11,48	4,68	4,176	92,5	6,33	4,89	6,35	4,357	96,6
49	Ti	6,21	28,142	11,475	4,587	4,192	92,9	6,20	4,79	6,21	4,360	96,6
54	Mo	6,18	28,475	11,501	4,431	4,260	91,4	6,18	4,82	6,19	4,521	97,0
55	Mo	6,21	28,238	11,509	4,478	4,273	91,7	6,21	4,85	6,23	4,512	96,8
52	Nb	6,05	28,225	11,488	4,37	4,273	92,2	6,05	4,72	6,06	4,501	97,2
53	Nb	6,16	28,133	11,457	4,458	4,287	92,5	6,15	4,8	6,17	4,492	96,9
50	Ta	6,51	28,173	11,453	4,416	4,569	93,6	6,51	5,15	6,51	4,784	98,0
51	Ta	6,51	28,211	11,479	4,4	4,569	93,6	6,50	5,15	6,51	4,790	98,1

6.2.1. Contracción

Con los datos de las Tabla 6.10, Tabla 6.11, Tabla 6.12, Tabla 6.13,

Tabla 6.14, Tabla 6.15, Tabla 6.16 y Tabla 6.17, calculamos la variación dimensional porcentual media; obteniendo los siguientes resultados.

Ti	Ti-Mo	Ti-Nb	Ti-Ta	Ti	Ti-Mo	Ti-Nb	Ti-Ta
10,66	9,91	10,21	9,93	6,16	5,76	5,73	6,08
10,43	9,97	10,25	10,21	6,35	6,00	6,60	6,73
10,27	10,54	10,79	11,09	6,68	6,80	6,77	6,65
11,57	11,01	11,37	11,03	7,26	6,71	7,03	7,44

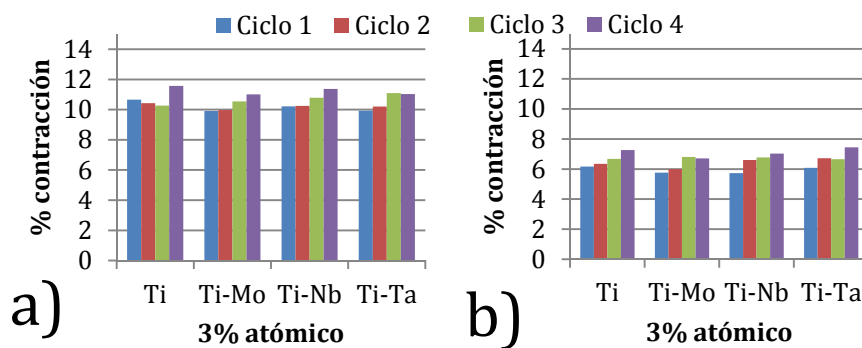


Figura 6.2 Influencia del ciclo de tratamiento en la variación en longitud (%). a) 300 MPa; b) 600 MPa

Como se puede observar en la Figura 6.2, la contracción media en longitud supera el 10% al compactar se compacta a 300MPa, y 6,5% a 600MPa.

Ti	Ti-Mo	Ti-Nb	Ti-Ta	Ti	Ti-Mo	Ti-Nb	Ti-Ta
9,65	9,67	9,99	10,08	5,59	5,43	5,81	5,46
8,95	9,93	9,95	10,03	5,86	6,00	6,06	6,34
9,72	10,52	10,46	10,48	6,19	6,45	6,48	6,25
10,86	11,03	10,64	10,59	6,85	6,50	6,69	7,42

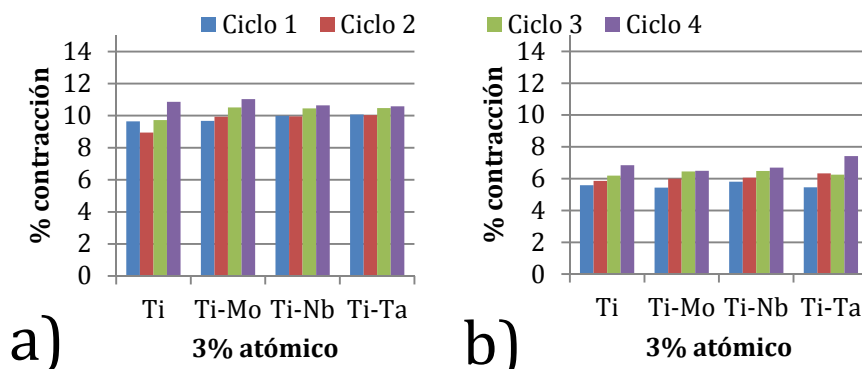


Figura 6.3 Influencia del ciclo de tratamiento en la variación en anchura (%). a) 300 MPa; b) 600 MPa

Ti	Ti-Mo	Ti-Nb	Ti-Ta	Ti	Ti-Mo	Ti-Nb	Ti-Ta
8,32	6,83	7,21	6,85	5,23	4,47	2,70	5,60
8,55	8,04	8,54	8,30	5,07	3,81	4,56	4,62
8,57	8,19	9,46	9,51	4,46	4,74	5,09	4,87
9,34	9,35	8,49	9,66	4,76	3,53	4,07	5,01

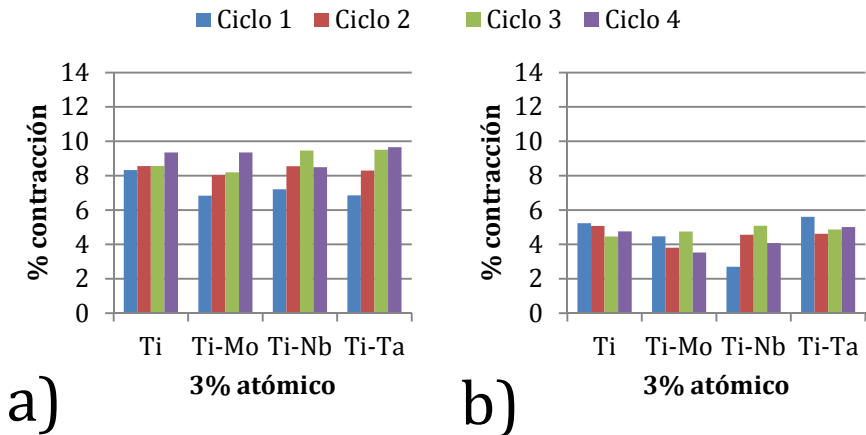


Figura 6.4 Influencia del ciclo de tratamiento en la variación en espesor (%). a) 300 MPa; b) 600 MPa

Ti	Ti-Mo	Ti-Nb	Ti-Ta	Ti	Ti-Mo	Ti-Nb	Ti-Ta
26,00	24,19	25,01	24,55	16,05	14,86	13,61	16,19
25,42	25,43	26,09	25,92	16,31	15,01	16,27	16,67
25,93	26,50	27,68	27,97	16,36	16,95	17,24	16,75
28,54	28,23	27,52	28,13	17,72	15,85	16,78	18,61

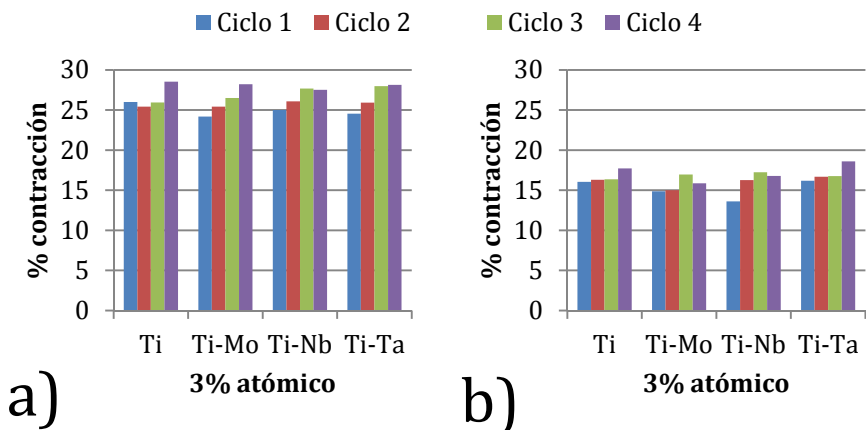


Figura 6.5 Influencia del ciclo de tratamiento en la variación en volumen (%). a) 300 MPa; b) 600 MPa

Como se observa en la Figura 6.3, la contracción media en anchura supera

igualmente el 10% cuando se compacta a 300MPa, y 6% al compactar a 600MPa. Como se observa en la Figura 6.4, la contracción media en espesor (dirección de compactación) supera el 8% cuando se compacta a 300MPa, y 4% al compactar a 600MPa. Se observa en los resultados de compactación en la dirección axial son mejores que en las direcciones normales a la compactación.

Como observamos en la Figura 6.5, la contracción volumétrica supera el 26% de media al compactar de 300MPa y 16% al compactar a 600MPa

6.2.2. Densificación

En la Tabla 6.1, Tabla 6.2, Tabla 6.3, Tabla 6.4, Tabla 6.5,

Tabla 6.6, Tabla 6.7 y Tabla 6.8, se encuentran calculados los índices de densificación de los compactos, % d_v ; y en la Tabla 6.10, Tabla 6.11, Tabla 6.12, Tabla 6.13,

Tabla 6.14, Tabla 6.15, Tabla 6.16 y Tabla 6.17, se encuentran los índices de densificación geométrica de los sinterizados, % d_s ; y el obtenido por el método de Arquímedes, % d .

En la Figura 6.6, Figura 6.7, Figura 6.8 y Figura 6.9, podemos comparar la influencia de la presión de compactación y del ciclo de sinterizado sobre las densificaciones en verde geométrica, geométrica sinterizada y ASTM C 373. Indicar que la densidad determinada siguiendo el principio de Arquímedes, será la utilizada en la determinación del módulo de elasticidad por ultrasonidos, al considerarse la más precisa.

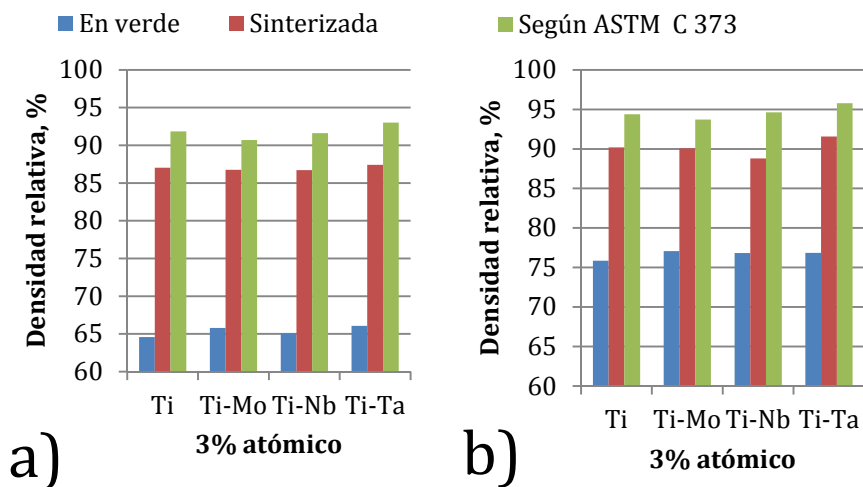


Figura 6.6 Ciclo I (1180°C/2h): Evolución de la densificación. a) 300MPa; b) 600MPa

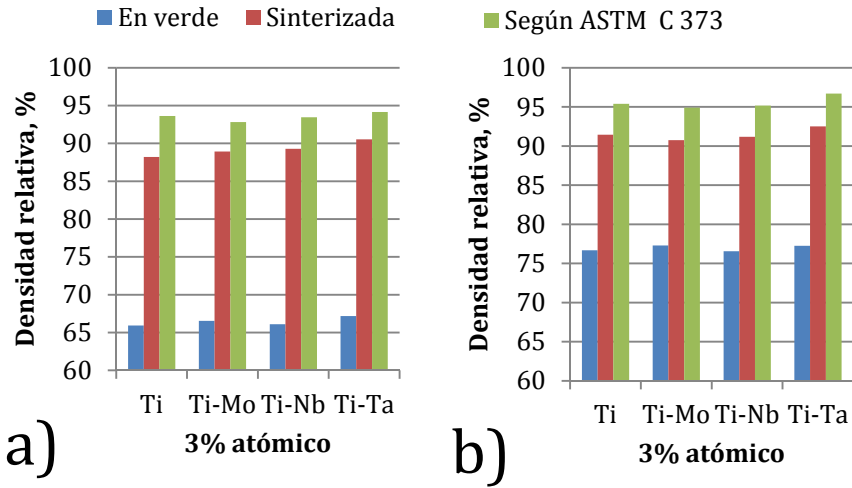


Figura 6.7 Ciclo 2 (1118°C/3h): Evolución de la densificación. a) 300MPa; b) 600MPa

Como se puede observar, aunque existen diferencias en la densificación en verde, tras el proceso de sinterización, en todas las condiciones desarrolladas se obtienen densificaciones superiores al 90%, siendo el tratamiento a 600MPa combinado con el ciclo 4 (1280°C/3h) el que resulta con las mejores densificaciones, superiores en todos los casos al 96%, indicativo de porosidades inferiores al 4%.

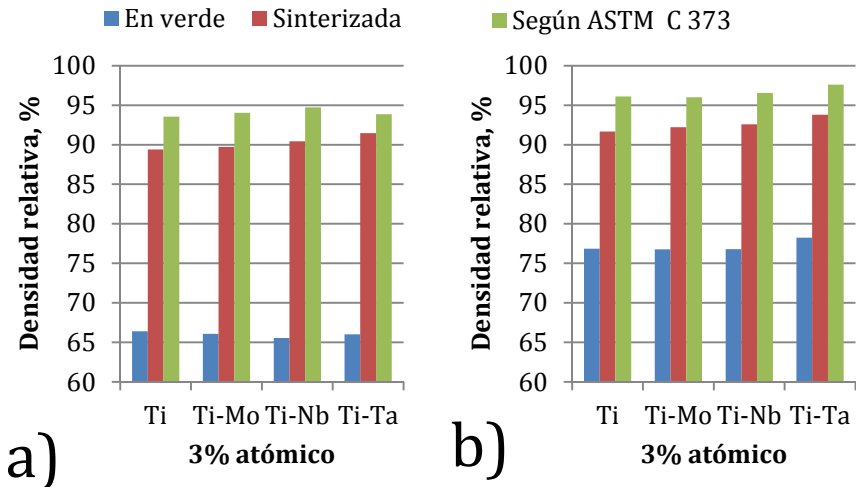


Figura 6.8 Ciclo 3 (1280°C/2h): Evolución de la densificación. a) 300MPa; b) 600MPa

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

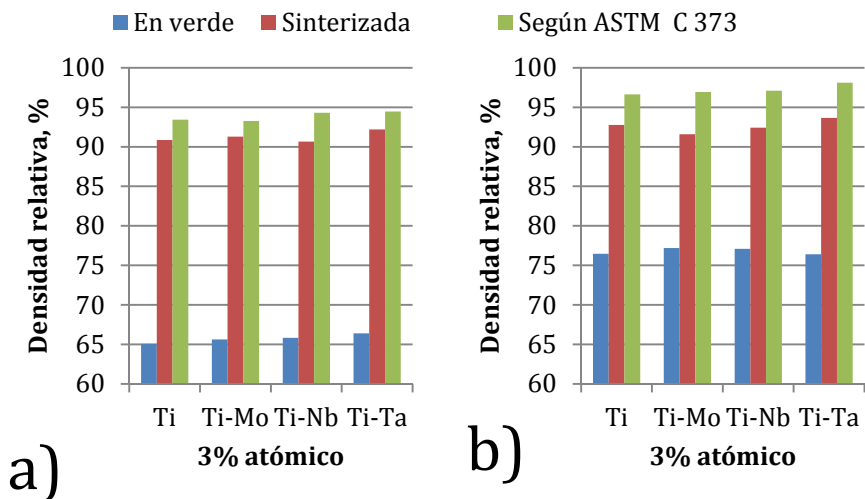


Figura 6.9 Ciclo 4 (1280°C/3h): Evolución de la densificación. a) 300MPa; b) 600MPa

En la Figura 6.10 y Figura 6.11 se puede observar el efecto de la densificación, determinada por Arquímedes, al compactar a 300 MPa y 600 MPa. Al compactar a 300 MPa, Figura 6.10 a), se observa una distribución de densificación bastante errática, cosa que no ocurre al compactar a 600 MPa, Figura 6.11 a), donde se observa una marcada tendencia a aumentar la densificación al aumentar la carga térmica sufrida, función del ciclo.

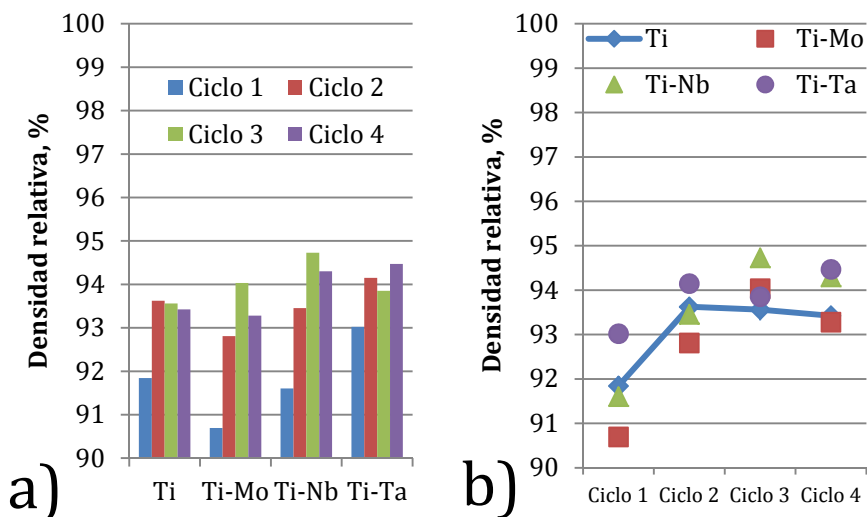


Figura 6.10 Comparativa de densificación, 300MPa. a) Agrupado por aleante; b) Agrupado por Ciclo

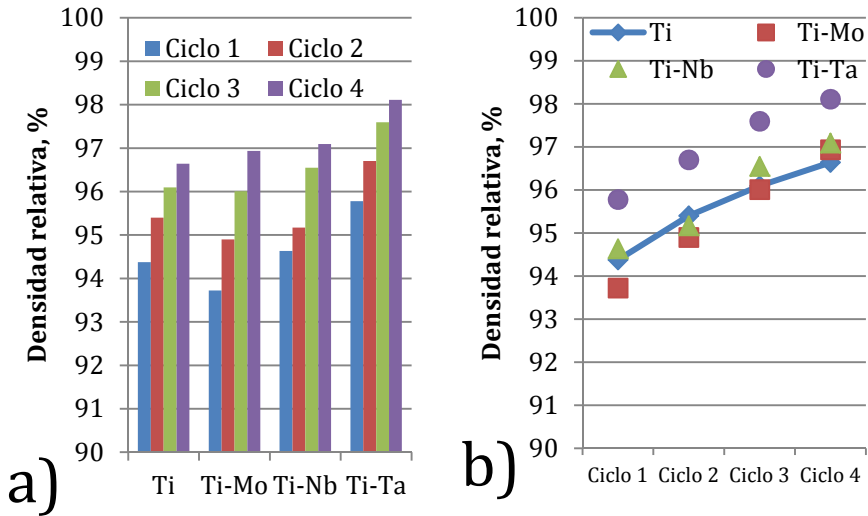


Figura 6.11 Comparativa de densificación, 600 MPa. a) Agrupado por aleante; b) Agrupado por Ciclo

En la Figura 6.10 b) se observa una estabilización de la densificación a 300MPa con los ciclos 2, 3 y 4, quedando porosidades superiores al 5% en todos los casos, la mayor separación entre las partículas de polvo al compactar a 300 MPa genera grandes contracciones y obteniéndose porosidades elevadas.

En la Figura 6.11 b) se observa un crecimiento en la densificación al aumentar la carga térmica, función del ciclo, no habiéndose alcanzado una estabilización, lo cual debería estudiarse de cara a mejorar esta densificación. Las porosidades se sitúan en el mejor de los casos por debajo del 4%, llegando al 2% para el sistema binario Ti-Ta, tras compactar a 600 MPa y aplicar el ciclo térmico 4.

Otro punto a señalar es que las mejores densificaciones obtenidas al compactar a 300MPa, están o por debajo o similares a las obtenidas al compactar a 600MPa y aplicando el Ciclo 1, el de menor temperatura y tiempo. Por lo que es de esperar menor oxidación y menor crecimiento de grano en estas condiciones. Es por lo que mejorar la presión de compactación podría mejorarnos en la resistencia a la oxidación y limitar el crecimiento de grano.

6.3. Caracterización microestructural

Para la realización del estudio microestructura, en realidad hubo que realizar antes los ensayos de flexión y medición por ultrasonidos, tal y como se observa en la Figura 5.12. Tras el ensayo de flexión, una parte se reserva y la otra se corta para extraer la fractura que se observara por SEM y se corta una fracción que se preparara para su observación por microscopia óptica y electrónica.

6.3.1. Microscopia óptica.

Como ya se indicó en el apartado 4.2 y en la Tabla 5.2, las muestras disponibles son 64. La preparación de todas ellas supone un trabajo que supera el ámbito de esta investigación, por lo que sólo se han preparado algunas muestras para poder analizar las estructuras y fases obtenidas en la peor condición del procesado, 300MPa combinado con el Ciclo 1 (1118°C/2h), y compararlas con las obtenidas con el procesado a 300 y 600MPa combinado con el Ciclo 3.

En la Tabla 6.10, se recojen los datos de densificación, que junto con la ecuación (5.4) nos permite determinar la porosidad para la compactación a 300 MPa y Ciclo de sinterizado 1. En la

Tabla 6.14 se recoge los datos correspondientes a la compactación a 300MPa y Ciclo 3. En la Figura 6.12, se observan las muestras metalográficas en estado de pulido y con iluminación con campo claro, donde se corrobora la tendencia observada en la determinación de la porosidad por el método de Arquímedes, siendo menor la porosidad al aumentar la temperatura de sinterización, en A ($\approx 8\%$ de porosidad) vs B ($\approx 6,5\%$); C ($\approx 9,4\%$) vs D ($\approx 6,1\%$); E ($\approx 8,5\%$) vs F ($\approx 5,4\%$) y G ($\approx 7\%$) vs H ($\approx 5\%$). En esta comparativa se mantiene fija la presión y el tiempo de sinterizado, observándose pues solamente el efecto de la temperatura sobre la porosidad.

En la Figura 6.13 se observan las muestras metalográficas en estado de ataque químico con reactivo de Kroll y con iluminación con luz polarizada, donde se observa el tamaño de grano de las mezclas analizadas podemos observar que el tamaño de grano aumenta con el aumento de la temperatura, manteniendo constantes las demás variables (presión de compactación y tiempo de sinterizado) al igual que en el caso anterior (Figura 6.12). En todos los casos A vs B; C vs D; E vs F y G vs H, se observa este efecto.

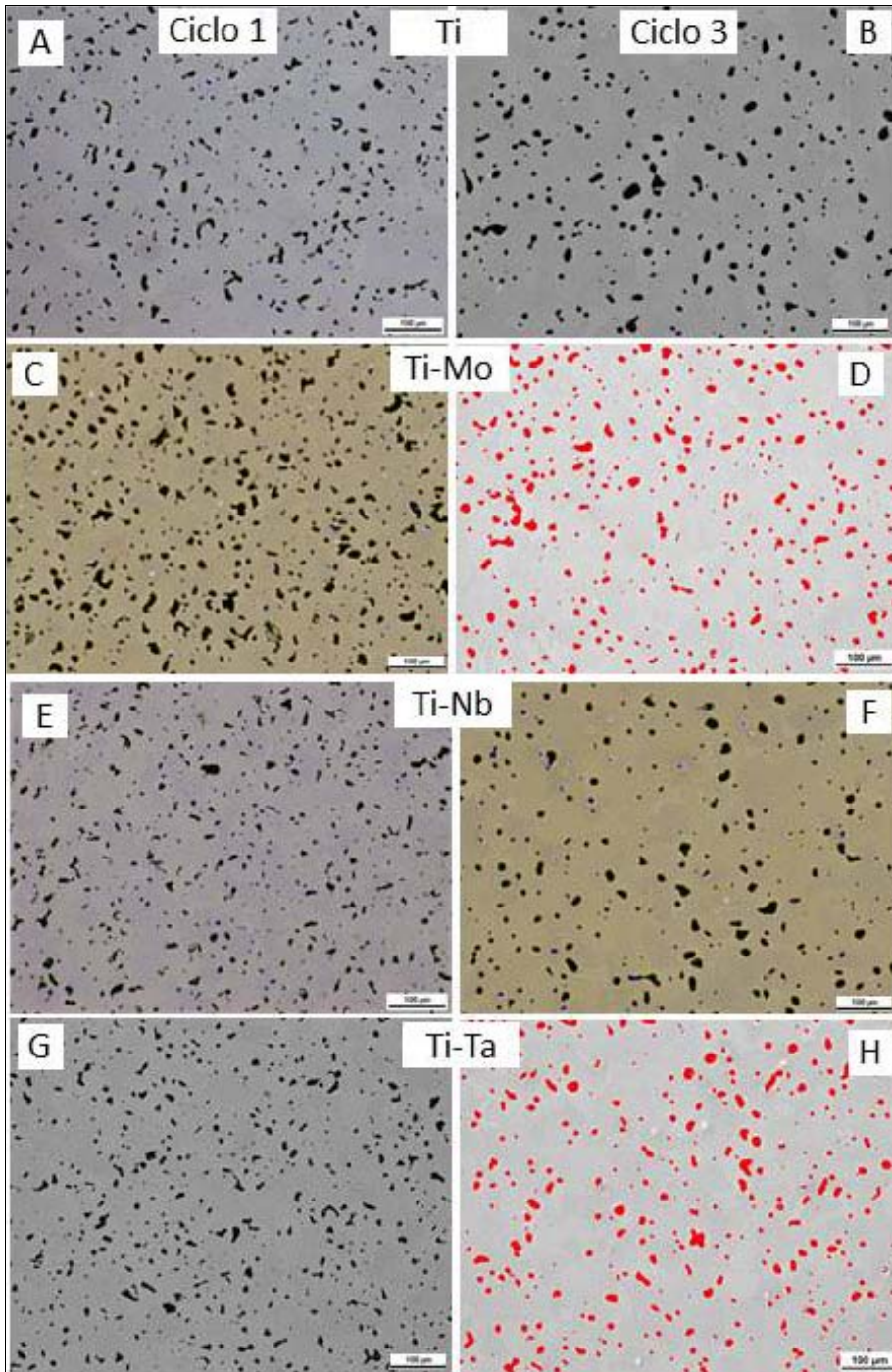


Figura 6.12 Imágenes de microscopía óptica (x100). Pulido. Que muestra el efecto de la temperatura de sinterizado sobre la porosidad para los cuatro materiales investigados.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

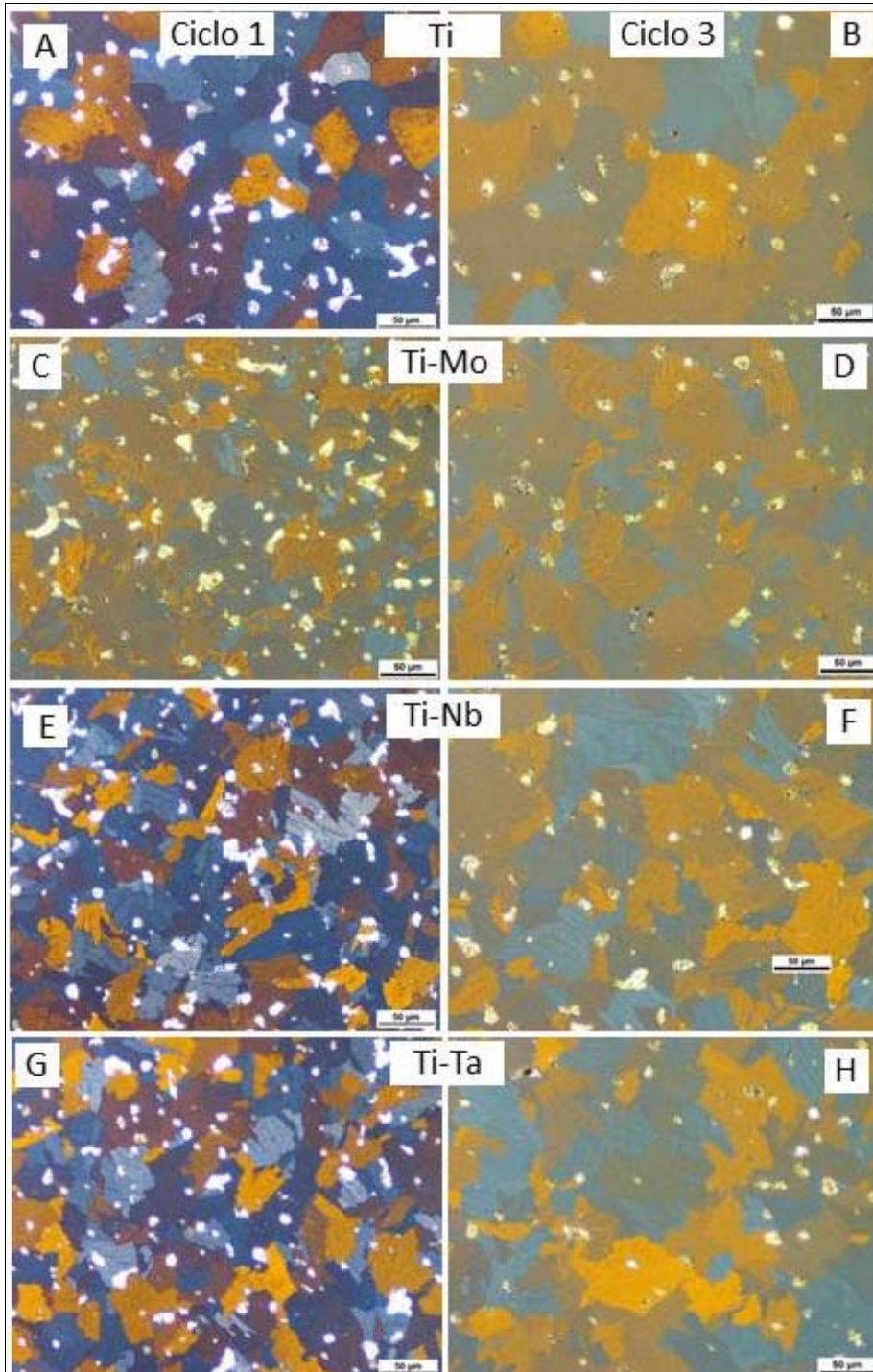


Figura 6.13 Imágenes de microscopía óptica (x200) con luz polarizada que muestran el efecto de la temperatura de sinterizado sobre el tamaño de grano para los cuatro materiales

6.3.2. Microscopia electrónica de barrido.

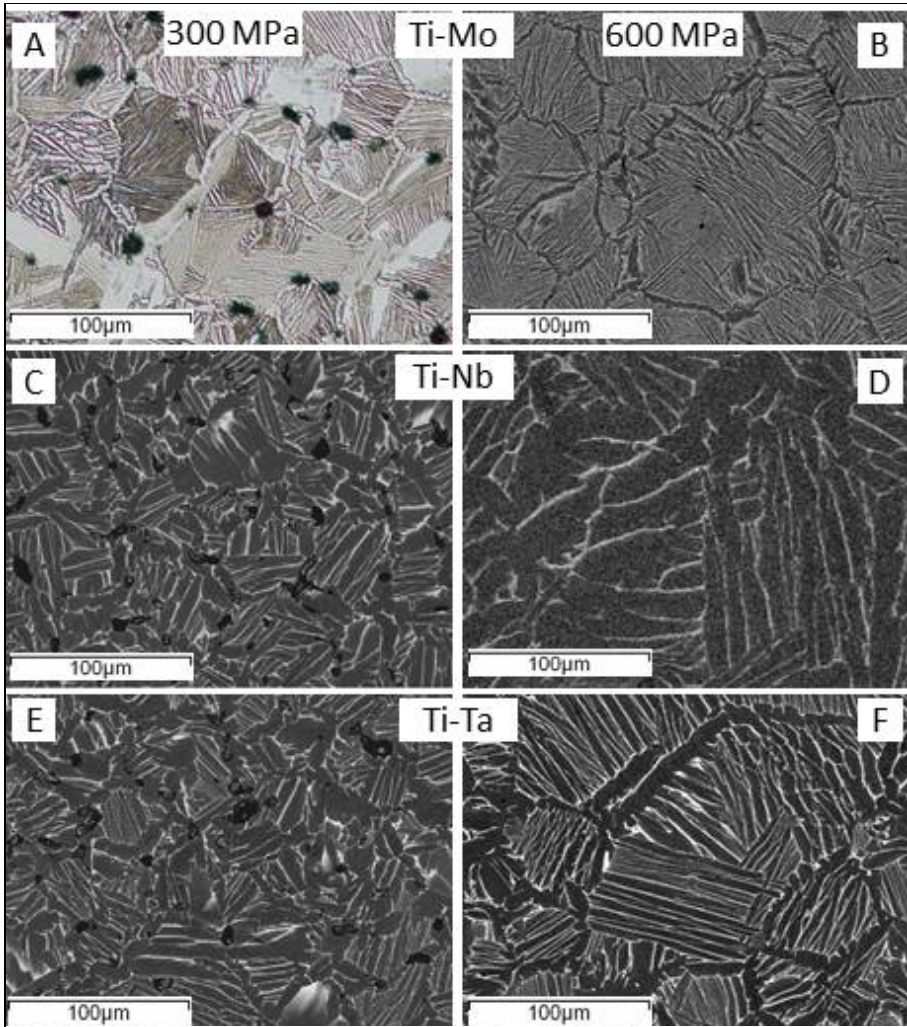


Figura 6.14 Ciclo 3. Comparativa del efecto de la presión de compactación

En la Figura 6.14 analizamos el efecto de la presión de compactación, para todos los casos analizados, el aumento de presión da como resultado estructuras más groseras. Combinando adecuadamente, la presión con el ciclo de sinterizado se podría controlar la porosidad y el tamaño de grano.

En la Figura 6.15 se observa las microestructuras obtenidas mediante microscopia óptica tras el ataque con el reactivo de Kroll frente a las obtenidas directamente utilizando microscopia electrónica de barrido con detector de electrones retrodispersados. Observamos que la estructura es similar, cambiando únicamente la coloración de las fases presentes. Siendo pues una buena opción este tipo de observación cuando se necesita preservar

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

la superficie en estado de pulido para otro tipo de análisis, evitando así tener que repulir las muestras.

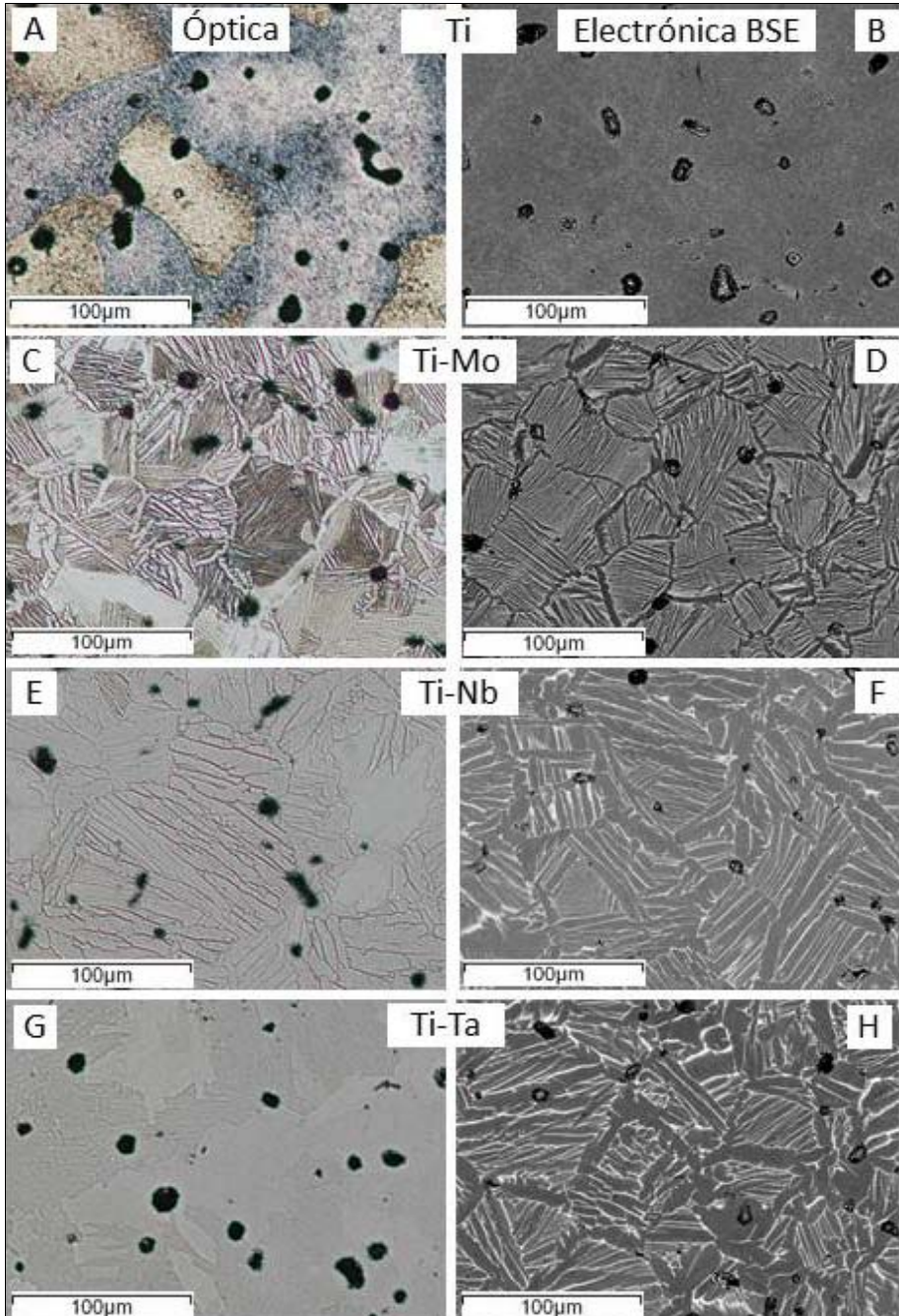


Figura 6.15 300MPa. Ciclo 3. Ataque químico, Kroll. Microscopia óptica vs. microscopia electrónica BSE

En la Figura 6.15, se puede observar la presencia de la fase α , ésta inicia su formación a partir del borde de grano β donde forma una red en borde de grano y posteriormente crece formando agujas hacia el interior del grano, formando una estructura para las aleaciones de Ti-3%atMo de tipo cesta (C) y (D). La estructura para las aleaciones Ti-3%atNb y Ti-3%atTa, son del tipo casi- α . Observando el tipo de formación, se aprecia un mayor tamaño de las partículas de fase en la aleación con Nb (E) y (F), frente a las de Ta (G) y (F). Esto nos hace pensar que la difusión del sistema Ti-Mo es peor que la de los sistemas Ti-Nb y Ti-Ta.

6.4. Caracterización mecánica

Las muestras tras su caracterización geométrica se caracterizan mecánicamente, en primer lugar y con el objeto de disponer de la mayor superficie de muestra se someten las muestras a la caracterización por ultrasonidos y posteriormente se ensayan a flexión hasta rotura.

6.4.1. Determinación del módulo de Young por ultrasonidos.

Para poder determinar en módulo de Young utilizaremos la ecuación (5.3), en la cual necesitamos conocer la densidad de la muestra, y las velocidades de transmisión de las ondas longitudinales y transversales.

La densidad ya se determinó y se encuentra tabulada en la Tabla 6.10, Tabla 6.11, Tabla 6.12, Tabla 6.13,

Tabla 6.14, Tabla 6.15, Tabla 6.16 y Tabla 6.17, aunque para mayor facilidad las volveremos a indicar agrupadas por tratamientos junto con las velocidades de transmisión longitudinales y transversales.

Tabla 6.18 Módulo de Young determinado por ultrasonidos para el Ciclo 1

Ciclo 1: 1180°C / 2 h										
	300MPa					600 MPa				
	Código Muestra	Densidad (g/cm ³)	V _L (m/s)	V _T (m/s)	E (GPa)	Código Muestra	Densidad (g/cm ³)	V _L (m/s)	V _T (m/s)	E (GPa)
Ti	1	4,128	5779	2872	91,0	9	4,256	5894	2929	97,6
	2	4,156	5748	2857	90,6	10	4,256	6042	3003	102,5
Ti-Mo	7	4,210	5714	2840	90,7	15	4,365	5731	2848	94,6
	8	4,241	5520	2743	85,3	16	4,368	5766	2866	95,8
Ti-Nb	5	4,232	5706	2836	91,0	13	4,377	5718	2842	94,5
	6	4,252	5519	2743	85,5	14	4,388	5895	2930	100,6
Ti-Ta	3	4,539	5546	2756	92,1	11	4,673	5712	2839	100,6
	4	4,538	5699	2832	97,3	12	4,673	5633	2800	97,9

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

Tabla 6.19 Módulo de Young determinado por ultrasonidos para el Ciclo 2

Ciclo 2: 1180°C / 3 h										
	300MPa					600 MPa				
	Código Muestra	Densidad (g/cm ³)	V _L (m/s)	V _T (m/s)	E (GPa)	Código Muestra	Densidad (g/cm ³)	V _L (m/s)	V _T (m/s)	E (GPa)
Ti	21	4,226	5919	2942	97,7	29	4,303	5959	2962	100,8
	22	4,219	5919	2942	97,6	30	4,302	6022	2993	103,0
Ti-Mo	27	4,335	5574	2770	88,9	35	4,421	5832	2899	99,2
	28	4,313	5633	2800	90,3	36	4,422	5825	2895	99,0
Ti-Nb	25	4,336	5632	2799	90,8	33	4,397	5716	2841	94,8
	26	4,320	5665	2816	91,5	34	4,417	5913	2939	101,9
Ti-Ta	23	4,608	5510	2738	92,3	31	4,730	5812	2889	105,4
	25	4,579	5712	2839	98,6	32	4,706	5817	2891	105,1

Tabla 6.20 Módulo de Young determinado por ultrasonidos para el Ciclo 3

Ciclo 3: 1280°C / 2 h										
	300MPa					600 MPa				
	Código Muestra	Densidad (g/cm ³)	V _L (m/s)	V _T (m/s)	E (GPa)	Código Muestra	Densidad (g/cm ³)	V _L (m/s)	V _T (m/s)	E (GPa)
Ti	60	4,220	5949	2957	98,6	69	4,325	6053	3008	104,6
	61	4,2196	5974	2969	99,4	70	4,343	6054	3009	105,0
Ti-Mo	67	4,38099	5755	2860	95,8	75	4,483	5837	2901	100,8
	68	4,381	5790	2878	96,9	76	4,463	5945	2955	104,1
Ti-Nb	65	4,387	5796	2881	97,3	73	4,465	5874	2919	101,7
	66	4,38689	5904	2934	100,9	74	4,477	5821	2893	100,1
Ti-Ta	63	4,63682	5759	2862	101,5	71	4,766	5844	2904	107,4
	64	4,637	5653	2810	97,8	72	4,757	5748	2857	103,7

En la Tabla 6.18, se recoge los datos correspondientes al Ciclo 1 para compactaciones a 300 y 600 MPa. Puede verse que los módulos de Young calculados son superiores cuando se compacta a 600 MPa. Si comparamos la densidad, velocidad longitudinal y transversal, vemos que igualmente, los datos son mayores al compactar a 600 MPa. La diferencia observada en la densificación entre las dos presiones es de 3 puntos porcentuales de diferencia en la porosidad media, mayor del 8% para 300 MPa y mayor al 5% para 600 MPa. La porosidad amortigua la velocidad del sonido y por tanto disminuye el módulo de Young.

En la

Tabla 6.19, Tabla 6.20 y Tabla 6.21 se recogen los datos de los Ciclos 2, 3 y 4; observándose el mismo efecto que para el Ciclo 1. Aquí las diferencias porcentuales son de 2 puntos, porosidades de 6,5% y 4,5% para el Ciclo 2; 2,5 puntos, porosidades de 6% y 3,5% para el Ciclo 3 y 3 puntos con porosidades de 6% y 3% para el Ciclo 4.

Tabla 6.21 Módulo de Young determinado por ultrasonidos para el Ciclo 4

Ciclo 4: 1280°C / 3 h										
300MPa						600 MPa				
	Código Muestra	Densidad (g/cm ³)	V _L (m/s)	V _T (m/s)	E (GPa)	Código Muestra	Densidad (g/cm ³)	V _L (m/s)	V _T (m/s)	E (GPa)
Ti	40	4,213	5968	2966	99,0	48	4,357	6105	3034	107,2
	41	4,21341	5880	2922	96,1	49	4,360	6069	3016	106,0
Ti-Mo	46	4,346	5508	2737	87,0	54	4,521	6127	3045	112,0
	47	4,34593	5687	2826	92,8	55	4,512	6127	3045	111,8
Ti-Nb	44	4,367	5721	2843	94,3	52	4,501	5926	2945	104,3
	45	4,36703	5763	2864	95,7	53	4,492	5932	2948	104,3
Ti-Ta	42	4,609	5672	2819	97,9	50	4,784	5779	2872	105,4
	43	4,60919	5643	2805	96,9	51	4,790	5754	2860	104,7

En la Figura 6.17 se representa los módulos de Young agrupados por presiones y ciclo de tratamiento. Se observa que el módulo medio al comparar a 300 MPa se sitúa sobre 94 GPa, mientras que al compactar a 600 MPa el módulo se sitúa sobre 102 GPa. No observándose grandes diferencias entre las mezclas investigadas al trabajar a 300 MPa. Sin embargo existe una cierta tendencia en la evolución del módulo a 600 MPa.

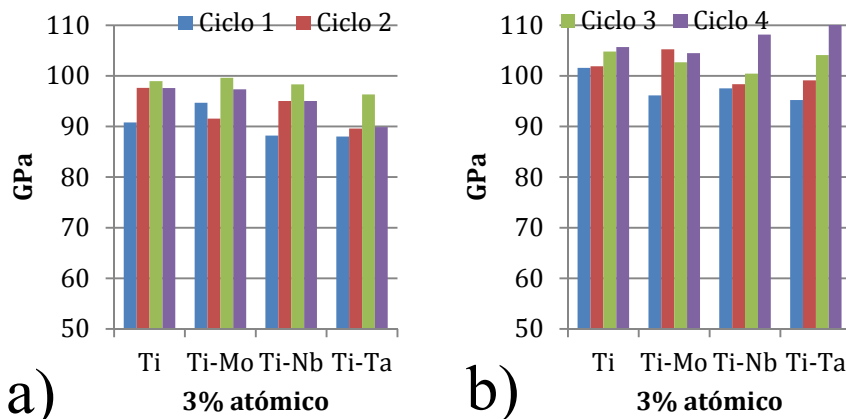


Figura 6.16 Comparativa de los módulos de Young obtenidos para todas las mezclas y ciclos aplicados. a) 300MPa, b) 600MPa

6.4.2. Caracterización a Flexión.

Tras la determinación del módulo de Young se realizó el ensayo de flexión a tras puntas hasta rotura de los compactos. En la Figura 5.19 b) se observa el dispositivo de ensayo que nos permite mantener constantes las condiciones de ensayo. Las muestras se ensayaron con la parte convexa en la zona superior.

Las condiciones de ensayo fueron: velocidad de ensayo 5 mm/min; separación entre apoyos inferiores 20 mm; radio de los apoyos inferiores y superior 2,5 mm.

En la Tabla 6.22 se recogen los datos obtenidos tras el ensayo para el Ciclo 1. Los datos de encuentran agrupados por presión de compactación y aleación estudiada para una rápida comparación del efecto de la presión manteniendo fijo el ciclo de sinterizado.

En Tabla 6.23 se presentan los datos correspondientes al Ciclo 2, en la Tabla 6.24 los del Ciclo 3 y en la Tabla 6.25 los correspondientes al Ciclo 4, todos ellos en las mismas condiciones descritas para la Tabla 6.22.

Tabla 6.22 Propiedades mecánicas a flexión. Ciclo 1

Ciclo 1: 1180°C / 2 h								
	300MPa				600 MPa			
	R _{max} (MPa)	Le _{0,2%} (MPa)	ε (%)	Rigidez (GPa)	R _{max} (MPa)	Le _{0,2%} (MPa)	ε (%)	Rigidez (GPa)
Ti	1332	960	2,3	22,351	1490	1045	2,7	26,288
Ti-Mo	1779	1280	3,8	23,795	1946	1498	4,5	30,038
Ti-Nb	1535	1124	3	21,634	1746	1253	4,8	27,028
Ti-Ta	1715	1179	5,5	24,152	1996	1362	8	30,735

Tabla 6.23 Propiedades mecánicas a flexión. Ciclo 2

Ciclo 2: 1180°C / 3 h								
	300MPa				600 MPa			
	R _{max} (MPa)	Le _{0,2%} (MPa)	ε (%)	Rigidez (GPa)	R _{max} (MPa)	Le _{0,2%} (MPa)	ε (%)	Rigidez (GPa)
Ti	1445	1048	2,75	27,194	1465	1082	1,9	30,735
Ti-Mo	1839	1385	3,7	25,206	1804	1352	2,3	29,196
Ti-Nb	1762	1272	5,8	30,35	1874	1217	7	28,67
Ti-Ta	1514	1195	2,8	27,347	1813	1336	4,5	32,065

Tabla 6.24 Propiedades mecánicas a flexión. Ciclo 3

Ciclo 3: 1280°C / 2 h								
	300MPa				600 MPa			
	R _{max} (MPa)	Le _{0,2%} (MPa)	ε (%)	Rigidez (GPa)	R _{max} (MPa)	Le _{0,2%} (MPa)	ε (%)	Rigidez (GPa)
Ti	1466	921	2,3	28,654	1485	1040	1,75	31,325
Ti-Mo	2086	1348	8,3	27,154	2235	1486	9	36,715
Ti-Nb	1963	1237	7,5	24,854	1950	1250	8,2	30,78
Ti-Ta	1944	1296	6,5	29,954	2094	1494	8,7	42,27

Tabla 6.25 Propiedades mecánicas a flexión. Ciclo 4

Ciclo 4: 1280°C / 3 h								
	300MPa				600 MPa			
	R _{max} (MPa)	Le _{0,2%} (MPa)	ε (%)	Rigidez (GPa)	R _{max} (MPa)	Le _{0,2%} (MPa)	ε (%)	Rigidez (GPa)
Ti	1355	1043	1,3	28,184	1441	1129	1,8	32,266
Ti-Mo	2058	1492	5,8	32,26	1636	1171	0,5	28,37
Ti-Nb	1768	1117	5,8	28,35	1415	1368	0,8	32,81
Ti-Ta	1901	1328	6,3	29,931	1361	1296	0,6	37,188

Con el objeto de comparar las 8 condiciones de procesado, los datos de flexión se representan por propiedad, agrupados por material y ciclo de sinterizado.

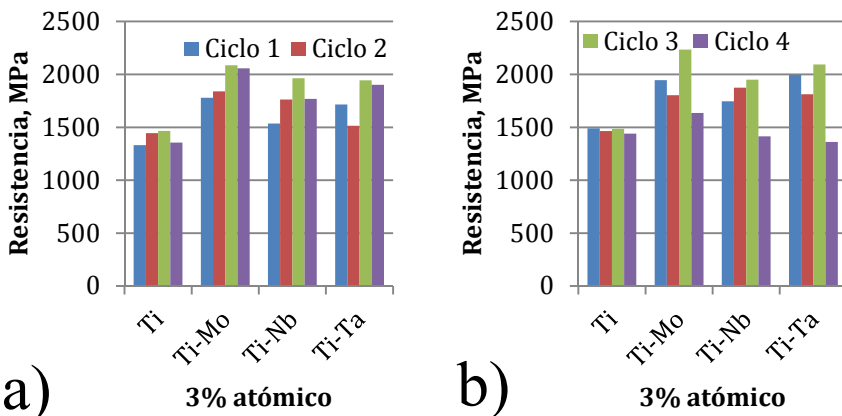


Figura 6.17 Comparativa de las Resistencias máximas obtenidas para todas las mezclas y ciclos aplicados. a) 300MPa, b) 600MPa

En la Figura 6.17 se representa la resistencia máxima. Lo primero que se observa es que las condiciones de procesado afectan poco al titanio C.P., y que hay una tendencia a aumentar la resistencia con la adición del 3%

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

atómico de los elementos. Sin embargo no se observa, en las muestras aleadas, un efecto claro con las condiciones de procesado. La presencia de poros, su tamaño y distribución afectan negativamente a la resistencia, al hacer un efecto de concentrador de tensiones que favorece la rotura prematura del material. La Figura 6.18 representa el límite elástico con un comportamiento similar al de la resistencia.

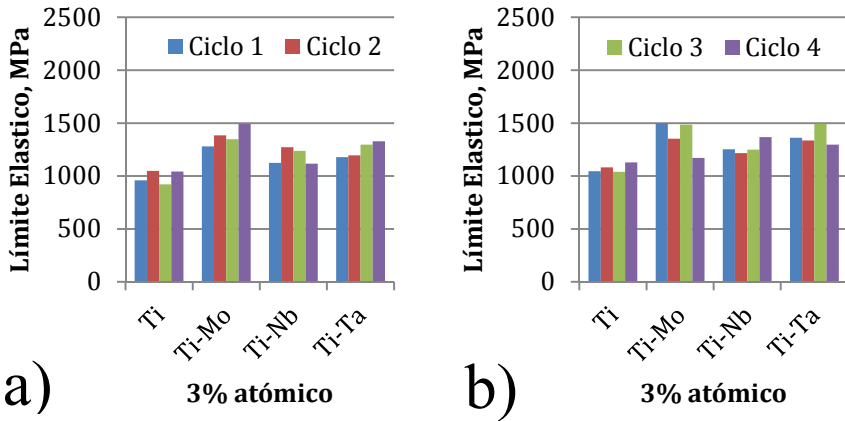


Figura 6.18 Comparativa de los Límites Elásticos (0,2%) obtenidos para todas las mezclas y ciclos aplicados. a) 300MPa, b) 600MPa

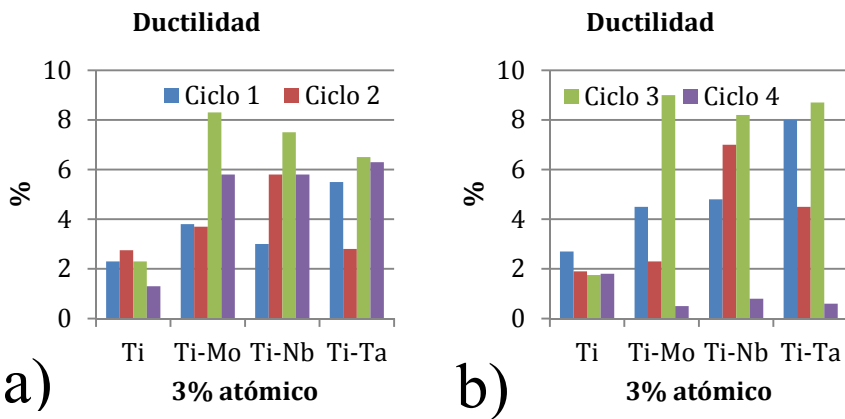


Figura 6.19 Comparativa de las ductilidades obtenidas para todas las mezclas y ciclos aplicados. a) 300MPa, b) 600MPa

En la Figura 6.19 estudiamos la ductilidad de las aleaciones, donde puede apreciarse un comportamiento completamente errático. El Ciclo 3 presenta, aparentemente, mejores resultados para todas las mezclas y presiones de compactación, superiores al 6%.

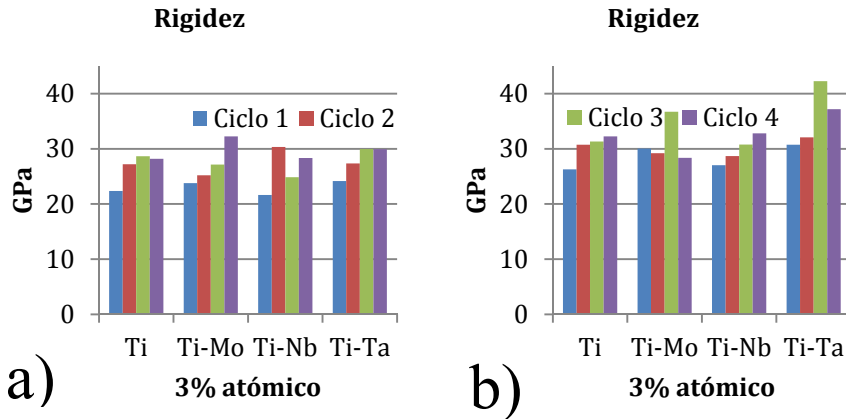


Figura 6.20 Comparativa de las rigideces obtenidas para todas las mezclas y ciclos aplicados. a) 300MPa, b) 600MPa

Respecto a la rigidez, se representa en la Figura 6.20. Los datos de rigidez se determinaron utilizando la deformación suministrada por la cruceta de la máquina de ensayo, estos datos dan como resultado un valor menor de lo esperado. La rigidez en los materiales porosos se ve mermada por la presencia de poros.

Los datos obtenidos dan como resultado que los mejores resultados de rigidez los obtenemos con las menores porosidades. Aunque en este caso habría que tener en cuenta factores del estudio microestructura, estructuras casi- α con un gran entrelazamiento entre las fases pueden favorecer la pérdida de rigidez. Mientras que con engrosamiento de fases la rigidez podría aumentar. Sería pues necesario un estudio microestructural más profundo para poder correlacionar mejor esta posibilidad.

Otro efecto importante respecto a las propiedades mecánicas es la correcta difusión de los elementos. La falta de difusión provoca el fallo bajo unas condiciones que no son las inicialmente pensadas en el diseño.

6.4.3. Fracturas

Tras el ensayo de flexión, se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido algunas de las fracturas.

En la Figura 6.21 podemos ver las fracturas que presentan tres muestras (Ti-Mo, Ti-Nb y Ti-Ta), estas corresponden a una compactación de 600MPa, un sinterizado posterior a 1280 °C durante 2 horas (ciclo 3). En las figuras x100, (A, C y E) se observa la fractura general observándose restos de partículas que no han difundido adecuadamente. En las figuras x500, (B, D y F) se observa claramente una fractura mayoritariamente frágil, aunque se midiese cierta ductilidad durante el ensayo de flexión.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

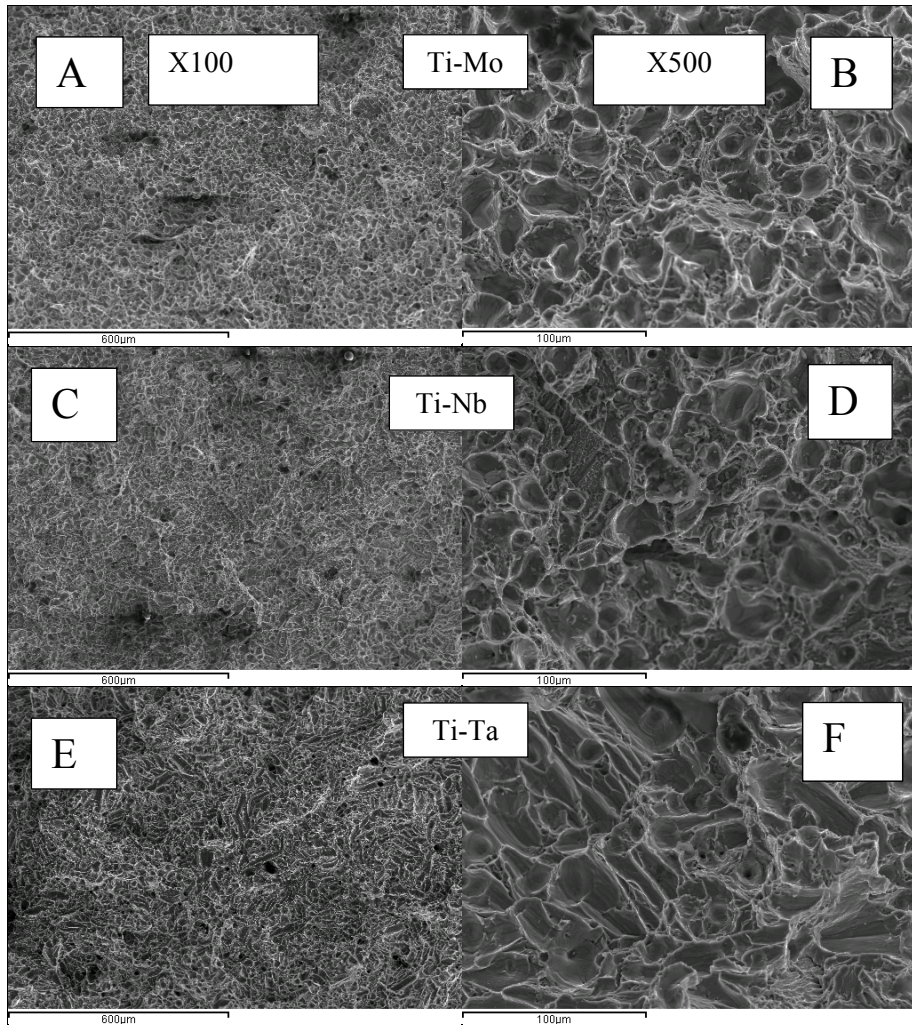


Figura 6.21 600MPa. Ciclo 3. Comparativa de las fracturas para las diferentes mezclas. (A) Vista general Ti-Mo, (B) Detalle de la fractura; (C) Vista general Ti-Nb, (D) Detalle de la fractura; (E) Vista general Ti-Ta, (F) Detalle de la fractura;

6.5. Resistencia frente a la oxidación

6.5.1. Análisis de las curvas termogravimétricas.

Como ya se ha indicado en apartados anteriores, no vamos a estudiar la totalidad de las muestras disponibles, el análisis de la totalidad de material sobrepasa el ámbito de esta investigación. Nos centraremos en el material compactado a 300 MPa y sinterizado con el ciclo 3 (1280°C y 2 h.).

El comportamiento obtenido en el ensayo TGA en oxidación al aire a 900°C durante 200 minutos, se recoge en la Figura 6.22. Las distintas pendientes observadas a lo largo del comportamiento de las distintas muestras, se recogen en la Tabla 6.26 no apreciándose diferencias significativas entre los diferentes elementos de aleación, aunque si el efecto comparativo con el Ti.

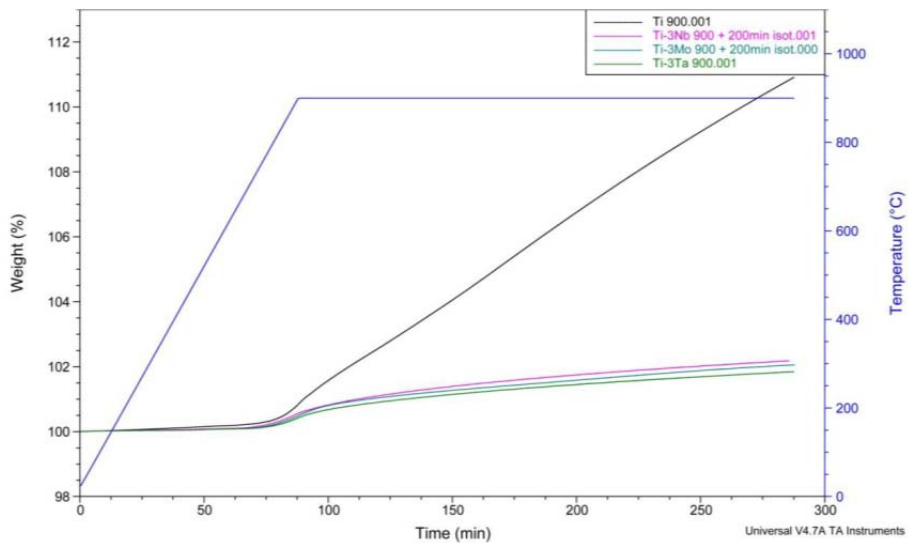


Figura 6.22 Curva de termogravimetría con ciclo de tratamiento completo para los cuatro materiales estudiados.

Tabla 6.26 Velocidad de oxidación para los ciclos de 900°C 200 min.

Material	Zona inicial (%/min)	Temp. fin zona inicial	Zona estable (%/min)
Ti C.P.	0.00170±0.00103	87.6±0.9	0.068±0.014
Ti-Mo	0.00085±0.00025	87.6±0.2	0.035±0.001
Ti-Nb	0.00093±0.00030	86.7±0.9	0.036±0.006
Ti-Ta	0.00088±0.00036	87.6±0.2	0.031±0.003

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

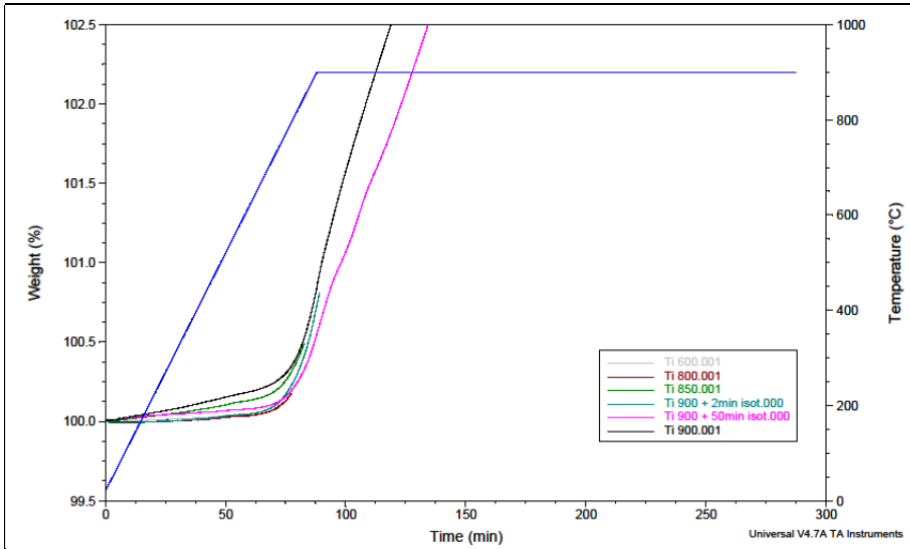
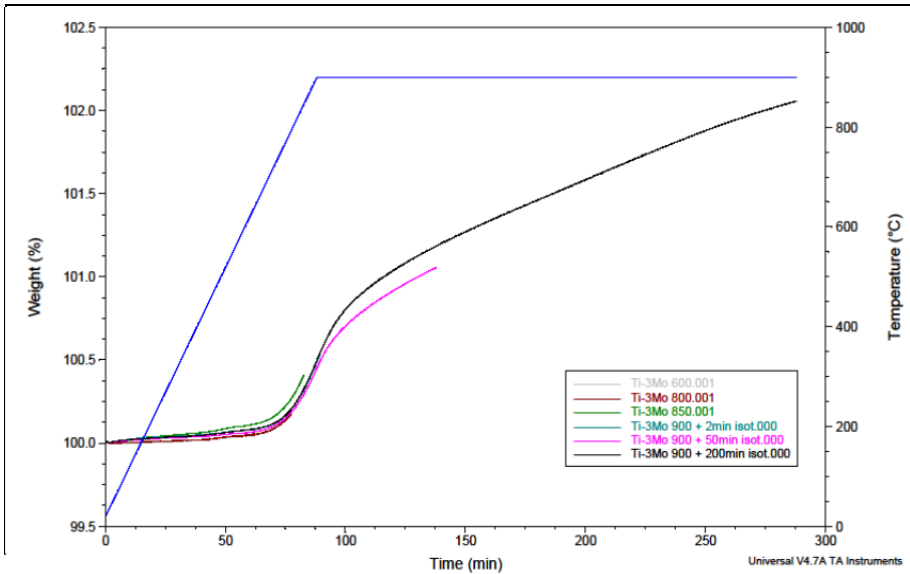


Figura 6.23 Registro termogravimétrico del Ti C.P., donde se muestran todos los ciclos realizados.

En la Figura 6.23 se han superpuesto las seis curvas de termogravimetría del Ti C.P.



realizados.

Cada una de las muestras ensayadas a término en la termogravimetría se analiza para caracterizar la capa de óxido, mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, microscopía de fuerza atómica y microscopía de efecto RAMAN.

En la Figura 6.24 se han superpuesto las seis curvas de termogravimetría del Ti-Mo, en la Figura 6.25 y Figura 6.26, se representan las del Ti-Nb y Ti-Ta respectivamente.

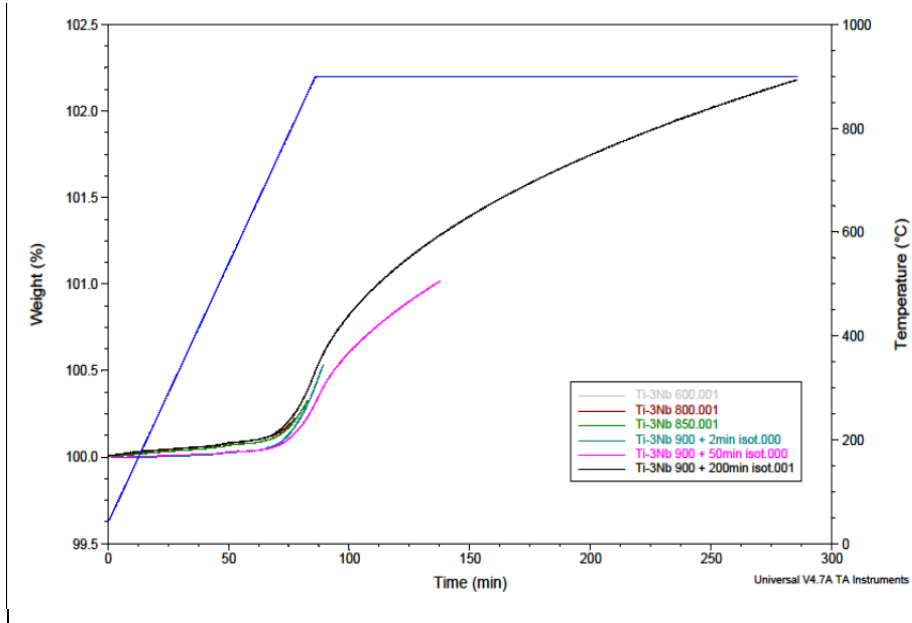


Figura 6.25 Registro termogravimétrico del Ti - Nb, donde se muestran todos los ciclos realizados.

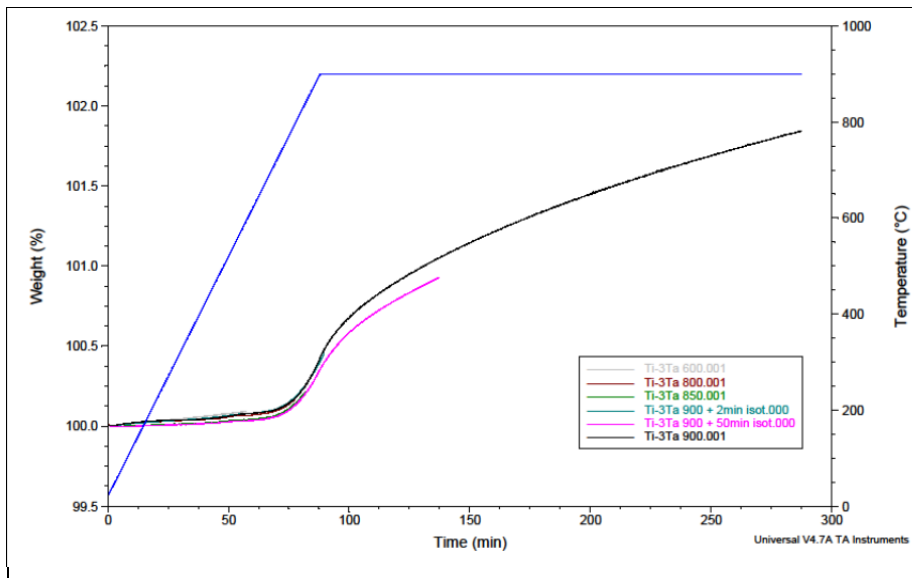


Figura 6.26 Registro termogravimétrico del Ti - Ta, donde se muestran todos los ciclos realizados.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

6.5.2. Análisis superficial de las muestras.

En la Figura 6.27 se presenta de forma agrupada todas las muestras oxidadas, observándose la variación de color que se produce en la superficie.

	Inicial	600°C	800°C	850°C	900°C 2 min	900°C 50 min	900°C 200 min
Ti C.P.							
Ti- Mo							
Ti- Nb							
Ti- Ta							

Figura 6.27 Estado superficial de las muestras oxidadas observadas por microscopía óptica.

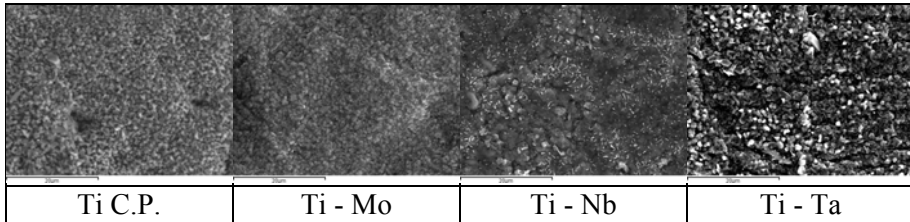


Figura 6.28 SEM x2500. Visión de las superficies oxidadas a 900°C - 200 min.

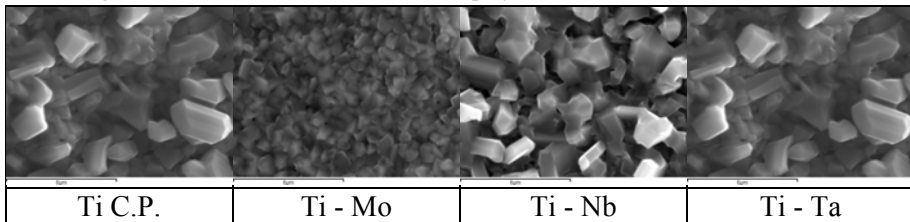


Figura 6.29 SEM x10000. Detalle de las superficies oxidadas a 900°C - 200 min.

En la Figura 6.28 se muestra la topología general de las muestras oxidadas, y en Figura 6.29 detalle de las mismas.

Mediante microscopía electrónica de barrido se obtienen imágenes de electrones secundarios de las superficies oxidadas, tal como se recoge en la Figura 6.28 y Figura 6.29 apreciándose una gran similitud en las mismas, habida cuenta de que el incremento de peso obtenido en las mismas

condiciones para las distintas muestras procesadas, resulta semejante.

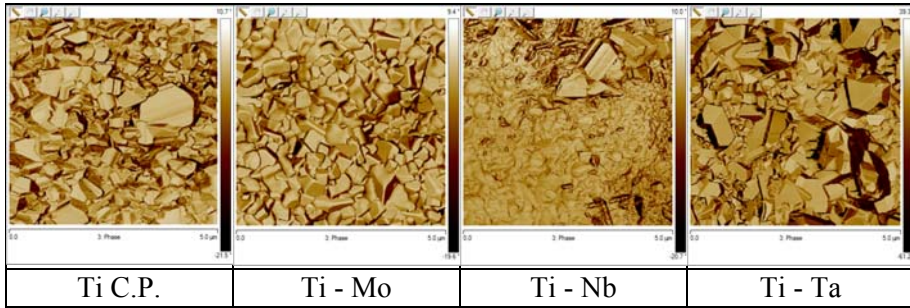


Figura 6.30 Morfología 3D obtenida mediante A

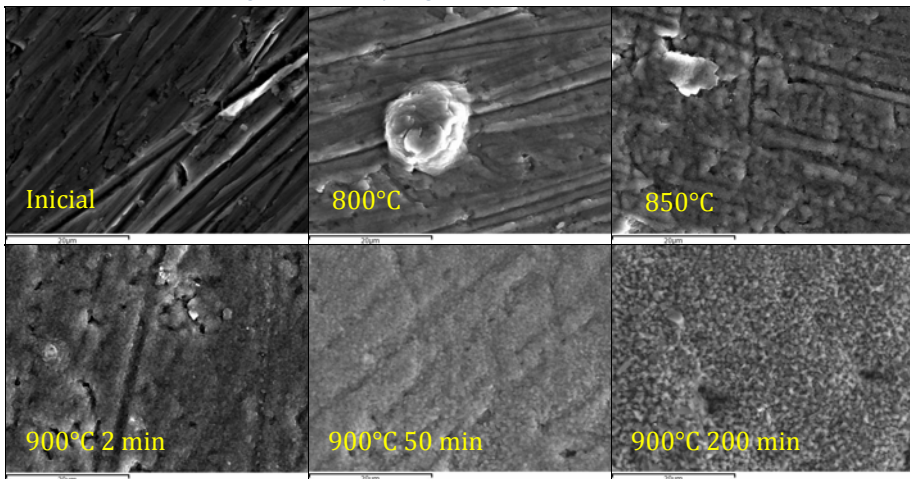


Figura 6.31 SEM x2500. Evolución superficial de la oxidación. Ti C.P.

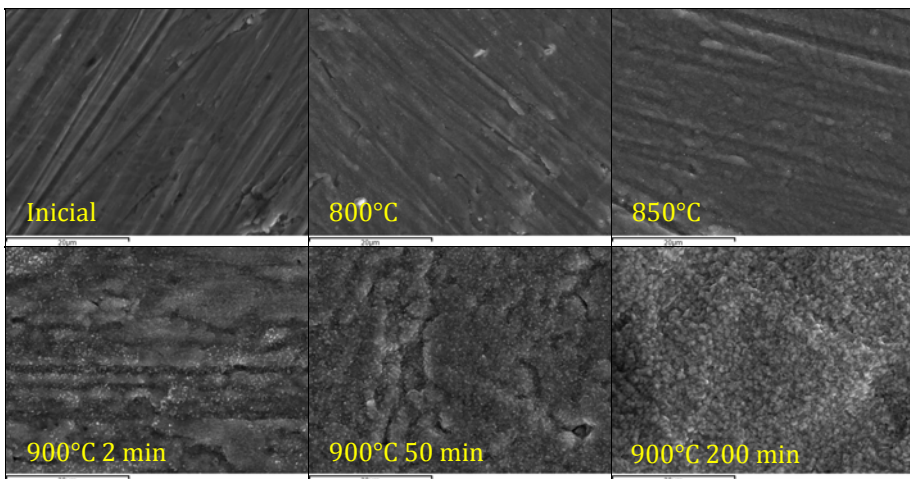


Figura 6.32 SEM x2500. Evolución superficial de la oxidación. Ti - Mo.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

La morfología 3D de la capa de oxidación obtenida por microscopía de fuerza atómica (AFM), (Figura 6.30), presenta un crecimiento muy regular en el caso de las aleaciones de Ti-3Mo y Ti-3Ta, semejante al que presenta el Ti G2, frente al aspecto presentado por la oxidación de la aleación Ti-3Nb, a pesar de que la velocidad de crecimiento de la capa ha resultado muy semejante. FM

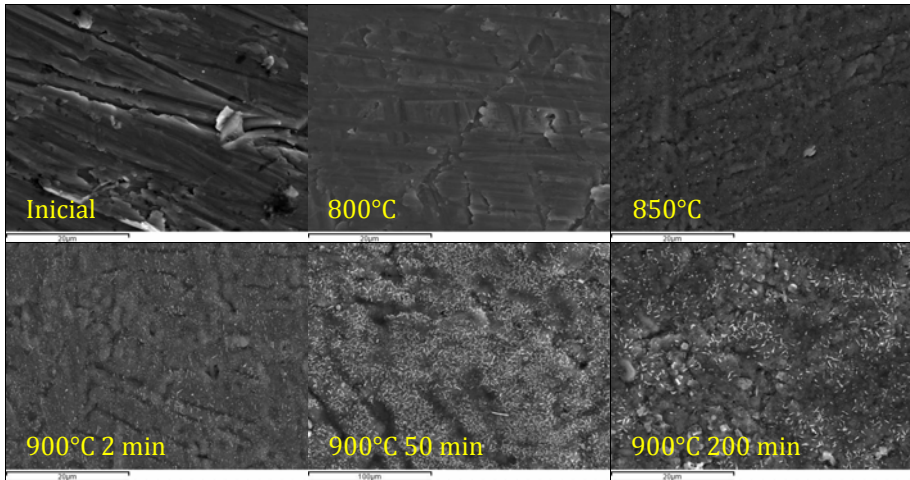


Figura 6.33 SEM x2500. Evolución superficial de la oxidación. Ti - Nb

En la Figura 6.31, Figura 6.32, Figura 6.33 y Figura 6.34, se presenta de forma agrupada las figuras correspondientes a la evolución superficial de las superficies oxidadas. Puede observarse como la superficie entre los 800-900°C se va cubriendo de óxido. Igualmente al observar las muestras oxidadas del 900°C a 2, 50 y 200 minutos, los cristales van aumentando en cantidad y tamaño.

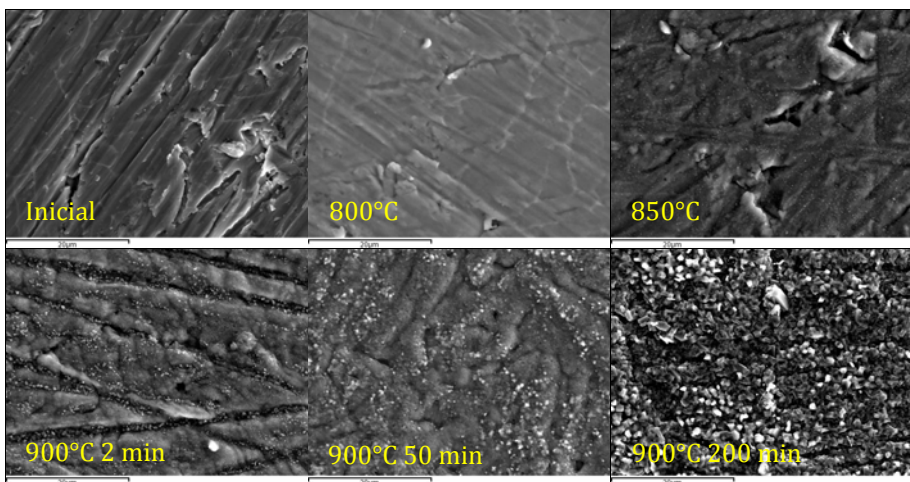


Figura 6.34 SEM x2500. Evolución superficial de la oxidación. Ti - Ta

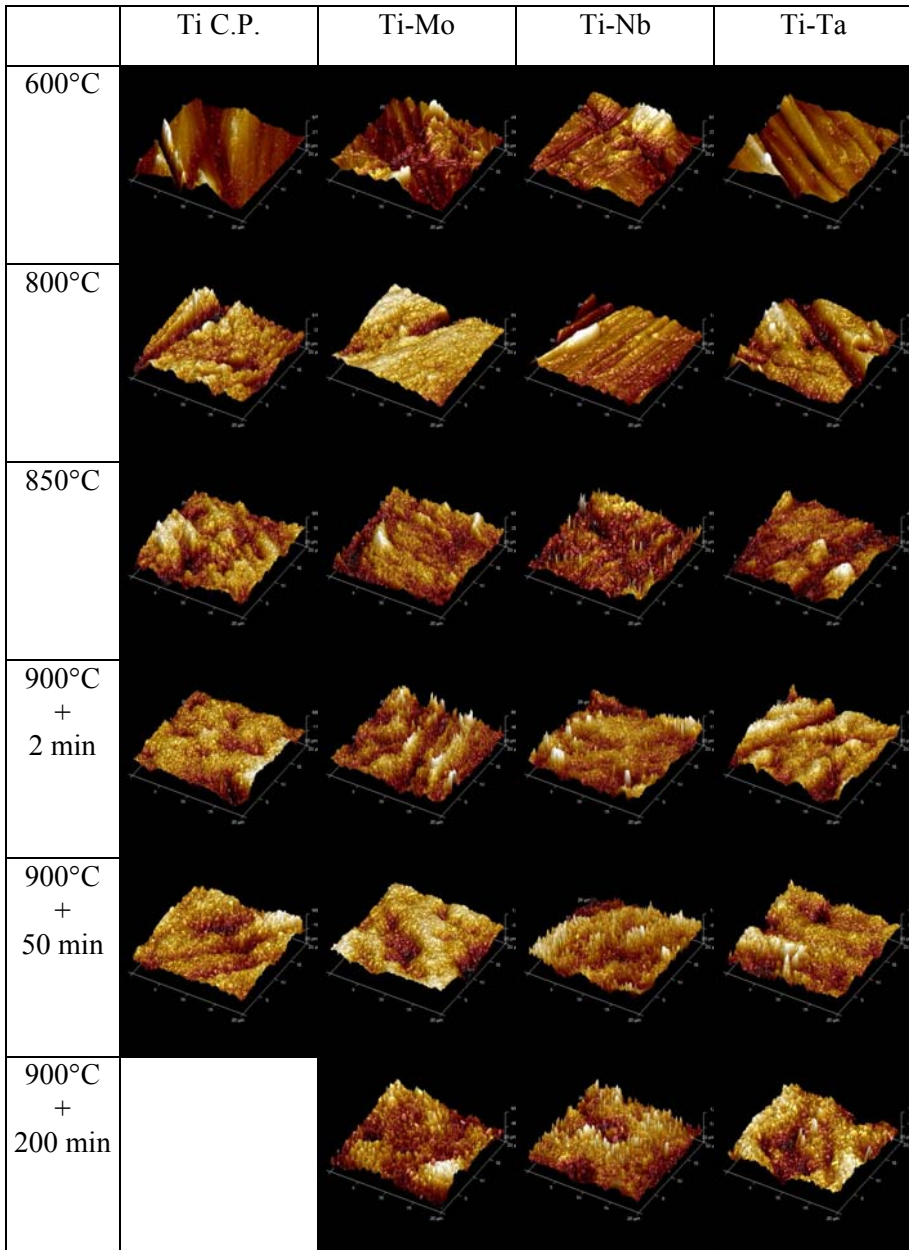


Figura 6.35 AFM 5 μ m. Evolución superficial de la oxidación.

El seguimiento de la oxidación mediante SEM (Figura 6.31, Figura 6.32, Figura 6.33 y Figura 6.34) y AFM (Figura 6.35), proporciona una valiosa información complementaria al aumento del espesor de la capa e incremento de peso obtenido en la termobalanza, con el interés que finalmente tiene la interrupción en el tiempo del proceso de oxidación.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

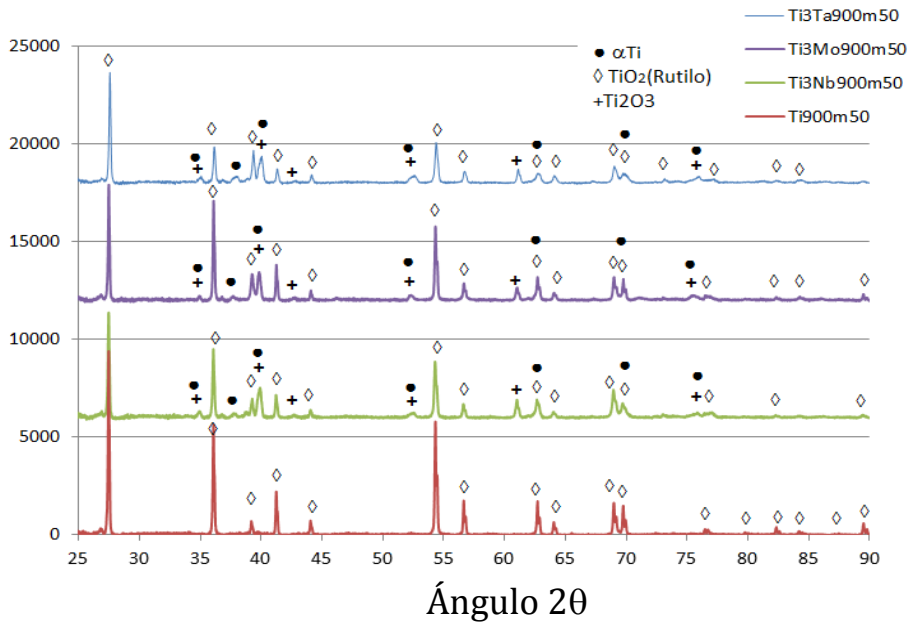


Figura 6.36 Montaje de los espectros de DRX para los cuatro materiales investigados. Oxidación a 900°C durante 50 minutos

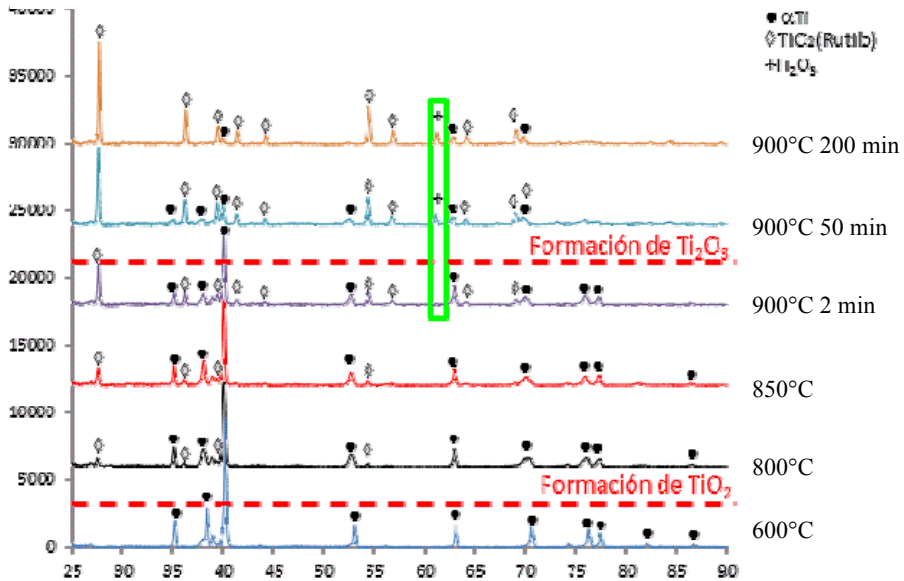


Figura 6.37 Montaje de los espectros de DRX para el Ti-3Ta para todas las oxidaciones ensayadas

En la Figura 6.36 se aprecia la aparición de estos óxidos en los DRX correspondientes a permanencias de 50 min a 900°C, para todas las

aleaciones investigadas.

Las principales fases obtenidas a los 200 minutos de permanencia a 900°C (Figura 6.37) corresponden a TiO_2 con una pequeña proporción de Ti_2O_3 , de acuerdo a la determinación por difracción de rayos X, según lo que se esperaba del diagrama de equilibrio de fases.

Los resultados obtenidos en el ensayo de espectroscopía Raman se presentan en las gráficas de la Figura 6.38, Figura 6.39 y Figura 6.40. Los picos de mayor intensidad se producen en 447 y 610 cm^{-1} y se corresponden con el rutilo. Anteriores a estos aparecen dos picos más pequeños sobre 154 y 250 cm^{-1} que se corresponden con la anatasa (MÄNDL, 2000) (BARBORINI, 2002) (NAUMENKO, 2012).

Tal y como se observa en la Figura 6.38, Figura 6.39 y Figura 6.40, al comparar los resultados de Raman para todos los parámetros de procesado, para las muestras oxidadas a 900°C con 200 minutos de permanencia, se ha obtenido resultados semejantes en todos los casos. Apareciendo en los análisis los picos correspondientes al TiO_2 en forma de rutilo y anatasa, tal y como se ha comentado anteriormente.

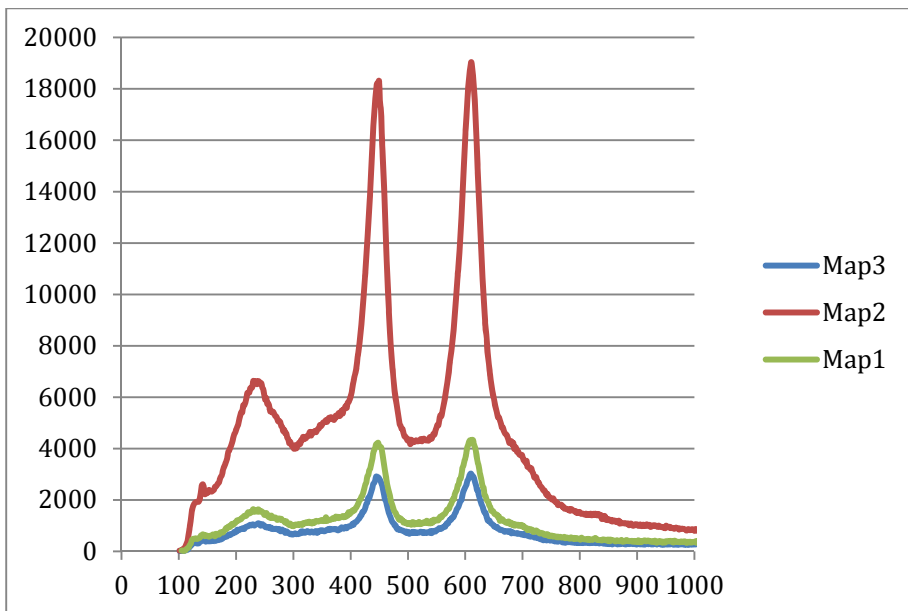


Figura 6.38 Espectroscopía Raman correspondiente a las tres zonas de análisis de las muestras de Ti C.P.

Todo ello viene a confirmar que la formación de fase β por parte de los elementos de aleación, al menos en la proporción utilizada, no interviene en la formación de otros óxidos distintos al rutilo y que entra por sustitución en la estructura del TiO_2 . No se han encontrado en los análisis de DRX, en

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

ninguna de las aleaciones, picos correspondientes a óxidos de Nb, Mo o Ta.

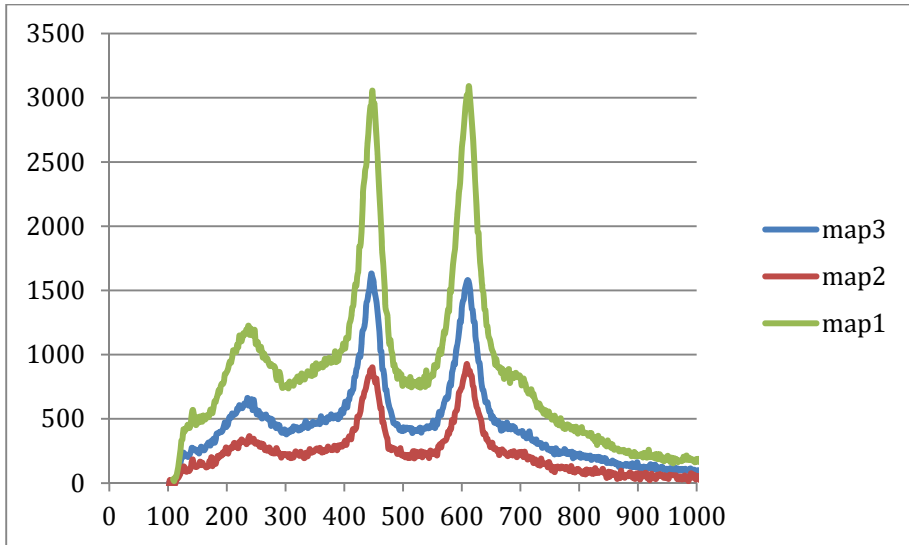


Figura 6.39 Espectroscopía Raman correspondiente a las tres zonas de análisis de las muestras de Ti Mo

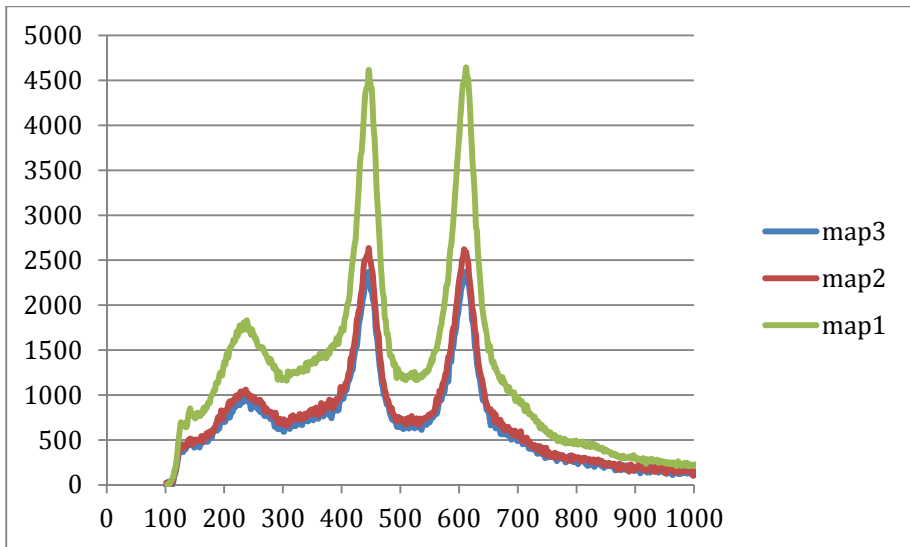


Figura 6.40 Espectroscopía Raman correspondiente a las tres zonas de análisis de las muestras de Ti Nb

7. CONCLUSIONES

Como conclusión general, cabe señalar que a pesar de la dificultad en la difusión de los elementos de aleación ha sido posible obtener las aleaciones de titanio con Molibdeno, Niobio y Tantalio, por vía pulvimetalúrgica, con propiedades adecuadas de resistencia mecánica y rigidez aunque el principal escollo de la pulvimetalurgia sigue siendo, también estas aleaciones, la ductilidad.

El estudio estadístico de la compactibilidad de las mezclas investigadas (Ti C.P., Ti-3%atMo, Ti-3%atNb y Ti-3%atTa), demuestra que no hay diferencias significativas en la densidad relativa en verde. Las presiones utilizadas 600 y 300 MPa, proporciona una mejora de 10 puntos porcentuales, obteniendo densificaciones superiores al 76%.

Las variaciones de longitud y anchura se sitúan en un 10% al compactar a 300 MPa y de 6% con la compactación a 600MPa. La contracción en espesor es menor, 8 y 4 % respectivamente al compactar al 300 y 600 MPa antes del sinterizado. Estas variaciones no son muy significativas al cambiar ciclo de sinterizado y al cambiar el sistema binario de aleación. Algo similar ocurre con la variación volumétrica. Por lo que resulta más interesante compactar a la mayor presión posible, pues las variaciones dimensionales son menores tras el sinterizado.

Las porosidades más bajas se obtienen al compactar a 600 MPa y realizar la sinterización a 1280°C/3h. Sería interesante poder compactar a mayor presión para reducir la porosidad, e incluso poder reducir la agresividad del ciclo térmico para evitar un crecimiento de grano desmesurado.

La microscopia óptica es una herramienta que nos permite determinar porosidad por sección de un plano (en estado de pulido); y tras ataque el ataque químico, cuantificar el tamaño de grano y la distribución de fases.

La microscopia electrónica de barrido, con la variación de electrones retrodispersados, analizar la distribución de fases, sin necesidad de atacar la muestra, ahorrando manipulación de la muestra en caso de tener que mantener la superficie en estado de pulido para posteriores análisis.

La determinación del módulo de elasticidad mediante la técnica de ensayo no destructivo de ultrasonidos ha constituido una buena opción. Permitiendo caracterizar el material antes de su ensayo destructivo correspondiente. Y obteniendo unos resultados no tan afectados por la porosidad de estos materiales cuando se ensayan a tracción. Los valores obtenidos son de un rango similar al indicado en Tabla 3.4, el módulo de elasticidad del titanio C.P, se encuentra entre 100-105GPa y para las aleaciones $\alpha - \beta$ se encuentra entre 100-120 GPa, para materiales densos obtenidos por forja.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

La adición de elementos de aleación favorece el aumento de resistencia, y límite elástico de las muestras analizadas, no observándose una tendencia clara con el proceso de sinterización. La presencia de poros, su tamaño y distribución; el tamaño de grano así como la posible falta de difusión afectan a los resultados obtenidos produciendo gran dispersión en los mismos.

Los resultados de la ductilidad son completamente dispersos, por lo que no permiten ningún análisis de los mismos.

El estudio de la rigidez, nos indica una mejora de esta al compactar el polvo a 600 MPa, no observándose diferencia sustancial ni tendencia clara al comparar con el tratamiento de sinterizado. Un análisis microestructural más profundo nos podría aclarar este comportamiento.

La oxidación a temperaturas de 900°C produce óxidos de titanio, en forma de rutilo principalmente, en todos los casos con una velocidad de crecimiento por parte de las aleaciones la mitad que la del titanio grado 2 sinterizado en las mismas condiciones.

El análisis por termogravimetría ha mostrado ser un excelente recurso para obtener la cinética de oxidación de aleaciones, en especial las de titanio, al permitir obtener las diferentes velocidades de aumento de masa en función del tiempo.

La difracción de rayos X ha permitido monitorizar el crecimiento de la capa y establecer las distintas fases al final del proceso, resultando TiO_2 y en una menor proporción Ti_2O_3 .

La espectroscopia Raman ha revelado una estructura principal correspondiente al rutilo con pequeñas cantidades de anatasa como los óxidos principales en todas las aleaciones investigadas.

8. TRABAJOS FUTUROS.

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

- Estudiar a que temperatura se produce la sinterización, con garantía de las propiedades mecánicas, estudiando temperaturas entre 1100 y 1300°C.
- Estudiar a que temperatura se produce el cambio de microestructura de dúplex a lamelar, estudiando temperaturas entre 1150 y 1200°C. Buscar la obtención de una estructura *near lamelar* para estudiar las propiedades mecánicas y comprobar si estas mejoran respecto a las estructuras lamelares.
- Analizar el efecto de mayor adición de los elementos de aleación, para determinar la influencia de éstos en la estabilidad de las fases a obtener.
- Continuar con el estudio pormenorizado de la cinética de la oxidación para elevadas temperaturas analizando los mecanismos de corrosión en los primeros estadios, utilizando XRD y espectroscopía Raman para la caracterización de las capas de óxido.
- Analizar las capas de oxidación mediante XPS (X-ray photoelectron spectroscopy - Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X) que permite estimar la estequiometría (con un error del 10% aproximadamente), estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material, tanto en la superficie del material como realizar decapados iónicos con los que puede obtenerse el perfil de concentración de los elementos.
- Analizar el comportamiento a fatiga, pues la falta de ductilidad requiere de mayores estudios en este campo.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

9. BIBLIOGRAFÍA

- Ashby, M. (1999). *Materials Selection In Mechanical Design*. Pergamon Press.
- ASM. (1964). *Metals Handbook Volume 1: Properties and Selection of Metals* (Vol. 1). Ohio: ASM International.
- ASM International. (1964). *Metals handbook Volume 1: Properties and selection of metals*.
- ASM International. (1987). *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*.
- ASM International. (1992). *Metals handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams*. Ohio.
- BARBORINI, E. e. (2002). Engineering the nanocrystalline structure of TiO₂ films by aerodynamically filtered cluster deposition. *Applied Physics Letters*, 3052-3054.
- BENAVENTE-MARTINEZ, E., DEVESA, F., & AMIGO-BORRAS, V. (2010). Caracterización mecánica de aleaciones Ti-Nb mediante ensayos de flexión biaxial. *Revista de Metalurgia*, 46, 19-25.
- BIESIEKIERSKI, A. (2012). *Acta Biomaterialia*, 8, 1661–1669.
- Boyer, R., & Welsch, G. (1994). *Materials Properties Handbook: TITANIUM ALLOYS*. ASM International.
- Carman, A., Zhang, L., Ivasishim, O., Savvakina, D., Matviychuk, M., & Pereloma, E. (2011). Role of alloying elements in microstructure evolution and alloying elements behaviour during sintering of a near-β titanium alloy. *Mat. Sci. Eng. A*(528), 1686–1693.
- CIALLA, D. e. (2012). Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): progress and trends. *Anal Bioanal Chem*, 27-56.
- DEVESA, F. (2011). *Estudio de las propiedades microestructurales y mecánicas de aleaciones de Ti-Mo obtenidas por pulvimetalurgia*. Valencia: Tesis de Máster UPV.
- DOS SANTOS, D. (2005). Production of a Low Young Modulus Titanium Alloy by Powder Metallurgy. *Materials Research*, 8(4), 439-442.
- FARALDOS, M. G. (2002). *Técnicas de análisis y caracterización*

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

deMATERIALES. Madrid: Biblioteca de ciencias.

FIFIELD, F. K. (2000). *Principles and practice of analytical chemistry*. Cambridge: Blackwell Science.

G., L. (1999). Property optimization through microstructural control in titanium and aluminum alloys. *Materials Science and Engineering A*, 263, 117-126.

Henriques, V., Galvani, E., Petroni, S., & Lemos, T. (2010). Production of Ti–13Nb–13Zr for surgical implants by PM. *J. Mat. Sci.*(45), 5844–5850.

Jaffee R. I. and Campbell I. E. The Effect of Oxygen, Nitrogen, and Hydrogen on Iodide Refined Titanium. , , vol., pp. (1949). *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 185, 646-654.

JAFFEE, R., & CAMPBELL, I. (1949). The Effect of Oxygen, Nitrogen, and Hydrogen on Iodide Refined Titanium. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 185, 646-654.

JAFFEE, R., ORDEN, H., & MAYKUTH, D. (1950). Alloys of Titanium with Carbon, Oxygen, and Nitrogen. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 188, 1261-1266.

JOSHI, V. A. (2006). *Titanium Alloys: an atlas of structures and fracture features*. Boca Raton FL(US): CRC Press, Taylor & Francis.

KELLNER, R. M. (2004). *Analytical Chemistry*. Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH & Co KGaA.

KIM, H. (2006). Effect of Ta addition on shape memory behavior of Ti-22Nb alloy. *Materials Science and Engineering A*(417), 120-128.

Leyens, C., & Peters, M. (2003). *Titanium and Titanium alloys. Fundamentals and Applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

LUTJERING, G. (1999). Property optimization through microstructural control in titanium and aluminum alloys. *Materials Science and Engineering A*, 263, 117-126.

MÄNDL, S. e. (2000). Raman study of titanium oxide layers produced with plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings*

Technology 125, 84-88.

- NAUMENKO, A. e. (2012). Characterization of sol–gel derived TiO₂/ZrO₂ films and powders by Raman spectroscopy. *Thin Solid Films 520*, 4541–4546.
- NINOMI, M. (2008). Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials I*, 30-42.
- NINOMI, M. (2008). Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials I*, 30-42.
- NINOMI, M., NAKAI, M., & HIEDA, J. (2012). Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterial*, 8(11), 3888–3903.
- OZAKI, T., MATSUMOTO, H., WATANABE, S., & HANADA, S. (2004). Beta Ti Alloys with Low Young's Modulus. *Materials Transactions*, 45(8), 2776-2779.
- Rodríguez Montes, J. (2006). *Procesos industriales para materiales metálicos*. Madrid: Vision Net.
- SAITO, T. (1995). A cost-effective P/M titanium matrix composite for automobile use. *Advanced Performance Materials*, 2, 121-144.
- SKOOG, D. A. (1996). *Instrumentelle Analytik*. Berlin: Springer Verlag.
- STANFORD, N., & BATE, P. (2004). Crystallographic variant selection in Ti-6Al-4V. *Acta Materialia*, 52, 5215-5224.
- Tang, X., Ahmed, T., & Rack, H. (2000). Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. *J. Mat. Sci.*(35), 1805–1811.
- TOKITA, M. (1997). Mechanism of Spark Plasma Sintering. *Sumitomo Coal Mining Company, Ltd. Japan* .
- VÁZQUEZ, A. y. (1996). *Segundo curso de ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos* (primera edición ed.). Madrid: CENIM-CSIC.

Análisis del efecto de los aleantes en titanio pulvimetalúrgico.

10. DIFUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

De los resultados obtenidos en el presente trabajo fin de master se ha realizado la siguiente difusión:

Artículos en revista:

Título: Efecto de las variables de proceso sobre el comportamiento a flexión de aleaciones Ti - 3% at. X (X = Nb, Ta) obtenidas por pulvimetalurgia.

Autores: P. Franconetti; J.J. Candel; A. Vicente; V. Amigó;

Revista de Metalurgia, 49 (6) NOVIEMBRE-DICIEMBRE, 416-422, 2013

IssN: 0034-8570; eIssN: 1988-4222; doi: 10.3989/revmetalm.1259

REVISTA DE METALURGIA, 49 (6)
NOVIEMBRE-DICIEMBRE, 416-422, 2013
ISSN: 0034-8570
eISSN: 1988-4222
doi: 10.3989/revmetalm.1259

Efecto de las variables de proceso sobre el comportamiento a flexión de aleaciones Ti - 3% at. X (X = Nb, Ta) obtenidas por pulvimetalurgia⁽¹⁾

P. Franconetti*, J.J. Candel*, A. Vicente* y V. Amigó*

Resumen

El niobio y el tantalio se añaden al titanio para formar nuevas aleaciones beta con mayor biocompatibilidad para aplicaciones biomédicas. Ambos elementos tienen un elevado punto de fusión, por lo que su difusión en estado sólido es limitada. En este trabajo se han fabricado por pulvimetalurgia muestras de titanio con 3% atómico de niobio o tantalio. Se estudia el efecto de la presión de compactación, la temperatura y el tiempo de sinterizado sobre la resistencia, la elasticidad y la ductilidad a flexión. Los resultados muestran que ambos elementos se comportan de manera semejante: aumenta la resistencia entre 20-25%, la elasticidad entre 0-10% y la ductilidad en más de un 15%. Por tanto, la adición de estos elementos es beneficiosa para las propiedades mecánicas. El análisis estadístico muestra que el efecto de la temperatura y presión son importantes mientras que el efecto del tiempo es poco significativo e incluso perjudicial en estas aleaciones.

Palabras clave

Pulvimetalurgia; Aleaciones de titanio; Ti-Nb; Ti-Ta.

Effect of process variables on the flexural behavior of alloys Ti - 3% at. X (X = Nb, Ta) obtained by powder metallurgy

Abstract

Niobium and tantalum are added to titanium alloys to form new beta alloys with higher biocompatibility for biomedical applications. Both elements have a high melting point, that is the reason for their limited solid state diffusion. In this work samples of titanium with 3% at. niobium and tantalum have been manufactured by powder metallurgy. The effect of the compacting pressure, temperature and the sintering time on the strength, elasticity and ductility in bending has been studied. The results show that both elements behave similarly: flexural strength increases between 20-25%, elasticity between 0-10% and ductility over 15%. Therefore, the addition of these elements is beneficial to mechanical properties. Statistical analysis shows that the effect of temperature and pressure are important, while the effect of time is insignificant and even harmful in these alloys.

Keywords

Powder metallurgy; Titanium alloys; Ti-Nb; Ti-Ta

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de titanio son ampliamente utilizadas en el sector biomédico para la fabricación de implantes quirúrgicos debido a su gran resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y propiedades mecánicas. No obstante, existe un gran interés científico en desarrollar nuevas aleaciones de titanio que presenten menor módulo de elasticidad para evitar el apantallamiento de tensiones^[1].

Las aleaciones de titanio basadas en elementos como niobio y tantalio son las que poseen mejores propiedades para este tipo de aplicaciones^[2] debido

a su bajo módulo elástico, que empieza con valores cercanos a 100 GPa para las alfa más beta y llega a valores inferiores a 60 GPa para las aleaciones beta, así como su excelente biocompatibilidad en general^[3]. No obstante, la adición de elementos refractarios en cantidades elevadas como el niobio o tantalio complica la fabricación de estas aleaciones debido a la heterogeneidad en la composición y la implicación que tiene en las transformaciones de fase de la aleación^[3].

La pulvimetalurgia del titanio puede ser una alternativa interesante a la fusión en alto vacío ya que permite mayor productividad y la posibilidad de fabricar

⁽¹⁾ Trabajo recibido el día 17 de octubre de 2012 y aceptado en su forma final el día 8 de julio de 2013.

* Universitat Politècnica de València, C.P.I. d' Vera s/n, Valencia, E-mail: pitfaro@upv.es

Congresos:

- VII Congreso Internacional de MATERIALES. Medellín. Colombia.

Título: Comportamiento frente a la oxidación de aleaciones de titanio alfa+beta

Autores: A. Vicente; A. Schlaht; A. Amigó; V. Amigó

La ponencia publicada en la Revista Colombiana de Materiales, N. 5 pp. 177-183 (ISSN 2256-1013)



Revista Colombiana de Materiales N. 5 pp. 177-183

Edición Especial Artículos Cortos

COMPORTAMIENTO FRENTE A LA OXIDACIÓN DE ALEACIONES DE TITANIO $\alpha+\beta$

A. Vicente^{1*}, *A. Schlaht*², *A. Amigó*¹, *V. Amigó*¹

1: Instituto de Tecnología de Materiales. Universidad Politécnica de Valencia, España

2: Technische Universität Braunschweig, Alemania

*Contacto: avicente@mcm.upv.es

RESUMEN

Las aleaciones $\alpha+\beta$, presentan excelentes propiedades mecánicas y frente a la corrosión lo que las hace excelentes candidatas para su aplicación en la industria química y aeronáutica, pero es importante mejorar su comportamiento frente a elevadas temperaturas, sobre todo su oxidación a esas temperaturas.

En el presente trabajo se estudia la obtención de aleaciones $\alpha+\beta$ del tipo Ti-3%at. X (Nb, Mo, Ta) por vía pulvimetalúrgica a partir de mezcla elemental de polvos y su caracterización microestructural, con análisis específico de su resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas. La microestructura se caracteriza mediante microscopía óptica y electrónica. La resistencia mecánica de las aleaciones se obtiene mediante ensayos de flexión y análisis fractográfico. La resistencia frente a la oxidación se ha determinado mediante una termobalanza Q50 de TA Instruments a 900° durante 200 minutos. Los mecanismos de corrosión se han analizado a través de sus óxidos superficiales, caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

Todas las aleaciones investigadas presentan estructura $\alpha+\beta$ con densidades entre el 90 y 94%. Además, presentan elevada resistencia a flexión, alrededor de los 1750-1800 MPa de carga de rotura, y elevada dureza; con una resistencia a la oxidación sensiblemente mayor que la correspondiente al titanio puro comercial. La difracción de rayos-X (XRD) y espectroscopia Raman confirman la formación de óxidos de titanio como fase principal. En conclusión la adición de los elementos de aleación aumenta en dos veces su resistencia frente a la oxidación a elevadas temperaturas.

Palabras Clave: *Titanio, aleaciones $\alpha+\beta$, Oxidación, Microestructura*

ABSTRACT

$\alpha + \beta$ alloys, exhibit excellent mechanical properties and corrosion which makes them excellent candidates for use in the chemical and aircraft industry. However, it is important to improve their behavior at high temperatures, especially against oxidation at these temperatures.

In this paper we study the production of alloys of the type $\alpha + \beta$ Ti-3% at. X (Nb, Mo, Ta) by powder metallurgy from elemental powder mixture and microstructural characterization, with a specific analysis of its resistance to oxidation at elevated temperatures. The microstructure is characterized by light and electron microscopy. The mechanical strength of alloys is obtained by

- XIII Congreso Nacional de MATERIALES. Barcelona. 18-20 Junio 2014.

Título: Evaluación del comportamiento mecánico de aleaciones pulvimetalúrgicas del tipo Ti-X(Mo, Nb, Ta) para aplicaciones biomédicas.

Autores: Angel Vicente-Escuder, Juan-José Candel-Bou, Angélica Amigó-Mata, Vicente Amigó-Borrás,

de luz blanca, microscopía de fuerza atómica, espectroscopia de energía dispersiva, espectrofotometría de rayos X y análisis de ángulo de contacto. La evaluación histológica e histomorfométrica, realizada posteriormente a la implantación y extracción de las superficies en cerdos "minipig", se ha realizado mediante microscopía electrónica. Se han determinado parámetros estructurales y de remodelación ósea relacionados con la calidad del recambio óseo, procesos de remodelación y regeneración ósea. Las superficies con mayor calidad ósea corresponden a las superficies tratadas termoquímicamente y mediante plasma, exhibiendo un claro aumento en la capacidad osteoconductiva. Los implantes tratados termo-químicamente presentaron neoformación de hueso en el perímetro del implante sin presencia de hueso preexistente y tanto solo a través del mojado por células sanguíneas estimulando su diferenciación en células osteomorfogénicas. Estos resultados muestran que a través de una actividad iónica específica entre superficie y el medio biológico se estimula el comportamiento tisular y se potencia la habilidad de regeneración ósea y aceptación biológica, mejorando la predictibilidad del éxito del implante y sus propiedades osteoconductivas.

CO022 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE ALEACIONES PULVIMETALÚRGICAS DEL TIPO TI-X(MO, NB, TA) PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS.

Angel Vicente-Escuder¹, Juan-José Candel-Bou¹, Angélica Amigó-Mata¹, Vicente Amigó-Borrás¹
1. Instituto Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València. Valencia, España

Las aleaciones de titanio presentan unas muy interesantes propiedades: como una buena resistencia mecánica junto a una excelente resistencia frente a la corrosión y excelente biocompatibilidad. La aleación más usada es la Ti-6Al-4V al presentar un balance adecuado de los estabilizadores alfa y beta. No obstante existe un gran interés en desarrollar aleaciones de titanio que conjuguen menor toxicidad para el cuerpo humano y unas características mecánicas más próximas a las del hueso humano. En esta dirección desde hace unos años se viene trabajando en el desarrollo de aleaciones de titanio beta por su bajo módulo elástico. Con este fin se utilizan elementos de aleación estabilizadores de la fase beta los cuales además de disminuir el módulo de elasticidad para evitar el apantallamiento de tensiones, pueden en algunos casos mejorar la biocompatibilidad de estas aleaciones. En el desarrollo del trabajo se pretende estudiar la influencia de elementos de aleación como el molibdeno, el tantalio y el niobio, en las aleaciones de titanio obtenidas por vía lvmetalúrgica. Esta técnica se plantea como una alternativa interesante frente a otros métodos de obtención de piezas. No obstante la utilización de elementos refractarios en la formulación de la aleación, nos obliga a alcanzar adecuadamente los fenómenos de difusión atómica con los de crecimiento de grano. En este trabajo se ha fabricado, por pulvimetalurgia, muestras de titanio con diferentes porcentajes atómicos de molibdeno, niobio o tantalio para valorar la difusión y efecto sobre la microestructura de éstos elementos. Además, se estudia el efecto de la presión de compactación, la temperatura y el tiempo de sinterizado sobre la resistencia, la rigidez y la ductilidad a flexión.

CO023 INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL POLVO DE TITANIO (HIDRURADO-DEHIDRURADO Y TIH2) EN EL SINTERIZADO DE ALEACIONES PULVIMETALÚRGICAS DE TINBMO

Angélica Amigó Mata¹, Julia Ojeda Alberoa¹, Juan José Candel Bou¹, Vicente Amigó Borrás¹
1. Instituto de Tecnología De Materiales, Universidad Politècnica de Valencia. Valencia, España

El interés en las aleaciones de titanio con estabilizadores de la fase β se debe a la combinación de propiedades que presenta, como una buena resistencia mecánica junto con una excelente resistencia a la corrosión y biocompatibilidad, lo que hace que sean aleaciones idóneas para aplicaciones biomédicas. También presentan un menor módulo de elasticidad, acercándose cada vez más al del hueso, con lo que puede reducir el efecto de apantallamiento de tensiones que se produce cuando un implante de estos materiales está en contacto con el hueso. Además, sus propiedades resultan de gran interés para otros sectores como el aeroespacial, automovilístico o deportivo. La pulvimetalurgia permite, en el caso de aleaciones de titanio, el desarrollo de materiales con geometrías complejas a partir de un número menor de etapas, además permite un control de la porosidad, minimiza la cantidad de material desechado en el mecanizado y ofrece un buen acabado superficial. A pesar de ello, sigue siendo el coste de los polvos el factor determinante para la utilización en mayor medida de estas aleaciones. En este trabajo, se analiza la viabilidad de obtener aleaciones β complejas y de menor costo, utilizando como base materias primas industriales de titanio más económicas. Por ello se compara la obtención de las aleaciones utilizando como polvo de titanio, mayoritario en la aleación y de elevado coste, tanto titanio hidrurado-dehidrurado (HDH), como hidruro de titanio (TiH₂), de menor coste. Por ello se realiza el procesado de mezcla elemental de polvos con las dos materias primas a estudio, para analizar su reactividad química, compactibilidad y sinterabilidad. Se procesará la aleación Ti-15Nb-4Mo,