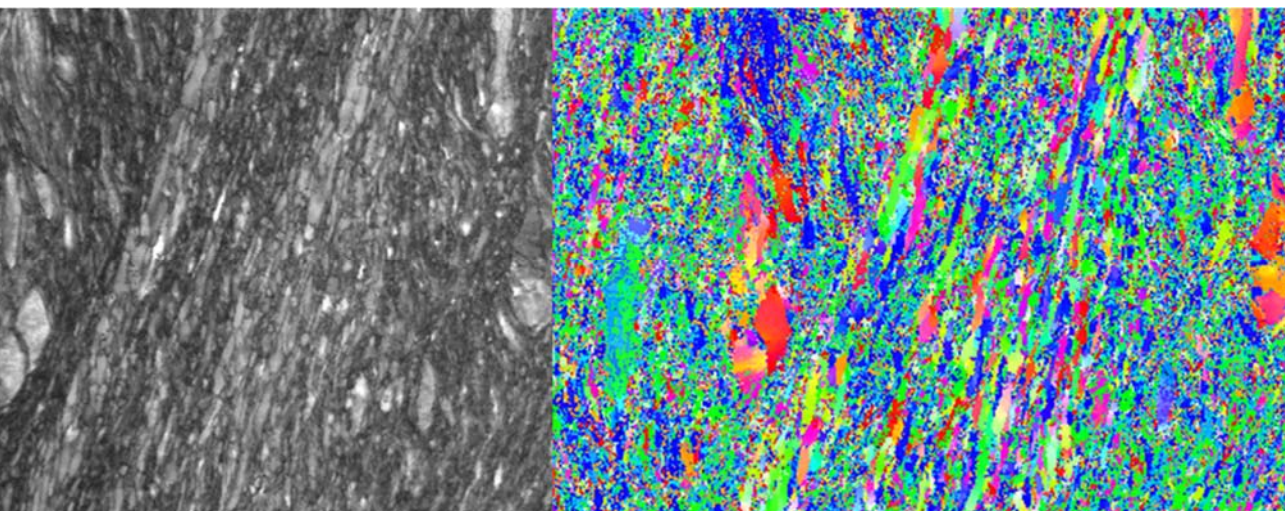




UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Influencia de las adiciones de Fe en las aleaciones de Ti-Nb-Ta obtenidas mediante tecnología de polvos, para aplicaciones biomédicas



TESIS DOCTORAL

Angèlica Amigó Mata

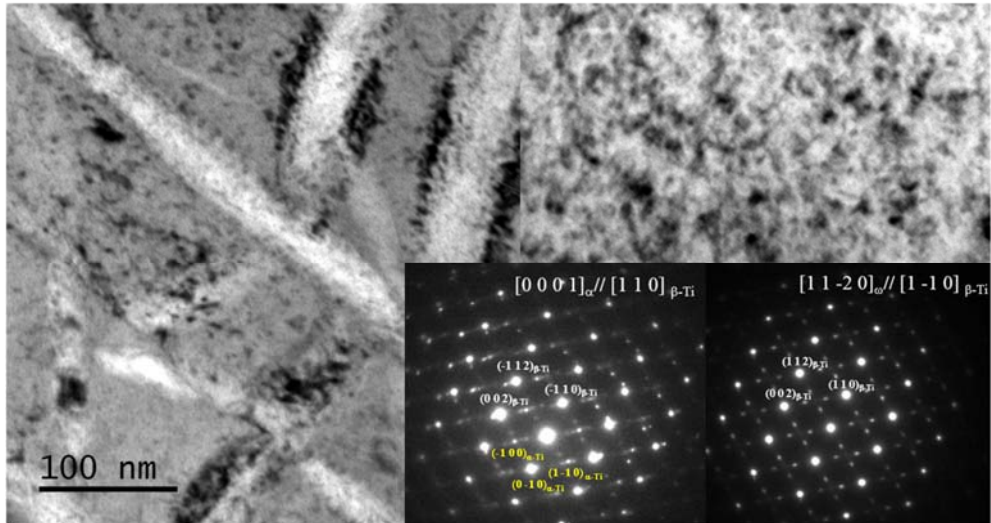
DIRECTORES

David Jerónimo Busquets Mataix

Vicente Amigó Borrás



Valencia, abril 2017



Memoria presentada por Angèlica Amigó Mata en la Escuela de Doctorado de la Universitat Politècnica de València, programa de Doctorado de Ingeniería y Producción Industrial, para optar al título de doctor.

Este trabajo ha sido desarrollado en el Instituto de Tecnología de Materiales y en el Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Universitat Politècnica de València, mediante la ayuda del proyecto MAT2014-53764-C3-1-R del Ministerio de Economía y Competitividad de España y la beca de contratos predoctorales del Programa para la Formación de Personal Investigador (FPI) de la Universidad Politècnica de Valencia, Convocatoria 2013.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales



Influencia de las adiciones de Fe en las aleaciones de Ti-Nb-Ta obtenidas mediante tecnología de polvos, para aplicaciones biomédicas

Tesis doctoral

Angèlica Amigó Mata

Dirigida por:

David Jerónimo Busquets Mataix

Vicente Amigó Borrás

Valencia, abril 2017

Memoria presentada por Angèlica Amigó Mata en la Escuela de Doctorado de la Universitat Politècnica de València, programa de Doctorado en Ingeniería y Producción Industrial, para optar al título de doctor.

Este trabajo ha sido desarrollado en el Instituto de Tecnología de Materiales y en el Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Universitat Politècnica de València, mediante la ayuda del proyecto MAT2014-53764-C3-1-R del Ministerio de Economía y Competitividad de España y la beca de contratos pre-doctorales del Programa para la Formación de Personal Investigador (FPI) de la Universidad Politécnica de Valencia, Convocatoria 2013.

A la meua familia

Agradecimientos

Ante todo, me gustaría agradecer a los directores de la tesis por su ayuda y guía a lo largo de todo el recorrido realizado para conseguir llevar a cabo este trabajo. También a Conrado R.M. Afonso por su guía y apoyo en la estancia realizada en la UFSCar y para desentrañar los misterios de la microscopía electrónica de transmisión y a Anna Neus Igual Muñoz por su paciencia, su alegría y por compartir su conocimiento en electroquímica conmigo.

También me gustaría agradecer a mi familia, a la de casa y a la de adopción, por estar siempre ahí para cualquier cosa. Especialmente a Javi, que me ha apoyado, incluso en los días malos, y nunca ha dejado de hacerme reír.

Me gustaría agradecer a la gente que ha formado parte del grupo de investigación, Ángel, Paco, Montse, Esther, Jenny, Juan Carlos, Mauricio, Marcia, Teresa y Prakash, compañeros en la investigación, algunos que ya se fueron y otros que están recorriendo el camino. A Nelly por nuestros ratos con el difractor. A Oscar y Ángel por su ayuda con las clases. A Rosalía por ese curso “rápido” de channel 5. A Fernando por trabajar con nosotros la laminación aunque no consiguiéramos los resultados deseados. A Anna, Alba y Esther por guiarme en mi introducción al mundo de la electroquímica. A Marga por saber siempre responder a las dudas y preguntas respecto a la gestión del doctorado. A Marta por estar dispuesta a ayudar en cualquier momento. A Eva por su paciencia cuando todos vamos a buscarla a la vez. A Manuel, José Luís, Merche, Ximo y Alicia por estar dispuestos a ayudar siempre. A Ángel, de nuevo, por buscar y encontrar respuestas a todas las preguntas. A Montse, por todo, la compañía, las historias, las risas y el chocolate.

A todos los que me acogieron en mi estancia en Brasil, los de la UFSCar y los de fuera. Marcos, que me acompañó a buscar casa y me presentó la ciudad en mi primer fin de semana sola. André, Laura, João y Renato que hicieron de guías en laboratorio ajeno. Leonardo, Cesar y David por la diversión y las inquietudes compartidas y Kathe que vino de forma temporal y al final ha vuelto para quedarse. También a los que me acogieron con los brazos abiertos, Conrado, María Antonia, Camila, Alexandro, Dani, Mariana, Jocimar, Juliana, Thais...sin vosotros no habría sido lo mismo.

A los de siempre, que consiguen que un finde cualquiera se convierta en una auténtica aventura, sobre todo a Antonio, Raúl, Celia, Sabrina y Toni y a Juanvi y Juan, aunque estén un poco desaparecidos últimamente.

Es mucha la gente que ha influido y dejado su pedacito en mí y en esta tesis durante el tiempo que he estado trabajando en ella. ¡Gracias por todo!

Resumen

Las aleaciones de titanio beta para su uso como biomateriales resulta muy interesante desde la perspectiva de obtener una disminución del módulo elástico que, junto con unas buenas propiedades mecánicas, evite los problemas de apantallamiento de tensiones que inducen la reabsorción ósea. La obtención de estas aleaciones es compleja debido a que los elementos que normalmente se utilizan para estabilizar la fase beta (Nb, Ta, Mo) son refractarios. La pulvimetalurgia es una tecnología relativamente sencilla que permite el diseño de aleaciones a medida, presentando facilidad en la modificación de la aleación, pero esta técnica también presenta algunos inconvenientes, como la porosidad, falta de difusión o falta de control en el tamaño de grano y la transformación de fases.

En esta tesis se propone el desarrollo de nuevas aleaciones mediante técnicas convencionales de pulvimetalurgia. Siendo el objetivo principal el estudio del efecto del contenido de hierro en una aleación Ti35Nb10Ta (% en peso) en la estabilidad de la fase beta y las propiedades finales obtenidas, cuando las aleaciones se obtienen mediante técnicas pulvimetalúrgicas.

Se ha evaluado el efecto de pequeñas adiciones de hierro en la porosidad, microestructura y propiedades mecánicas. También se estudia el comportamiento de estas aleaciones respecto a la corrosión y la posibilidad de aplicar deformación plástica severa (SPD, *Severe Plastic Deformation*) a aleaciones beta de origen pulvimetalúrgico, como medio de control microestructural y para mejora de las propiedades mecánicas.

Para el estudio microestructural se ha utilizado microscopía óptica, para evaluar la porosidad, y electrónica, tanto de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscope*) como de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscope*), para determinar la distribución de las fases y la interacción entre ellas. La determinación de la orientación de los cristales se realiza mediante difracción de electrones retrodispersados (EBSD, *Electron Backscatter Diffraction*) y mediante un sistema automático de medida de la orientación cristalina (ACOM, *Automatic Crystal Orientation Measurements*) en Microscopía electrónica de transmisión cuando se requiere la caracterización nanométrica de las fases tras la aplicación de deformación plástica severa que se ha realizado mediante torsión a alta presión (HPT, *High-Pressure Torsion*).

Las propiedades mecánicas se determinan mediante ensayos de flexión, y compresión, así como la determinación de la dureza. El módulo elástico, que puede estimarse en los ensayos de flexión y compresión, se ha determinado por nanoindentación y mediante ultrasonidos.

La resistencia frente a la corrosión de las aleaciones desarrolladas, y por tanto el efecto de la adición de hierro en la aleación base Ti35Nb10Ta, se ha realizado mediante ensayos de corrosión electroquímica, con un sistema de tres electrodos, utilizando un electrolito de fluido corporal simulado (SBF, *Simulated Body Fluid*).

Los resultados obtenidos muestran que el efecto del hierro produce un incremento de la porosidad que presenta una influencia negativa en las propiedades mecánicas finales. Se consigue una estabilización completa de la fase beta, aunque también se produce un incremento del tamaño de grano. La resistencia mecánica a flexión disminuye con la adición de hierro, aunque mantiene la resistencia en compresión. Sin embargo, pese a la mayor estabilización de la fase beta, la adición de hierro produce un incremento en el módulo de elasticidad de las aleaciones estudiadas. La resistencia a la corrosión es semejante para todas las aleaciones estudiadas, mostrando poca influencia con la variación del contenido de hierro de la aleación.

Finalmente, se ha conseguido obtener una nanoestructuración del material con la aplicación de SPD mediante la técnica de torsión a alta presión con diferentes contenidos de hierro, que implica un menor tamaño de grano y un aumento de las propiedades mecánicas con un menor módulo de elasticidad, lo que resulta muy prometedor para investigaciones futuras.

Resum

Els aliatges de titani beta per a utilitzar-los com biomaterials resulta molt interessant des de la perspectiva d'obtenir una disminució del mòdul d'elasticitat que, juntament amb unes bones propietats mecàniques, evite els problemes d'apantallament de tensions que indueixen la reabsorció òssia. L'obtenció d'aquests aliatges és complexa degut a que els elements que normalment s'utilitzen per estabilitzar la fase beta (Nb, Ta, Mo) són refractaris. La pulvimetal·lúrgia és una tecnologia relativament senzilla que permet el disseny d'aliatges a mesura, presentant la facilitat de modificació de l'aliatge, però aquesta tècnica també presenta alguns inconvenients, com la porositat, falta de difusió o falta de control en el tamany del gra i la transformació de les fases.

En aquesta tesi es proposa el desenvolupament de nous aliatges mitjançant tècniques convencionals de pulvimetal·lúrgia. Sent l'objectiu principal l'estudi de l'efecte del contingut de ferro en un aliatge Ti35Nb10Ta (% en pes) en l'estabilitat de la fase beta i les propietats finals obtingudes, quan els aliatges s'obtenen mitjançant tècniques pulvimetal·lúrgiques.

S'ha avaluat l'efecte de xicotetes addicions de ferro en la porositat, microestructura i propietats mecàniques. També s'estudia el comportament d'aquests aliatges front a la corrosió i la possibilitat d'aplicar deformació plàstica severa (SPD, *Severe Plastic Deformation*) a aliatges beta d'origen pulvimetal·lúrgic, com mitjà de control microestructural i per millorar les propietats mecàniques.

Per a l'estudi microestructural s'ha utilitzat microscòpia òptica, per avaluar la porositat, i electrònica, tant d'escombratge (SEM, *Scanning Electron Microscope*) com de transmissió (TEM, *Transmission Electron Microscope*), per a determinar la distribució de les fases y la interacció entre elles. La determinació de l'orientació dels cristalls es realitza mitjançant difracció d'electrons retrodispersats (EBSD, *Electron Backscatter Diffraction*) i mitjançant un sistema automàtic de mesura de l'orientació cristal·lina (ACOM, *Automatic Crystal Orientation Measurements*) en microscòpia electrònica de transmissió quan es requereix la caracterització nanomètrica de les fases després de l'aplicació de deformació plàstica severa que s'ha realitzat mitjançant torsió a alta pressió (HPT, *High-Pressure Torsion*).

Les propietats mecàniques es determinen amb assajos de flexió, compressió i durea. El mòdul elàstic, que pot estimar-se amb els assajos de flexió i compressió, s'ha determinat per nanoindentació i mitjançant ultrasons.

La resistència front a la corrosió dels aliatges desenvolupats, i per tant l'efecte de l'addició de ferro en l'aliatge base Ti35Nb10Ta, s'ha realitzat mitjançant assajos de corrosió electroquímica, amb un sistema de tres elèctrodes, utilitzant un electròlit de fluid corporal simulat (SBF, *Simulated Body Fluid*).

Els resultats obtinguts mostren que l'efecte del ferro produeix un increment de la porositat que presenta una influència negativa en les propietats mecàniques finals. S'aconsegueix una estabilització completa de la fase beta, encara que també es produeix un increment del tamany del gra. La resistència mecànica a flexió disminueix amb l'addició de ferro, encara que manté la resistència a compressió. No obstant açò, malgrat la major estabilització de la fase beta, l'addició de ferro produeix un increment en el mòdul d'elasticitat dels aliatges estudiats. La resistència a la corrosió es semblant per a tots els aliatges estudiats, mostrant poca influència amb la variació del contingut de ferro de l'aliatge.

Finalment, s'ha aconseguit obtenir una nanoestructuració del material amb l'aplicació de SPD mitjançant torsió a alta pressió amb diferents continguts de ferro, que implica una menor grandària de gra i un augment de les propietats mecàniques amb un menor mòdul d'elasticitat, la qual cosa resulta molt prometedora per a futures recerques.

Abstract

Beta-titanium alloys for use as biomaterials are very interesting from the perspective of obtaining a reduction of the elastic modulus, which together with good mechanical properties, avoid the problems of stress shielding that, induce bone reabsorption. The obtaining process of these alloys is complex because the refractory elements that are normally used to stabilize the beta phase (Nb, Ta, Mo). Powder metallurgy is a relatively simple technology that allows the design of custom alloys, presenting ease in alloy modification, but this technique also presents some disadvantages, such as porosity, lack of diffusion or lack of grain size and phase transformation control.

This thesis proposes the development of new alloys using conventional powder metallurgy techniques. The main objective is the study of the effect of the iron content on a Ti35Nb10Ta alloy (% wt.) on the beta phase stability and the final properties obtained, when the alloys are obtained by powder metallurgical techniques.

The effect of small iron additions on porosity, microstructure and mechanical properties has been evaluated. It is also studied the behavior of these alloys in corrosion and the possibility of applying severe plastic deformation (SPD) to powder metallurgic beta alloys, as a means of microstructural control and improvement of mechanical properties.

For the microstructural study, optical microscopy has been used to evaluate the porosity, and electron microscopy, both scanning (SEM) and transmission (TEM), to determine the phase distribution and the interaction between them. The orientation of the crystals is determined by electron backscatter diffraction (EBSD) and by automatic crystal orientation measurements (ACOM) in transmission electron microscopy when the nanometric characterization of the phases is required after the application of severe plastic deformation that has been performed by high-pressure torsion (HPT).

The mechanical properties are determined by bending, compression and hardness tests. The elastic modulus, which can be estimated in the bending and compression tests, has been determined by nanoindentation and by ultrasounds.

The corrosion resistance of the developed alloys, and therefore the effect of the iron addition on the Ti35Nb10Ta base alloy, has been performed by

electrochemical corrosion tests with a three-electrode system using a simulated body fluid electrolyte (SBF).

The results show that the iron produces an increase of the porosity that has a negative influence on the final mechanical properties. Complete stabilization of the beta phase is achieved, although there is an increase in grain size. The bending mechanical resistance decreases with the addition of iron, although it maintains the compression resistance. However, in spite of the greater stabilization of the beta phase, the addition of iron produces an increase in the elastic modulus of the studied alloys. The corrosion resistance is similar for all alloys studied, showing little influence with the variation of the iron content of the alloy.

Finally, it has been possible to obtain a nanostructured material with the application of SPD by high-pressure torsion with different iron contents, which involves a smaller grain size and an increase of the mechanical properties with a smaller elastic modulus, which is very promising for future researches.

Índice

Resumen	I
Resum	III
Abstract	V
Índice de Tablas.....	XI
Índice de Figuras	XV
Abreviaturas y símbolos:.....	XXV
1. Introducción / Introduction.....	1
1.1 Motivación / Motivation.....	1
1.2 Objetivos /Objectives.....	6
1.3 Aportaciones de la investigación / Research contributions	8
2. Antecedentes científicos.....	11
2.1 Titanio y sus aleaciones.....	13
2.2 Aleaciones β de Ti	17
2.3 Aleaciones de Ti-Nb.....	22
2.4 Aleaciones de Ti-Nb-X.....	25
2.5 Efecto del Fe en aleaciones de Ti	28
3. Planificación de la investigación.....	31
3.1 Fase 1: Obtención de las aleaciones por pulvimetalurgia.....	31
3.1.1 Obtención y caracterización de los polvos	32
3.1.2 Mezclado de las aleaciones en polvo.....	33
3.1.3 Compactación de las muestras.....	36
3.1.4 Sinterización de los compactos.....	38
3.2 Fase 2: Caracterización mecánica de los sinterizados	40
3.2.1 Ensayos de flexión.....	40
3.2.2 Extracción y distribución de muestras para los diferentes ensayos	41

3.2.3	Estudio del módulo elástico por ultrasonidos.....	42
3.2.4	Medida de dureza	43
3.2.5	Realización de ensayos de compresión	43
3.3	Fase 3: Caracterización microestructural	45
3.3.1	Estudio de la porosidad por tratamiento de imagen	45
3.3.2	Determinación del contenido de oxígeno	45
3.3.2	Estudio microestructural en SEM.....	46
3.3.3	Determinación de fases por XRD.....	46
3.3.4	Análisis de la orientación cristalina mediante EBSD.....	46
3.3.5	Caracterización de muestras seleccionadas en TEM.....	47
3.4	Fase 4: Evaluación de la resistencia frente a la corrosión	47
3.4.1	Determinación del potencial a circuito abierto.....	48
3.4.2	Estudio de la cinética de pasivación.....	48
3.4.3	Obtención de la espectroscopía de impedancias electroquímicas.....	48
3.4.4	Estudio de las curvas potenciodinámicas	49
3.5	Fase 5: Caracterización de la deformación plástica severa aplicada a la pulvimetalurgia.....	50
3.5.1	Estudio microestructural en FE-SEM.....	51
3.5.2	Determinación de fases por XRD.....	51
3.5.3	Caracterización de muestras seleccionadas en TEM.....	51
3.5.4	Análisis de la orientación cristalina.....	52
3.5.5	Estudio de las propiedades mecánicas.....	52
4.	Materiales y métodos	53
4.1	Materiales utilizados	53
4.2	Fase 1: Obtención de las aleaciones por pulvimetalurgia.....	57
4.2.1	Mezcla y compactación de polvos.....	57
4.2.2	Sinterización de los compactos	61
4.3	Fase 2: Caracterización mecánica de los sinterizados	62
4.3.1	Ensayos mecánicos de flexión.....	62
4.3.2	Extracción de muestras mediante corte	63

4.3.3	Medida del módulo de elasticidad por ultrasonidos	63
4.3.4	Medida de la dureza.....	64
4.3.5	Ensayos mecánicos de compresión.....	64
4.4	Fase 3: Caracterización microestructural.....	68
4.4.1	Determinación de la porosidad mediante tratamiento de imagen.....	68
4.4.2	Determinación del contenido de oxígeno	69
4.4.3	Microscopía electrónica de barrido	69
4.4.4	Difracción de rayos X.....	70
4.4.5	Estudio de la orientación cristalina.....	71
4.4.6	Microscopía electrónica de transmisión	72
4.5	Fase 4: Evaluación de la resistencia frente a la corrosión	75
4.6	Fase 5: Caracterización de la deformación plástica severa aplicada a la pulvimetalurgia	81
5.	Resultados	85
5.1	Obtención de las aleaciones por pulvimetalurgia	85
5.2	Caracterización mecánica de los sinterizados.....	97
5.2.1	Ensayos de flexión.....	97
5.2.2	Módulo elástico por ultrasonidos	101
5.2.3	Dureza.....	103
5.2.4	Ensayos de compresión	103
5.3	Caracterización microestructural	106
5.3.1	Porosidad por tratamiento de imagen	106
5.3.2	Contenido de oxígeno.....	109
5.3.3	Microestructura por microscopía electrónica de barrido	110
5.3.4	Determinación de fases por XRD	116
5.3.5	Orientación cristalina mediante EBSD.....	121
5.3.6	Microscopía electrónica de transmisión	124
5.4	Resistencia frente a la corrosión	128
5.4.1	Potencial a circuito abierto	128
5.4.2	Cinética de pasivación	129

5.4.3	Espectroscopía de impedancias electroquímicas.....	131
5.4.4	Curvas potenciodinámicas.....	134
5.5	Deformación plástica severa aplicada a la pulvimetalurgia	138
5.5.1	Estudio microestructural en FE-SEM.....	138
5.5.2	Determinación de fases por XRD.....	141
5.5.3	Caracterización de muestras seleccionadas en TEM.....	142
5.5.4	Análisis de la orientación cristalina.....	145
5.5.5	Estudio de las propiedades mecánicas.....	148
6.	Análisis y discusión de resultados	151
7.	Conclusiones / Conclusions	177
8.	Líneas futuras de Investigación.....	183
	Bibliografía	185
	Publicaciones derivadas de la tesis o en revisión.....	205

Índice de Tablas

Tabla 1: Comparación de las propiedades mecánicas de materiales metálicos de implantación con el hueso cortical (Davis, 2003).	13
Tabla 2: Composición química de los diferentes grados de Ti CP, indicando el contenido máximo de cada uno de los elementos intersticiales (ASTM F67-13, 2013).	15
Tabla 3: Impacto biológico de algunos elementos puros. El color rojo indica una preocupación seria, el naranja una preocupación moderada y el verde indica que no existe preocupación, adaptada de (Biesiekierski et al., 2012).	18
Tabla 4: Propiedades mecánicas de una selección de aleaciones comerciales utilizadas en implantes biomédicos (E =Módulo elástico y σ_T =Resistencia última a tracción), adaptada de (Gepreel and Niinomi, 2013).	19
Tabla 5: Contenido mínimo de elemento de aleación para retener el 100% de fase beta después de un tratamiento térmico de temple (Froes 2015).	21
Tabla 6: Composición de las aleaciones Ti35Nb10Ta-xFe (% en peso) de estudio.	32
Tabla 7: Densidad teórica de los elementos de aleación utilizados.	34
Tabla 8: Densidad teórica de las diferentes composiciones estudiadas y ejemplo de cálculo del peso de cada elemento para la obtención de N muestras de flexión.	35
Tabla 9: Análisis químicos de los polvos elementales suministrados por los proveedores, Hogānas y Atlantic Equipment Engineering.	54
Tabla 10: Tamaños de partícula de polvo en los deciles 1, 5 y 9 de los materiales en estado de recepción.	55
Tabla 11: Porcentaje en peso utilizado para la fabricación de las muestras estudiadas.	58
Tabla 12: Masa necesarias para la obtención de las probetas según el tipo de muestra y composición.	60
Tabla 13: Dimensiones de las muestras de compresión sinterizadas a 1250°C antes del ensayo, con el cálculo del diámetro equivalente, la relación de aspecto y la superficie de aplicación de la carga.	65

Tabla 14: Dimensiones de las muestras de compresión sinterizadas a 1300°C antes del ensayo, con el cálculo del diámetro equivalente, la relación de aspecto y la superficie de aplicación de la carga.	66
Tabla 15: Peso atómico, M, y densidad, ρ , para las aleaciones de estudio.	78
Tabla 16: Resultados geométricos de las muestras rectangulares en verde.	86
Tabla 17: Resultados geométricos de las muestras cilíndricas en verde.	88
Tabla 18: Porosidad y densidad relativa en verde media para los distintos tipos de muestras fabricados.	89
Tabla 19: resultados de los ensayos de flexión en verde	90
Tabla 20: Resultados geométricos, medidas y peso, de las muestras rectangulares sinterizadas.	91
Tabla 21: Resultados geométricos, medidas y peso, de las muestras circulares sinterizadas.	94
Tabla 22: Valores promedios obtenidos para las contracciones en las tres direcciones, alto, ancho y espesor, y en volumen para las muestras rectangulares.	95
Tabla 23: Valores promedios obtenidos para las contracciones en las dos direcciones, diámetro y espesor, y en volumen para las muestras circulares.	95
Tabla 24: Valores promedios de los resultados del ensayo de Arquímedes con los datos de densidad relativa, porosidad abierta, porosidad cerrada y porosidad total de las muestras utilizadas en la investigación.	96
Tabla 25: Promedios de tensión máxima, desplazamiento máximo y deformación máxima en función de la composición y de la temperatura de sinterización.	99
Tabla 26: Valores medios con su desviación típica del módulo elástico (E) a las dos temperaturas de sinterización.	102
Tabla 27: Valores medios con su desviación típica del coeficiente de Poisson (ν) a las dos temperaturas de sinterización.	102
Tabla 28: Promedio de la dureza obtenida en la superficie para las diferentes composiciones y temperaturas de sinterización.	103
Tabla 29: Valores promedio de la tensión máxima, deformación máxima y módulo elástico a compresión de las composiciones Ti35Nb10TaxFe sinterizadas a 1250°C y 1300°C.	105

Tabla 30: Comparativa de los valores medios de tensión aplicada con 1 mm de recorrido de ensayo de compresión, para las composiciones estudiadas a las dos temperaturas de sinterización.	105
Tabla 31: Porcentaje de porosidad obtenido para las diferentes composiciones a las dos temperaturas de sinterización, con sus respectivas desviaciones típicas.	107
Tabla 32: Variación del diámetro equivalente, diámetro de poro máximo y mínimo observado y los diámetros medios obtenidos para poros con un tamaño inferior y superior a 10 μm , respecto a la composición de la aleación.	108
Tabla 33: Medida de porcentaje de oxígeno y nitrógeno para las diferentes composiciones estudiadas.	110
Tabla 34: Porcentaje en peso de los elementos de aleación para la composición Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C en regiones de diferentes fases, una zona de fase β y una zona con fase $\alpha + \beta$	115
Tabla 35: Porcentaje de Nb sin difundir obtenido por análisis de imagen para las diferentes composiciones y temperaturas de sinterización.	115
Tabla 36: Tamaño de grano para las diferentes composiciones y temperaturas de sinterización.	116
Tabla 37: Porcentaje de fase alfa para las diferentes composiciones y temperaturas de sinterización obtenidos por tratamiento de imagen y mediante ajuste de fases por el método Rietveld del difractograma.	117
Tabla 38: Parámetro de red a en Å de la fase β obtenido con el pico de difracción (110) para las diferentes composiciones y temperaturas de sinterización.	120
Tabla 39: Porcentaje en peso para la fase β y para la fase α de la muestra de composición Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C.	126
Tabla 40: Valores medios y desviación estándar del OCP para las distintas aleaciones de titanio en SBF a 37°C.	129
Tabla 41: Valores de densidad de corriente de pasivación, densidad de corriente de pico y la energía de pasivación para el Ti35Nb10Ta y Ti35Nb10Ta3Fe a distintos potenciales pasivos.	131
Tabla 42: Resultados del ajuste de los espectros de impedancias a OCP utilizando circuito equivalente paralelo de la figura 31.	133

Tabla 43: Capacitancia de doble capa, capacitancia del film y resistencia de la capa pasiva de las aleaciones de titanio estudiadas a OCP.	133
Tabla 44: Resultados del ajuste de los espectros de impedancias a potenciales aplicados de 0, 1 y 2V utilizando circuito equivalente paralelo de la figura 31.	134
Tabla 45: Capacitancia de doble capa, capacitancia del film y resistencia de la capa pasiva para las aleaciones estudiadas.	134
Tabla 46: Potencial de corrosión, E_{corr} , densidad de corriente de corrosión, i_{corr} y densidad de corriente de pasivación, i_p a los potenciales de 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 y 3V obtenidos de las curvas potenciodinámicas.	137
Tabla 47: Velocidad de corrosión calculada para las diferentes aleaciones....	138
Tabla 48: Porcentaje en peso obtenido en las zonas claras y oscuras para la composición Ti35Nb10Ta mediante microanálisis EDS.	139
Tabla 49: Composición puntual de la muestra Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C en la región del HPT de R/2 en las zonas indicadas de la Figura 74..	143
Tabla 50: Comparativa del % de porosidad y del tamaño de grano para las composiciones Ti35Nb10Ta y Ti35Nb10Ta3Fe sinterizadas a 1250°C antes y después de la deformación plástica severa aplicada mediante HPT.	146
Tabla 51: Dureza (H) y módulo de elasticidad (E) ambos en GPa obtenidos mediante ensayos de nanoindentación en diferentes regiones de las muestras pulvimetalúrgicas antes y después de la aplicación de deformación plástica severa por HPT.	150
Tabla 52: Valores del orden de enlace (Bo) y la energía del orbital d (Md) calculado para las aleaciones de estudio.	160

Índice de Figuras

Figura 1: Relación entre la Resistencia a la polarización y la biocompatibilidad para metales puros, aleación de Co-Cr y aceros inoxidables (Niinomi, 1999)	12
Figura 2: Efecto de los elementos de aleación en los diagramas de fase del titanio: a) α -estabilizador, b) β -estabilizador isomorfo y c) β -estabilizador eutectoide (Polmear 2005).	15
Figura 3: Módulo elástico de aleaciones utilizadas como biomateriales en la actualidad, adaptado de (Li <i>et al.</i> , 2014).	20
Figura 4: Diagrama de fase pseudo-binario que indica las diversas inestabilidades en aleación de titanio, adaptado de (Zheng <i>et al.</i> , 2016).	22
Figura 5: Diagrama de equilibrio Ti-Nb obtenido mediante el programa ThermoCalc.....	23
Figura 6: Diagrama Bo-Md de los vectores de elementos de aleación en Ti, empezando en Ti puro hasta una aleación Ti-10% molar de elemento de aleación (Abdel-Hady <i>et al.</i> , 2007).	27
Figura 7: Sección pulida de muestras de DSC calentadas a 1200°C (a) CP-Ti, (b) Ti-2.5Fe (Polvo grande, 88 μm), (c) Ti-2.5Fe (Polvo mediano, 20 μm) y (d) Ti-2.5Fe (Polvo pequeño, 6 μm) (O'Flynn and Corbin, 2015).	30
Figura 8: Curvas de compactación: a) carga en función del desplazamiento y b) carga en función del tiempo, para una aleación Ti35Nb compactada a 700MPa.	37
Figura 9: Curva de sinterización propuesta. Presenta un calentamiento a 15°C/min hasta una temperatura de 750°C, un mantenimiento de 30 min para homogenizar la temperatura en el material y el horno, otra rampa de calentamiento a 10°C/min hasta 1250°C, la sinterización durante 3 horas y el enfriamiento en horno.	39
Figura 10: Esquema de un ensayo de flexión a tres puntos, donde L es la distancia entre apoyos y F la fuerza aplicada.	41
Figura 11: Esquema de una probeta de flexión ensayada, con la indicación de la posible fractura y los cortes realizados para llevar a cabo el análisis de la fractura y metalográfico.	42

Figura 12: Esquema de cortes para la extracción de las muestras de compresión.....	43
Figura 13: Curva tensión-deformación del ensayo de compresión para Ti35Nb10Ta.....	44
Figura 14: Esquema de una curva de polarización potenciodinámica.....	49
Figura 15: Esquema de cortes y preparaciones metalográficas propuestas para las muestras de HPT.....	51
Figura 16: Curva de distribución granulométrica de los polvos elementales de Ti, Nb, Ta y Fe.....	55
Figura 17: Imagen de electrones secundarios de los diferentes polvos elementales de Ti, Nb, Ta y Fe utilizados para obtener las mezclas de las aleaciones a investigar.....	56
Figura 18: (a) Prensa de compactación con la matriz flotante entre las placas de compresión, (b) detalle de la cavidad de la matriz rectangular de 12x30mm y (c) detalle del punzón de la matriz cilíndrica de 20 mm de diámetro.....	59
Figura 19: Imagen de las muestras en verde de la composición Ti35Nb10Ta2.5Fe.....	60
Figura 20: Imagen con las muestras cilíndricas para deformación plástica severa por HPT a la izquierda y para corrosión a la derecha.....	61
Figura 21: Muestras tras el ensayo a flexión. A la izquierda fracturas a flexión correspondientes a la composición Ti35Nb10Ta4.5Fe sinterizada a 1300°C. A la derecha fracturas de la composición Ti35Nb10Ta4.5Fe sinterizada a 1250°C.....	63
Figura 22: Configuración del ensayo a compresión, con la muestra centrada en el punto de aplicación de la carga y el deflectómetro nivelado y colocado para la adquisición de datos.....	64
Figura 23: Muestra, de composición Ti35Nb10Ta3Fe sinterizada a 1300°C, tras la realización del ensayo de compresión.....	67
Figura 24: Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) ZEISS modelo ULTRA55 del Servicio de microscopía electrónica de la UPV.....	70
Figura 25: Esquema de la disposición de la muestra en el SEM para la adquisición de datos cristalográficos y ejemplo de líneas de Kikuchi obtenidas en la pantalla de fósforo de los electrones difractados.....	72

Figura 26: Lamela de una región $\alpha+\beta$ de la muestra Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C, obtenida en el equipo del Servicio de Microscopía Electrónica de la UPV, AURIGA Compact de la marca ZEISS.	73
Figura 27: Montaje de la celda de corrosión. Donde se puede observar la disposición de tres electrodos utilizada, las conexiones de los diferentes electrodos (contraelectrodo en negro, electrodo de trabajo en rojo y electrodo de referencia en azul) y la colocación de la lámpara para mantener la temperatura.	76
Figura 28: Diagrama de Evans mostrando las densidades de corriente parciales, anódica y catódica, y la densidad de corriente total en una escala semilogarítmica, para la determinación de la i_{corr}	77
Figura 29: Ejemplo de a) diagrama de Nyquist y b) gráfico de Bode, para un circuito equivalente simple.	79
Figura 30: Circuito equivalente simple R_s (CPE- R_p), donde R_s es la resistencia de la disolución, CPE es la capacitancia y R_p la resistencia de la capa pasiva.	79
Figura 31: Circuito equivalente paralelo, para representar una capa de óxido porosa, donde R_s es la resistencia de la disolución, CPE $_{ct}$ y R_{ct} el elemento de fase constante y la resistencia a la transferencia de carga y CTE $_{film}$ y R_{film} el elemento de fase constante y la resistencia del film.	80
Figura 32: Esquema del mecanismo de corrosión de la interfase electrolito/capa pasiva/metal, donde i_{pp} es la densidad de corriente de pasivación y $i_{disolución}$ es la densidad de corriente de disolución de la capa pasiva. Adaptado de (Dalmau <i>et al.</i> , 2013).	80
Figura 33: Muestra Ti35Nb10Ta3Fe, sinterizada a 1250°C, tras la aplicación del HPT, 5 vueltas a 6GPa, a) cara en contacto con el yunque inferior fijo y b) cara en contacto con el yunque superior giratorio.	82
Figura 34: Muestra Ti35Nb10Ta, sinterizada a 1250°C, tras la aplicación del HPT, 5 vueltas a 6GPa, en la que se indican los cortes previstos y el montaje del corte transversal para el estudio microestructural y de nanoindentación, con las zonas de interés indicadas con flechas.	82
Figura 35: Matrices de nanoindentaciones realizadas sobre la muestra de composición Ti35Nb10Ta, sinterizada a 1300°C, en la región central, R/2.	83
Figura 36: Curvas de flexión de las muestras en verde ensayadas.	90
Figura 37: Comparativa de las curvas de flexión de las muestras Ti35Nb10TaxFe sinterizadas a 1250°C.	98

Figura 38: Comparativa de las curvas de flexión de las muestras Ti35Nb10TaxFe sinterizadas a 1300°C.	98
Figura 39: Fracturas a flexión de las aleaciones a) Ti35Nb10Ta, b) Ti35Nb10Ta1.5Fe, c) Ti35Nb10Ta2Fe, d) Ti35Nb10Ta2.5Fe, e) Ti35Nb10Ta3Fe y f) Ti35Nb10Ta4.5Fe obtenidas a 1250°C.....	100
Figura 40: Fracturas a flexión de las aleaciones a) Ti35Nb10Ta, b) Ti35Nb10Ta1.5Fe, c) Ti35Nb10Ta2Fe, d) Ti35Nb10Ta2.5Fe, e) Ti35Nb10Ta3Fe y f) Ti35Nb10Ta4.5Fe obtenidas a 1300°C.....	101
Figura 41: Curvas tensión-deformación de las composiciones Ti35Nb10TaxFe sinterizadas a 1250°C	104
Figura 42: Curvas tensión-deformación de las composiciones Ti35Nb10TaxFe sinterizadas a 1300°C	104
Figura 43: Imágenes de microscopía óptica de a) Ti35Nb10Ta, b) Ti35Nb10Ta1.5Fe, c) Ti35Nb10Ta2Fe, d) Ti35Nb10Ta2.5Fe, e) Ti35Nb10Ta3Fe y f) Ti35Nb10Ta4.5Fe sinterizadas a 1300°C.	106
Figura 44: a) Imagen de microscopía óptica de la muestra Ti35Nb10Ta4.5Fe sinterizada a 1250°C, b) selección del área de los poros con el programa analizador de imágenes Nikon elements software 4.0.	107
Figura 45: Porcentajes de porosidad respecto al contenido en Fe de la aleación Ti35Nb10Ta, junto con el porcentaje de porosidad para los diámetros equivalentes mayores o menores de 10 μm.....	109
Figura 46: Imagen de electrones retrodispersados de microscopía electrónica de barrido de las aleaciones a) Ti35Nb10Ta, b) Ti35Nb10Ta1.5Fe, c) Ti35Nb10Ta2Fe, d) Ti35Nb10Ta2.5Fe, e) Ti35Nb10Ta3Fe y f) Ti35Nb10Ta4.5Fe sinterizadas a 1250°C.	111
Figura 47: Imagen de electrones retrodispersados de microscopía electrónica de barrido de las aleaciones a) Ti35Nb10Ta, b) Ti35Nb10Ta1.5Fe, c) Ti35Nb10Ta2Fe, d) Ti35Nb10Ta2.5Fe, e) Ti35Nb10Ta3Fe y f) Ti35Nb10Ta4.5Fe sinterizadas a 1300°C.	112
Figura 48: Microestructura de composición Ti35Nb10Ta2Fe sinterizada a 1250°C en la que se indica el análisis en línea realizado y los perfiles de distribución de elementos obtenidos.	113
Figura 49: Microestructura de composición Ti35Nb10Ta2.5Fe sinterizada a 1300°C en la que se realiza un análisis de distribución de elementos y se presentan los mapas de distribución obtenidos.	114

Figura 50: Aleación Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C con la indicación de las regiones de diferentes fases, una zona de fase β , en amarillo, y una zona con fase $\alpha + \beta$, en rojo.....	114
Figura 51: Difracción de rayos x para las composiciones sinterizadas a 1250°C.....	117
Figura 52: Difracción de rayos x para las composiciones sinterizadas a 1300°C.....	118
Figura 53: Ajustes Rietveld para las muestras Ti35Nb10Ta y Ti35Nb10Ta1.5Fe sinterizadas a 1250°C.....	119
Figura 54: Ajustes Rietveld para las muestras Ti35Nb10Ta2Fe y Ti35Nb10Ta4.5Fe sinterizadas a 1300°C.....	120
Figura 55: Región de estudio y fases obtenidas por EBSD para la muestra a) Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C y b) Ti35Nb10Ta sinterizada a 1300°C.....	121
Figura 56: Figura de polos inversa de la orientación cristalina en la dirección z (IPF-Z) para las muestras a) Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C, b) Ti35Nb10Ta3Fe sinterizada a 1250°C, c) Ti35Nb10Ta sinterizada a 1300°C y d) Ti35Nb10Ta3Fe sinterizada a 1300°C.....	122
Figura 57: Figura de polos para el sistema cúbico y el sistema hexagonal de la selección de una fase α intergranular con los granos β adyacentes para la muestra Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C.....	123
Figura 58: Figura de polos para el sistema cúbico y el sistema hexagonal de la selección de una fase α interior al grano β para la muestra Ti35Nb10Ta sinterizada a 1300°C.....	123
Figura 59: Imagen de TEM de una zona $\alpha + \beta$ para la composición Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C, con diferentes SADP el primero donde se puede ver la relación de orientación entre las tres fases encontradas $[110]_{\beta} [0001]_{\alpha} [11-20]_{\omega}$ y otro en el que se identifica el eje de zona $[111]$ de la fase β	124
Figura 60: a) Patrón de difracción de electrones con las tres fases (α , β y ω) y b) el modo de identificación mediante comparación con los patrones correspondientes de dichas fases.....	125
Figura 61: Imágenes TEM de la muestra Ti35Nb10Ta3Fe sinterizada a 1250°C en a) campo claro y b) campo oscuro, con el SADP en el que se identifica el eje de zona $[011]_{\beta}$ y se obtienen los puntos correspondientes a la fase ω , simétricamente alrededor de los de fase β	126

Figura 62: Estudio ACOM en una zona $\alpha + \beta$ para la composición Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C donde: a) imagen virtual de campo claro, b) mapa de orientaciones y c) imagen de distribución de fases, obtenidas con el programa ASTAR.	127
Figura 63: Evolución temporal del potencial a circuito abierto para cada una de las composiciones estudiadas.	128
Figura 64: Potencial a circuito abierto medio en función del contenido en Fe para cada aleación estudiada.	129
Figura 65: Evolución temporal de la densidad de corriente del Ti35Nb10Ta a los diferentes potenciales aplicados en SBF a 37°C.	130
Figura 66: Diagrama de Nyquist y de Bode, respectivamente, de las composiciones a) y b) Ti35Nb10Ta, c) y d) Ti35Nb10Ta1.5Fe, e) y f) Ti35Nb10Ta3Fe y g) y h) Ti35Nb10Ta4.5Fe.	132
Figura 67: Curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb10Ta en SBF a 37°C.	135
Figura 68: Curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb10Ta1.5Fe en SBF a 37°C.	135
Figura 69: Curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb10Ta3Fe en SBF a 37°C.	136
Figura 70: Curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb10Ta4.5Fe en SBF a 37°C.	136
Figura 71: Montaje de la superficie superior de deformación HPT de la muestra Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C.	139
Figura 72: Imagen EBS de las secciones transversales en la región R/2 de deformación HPT de las muestras a) Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C, b) Ti35Nb10Ta sinterizada a 1300°C, c) Ti35Nb10Ta3Fe sinterizada a 1250°C y d) Ti35Nb10Ta3Fe sinterizada a 1300°C.	140
Figura 73: Región de fase α en la muestra Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C después de deformar mediante HPT y antes de aplicar la deformación.	140
Figura 74: Diagrama de difracción de rayos x de las muestras Ti35Nb10Ta y Ti35Nb10Ta3Fe sinterizadas a 1250 y 1300°C después de la deformación plástica severa realizada mediante HPT.	141

Figura 75: Imágenes TEM de las muestras Ti35Nb10Ta (a) y Ti35Nb10Ta3Fe (b) en la región correspondiente a R/2, con su SADP de anillos correspondiente.....	142
Figura 76: Imagen en campo claro realizada en STEM para la muestra Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C en la región del HPT de R/2, donde se indican los análisis puntuales realizados. Acompañado del mapa de distribución de elementos (Ti, Nb, Ta) obtenido mediante EDS.	144
Figura 77: Imagen TEM de la muestra Ti35Nb10Ta en la región R en la que se observan granos submicrométricos (a) y SADP realizado en un grano de fase α (b), los más blancos en la imagen de TEM.	145
Figura 78: ACOM análisis de la muestra de HPT de composición Ti35Nb10Ta a) Imagen virtual de campo claro, (VBF, virtual bright field) de una región nanocrystalina $\alpha+\beta$ y b) imagen de orientación IPF-z mostrando una vista general de la nanoestructura.	146
Figura 79: ACOM análisis de la muestra de HPT de composición Ti35Nb10Ta a) Imagen virtual de campo oscuro (VDF) con la presencia de precipitados muy finos de fase ω y b) imagen de orientación IPF-z mostrando la fase α dispersada en una matriz nanométrica de fase β	147
Figura 80: ACOM análisis de la muestra de HPT de composición Ti35Nb10Ta3Fe, imagen de orientación IPF-z mostrando el tamaño de grano y la distribución de los mismos donde se indica la presencia de fase α y donde está el borde de la muestra.	147
Figura 81: Curvas de nanoindentación para la muestra Ti35Nb10Ta sinterizada a 1300°C sometida a deformación mediante HPT en la zona R/2 al centro del espesor, a) dureza frente a desplazamiento y b) módulo frente a desplazamiento.	148
Figura 82: Representación de la dureza obtenida a lo largo del espesor para las muestras Ti35Nb10Ta y Ti35Nb10Ta3Fe sinterizadas a 1250°C y 1300°C en la zona R/2 y R respecto al centro del disco sometido a deformación plástica aplicada mediante el proceso HPT.	149
Figura 83: Densidad en verde y densidad de los sinterizados para las muestras rectangulares en función del contenido de Fe en la aleación Ti35Nb10Ta-xFe.	152
Figura 84: Densidad relativa en verde y de los sinterizados para las muestras rectangulares en función del contenido de Fe en la aleación Ti35Nb10Ta-xFe.	153

Figura 85: Densidad en verde y densidad de los sinterizados para las muestras cilíndricas en función del contenido de Fe en la aleación Ti35Nb10Ta-xFe.....	154
Figura 86: Relación entre las contracciones experimentadas a las dos temperaturas de sinterización para las diferentes composiciones Ti35Nb10TaxFe.....	155
Figura 87: Representación de la porosidad total obtenida por Arquímedes para todos los tipos de muestra utilizados a lo largo de la investigación. Flexión se corresponde con las muestras rectangulares y corrosión y HPT con las cilíndricas de diferentes espesores, mostrando la temperatura de sinterización para cada caso.....	156
Figura 88: Poro en la fractura de la composición Ti35Nb10Ta2.5Fe sinterizada a 1300°C.....	156
Figura 89: Resistencia máxima obtenida en los ensayos de flexión para los diferentes contenidos de Fe en la aleación Ti35Nb10Ta a las dos temperaturas de sinterización.....	157
Figura 90: Resistencia máxima obtenida en los ensayos de flexión en función de la porosidad de las diferentes muestras a las dos temperaturas de sinterización.....	158
Figura 91: Imagen de la superficie de fractura, frágil e intergranular, de la muestra Ti35Nb10Ta3Fe sinterizada a 1300°C donde se indica en el círculo rojo una región con ductilidad.....	159
Figura 92: Diagrama Bo-Md dónde se indica la posición de las aleaciones Ti35Nb10TaxFe, para % en peso de Fe de 1.5, 2, 2.5, 3 y 4.5%, estudiadas.....	161
Figura 93: Módulo de elasticidad en función del orden de enlace (Bo) y la energía del orbital d (Md) para las aleaciones de estudio sinterizadas a 1250°C.....	162
Figura 94: Imagen de electrones retrodispersados de a) Ti35Nb10Ta, b) Ti35Nb10Ta4.5Fe sinterizados a 1250°C y c) Ti35Nb10Ta, d) Ti35Nb10Ta4.5Fe sinterizado a 1300°C.....	163
Figura 95: Evolución del tamaño de grano a) con el contenido de Fe y b) con la cantidad de fase α	164
Figura 96: Estudio TEM en una región β con presencia de fase ω , a) Ti35Nb10Ta sinterizado a 1250°C, b) SADP de la región a y c) esquema de disposición de las fases y la relación de orientación obtenida; d) Ti35Nb10Ta3Fe sinterizado a 1250°C e) SADP de la región d y f) el	

esquema de la identificación de las fases presentes fases y la relación de orientación obtenida.....	165
Figura 97: Imagen TEM de la aleación Ti35Nb10Ta4.5Fe sinterizado a 1250°C a) campo claro, b) SADP con la presencia de fases beta y omega para el eje de zona [113] _β y c) esquema de la identificación de las fases (Nag, Banerjee and Fraser, 2005; Qazi <i>et al.</i> , 2005).....	166
Figura 98: Curvas potenciodinámicas de las distintas aleaciones Ti34Nb y Ti35Nb10Ta-xFe en SBF a 37°C.....	169
Figura 99: Comparativa de las velocidades de corrosión obtenidas con la densidad de corriente de corrosión y con las densidades de corriente de pasivación a 0,5 y 1,5V.....	170
Figura 100: Esquema de la capa de óxido modelizada con el circuito equivalente en paralelo, en la que se tiene una estructura bicapa.....	171
Figura 101: Resistencia de la capa pasiva frente al OCP para las distintas composiciones.....	172
Figura 102: Resistencia de la capa pasiva frente al potencial aplicado para las distintas composiciones.....	172
Figura 103: Comparativa mediante ASTAR de las orientaciones cristalinas de la muestra Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C, a) IPF-Z, b) VBF y c) distribución de fases para la muestra pulvimetalúrgica y d) IPF-Z y e) VBF tras la deformación mediante HPT.....	173
Figura 104: Representación del módulo de elasticidad obtenido por nanoindentación para cada una de las condiciones estudiadas, regiones β y α+β para pulvimetalurgia sinterizada a 1250°C y regiones en R/2 y R para HPT sinterizado a 1250 y 1300°C.....	174
Figura 105: Dureza respecto al contenido de hierro obtenidas por nanoindentación, indicando los valores de la fase beta para la muestra pulvimetalúrgica y los resultados para las muestras sometidas a HPT de las muestras procedentes de temperaturas de sinterización de 1250 y 1300°C.....	175

Abreviaturas y símbolos:

α : Fase hexagonal del titanio

β : Fase cúbica del titanio

α' : Fase alfa prima o martensita hexagonal del titanio

α'' : Fase alfa doble prima o martensita ortorrómbica del titanio

ε : Deformación o flecha

ν : Coeficiente de Poisson

ρ : Densidad

ρ_T : Densidad teórica

ρ_V : Densidad en verde

σ : Tensión o esfuerzo

ω : Fase omega hexagonal del titanio

%W: Porcentaje en peso del elemento

b: Ancho

Bo: Orden de enlace, *Bond Order*

C_{dl} : Capacitancia de doble capa

C_{film} : Capacitancia del film

D: Desplazamiento

D_{eq} : Diámetro equivalente

E: Módulo elástico

E(V): Potencial

E_{corr} : Potencial de corrosión

F: Fuerza

h: Espesor

I(A): Intensidad

i: Densidad de corriente

i_{corr} : Densidad de corriente de corrosión

L: Longitud entre apoyos

M: Masa

Md: Nivel medio de energía del orbital d (eV) en el metal

P: Presión

P_v : Porosidad en verde

P_D : Peso de la muestra en seco

P_S : Peso de la muestra sumergida tras saturarlo de agua

P_M : Peso de la muestra al aire tras saturarlo en agua

R_p : Resistencia de la capa pasiva

R_{ct} : Resistencia a la transferencia de carga

R_{film} : Resistencia del film

S: Área

T: Temperatura

V: Volumen

V_c : Velocidad de corrosión

V_T : Volumen teórico

V_R : Volumen real

V_{Pa} : Volumen de porosidad abierta

V_{pc} : Volumen de porosidad cerrada

V_V : Volumen de la pieza en verde

v_L : Velocidad longitudinal

v_T : Velocidad transversal

ACOMP: Sistema automático de medida de la orientación cristalina, *Automatic Crystal Orientation Measurements*

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

BCC: Fase cubica centrada en el cuerpo, *Body-Centered Cubic*

BF: Campo claro, *Bright Field*

BS: Detector de electrones retrodispersados, *Backscattered Electron Detector*

DF: Campo oscuro, *Dark Field*

EBS: Detector de electrones retrodispersados difractados, *Electron Backscatter Diffraction*

ECAP: Extrusión angular a sección constante, *Equal-Channel Angular Pressing*

EDS: Espectroscopía de energías dispersivas de rayos X, *Energy-dispersive X-Ray Spectroscopy*

EIS: Espectroscopía de impedancias electroquímicas, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*

ELI: *Extra Low Interstitial*

FE-SEM: Microscópio electrónico de barrido de emisión de campo, *Field Emission Scanning Electron Microscope*

FIB: Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con cañón de iones focalizados, *Focused Ion Beam*

HAADF: Campo oscuro de alto ángulo, *High Angle Annular Dark Field*

HCP: Fase hexagonal compacta, *Hexagonal Close Packed*

HDH: Hidrurado-dehidrurado

HPT: Torsión a alta presión, *High-Pressure Torsion*

ICDD: *International Centre for Diffraction Data*

ICSD: *Inorganic Crystal Structures Database*

NBD: Difracción con haz nanométrico, *Nanobeam Diffraction*

OCP: Potencial a circuito abierto, *Open Circuit Potential*

PED: Difracción de electrones en precesión, *Precession Electron Diffraction*

SADP: Patrón de difracción de electrones en área seleccionada, *Selected Area Diffraction Pattern*

SBF: Fluido corporal simulado, *Simulated Body Fluid*

SE: Detector de electrones secundarios, *Secondary Electron detector*

SEM: Microscopía electrónica de barrido, *Scanning Electron Microscope*

SHE: Electrodo estándar de hidrógeno, *Standard Hydrogen Electrode*

SPD: Deformación plástica severa, *Severe Plastic Deformation*

STEM: Microscopía electrónica de barrido y transmisión, *Scanning Transmisión Electron Microscope*

TEM: Microscopía electrónica de transmisión, *Transmission Electron Microscope*

Ti CP: Titanio comercialmente puro

XRD: Difracción de rayos X, *X-Ray Diffraction*

1. Introducción / Introduction

1.1 Motivación / Motivation

El titanio y sus aleaciones tienen ciertas propiedades especiales que los hacen apropiados para aplicaciones en las que difícilmente hay otros materiales que puedan competir con ellos. Muchas de estas aplicaciones quedan justificadas por la inusual combinación de propiedades que permite, por ello, la utilización del Ti en muy diversos sectores. El sector aeronáutico, de automoción, equipamiento deportivo, la industria química así como aplicaciones estéticas para arquitectura o joyería, son algunos ejemplos. Generalmente el interés en el titanio y sus aleaciones se debe a sus buenas propiedades específicas y su excelente resistencia a la corrosión (Polmear, 2005). Añadiendo que es un elemento

Titanium and its alloys present special properties that make them suitable for special applications. The unusual combination of properties justified many of these applications. Ti was used in many different sectors. The aeronautics sector, automotive, sports equipment, chemical industry as well as aesthetic applications for architecture or jewelry, are some examples. Generally the interest in titanium and its alloys is due to its good specific properties and its excellent resistance to corrosion (Polmear, 2005). Adding that titanium is an element with great biocompatibility, results in an interest for biomedical applications.

de gran biocompatibilidad, resulta de interés en aplicaciones biomédicas.

En la actualidad se utilizan Ti puro, aleaciones de CoCrMo o Ti6Al4V, para la fabricación de implantes de larga duración. Otros materiales como el acero inoxidable se utilizan en implantes temporales que posteriormente son extraídos. Estudios recientes (Li *et al.*, 2014) han demostrado que la liberación de iones de Al y V que se produce a largo plazo en los implantes de Ti6Al4V, hace que no sea un material apropiado para implantes de larga duración, aunque pueda utilizarse para implantes temporales. Esto se debe a que el Al y V están relacionados con la aparición de ciertos problemas clínicos como el alzhéimer o enfermedades neuronales (Österle *et al.*, 2008).

Uno de los problemas que aparecen en implantología es la reabsorción ósea que se produce debido al apantallamiento de tensiones. Dicho apantallamiento está causado por la diferencia entre el módulo elástico del material implantado y del hueso (Li *et al.*, 2014). Por este motivo, la obtención de aleaciones de Ti con un menor módulo elástico resulta de gran interés. La disminución de dicho módulo se obtiene cambiando la estructura cristalina del Ti de la fase hexagonal compacta (HCP, *Hexagonal Close Packed*) a la fase cubica centrada en el cuerpo (BCC, *Body-Centered Cubic*) mediante aleación

Currently, pure Ti, CoCrMo or Ti6Al4V alloys are used for the manufacture of long-term implants. Other materials such as stainless steel are used in temporary implants that are subsequently extracted. Recent studies (Li *et al.*, 2014) have shown that long-term implants release of Al and V ions liberation from Ti6Al4V alloys. It makes a not suitable material for long-term implants, although it may be used for Temporary implants. Al and V are related to the onset of certain clinical problems such as Alzheimer's or neural diseases (Österle *et al.*, 2008).

Bone reabsorption is one of the problems that appear in implantology. It was produced due to stress shielding. That shielding is caused by the difference between the elastic modulus of the implanted material and the bone (Li *et al.*, 2014). For this reason, Ti alloys with a smaller elastic modulus was of great interest. A change in crystalline structure of the Ti from the hexagonal compact phase (HCP) to the body centered cubic (BCC) results in a modulus decrease (Leyens and Peters, 2003). This transformation is performed by alloying, using highly biocompatible elements, such as Niobium, Tantalum, Molybdenum or

(Leyens and Peters, 2003) utilizando elementos altamente biocompatibles, como son niobio, tantalio, molibdeno o zirconio (Biesiekierski *et al.*, 2012). También se pueden utilizar otros elementos que tienen una fuerte influencia en el cambio de la estructura cristalina incluso en pequeñas cantidades, como hierro, cromo, cobalto o manganeso (Zhang *et al.*, 2013). Otra forma de disminuir el módulo elástico del material es crear una estructura porosa, que además puede resultar beneficiosa en la osteointegración del implante (Kujala *et al.*, 2003; Guo *et al.*, 2015).

Hay muchos autores que proponen el uso de las aleaciones Ti-Mo (Kumar and Narayanan, 2008; Xu *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2015) o Ti-Nb (Biesiekierski *et al.*, 2014). Por lo general, el niobio y el tantalio son más biocompatibles que el molibdeno (Davis, 2003). Lee y colaboradores hablan del uso de un 30% en peso de Nb para obtener una estabilización de la fase β en colada (Lee, Ju and Lin, 2002), mientras que, Froes recoge los datos de 36% para el Nb y 45% para el Ta (Froes, 2015). Esto nos lleva a proponer el Nb, por su buena biocompatibilidad, en una cantidad del 35% en peso, con adición de Ta para conseguir la estabilidad de la fase β , con su consecuente bajada del módulo de elasticidad. Souza y colaboradores proponen un mínimo de 7.5% de Ta para obtener por colada y con cualquier ratio de enfriamiento una fase β

Zirconium (Biesiekierski *et al.*, 2012). Other elements such as Iron, Chromium, Cobalt or Manganese can be used in small quantities because have a strong influence on the crystal structure change (Zhang *et al.*, 2013). Another way to decrease the elastic modulus is to create a porous structure, which can also be beneficial in osseointegration of the implant (Kujala *et al.*, 2003; Guo *et al.*, 2015).

Use Ti-Mo alloys was proposed by many authors (Kumar and Narayanan, 2008; Xu *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2015) or Ti-Nb too (Biesiekierski *et al.*, 2014). Niobium and tantalum are generally more biocompatible than molybdenum (Davis, 2003). Lee et al. propose the use of 30% by weight of Nb to obtain a stabilization of the β phase in casting (Lee, Ju and Lin, 2002). However, Froes collect the data of 36% for Nb and 45% for Ta (Froes, 2015). This leads us to propose the Nb, due to its good biocompatibility, in an amount of 35% by weight, with Ta addition to achieve the stability of the phase β to obtain a lowering of the modulus of elasticity alloy. Souza et al. propose a minimum of 7.5% of Ta to obtain complete β phase stabilization by cast and with any cooling ratio (Souza *et al.*, 2010).

completa (Souza *et al.*, 2010).

Utilizando técnicas pulvimetalúrgicas Sakaguchi y colaboradores indican que una aleación con un 10% de Ta disminuye la cantidad de fase α retenida en la sinterización (Sakaguchi *et al.*, 2005). El mayor problema que presenta el uso de elementos de aleación como el Nb y el Ta es el aumento del peso de la prótesis, debido al incremento de la densidad teórica de la aleación. Por ese motivo, se investigan adiciones de pequeñas cantidades de Fe para mejorar las propiedades mecánicas de aleaciones Ti-Nb o Ti-Nb-Zr-Ta (Chaves *et al.*, 2015; Xue *et al.*, 2015), ya que, como se ha demostrado, el uso del Fe en aleaciones como Ti-15Mo-6Zr-2Fe es ampliamente utilizado (Nag, Banerjee and Fraser, 2005; Li *et al.*, 2014).

La obtención de aleaciones de Ti es complicada, debido a la alta reactividad del elemento que hace que sea necesario trabajar en atmósferas controladas o condiciones de vacío. Existen multitud de autores que han trabajado este tipo de aleaciones por fusión y colada (Banerjee *et al.*, 2004; Biesiekierski *et al.*, 2014; Hayama *et al.*, 2014). En este sentido, la pulvimetalurgia nos ofrece algunas ventajas. Podemos obtener aleaciones a medida, con una porosidad controlada y un procesado relativamente sencillo, que permite incluso la disminución de costes al poder fabricar piezas más próximas a la forma final deseada

Sakaguchi *et al.* indicate that with 10% Ta decreases the amount of phase α retained in the sintered alloys using a powder metallurgical technique (Sakaguchi *et al.*, 2005). The use Nb and Ta like alloying elements increase the weight of the prosthesis due to the increase in the theoretical density of the alloy. Due to that, small amounts of Fe additions are investigated to improve the mechanical properties of Ti-Nb or Ti-Nb-Zr-Ta alloys (Chaves *et al.*, 2015; Xue *et al.*, 2015). Fe was used in Ti-15Mo-6Zr-2Fe alloys (Nag, Banerjee and Fraser, 2005; Li *et al.*, 2014)

Ti alloys obtaining is complicated. The high reactivity of this element makes necessary to work in controlled atmospheres or vacuum conditions. There are many authors who have worked by melting or casting (Banerjee *et al.*, 2004; Biesiekierski *et al.*, 2014; Hayama *et al.*, 2014). In this sense, powder metallurgy offers us some advantages. We can obtain custom alloys with a controlled porosity and a relatively simple processing. This allows the reduction of costs due to near final shape design, reducing the amount of material discarded and the necessary machining. Powder metallurgy presents some

disminuyendo la cantidad de material desechado y la mecanización necesaria. Por otra parte, la pulvimetalurgia también presenta inconvenientes como la porosidad, la falta de difusión de los elementos de aleación y el crecimiento de grano debido a los tratamientos térmicos inherentes a la fabricación de piezas por pulvimetalurgia (Teixeira *et al.*, 2006).

Por otra parte, la industria que trabaja en el campo de materiales biomédicos, necesita cumplir unas calidades y unas normas restrictivas. El uso de nuevos materiales es complicado, por eso suele limitarse al uso de materiales comerciales. No intenta introducir nuevas aleaciones puesto que los procesos de validación son muy largos y costosos. Por eso, el estudio de nuevas aleaciones tiene que empezar por una caracterización completa que permita validar las propiedades antes de intentar introducirse en estudios clínicos.

Desde el punto de vista científico la adición de pequeñas cantidades de un elemento que sea muy influyente en el cambio de estructura cristalina en una aleación de Ti concreta puede resultar muy interesante. Por ello, se plantean en esta tesis unos objetivos que permitan dar respuesta a unos cuantos de los problemas planteados.

disadvantages such as porosity, lack of diffusion of alloying elements and grain growth due to thermal treatments inherent to the manufacture process (Teixeira *et al.*, 2006).

On the other hand, biomedical industry needs to fulfill some qualities and restrictive norms. The use of new materials is complicated and it is usually limited to the use of commercial materials. Introduce new alloys require a validation processes that are very long and costly. Therefore, the study of new alloys has to start with a complete characterization to validate properties before attempting to enter clinical studies.

Due to that, small addition of an element that is very influential in the change of crystalline structure of a titanium alloy can be very interesting. Therefore, in this thesis are presented objectives that allow to answer a few of the problems raised.

1.2 Objetivos /Objectives

En esta tesis se busca contribuir al desarrollo de nuevas aleaciones base titanio para aplicaciones biomédicas.

Por ese motivo, el objetivo general de esta investigación es estudiar la viabilidad de utilizar adiciones de hierro para estabilizar la fase beta en aleaciones TiNbTa obtenidas por pulvimetalurgia y obtener unas propiedades mecánicas y químicas adecuadas para su uso en aplicaciones biomédicas.

El objetivo principal de la investigación es estudiar el efecto que produce la adición de pequeñas cantidades de Fe en la aleación Ti35Nb10Ta (% en peso) obtenida mediante técnicas de pulvimetalurgia convencionales y pensando en aplicaciones biomédicas.

Para alcanzar dicho objetivo, se plantea cubrir los siguientes hitos específicos:

- Selección y análisis de los polvos de partida y las mezclas para su procesado.
- Estudiar la compactibilidad y manipulabilidad de los compactos en verde en función del contenido de Fe, determinando la geometría y las propiedades mecánicas de los compactos en verde de las distintas mezclas a estudiar.

In this thesis we search to contribute to the development of new Ti-based alloys for biomedical applications.

Due to this, the general objective of the thesis was to study the feasibility of adding Fe to the stability of the beta phase in the TiNbTa alloy through the powder metallurgy route and the achievement of suitable mechanical and chemical properties for its use in biomedical applications.

The main objective of the work is to study the effect of small Fe addition in the Ti35Nb10Ta (% by weight) alloy obtained by conventional powder metallurgy techniques and with biomedical applications in mind.

To achieve this objective, the following specific aims are proposed:

- Selection and analysis of starting powders and mixtures for processing.
- Study the compactness and manipulability of green compacts as a function of Fe content. Determining the geometry and mechanical properties of green compacts of the different mixtures.

- Analizar la sinterabilidad de las aleaciones con diferente contenido en Fe y diferentes parámetros de sinterización, estudiando la distribución y homogeneidad de las fases, analizando la microestructura obtenida mediante microscopía óptica y electrónica, así como por difracción de rayos x de los sinterizados obtenidos, en función del contenido en Fe y de los parámetros de sinterización.
- Evaluar el efecto de la adición de Fe en las propiedades mecánicas de los sinterizados, mediante ensayos de microdureza, ensayos de flexión y compresión y obtención del módulo elástico mediante ultrasonidos.
- Realizar una evaluación del efecto del contenido en Fe en la resistencia a la corrosión en medios biológicos simulados, mediante ensayos de corrosión electroquímica.
- Realizar una evaluación preliminar de aplicación de deformación plástica severa, mediante la realización de unas pruebas de torsión a alta presión, con el objetivo de analizar el cambio que se produce en su microestructura, ya que las propiedades finales están relacionadas con el proceso y la
- Analyze the sintering of alloys with different Fe content and different sintering parameters. Studying the distribution and homogeneity of the phases, analyzing the microstructure obtained by optical and electronic microscopy, as well as X-ray diffraction, depending on the Fe content and the sintering parameters.
- Evaluate the effect of Fe addition on the mechanical properties of the sintered parts by microhardness tests, bending and compression tests and obtaining the elastic modulus using ultrasound.
- Conduct an evaluation of the Fe content effect on the corrosion resistance in simulated biological media by electrochemical corrosion tests.
- Carry out a preliminary evaluation of severe plastic deformation application by high pressure torsion tests. Analyzing the change in its microstructure. Due to the final properties are related with the process and the resulting microstructure.

microestructura resultante del mismo.

1.3 Aportaciones de la investigación / Research contributions

La realización de toda esta investigación nos permite realizar las siguientes aportaciones al panorama científico.

Se obtendrá información de la influencia del Fe (elemento altamente betágeno) en la formación de la fase β cuando es utilizado, en pequeñas cantidades, como elemento β -estabilizante en la aleación Ti35Nb10Ta (% en peso). De este modo puede proponerse la reducción del contenido en peso de dichos elementos en función del resultado mostrado por la adición de Fe.

Se establecerá un protocolo de fabricación para aleaciones de titanio por vía pulvimetalúrgica, teniendo en consideración la dificultad que supone el incremento del contenido de oxígeno durante la obtención de dichas aleaciones.

Se establecerán unos procedimientos de ensayo que nos permitan identificar aquellos de mayor interés para el análisis de las aleaciones, realizándose la validación de los mismos.

Se obtendrá un mejor conocimiento de las diferencias microestructurales y de las propiedades mecánicas que produce

This research allows us to make the following contributions to the scientific panorama.

Obtain the information about the influence of Fe (highly β -stabilizer element) on the formation of the β phase, when it is used in small amounts, in the Ti35Nb10Ta alloy (% by weight). Thus, it may be proposed to reduce the weight content of refractory elements as a function of the result shown by the addition of Fe.

A manufacturing protocol will be established for powder metallurgy titanium alloys. Taking into account the difficulty of increasing the oxygen content during the production of these alloys.

Test procedures will be established to identify those of greater interest for the analysis of alloys. Validation of this procedures.

A better understanding of the microstructural differences and the mechanical properties of alloys with Fe

la adición de Fe en dicha aleación. Esto permitirá la selección de las mejores condiciones de trabajo.

Se determinará la variación que se produce en la corrosión electroquímica del Ti35Nb10Ta con la adición de Fe, permitiendo tomar la decisión de estudiar la biocompatibilidad y citotoxicidad en función de los resultados obtenidos, puesto que si se produce una pérdida de pasividad significativa afectaremos negativamente a la biocompatibilidad del material.

Finalmente, se analizará la viabilidad de aplicación de deformación plástica severa, utilizando una prensa de torsión a alta presión, en este tipo de aleaciones cuando las partes son obtenidas por vía pulvimetalúrgica. Ello permitirá establecer posibles pautas para el control microestructural y del tamaño de grano mediante tratamientos térmicos posteriores. Se sabe que el proceso pulvimetalúrgico no permite una modificación sustancial de su microestructura debido a la falta de acritud, por ello es necesario disponer de capacidades con las que se pueda obtener una densificación mayor, mejor reactividad entre los elementos de aleación y el control microestructural.

addition. This will allow the selection of the best working conditions.

The influence of Fe content on the electrochemical corrosion of Ti35Nb10Ta will be determined. This allow the decision to study the biocompatibility and cytotoxicity in function of the obtained results. If a significant loss of passivity was produced the material will negatively affect on Biocompatibility.

Finally, the feasibility of applying severe plastic deformation, using a high-pressure torsion, will be analyzed in this type of alloys when the parts are obtained by powder metallurgy. This will allow to establish possible guidelines for the microstructural and the grain size control by later thermal treatments. It is known that the powder metallurgic process does not allow a substantial modification of its microstructure due to the lack of hardening. It is necessary to have capacities to obtain a higher densification, better reactivity between the alloying elements and microstructural control.

2. Antecedentes científicos

En las aplicaciones biomédicas se utiliza gran variedad de materiales dependiendo de la aplicación. Por este motivo, la selección del material a utilizar se realiza según los requisitos que debe cumplir en cada caso.

Por ejemplo, el material quirúrgico suele fabricarse en acero inoxidable, y cuando el material cumple una función estructural en el cuerpo, las prótesis y componentes de reemplazo suelen fabricarse utilizando acero inoxidable, aleaciones de base Co y aleaciones de Ti. En el caso de la reparación ósea, cuando el implante es temporal, se suele utilizar acero inoxidable o Ti6Al4V, en forma de placas y tornillos. Estos materiales resultan más económicos debido a que están estandarizados y que son ampliamente utilizados en otros sectores. Sin embargo, cuando la prótesis es ortopédica y requiere un largo periodo de servicio se utilizan las aleaciones base Co, el Ti y las aleaciones de Ti.

La selección del material más adecuado, se realiza por una combinación de factores. La resistencia a la corrosión, la biocompatibilidad, la resistencia al desgaste y a la fatiga, el módulo elástico del material, la toxicidad, la liberación de iones, el peso del implante, son algunas de las propiedades que más interesan en los biomateriales. Algunas de estas propiedades no dependen exclusivamente de la aleación, también dependen del procesado de la misma, otras como el módulo elástico depende principalmente de la aleación (Davis, 2003). Para el desarrollo de nuevas aleaciones biomédicas se seleccionan elementos no tóxicos y de elevada biocompatibilidad. Esto es importante puesto que se conoce que la liberación de iones de V, Al, Ni, Cr o Co son causa de sensibilizaciones alérgicas o desordenes

neuronales (Kuroda *et al.*, 1998; Niinomi, 2002; Song, Yang and Guo, 2002; Banerjee, Nag and Fraser, 2005; Gordin *et al.*, 2005; Raabe *et al.*, 2007). En la Figura 1 se compara la biocompatibilidad de algunos elementos puros y aleaciones metálicas de uso biomédico en relación con la resistencia a la polarización de los mismos. Desde el punto de vista de la biocompatibilidad existe un interés en la obtención de aleaciones de Ti con elementos como Nb, Ta o Zr, ya que dichos metales presentan unos óxidos insolubles que no provocan reacción en los tejidos (Kuroda *et al.*, 1998; Niinomi, 2002; Yang and Zhang, 2005), además de reducir el módulo elástico del material (Kuroda *et al.*, 1998; Song, Yang and Guo, 2002).

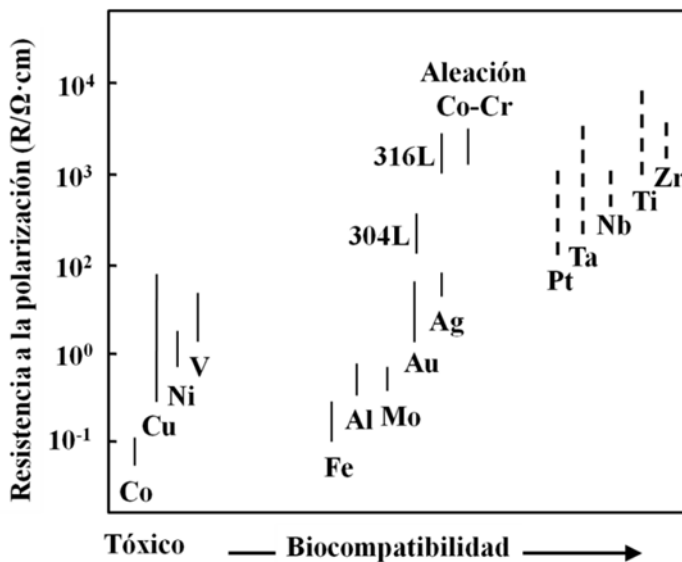


Figura 1: Relación entre la Resistencia a la polarización y la biocompatibilidad para metales puros, aleación de Co-Cr y aceros inoxidable (Niinomi, 1999)

El módulo elástico del material es importante en las aplicaciones ortopédicas. Esto se debe a que la discrepancia entre el módulo del hueso, del orden de 17 GPa para hueso duro (Burstein, Reilly and Martens, 1976; Li *et al.*, 2014), y de las aleaciones utilizadas, del orden de 120 GPa para las aleaciones de Ti, 205 GPa para los aceros inoxidable y alrededor de 240 GPa para las aleaciones de Co-Cr (Geetha *et al.*, 2009), para soportar las cargas estructurales en los dispositivos metálicos implantados crean un reparto desproporcionado de los esfuerzos. El reparto de cargas entre el hueso y el implante es función del ratio del módulo elástico y por tanto las cargas que soporta el hueso son proporcionalmente

inferiores, produciéndose lo que se conoce como el fenómeno de apantallamiento de tensiones (Agrawal, 1998; Song *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2002; Niinomi *et al.*, 2002; Rack and Qazi, 2006; Raabe *et al.*, 2007). Este fenómeno conlleva un deterioro del hueso con el tiempo, inducido por la disminución de las cargas soportadas por el mismo, pudiendo producirse el fallo de la prótesis. En la Tabla 1 se muestran algunas de las propiedades mecánicas de materiales de implantes metálicos utilizados, comparadas con los obtenidos para el hueso cortical.

Esto nos indica que, la aleación ideal tendría un módulo elástico como el magnesio (unos 45 GPa (ATCP Engenharia Fisica, 2009)), la resistencia mecánica de las aleaciones Co-Cr, la resistencia a la corrosión y biocompatibilidad del titanio y la facilidad de fabricación de los aceros (Davis, 2003). Por ello, es necesario obtener la colección de propiedades más adecuadas según la aplicación concreta.

Tabla 1: Comparación de las propiedades mecánicas de materiales metálicos de implantación con el hueso cortical (Davis, 2003).

Material	Módulo elástico (GPa)	Resistencia a tracción máxima (MPa)	Resistencia a fatiga (MPa√m)
Aleaciones Co-Cr	230	900-1540	~100
Acero inoxidable austenítico	200	540-1000	~100
Ti-6Al-4V	106	900	~80
Hueso cortical	7-30	50-150	2-12

2.1 Titanio y sus aleaciones

El titanio es un elemento de baja densidad que presenta unas buenas propiedades específicas, que varían con la aleación y el procesado del material. Su uso como biomaterial vino propiciado por su excelente biocompatibilidad y su falta de reacción con los tejidos circundantes. Además, tienen una buena resistencia a la corrosión, que se debe a la presencia una capa de óxido pasiva y estable que se forma en la superficie y que se puede regenerar fácilmente, que evita el progreso de la oxidación. El incremento del uso del Ti como biomaterial se debe a estas propiedades, su bajo módulo elástico, biocompatibilidad y resistencia a la corrosión, cuando se compara con otros materiales convencionales.

A pesar de que el titanio fue descubierto en 1790, se considera que es un material de ingeniería relativamente nuevo, puesto que no es hasta mediados de los años cuarenta cuando se descubre la forma de aplicarlo industrialmente (Polmear, 2005), espoleado principalmente por el interés de la industria aeroespacial de obtener un material ligero y con una elevada resistencia a la temperatura. El uso del titanio y de sus aleaciones se restringe a causa del elevado coste de obtención y fabricación. Este coste va ligado a la gran reactividad que presenta con el oxígeno, lo que dificulta los procesos. Sin embargo, es la reactividad con el oxígeno lo que genera la capa pasiva de óxido que le confiere la resistencia a la corrosión.

El titanio presenta dos estructuras cristalinas en estado sólido, hexagonal compacta (HCP; *Hexagonal Close Packed*), conocida como fase alfa (α), y cúbica centrada en el cuerpo (BCC, *Body-Centered Cubic*), conocida como fase beta (β). La adición de elementos de aleación varía la temperatura de transformación alotrópica entre dichas estructuras, y dependiendo de qué fase ayuden a estabilizar se pueden clasificar en diferentes grupos:

- α -estabilizadores (Al, O, N, C)
- β -estabilizadores, que se divide, dependiendo de cómo afectan al diagrama de equilibrio, en dos tipos:
 - β -isomorfos (V, Mo, Nb, Ta)
 - β -eutectoide (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si)
- neutrales (Zr, Sn)

La adición de elementos de aleación produce variaciones en los diagramas de fases, tal y como se puede observar en la Figura 2, incrementando o disminuyendo la temperatura de β -transus según los elementos de adición.

El diámetro atómico del elemento de aleación nos definirá la solubilidad en estado sólido. Por lo general el tipo de solubilidad es sustitucional excepto con elementos como O, N, H y C que es intersticial.

Cuando se excede la solubilidad en estado sólido, aparece una segunda fase conocida como fase intermetálica, que por lo general presenta unas propiedades diferentes, con una gran dureza y resistencia y una baja ductilidad (Froes, 2015). Pero los diagramas de equilibrio muestran que algunos elementos de aleación, como Mo, Nb, Ta, V o Zr son totalmente solubles (Baker, 1992).

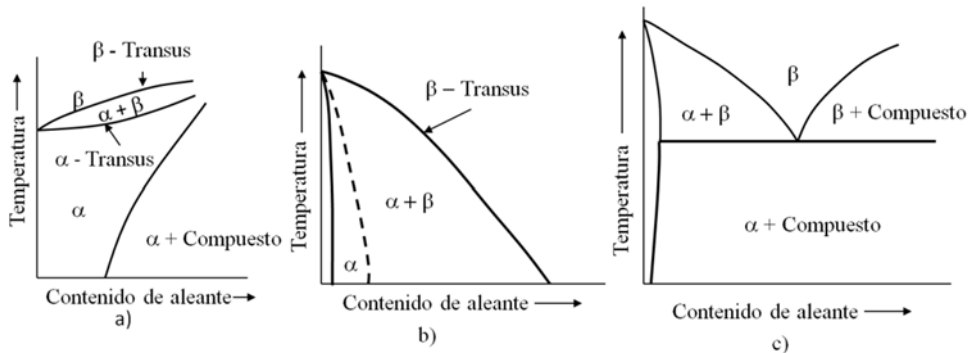


Figura 2: Efecto de los elementos de aleación en los diagramas de fase del titanio: a) α -estabilizador, b) β -estabilizador isomorfo y c) β -estabilizador eutectoide (Polmear 2005).

Como biomaterial, el titanio comercialmente puro (Ti CP) se compone de un mínimo de 99.2% de Ti, el resto son elementos intersticiales o impurezas Tabla 2. Dependiendo de la pureza del Ti se distinguen 4 tipos o grados normalizados, de forma que a mayor contenido en O el grado aumenta. La *American Society for Testing and Materials* (ASTM) (ASTM F67-13, 2013) describe los grados del Ti CP numerándolos del 1 al 4.

Tabla 2: Composición química de los diferentes grados de Ti CP, indicando el contenido máximo de cada uno de los elementos intersticiales (ASTM F67-13, 2013).

Ti CP	N máx.	C máx.	H máx.	Fe máx.	O máx.
Grado 1	0,03			0,20	0,18
Grado 2	0,03			0,30	0,25
Grado 3	0,05	0,10	0,0125	0,30	0,35
Grado 4	0,05			0,50	0,40

Estos cuatro grados de Ti CP cubren un rango de propiedades, pero cuando queremos obtener una mayor resistencia a la tracción, una buena ductilidad o alguna otra propiedad específica, se recurre a aleaciones de Ti con otros elementos, lo que nos permite tener un gran espectro de aleaciones con diferentes propiedades.

De forma general, las aleaciones de Ti se clasifican, según la microestructura, en tres grupos: Aleaciones α o casi α , aleaciones $\alpha+\beta$ o aleaciones β . Las

características generales correspondientes a cada grupo de aleaciones de Ti se presentan a continuación.

- Las Aleaciones α o casi α tienen una estructura HCP a bajas temperaturas y se utilizan principalmente para aplicaciones a temperaturas elevadas y criogénicas, no siendo susceptibles de tratamientos térmicos. Generalmente son las aleaciones más resistentes a la fluencia en caliente.
- Las Aleaciones $\alpha+\beta$ pueden mejorar sus características mecánicas mediante tratamientos térmicos de solución y envejecimiento. En este grupo se encuentra la aleación de titanio más empleada de todas las existentes en el mercado, el Ti6Al4V.
- Las Aleaciones β , de estructura BCC, tienen una mejor aptitud para el conformado por deformación plástica. También se destaca su elevada capacidad de endurecimiento debida a que los elevados contenidos de elementos disueltos aumentan la dureza. Aunque se producen problemas de segregación, que aumentan la densidad, y de fragilización con la temperatura.

Entre las aleaciones de Ti, la más utilizada para la fabricación de implantes es el Ti6Al4V o titanio grado 5. Una forma de modificar las propiedades mecánicas es mediante el contenido de elementos intersticiales. La reducción de los niveles de intersticiales resulta en un grado ELI (*Extra low intersticial*), que en el caso de la aleación Ti6Al4V-ELI se correspondería a un grado 23, es decir algo intermedio entre grado 2 y grado 3.

La dificultad en la clasificación de las aleaciones de Ti se presenta conforme éstas van resultando más complejas. Con intención de facilitar la clasificación de aleaciones multicomponente se definen dos términos, contenido de aluminio equivalente y contenido de molibdeno equivalente.

El contenido de aluminio equivalente cuantifica el efecto que tiene un elemento de aleación respecto al aluminio. El valor del aluminio equivalente, es el sumatorio de los coeficientes de influencia de elementos α -estabilizadores, según recoge la ecuación 1 (Collings, Boyer and Welsch, 1994):

$$[Al]_{eq} = [Al] + \frac{1}{3}[Sn] + \frac{1}{6}[Zr] + 10[O + C + 2N] \quad (1)$$

De igual manera, el contenido de molibdeno equivalente se utiliza para conocer el poder en β -estabilizante de los elementos de aleación utilizados. Dicho valor se calcula según la ecuación 2 (Collings, Boyer and Welsch, 1994):

$$[\text{Mo}]_{\text{eq}} = [\text{Mo}] + \frac{1}{5}[\text{Ta}] + \frac{1}{3.6}[\text{Nb}] + \frac{1}{2.5}[\text{W}] + \frac{1}{1.5}[\text{V}] + 1.25[\text{Cr}] + 1.25[\text{Ni}] + 1.7[\text{Mn}] + 1.7[\text{Co}] + 2.5[\text{Fe}] \quad (2)$$

En esta ecuación se reconoce un gran carácter β estabilizante a los elementos β eutectoides, como el Fe. Sin embargo, elementos como el Ta o Nb presentan un poder de estabilización de la fase beta inferior al Mo, de forma que es necesaria una mayor cantidad de dichos elementos que cuando se utiliza Mo en la obtención de aleaciones β - Ti. Es en este punto donde adquiere mayor importancia el tema de la biocompatibilidad de los elementos a la hora de escoger la composición. Por otra parte, elementos como Cr, Mn, Ni, Co y Fe pueden ser de utilidad para mejorar fuertemente el carácter β estabilizante de la aleación utilizados en pequeñas cantidades.

2.2 Aleaciones β de Ti

Las aleaciones β de Ti, son aquellas que utilizan elementos que estabilizan la fase BCC. Tal y como se ha indicado existen dos tipos de elementos de estabilización de la fase β , β -isomorfos y β -eutectoides. Nuevas aleaciones β -Ti de bajo módulo elástico, para aplicaciones biomédicas, han sido estudiadas con la intención de eliminar o reducir los problemas del apantallamiento de tensiones. Algunas de las aleaciones más representativas son Ti-15Mo, Ti-13Nb-13Zr, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-35Nb-5Ta-7Zr, and Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (Li *et al.*, 2014). Por ejemplo, las aleaciones Ti-Nb-Ta-Zr presentan módulos de elasticidad más bajos, con valores entre 48-55 GPa, que son aproximadamente la mitad que los del Ti6Al4V (Wang, 1996; Davis, 2003; Qazi and Rack, 2005; Brailovski *et al.*, 2011).

Las aleaciones Ti-Mo son una de las familias de aleaciones β más importantes y más extendidas (Zardiackas, Mitchell and Disegi, 1996; Kumar and Narayanan, 2008; Xu *et al.*, 2013; Janeček *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2015), aunque el molibdeno no es el elemento más biocompatible, tal y como se muestra en la Figura 1, ya que podemos ver que Nb, Ta o Zr tienen mejor biocompatibilidad que el Mo, sin embargo, la ecuación del molibdeno equivalente (ecuación 2) demuestra que el efecto betágeno del Molibdeno es superior al del Nb y Ta. Además, la aleación Ti15Mo tiene normas ASTM para su aplicación (ASTM F 2066) (Zardiackas, Mitchell and Disegi, 1996; Jablovkov *et al.*, 2005; Marquardt and

Shetty, 2005). Entre las otras familias de aleaciones β , las aleaciones Ti-Nb son utilizadas por muchos autores (Lee, Ju and Lin, 2002; Kim *et al.*, 2006; Ping *et al.*, 2006; Guo *et al.*, 2015) y las aleaciones Ti-Ta (Mareci *et al.*, 2009) son poco utilizadas puesto que el Ta es un elemento caro y muy pesado que aumenta la densidad final de la aleación, ya que como elemento de aleación se necesita en mayores cantidades para la estabilización de la fase β . Sin embargo, el Ta puro se utiliza más a menudo para reparaciones de columna en una estructura muy porosa, como el *trabecular metal* desarrollado por Zimmer® (Zimmer, 2014).

La selección de los materiales de aleación para uso biomédico también debe tener en cuenta la reacción de los elementos, no sólo por el concepto de biocompatibilidad sino con la reacción patológica que pueda sufrir el paciente.

Biesiekierski y colaboradores recogen el impacto biológico de diferentes elementos puros, los cuales se extraen los datos en la Tabla 3, en la que se muestran algunos de los elementos y su efecto biológico siguiendo un código de colores. (Biesiekierski *et al.*, 2012)

Tabla 3: Impacto biológico de algunos elementos puros. El color rojo indica una preocupación seria, el naranja una preocupación moderada y el verde indica que no existe preocupación, adaptada de (Biesiekierski *et al.*, 2012).

Elemento	Biocompatible	Cancerígeno	Genotóxico	Mutagénico	Citotóxico	Alergeno	Propenso a la corrosión	otros*
Ti	Si	No	No	No	Medio	No	No	No
V	No	Si	Si	Si	Alto	Cuestionado	No	No
Cr	No	Cuestionado	Si	Si	Alto	Si	No	No
Mn	No	No	Si	No	Alto	No	Si	No
Fe	No	No	Si	Cuestionado	Medio	No	Si	No
Co	No	Si	Si	Si	Alto	Si	Si	Si
Ni	No	Si	Si	Si	Alto	Si	Si	Si
Cu	No	No	Si	Si	Alto	Si	Si	Si
Zr	Si	No	No	No	Bajo	No	No	No
Nb	Si	No	No	No	Bajo	No	No	No
Mo	No	Cuestionado	Si	Si	Bajo	Si	Si	Si
Ag	No	No	No	No	Alto	Si	No	Si
Ta	Si	No	No	No	Bajo	No	No	No
Pt	No	Si	Si	Si	Alto	Si	No	No
Au	Si	No	No	No	Alto	No	No	No
Al	No	No	Si	No	Bajo	No	No	Si
Zn	No	No	No	No	Alto	No	No	Si
Sn	Si	No	No	No	Bajo	No	No	Si

*Se refiere a otros problemas como por ejemplo efectos neuronales, hemólisis, ets.

Observando los datos mostrados en la Tabla 3 para el Mo y conociendo que es un elemento que se utiliza en aleaciones que tienen una normativa propia de ámbito

biomédico (Jablokov *et al.*, 2005), es de esperar que se plantee el uso de otros elementos que presentan una respuesta semejante al Mo, por ejemplo el Fe o Mn, que son elementos que estabilizan fuertemente la fase beta y presentan algunas cualidades biológicas, aunque no se recomienda su uso como elementos puros.

La variación de las propiedades mecánicas en las aleaciones beta está ligada a la variación de la composición y de las fases presentes, así como en la microestructura de las aleaciones.

En la Tabla 4 se recogen algunas de las propiedades mecánicas de aleaciones de uso comercial en implantes biomédicos. Se confirma la disminución del módulo elástico con la estabilización de la fase β . También se observa que existen aleaciones comerciales en las que se utilizan pequeñas adiciones de Fe o Sn y que la adición de bajos porcentajes de O incrementa de forma considerable la resistencia mecánica manteniendo el módulo elástico en valores bajos.

Tabla 4: Propiedades mecánicas de una selección de aleaciones comerciales utilizadas en implantes biomédicos (E=Módulo elástico y σ_T =Resistencia última a tracción), adaptada de (Gepreel and Niinomi, 2013).

Aleación (% en peso)	Fases	E (GPa)	Límite elástico (MPa)	σ_T (MPa)	Límite de fatiga (10^7 ciclos) (MPa)
TiCP Grado 4	α	105	480	550	350
Ti-6Al-4V	$\alpha+\beta$	110	680	780	400
Ti-6Al-7Nb	$\alpha+\beta$	105	800	900	500
Ti-5Al-2.5Fe	$\alpha+\beta$	110	780	860	725
Ti-13Nb-13Zr	$\alpha+\beta$	79	900	1030	500
Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn	β	79	620	690	525
Ti-15Mo-5Zr-3Al	β	80	900	930	540
Ti-15Mo-3Nb-0.3O	β	82	1020	1020	490
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	β	55	530	590	265
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0.4O	β	66	976	1010	450
* Ti-35Nb-13Ta-4.5Zr	β	65	400	420	325

*aleación no comercial.

El módulo de elasticidad reportado más bajo para una aleación de Ti 100% densa es de 40GPa, para el Ti35Nb4Sn (Matsumoto, Watanabe and Hanada, 2006), que está bastante cerca de los valores del hueso cortical, aunque sigue siendo elevado si

lo comparamos con el hueso esponjoso (0.01-2 GPa). Li y colaboradores comparan los valores del módulo de elasticidad para aleaciones actuales de uso biomédico, estos datos se presentan en la Figura 3.

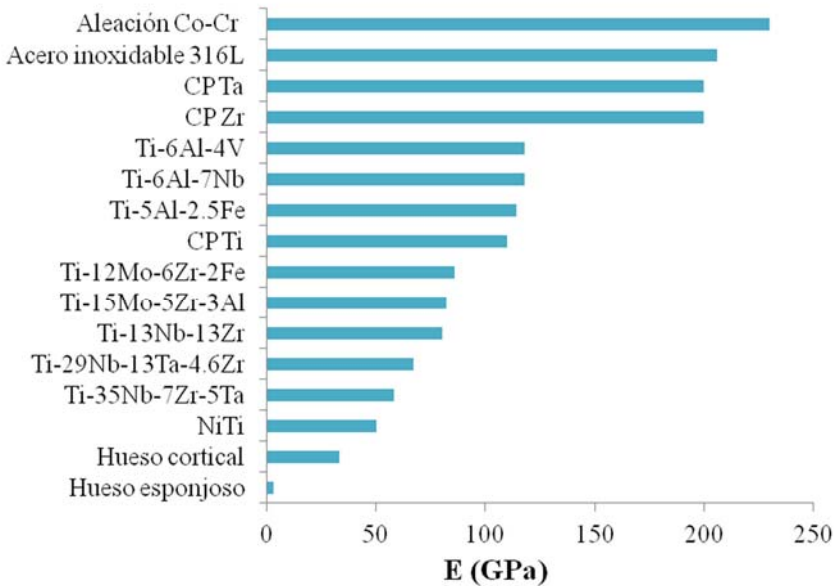


Figura 3: Módulo elástico de aleaciones utilizadas como biomateriales en la actualidad, adaptado de (Li *et al.*, 2014).

Una de las formas de controlar las propiedades de las aleaciones β de Ti es mediante el control de la microestructura y las fases presentes. Esto se puede realizar mediante aleación o la aplicación de tratamientos térmicos.

Cuando se realizan tratamientos térmicos suelen producirse fases metaestables, que existen en la transición al equilibrio. Un enfriamiento rápido puede restringir la difusión e impedir la formación de fases estables, manteniendo el estado metaestable. Las fases metaestables que se encuentran en el titanio son la martensita, beta metaestable, omega (ω) y beta prima. La fase metaestable martensita aparece a temperatura ambiente, tras un enfriamiento rápido dependiendo de la composición. La temperatura a la que empieza la formación de martensita depende del elemento de aleación y del contenido del mismo, el Ta presenta un efecto menor y el Fe es uno de los que mayor efecto tiene. Existen dos tipos de martensita a térmica, α' hexagonal, formada cuando el contenido de

elementos de aleación es bajo, y α'' ortorrómbica, para mayores contenidos de elementos de aleación. La aparición de una fase martensítica puede provocar la bajada de la ductilidad. Cuando se excede un valor crítico de contenido de β -estabilizadores, se obtiene la fase beta metaestable. En este caso se llama metaestable porque en condiciones de equilibrio se formarían las fases $\alpha+\beta$. Existe una gran diferencia de concentración de los elementos de aleación para retener el 100% de fase beta (Tabla 5), con contenidos desde el 4% de Fe al 50% de Ta. Otro factor a tener en cuenta es que la fase beta metaestable puede transformarse en martensita α'' cuando se aplica una energía mecánica, cosa que afecta a su resistencia mecánica al modificar la tensión. (Froes, 2015)

Tabla 5: Contenido mínimo de elemento de aleación para retener el 100% de fase beta después de un tratamiento térmico de temple (Froes 2015).

Elemento de aleación	U.S. data % en peso	USSR data % en peso
Mn	6,5	5,3
Fe	3,5	5,1
Cr	6,3	9,0
Co	7,0	6,0
W	22,5	26,8
Ni	9	7,2
Mo	10,0	11,0
V	15,0	19,4
Nb	36,0	36,7
Ta	45,0	50,2

Otra de las fases metaestables que se forma en el Ti es la fase omega. Es una fase extremadamente pequeña que no puede resolverse ópticamente, de forma que es necesario recurrir a difracción de rayos X (XRD, *X-ray Diffraction*) o a microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscope*). La fase ω puede formarse atómicamente o isotérmicamente. La aparición de omega atómica se produce sin cambio de composición, de forma semejante a la martensita, según se puede observar en el diagrama de fases pseudo-binario de la Figura 4. Por lo general la fracción en volumen formada depende de la composición, pero una pequeña fracción tiene efectos sobre las propiedades mecánicas del material. Por otro lado, la omega isoterma se forma por envejecimiento de la fase β a una temperatura entre 200 y 500°C. La cantidad de

fase ω formada en este caso depende de la composición y del tiempo de envejecimiento, a pesar de que tenga una cinética rápida. Si extendemos el tiempo de envejecimiento a la temperatura de formación de ω isoterma, se forma fase α de equilibrio.

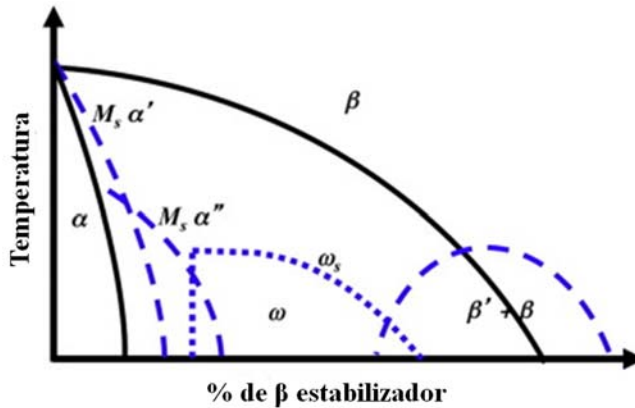


Figura 4: Diagrama de fase pseudo-binario que indica las diversas inestabilidades en aleación de titanio, adaptado de (Zheng *et al.*, 2016).

La fase ω presenta una estructura hexagonal con una composición intermedia entre las fases α y β . Algunos elementos de aleación, como el Zr, Sn o Al, reducen el contenido de fase ω (Zheng *et al.*, 2016). El interés en controlar el volumen de fase ω existente es debido a que tiene un efecto de fragilización cuando su volumen excede del 50%, pero con fracciones menores de fase omega se puede conseguir un aumento de la resistencia con una buena ductilidad. Si se utiliza suficiente cantidad de elementos de aleación β -estabilizadores, para retener un 100% de fase β e impedir la formación de martensita y omega, puede aparecer una segregación de fases β y beta prima (β'). Esta fase metaestable no es detectable ni produce ningún incremento en la dureza del material, lo que ocurre es que cuando envejecemos el material y se produce la transformación a fase α , es presumiblemente en las posiciones donde estaba la fase β' , y es cuando podemos observar un endurecimiento del mismo.

2.3 Aleaciones de Ti-Nb

Si nos centramos en la adición de Niobio como principal elemento beta estabilizador, estamos hablando de las aleaciones Ti-Nb. El Nb es un elemento

totalmente soluble en el Ti beta, tal y como se puede observar en su diagrama de equilibrio (Figura 5). En la actualidad, se han estudiado aleaciones binarias Ti-Nb con una gran variedad de composiciones, desde un 5% a un 45% en peso, principalmente obtenidas mediante procesos de colada y forja o fusión en vacío utilizando un horno arco.

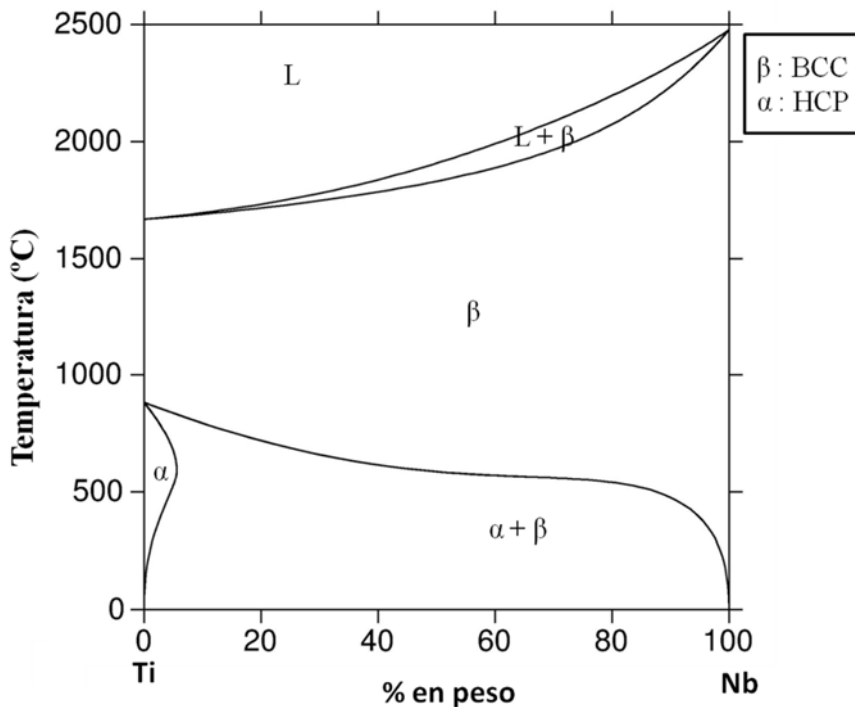


Figura 5: Diagrama de equilibrio Ti-Nb obtenido mediante el programa ThermoCalc.

La microestructura obtenida por Lee y colaboradores es α' hexagonal para composiciones inferiores al 15% en peso y α'' ortorrómbica para composiciones entre el 15 y el 27% en peso de Nb, debido al enfriamiento rápido obtenido por el sistema de colada utilizado. Cuando el porcentaje es del 30% en peso se estabiliza la fase β cúbica y se suprime la aparición de la fase α'' , con la aparición de ω (Lee, Ju and Lin, 2002). Mantani y Tajima obtuvieron para contenidos entre 25 y 40% en peso de Nb la estabilización de la fase beta tras un tratamiento térmico de envejecimiento a 996 °C en todos los casos, aunque la fase β se retiene en parte con el enfriamiento rápido a partir de un 30% de Nb en peso (Mantani and Tajima, 2006). Por otra parte, Cui y Ping obtienen una microestructura β con presencia de fase ω para la aleación Ti30Nb de fundición, que transforman a α'' al realizar un

tratamiento térmico de 900 °C durante una hora con un templado en agua (Cui and Ping, 2009).

El módulo elástico obtenido para una aleación Ti30Nb (% en peso) enfriada rápidamente en agua es de 80 GPa, la laminación en caliente permite un aumento de las propiedades mecánicas pero también incrementa el módulo hasta valores de 115 GPa al modificar las fases presentes (Lopes *et al.*, 2011). Por lo general, la adición de Nb disminuye el módulo elástico del material obteniendo para aleaciones de colada valores alrededor de 85 GPa para un 30% en peso de Nb y alrededor de 75 GPa si la adición de Nb es del 35% en peso. La utilización de tratamientos térmicos con un control del enfriamiento puede conseguir módulos elásticos inferiores, mucho más cercanos a los del hueso (Souza *et al.*, 2010). Las propiedades mecánicas de las aleaciones Ti-Nb dependen tanto de la variación del contenido de Nb como del tratamiento térmico utilizado para la obtención del material. Esto está directamente relacionado con la microestructura del material en cada caso, ya que cuando aparecen fases como α'' u ω incrementan la resistencia aunque afecten a la ductilidad de forma negativa. Mantani y Tajima han obtenido para una composición de Ti30Nb (% en peso) variaciones de microdureza de 240 HV para colada y hasta de 400 HV mediante tratamientos térmicos de envejecimiento que permiten la precipitación de fases (Mantani and Tajima, 2006). La resistencia a la tracción obtenida por Guo y colaboradores para la aleación Ti38Nb (% en peso) es de 850 MPa, con un módulo elástico del 56 GPa (Guo *et al.*, 2015), sin embargo, con una aleación Ti22Nb (% atómico) (equivale al 35.37% en peso) Zhang y colaboradores obtienen 690 MPa con un módulo elástico de alrededor de 70 GPa (Zhang *et al.*, 2013).

A pesar de que la forma más habitual de estudiar las propiedades mecánicas es la realización de ensayos de tracción, también es interesante la realización de ensayos de flexión. Ya que estos combinan los esfuerzos de tracción y compresión en la zona de rotura cuando el material es frágil. Lee y colaboradores demostró que para diferentes contenidos de Nb la microdureza y la resistencia a flexión definen la misma tendencia, obteniendo los valores más elevados para el 10% y para el 27.5% en peso de Nb cuando aparece fase α' y fase ω respectivamente, pero en todos los casos se obtienen valores superiores que para el Ti cp (Lee, Ju and Lin, 2002).

Por lo general, las aleaciones β de Ti suelen tener más de un elemento de aleación. De forma que la adición de otros elementos afecta a las propiedades de la aleación base Ti-Nb. Muchas veces la adición de pequeñas cantidades de otros elementos se realiza con intención de mejorar alguna propiedad concreta.

2.4 Aleaciones de Ti-Nb-X

Las aleaciones ternarias TiNb-X han sido estudiadas por muchos autores, y obtenidas principalmente por fusión de los elementos de aleación. En este caso los elementos utilizados han sido muy variados, aunque principalmente se busca mejorar las propiedades de memoria de forma de la aleación binaria Ti-Nb. Con esta intención, Al-Zain y colaboradores utilizan pequeñas cantidades de Mo con las que obtienen una mejora de la superelasticidad causada por el incremento de la tensión crítica a la deformación por deslizamiento (Al-Zain *et al.*, 2010). El interés en mejorar las propiedades de memoria de forma y superelasticidad de estas aleaciones se centra en la mejor biocompatibilidad que presentan estos elementos, en comparación con el Ni, ya que las aleaciones Ti-Ni son las que mejores propiedades de memoria de forma presentan. Aún así, existe un interés en encontrar otras aleaciones que puedan sustituir a las de Ti-Ni, debido principalmente al efecto alérgico y de hipersensibilidad que provoca el Ni puro en el cuerpo humano (Gepreel and Niinomi, 2013). Cui y Ping proponen el uso de Pd para suprimir el engrosamiento de la fase ω que aparece en la obtención de la aleación por colada y tras la realización de tratamientos térmicos (Cui and Ping, 2009). Por otra parte, Imamura y colaboradores han estudiado la adición de diferentes elementos para mejorar la superplasticidad de la aleación Ti-Nb. La adición de Ga demostró no ser interesante en la mejora de esta propiedad, pero el Ge se establece en una fase β con la aparición de cierta cantidad de fase ω atómica y unas partículas $(\text{Ti,Nb})_5\text{Ge}_3$ que interrumpen el movimiento de los bordes de grano durante la recristalización, permitiendo presentar superelasticidad a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente (Inamura *et al.*, 2005).

Las adiciones de Zr y Sn, como elementos neutros a la estabilización de la fase β -Ti, han sido utilizadas debido a que la introducción de Zr promueve la formación de fase ω (Inaekyan *et al.*, 2015) cosa que puede ser de interés cuando se quiere mejorar la resistencia mecánica del material. Por otro lado, el Sn tienen un gran efecto en la disminución del módulo elástico pero es necesario limitar su contenido, puesto que a partir del 10% en peso no permite la transformación de Ti- α a Ti- β (Wang *et al.*, 2013).

Kim y colaboradores muestran que la tensión superelástica aumenta y que la intensidad de las reflexiones de la fase ω en los patrones de difracción de electrones en área seleccionada (SADP, *Selected area diffraction pattern*) disminuye con el contenido de Ta (Kim *et al.*, 2006), sin embargo, Souza y colaboradores obtienen que un incremento de un 5% de Nb en la aleación Ti25Nb

incrementa la fracción en volumen de fase β de forma más significativa que un incremento de un 5% de Ta en la misma aleación (Souza *et al.*, 2010).

Zhang y colaboradores, que trabajan con pequeñas adiciones de diversos elementos a la aleación Ti-22Nb, indican que adiciones de un 1% de Ta, Fe, Mo, Sn, Zr y Si presentan una ligera influencia en la microestructura para aleaciones obtenida por fusión (Zhang *et al.*, 2013).

Por otra parte, Morinaga y colaboradores proponen un método de diseño de nuevas aleaciones de Ti basado en la teoría del orbital d, que se puede utilizar para predecir las fases presentes en la aleación (Morinaga *et al.*, 1992). Para la aplicación de dicha teoría, es necesario calcular dos parámetros, B_o y M_d , que se definen a continuación: B_o (el orden de enlace, *Bond order*) es una medida de la resistencia de la unión covalente entre Ti y el elemento de aleación, esta fuerza de unión está relacionada con el número de electrones que ocupan un orbital atómico dado. M_d (el nivel medio de energía del orbital d (eV) en el metal) que se correlaciona con la electronegatividad y el radio atómico de los elementos relacionados (Kuroda *et al.*, 1998). Estos parámetros nos dan una idea de la fuerza de interacción de los elementos con la matriz metálica. En el caso de una aleación los valores medios son calculados considerando la composición (%atómico) de cada elemento según las siguientes relaciones (Morinaga *et al.*, 1992; Abdel-Hady, Hinoshita and Morinaga, 2006):

$$\overline{B_o} = \sum_i x_i (B_o)_i \quad (3)$$

$$\overline{M_d} = \sum_i x_i (M_d)_i \quad (4)$$

Donde x_i es el porcentaje atómico de cada elemento de aleación; $(B_o)_i$ y $(M_d)_i$ son los valores correspondientes para el elemento, realizando el sumatorio de todos los elementos de la aleación.

En la Figura 6 se representa el diagrama Bo-Md del Ti puro con diferentes elementos de aleación, en él se observan unas líneas discontinuas que nos predicen la fase que va a aparecer en relación con el contenido de elemento de aleación.

De forma general, se predice la estabilización de las fases, lo que influye en que el módulo de elasticidad disminuye con el incremento del Bo y Md (Kuroda *et al.*, 1998). En el diagrama de la Figura 6 se observa que la adición de elementos β -estabilizadores incrementa el valor de Bo, siendo para el caso de las adiciones de Nb y Ta un incremento rápido manteniendo del valor de Md en valores semejantes a los del Ti puro. Cuando los elementos β -estabilizadores son de carácter

eutectoide, el incremento en Bo es menor con una gran disminución de Md, lo que podría explicar que se produzca un incremento del valor del módulo elástico al utilizar este tipo de elementos, tal y como explica Abdel-Hady y colaboradores en su estudio (Abdel-Hady *et al.*, 2007).

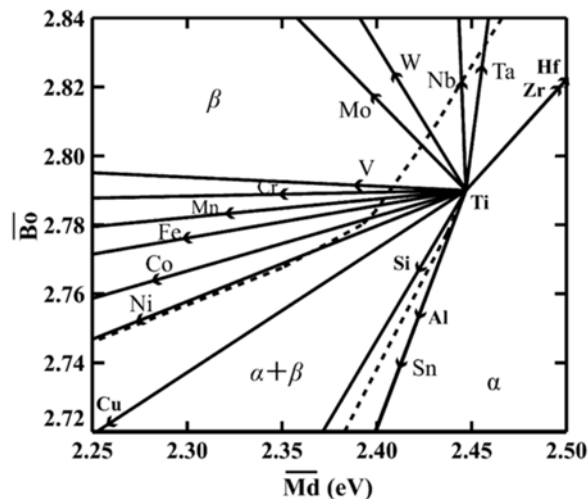


Figura 6: Diagrama Bo-Md de los vectores de elementos de aleación en Ti, empezando en Ti puro hasta una aleación Ti-10% molar de elemento de aleación (Abdel-Hady *et al.*, 2007).

Li y colaboradores utilizan una ecuación para explicar la influencia de los elementos de aleación en la temperatura β transus. En la ecuación 5 (Li *et al.*, 2002) se muestra que, para las aleaciones β , el control del contenido de oxígeno es muy importante dado la gran influencia que presenta en la variación de las propiedades, como la variación de la temperatura de transformación alotrópica del Ti. Donde el contenido de los elementos de aleación se introduce en % en peso.

$$T(^{\circ}\text{C}) = 885 - 8.5[\text{Nb}] - 1[\text{Ta}] - 2[\text{Zr}] + 200[\text{O}] \quad (5)$$

En cuanto a la resistencia a la corrosión, puesto que son materiales pensados para estar en ambientes fisiológicos, podemos destacar que el uso de Nb y Ta para obtener las aleaciones β de Ti mejoran la resistencia a la corrosión, variando el potencial de corrosión en la dirección noble y disminuyendo la densidad de corriente de pasivación (Karayan, Park and Lee, 2008). Además, el Ta presenta incluso una mayor resistencia a la corrosión que el Nb (Guo *et al.*, 2012).

2.5 Efecto del Fe en aleaciones de Ti

La utilización de Fe en aleaciones de Ti se puede diferenciar en el estudio de las aleaciones Ti-Fe, con contenido de Fe entre un 30 y 35 en % atómico (Cao *et al.*, 2013, 2014), y en el estudio del efecto de pequeños contenido de Fe en aleaciones de Ti. El uso del Fe como β -estabilizador presenta un límite en su contenido relativamente bajo (Tabla 5), y por lo general sobrepasar este contenido produce la formación de fases intermetálicas (Cao *et al.*, 2014). En este trabajo nos centramos en las pequeñas adiciones de Fe y en el efecto que produce en las aleaciones β -Ti, del mismo modo que Zhang y colaboradores (Zhang *et al.*, 2013).

Lee y colaboradores estudian el efecto de diferentes contenidos de Fe en la aleación Ti25Nb % en peso obtenida por colada (Lee *et al.*, 2002). En su estudio, obtuvieron un incremento del módulo elástico con la adición de Fe y propusieron la posibilidad de relacionarlo con la formación de fase ω . En cuanto a las propiedades mecánicas obtenidas por flexión, aumentaron con el contenido de Fe, sin embargo, para un contenido del 5% en peso de Fe de produce una disminución de la microdureza. Obteniendo para contenidos entre el 1 y 3 % de Fe los valores más elevados de microdureza (Lee *et al.*, 2002).

Por otra parte, Chaves y colaboradores estudian el efecto de la adición de un 3% de Fe en aleaciones Ti-Nb, con diferentes contenidos de Nb (10, 15, 20, 25 % en peso) (Chaves *et al.*, 2015), obteniendo una estabilización completa de la fase β en XRD con un contenido del 20% de Nb, valor inferior al 35% de Nb necesario en la aleación binaria Ti-Nb (Lee, Ju and Lin, 2002). El estudio realizado por Mantani y Tajima sobre la transformación de fases mediante calorimetría diferencial de barrido indica que los picos exotérmicos se deben a la formación de fase α y los picos endotérmicos se asocian a la transformación de fase α'' a fase β , a la formación de fase ω o a la transformación β transus (Mantani and Tajima, 2006). La adición de Fe en las aleaciones Ti-Nb estudiadas por Chaves y colaboradores también muestran un pico exotérmico a 790K para las aleaciones con 10 y 15% de Nb relacionado con la formación de fase α y un pico endotérmico a 715K para las aleaciones con 20 y 25% de Nb relacionado con la formación de fases β y ω (Chaves *et al.*, 2015).

Xue y colaboradores proponen el uso de la aleación Ti19Zr10Nb1Fe (% atómico) como alternativa a las aleaciones Ti-Ni en aplicaciones de superelasticidad. En este caso después de la colada, el material es laminado en frío y templado para conseguir una estabilización completa de la fase β (Xue *et al.*, 2015). Uno de los inconvenientes de la utilización del Fe en aleaciones biomédicas es la liberación de

iones durante el periodo de implantación. En este caso, Xue y colaboradores obtuvieron una velocidad de liberación de iones de $5.3 \cdot 10^{-6} \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$, que es más baja que la que se tiene para la aleación NiTi (Xue *et al.*, 2015).

La corrosión en ambiente biológico simulado estudiada por Lee y colaboradores, nos confirma una buena respuesta para diferentes contenidos de Fe para un rango de potenciales de corrosión hasta 3 Voltios (Lee *et al.*, 2002), que son superiores a los potenciales de corrosión posibles en oral que son de -550 mV a 400 mV para el electrodo de Ag/AgCl o de -500 mV a 450 mV para el electrodo saturado de calomelanos (Bergman, Ginstrup and Nilson, 1982).

En el caso concreto de las adiciones de Fe es muy importante el proceso de fabricación del material, debido a la diferente velocidad de difusión entre Fe y Ti. La pulvimetalurgia permite obtener aleaciones partiendo de la mezcla de polvos elementales, pero presenta una problemática intrínseca al proceso como la porosidad, falta de difusión de los elementos de aleación, crecimiento del tamaño de grano o la formación de fase α en borde grano debido al proceso térmico aplicado (Teixeira *et al.*, 2006). Además, el proceso de fabricación, también afecta a otras propiedades como la corrosión. Estudios realizados por Dalmau y colaboradores muestran que a pesar de presentar un área activa mayor debida a la rugosidad superficial obtenida en el proceso pulvimetalúrgico, la resistencia a la corrosión se incrementa y se obtiene una menor velocidad de disolución de la capa pasiva si se compara con la misma aleación obtenida por colada y laminado (Dalmau *et al.*, 2013).

O'Flynn y Corbin demuestran la influencia del Fe en la densificación del material en función del tamaño del polvo utilizado para la obtención de la aleación. Trabajaron con un contenido del 2.5% en peso de Fe y diferentes tamaños de partícula de polvo, presentando una mayor porosidad (Figura 7) con el incremento del tamaño del polvo de Fe (O'Flynn and Corbin, 2015).

Sin embargo, la pulvimetalurgia sigue planteando la problemática de una falta de control microestructural. Una forma de controlar la microestructura y propiedades es la aplicación de deformación plástica e incluso de deformación plástica severa (SPD, *Severe Plastic Deformation*). Los procesos más populares son la torsión a alta presión (HPT, *High-Pressure Torsion*) y la extrusión angular a sección constante (ECAP, *Equal-Channel Angular Pressing*), siendo el primero un proceso continuo y el segundo un proceso multipaso (Khmelevskaya *et al.*, 2008). Los principios del SPD fueron desarrollados por P.W. Bridgman, presentando los principios del HPT en 1935 (Edalati and Horita, 2016).

La técnica de HPT se ha utilizado también para la consolidación de polvo (Umamoto *et al.*, 2010) y se ha reportado con anterioridad la formación de fase ω en el Ti tras el procesado por HPT (Edalati *et al.*, 2010; Janeček *et al.*, 2014).

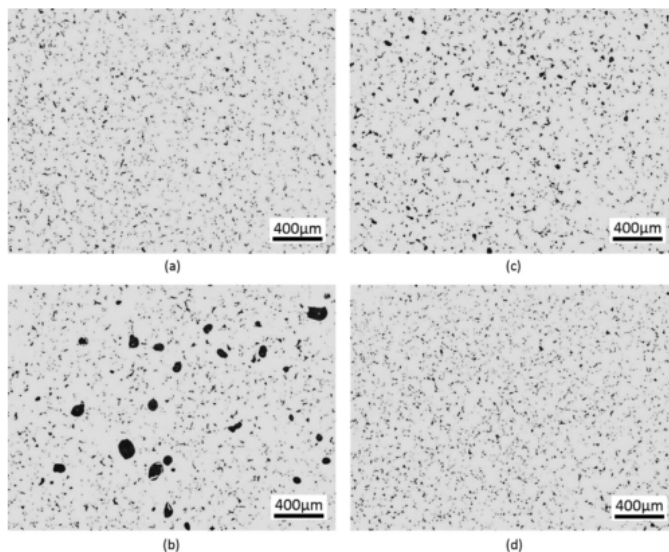


Figura 7: Sección pulida de muestras de DSC calentadas a 1200°C (a) CP-Ti, (b) Ti-2.5Fe (Polvo grande, 88 μm), (c) Ti-2.5Fe (Polvo mediano, 20 μm) y (d) Ti-2.5Fe (Polvo pequeño, 6 μm) (O'Flynn and Corbin, 2015).

Si bien es cierto que la aplicación del HPT está limitado al tamaño de las matrices actuales, en los que varía el diámetro de muestra de 10 mm (Edalati *et al.*, 2010) a 20 mm (Umamoto *et al.*, 2010). Esto dificulta la obtención de piezas a nivel industrial, pero es una herramienta prometedora para el estudio de la SPD a nivel investigación. Por otra parte, el ECAP tiene una mejor aplicabilidad a nivel industrial porque permite utilizar canales de extrusión mayores, aumentando la cantidad de material obtenido (Valiev, 2004), aunque en este caso la dificultad viene dada por la discontinuidad del proceso.

Por todo lo expuesto anteriormente sobre el estado actual de la ciencia se propone en esta tesis el estudio del efecto que producen pequeñas adiciones de Fe en la aleación Ti35Nb10Ta (% en peso) obtenida mediante técnicas de pulvimetalurgia convencionales, estudiando su efecto en la resistencia frente a la corrosión y la viabilidad del control microestructural por SPD, pensando en aplicaciones biomédicas.

3. Planificación de la investigación

Para alcanzar el objetivo principal de la investigación, estudiar el efecto que produce la adición de pequeñas cantidades de Fe en la aleación Ti35Nb10Ta (% en peso) obtenida mediante técnicas de pulvimetalurgia convencionales, se plantea estructurar el trabajo en 5 fases. Estas fases, que buscarán responder a los objetivos específicos planteados anteriormente, se estructuran en:

- Fase 1: Obtención de las aleaciones por pulvimetalurgia.
- Fase 2: Caracterización mecánica de los sinterizados.
- Fase 3: Caracterización microestructural.
- Fase 4: Evaluación de la resistencia frente a la corrosión.
- Fase 5: Caracterización de la deformación plástica severa aplicada a la pulvimetalurgia.

Dentro de esta estructura básica se desarrollan las actividades y tareas necesarias para conseguir alcanzar los objetivos planteados.

3.1 Fase 1: Obtención de las aleaciones por pulvimetalurgia

El objetivo a cumplir en la fase uno es la obtención de las aleaciones por mezcla elemental de polvos utilizando medios convencionales correspondientes a la

tecnología pulvimetalúrgica. Partiendo de la aleación Ti35Nb10Ta con adición de Fe, para poder estudiar el efecto del mismo en la aleación.

Diversos autores colocan la concentración crítica en % en peso de Fe utilizado para retener a temperatura ambiente la fase β en el 4% (Lampman, 1994), en el 3.5% o en el 5.1% (Froes, 2015). Esto nos lleva a decidir un % máximo de Fe del 4.5 en esta investigación, barriendo adiciones de 1.5, 3 y 4.5% de Fe. Por otra parte, existen autores que estudian adiciones del 2% en aleaciones semejantes (Banerjee *et al.*, 2004; Niinomi, 2008; Geetha *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2013; O'Flynn and Corbin, 2015), como adición más adecuada, por lo que se seleccionan valores de 2 y 2.5% para incluirlos en el estudio. Por tanto las aleaciones de estudio se recogen en la Tabla 6.

Tabla 6: Composición de las aleaciones Ti35Nb10Ta-xFe (% en peso) de estudio.

Aleación	Ti (% peso)	Nb (% peso)	Ta (% peso)	Fe (% peso)
Ti35Nb10Ta	55			0
Ti35Nb10Ta1.5Fe	53,5			1,5
Ti35Nb10Ta2Fe	53			2
Ti35Nb10Ta2.5Fe	52,5	35	10	2,5
Ti35Nb10Ta3Fe	52			3
Ti35Nb10Ta4.5Fe	50,5			4,5

El desarrollo de las actividades necesarias para llevar a cabo el trabajo necesario en la fase 1 de la investigación se relaciona en los siguientes puntos:

- Obtención y caracterización de los polvos
- Mezclado de las aleaciones en polvo
- Compactación de las muestras
- Sinterización de los compactos

3.1.1 Obtención y caracterización de los polvos

Lo primero para la obtención de las aleaciones por pulvimetalurgia es la selección de la materia prima. Por lo tanto es necesario hacer una búsqueda de

suministradores de material metálico en polvo y conocer cómo interesa que sea el polvo de partida.

Algunos suministradores de materiales metálicos en polvo son por ejemplo Alfa Aesar, Chempur, Höganäs, TLS Technik, Phelly Materials o Atlantic Equipment Engineers. La selección final de los suministradores se basa en las necesidades de la investigación, facilidad de envío, disponibilidad del material y presupuesto. Puesto que nuestro objetivo es fabricar aleaciones con elevados contenidos de elementos de aleación mediante técnicas pulvimetalúrgicas convencionales, es decir que la fabricación de las probetas necesarias se realizará mediante mezcla elemental, compactación y sinterización convencional, buscaremos polvos de morfología irregular para obtener una buena interacción entre las partículas de polvo en la compactación (Esteban *et al.*, 2011). Por otra parte, la utilización de gran cantidad de elementos refractarios en la fabricación de las aleaciones, nos plantea la necesidad de buscar polvos de niobio y tantalio más finos para tener una mayor relación de contacto con las partículas circundantes e intentar obtener una mejor difusión de dichos elementos en la aleación (Santos *et al.*, 2005). Por lo tanto, se seleccionará un Ti de calidad pulvimetalúrgica con un tamaño medio de partícula de polvo entre 20 y 60 μm , intentando obtener un menor tamaño de partícula para el resto de los elementos de aleación (Nb, Ta y Fe).

Una vez obtenida la materia prima, se realizará la caracterización del material a su recepción. Si el suministrador proporciona los análisis químicos a la entrega del polvo, se aceptarán como buenos; si no, sería necesario realizar análisis químicos de los mismos. En la caracterización de los polvos se medirá el tamaño de partícula y se estudiará la morfología de las mismas, para conocer la forma de las partículas de polvo y ver si existe aglomeración. Para ello es necesario disponer de aproximadamente un gramo de polvo de cada uno de los elementos. El tamaño del polvo se obtendrá mediante ensayos de granulometría por difracción laser en suspensión acuosa y la morfología se estudiará mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscope*).

3.1.2 Mezclado de las aleaciones en polvo

Una vez se conozcan las características del polvo, se procederá a realizar la mezcla de polvos para la obtención de las composiciones deseadas. Para ello es necesario conocer el número de probetas que se quiere fabricar y la densidad de los elementos utilizados (Tabla 7), para poder calcular una densidad teórica de la mezcla y conocer la cantidad de polvo deseada.

La densidad teórica de la mezcla se calcula con los porcentajes en peso deseados para cada una de las mezclas (Tabla 6) y con la densidad de cada uno de los elementos utilizados en la aleación.

Tabla 7: Densidad teórica de los elementos de aleación utilizados.

Material	Densidad (g/cm³)
Ti	4,507
Nb	8,57
Ta	16,65
Fe	7,874

La ecuación 6 nos muestra el cálculo que se realizará para la obtención de la densidad teórica de la mezcla. Donde ρ_T es la densidad teórica, $\%W_i$ es el porcentaje en peso del elemento correspondiente para cada una de las mezclas y ρ_i es la densidad teórica de los elementos de aleación utilizados, Tabla 7.

$$\rho_T = \frac{100}{\frac{\%W_{Ti}}{\rho_{Ti}} + \frac{\%W_{Nb}}{\rho_{Nb}} + \frac{\%W_{Ta}}{\rho_{Ta}} + \frac{\%W_{Fe}}{\rho_{Fe}}} \quad (6)$$

Una vez calculada la ρ_T hay que tener en cuenta que según el tipo de probeta a obtener y el espesor deseado se obtendrá una masa correspondiente a cada composición. Para el cálculo de la masa de probeta se considerará la existencia de un 10% de porosidad de forma que se utilizará la ecuación 7, donde V es el volumen de la probeta deseada y 0.9 representa el porcentaje de material sin porosidad.

$$masa = V \times 0.9 \times \rho_T \quad (7)$$

La cantidad de muestras la determinamos por las necesidades de repetición de ensayos para obtener una estadística aceptable en los resultados. Inicialmente se va a trabajar con 5 probetas rectangulares de 30x12x6 mm para cada una de las condiciones estudiadas. En algunos casos se obtiene una muestra rectangular extra para el estudio de las propiedades en verde. Las muestras rectangulares se van a destinar a realizar ensayos mecánicos y posteriormente a la caracterización microestructural. La fabricación de probetas cilíndricas de diámetro 20 y 5 mm de espesor aproximado se realizará por triplicado en unas composiciones seleccionadas de Ti35Nb10Ta-xFe con $x = 0, 1.5, 3$ y 4.5 que se sinterizarán a

1250°C, para la realización de los estudios de corrosión. Y también se obtienen unas probetas cilíndricas de 20 mm de diámetro y una altura aproximada de 15 cm para extraer los discos, de 1.5 mm de espesor, para deformación plástica severa mediante corte de precisión. En este caso se utilizarán las composiciones de Ti35Nb10Ta y Ti35Nb10Ta3Fe y se sinterizarán a las dos temperaturas de trabajo propuestas en el apartado 3.1.4 sinterización de compactos.

Después de obtener la masa total de la mezcla, se obtendrá la masa necesaria de cada elemento, relacionando la masa necesaria para la obtención del número de probetas deseado con el porcentaje en peso correspondiente a cada elemento de aleación. A modo de ejemplo se adjuntan los datos del peso de cada uno de los elementos para la obtención de muestras de flexión en la Tabla 8.

Tabla 8: Densidad teórica de las diferentes composiciones estudiadas y ejemplo de cálculo del peso de cada elemento para la obtención de N muestras de flexión.

Composición (% en peso)	ρ_T (g/cm ³)	Número muestras Flexión	Ti (g)	Nb (g)	Ta (g)	Fe (g)
Ti35Nb10Ta	5,9214	5+1	33,766	21,488	6,139	0,000
Ti35Nb15Ta1.5Fe	5,9717	5+1	33,125	21,670	6,191	0,929
Ti35Nb10Ta2Fe	5,9887	5	27,423	18,110	5,174	1,035
Ti35Nb10Ta2.5Fe	6,0058	5	27,242	18,161	5,189	1,297
Ti35Nb10Ta3Fe	6,0229	5+1	32,472	21,856	6,245	1,873
Ti35Nb10Ta4.5Fe	6,0750	5+1	31,808	22,045	6,299	2,834

Una vez conocida la masa necesaria para obtener cada muestra y el número de muestras deseado, pasamos a la siguiente tarea, la obtención de las mezclas de polvos. Debido a la gran reactividad del Ti se trabajará en una cámara de guantes con atmosfera controlada para el pesado del material necesario. Comercialmente se suelen adicionar lubricantes a las mezclas de polvo para facilitar el llenado de las matrices y la compactación de las piezas, pero se ha decidido trabajar sin lubricación para intentar mantener la contaminación del material al mínimo.

Es necesario homogenizar las mezclas pesadas antes de la compactación. Se homogenizarán utilizando una túbula o molino de bolas de baja energía, durante 30 minutos para asegurar una buena homogenización de todos los elementos constituyentes de las mezclas de polvo.

3.1.3 Compactación de las muestras

Con las mezclas homogenizadas, Se procederá a la compactación de las muestras para obtener las piezas en verde y el control de las características de las mismas. Para la realización del proceso de compactación, se aplicará una fuerza de compresión uniaxial mediante una prensa universal utilizando matrices flotantes, para un mejor reparto de la presión aplicada en ambas caras del compacto (superior e inferior). Para ello se ha de determinar la fuerza a aplicar según el área expuesta para cada una de las matrices. Conociendo que $P=F/S$, donde P es la presión considerada, F la fuerza a aplicar y S la superficie de la probeta, podemos obtener la fuerza que hay que aplicar para mantener la presión de compactación constante, en la obtención de todas las muestras, de 600MPa. De acuerdo al tipo de muestras seleccionadas, se obtendrán muestras rectangulares, de 30x12 mm, a las que se aplica una fuerza de 230.4 kN y muestras circulares, de diámetro 20 mm, a las que se aplica una fuerza de 188.5 kN.

La aplicación de la fuerza para la compactación de las muestras, se realizará a una velocidad constante y manteniendo la carga necesaria en cada caso durante 15 segundos, de forma que las curvas de compactación obtenidas sean semejantes a las mostradas en la Figura 8. En esta figura podemos observar una rápida variación del desplazamiento de la prensa cuando se aplican pequeñas cargas que se convierte en un pequeño desplazamiento con un gran incremento de la fuerza aplicada al entrar en contacto con los polvos situados en la cavidad de la matriz, hasta alcanzar la fuerza de compactación. Si miramos el gráfico b, nos muestra la velocidad constante de aplicación de carga alrededor de 19 kN/s hasta alcanzar la carga deseada que será mantenida durante 15 s.

Una vez obtenidos los compactos en verde se realizará, en primer lugar, el control dimensional y de masa, que nos permita conocer el volumen de las muestras en verde, la densidad en verde y la porosidad en verde. El control dimensional se llevará a cabo con un calibre y la masa se determinará con una balanza de precisión. Conociendo las dimensiones, se calculará el volumen, que junto con la masa nos permite obtener la densidad, con la ecuación 8, donde calculamos ρ_V , densidad en verde en kg/m^3 , utilizando la masa (M) en gramos y el volumen de la pieza en verde (V_V) en mm^3 , obtenido geoméricamente con las dimensiones de cada una de las muestras.

$$\rho_V = \frac{M \cdot 10^6}{V_V} \quad (8)$$

Comparando la densidad en verde (ρ_v) con la densidad teórica (ρ_T) del material conoceremos el porcentaje de porosidad en verde (P_v) a través de la ecuación 9.

$$P_v (\%) = \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_T}\right) \cdot 100 \quad (9)$$

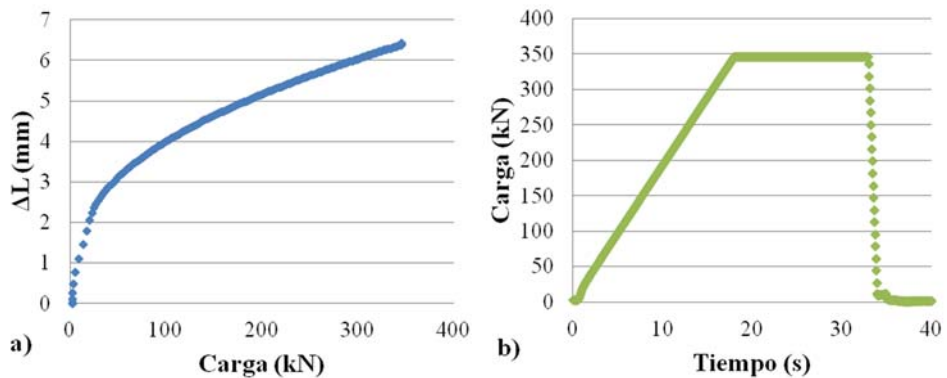


Figura 8: Curvas de compactación: a) carga en función del desplazamiento y b) carga en función del tiempo, para una aleación Ti35Nb compactada a 700MPa.

Con intención de evaluar la manipulabilidad de los compactos, interesa conocer la resistencia en verde del material, por ello se seleccionará alguna de las composiciones en las que se realizarán ensayos de flexión en verde. Por este motivo, para alguna de las composiciones se han obtenido 5+1 probetas rectangulares, con una prensa universal. Para la realización de los ensayos de resistencia en verde se utilizará una distancia entre apoyos de 22 mm y una velocidad de cruceta de 0.1 mm/min. Se utilizarán las ecuaciones para el cálculo de la tensión, ecuación 10: Esfuerzo de flexión rectangular (σ) para ensayo de flexión a tres puntos, donde F es la fuerza aplicada, L la longitud entre apoyos, b el ancho y h el espesor de la muestra.

$$\sigma = \frac{3 F L}{2 b h^2} \quad (10)$$

Y la deformación, ecuación 11: Deformación de flexión rectangular (ε) para el ensayo de flexión a tres puntos, donde D es el desplazamiento o flecha, L la longitud entre apoyos, y h el espesor de la muestra.

$$\varepsilon = \frac{6 D h}{L^2} \quad (11)$$

Se obtendrá como resultados el esfuerzo máximo y la deformación máxima para cada muestra de ensayo, sin adición de Fe y con adiciones del 1.5, 3 y 4.5% de Fe en peso.

3.1.4 Sinterización de los compactos

Para llevar a cabo la sinterización hay diferentes parámetros que seleccionar: temperatura, tiempo y atmósfera. La sinterización del titanio requiere un control de la atmósfera de sinterización, puesto que es un elemento de gran reactividad (Gil Mur, Manero Planella and Rodríguez Rius, 2004), de forma que se trabaja con atmósferas inertes. Se ha decidido trabajar en alto vacío, de forma que se mantendrá en el interior del horno un nivel de vacío de aproximadamente $5 \cdot 10^{-4}$ mbares durante la sinterización. Estudios previos demuestran que presenta un mayor efecto la variación de la temperatura de sinterización que el tiempo (Devesa, 2013), por ese motivo se fija el tiempo de sinterizado en 3 horas, que es un tiempo relativamente corto para evitar un gran crecimiento de grano y suficiente para permitir una difusión mínima. Por otra parte, la temperatura de sinterización más común para aleaciones de Ti6Al4V es de 1260°C (Esteban, 2009), de forma que se escoge la sinterización a 1250°C y una temperatura superior de 1300°C, para determinar si resulta de interés el incremento de la temperatura de sinterización. Debido a que el titanio presenta una variación alotrópica a los 883°C (Collings, Boyer and Welsch, 1994), debe realizarse una parada a temperaturas inferiores para asegurar la misma temperatura en toda la masa y obtener de ese modo la transformación alotrópica en toda la masa, por ese motivo se realizará el calentamiento del horno en dos tramos diferenciados, tal como se muestra en la Figura 9. Primero se incrementará la temperatura con una velocidad de 15°C/min hasta alcanzar una temperatura de 750°C, esta temperatura se mantendrá durante media hora con intención de homogenizar la temperatura en el interior del horno y a continuación se incrementará hasta la temperatura de sinterización con una velocidad inferior de 10°C/min. El enfriamiento se realizará dentro del horno, con la velocidad de enfriamiento natural tras el apagado de las resistencias del mismo.

Una vez sinterizadas las muestras, se realizará una actividad de control durante la cual se medirán las dimensiones, se pesarán los sinterizados y se estudiará mediante el método de Arquímedes para obtener la porosidad y la densidad real del material. El control dimensional se llevará a cabo con un calibre y una balanza de precisión, en la que se dispondrá un montaje para la realización del ensayo de Arquímedes. El control dimensional nos permitirá conocer las contracciones producidas durante la sinterización, mediante la comparación con los valores recogidos de las muestras en verde.

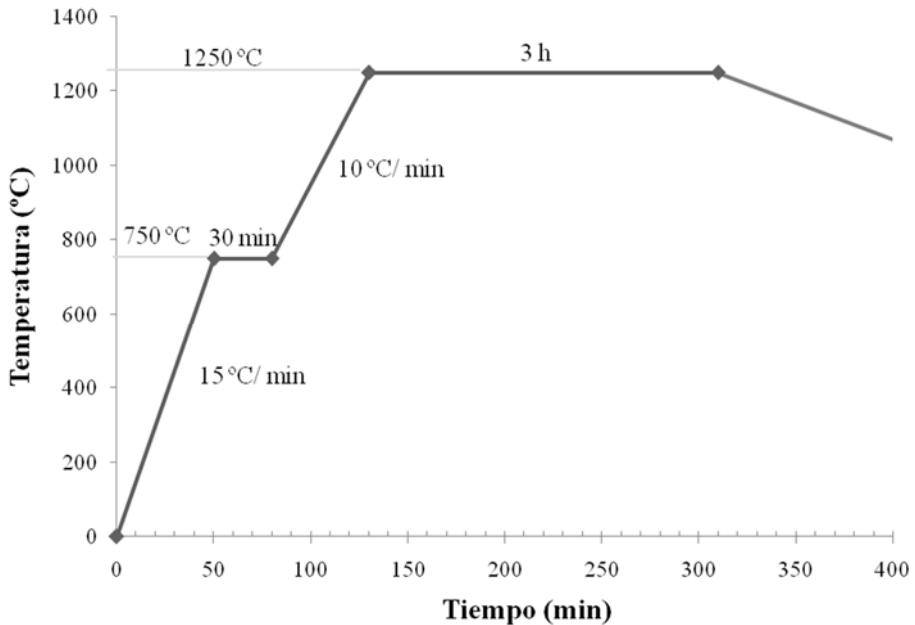


Figura 9: Curva de sinterización propuesta. Presenta un calentamiento a 15°C/min hasta una temperatura de 750°C, un mantenimiento de 30 min para homogenizar la temperatura en el material y el horno, otra rampa de calentamiento a 10°C/min hasta 1250°C, la sinterización durante 3 horas y el enfriamiento en horno.

Para los ensayos de Arquímedes, se seguirá la norma ASTM C373-14 (ASTM C373-14, 2014) en la que se determina la obtención de tres pesos: P_D , peso de la muestra en seco; P_S , peso de la muestra sumergida tras saturarla de agua y P_M , peso de la muestra al aire tras saturarla en agua. Con estos tres datos y la densidad teórica, que se ha calculado anteriormente para la obtención de las mezclas, se obtienen los diferentes volúmenes: el volumen teórico $V_T = P_D/\rho_T$, el volumen real $V_R = P_D - P_S$, el volumen de porosidad abierta $V_{Pa} = P_M - P_D$ y el volumen de porosidad cerrada $V_{Pc} = V_R - V_T - V_{Pa}$ y utilizaremos las ecuaciones 12 y 13 para determinar la porosidad abierta y cerrada, respectivamente.

$$\% \text{ Porosidad abierta} = \frac{P_M - P_D}{P_D - P_S} \times 100 \quad (12)$$

$$\% \text{ Porosidad cerrada} = 1 - \frac{P_D}{(P_D - P_S) \cdot \rho_T} \times 100 \quad (13)$$

La porosidad total será la suma de ambas porosidades, la porosidad abierta más la porosidad cerrada. Y con la ecuación 14 obtendremos la densidad experimental de las muestras.

$$\rho_{experimental} = \frac{P_D}{P_M - P_S} \quad (14)$$

3.2 Fase 2: Caracterización mecánica de los sinterizados

Una vez disponemos de las muestras sinterizadas, empezará la etapa de caracterización del material. El objetivo de la fase 2 del plan de investigación es estudiar las propiedades mecánicas de las aleaciones y extraer las muestras para continuar los trabajos de caracterización. Para realizar los estudios sin interferir entre ensayos, se propone realizar el trabajo separado en las siguientes actividades:

- Ensayos de flexión
- Extracción y distribución de muestras para los diferentes ensayos
- Estudio del módulo elástico por ultrasonidos
- Medida de dureza
- Realización de ensayos de compresión

3.2.1 Ensayos de flexión

La primera actividad es la realización de ensayos de flexión, esto se debe a que la probeta de la que partimos tiene las dimensiones concretas para dichos ensayos 30x12x6 mm aproximadamente. Puesto que, como se ha comentado en el apartado de sinterización, se producirán ciertas contracciones. La flexión a tres puntos (Figura 10) se realizará en una maquina universal de ensayos, con una distancia entre apoyos inferiores de 22 mm y una velocidad de cruceta de 0.5 mm/min.

De dichos ensayos se obtendrá la fuerza y el desplazamiento. Con esa información se calculará la tensión y la deformación con las ecuaciones 10 y 11, presentadas en el apartado 3.1.3 Compactación de las muestras, obteniendo los datos de resistencia máxima, desplazamiento máximo y deformación máxima, con los que se realizarán las comparaciones entre aleaciones y parámetros de sinterización.

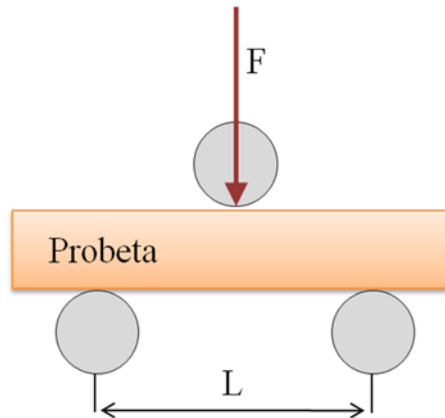


Figura 10: Esquema de un ensayo de flexión a tres puntos, donde L es la distancia entre apoyos y F la fuerza aplicada.

3.2.2 Extracción y distribución de muestras para los diferentes ensayos

Tras realizar los ensayos de flexión, se dispondrá de dos mitades de probeta, de un tamaño aproximado de 10x10 mm, de la que se requiere la extracción de la región de estudio según las necesidades de las técnicas de caracterización. También se realizará el estudio de la fractura del ensayo de flexión para una de las 5 repeticiones realizadas para cada composición y temperatura de sinterización, buscando un valor de fuerza de rotura cercano al valor medio de la serie.

La determinación del módulo elástico por ultrasonidos se realizará sobre una mitad de cada una de las muestras ensayadas a flexión, de forma que se reservarán 5 trozos, uno de cada muestra, para dicha actividad.

La selección de la probeta a cortar se realizará buscando un valor de fuerza a rotura cercano al valor medio de la serie de 5 probetas estudiada. El esquema de cortes se propone en la Figura 11. El primero para la extracción de la fractura que será estudiada en SEM utilizando el detector de electrones secundarios (SE, *Secondary Electron detector*). Los cortes posteriores, con 2 mm de espesor aproximadamente, se reservarán para la realización de la caracterización microestructural, explicada en la fase 3 de este plan de investigación. Estos cortes se realizarán utilizando una cortadora de precisión que nos asegure la rectitud de los cortes y el paralelismo de las caras cuando se realicen cortes sucesivos. Al estar trabajando con aleaciones de Ti se utilizará un disco de corte de diamante y una velocidad de corte lenta, de

0.015 mm/s aproximadamente, para evitar sobrecargar el motor del equipo de corte y afectar a la superficie de la muestra.

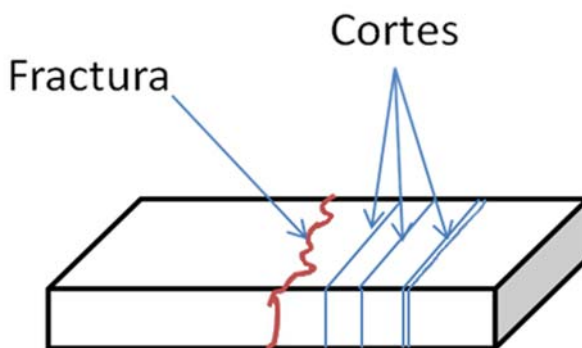


Figura 11: Esquema de una probeta de flexión ensayada, con la indicación de la posible fractura y los cortes realizados para llevar a cabo el análisis de la fractura y metalográfico.

Los requisitos de la muestra para TEM, nos exigen la obtención de una lámina fina, de un espesor aproximado a 100 μm , de forma que se realizará un corte adicional en cada una de las probetas para disponer de las láminas necesarias para la preparación de las muestras de TEM requeridas. Del trozo restante se extraerán cinco paralelepípedos, con un peso entre 20 y 100 mg, para realizar la medición del contenido de oxígeno de cada una de las composiciones.

3.2.3 Estudio del módulo elástico por ultrasonidos

Para el estudio del módulo elástico por ultrasonidos, se utilizarán las muestras reservadas anteriormente. Dichas muestras deberán tener una superficie plana para asegurar el buen contacto entre el palpador y la muestra. La determinación del módulo elástico requiere conocer el espesor, que se obtendrá mediante medición con un micrómetro, y la densidad real del material, obtenida por el método de Arquímedes tras la sinterización de las muestras, apartado 3.1.4.

El cálculo de los valores del módulo elástico (E) y el coeficiente de Poisson (ν) se realizan con las ecuaciones 15 y 16 respectivamente. Utilizando el sistema internacional de unidades, obtenemos E en GPa y ν adimensional, donde ρ es la densidad experimental del material obtenida por el método de Arquímedes, v_L es la

velocidad longitudinal y v_T la velocidad transversal medidas mediante la técnica de ultrasonidos.

$$E = \rho \frac{v_T^2 (3v_L^2 - 4v_T^2)}{(v_L^2 - v_T^2)} \cdot 10^{-9} \quad (15)$$

$$\nu = \frac{v_L^2 - 2v_T^2}{2(v_L^2 - v_T^2)} \quad (16)$$

3.2.4 Medida de dureza

Una vez obtenido el módulo elástico, disponemos de las mismas muestras para el estudio de la dureza de las mismas. Se realizarán 6 indentaciones con una carga de 15N, utilizando un penetrador Vickers, con intención de obtener una buena estadística de resultados para cada una de las muestras.

3.2.5 Realización de ensayos de compresión

Para el estudio de su resistencia a compresión es necesario realizar un paso previo de extracción de muestras. La principal característica que han de cumplir dichas muestras es que presenten paralelismo de sus caras de apoyo. Por ese motivo se extraerán cuatro muestras mediante corte de precisión, tal y como se muestra en Figura 12, hasta obtener un paralelepípedo de unas dimensiones aproximadas de 6x6x8 mm, para lo que se utilizarán dos mitades de las muestras restantes.

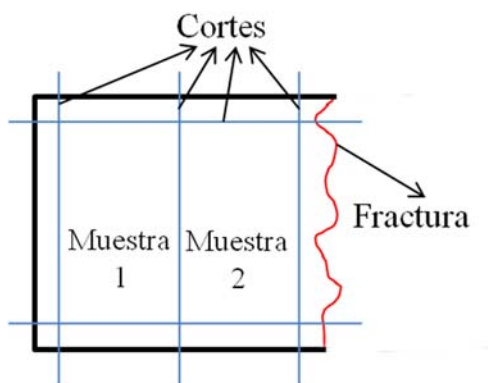


Figura 12: Esquema de cortes para la extracción de las muestras de compresión.

El ensayo se realizará con control de desplazamiento hasta un recorrido de 2 mm para las muestras sinterizadas a 1250 °C y de 1 mm para las sinterizadas a 1300 °C, con una velocidad de 0.5 mm/min. Se utilizará un deflectómetro para una mejor determinación del desplazamiento real de la muestra, obteniendo los resultados de tensión máxima aplicada, deformación máxima y módulo elástico a compresión. Los datos extraídos del ensayo son la fuerza aplicada y el desplazamiento medido con el deflectómetro. Estos valores junto con las dimensiones de las muestras nos permiten calcular la tensión y la deformación utilizando las ecuaciones 17 y 18 respectivamente.

$$\sigma_{\text{compresión}} = \frac{\text{Fuerza}}{\text{Superficie}} \quad (17)$$

$$\varepsilon \text{ (mm/mm)} = \frac{\text{Desplazamiento}}{\text{Altura}} \quad (18)$$

El módulo de elasticidad se obtendrá a través de la pendiente en la curva de compresión. Las curvas obtenidas son semejantes a la curva mostrada en la Figura 13, en la que se ha indicado la obtención una pendiente de 32.36 GPa.

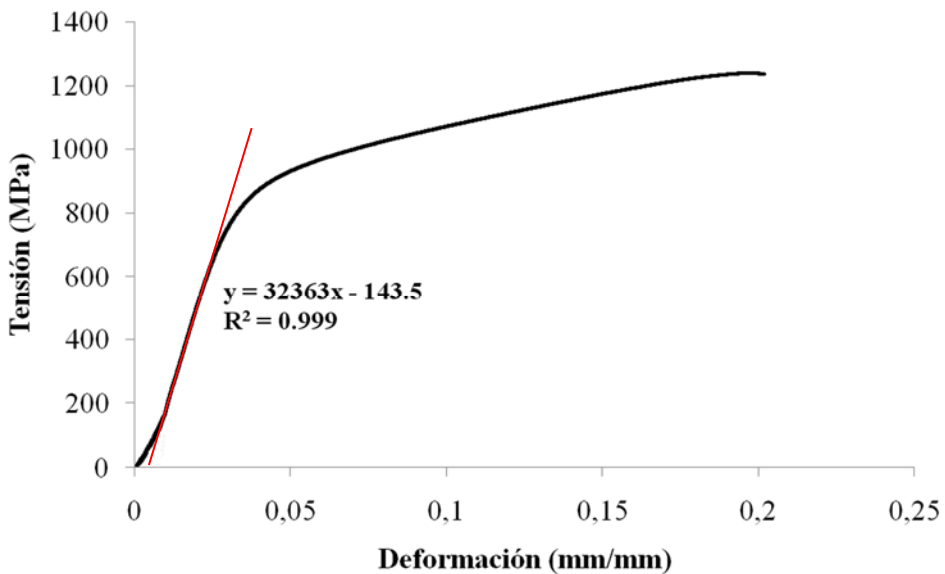


Figura 13: Curva tensión-deformación del ensayo de compresión para Ti35Nb10Ta.

3.3 Fase 3: Caracterización microestructural

El objetivo de la fase 3 del plan de investigación es estudiar la microestructura de las aleaciones. En la fase 2 se habrán extraído las muestras para continuar los trabajos de caracterización. Dentro de la fase 3, se propone realizar el trabajo de acuerdo a las siguientes actividades:

- Estudio de la porosidad por tratamiento de imagen
- Determinación del contenido de oxígeno
- Estudio microestructural por SEM
- Determinación de fases por XRD
- Análisis de la orientación cristalina mediante EBSD
- Caracterización de muestras seleccionadas en TEM

Para poder llevar a cabo las actividades de caracterización microestructural, se realizará la preparación metalográfica de los cortes transversales realizados y de una mitad resultante del ensayo de flexión mediante el procedimiento de pulido para titanio explicado más adelante, en el capítulo 4 de desarrollo experimental.

3.3.1 Estudio de la porosidad por tratamiento de imagen

El estudio de la porosidad se realizará en microscopía óptica, sobre las superficies de la sección transversal pulidas y sobre la superficie de los discos de corrosión. Se tomarán 6 imágenes a 100 aumentos en las secciones transversales y 36 imágenes a 100 aumentos en los discos de corrosión, en las que se estudiará el porcentaje de porosidad y el tamaño de poro mediante tratamiento de imagen.

3.3.2 Determinación del contenido de oxígeno

El contenido de oxígeno se determinará sobre los cortes realizados para dicho ensayo. Es de gran importancia que el equipo de medida esté calibrado para la medición del oxígeno en titanio y que los valores no excedan el umbral de saturación del equipo, es por eso que, además de tener un tamaño restringido por el crisol, se restringe la masa que se utilizará. La preparación que requiere el equipo de medición de oxígeno es la obtención de un peso determinado, dentro de un rango de 20 a 100 mg, y una superficie lo más limpia de óxido. Por ese motivo se realizará un decapado de la superficie antes del ensayo.

3.3.2 Estudio microestructural en SEM

Se realizará un estudio de la microestructura en la sección transversal en estado de pulido, utilizando el detector de electrones retrodispersados (BS, *Backscattered electron detector*) para revelar la microestructura. Se realizará un análisis general de la composición de las muestras a 100 aumentos mediante espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (EDS, *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*) para cada una de las muestras. Según el tamaño de grano observable se obtendrán 4 imágenes a 250 o 500 aumentos para el estudio del tamaño de grano según la normativa ASTM E112-13 (ASTM E112-13, 2013). También se realizarán análisis puntuales, en línea o mapeado de distribución de elementos en las diferentes fases observadas con intención de conocer la variación de la composición de los diferentes elementos. En caso de observar falta de difusión tras la sinterización, se analizarán las partículas para determinar que elemento las constituye y se determinará el porcentaje de elementos sin difundir en la aleación.

En el caso de resultar de interés se utilizará un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM, *Field Emission Scanning Electron Microscope*) para la obtención de imágenes de mejor calidad.

3.3.3 Determinación de fases por XRD

La determinación de las fases se obtendrá mediante XRD. Para asegurar una buena medida, es necesario disponer de una superficie suficientemente grande y plana. Por ese motivo, se realizará una preparación metalográfica de una de las mitades resultantes del ensayo de flexión. Se obtendrá el difractograma barriendo un ángulo de 20 a 90° en 2θ con un avance de 0.05° cada 10 s. La determinación de las fases presentes se realizará mediante la comparación de los picos de difracción con las bases de datos de estructuras inorgánicas (ICDD, *International Centre for Diffraction Data*, o ICSD, *Inorganic Crystal Structures Database*).

3.3.4 Análisis de la orientación cristalina mediante EBSD

Se utilizará un detector de electrones retrodispersados difractados (EBSD, *Electron Backscatter Diffraction*) para realizar el estudio de la orientación cristalina. Este ensayo requiere un tamaño de muestra y una calidad de superficie muy concreta, por lo que se dispone de ese segundo corte para la preparación de las muestras, a pesar de que la preparación es la misma que la utilizada anteriormente, al requerir el desmontaje de la sección transversal de la resina utilizada para facilitar la

preparación. El uso de esta técnica permitirá la confirmación de las fases y el conocimiento de la ordenación cristalina de los granos observados con la posibilidad de obtener relaciones de orientación entre las fases presentes y propiciará el mejor entendimiento de la deformación plástica proyectada en la fase 5 de este plan de investigación.

3.3.5 Caracterización de muestras seleccionadas en TEM

Las muestras para el estudio de TEM se podrán obtener mediante la preparación convencional, un bombardeo de iones con un ángulo determinado sobre un disco de 3 mm de diámetro, o mediante un cañón de iones focalizados (FIB, *Focused Ion beam*) instalado en un FE-SEM, que permitiría la obtención de una lámina fina (transparente al paso de electrones) en una zona de interés concreta. Se realizarán imágenes en campo claro (BF, *Bright Field*), campo oscuro (DF, *Dark Field*) y patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SADP, *Selected Area Diffraction Pattern*) con intención de discriminar las fases y confirmar si existe o no fase ω . También se obtendrán imágenes convencionales y de ultra alta resolución y se realizarán análisis químicos mediante EDS en el modo barrido (STEM, *Scanning Transmisión Electron Microscope*) en caso de resultar de interés.

3.4 Fase 4: Evaluación de la resistencia frente a la corrosión

La evaluación de la resistencia frente a la corrosión se realizará sobre los discos sinterizados de 20 mm de diámetro. Una vez disponemos de las muestras sinterizadas, se realizará la preparación de la superficie a estudiar, de forma que se obtendrá la misma calidad de superficie para todas las muestras a analizar. Además, es en estas superficies preparadas sobre las que debe realizarse el estudio de la porosidad de las muestras para corrosión, y determinar su porosidad superficial para de ese modo determinar la superficie real de contacto.

El Estudio de la resistencia frente a la corrosión, objetivo de la fase 4 del plan de investigación, nos lleva a proponer las siguientes actividades:

- Determinación del potencial a circuito abierto
- Estudio de la cinética de pasivación
- Obtención de la espectroscopía de impedancias electroquímicas
- Estudio de las curvas potenciodinámicas

Los ensayos de corrosión se realizarán en un medio de saliva simulado mediante una disolución de NaCl en agua destilada con una concentración de 8g/l. El experimento utilizará un montaje de tres electrodos donde la muestra será el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia será de Ag/AgCl, 3M KCl y el contraelectrodo será de platino.

3.4.1 Determinación del potencial a circuito abierto

El potencial a circuito abierto (OCP, *Open Circuit Potencial*) es el potencial espontáneo en ausencia de corriente externa, se mide porque nos da información del estado superficial del material en el medio seleccionado valorando la nobleza inicial del sistema muestra-electrolito. Estos datos nos permiten realizar una comparativa de la nobleza de las distintas aleaciones, pero su resultado específico y no se corresponde a un valor reversible, ya que la interfase metal-electrolito varía con el tiempo y en consecuencia el OCP depende de las condiciones experimentales.

El OCP se determinará esperando la estabilización del circuito sin aplicación de corriente durante 30 minutos, tras la realización de una limpieza catódica (aplicamos -1.1 V durante 5 minutos) para activar la superficie de estudio. De este ensayo se obtiene la curva del OCP y el valor de OCP utilizado será el valor promediado de los últimos 300 s. Este valor es necesario para la realización de dos siguientes actividades, la espectroscopía de impedancias electroquímicas a OCP y la obtención de las curvas de polarización potenciodinámicas.

3.4.2 Estudio de la cinética de pasivación

La cinética de pasivación se estudiará en alguna de las composiciones para ver la evolución de la misma. Para ello se aplicarán diferentes potenciales de pasivación (0, 1 y 2 V) alcanzados desde -1 V y se registrará la respuesta de densidad de corriente durante 30 minutos con una velocidad de adquisición de datos de 1000 Hz durante los primeros 60 s y 1 Hz hasta el final del ensayo.

3.4.3 Obtención de la espectroscopía de impedancias electroquímicas

La espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) se realizará a OCP y en algunas muestras seleccionadas a los potenciales aplicados de 0, 1 y 2 V después del ensayo potencioestático en el que se estudia la cinética de pasivación. La medida de la impedancia se realizará de

10^4 Hz a 5 mHz con una amplitud de la onda sinusoidal de 10 mV. Estos resultados se analizarán con el software ZView 2.70 para obtener los parámetros que mejor describan la interfase de corrosión. Este procedimiento se explica con mayor profundidad en el apartado 4 de esta tesis.

3.4.4 Estudio de las curvas potenciodinámicas

Las curvas de polarización potenciodinámicas nos dan una relación entre el potencial E (V) y la densidad de corriente i (A/cm^2), que relaciona la intensidad medida I (A) con la superficie del electrodo de trabajo. Es necesario que la velocidad de barrido de los potenciales sea lo suficientemente lenta para permitir las condiciones del estado de transporte de masa en la superficie del electrodo (Landolt, 2007). Estas curvas constituyen la primera aproximación en un estudio de corrosión ya que permiten observar el efecto de variables como la composición química del electrolito, la temperatura y el tiempo de inmersión, entre otras, sobre las diferentes reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre la superficie del electrodo.

Las curvas potenciodinámicas se estudiarán con una velocidad de barrido de 2 mV/s empezando en el valor del OCP, obtenido previamente al ensayo, hasta potenciales de $-1.1 V_{Ag/AgCl}$ y posteriormente finalizando a $2 V_{Ag/AgCl}$.

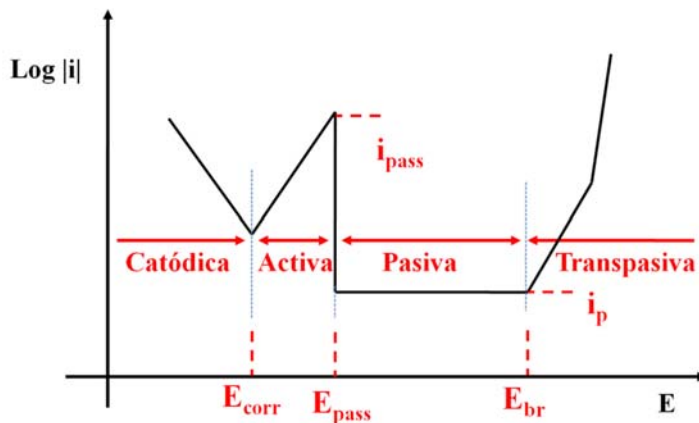


Figura 14: Esquema de una curva de polarización potenciodinámica.

Un esquema de la curva potenciodinámica se muestra en la Figura 14, en ella podemos ver las diferentes regiones (catódica, activa, pasiva y transpasiva) y los datos de interés, como el potencial de corrosión E_{corr} , densidad de corriente de

pasivación i_{pass} , el potencial de rotura de la capa pasiva E_{br} y la densidad de corriente de picadura i_p . No siempre se presentan todas estas regiones en el rango de potenciales de estudio.

En este estudio queremos obtener el potencial de corrosión (E_{corr}), que es el potencial de equilibrio entre el electrodo de trabajo y el de referencia en el electrolito utilizado y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) que es la densidad de corriente en el potencial de corrosión.

3.5 Fase 5: Caracterización de la deformación plástica severa aplicada a la pulvimetalurgia

Las muestras que se utilizarán para SPD se extraen de probetas cilíndricas, de 20 mm de diámetro y una altura aproximada de 15 cm, obteniendo discos mediante corte de precisión. Se obtendrán tres discos de 1.5 mm de espesor para cada una de las composiciones y parámetros de fabricación seleccionados. Estas muestras se enviarán al profesor Vladimir Stolyarov del Mechanical Engineering Research Institute of RAS de Moscú para la aplicación del procesado por HPT en colaboración con el profesor D. Gunderov del Institute of molecule and crystal physics RAS de Ufa.

Se seleccionará algunas muestras sobre las que se aplicará una presión de 6 GPa y un total de 5 vueltas a temperatura ambiente para estudiar la capacidad de aplicación de SPD mediante HPT a materiales producidos por pulvimetalurgia convencional.

Una vez disponemos de las muestras deformadas, empezará la etapa de caracterización de la deformación plástica severa obtenida con el proceso de torsión a alta presión. El objetivo de la fase 5 del plan de investigación es caracterizar la microestructura y estudiar algunas propiedades mecánicas. Para ello, se propone separar el trabajo en las siguientes actividades:

- Estudio microestructural en FE-SEM
- Determinación de fases por XRD
- Caracterización de muestras seleccionadas en TEM
- Análisis de la orientación cristalina
- Estudio de las propiedades mecánicas

3.5.1 Estudio microestructural en FE-SEM

Las muestras procedentes del HPT se prepararán metalográficamente siguiendo el método convencional para Ti explicado en el capítulo 4. La preparación se realizará sobre la superficie superior y sobre un corte transversal realizado a una distancia $R/2$ del centro del disco tal y como se muestra en la Figura 15. Sobre dichas preparaciones metalográficas se observará la porosidad y la microestructura resultante tras la SPD.

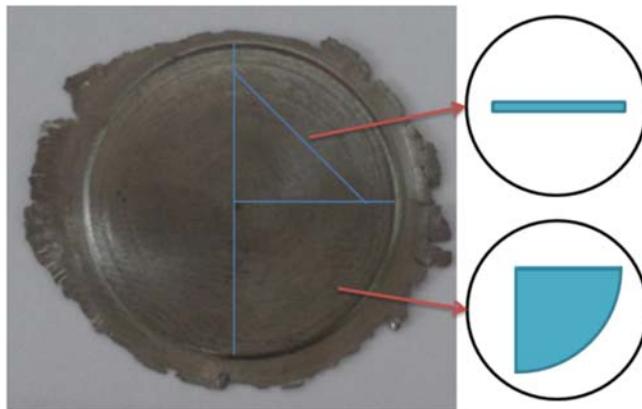


Figura 15: Esquema de cortes y preparaciones metalográficas propuestas para las muestras de HPT.

3.5.2 Determinación de fases por XRD

Se utilizará la preparación metalográfica de la superficie para realizar el análisis por XRD. En esta actividad se busca la determinación de las fases presentes tras la deformación, se realizará la comprobación sobre posibles fases inducidas por deformación, como la fase ω o α'' .

3.5.3 Caracterización de muestras seleccionadas en TEM

El estudio de TEM se realizará sobre muestras adelgazadas por procedimientos convencionales sometidas posteriormente a bombardeo iónico y sobre lamelas obtenidas mediante FIB si existe alguna zona de interés que requiera el uso de esta técnica.

Se procederá de forma semejante a la caracterización de los sinterizados, realizando imágenes en campo claro, campo oscuro y SADP con intención de discriminar las fases y confirmar la nanoestructuración obtenida en la deformación aplicada mediante HPT.

3.5.4 Análisis de la orientación cristalina

Dependiendo de la microestructura observada en las secciones transversales de las muestras de SPD, se procederá al estudio de la orientación cristalina mediante el uso del EBSD o del ASTAR, un sistema basado en la obtención de imágenes de orientaciones cristalinas recolectadas mediante patrones de difracción de electrones en precesión (PED, *Precession Electron Diffraction*) que se correlacionan con la intensidad para la obtener la imagen de orientaciones. Este tipo de estudio resultará de interés en el caso de haber obtenido muestras nanoestructuradas tras el HPT debido a que un tamaño de grano muy fino puede dificultar la visualización de las líneas de kikuchi en el equipo de EBSD.

3.5.5 Estudio de las propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas que se estudiarán son principalmente el módulo elástico y la dureza obtenidas por nanoindentación y se compararán con los valores obtenidos para las mismas condiciones de las muestras pulvimetalúrgicas sin deformar. Como otros autores explican en sus trabajos, existe una posible diferencia de dureza entre la superficie en contacto con el punzón giratorio y la superficie en contacto con la matriz fija, además de una diferencia con la distancia al centro de la muestra (Valiev, Islamgaliev and Alexandrov, 2000; Zhilyaev *et al.*, 2003; Zhilyaev and Langdon, 2008; Edalati and Horita, 2016). Por ello, se realizara un barrido de microdureza en las dos superficies, superior e inferior, de las muestras deformadas.

4. Materiales y métodos

Para poder alcanzar el objetivo principal de la investigación y siguiendo el plan de investigación propuesto en el capítulo anterior; se expone el desarrollo experimental utilizado, que comenzando en la caracterización de los materiales utilizados, se basa en las cinco fases del plan de investigación.

4.1 Materiales utilizados

Entre los diferentes suministradores, se ha seleccionado a Höganäs para el acopio del polvo de hierro y Atlantic Equipment Engineers para los polvos de titanio, niobio y tantalio.

Tal y como se propone en el plan de investigación para mejorar la difusión del Nb y Ta, se han buscado materias primas con un tamaño de partícula pequeño entre 1 y 5 μm . El polvo de Ti tiene un tamaño de -325 mesh, que equivale a 44 micras y el polvo de Fe ha sido tamizado para asegurar que tenemos un tamaño de polvo inferior a 38 μm .

Las composiciones de los polvos proporcionadas por los suministradores se recogen en la Tabla 9.

Tabla 9: Análisis químicos de los polvos elementales suministrados por los proveedores, Hogānas y Atlantic Equipment Engineering.

Ta Análisis		Ti Análisis		Nb Análisis		Fe Análisis	
Químico en %		Químico en %		Químico en %		Químico en %	
Ca	0,00100	O	0,22900	Cr	0,00200	C	0,004
Na	0,00150	N	0,01600	Cu	0,00100	Mn	0,015
K	0,00150	H	0,02220	Fe	0,00500	Si	0,004
W	0,00300	Fe	0,01000	Mn	0,00300	P	0,01
Mn	0,00050	Si	<0,01000	Mo	0,00300	S	0,004
Al	0,00050	Al	<0,01000	Ni	0,00300		
Mo	0,00050	S	<0,00100	Si	0,00200		
Ti	0,00050	C	0,01800	Ta	0,01000		
Cr	0,00200	Mg	0,01000	Ti	0,00300		
Ni	0,00100	Mn	0,01000	W	0,00500		
Si	0,00200	Na	<0,01000				
Fe	0,00450	Cl	<0,01000				
Nb	0,00200	P	<0,00200				
H	0,02000	Ti	99,90000				
N	0,00800						
O	0,39000						
C	0,00700						
Ta	99,90000						
H ₂ O	<0,10000						

La granulometría se obtiene mediante un equipo de difracción láser Mastersizer 2000 de Malvern, utilizando un accesorio Hydro 2000SM en el que se dispersa la muestra en agua.

Los resultados de granulometría nos muestran, en la Figura 16, que a pesar de tener un polvo entre 1 y 5 micras el Nb se aglomera obteniendo tamaños comparables a los del Ti. Esto implica la posibilidad de que puedan presentarse problemas de difusión del niobio durante la sinterización.

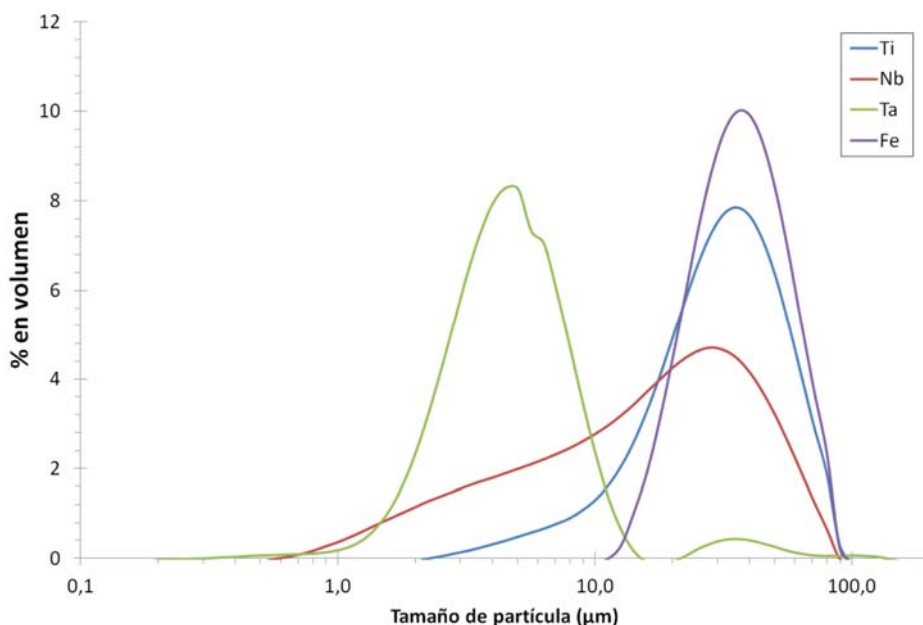


Figura 16: Curva de distribución granulométrica de los polvos elementales de Ti, Nb, Ta y Fe.

Los resultados obtenidos en los ensayos de granulometría para los valores del 10, 50 y 90 % de muestra estudiada se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10: Tamaños de partícula de polvo en los deciles 1, 5 y 9 de los materiales en estado de recepción.

Material	Tamaño (µm)		
	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)
Ti	11,064	29,227	55,929
Nb	2,529	15,942	45,002
Ta	2,057	4,326	8,791
Fe	19,391	34,238	58,519

Esta comparación nos facilita ver que el Nb presenta un tamaño efectivo mayor del esperado en las especificaciones del proveedor. Por otra parte el tamaño observado en el Ta sí mantiene valores cercanos a los indicados por el suministrador. En el

caso del Fe, podemos comentar que a pesar de haber sido tamizado a un tamaño inferior a 38 micras se obtienen unas medidas de hasta 58 micras para el 90%, lo cual es indicativo de que la morfología del polvo no es equiaxial.

La morfología de los polvos se obtiene en un microscopio electrónico de barrido Jeol modelo JSM6300, mediante imagen de electrones secundarios, tal como se muestra en la Figura 17, y donde de nuevo se constata la morfología particular del hierro capaz de hacer pasar por un estrecho tamiz partículas que resultan bastante superiores al mallado nominal.

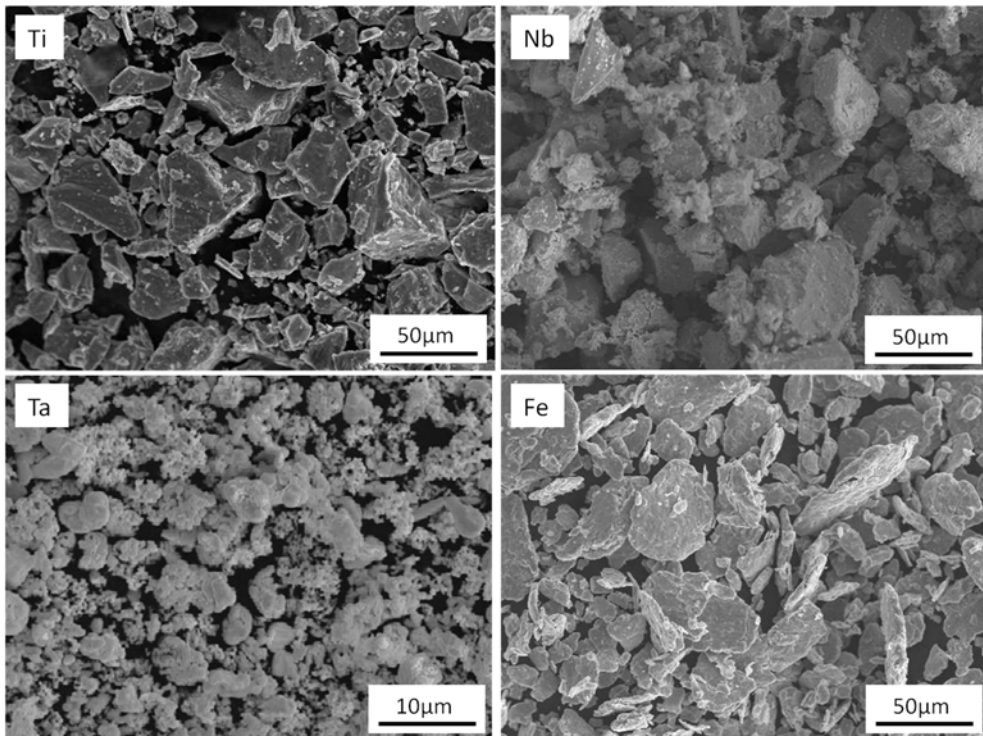


Figura 17: Imagen de electrones secundarios de los diferentes polvos elementales de Ti, Nb, Ta y Fe utilizados para obtener las mezclas de las aleaciones a investigar.

La observación de los diferentes polvos elementales nos muestra que en todos los casos hay un porcentaje de partículas finas. En el caso de Ta se observa que las aglomeraciones presentan un tamaño inferior a 10 micras con una morfología irregular. El polvo de Ti, obtenido por hidrurado-dehidrurado (HDH), presenta una morfología irregular con tamaños diferentes entre los que podemos ver partículas

por debajo de las 10 micras, pero también tamaños mayores, hasta las 50 micras. Por otra parte, el Nb, muestra aglomeración de las partículas de polvo más finas, con unos tamaños semejantes a los del polvo de Ta, pero también nos revela la existencia de partículas de polvo de mayor tamaño que no son causadas por la aglomeración de los polvos y que tienen un tamaño semejante a las partículas de Ti. Finalmente, el Fe, se presenta en escamas con una distribución de tamaños irregular.

La morfología y el tamaño de los polvos es un factor influyente en la obtención de las aleaciones por vía pulvimetalúrgica. Ante los datos obtenidos en los materiales, podemos esperar que la difusión del Nb en el Ti sea algo más complicada que la del Ta, debido al tamaño del polvo. En el caso del Fe la existencia de partículas de gran tamaño va a tener una gran influencia en la porosidad del material (O'Flynn and Corbin, 2015).

4.2 Fase 1: Obtención de las aleaciones por pulvimetalurgia

Esta fase comprende principalmente dos actividades, por una parte la compactación de las mezclas realizadas y por otra la sinterización de los compactos, hasta obtener los materiales sinterizados en las distintas formas necesarias para su caracterización.

4.2.1 Mezcla y compactación de polvos

La mezcla elemental de polvos de las composiciones planificadas (Ti₃₅Nb₁₀Ta con un contenido de Fe de 1.5%, 2%, 2.5%, 3% y 4.5% en peso) se realiza en el interior de una cámara de guantes GP [Campus] de la casa Jacomex, equipada con un regulador de presión y un sistema de purificación en una atmosfera controlada de nitrógeno. Se mezclan los pesos, de los distintos elementos, calculados para las diferentes muestras que se desea obtener: flexión, cilíndricas para corrosión y para HPT.

La homogenización de los polvos se realiza en una túbula modelo inversina 2L de BioEngineering durante 30 minutos a 45 rpm, en recipientes individuales de alrededor de 50 g de aleación, y con la adición de 4 bolas de acero inoxidable de diámetro 10 mm para evitar la aglomeración de los polvos y asegurar una buena homogenización.

Se han realizado las mezclas en diferentes etapas, pudiendo obtener una mínima variación en composición, que se expone en la Tabla 11. Con los % en peso utilizados para la obtención de cada una de las mezclas se obtiene el valor real de la densidad teórica para cada caso.

Tabla 11: Porcentaje en peso utilizado para la fabricación de las muestras estudiadas.

Composición	% real de Ti	% real de Nb	% real de Ta	% real de Fe	ρ_T real (g/cm ³)
Rectangulares para sinterizar a 1250°C					
Ti35Nb10Ta	55,00	35,00	10,00	0,00	5,921
Ti35Nb10Ta1.5Fe	53,52	35,00	9,98	1,50	5,971
Ti35Nb10Ta2Fe	54,07	35,71	10,22	2,05	5,989
Ti35Nb10Ta2.5Fe	52,51	34,99	10,01	2,50	6,006
Ti35Nb10Ta3Fe	52,00	35,01	10,00	3,00	6,023
Ti35Nb10Ta4.5Fe	50,49	35,01	10,00	4,50	6,075
Rectangulares para sinterizar a 1300°C					
Ti35Nb10Ta	54,99	35,00	10,01	0,00	5,922
Ti35Nb10Ta1.5Fe	53,49	35,00	10,00	1,50	5,972
Ti35Nb10Ta2Fe	53,00	35,00	10,00	2,00	5,988
Ti35Nb10Ta2.5Fe	52,48	35,02	10,00	2,50	6,007
Ti35Nb10Ta3Fe	51,96	35,02	10,01	3,01	6,025
Ti35Nb10Ta4.5Fe	50,51	34,99	10,00	4,50	6,075
Cilíndricas de espesor 5 mm para sinterizar a 1250°C					
Ti35Nb10Ta	55,00	35,00	10,00	0,00	5,922
Ti35Nb10Ta1.5Fe	53,49	34,99	10,00	1,51	5,972
Ti35Nb10Ta3Fe	52,00	35,00	10,00	3,00	6,023
Ti35Nb10Ta4.5Fe	50,50	35,00	10,00	4,50	6,075
Cilíndricas de espesor 15 mm para sinterizar a 1250°C					
Ti35Nb10Ta	55,00	35,00	10,00	0,00	5,921
Ti35Nb10Ta3Fe	52,00	35,00	10,00	3,00	6,023
Cilíndricas de espesor 15 mm para sinterizar a 1300°C					
Ti35Nb10Ta	55,00	35,00	10,00	0,00	5,922
Ti35Nb10Ta3Fe	52,00	35,00	10,00	3,00	6,024

Se fabrican muestras rectangulares para la caracterización del material, muestras cilíndricas de 5 mm de espesor para el estudio de la corrosión y muestras cilíndricas de 15 mm de espesor para el estudio de la deformación plástica severa. Las variaciones en la densidad teórica utilizando los porcentajes en peso reales son mínimas pero se pueden observar en la Tabla 11 cuando hay alguna variación en el peso.

La compactación se realiza en una prensa hidráulica universal Instron modelo 1343 (Figura 18), equipada con una célula de carga de 500 kN, utilizando una presión de compactación de 600 MPa en todos los casos. Se han utilizado matrices flotantes de dimensiones 12 x 30 mm y 20 mm de diámetro según las muestras deseadas en cada caso.

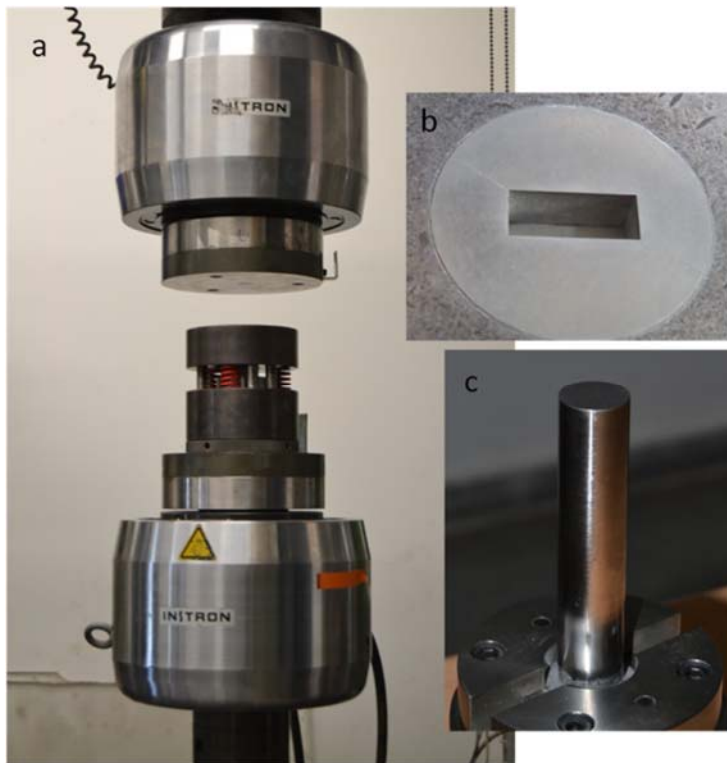


Figura 18: (a) Prensa de compactación con la matriz flotante entre las placas de compresión, (b) detalle de la cavidad de la matriz rectangular de 12x30mm y (c) detalle del punzón de la matriz cilíndrica de 20 mm de diámetro.

La masa calculada para la compactación de las distintas probetas se recoge en la Tabla 12.

Tabla 12: Masa necesarias para la obtención de las probetas según el tipo de muestra y composición.

Composición (wt.%)	Masa Flexión (g)	Masa Corrosión (g)	Masa total HPT (g)
Ti35Nb10Ta	10,232	10,019	25,114
Ti35Nb10Ta1.5Fe	10,319	-	-
Ti35Nb10Ta2Fe	10,408	10,104	-
Ti35Nb10Ta2.5Fe	10,498	-	-
Ti35Nb10Ta3Fe	10,348	10,191	25,544
Ti35Nb10Ta4.5Fe	10,378	10,279	-

Tras la compactación se realiza el control dimensional y de peso de las muestras en verde (Figura 19), utilizando un calibre de RS components, con un recorrido de 150 mm y una sensibilidad de 0.01 mm, y una balanza de precisión Kern PFB 300, con un peso máximo de 300 g y una sensibilidad de lectura de 0.001 g.

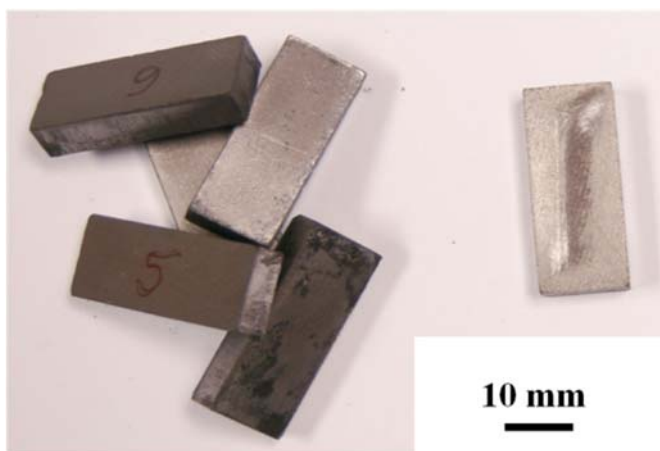


Figura 19: Imagen de las muestras en verde de la composición Ti35Nb10Ta2.5Fe.

Los ensayos de flexión en verde para evaluar la resistencia mecánica de los compactos, se realizan utilizando una prensa universal Shimadzu Autograph AG-100 kN Xplus. Utilizando el control por desplazamiento, una distancia entre

apoyos de 22 mm y un radio de la cabeza de los apoyos de 5 mm, una velocidad de cruceta de 0.1 mm/min y una célula de carga de 1 kN.

4.2.2 Sinterización de los compactos

La sinterización de las muestras compactadas se realiza en un horno tubular de alto vacío CARBOLITE HVT 15-75-450 siguiendo el ciclo propuesto en la planificación variando la temperatura de sinterización, 1250°C o 1300°C, según la condición deseada en cada caso. Durante la sinterización se alcanza un vacío de al menos $3 \cdot 10^{-4}$ mbares antes de lanzar el ciclo.

Tras la sinterización se realiza el control dimensional de las muestras con un calibre de RS components, con un recorrido de 150 mm y una sensibilidad de 0.01 mm, obteniendo de este modo datos de la contracción, al comparar los resultados con las dimensiones de los compactos en verde. También se realiza el ensayo de Arquímedes con la balanza de precisión KERN 770, con un peso máximo de 210 g y una sensibilidad de lectura de 0.0001 g, equipada con el montaje específico para realizar las medidas necesarias, obteniendo de esta manera la densidad experimental, la porosidad abierta y la porosidad cerrada para cada muestra estudiada. En la Figura 20 se muestran algunas de las muestras cilíndricas fabricadas tanto para obtener las probetas para deformación plástica severa por torsión como para los ensayos de corrosión.

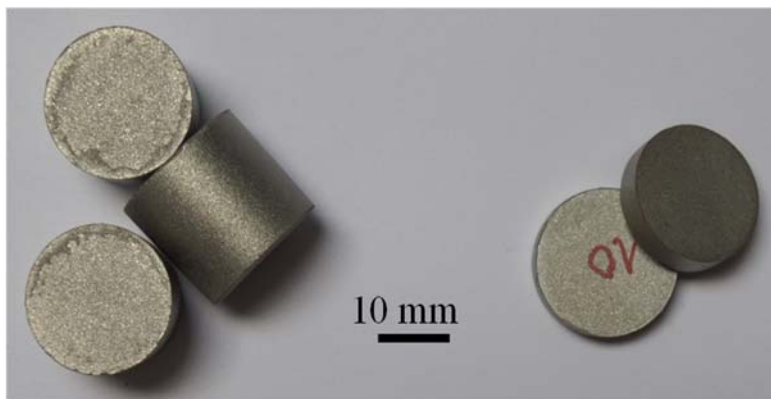


Figura 20: Imagen con las muestras cilíndricas para deformación plástica severa por HPT a la izquierda y para corrosión a la derecha.

4.3 Fase 2: Caracterización mecánica de los sinterizados

En esta fase se realiza la caracterización mecánica de los sinterizados mediante ensayos de flexión, compresión, dureza y módulo elástico por ultrasonidos. También se realiza la extracción de muestras destinadas a los diferentes estudios.

4.3.1 Ensayos mecánicos de flexión

Tanto los ensayos de flexión como los ensayos de compresión, para evaluar la resistencia mecánica de los sinterizados, se realizan utilizando la prensa universal Shimadzu Autograph AG-100 kN Xplus equipada con una célula de carga de 100 kN. El montaje para los ensayos de flexión, es el mismo que el utilizado para la determinación de la resistencia a flexión en verde, con una distancia entre apoyos inferiores de 22 mm y un radio de la cabeza de los apoyos de 5 mm.

Antes de comenzar los ensayos es necesario calibrar la célula de carga y poner las referencias de posición y fuerza a cero. La colocación de la muestra se realiza con ayuda de una escuadra para asegurar la perpendicularidad con los apoyos.

Se ha trabajado con los resultados de desplazamiento de cruceta, a pesar de no ser los más correctos, puesto que tras intentar la medida del mismo con un extensómetro óptico, ha sido prácticamente imposible pues el equipo perdía las referencias resultando en una medida incorrecta y no fue posible utilizar el deflectómetro con la necesaria seguridad, dado que la fractura de las muestras es frágil en la mayoría de los casos y podía dañar el equipo.

Tras la realización de los ensayos se tienen fracturas similares a las de la Figura 21 en todos los casos. Los cortes para la extracción de muestras para la caracterización microestructural y otros ensayos se realizan sobre uno de los trozos correspondientes a cada una de las condiciones de estudio.

Las fracturas se estudian mediante microscopía electrónica de barrido utilizando el detector de electrones secundarios en un SEM de la casa JEOL modelo JSM6300 y un FE-SEM de la casa ZEISS modelo ULTRA55.

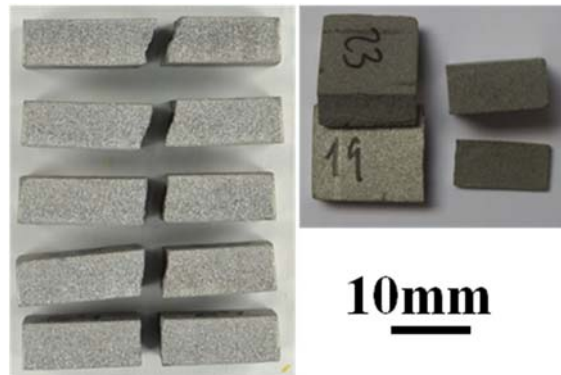


Figura 21: Muestras tras el ensayo a flexión. A la izquierda fracturas a flexión correspondientes a la composición $\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{10}\text{Ta}_{4.5}\text{Fe}$ sinterizada a 1300°C . A la derecha fracturas de la composición $\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{10}\text{Ta}_{4.5}\text{Fe}$ sinterizada a 1250°C .

4.3.2 Extracción de muestras mediante corte

Los cortes para obtener las diferentes muestras para su estudio se realizan en una cortadora de precisión Secotom-15 de Struers sin rotación de muestras u oscilación, con una velocidad variable de rueda de 3000 rpm y una velocidad de avance ajustable de 0.005 – 3.00 mm/s. El primer corte es para extraer la zona de la fractura, de forma que su espesor va ligado a la forma de la misma. Los siguientes cortes se realizan con un espesor entre 1.5 y 2 cm para los estudios microestructurales y de 150 μm para la obtención de las muestras de TEM. También se realizan los cortes para la extracción de las muestras de compresión de acuerdo con lo propuesto en la planificación.

4.3.3 Medida del módulo de elasticidad por ultrasonidos

La medida del módulo de elasticidad por ultrasonidos se realiza en un equipo Karl Deutsch Echograph 1090. Para asegurar el contacto de los palpadores con la cara de contacto de las muestras, ésta ha sido desbastada con un papel de lija de carburo de silicio empezando con una granulometría de 220 hasta una de 500. Después de la preparación de la superficie se han tomado las medidas del espesor de las muestras, utilizando un micrómetro de RS components con un recorrido entre 0 y 25 mm y una sensibilidad de 0.001 mm, y se han calculado los valores del doble y triple del espesor. Para la medida de la velocidad longitudinal se ha utilizado un palpador DS 6 PB 4-14 con un acoplante para ondas longitudinales 1571 de la casa Echotrace. La velocidad transversal se mide utilizando un palpador YS 12 HB1 con

un acoplante para ondas transversales 1898.025 de la casa Karl Deustsch Echograph. Los ensayos se realizan sobre una de las mitades resultantes del ensayo de flexión de cada una de las muestras de estudio, es decir que se mide sobre cinco muestras en las mismas condiciones de fabricación.

4.3.4 Medida de la dureza

La dureza se obtiene en un equipo de la casa Centaur, Modelo HD9-45, con la aplicación de una carga de 15N y un mantenimiento de la carga aplicada de 10 segundos, utilizando un penetrador Vickers y midiendo las diagonales para obtener el valor de la dureza. Las muestras utilizadas son las mismas sobre las que se realizan las medidas de ultrasonidos. Se han realizado seis indentaciones para cada muestra, lo que implica un total de 30 medidas por condición.

4.3.5 Ensayos mecánicos de compresión

Los ensayos de compresión se realizan en el mismo equipo que los de flexión con una configuración de ensayo diferente y un deflectómetro modelo 3540-004M-ST de la casa Epsilon que tiene un recorrido de 4.00 mm y un rango de temperatura de trabajo de -40°C a 100°C para el control del desplazamiento según la configuración mostrada en la Figura 22. Es de vital importancia que el deflectómetro esté perfectamente nivelado para una correcta adquisición de datos.

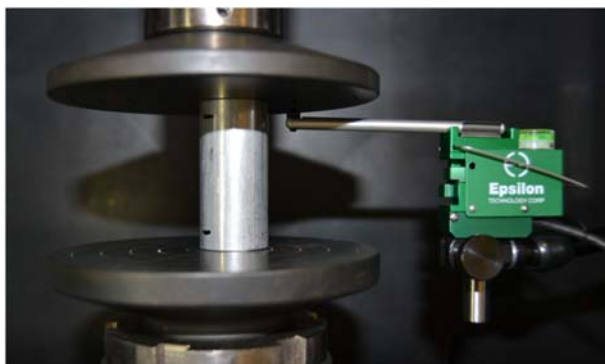


Figura 22: Configuración del ensayo a compresión, con la muestra centrada en el punto de aplicación de la carga y el deflectómetro nivelado y colocado para la adquisición de datos.

En nuestro caso las muestras tienen unas dimensiones iniciales recogidas en la Tabla 13 para las muestras sinterizadas a 1250°C y en la Tabla 14 para las muestras

sinterizadas a 1300°C. Con estos valores, se ha obtenido el diámetro equivalente, la relación de aspecto, buscando tener una relación de aspecto alrededor de 1.3 en todos los casos, y la superficie de contacto. El ensayo se realiza introduciendo en el método de ensayo los valores de diámetro equivalente y altura, como si de una probeta cilíndrica se tratara.

El diámetro equivalente (D_{eq}) se obtiene con la ecuación 19, donde A es el área obtenida al multiplicar el ancho y el espesor de cada muestra de compresión.

$$D_{eq} = \sqrt{\frac{A \cdot 4}{\pi}} \quad (19)$$

Tabla 13: Dimensiones de las muestras de compresión sinterizadas a 1250°C antes del ensayo, con el cálculo del diámetro equivalente, la relación de aspecto y la superficie de aplicación de la carga.

composición	alto (mm)	ancho (mm)	espesor (mm)	Diámetro eq.	relación de aspecto	sección (mm ²)
Ti35Nb10Ta	7,502	6,018	5,604	6,553	1,1	33,72
	7,446	5,334	5,617	6,176	1,2	29,96
	7,536	5,981	5,603	6,532	1,2	33,51
	7,505	5,404	5,608	6,212	1,2	30,31
Ti35Nb10Ta1,5Fe	8,165	6,413	5,896	6,938	1,2	37,81
	8,071	4,855	5,878	6,028	1,3	28,54
	8,080	5,827	5,911	6,622	1,2	34,44
	8,028	5,377	5,904	6,358	1,3	31,75
Ti35Nb10Ta2Fe	7,975	5,737	5,938	6,586	1,2	34,07
	8,031	5,760	5,617	6,418	1,3	32,35
	8,131	5,640	6,083	6,609	1,2	34,31
	8,123	5,612	5,556	6,301	1,3	31,18
Ti35Nb10Ta2,5Fe	8,085	5,745	6,066	6,661	1,2	34,85
	8,102	5,632	5,690	6,388	1,3	32,05
	8,121	5,712	5,620	6,393	1,3	32,10
	8,107	5,710	6,074	6,645	1,2	34,68

composición	alto (mm)	ancho (mm)	espesor (mm)	Diámetro eq.	relación de aspecto	sección (mm²)
Ti35Nb10Ta3Fe	8,019	5,964	6,098	6,805	1,2	36,37
	8,009	5,959	5,579	6,506	1,2	33,25
	8,064	5,924	6,052	6,756	1,2	35,85
	8,062	5,971	5,605	6,528	1,2	33,47
Ti35Nb10Ta4,5Fe	8,090	6,020	6,006	6,785	1,2	36,16
	8,103	5,989	5,661	6,570	1,2	33,90
	8,079	5,987	5,629	6,551	1,2	33,70
	8,101	5,968	6,081	6,798	1,2	36,29

Tabla 14: Dimensiones de las muestras de compresión sinterizadas a 1300°C antes del ensayo, con el cálculo del diámetro equivalente, la relación de aspecto y la superficie de aplicación de la carga.

composición	alto (mm)	ancho (mm)	espesor (mm)	Diámetro eq.	relación de aspecto	sección (mm²)
Ti35Nb10Ta	8,739	5,613	6,211	6,662	1,3	34,86
	8,843	5,575	6,115	6,588	1,3	34,09
	8,936	5,745	6,220	6,745	1,3	35,73
	9,029	5,730	6,176	6,713	1,3	35,39
Ti35Nb10Ta1,5Fe	8,916	5,579	6,270	6,674	1,3	34,98
	8,995	5,662	6,119	6,642	1,4	34,65
	7,850	5,594	6,173	6,631	1,2	34,53
	7,980	5,662	6,139	6,653	1,2	34,76
Ti35Nb10Ta2Fe	8,906	5,594	6,251	6,673	1,3	34,97
	8,999	5,670	6,137	6,656	1,4	34,80
	8,893	5,645	6,290	6,724	1,3	35,51
	8,982	5,667	6,111	6,640	1,4	34,63

composición	alto (mm)	ancho (mm)	espesor (mm)	Diámetro eq.	relación de aspecto	sección (mm ²)
Ti35Nb10Ta2,5Fe	8,933	5,847	6,306	6,852	1,3	36,87
	9,007	5,811	6,131	6,735	1,3	35,63
	8,891	5,711	6,176	6,701	1,3	35,27
	8,963	5,724	6,179	6,711	1,3	35,37
Ti35Nb10Ta3Fe	8,918	5,726	6,178	6,711	1,3	35,38
	9,005	5,730	6,212	6,732	1,3	35,59
	8,876	5,764	6,197	6,744	1,3	35,72
	8,951	5,762	6,176	6,731	1,3	35,59
Ti35Nb10Ta4,5Fe	8,895	5,751	6,234	6,756	1,3	35,85
	8,954	5,761	6,183	6,734	1,3	35,62
	8,927	5,712	6,315	6,777	1,3	36,07
	8,994	5,743	6,101	6,679	1,3	35,04

Para realizar el ensayo se utiliza el control por desplazamiento realizando un recorrido de 2 mm con una velocidad de aplicación de la carga de 0.5 mm/min. Se ha previsto una alarma que finaliza el ensayo si la carga aplicada alcanza los 95 kN, para permanecer en un rango seguro ya que la célula de carga es de 100 kN.

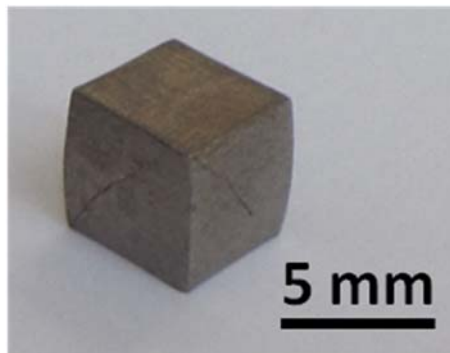


Figura 23: Muestra, de composición Ti35Nb10Ta3Fe sinterizada a 1300°C, tras la realización del ensayo de compresión.

En la Figura 23 se puede ver una muestra tras la realización del ensayo, con el aspecto de barrilete formado por la deformación plástica durante el ensayo hasta la finalización del mismo.

4.4 Fase 3: Caracterización microestructural

Con la extracción de muestras, explicada en el apartado 4.3.2, se dispone de los cortes necesarios para el resto de ensayos y se procede al montaje de los mismos mediante una prensa de montaje en caliente CitoPress-1 de Struers utilizando una resina acrílica transparente, tanto para facilitar el manejo de éstas en el posterior proceso de esmerilado y pulido, como para la observación en microscopía, obteniendo un tamaño uniforme de 25 mm de diámetro.

El proceso de lijado se realiza en una lijadora LaboPol 25 de Struers pasando las diversas muestras con un movimiento radial por diferentes papeles abrasivos de SiC de finura de grano creciente de 220, 500 y 1000, utilizando agua como refrigerante y girando la muestra 90° al pasar de un papel esmeril al siguiente para obtener una superficie plana y semipulida. El desbaste se realiza hasta que las líneas del paso anterior desaparecen por completo. Después se inicia el pulido del material utilizando una pulidora automática LaboPol 5 de Struers. En el primer paso de pulido se utiliza una suspensión de diamante de 9 µm con un paño MD Largo, aplicando una fuerza de 20N durante 6 minutos a 150rpm. Como último paso, se utiliza una suspensión de sílice coloidal de 0.05 µm con un 10% en volumen de H₂O₂ en un paño MD Chem, utilizando una fuerza de 10N a 150 rpm durante 6 minutos. La limpieza de las muestras después de la preparación metalográfica es muy importante, por ello se realiza una limpieza utilizando un equipo de ultrasonidos Elmasonic S30H de ELMA en el que se realizan diferentes pasos, primero se introducen las muestras en agua jabonosa durante 5 minutos, después se ponen con agua destilada durante otros 5 minutos y finalmente con etanol durante 5 minutos más. Al salir de la limpieza la superficie de la muestra debe secarse inmediatamente con aire caliente.

4.4.1 Determinación de la porosidad mediante tratamiento de imagen

Para determinar la porosidad en el interior de los materiales obtenidos, se han tomado imágenes de la superficie pulida, a 100 aumentos, utilizando el microscopio óptico NIKON modelo LV100 que puede utilizarse en campo claro, campo oscuro y luz polarizada incluyendo el filtro Nomarski y que abarca una magnificación desde 50 aumentos hasta 1000, con unos objetivos apocromáticos.

La porosidad se determina utilizando el software analizador de imágenes Nikon elements software 4.0, con el que se obtiene el porcentaje de área ocupada por los poros, el grado de circularidad y el tamaño de éstos, sabiendo que el tamaño mínimo detectado por el software es 0.71 micras, a los aumentos utilizados.

Para este estudio se han tomado 6 imágenes a 100 aumentos de las secciones transversales de las muestras de flexión y 36 imágenes a 100 aumentos de las superficies en los discos de corrosión para obtener una buena estadística en la distribución de porosidades.

Para el análisis de imágenes es necesario seleccionar el canal de color que presente mayor resolución con la ayuda del histograma y convertirlo a escala de grises, entonces seleccionamos el rango del histograma que utiliza para realizar el análisis y medida de los objetos seleccionados, en nuestro caso, los poros se corresponden con el valor negro del histograma en la escala de grises.

4.4.2 Determinación del contenido de oxígeno

La medida del contenido de oxígeno y nitrógeno se realiza por triplicado en un analizador LECO CORPORATION – TC400 de la Universidade Estadual de Campinas en Brasil (UNICAMP). En esta técnica la cuantificación del oxígeno se realiza por radiación infrarroja y el nitrógeno por la detección de la conductividad térmica mediante liberación y detección de gases durante la fusión del material. Las muestras utilizadas, con un peso entre 20 y 100 mg, se decapan con 4 HNO₃ + 1 HF a 20°C durante 1 min para asegurar que no existe oxidación superficial. Se utilizan pocillos de grafito, que se limpian con un flujo de helio para la retirada de impurezas antes de cada análisis.

4.4.3 Microscopía electrónica de barrido

La microestructura se observa en estado de pulido utilizando el detector de electrones retrodispersados (BS, *Backscattered electron detector*) para revelar la microestructura y visualizar las diferencias entre fases producidas ya que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie.

Se utiliza un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL modelo JSM6300 y un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) ZEISS modelo ULTRA55 (Figura 24) equipados con los siguientes detectores:

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

El tamaño de grano se determina utilizando el programa Image J, con el que tratando la imagen se pueden observar los bordes de grano y se contabilizan los granos dentro de un área determinada para obtener el tamaño promedio, de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 643:2013. También se ha utilizado el programa Image J para determinar la cantidad de Nb sin difundir observado en FE-SEM.



Figura 24: Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) ZEISS modelo ULTRA55 del Servicio de microscopía electrónica de la UPV.

4.4.4 Difracción de rayos X

Para disponer de la superficie suficiente para tener la intensidad de medida apropiada en la difracción de rayos X (XRD, *X Ray Diffraction*), se ha preparado metalográficamente una mitad de las obtenidas tras los ensayos de flexión, siguiendo los mismos pasos de montaje, desbaste y pulido expuestos en el inicio apartado 4.4. Las medidas se realizan en un equipo D2 PHASER de Bruker

utilizando 30 kV y un paso de 0.05° cada 10 segundos. La determinación de las fases se realiza con el programa EVA, determinando para alguno de los casos la cantidad de fase mediante la aplicación del método de Rietveld que requiere la deconvolución de los picos, asignando las intensidades a cada una de las fases, realizado en el programa TOPAS.

4.4.5 Estudio de la orientación cristalina

La orientación cristalina de las distintas fases existentes en las muestras estudiadas se ha determinado con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con cañón de iones focalizados (FIB) ZEISS modelo AURIGA Compact que dispone de un detector de electrones retrodispersados difractados (EBSD). Este detector recibe aquellos electrones difractados por la superficie de la muestra que cumplen la ley de Bragg en el punto que son generados, de forma que la señal aporta información de la estructura cristalina de la muestra.

Para el estudio de la orientación cristalina de un cristal respecto a la dirección de la muestra se hace incidir un haz de electrones sobre una muestra inclinada 70° , para cumplir la ley de Bragg (Figura 25). Parte de estos electrones son difractados y capturados por una pantalla donde se forman las líneas de Kikuchi. Las líneas de Kikuchi representan los planos y direcciones del cristal.

Si conocemos las fases cristalinas presentes en la muestra, el sistema es capaz de procesar la señal que recibe (líneas de Kikuchi) y ofrecer una información cristalográfica (orientación de granos, orientaciones relativas entre ellos, textura, identificación de fases, evaluación de tensión, fronteras de grano, tamaño de grano, etc...) asignando direcciones y planos reales a los diagramas de Kikuchi recolectados.

Para facilitar la visualización de las líneas de Kikuchi es necesario realizar la preparación metalográfica el mismo día que va a estudiarse la muestra. Esto se debe a que el EBSD adquiere la información de los primeros 50 nanómetros superficiales y por tanto la limpieza de la superficie debe ser extrema. Se han utilizado unas muestras específicas que han sido desmontadas de la resina antes de introducirlas en el microscopio. No obstante, el proceso de preparación es el convencional, explicado anteriormente en el apartado 4.4 de caracterización microestructural.

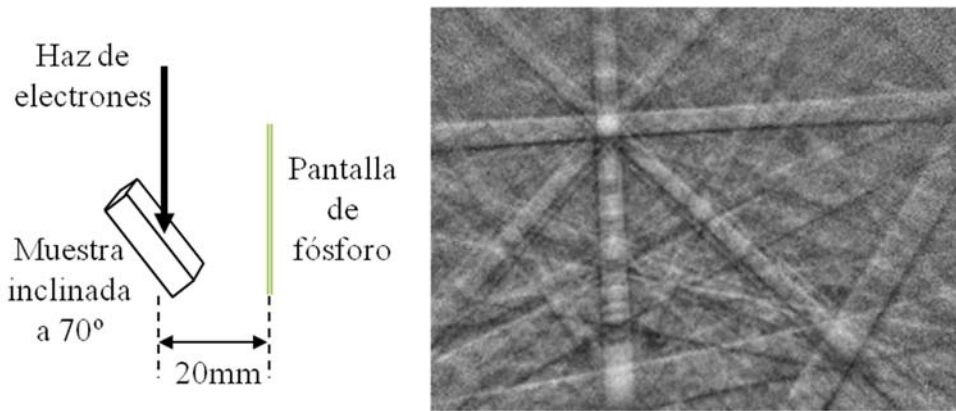


Figura 25: Esquema de la disposición de la muestra en el SEM para la adquisición de datos cristalográficos y ejemplo de líneas de Kikuchi obtenidas en la pantalla de fósforo de los electrones difractados.

Los datos cristalográficos para las aleaciones de Ti son las fases alfa, beta y omega, aunque por lo general la fase omega es muy pequeña y no es visible con esta técnica. Los parámetros de la fase alfa son, grupo espacial P 63/mmc (194) con las dimensiones $a = 2.951 \text{ \AA}$ y $c = 4.684 \text{ \AA}$ y ángulos de $90^\circ, 90^\circ, 120^\circ$. La fase beta tiene un grupo espacial Im-3m (229) con las dimensiones de la celda unidad de 3.286 \AA y ángulos de 90° (ICSD web, 2016).

4.4.6 Microscopía electrónica de transmisión

Las muestras de TEM se han obtenido por dos caminos diferentes. El primero es la preparación convencional utilizando un bombardeo de iones. Partiendo de una lámina fina con un espesor alrededor de $100 \mu\text{m}$ se corta un disco de tres milímetros de diámetro, ya que este es el tamaño de muestra necesario para su introducción en el microscopio. Cuando se dispone de los discos de 3 mm de diámetro, se utiliza un desbastador de hoyuelos (*dimpling grinder*), modelo 200 de la casa Fischione Instruments, para ir rebajando el espesor de la zona central del disco hasta obtener una región de $20 \mu\text{m}$. En estas condiciones se introducen los discos en el equipo de fresado iónico (*Ion Milling*), modelo 1010 de la casa Fischione Instruments, para que sea atacado por ambos lados con haces de iones de argón hasta que se obtiene un pequeño orificio central, alrededor del cual queda una zona suficientemente delgada para su estudio en microscopía electrónica de transmisión. El segundo camino es la obtención de una lámina fina (lamela) utilizando un microscopio de iones de galio focalizados (FIB). Este microscopio de

doble haz integra las capacidades de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) con un microscopio de iones de galio focalizados. El FIB utiliza un haz de iones de Ga^+ , que son 130.000 veces más pesados que los electrones y su interacción con la materia es significativamente más fuerte, produciendo la rotura de los enlaces químicos. Como el haz de iones se puede enfocar y controlar, este efecto se puede utilizar para modificar la estructura del espécimen a una escala nanométrica, permitiendo la preparación de muestras ultrafinas para TEM. La gran ventaja de este segundo método de extracción de muestras es que permite seleccionar una región muy concreta de la zona de estudio (Figura 26).

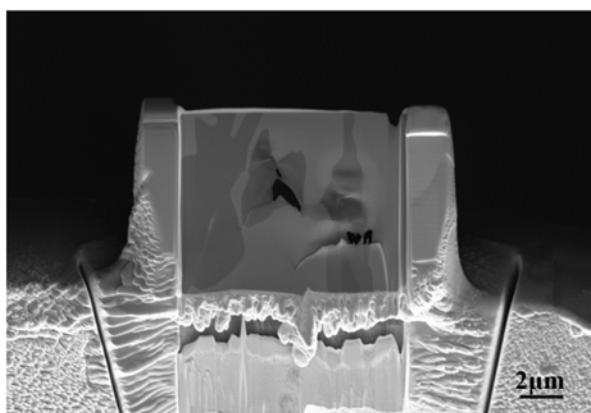


Figura 26: Lamela de una región $\alpha+\beta$ de la muestra $\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{10}\text{Ta}$ sinterizada a 1250°C , obtenida en el equipo del Servicio de Microscopía Electrónica de la UPV, AURIGA Compact de la marca ZEISS.

El equipo instalado en el Servicio de Microscopía Electrónica de la UPV, cuenta con un sistema de inyección de gases GIS de Orsay Physics que permite depositar platino sobre la superficie de la muestra de forma precisa, para proteger el material antes de empezar el proceso, y de un micromanipulador de Kleindiek para la extracción de las muestras TEM realizadas en el interior del equipo, modelo AURIGA Compact de la marca ZEISS,

Para los estudios de las muestras de TEM se ha utilizado el equipo TECNAI G^2 F20 HRTEM de FEI del Laboratório de Caracterização Estrutural DEMa-UFSCar, en Brasil y el equipo JEM 2100F de Jeol instalado en el Servicio de Microscopía Electrónica de la UPV. Los dos equipos son microscopios electrónicos de transmisión de emisión de campo de 200 kV equipados con detector de EDS, que permiten realizar imágenes de alta resolución.

El equipo de la UPV dispone de una cámara CCD de alta resolución (2048 x 2048 pixels) de la marca GATAN, modelo SC200 para la obtención de imágenes y el programa Digital Micrograph para su control, adquisición y procesado. El microscopio está equipado con la unidad STEM y los detectores de imagen de campo claro y campo oscuro de alto ángulo (HAADF, *High Angle Anular Dark Field*), que facilita la observación de contraste de fases con distinto número atómico. La caracterización química se completa con el detector de EDS X-Max 80 de Oxford Instruments, con una resolución de 127 eV y dotado para la ejecución de análisis elemental de áreas, puntual y distribución espacial de los elementos en la muestra (mapeado).

Para el estudio de la cristalografía se obtienen patrones de difracción de área seleccionada (SADP, *Selected Area Diffraction Pattern*) con los cuales obtendremos un patrón de puntos que deberemos indexar con los datos de las fases presentes para confirmar la presencia de las mismas. Además de las fases α y β , expuestas en el apartado 4.4.5 de este capítulo, nos interesa conocer los datos cristalográficos de la fase ω , ya que utilizando la difracción de electrones, SADP, se puede confirmar la presencia de la fase ω . La fase ω tiene un grupo espacial P 6/mmm (191) con las dimensiones de la celda unidad $a = 4.600 \text{ \AA}$ y $c = 2.820 \text{ \AA}$ y ángulos de 90° , 90° , 120° (*ICSD web*, 2016).

La caracterización nanométrica de las fases y su orientación cristalina se realiza mediante un sistema automático de medida de la orientación cristalina (ACOM, *Automatic Crystal Orientation Measurements*) con el sistema ASTAR. El ASTAR puede proporcionar el tamaño de grano, la estructura cristalina, la orientación cristalográfica y cientos de miles de patrones de difracción de electrones, obtenidos mediante un haz nanométrico (NBD, *Nanobeam Diffraction*), en unos minutos. Para ello se suele utilizar un sistema que permite realizar la precesión del haz de electrones. El microscopio incorpora la unidad DigiSTAR de Nanomegas para la adquisición de patrones de difracción en modo precesión. La unidad DigiSTAR toma el control del sistema de iluminación y deflexión del TEM para inclinar el haz de electrones hasta dos grados, al tiempo que lo hace rotar sobre un punto de la muestra. De este modo se reducen los efectos de difracción dinámica que ocurren en el TEM por efecto de la dispersión múltiple, con lo que la intensidad de las reflexiones obtenidas puede interpretarse como difracción cinemática.

El ASTAR utiliza una cámara CCD dedicada, que adquiere los patrones de difracción generados en cualquier muestra cristalina bajo el haz de electrones de un TEM en modo precesión, y el software necesario para tratar esta información estructural. Este programa compara los patrones de difracción medidos, con todos los posibles dentro de la muestra, determinando tanto la distribución de las fases

cristalinas presentes como la orientación de los granos que forman la muestra. Por ser esta información totalmente cuantitativa y recogida punto a punto, es posible saber con resolución nanométrica detalles de los bordes de grano, distribución de tamaño de grano u orientaciones cristalinas.

Este sistema recoge los patrones de difracción punto a punto con el área de estudio seleccionada, pudiendo elegir el paso entre puntos, el tiempo de adquisición, el ángulo de precesión y el tamaño del spot del haz de electrones. En nuestra investigación se ha establecido un ángulo de precesión de 0.7° , un tiempo de adquisición de 20 ms y el paso se establece en 3 nm, que viene a corresponder a unidades del parámetro de red de las fases a investigar.

4.5 Fase 4: Evaluación de la resistencia frente a la corrosión

Las muestras cilíndricas de espesor aproximado de 5 mm son las destinadas a la realización de los ensayos para la evaluación de la resistencia a la corrosión. En este caso, al trabajar sobre muestras metálicas sin ningún montaje para facilitar su manipulación, se realizará una preparación metalográfica siguiendo los siguientes pasos: primero un esmerilado mecánico mediante la utilización de papel de SiC de diversas granulometrías, 220, 500, 1000 y 4000, y posteriormente un pulido manual utilizando pasta de diamante de $1\ \mu\text{m}$ lubricando con aceite sobre un paño de pulido MD-Nap de Struers. Finalmente las muestras se limpian en un equipo de ultrasonidos con etanol durante 5 minutos, se lavan con agua destilada y se secan muy bien.

El área expuesta al electrolito, definida por la celda de corrosión utilizada, al ser un círculo de 1 cm de diámetro será de $0.78\ \text{cm}^2$. Los ensayos se realizarán bajo condiciones de aireación, manteniendo la temperatura del electrolito en 36° con la ayuda de una lámpara halógena. El medio utilizado es saliva simulada (SBF, *Simulated Body Fluid*) mediante una disolución de NaCl en agua destilada con una concentración de 8g/l. El experimento utiliza un montaje de tres electrodos donde la muestra es el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia es de Ag/AgCl, 3M KCl y el contraelectrodo es de platino. La Figura 27 muestra cómo se realiza el montaje de los electrodos en la celda de corrosión.

El control de la temperatura se realiza con un termómetro de mercurio durante los primeros 30 minutos hasta conseguir una estabilización de la temperatura, dicha temperatura se comprueba varias veces durante la realización de los experimentos.

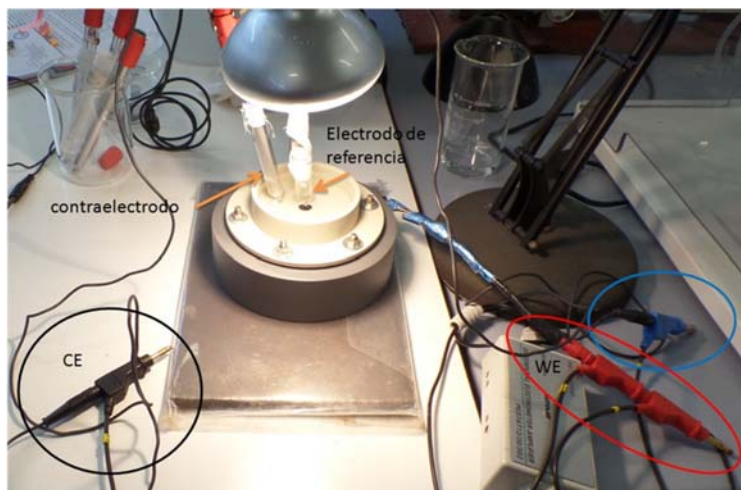


Figura 27: Montaje de la celda de corrosión. Donde se puede observar la disposición de tres electrodos utilizada, las conexiones de los diferentes electrodos (contraelectrodo en negro, electrodo de trabajo en rojo y electrodo de referencia en azul) y la colocación de la lámpara para mantener la temperatura.

Se utiliza un potenciostato 302N de Autolab para la determinación del potencial a circuito abierto, curvas potenciodinámicas, pasivación y espectroscopía de impedancias electroquímicas. La utilización de un electrodo de referencia de Ag/AgCl implica que todos los potenciales están dados respecto a dicho electrodo, que tiene un valor de -0.205V respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE, *Standard Hydrogen Electrode*).

Se utiliza el programa GPES para la obtención del potencial a circuito abierto, las curvas potenciodinámicas y las curvas de pasivación utilizando los parámetros expuestos en la planificación. Para el estudio de la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) se utiliza el programa FRA para la adquisición de datos y el Zview 2.70 para realizar los ajustes.

Para la obtención del potencial a circuito abierto (OCP, *Open Circuit Potential*) utilizamos el valor promedio de resultados obtenidos durante los últimos 5 minutos del ensayo como el valor de OCP (E_{OCP}) para cada una de las muestras ensayadas.

Para la obtención de las curvas potenciodinámicas se sigue el protocolo establecido en la norma ASTM G5-14 (ASTM G5-14, 2014).

Estudiando las curvas $E - i$ y las $\log |i| - E$, obtenidas con el logaritmo de la densidad de corriente, se obtienen los datos que se presentan como resultados. Los primeros resultados son el potencial de corrosión (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) para ellos se utiliza el método de las pendientes de Tafel en la curva $\log i - E$ (González, 1989; Otero Huerta, 2001; Landolt, 2007).

Las pendientes de Tafel se conocen como β_a pendiente anódica y β_c pendiente catódica y son las rectas tangentes a la curva en su región anódica y catódica respectivamente, tal y como se puede ver en el diagrama de Evans (Figura 28).

Dado que i total es la suma de i anódica (i_a) e i catódica (i_c) y éstas pueden expresarse en función de la polarización y de los coeficientes de Tafel (β_a anódico y β_c catódico), se obtiene la expresión de Butler-Volmer (ecuación 20) para representar la forma analítica de dicha corriente (Landolt, 2007):

$$i = i_a + i_c = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (20)$$

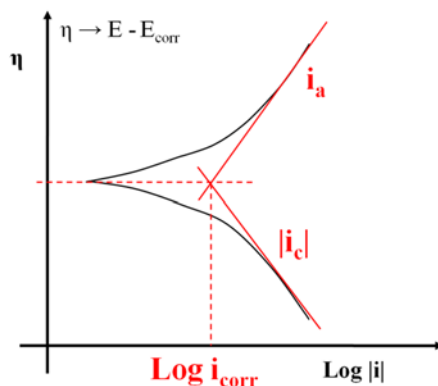


Figura 28: Diagrama de Evans mostrando las densidades de corriente parciales, anódica y catódica, y la densidad de corriente total en una escala semilogarítmica, para la determinación de la i_{corr} .

Experimentalmente, las pendientes de Tafel se han determinado realizando una aproximación lineal a la parte lineal de la rama catódica y de la rama anódica de la curva de polarización potenciodinámica, de forma semejante al diagrama mostrado en la Figura 28, obteniendo la densidad de corriente de corrosión en el punto de corte de ambas rectas de Tafel. El potencial de corrosión se obtiene solucionando una de las ecuaciones de las pendientes de Tafel, para el valor de i_{corr} .

La densidad de corriente de pasivación, $i_{p(E_V)}$, se determina tomando el valor de la densidad de corriente a unos potenciales concretos, 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 y 3 V, donde E_V indica a que potencial se corresponde la densidad de corriente de pasivación dada.

Por otra parte, se obtiene la velocidad de corrosión, V_c , en $\mu\text{m/año}$, que es la pérdida de masa por unidad de tiempo, según la ecuación 21:

$$V_c = \frac{i \times M \times S}{n \times F \times \rho} \times 3.15 \times 10^{11} \quad (21)$$

Donde i es la densidad de corriente, M es el peso atómico (g/mol), S el área en cm^2 , n el número de oxidación, F la constante de Faraday (96500 A·s/mol) y ρ la densidad en g/cm^3 . Como trabajamos con aleaciones, se utiliza una M calculada a través del % atómico y el peso atómico de cada elemento, el número de valencia, n , del titanio, que es 4 y la densidad de cada aleación. Los valores de peso atómico y densidad de las aleaciones de estudio se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15: Peso atómico, M , y densidad, ρ , para las aleaciones de estudio.

aleación	M (g/mol)	ρ g/cm ³
Ti35Nb10Ta	61,483	5,600
Ti35Nb10Ta1,5Fe	61,587	5,438
Ti35Nb10Ta3Fe	61,691	5,449
Ti35Nb10Ta4,5Fe	61,794	5,401

La impedancia electroquímica (Z) se define como la relación entre el potencial aplicado y la intensidad resultante, según la ecuación 22.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (22)$$

Donde desarrollando la ecuación, tal y como explica Landolt, al final obtenemos la ecuación 23, caracterizada por el módulo, Z_0 , y la fase, φ , (Landolt, 2007).

$$Z = Z_0 (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (23)$$

Hay dos representaciones gráficas del espectro de impedancia. El diagrama de Nyquist (Figura 29 a) representa Z en el plano complejo, con la parte real en el eje x y la parte imaginaria en el eje y . El gráfico de Bode (Figura 29 b) representa el

módulo, $|Z|$, en escala logarítmica, y la fase, ϕ , en el eje y en función del logaritmo de la frecuencia f en el eje x.

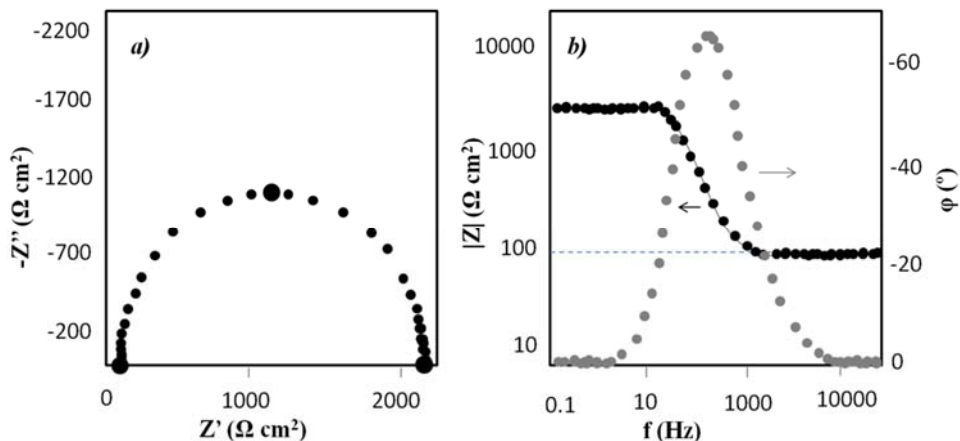


Figura 29: Ejemplo de a) diagrama de Nyquist y b) gráfico de Bode, para un circuito equivalente simple.

La interpretación de la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) se realiza con la selección de un modelo eléctrico que se ajusta a las condiciones experimentales. En nuestro caso se utiliza un modelo simple (Figura 30), para realizar un primer ajuste y obtener unos parámetros iniciales que facilitan el ajuste posterior, puesto que es la versión más simplificada con el menor número de elementos posible. Se introduce un elemento de fase constante (CPE) para reemplazar al condensador, de modo que se explique el comportamiento no ideal de los elementos capacitivos debido a diferentes fenómenos físicos como la heterogeneidad superficial que resulta de la rugosidad superficial, impurezas, dislocaciones o bordes de grano (Growcock and Jasinski, 1989).

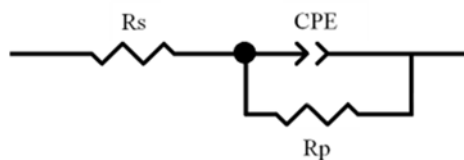


Figura 30: Circuito equivalente simple R_s (CPE- R_p), donde R_s es la resistencia de la disolución, CPE es la capacitancia y R_p la resistencia de la capa pasiva.

Posteriormente se utiliza un modelo en paralelo, para realizar el ajuste definitivo de las curvas experimentales, ya que este modelo representa la capa de óxido microporosa (Figura 31), que se crea debido a la física de la formación de la capa en el titanio, utilizando resistencias y elementos de fase constante para la obtención del circuito equivalente.

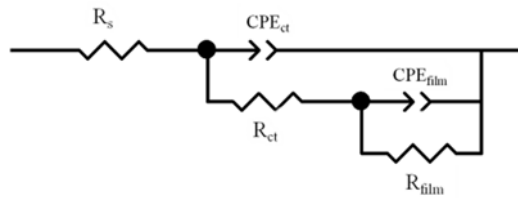


Figura 31: Circuito equivalente paralelo, para representar una capa de óxido porosa, donde R_s es la resistencia de la disolución, CPE_{ct} y R_{ct} el elemento de fase constante y la resistencia a la transferencia de carga y CPE_{film} y R_{film} el elemento de fase constante y la resistencia del film.

La resistencia, R , describe la transferencia de carga en la interfase metal-electrolito y la capacitancia, C , es la característica de carga de las estructuras. Se utiliza el valor de chi-cuadrado (χ^2) para medir la bondad del ajuste, aceptando valores del orden de 10^{-4} .

Cuando se utiliza el circuito equivalente de la Figura 31, se está representando el mecanismo de corrosión entre la interfase electrolito/capa pasiva/metal tal y como se muestra en el esquema de la Figura 32.

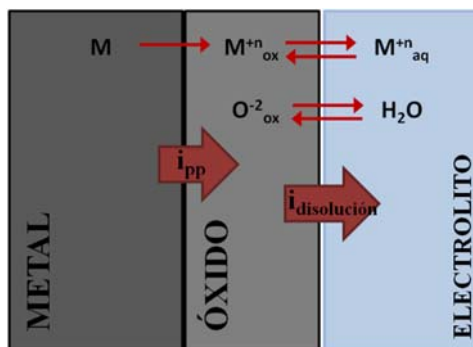


Figura 32: Esquema del mecanismo de corrosión de la interfase electrolito/capa pasiva/metal, donde i_{pp} es la densidad de corriente de pasivación y $i_{disolución}$ es la densidad de corriente de disolución de la capa pasiva. Adaptado de (Dalmau *et al.*, 2013).

Para este mecanismo la resistencia de la capa pasiva se obtiene según la ecuación 24, donde R_p es la resistencia de la capa pasiva, R_{ct} la resistencia a la transferencia de carga y R_{film} la resistencia del film.

$$R_p = R_{ct} + R_{film} \quad (24)$$

Para obtener los valores de capacitancia se utilizan la ecuación 25 para el cálculo de la capacitancia de doble capa, C_{dl} , y la ecuación 26 para el cálculo de la capacitancia del film, C_{film} , donde CPE_{dl} es el elemento de fase constante de la transferencia de carga, CPE_{film} es el elemento de fase constante de la resistencia del film y n es el exponente de fase constante.

$$C_{dl} = \left(\frac{CPE_{dl}}{(R_s^{-1} + R_{ct}^{-1})^{1-n_{dl}}} \right)^{1/n_{dl}} \quad (25)$$

$$C_{film} = \left(\frac{CPE_{film}}{((R_s + R_{ct})^{-1} + R_{film}^{-1})^{1-n_{film}}} \right)^{1/n_{film}} \quad (26)$$

4.6 Fase 5: Caracterización de la deformación plástica severa aplicada a la pulvimetalurgia

De los cilindros de altura aproximada de 15 mm se han obtenido mediante corte de precisión con el equipo secotom 7, de Struers, unos discos de 1.5 mm de espesor que se han enviado al Mechanical Engineering Research Institute of RAS de Moscú. La aplicación de la deformación plástica severa se realiza en una prensa SCRUDZH 200, en una matriz de 20 mm de diámetro, mediante la aplicación de torsión a alta presión (HPT, *High-Pressure Torsión*), (Valiev, Islamgaliev and Alexandrov, 2000; Valiev, 2004; Zhilyaev and Langdon, 2008; Edalati and Horita, 2016), utilizando una rotación de $n=5$ vueltas, una presión de 6GPa y una velocidad de rotación de 0.5 vueltas por minuto. En la Figura 33 se presenta la morfología de las muestras recibidas después de la aplicación de la deformación plástica severa.

La caracterización microestructural de estas muestras se realiza mediante XRD, FE-SEM, TEM con los equipos ya presentados en el apartado 4.3. Utilizando microanálisis para ver las composiciones y el sistema ASTAR para la determinación de la orientación cristalina. Por otra parte la caracterización mecánica se realiza mediante nanoindentación. La caracterización microestructural se realiza en superficie y en una sección transversal, obtenida tal y como se indica

en la Figura 34. Las regiones de estudio en la sección transversal se corresponden a la distancia $R/2$ en la zona central y a la distancia R en la zona lateral.

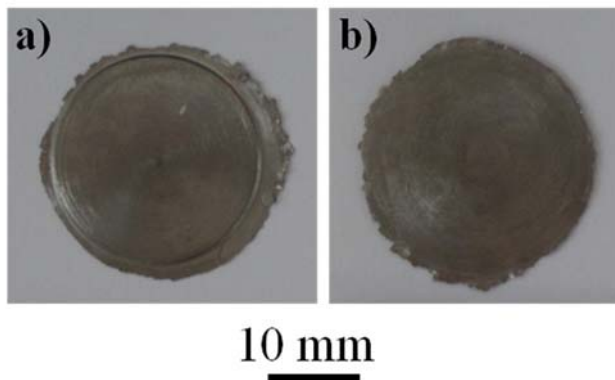


Figura 33: Muestra $Ti_{35}Nb_{10}Ta_{3}Fe$, sinterizada a $1250^{\circ}C$, tras la aplicación del HPT, 5 vueltas a 6GPa, a) cara en contacto con el yunque inferior fijo y b) cara en contacto con el yunque superior giratorio.

El interés de estudiar dos regiones con diferente distancia al centro se debe a la distribución de la deformación plástica en la muestra. Zhilyaev y colaboradores explican que la deformación verdadera producida en HPT depende del número de rotaciones, el radio y el espesor de la muestra (Zhukova *et al.*, 2014)(Zhilyaev *et al.*, 2003). Esto nos ha llevado a seleccionar las posiciones $R/2$ y R para la caracterización de las muestras (Amigó *et al.*, 2016).

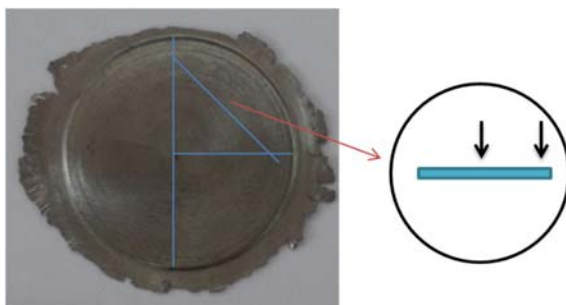


Figura 34: Muestra $Ti_{35}Nb_{10}Ta$, sinterizada a $1250^{\circ}C$, tras la aplicación del HPT, 5 vueltas a 6GPa, en la que se indican los cortes previstos y el montaje del corte transversal para el estudio microestructural y de nanoindentación, con las zonas de interés indicadas con flechas.

Para los ensayos de nanoindentación se utiliza una punta Berkovich y el modo CSM, *Continuous Stiffness Measurement*, en el que realizamos matrices de indentaciones en las diferentes regiones de la muestra. Para poder estudiar la variación de nanodureza de las muestras se selecciona la sección transversal de la muestra indicada en la Figura 34. Como se ha indicado anteriormente, se desea obtener datos en la región central, que denominaremos R/2, y en el lateral, que denominaremos R, en función de la distancia al dentro del disco. Dentro del corte transversal, se realizan diversas matrices para buscar la diferencia de dureza obtenida a lo largo del espesor de la muestra, realizando tres matrices de la forma que se indica en la Figura 35, donde se observa que hay una matriz en el centro del espesor de 3x10 indentaciones y dos matrices de 2x10, una cerca de la parte superior y otra cerca de la parte inferior, que son las caras de contacto respectivas durante la aplicación de la deformación HPT en las distintas muestras.

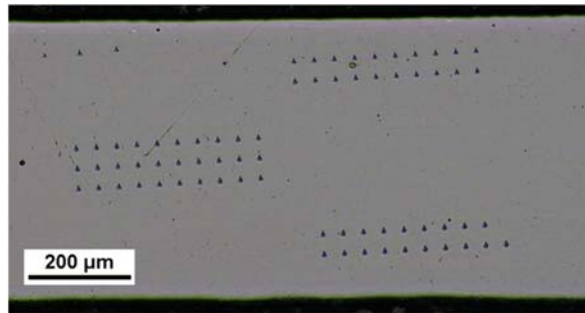


Figura 35: Matrices de nanoindentaciones realizadas sobre la muestra de composición Ti₃₅Nb₁₀Ta, sinterizada a 1300°C, en la región central, R/2.

5. Resultados

El trabajo está estructurado en 5 fases, tal y como se ha expuesto en la planificación de la investigación, para alcanzar el objetivo del mismo, esto es, estudiar el efecto que produce la adición de hierro en la aleación Ti35Nb10Ta obtenida por técnicas pulvimetalúrgicas convencionales.

5.1 Obtención de las aleaciones por pulvimetalurgia

Las aleaciones de estudio se obtienen por mezcla elemental de polvo. La fabricación de las probetas mediante pulvimetalurgia convencional utiliza presión uniaxial y sinterización, siendo los parámetros de fabricación los indicados en la planificación, 600MPa para la compactación y temperaturas de 1250 y 1300°C para la sinterización.

Estas mezclas de polvo se compactan, utilizando una matriz rectangular o cilíndrica, y se obtienen resultados geométricos, medidas y peso, para resolver la densidad en verde (ecuación 8) y la porosidad en verde (ecuación 9). Los datos para las muestras rectangulares se recogen en la Tabla 16, donde en cursiva se indican las muestras destinadas al estudio de las propiedades mecánicas en verde, y las circulares en la Tabla 17.

Tabla 16: Resultados geométricos de las muestras rectangulares en verde.

muestra	largo (mm)	ancho (mm)	espesor (mm)	Masa (g)	ρ_v (g/cm³)	% P_v
Ti35Nb10Ta						
19	30,28	12,41	5,93	10,155	4,557	23,04%
20	30,38	12,43	5,97	10,212	4,530	23,50%
21	30,41	12,46	5,97	10,205	4,511	23,81%
22	30,38	12,41	6,00	10,212	4,514	23,76%
23	30,34	12,44	5,99	10,228	4,524	23,60%
24	30,42	12,43	5,94	10,158	4,523	23,62%
35	30,41	12,30	5,96	10,172	4,563	22,94%
36	30,27	12,30	6,01	10,190	4,554	23,09%
37	30,30	12,40	6,03	10,237	4,518	23,69%
38	30,27	12,44	6,02	10,220	4,508	23,86%
39	30,22	12,39	6,03	10,224	4,528	23,53%
Ti35Nb10Ta1.5Fe						
1	30,30	12,44	5,92	10,634	4,665	21,89%
2	30,28	12,43	5,92	10,675	4,654	22,07%
3	30,26	12,48	5,93	10,669	4,642	22,27%
4	30,31	12,46	5,94	10,671	4,617	22,69%
5	30,30	12,40	5,99	10,772	4,678	21,66%
6	30,35	12,26	6,62	11,499	4,668	21,83%
40	30,25	12,39	5,97	10,258	4,584	23,23%
41	30,27	12,42	6,02	10,305	4,553	23,75%
42	30,34	12,32	6,02	10,314	4,584	23,25%
43	30,27	12,45	6,02	10,306	4,543	23,93%
44	30,23	12,29	5,98	10,310	4,641	22,29%
Ti35Nb10Ta2Fe						
25	30,29	12,45	6,00	10,316	4,559	23,87%
26	30,31	12,43	6,02	10,308	4,545	24,11%
27	30,28	12,41	6,02	10,313	4,559	23,87%
28	30,28	12,42	6,01	10,319	4,565	23,77%
29	30,27	12,45	5,89	10,106	4,553	23,98%
45	30,38	12,31	6,05	10,277	4,542	24,15%
46	30,26	12,31	5,93	10,301	4,663	22,13%
47	30,26	12,29	6,02	10,303	4,602	23,16%
48	30,34	12,38	6,10	10,314	4,502	24,83%
49	30,33	12,35	5,97	10,318	4,614	22,95%

muestra	largo (mm)	ancho (mm)	espesor (mm)	Masa (g)	ρ_v (g/cm ³)	% P _v
Ti35Nb10Ta2.5Fe						
30	30,30	12,42	6,01	10,346	4,574	23,83%
31	30,29	12,44	6,04	10,360	4,552	24,21%
32	30,28	12,45	5,96	10,356	4,609	23,25%
33	30,29	12,42	5,99	10,353	4,594	23,50%
34	30,30	12,44	5,90	10,216	4,594	23,51%
50	30,23	12,31	5,96	10,322	4,654	22,51%
51	30,33	12,34	6,21	10,345	4,451	25,89%
52	30,26	12,32	6,07	10,368	4,582	23,71%
53	30,29	12,44	6,05	10,349	4,540	24,41%
54	30,31	12,43	6,01	10,374	4,582	23,71%
Ti35Nb10Ta3Fe						
7	30,26	12,25	6,20	10,800	4,699	21,98%
8	30,28	12,25	6,20	10,851	4,718	21,66%
9	30,28	12,26	6,20	10,840	4,710	21,80%
10	30,25	12,25	6,19	10,845	4,728	21,50%
11	30,24	12,24	6,19	10,843	4,733	21,42%
12	10,87	30,29	12,27	10,865	4,700	21,97%
55	30,24	12,37	5,97	10,345	4,632	23,09%
56	30,34	12,38	6,14	10,398	4,509	25,14%
57	30,32	12,33	5,98	10,398	4,651	22,78%
58	30,29	12,34	5,98	10,386	4,647	22,85%
59	30,25	12,33	6,05	10,391	4,605	23,54%
Ti35Nb10Ta4.5Fe						
13	30,25	12,27	6,19	10,886	4,738	22,01%
14	30,24	12,25	6,21	10,913	4,744	21,91%
15	30,25	12,25	6,21	10,927	4,748	21,84%
16	30,24	12,26	6,19	10,927	4,761	21,62%
17	30,28	12,27	6,20	10,923	4,742	21,94%
18	10,97	30,25	12,25	10,966	4,773	21,43%
60	30,27	12,35	5,93	10,452	4,715	22,39%
61	30,29	12,31	6,00	10,490	4,689	22,82%
62	30,26	12,35	5,98	10,490	4,694	22,73%
63	30,45	12,30	5,94	10,495	4,717	22,35%
64	30,28	12,31	5,99	10,480	4,694	22,74%

Tabla 17: Resultados geométricos de las muestras cilíndricas en verde.

Muestra	diámetro (mm)	espesor (mm)	Masa (g)	ρ_v (g/cm ³)	% P _v
Ti35Nb10Ta					
C1	20,02	6,77	9,9	4,644	21,57%
C2	20,04	7,03	10,01	4,516	23,73%
C3	20,06	7,09	9,95	4,44	25,01%
HPT1	20,07	17,9	24,99	4,413	25,47%
HPT2	20,06	16,55	24,43	4,671	21,12%
Ti35Nb10Ta1.5Fe					
C4	20,05	6,9	10,01	4,594	23,07%
C5	20,07	6,96	10,05	4,566	23,54%
C6	20,06	7,33	10,35	4,469	25,17%
Ti35Nb10Ta3Fe					
C7	20,01	7,05	10,16	4,584	23,88%
C8	20,06	6,93	10,14	4,631	23,12%
C9	20,05	6,99	10,17	4,608	23,49%
HPT3	20,05	17,95	25,41	4,483	25,36%
HPT4	20,03	17,86	25,4	4,557	24,12%
Ti35Nb10Ta4.5Fe					
C10	20,05	6,97	10,26	4,664	23,23%
C11	20,04	6,97	10,25	4,661	23,28%
C12	20,02	6,98	10,33	4,702	22,60%

De forma general, la densidad y la porosidad en verde presentan resultados semejantes cuando las muestras tienen unos espesores entre 5 y 6 mm. Es cuando se utilizan espesores mayores cuando se produce un incremento de la porosidad en verde, debido a la diferencia de presiones a lo largo de la probeta. Esto se observa más fácilmente en la Tabla 18, donde se presentan los valores promedios de porosidad y densidad relativa en verde para cada composición, según el tipo de muestra fabricado, rectangular para flexión, cilíndrica para corrosión o cilíndrica para torsión a alta presión (HPT).

Tabla 18: Porosidad y densidad relativa en verde media para los distintos tipos de muestras fabricados.

Aleación	Tipo de muestra	Porosidad ($\pm 0,5\%$)	ρRelativa en verde
Ti35Nb10Ta	Flexión	23,60%	76,40%
Ti35Nb10Ta1.5Fe		23,20%	76,80%
Ti35Nb10Ta2Fe		23,40%	76,60%
Ti35Nb10Ta2.5Fe		23,20%	76,80%
Ti35Nb10Ta3Fe		23,50%	76,50%
Ti35Nb10Ta4.5Fe		22,80%	77,20%
Ti35Nb10Ta	Corrosión	23,40%	76,60%
Ti35Nb10Ta1.5Fe		23,90%	76,10%
Ti35Nb10Ta3Fe		23,50%	76,50%
Ti35Nb10Ta4.5Fe		23,00%	77,00%
Ti35Nb10Ta	HPT	25,40%	74,60%
Ti35Nb10Ta3Fe		25,30%	74,70%

La curva fuerza/desplazamiento resultante del ensayo de flexión en verde se presenta en la Figura 36. Para una presión de compactación de 600 MPa las muestras rectangulares soportan un mínimo de fuerza máxima alrededor de 300 N antes de producirse el fallo. De forma que puede asegurarse que las probetas son manipulables cuando han sido compactadas, antes de la sinterización. También se observa que la adición de hierro no presenta inconvenientes en la manipulabilidad de las mismas.

Los resultados de fuerza máxima, desplazamiento máximo, tensión máxima y deformación máxima obtenidos para las cuatro composiciones en verde estudiadas, Ti35Nb10Ta, Ti35Nb10Ta1.5Fe; Ti35Nb10Ta3Fe y 4.5Fe (% en peso) se recogen en la Tabla 19, conocidas sus dimensiones (Tabla 16).

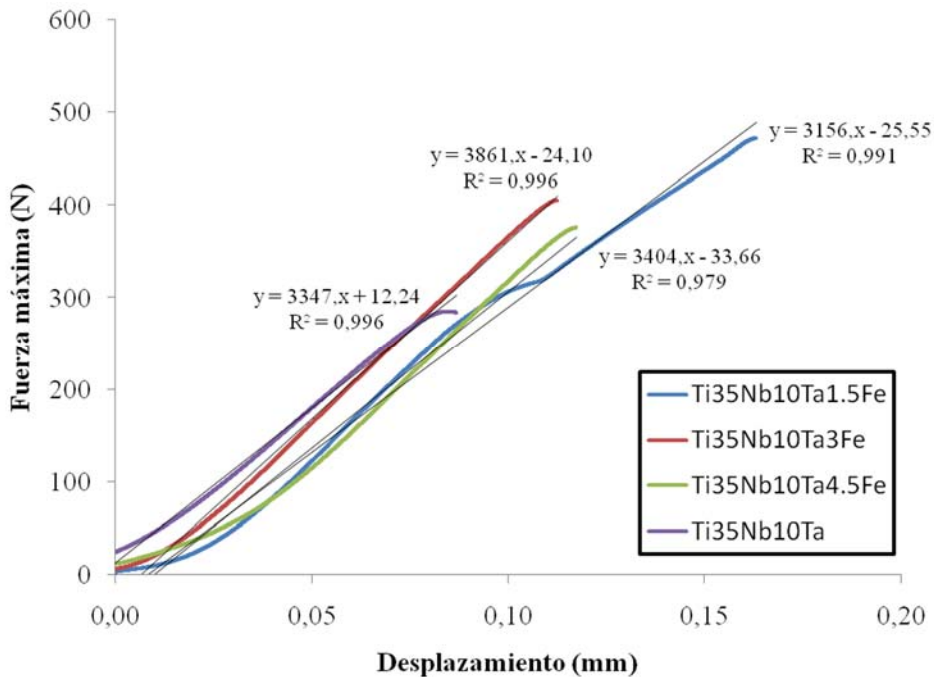


Figura 36: Curvas de flexión de las muestras en verde ensayadas.

Tabla 19: resultados de los ensayos de flexión en verde .

Composición	Muestra	F_{max} (N)	σ_{max} (N/mm ²)	Desplaz. Máximo (mm)	ϵ_{max} (%)
Ti35Nb10Ta	24	285,45	21,48	0,11	0,84
Ti35Nb10Ta1.5Fe	6	472,28	29,01	0,17	1,42
Ti35Nb10Ta3Fe	12	405,57	28,19	0,12	0,94
Ti35Nb10Ta4.5Fe	18	376,12	26,36	0,14	1,06

Tras la sinterización de los compactos, a las diferentes temperaturas de estudio (1250 y 1300°C), se obtienen resultados geométricos, medidas y peso, que son necesarias para conocer las contracciones sufridas en la sinterización. Los datos para las muestras rectangulares se recogen en la Tabla 20 y las circulares en la Tabla 21.

Tabla 20: Resultados geométricos, medidas y peso, de las muestras rectangulares sinterizadas.

muestra	largo (mm)	ancho (mm)	espesor (mm)	Masa (g)	T (°C) sinterización
Ti35Nb10Ta					
19	28,43	11,65	5,63	10,14	1250
20	28,44	11,54	5,71	10,20	
21	28,38	11,59	5,68	10,19	
22	28,35	11,56	5,71	10,20	
23	28,38	11,59	5,68	10,22	
35	28,23	11,48	5,66	10,16	1300
36	28,17	11,41	5,74	10,18	
37	28,28	11,43	5,72	10,23	
38	28,21	11,42	5,74	10,21	
39	28,18	11,48	5,76	10,21	
Ti35Nb10Ta1.5Fe					
1	28,66	11,54	5,67	10,64	1250
2	28,66	11,57	5,65	10,68	
3	28,55	11,68	5,62	10,67	
4	28,54	11,63	5,67	10,68	
5	28,51	11,68	5,65	10,77	
40	28,44	11,50	5,72	10,25	1300
41	28,46	11,58	5,77	10,30	
42	28,38	11,52	5,73	10,30	
43	28,35	11,56	5,76	10,29	
44	28,41	11,54	5,77	10,30	
Ti35Nb10Ta2Fe					
25	28,58	11,66	5,77	10,32	1250
26	28,59	11,64	5,77	10,31	
27	28,53	11,65	5,80	10,31	
28	28,49	11,58	5,77	10,32	
29	28,51	11,64	5,67	10,10	

Influencia de adiciones de Fe en aleaciones Ti-Nb-Ta obtenidas mediante PM

muestra	largo (mm)	ancho (mm)	espesor (mm)	Masa (g)	T (°C) sinterización
45	28,42	11,56	5,73	10,27	1300
46	28,63	11,60	5,73	10,29	
47	28,58	11,57	5,73	10,29	
48	28,57	11,64	5,72	10,30	
49	28,45	11,61	5,72	10,31	
Ti35Nb10Ta2.5Fe					
30	28,78	11,63	5,76	10,35	1250
31	28,76	11,64	5,75	10,35	
32	28,75	11,70	5,77	10,35	
33	28,72	11,66	5,79	10,35	
34	28,65	11,70	5,65	10,21	
50	28,47	11,61	5,72	10,31	1300
51	28,54	11,68	5,83	10,34	
52	28,59	11,58	5,74	10,36	
53	28,57	11,61	5,79	10,34	
54	28,58	11,61	5,76	10,36	
Ti35Nb10Ta3Fe					
7	28,84	11,63	6,04	10,80	1250
8	28,82	11,64	6,05	10,85	
9	28,85	11,63	6,04	10,84	
10	28,85	11,64	6,04	10,84	
11	28,87	11,66	6,04	10,84	
55	28,62	11,69	5,76	10,34	1300
56	28,66	11,66	5,84	10,39	
57	28,65	11,63	5,78	10,39	
58	28,71	11,65	5,78	10,38	
59	28,59	11,63	5,80	10,38	

muestra	largo (mm)	ancho (mm)	espesor (mm)	Masa (g)	T (°C) sinterización
Ti35Nb10Ta4.5Fe					
13	28,99	11,74	6,05	10,89	
14	29,01	11,69	6,07	10,91	
15	29,00	11,69	6,05	10,92	1250
16	29,15	11,69	6,07	10,93	
17	29,01	11,73	6,06	10,93	
60	28,84	11,80	5,76	10,44	
61	28,91	11,75	5,81	10,48	
62	28,91	11,74	5,81	10,48	1300
63	28,89	11,79	5,80	10,49	
64	28,91	11,72	5,79	10,48	

Relacionando las medidas de las muestras en verde (Tabla 16 y Tabla 17) con las de las muestras sinterizadas (Tabla 20 y Tabla 21) se obtienen las contracciones dimensionales de las muestras. Los valores promedio de estas contracciones en cada una de las dimensiones, alto, ancho y espesor, se recogen en la Tabla 22 para las muestras rectangulares y en la Tabla 23 para las muestras cilíndricas.

Si comparamos los resultados de contracción volumétrica obtenidos para las muestras rectangulares sinterizadas respectivamente a 1250°C y 1300°C (Tabla 22), se observa una mayor contracción cuando la temperatura de sinterización es más elevada. Este resultado nos lleva a esperar una menor porosidad cuando la temperatura de sinterización aumenta.

También se observa que la contracción obtenida disminuye con el incremento del contenido de hierro en la aleación. Esto también se verá reflejado en la porosidad final obtenida, esperando un incremento en la porosidad relacionado con el contenido en Fe.

En el caso de las muestras circulares (Tabla 23) se observa que las contracciones son mayores que para las muestras rectangulares, pero también se obtiene una mayor dispersión al tener desviaciones típicas alrededor del 1%. Las muestras de HPT, de mayor espesor, obtienen una mayor contracción para la temperatura de sinterización más elevada con valores semejantes a las muestras de corrosión, más finas, sinterizadas a la misma temperatura.

Tabla 21: Resultados geométricos, medidas y peso, de las muestras circulares sinterizadas.

Muestra	diámetro (mm)	espesor (mm)	Masa (g)	T (°C) sinterización
Ti35Nb10Ta				
C1	18,79	6,39	9,89	
C2	18,66	6,55	10,00	1250
C3	18,65	6,63	9,94	
HPT1	18,63	16,93	24,99	1250
HPT2	18,95	16,96	24,43	1300
Ti35Nb10Ta1.5Fe				
C4	19,02	6,60	10,00	
C5	18,97	6,60	10,04	1250
C6	18,94	6,83	10,34	
Ti35Nb10Ta3Fe				
C7	18,94	6,67	10,15	
C8	19,00	6,66	10,13	1250
C9	19,00	6,64	10,16	
HPT3	18,89	17,01	25,41	1250
HPT4	18,81	17,12	25,38	1300
Ti35Nb10Ta4.5Fe				
C10	19,14	6,65	10,25	
C11	19,10	6,65	10,23	1250
C12	19,17	6,70	10,32	

En general, la contracción observada es mayor en las muestras circulares, probablemente a causa de la facilidad de contracción en la dirección radial de la muestra.

Tabla 22: Valores promedios obtenidos para las contracciones en las tres direcciones, alto, ancho y espesor, y en volumen para las muestras rectangulares.

Composición	% Δ espesor	% Δ longitud	% Δ anchura	% Contracción volumétrica
Muestras rectangulares sinterizadas a 1250°C				
Ti35Nb10Ta	4,88 ± 0,26	6,46 ± 0,24	6,79 ± 0,39	17,07 ± 0,49
Ti35Nb10Ta1.5Fe	4,85 ± 0,59	5,63 ± 0,25	6,61 ± 0,54	16,14 ± 0,21
Ti35Nb10Ta2Fe	3,87 ± 0,20	5,77 ± 0,11	6,42 ± 0,24	15,23 ± 0,37
Ti35Nb10Ta2.5Fe	3,95 ± 0,67	5,15 ± 0,18	6,18 ± 0,21	14,52 ± 0,73
Ti35Nb10Ta3Fe	2,49 ± 0,09	4,68 ± 0,11	4,98 ± 0,15	11,68 ± 0,27
Ti35Nb10Ta4.5Fe	2,26 ± 0,23	4,03 ± 0,24	4,50 ± 0,14	10,50 ± 0,39
Muestras rectangulares sinterizadas a 1300°C				
Ti35Nb10Ta	4,76 ± 0,31	6,87 ± 0,20	7,45 ± 0,59	17,91 ± 0,46
Ti35Nb10Ta1.5Fe	4,20 ± 0,47	6,16 ± 0,23	6,74 ± 0,46	16,15 ± 0,80
Ti35Nb10Ta2Fe	4,78 ± 1,08	5,88 ± 0,44	5,94 ± 0,13	15,59 ± 1,19
Ti35Nb10Ta2.5Fe	4,81 ± 0,92	5,73 ± 0,15	6,06 ± 0,57	15,70 ± 0,61
Ti35Nb10Ta3Fe	3,84 ± 0,67	5,42 ± 0,13	5,65 ± 0,12	14,20 ± 0,77
Ti35Nb10Ta4.5Fe	2,91 ± 0,37	4,68 ± 0,27	4,58 ± 0,31	11,69 ± 0,34

Tabla 23: Valores promedios obtenidos para las contracciones en las dos direcciones, diámetro y espesor, y en volumen para las muestras circulares.

composición	% Δ espesor	% Δ diámetro	% Contracción volumétrica	T (°C) sinterización
Muestras corrosión				
Ti35Nb10Ta	6,32 ± 0,64	6,69 ± 0,47	18,43 ± 1,37	1250
Ti35Nb10Ta1.5Fe	5,47 ± 1,29	5,40 ± 0,23	15,40 ± 1,54	
Ti35Nb10Ta3Fe	4,81 ± 0,78	5,29 ± 0,06	14,61 ± 0,74	
Ti35Nb10Ta4.5Fe	4,39 ± 0,33	4,49 ± 0,23	12,78 ± 0,70	
Muestras para deformación mediante HPT				
Ti35Nb10Ta	5,42	7,17	18,50	1250
	5,14	5,53	15,34	1300
Ti35Nb10Ta3Fe	5,24	5,79	15,88	1250
	4,14	6,09	15,46	1300

La aplicación del método de Arquímedes nos proporciona los datos mostrados a continuación, donde utilizando los pesos P_D , peso de la muestra en seco; P_S , peso de la muestra sumergida tras saturarla de agua, y P_M , peso de la muestra al aire tras saturarla en agua, se calcula los porcentajes de porosidad abierta, cerrada y la densidad experimental, según las ecuaciones 12, 13 y 14 expuestas en el apartado 3.1.4 de la planificación. Se han presentado los valores promedios obtenidos para las diferentes composiciones en la Tabla 24, con el cálculo de porcentaje de porosidad total, obtenido como la suma de la porosidad abierta y cerrada.

Tabla 24: Valores promedios de los resultados del ensayo de Arquímedes con los datos de densidad relativa, porosidad abierta, porosidad cerrada y porosidad total de las muestras utilizadas en la investigación.

Composición	% $P_{abierta}$	% $P_{cerrada}$	% $\rho_{relativa}$	% P_{total}
Muestras rectangulares sinterizadas a 1250°C				
Ti35Nb10Ta	0,80 ± 0,20	4,32 ± 0,08	95,68 ± 0,08	5,11 ± 0,93
Ti35Nb10Ta1.5Fe	2,08 ± 0,51	5,58 ± 0,41	94,42 ± 0,41	7,68 ± 0,72
Ti35Nb10Ta2Fe	1,07 ± 0,07	4,82 ± 0,01	95,18 ± 0,01	7,79 ± 2,70
Ti35Nb10Ta2.5Fe	0,98 ± 0,26	7,23 ± 0,07	92,77 ± 0,07	8,21 ± 0,27
Ti35Nb10Ta3Fe	0,84 ± 0,44	8,36 ± 0,28	91,64 ± 0,27	9,19 ± 0,27
Ti35Nb10Ta4.5Fe	2,08 ± 1,53	9,13 ± 1,17	90,87 ± 1,16	11,20 ± 0,09
Muestras rectangulares sinterizadas a 1300°C				
Ti35Nb10Ta	0,44 ± 0,09	3,72 ± 0,04	96,28 ± 0,04	4,15 ± 0,14
Ti35Nb10Ta1.5Fe	0,65 ± 0,08	5,74 ± 0,11	94,26 ± 0,11	6,38 ± 0,19
Ti35Nb10Ta2Fe	0,58 ± 0,11	6,25 ± 0,13	93,75 ± 0,13	6,83 ± 0,24
Ti35Nb10Ta2.5Fe	0,66 ± 0,12	7,09 ± 0,08	92,91 ± 0,08	7,73 ± 0,20
Ti35Nb10Ta3Fe	0,66 ± 0,12	7,68 ± 0,07	92,32 ± 0,07	8,31 ± 0,19
Ti35Nb10Ta4.5Fe	0,80 ± 0,07	9,37 ± 0,06	90,63 ± 0,06	10,18 ± 0,13
Muestras cilíndricas sinterizadas a 1250°C				
Ti35Nb10Ta	0,83 ± 0,36	4,65 ± 0,22	95,35 ± 0,22	5,48 ± 0,58
Ti35Nb10Ta1.5Fe	1,28 ± 0,44	7,76 ± 0,06	92,23 ± 0,06	9,05 ± 0,50
Ti35Nb10Ta3Fe	1,30 ± 0,42	8,36 ± 0,12	91,64 ± 0,12	9,67 ± 0,54
Ti35Nb10Ta4.5Fe	0,80 ± 0,07	10,39 ± 0,11	89,61 ± 0,11	11,18 ± 0,18

Composición	% P _{abierta}	% P _{cerrada}	% ρ _{relativa}	% P _{total}
Muestras cilíndricas para HPT sinterizadas a 1250°C				
Ti35Nb10Ta	0,92	4,61	94,46	5,54
Ti35Nb10Ta3Fe	2,74	5,83	91,43	8,57
Muestras cilíndricas para HPT sinterizadas a 1300°C				
Ti35Nb10Ta	0,25	2,94	96,81	3,19
Ti35Nb10Ta3Fe	0,67	7,21	92,12	7,88

Estos resultados nos muestran un incremento de la porosidad cuando aumenta el contenido de Fe y una disminución al aumentar la temperatura de sinterización. De forma general es mucho más significativo el incremento de la porosidad con la adición de Fe que el beneficio demostrado por la utilización de una mayor temperatura de sinterización en la porosidad resultante. La obtención de la porosidad total, confirma que la porosidad aumenta con la adición de Fe en la aleación Ti35Nb10Ta (% en peso), obteniendo valores semejantes independientemente de la forma compactada, ya sean rectangular o cilíndrica, o incluso del espesor de la muestra obtenida. Por otra parte, la temperatura de sinterización produce una disminución de la porosidad final, relacionando una mayor temperatura de sinterización con porosidades más pequeñas.

De estos resultados, se puede concluir que la adición de hierro incrementa la porosidad tras la sinterización, puesto que inicialmente la porosidad en verde es semejante en todas las aleaciones. La temperatura de sinterización permite obtener unas contracciones mayores y por tanto una porosidad inferior para las mismas condiciones de estudio.

5.2 Caracterización mecánica de los sinterizados

5.2.1 Ensayos de flexión

Los ensayos de flexión sobre las muestras resultan en datos de fuerza y desplazamiento. Las ecuaciones 10 y 11, presentadas en el apartado 3.1.3 de la planificación, se utilizan para calcular la tensión y la deformación experimentada. La relación entre la tensión y deformación se presenta en forma gráfica, de manera

que tenemos una de las curvas obtenidas para cada una de las composiciones a cada una de las temperaturas de sinterización, 1250°C (Figura 37) y 1300°C (Figura 38).

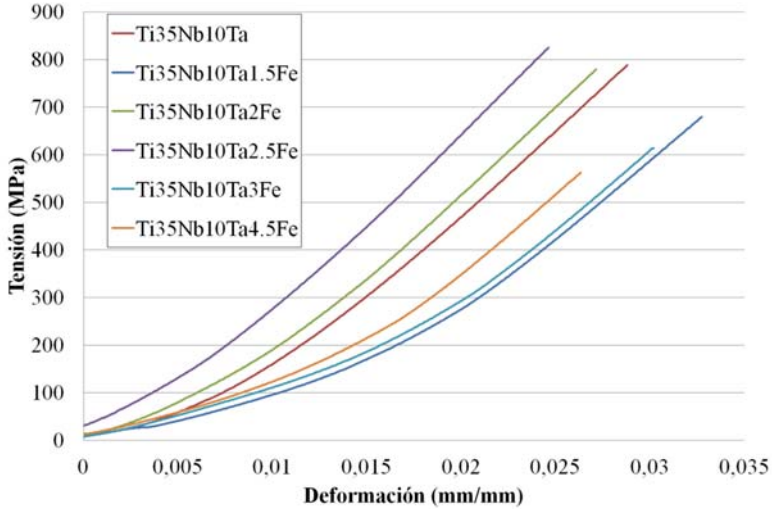


Figura 37: Comparativa de las curvas de flexión de las muestras Ti35Nb10TaxFe sinterizadas a 1250°C.

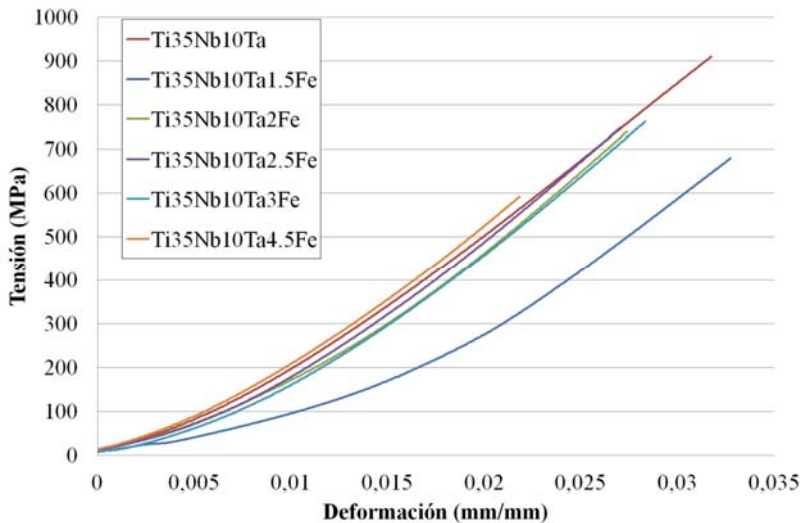


Figura 38: Comparativa de las curvas de flexión de las muestras Ti35Nb10TaxFe sinterizadas a 1300°C.

De forma general se observa que a mayor contenido en Fe, menor tensión máxima. Con estos resultados, tensión máxima, desplazamiento máximo y deformación máxima con la respectiva corrección del pie, que aparece en algunas curvas, se obtienen los valores promedio que se presenta en la Tabla 25.

Tabla 25: Promedios de tensión máxima, desplazamiento máximo y deformación máxima en función de la composición y de la temperatura de sinterización.

Composición	T (°C)	σ máxima (MPa)	Desplazamiento máximo (mm)	ϵ máxima (mm/mm)
Ti35Nb10Ta	1250	775,7 \pm 44,7	0,32 \pm 0,02	0,023 \pm 0,002
Ti35Nb10Ta1.5Fe		669,3 \pm 58,5	0,31 \pm 0,02	0,021 \pm 0,001
Ti35Nb10Ta2Fe		656,9 \pm 36,9	0,30 \pm 0,01	0,021 \pm 0,001
Ti35Nb10Ta2.5Fe		602,3 \pm 56,3	0,29 \pm 0,02	0,020 \pm 0,001
Ti35Nb10Ta3Fe		648,2 \pm 26,3	0,27 \pm 0,01	0,021 \pm 0,001
Ti35Nb10Ta4.5Fe		544,4 \pm 20,7	0,32 \pm 0,03	0,017 \pm 0,001
Ti35Nb10Ta	1300	853,4 \pm 50,6	0,36 \pm 0,02	0,023 \pm 0,002
Ti35Nb10Ta1.5Fe		749,8 \pm 58,9	0,31 \pm 0,02	0,025 \pm 0,002
Ti35Nb10Ta2Fe		737,9 \pm 55,8	0,29 \pm 0,01	0,021 \pm 0,001
Ti35Nb10Ta2.5Fe		732,4 \pm 41,2	0,29 \pm 0,01	0,022 \pm 0,002
Ti35Nb10Ta3Fe		699,8 \pm 41,4	0,28 \pm 0,01	0,023 \pm 0,002
Ti35Nb10Ta4.5Fe		599,1 \pm 14,0	0,24 \pm 0,01	0,019 \pm 0,001

Las imágenes de SEM de las fracturas nos indican la existencia de una fractura frágil de tipo intergranular, en las que se puede observar una porosidad pequeña de tipo vermicular y unos poros de gran tamaño, con algunas pequeñas regiones que presentan una cierta ductilidad, donde se forman las cavernas típicamente asociadas a la ductilidad del material en la fractura.

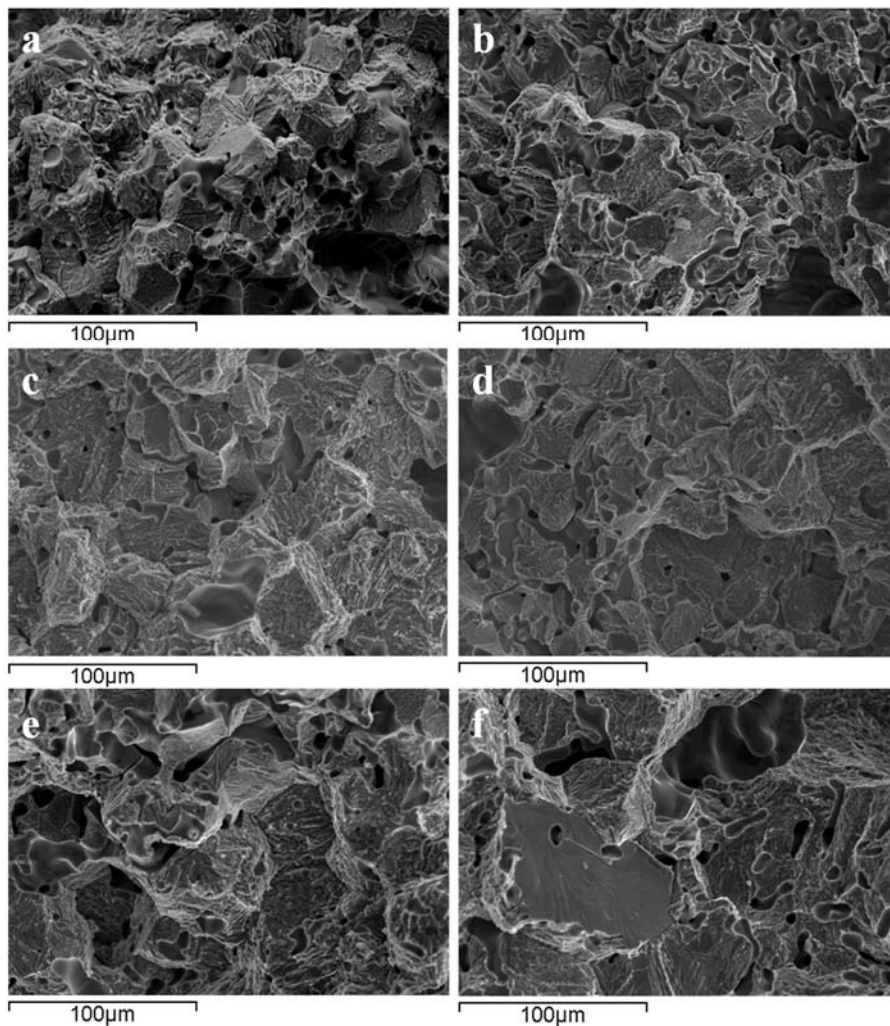


Figura 39: Fracturas a flexión de las aleaciones a) Ti35Nb10Ta, b) Ti35Nb10Ta1.5Fe, c) Ti35Nb10Ta2Fe, d) Ti35Nb10Ta2.5Fe, e) Ti35Nb10Ta3Fe y f) Ti35Nb10Ta4.5Fe obtenidas a 1250°C.

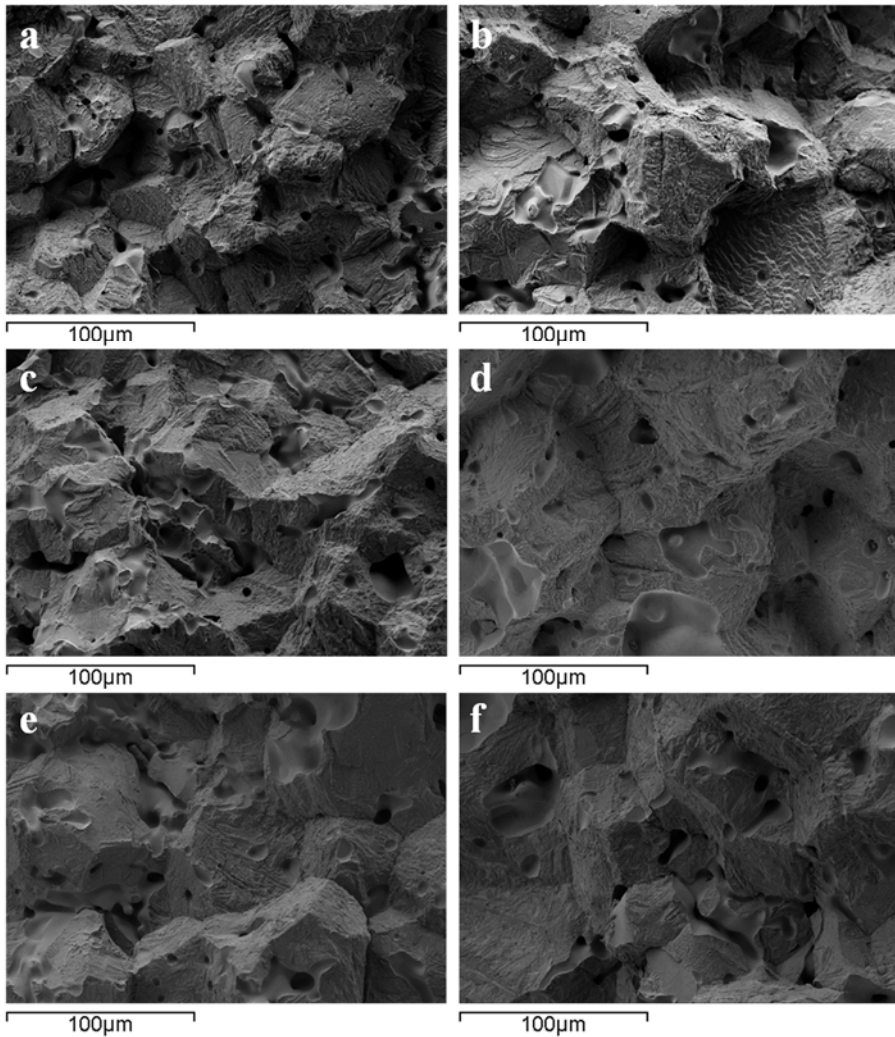


Figura 40: Fracturas a flexión de las aleaciones a) $\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{10}\text{Ta}$, b) $\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{10}\text{Ta}_{1.5}\text{Fe}$, c) $\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{10}\text{Ta}_{2}\text{Fe}$, d) $\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{10}\text{Ta}_{2.5}\text{Fe}$, e) $\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{10}\text{Ta}_{3}\text{Fe}$ y f) $\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{10}\text{Ta}_{4.5}\text{Fe}$ obtenidas a 1300°C .

5.2.2 Módulo elástico por ultrasonidos

La obtención del módulo elástico por ultrasonidos se realiza conociendo el espesor de las muestras (Tabla 20) y obteniendo los valores de velocidad longitudinal y

velocidad transversal que, junto con la densidad de Arquímedes, utilizando las ecuaciones 15 y 16 expuestas en el plan de investigación nos permiten calcular el módulo elástico y el coeficiente de Poisson. El promedio de los resultados obtenidos para el módulo elástico se presenta en la Tabla 26 y para el coeficiente de Poisson en la Tabla 27.

Comparado con el módulo elástico del Ti CP (Geetha *et al.*, 2009) se ha obtenido un menor módulo en todos los casos. Se observa que la adición de Fe incrementa el valor obtenido y que la temperatura de sinterización no produce una variación significativa. Por otra parte el coeficiente de Poisson disminuye con la adición de Fe en la aleación Ti35Nb10Ta con un valor promedio alrededor de 0,3 en todos los casos, independientemente de la temperatura de sinterización.

Tabla 26: Valores medios con su desviación típica del módulo elástico (E) a las dos temperaturas de sinterización.

composición	E (GPa) 1250°C	E (GPa) 1300°C
Ti35Nb10Ta	74,06 ± 2,68	75,64 ± 0,78
Ti35Nb10Ta1.5Fe	77,79 ± 1,16	76,95 ± 0,50
Ti35Nb10Ta2Fe	76,52 ± 0,57	78,90 ± 0,81
Ti35Nb10Ta2.5Fe	78,14 ± 0,21	79,48 ± 0,73
Ti35Nb10Ta3Fe	80,48 ± 0,30	80,03 ± 0,42
Ti35Nb10Ta4.5Fe	81,46 ± 0,71	80,78 ± 0,73

Tabla 27: Valores medios con su desviación típica del coeficiente de Poisson (ν) a las dos temperaturas de sinterización.

composición	ν 1250°C	ν 1300°C
Ti35Nb10Ta	0,359 ± 0,005	0,361 ± 0,002
Ti35Nb10Ta1.5Fe	0,343 ± 0,004	0,347 ± 0,002
Ti35Nb10Ta2Fe	0,339 ± 0,001	0,343 ± 0,002
Ti35Nb10Ta2.5Fe	0,335 ± 0,001	0,338 ± 0,002
Ti35Nb10Ta3Fe	0,332 ± 0,001	0,330 ± 0,004
Ti35Nb10Ta4.5Fe	0,323 ± 0,001	0,322 ± 0,001

5.2.3 Dureza

El valor promedio de la dureza, medida en la superficie, se presenta en la Tabla 28. Estos resultados muestran valores semejantes en todos los casos con un valor promedio de 331 ± 28 HV para todos los resultados de dureza obtenidos.

Tabla 28: Promedio de la dureza obtenida en la superficie para las diferentes composiciones y temperaturas de sinterización.

composición	HV _{15N}	HV _{15N}
	1250°C	1300°C
Ti35Nb10Ta	341,3 ± 29,6	334,0 ± 28,0
Ti35Nb10Ta1.5Fe	338,5 ± 25,9	340,3 ± 25,4
Ti35Nb10Ta2Fe	320,9 ± 25,0	290,4 ± 18,2
Ti35Nb10Ta2.5Fe	323,3 ± 30,7	332,8 ± 30,0
Ti35Nb10Ta3Fe	339,9 ± 26,3	340,3 ± 33,1
Ti35Nb10Ta4.5Fe	345,7 ± 25,1	330,5 ± 39,0

5.2.4 Ensayos de compresión

Los ensayos de compresión sobre las muestras resultan en datos de fuerza y desplazamiento. Las ecuaciones 17 y 18, presentadas en el apartado 3.2.5 de la planificación, se utilizan, junto con las dimensiones de las muestras, para calcular la tensión y la deformación experimentada. La relación entre la tensión y deformación se presenta en forma gráfica, de manera que representamos una de las curvas obtenidas para cada una de las composiciones y a cada una de las temperaturas de sinterización, 1250°C (Figura 41) y 1300°C (Figura 42).

Se observa que las curvas obtenidas son muy semejantes en todos los casos. La pendiente no presenta grandes variaciones y la tensión es semejante para un mismo desplazamiento. Los valores promedios de tensión máxima, deformación máxima y módulo elástico del ensayo a compresión se recogen en la Tabla 29, recordar que en el caso de las muestras sinterizadas a 1250°C el recorrido del ensayo es de 2 mm y para las muestras sinterizadas a 1300°C el recorrido utilizado es de 1 mm.

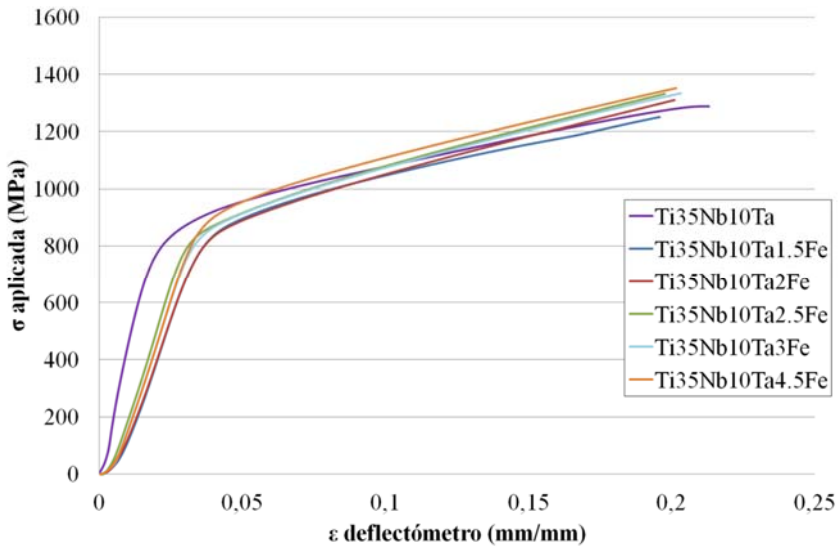


Figura 41: Curvas tensión-deformación de las composiciones Ti35Nb10TaxFe sinterizadas a 1250°C

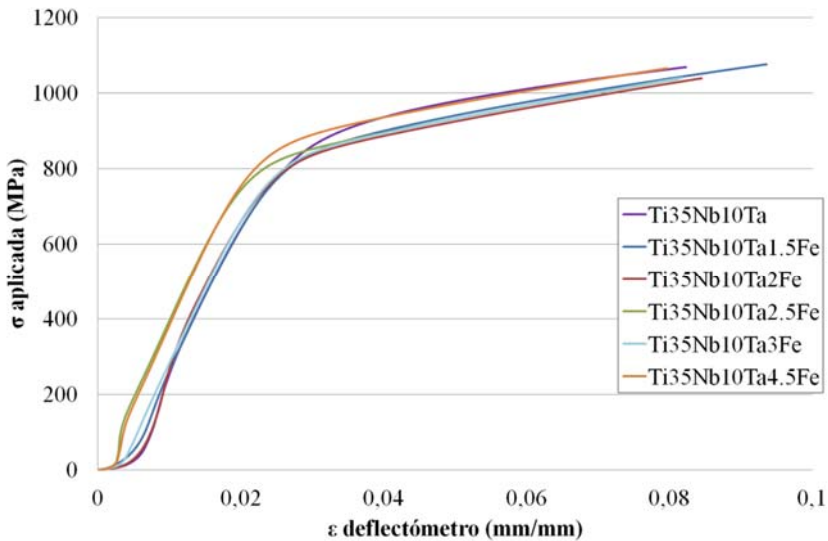


Figura 42: Curvas tensión-deformación de las composiciones Ti35Nb10TaxFe sinterizadas a 1300°C

Si comparamos los valores medios obtenidos para la tensión cuando estamos con un recorrido de 1mm en todos los casos, se obtiene la comparativa entre las dos temperaturas de sinterización utilizadas. Estos datos se recogen en la Tabla 30 y nos muestran la semejanza de resultados que comentábamos anteriormente.

Tabla 29: Valores promedio de la tensión máxima, deformación máxima y módulo elástico a compresión de las composiciones Ti35Nb10TaxFe sinterizadas a 1250°C y 1300°C.

Composición	T (°C)	σ máx. aplicada (MPa)	ϵ máxima (mm/mm)	E compresión (GPa)
Ti35Nb10Ta	1250	1240,9 ± 49,1	0,189 ± 0,028	41,12 ± 7,9
Ti35Nb10Ta1.5Fe		1224,6 ± 43,0	0,185 ± 0,027	26,6 ± 1,4
Ti35Nb10Ta2Fe		1303,1 ± 5,0	0,201 ± 0,002	27,8 ± 2,3
Ti35Nb10Ta2.5Fe		1311,6 ± 23,3	0,200 ± 0,002	29,1 ± 0,8
Ti35Nb10Ta3Fe		1332,2 ± 7,1	0,200 ± 0,002	29,7 ± 1,5
Ti35Nb10Ta4.5Fe		1352,1 ± 5,0	0,200 ± 0,002	29,2 ± 1,3
Ti35Nb10Ta	1300	1067,0 ± 35,5	0,089 ± 0,012	34,9 ± 6,1
Ti35Nb10Ta1.5Fe		1052,8 ± 20,6	0,088 ± 0,005	33,1 ± 3,7
Ti35Nb10Ta2Fe		1005,0 ± 46,6	0,085 ± 0,002	33,4 ± 2,0
Ti35Nb10Ta2.5Fe		1042,9 ± 9,5	0,080 ± 0,001	36,2 ± 2,0
Ti35Nb10Ta3Fe		1040,4 ± 4,5	0,081 ± 0,001	37,5 ± 2,4
Ti35Nb10Ta4.5Fe		1073,6 ± 8,8	0,079 ± 0,001	39,6 ± 1,3

Tabla 30: Comparativa de los valores medios de tensión aplicada con 1 mm de recorrido de ensayo de compresión, para las composiciones estudiadas a las dos temperaturas de sinterización.

composición	σ (MPa) a 1mm	
	1250°C	1300°C
Ti35Nb10Ta	1050,2 ± 16,6	1067,0 ± 35,5
Ti35Nb10Ta1.5Fe	957,0 ± 59,8	1052,8 ± 20,6
Ti35Nb10Ta2Fe	1009,9 ± 3,9	1005,0 ± 46,6
Ti35Nb10Ta2.5Fe	1017,9 ± 9,9	1042,9 ± 9,6
Ti35Nb10Ta3Fe	1031,6 ± 7,9	1040,4 ± 4,5
Ti35Nb10Ta4.5Fe	1069,1 ± 5,9	1073,6 ± 8,9

5.3 Caracterización microestructural

5.3.1 Porosidad por tratamiento de imagen

Cuando estudiamos la superficie de las muestras mediante microscopía óptica en estado de pulido, se identifica la porosidad con facilidad. Tal y como se esperaba al conocer los resultados de porosidad obtenida mediante el método de Arquímedes, la adición de hierro afecta en gran medida a la porosidad obtenida.

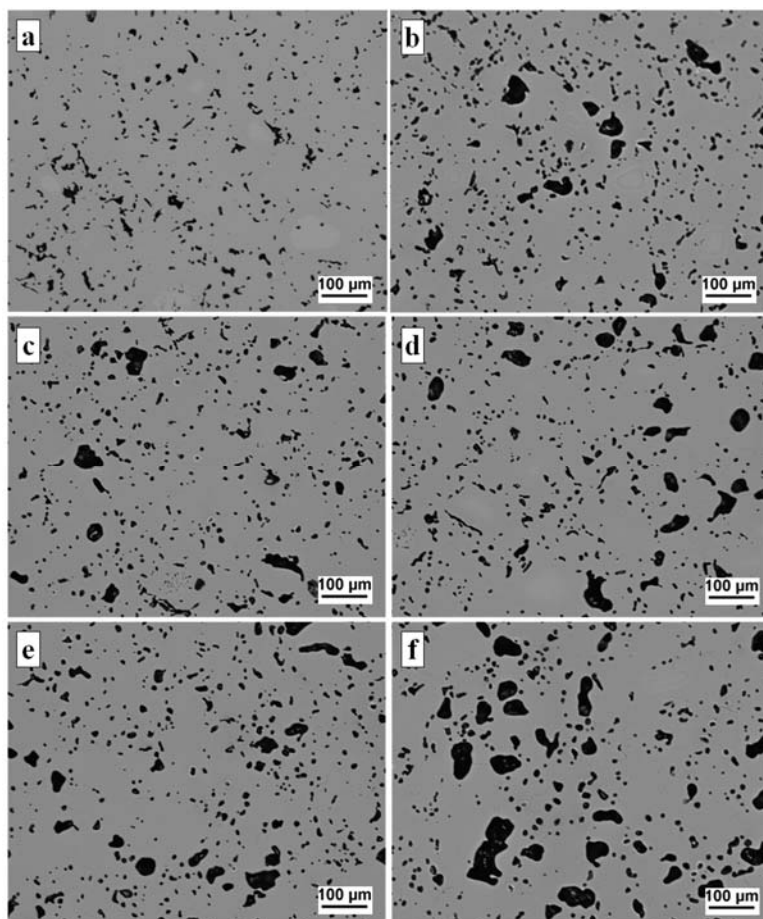


Figura 43: Imágenes de microscopía óptica de a) Ti35Nb10Ta, b) Ti35Nb10Ta1.5Fe, c) Ti35Nb10Ta2Fe, d) Ti35Nb10Ta2.5Fe, e) Ti35Nb10Ta3Fe y f) Ti35Nb10Ta4.5Fe sinterizadas a 1300°C.

En la Figura 43 se muestra la evolución de la porosidad para los diferentes contenidos en hierro sinterizados a 1300°C, en la que observamos cómo se modifica el tamaño de los poros obtenidos con la adición de Fe. Ello resulta en una porosidad diferenciada en dos partes, una porosidad causada por el proceso pulvimetalúrgico utilizado y otra con un mayor tamaño causada por la adición de Fe, de tamaño medio 38 µm, en la aleación Ti35Nb10Ta.

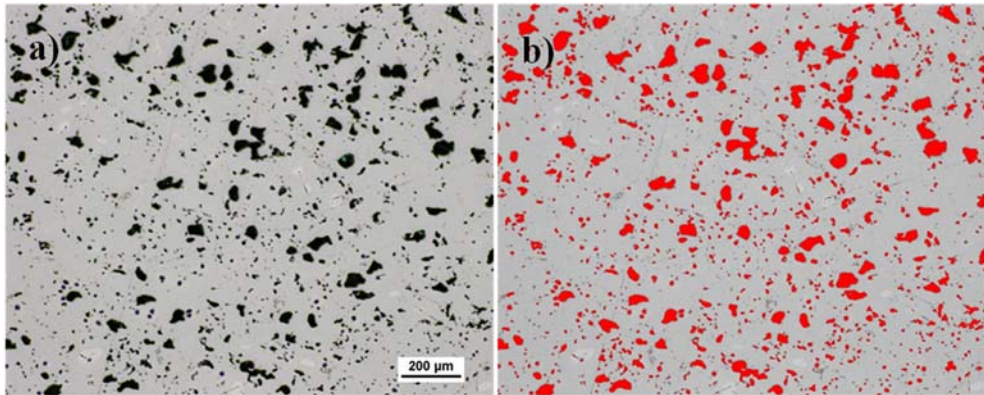


Figura 44: a) Imagen de microscopía óptica de la muestra Ti35Nb10Ta4.5Fe sinterizada a 1250°C, b) selección del área de los poros con el programa analizador de imágenes Nikon elements software 4.0.

Los resultados de detección de la porosidad mediante el programa de análisis de imágenes, Figura 44, proporcionan los datos de porosidad recogidos en la Tabla 31.

Tabla 31: Porcentaje de porosidad obtenido para las diferentes composiciones a las dos temperaturas de sinterización, con sus respectivas desviaciones típicas.

muestra	%porosidad a 1250°C	desv.est	%porosidad a 1300°C	desv.est
Ti35Nb10Ta	8,34	1,09	6,63	1,17
Ti35Nb10Ta1.5Fe	11,11	0,98	8,97	1,02
Ti35Nb10Ta2Fe	12,51	1,71	8,90	0,81
Ti35Nb10Ta2.5Fe	12,86	1,33	10,53	1,26
Ti35Nb10Ta3Fe	12,80	1,20	11,78	1,25
Ti35Nb10Ta4.5Fe	14,81	1,35	14,42	0,99

Como existe una gran variabilidad en el tamaño de la porosidad, debido al tamaño de las partículas de polvo de Fe utilizadas para la obtención de las aleaciones se decide realizar un estudio de la porosidad para la temperatura de 1300°C separando la porosidad para tamaños de poro por debajo y por encima de 10 μm, puesto que este es el menor tamaño de polvo de Fe encontrado en la medida de granulometría del polvo inicial. En la Tabla 32 se recoge la variación del diámetro equivalente respecto a la composición de la aleación, junto con el diámetro de poro máximo y mínimo observado y los diámetros medios obtenidos para los poros con un tamaño inferior a 10 μm y con un tamaño superior a 10 μm. Estos datos nos muestran que el tamaño de poro máximo obtenido es independiente del contenido de Fe, pero que a mayor contenido mayor probabilidad de tener una partícula de Fe de gran tamaño en la formación de la porosidad. También se refleja un diámetro medio por debajo de 10 μm entre 5 y 6 μm con una desviación de 2,5. Sin embargo, el diámetro medio por encima de 10 μm sí que aumenta con el contenido en Fe de la aleación debido a la presencia de una mayor cantidad de poros de gran tamaño. Por otra parte, el diámetro mínimo obtenido es de 0,72 μm en todos los casos, esto se debe al límite de detección del programa utilizado para el tratamiento de las imágenes y a la calidad de la imagen obtenida en microscopía óptica.

Tabla 32: Variación del diámetro equivalente, diámetro de poro máximo y mínimo observado y los diámetros medios obtenidos para poros con un tamaño inferior y superior a 10 μm, respecto a la composición de la aleación.

muestra	D _{equivalente} (μm)	D máx. (μm)	D mín. (μm)	D _{medio<10} (μm) 1300°C	D _{medio>10} (μm) 1300°C
Ti35Nb10Ta	6,21 ± 4,01	78,1	0,72	5,09 ± 2,30	13,67 ± 4,85
Ti35Nb10Ta1.5Fe	8,71 ± 6,72	73,82	0,72	5,76 ± 2,39	16,12 ± 8,20
Ti35Nb10Ta2Fe	7,37 ± 5,69	56,27	0,72	5,45 ± 2,41	15,76 ± 7,82
Ti35Nb10Ta2.5Fe	7,51 ± 7,22	77,54	0,72	4,99 ± 2,53	17,97 ± 10,31
Ti35Nb10Ta3Fe	8,59 ± 7,79	62,67	0,72	5,51 ± 2,41	18,23 ± 10,45
Ti35Nb10Ta4.5Fe	10,6 ± 10,1	94,67	0,72	5,83 ± 2,64	19,26 ± 12,59

Cuando utilizamos el diámetro equivalente para diferenciar las porosidades y obtener el porcentaje de porosidad en relación con el diámetro equivalente mayor o menor de 10 μm, según corresponda, se obtienen los resultados reflejados en la Figura 45. Donde se observa que el porcentaje de porosidad con un diámetro equivalente inferior a 10 μm esta alrededor del 2 o 3%, según la temperatura de sinterización, y que no presentan variación con el contenido de Fe. Sin embargo,

los porcentajes obtenidos para diámetro equivalente superior a 10 μm sí que muestran influencia del porcentaje en peso de Fe de la aleación, pasando del 3% de porosidad para la aleación Ti35Nb10Ta hasta valores del 12% para contenidos de Fe del 4.5% en peso. El incremento de la temperatura de sinterización disminuye el porcentaje de porosidad observado en todos los casos.

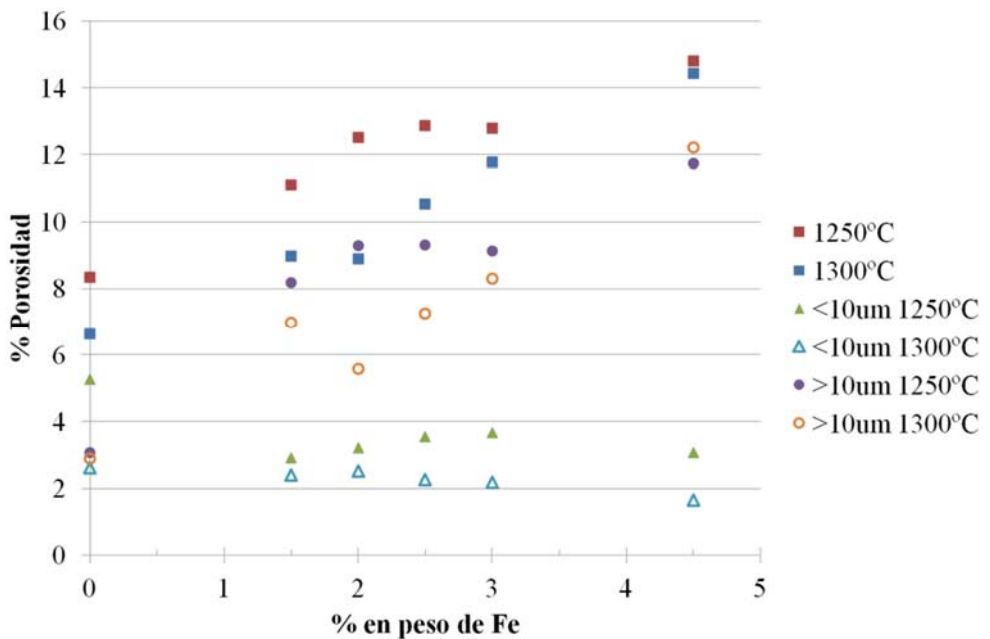


Figura 45: Porcentajes de porosidad respecto al contenido en Fe de la aleación Ti35Nb10Ta, junto con el porcentaje de porosidad para los diámetros equivalentes mayores o menores de 10 μm .

5.3.2 Contenido de oxígeno

Los resultados de la medida de porcentaje de oxígeno y nitrógeno se recogen en la Tabla 33. Se han obtenido valores muy semejantes para todas las composiciones, de modo que podemos decir que obtenemos un valor medio de $0,792 \pm 0,027$ % de oxígeno y $0,139 \pm 0,002$ % de nitrógeno.

Tabla 33: Medida de porcentaje de oxígeno y nitrógeno para las diferentes composiciones estudiadas.

Composición	% Oxígeno	% Nitrógeno
Ti35Nb10Ta	0,767	0,136
Ti35Nb10Ta1.5Fe	0,761	0,138
Ti35Nb10Ta2Fe	0,783	0,140
Ti35Nb10Ta2.5Fe	0,797	0,139
Ti35Nb10Ta3Fe	0,823	0,138
Ti35Nb10Ta4.5Fe	0,822	0,142

5.3.3 Microestructura por microscopía electrónica de barrido

La microestructura obtenida para las diferentes composiciones estudiadas se recoge en la Figura 46 para la temperatura de sinterización de 1250°C y Figura 47 para la temperatura de sinterización de 1300°C.

Se observa que la microestructura se corresponde con la fase β , cubica centrada en el cuerpo (BCC), con una cierta cantidad de fase α , hexagonal compacta (HCP), que aparece en borde de grano y creciendo en el interior de los granos de fase β en algunas regiones concretas. El incremento del contenido en Fe de la aleación mejora la estabilización de la fase β , reduciendo el contenido de fase α cuando el porcentaje de Fe es más elevado. Pero también se observa la porosidad causada por el contenido en Fe de la aleación.

Por otra parte, con ayuda del sistema de microanálisis EDS se ha determinado que las partículas más claras corresponden con niobio puro, es decir, que hay una falta de difusión del Nb en la aleación, apareciendo en alguna ocasión una pequeña partícula de Ta que presenta falta de difusión. El incremento de la temperatura de sinterización produce una mayor estabilización de la fase β y una mayor difusión del Nb. También se observa una disminución de la cantidad de partículas no difundidas de Nb encontradas en las diferentes composiciones con el incremento del porcentaje en Fe utilizado y de la temperatura de sinterización.

Por lo general, la formación de fase α , principalmente en borde de grano debido al ciclo térmico asociado a la sinterización necesaria en el proceso pulvimetalúrgico (Teixeira *et al.*, 2006), presenta un menor contenido de elementos beta estabilizadores y, por lo tanto, una mayor cantidad de titanio.

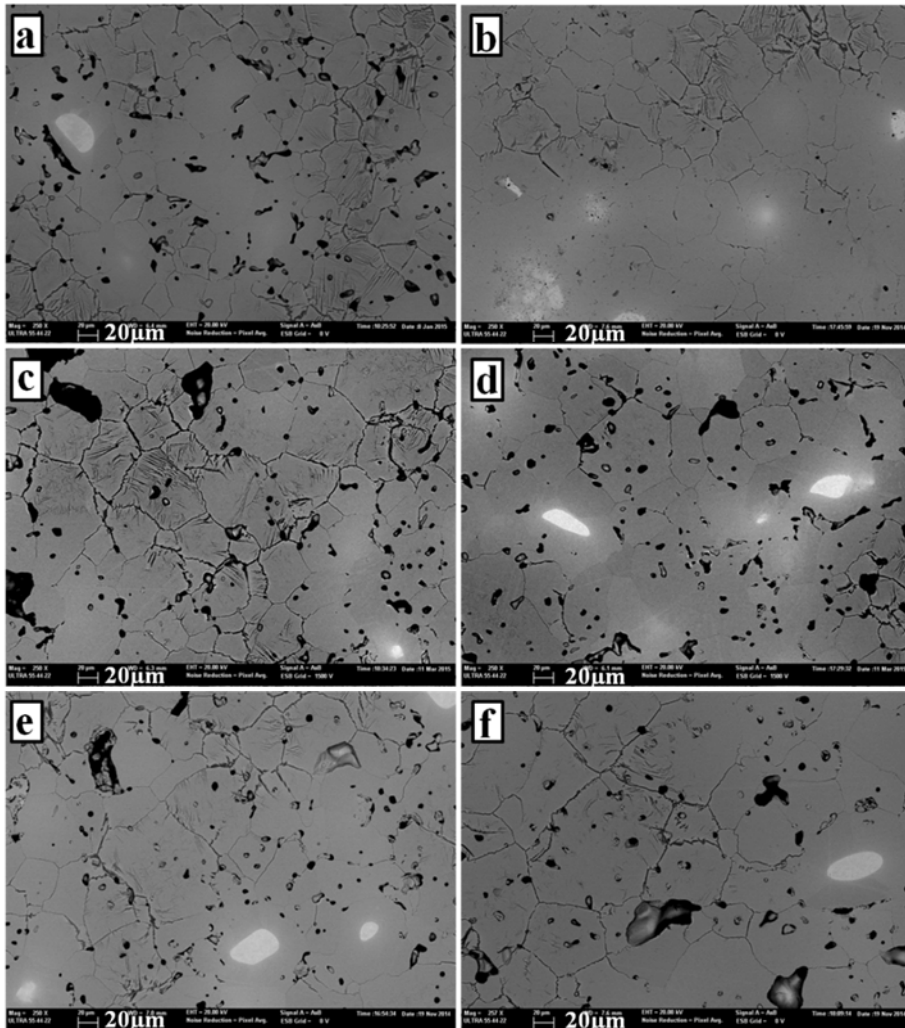


Figura 46: Imagen de electrones retrodispersados de microscopía electrónica de barrido de las aleaciones a) Ti35Nb10Ta, b) Ti35Nb10Ta1.5Fe, c) Ti35Nb10Ta2Fe, d) Ti35Nb10Ta2.5Fe, e) Ti35Nb10Ta3Fe y f) Ti35Nb10Ta4.5Fe sinterizadas a 1250°C.

La distribución de los elementos en las dos fases presentes se observa en la Figura 48, dónde se realiza un análisis en la línea indicada en rojo para obtener los perfiles de distribución de los elementos de la aleación. Al cruzar sobre los dos bordes de grano, la cantidad de titanio detectada aumenta, disminuyendo el contenido de los

otros elementos, de forma muy significativa en el caso del niobio y el hierro y un poco menos notable en el caso del tantalio.

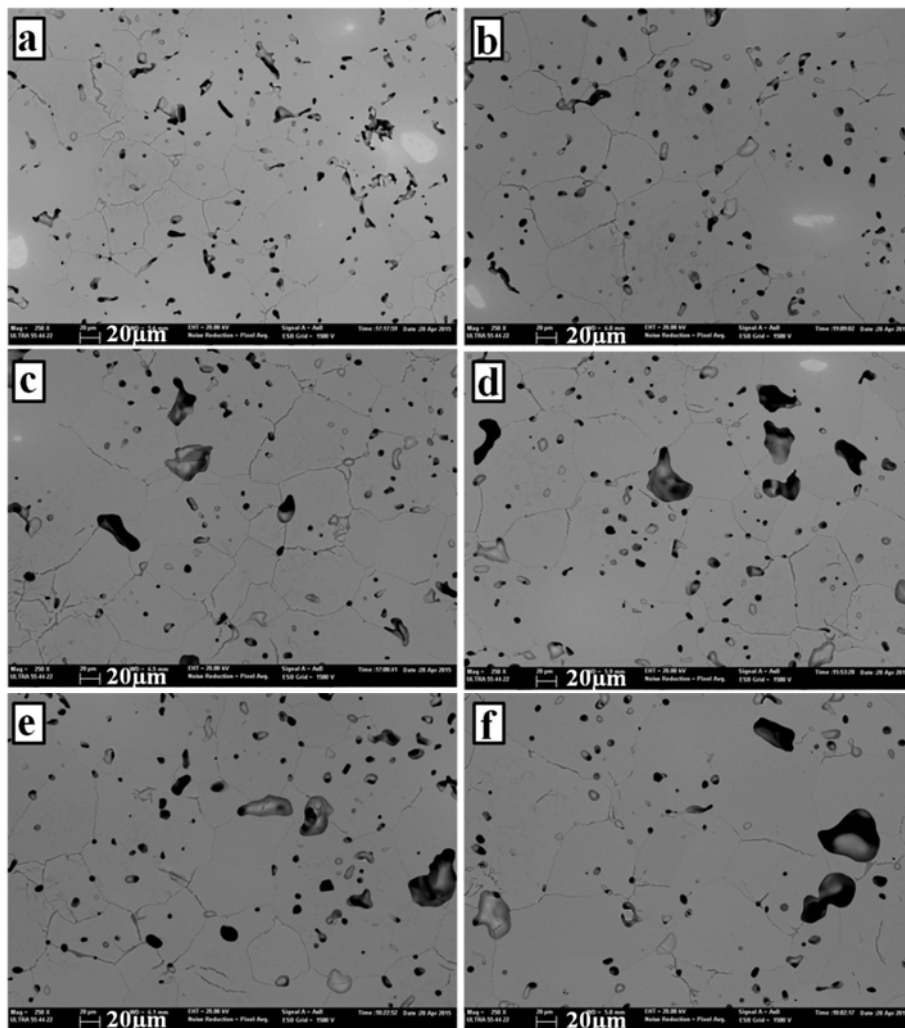


Figura 47: Imagen de electrones retrodispersados de microscopía electrónica de barrido de las aleaciones a) Ti35Nb10Ta, b) Ti35Nb10Ta1.5Fe, c) Ti35Nb10Ta2Fe, d) Ti35Nb10Ta2.5Fe, e) Ti35Nb10Ta3Fe y f) Ti35Nb10Ta4.5Fe sinterizadas a 1300°C.

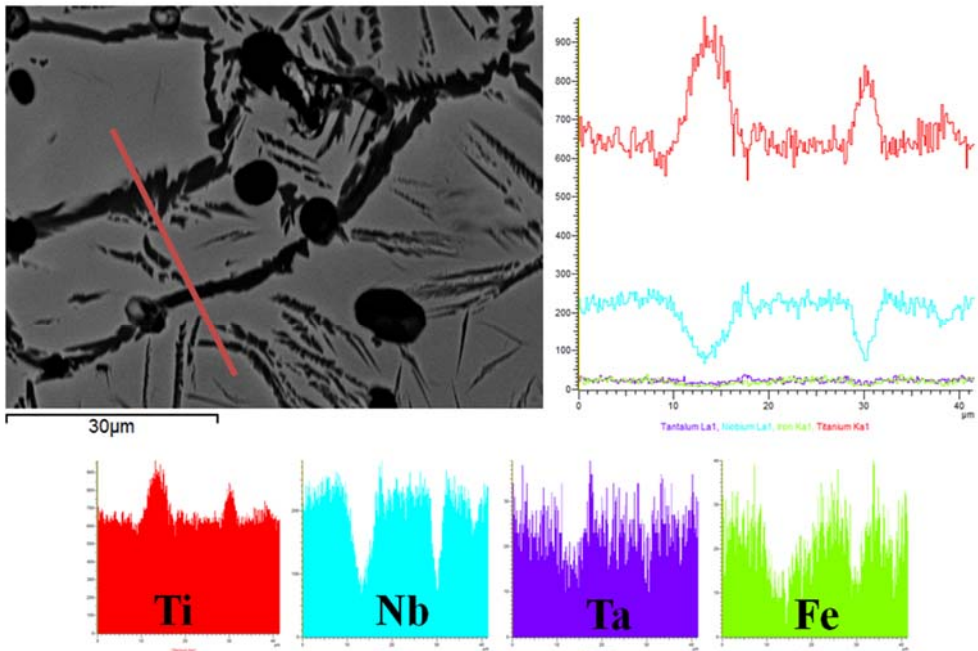


Figura 48: Microestructura de composición Ti35Nb10Ta2Fe sinterizada a 1250°C en la que se indica el análisis en línea realizado y los perfiles de distribución de elementos obtenidos.

Los mapas de distribución de elementos realizados nos muestran que el niobio se concentra en las regiones donde no se observa ningún borde de grano, véase Figura 49, además de en los puntos donde se revela la presencia de una falta de difusión del elemento en la aleación. Por otra parte la distribución del tantalio y del hierro se realiza de forma más homogénea, a pesar de presentar la tendencia de salir de la fase α .

Esta variación del contenido de los elementos de la aleación, es observable cuando se realizan análisis en las distintas zonas de la muestra. En la Figura 50 se indica la existencia de dos regiones, una en la que se distinguen los bordes de grano que se corresponde con una zona de fase $\alpha + \beta$ y otra zona de fase β , además de la presencia de las partículas de Nb donde existe una falta de difusión.

Los análisis para las diferentes regiones de la Figura 50 se recogen en la Tabla 34, en ellos se confirma la disminución de Nb en presencia de la fase α . Sin embargo, el contenido de tantalio muestra unos valores semejantes, alrededor del 11.5%, que son incluso ligeramente superiores a los teóricos, del 10% en peso.

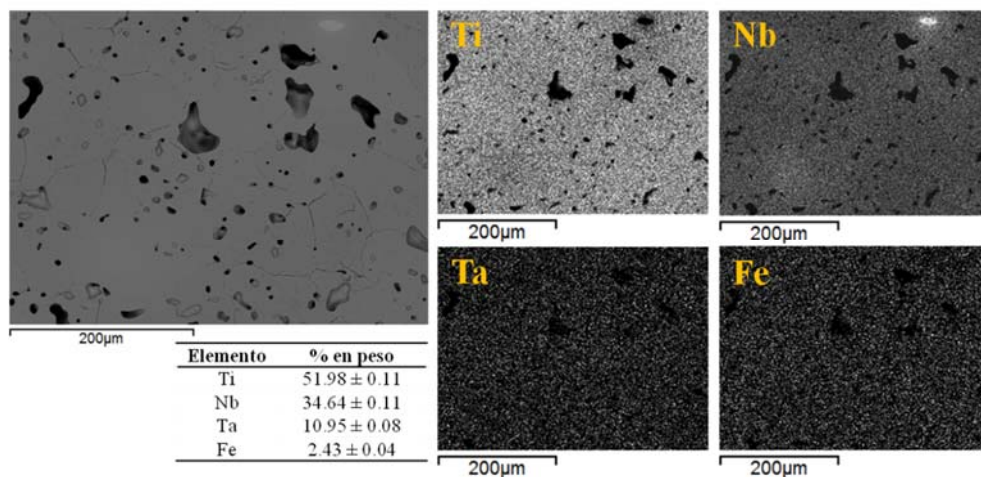


Figura 49: Microestructura de composición Ti35Nb10Ta2.5Fe sinterizada a 1300°C en la que se realiza un análisis de distribución de elementos y se presentan los mapas de distribución obtenidos.

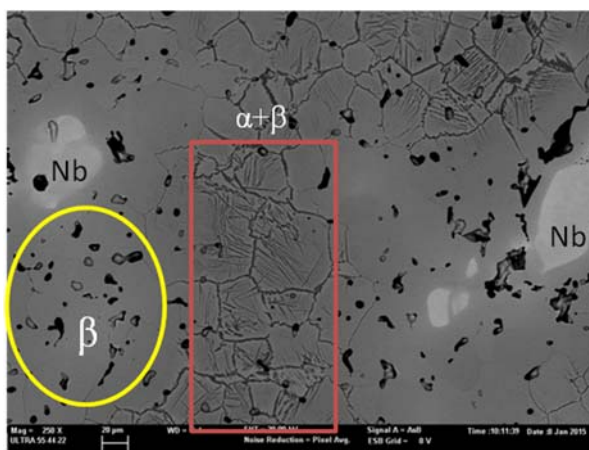


Figura 50: Aleación Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C con la indicación de las regiones de diferentes fases, una zona de fase β , en amarillo, y una zona con fase $\alpha + \beta$, en rojo.

Tabla 34: Porcentaje en peso de los elementos de aleación para la composición Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C en regiones de diferentes fases, una zona de fase β y una zona con fase $\alpha + \beta$.

Elemento	% Peso zona β	% Peso zona $\alpha + \beta$
Ti	51,76 \pm 0,96	58,80 \pm 0,63
Nb	36,70 \pm 2,34	29,48 \pm 0,54
Ta	11,54 \pm 1,75	11,72 \pm 0,09

Por otra parte se cuantifica mediante tratamiento de imagen el contenido de Nb residual que aparece en la aleación sin difundir, obteniendo los resultados de la Tabla 35. Parece que la adición de Fe produce una disminución del contenido de Nb sin difundir, pero no afecta significativamente al contenido que presenta falta de difusión para el 2 y el 2.5% de Fe. Por su parte, el incremento de la temperatura de sinterización si que consigue disminuir el Nb residual para porcentajes de Fe a partir del 2% en peso.

Tabla 35: Porcentaje de Nb sin difundir obtenido por análisis de imagen para las diferentes composiciones y temperaturas de sinterización.

Composición	% Nb a 1250°C	% Nb a 1300°C
Ti35Nb10Ta	2,63	2,70
Ti35Nb10Ta1.5Fe	1,18	1,15
Ti35Nb10Ta2Fe	2,93	0,29
Ti35Nb10Ta2.5Fe	2,60	0,28
Ti35Nb10Ta3Fe	1,31	0,51
Ti35Nb10Ta4.5Fe	1,07	0,45

En la Tabla 36 se recoge el tamaño de grano para las diferentes composiciones. Como se puede observar en las Figura 46 y Figura 47, se produce un incremento del tamaño de grano con el contenido de Fe en la aleación, con una tendencia lineal. El incremento de la temperatura de sinterización también produce un tamaño de grano mayor, que también va ligado a una mejor estabilización de la fase β .

Tabla 36: Tamaño de grano para las diferentes composiciones y temperaturas de sinterización.

Composición	Tamaño de grano (μm) 1250°C	Tamaño de grano (μm) 1300°C
Ti35Nb10Ta	44,83 \pm 2,22	55,07 \pm 3,32
Ti35Nb10Ta1.5Fe	49,84 \pm 0,70	67,27 \pm 6,58
Ti35Nb10Ta2Fe	48,16 \pm 1,91	61,50 \pm 0,22
Ti35Nb10Ta2.5Fe	60,20 \pm 5,34	66,09 \pm 4,90
Ti35Nb10Ta3Fe	60,33 \pm 1,87	68,62 \pm 3,97
Ti35Nb10Ta4.5Fe	67,20 \pm 0,86	76,64 \pm 2,13

5.3.4 Determinación de fases por XRD

La difracción de rayos x nos permite realizar la determinación de fases comparando con una base de datos de fases cristalinas. Los difractogramas obtenidos se presentan en la Figura 51 para la temperatura de sinterización de 1250°C y en la Figura 52 para la temperatura de sinterización de 1300°C. En ambos casos se encuentran los picos de mayor intensidad correspondientes a la fase β y pequeños picos que se corresponden con la fase α , que por lo general disminuyen su intensidad con el incremento del contenido de Fe llegando incluso a desaparecer en algunos casos.

Utilizando el método Rietveld se obtienen los contenidos de fases detectados, teniendo en cuenta que para contenidos por debajo del 5% es difícil definir los contenidos y el error en la medida se incrementa. Estos contenidos se comparan con los obtenidos mediante tratamiento de imagen en la Tabla 37.

Los valores obtenidos mediante los dos métodos son semejantes, con un mayor contenido de fase α para la composición de Ti35Nb10Ta cuando la temperatura de sinterización es de 1250°C. Se confirma la disminución del porcentaje de α con la adición de Fe pasando de un 7,66 para Ti35Nb10Ta a 1250°C a contenidos cercanos a cero cuando se añade un 4.5% de Fe. La adición de pequeños contenidos de Fe, 1.5% en peso, ya produce una disminución del 43% respecto a la aleación sin Fe, que se convierte en un 83% menos de fase α cuando la temperatura de sinterización es mayor.

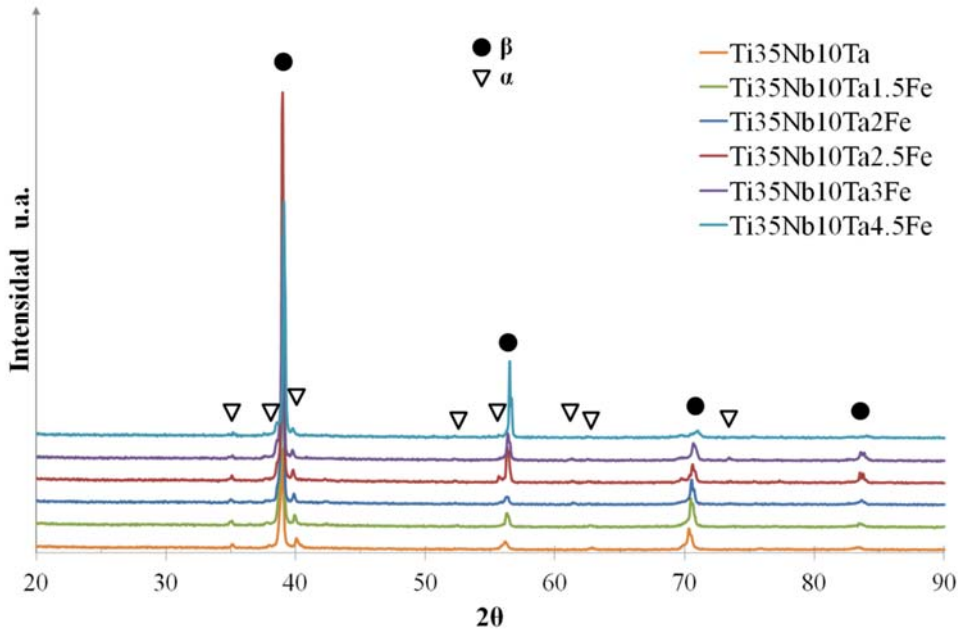


Figura 51: Difracción de rayos x para las composiciones sinterizadas a 1250°C.

Tabla 37: Porcentaje de fase alfa para las diferentes composiciones y temperaturas de sinterización obtenidos por tratamiento de imagen y mediante ajuste de fases por el método Rietveld del difractograma.

Composición	Tratamiento de imagen		DRX	
	% Alfa 1250°C	% Alfa 1300°C	% Alfa 1250°C	% Alfa 1300°C
Ti35Nb10Ta	7,66	3,09	8,37	4,73
Ti35Nb10Ta1.5Fe	4,29	0,02	5,42	3,61
Ti35Nb10Ta2Fe	3,71	0,59	4,55	1,33
Ti35Nb10Ta2.5Fe	3,28	1,13	3,09	1,05
Ti35Nb10Ta3Fe	2,39	0,00	2,52	0,55
Ti35Nb10Ta4.5Fe	0,96	0,00	0,81	0,30

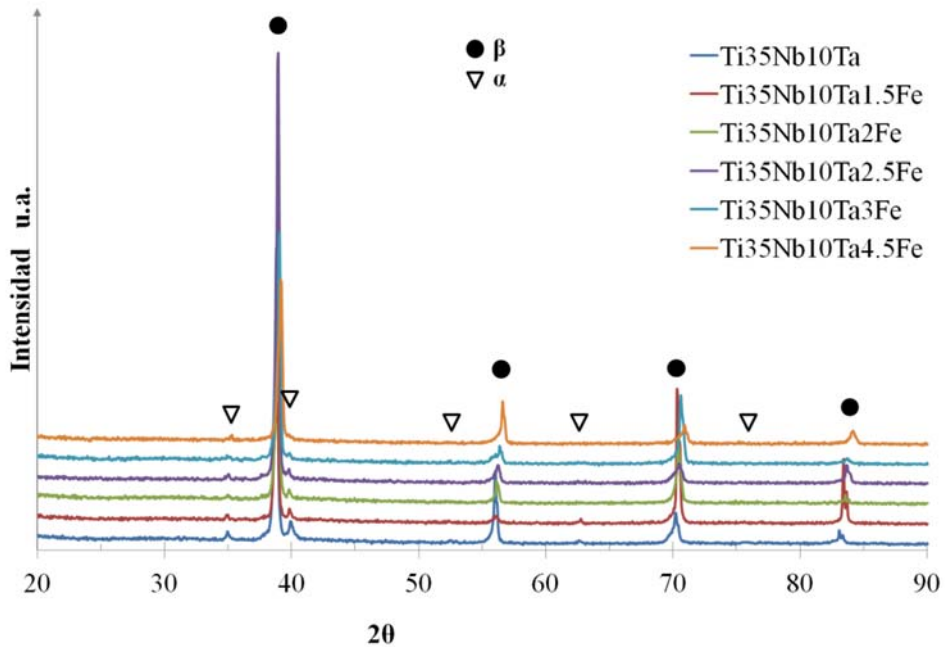


Figura 52: Difracción de rayos x para las composiciones sinterizadas a 1300°C.

Los ajustes de los difractogramas utilizando el método Rietveld se realizan hasta obtener valores de ajuste R_s inferiores a 7 y valores de χ^2 inferiores o cercanos a 5. Algunos de los ajustes realizados se muestran en la Figura 53, en los que se observan los valores experimentales en rojo, la curva ajustada en negro y la variación entre los valores experimentales y el ajuste en azul, para las composiciones Ti35Nb10Ta y Ti35Nb10Ta1.5Fe sinterizadas a 1250°C.

Para las muestras sinterizadas a 1300°C, que presentan un menor contenido de fase α , se muestran los ajustes para las composiciones Ti35Nb10Ta2Fe y Ti35Nb10Ta4.5Fe, en la Figura 54. Los valores de la calidad del ajuste resultan algo más elevados, debido a la dificultad de detectar contenidos tan bajos de fase, ya que la técnica tiene la limitación de que cuando el contenido de fase a estudiar es inferior al 5% en volumen el error cometido en el ajuste se incrementa. Aun así, la tendencia observada y las cantidades de fase obtenidas son semejantes cuando se calcula mediante XRD o mediante tratamiento de imagen. Solo en el caso de las composiciones con 1.5 y 2% de Fe sinterizadas a 1300°C se ha obtenido un menor contenido de fase α en la región estudiada con tratamiento de imagen, véase la Tabla 37.

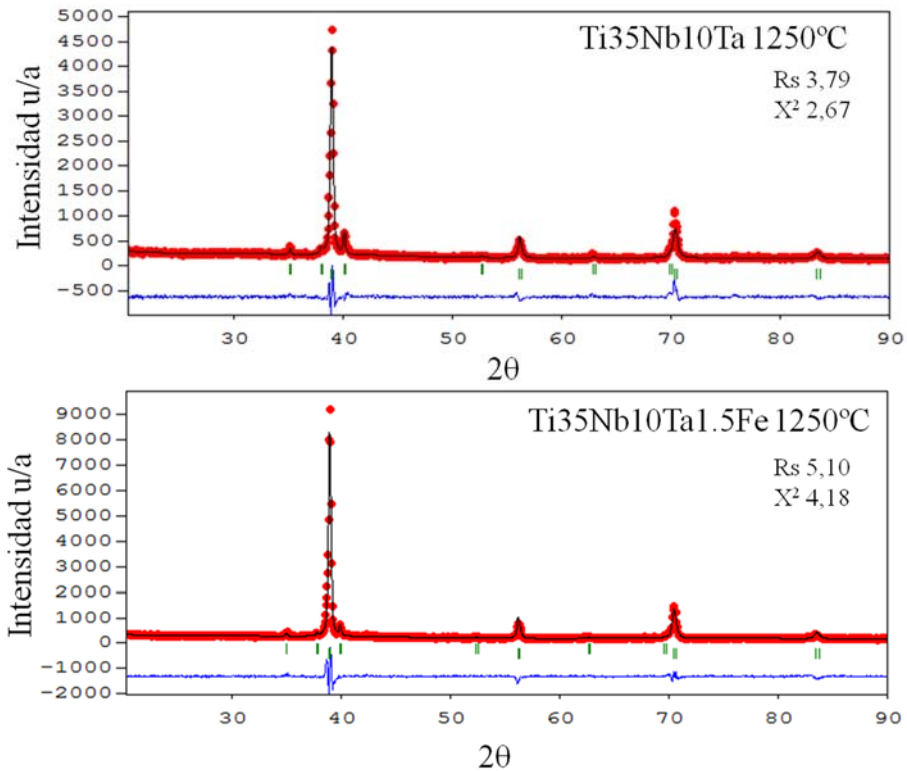


Figura 53: Ajustes Rietveld para las muestras $Ti_{35}Nb_{10}Ta$ y $Ti_{35}Nb_{10}Ta_{1.5}Fe$ sinterizadas a $1250^{\circ}C$.

La variación de la composición también tiene un efecto sobre el parámetro de red. De los datos para las diferentes composiciones se calcula el parámetro de red, a , de la fase β , cúbica, que se recogen en la Tabla 38. Este parámetro de red presenta unos valores bibliográficos de 3,31 para el $Ti-\beta$ y de 3,286 para $Ti-Nb \beta$ (*ICSD web*, 2016), ambos parámetros son mayores que los obtenidos en los ensayos de XRD, que muestran una tendencia a disminuir con la adición de Fe a la aleación. Sin embargo, al utilizar una temperatura de sinterización mayor se obtiene un parámetro de red ligeramente mayor hasta adiciones de Fe del 2.5%, que para contenidos de Fe mayores invierte la tendencia resultando en un parámetro de red ligeramente menor que para la temperatura de $1250^{\circ}C$.

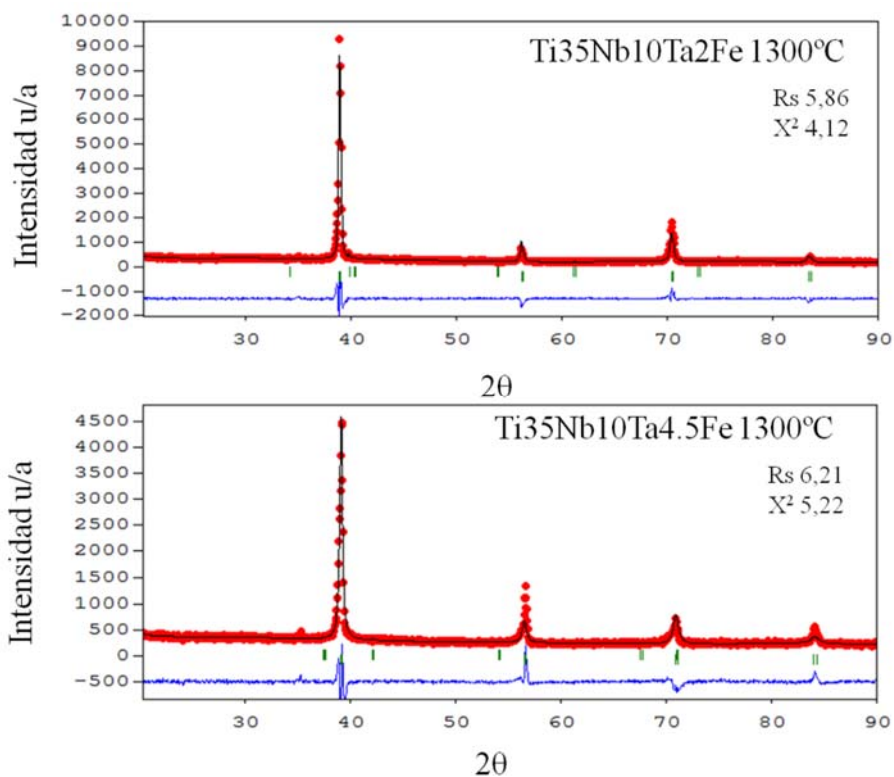


Figura 54: Ajustes Rietveld para las muestras Ti35Nb10Ta2Fe y Ti35Nb10Ta4.5Fe sinterizadas a 1300°C.

Tabla 38: Parámetro de red a en Å de la fase β obtenido con el pico de difracción (110) para las diferentes composiciones y temperaturas de sinterización.

Composición	a (Å) para 1250°C	a (Å) para 1300°C
Ti35Nb10Ta	3,266	3,278
Ti35Nb10Ta1.5Fe	3,266	3,274
Ti35Nb10Ta2Fe	3,262	3,270
Ti35Nb10Ta2.5Fe	3,262	3,266
Ti35Nb10Ta3Fe	3,262	3,258
Ti35Nb10Ta4.5Fe	3,254	3,250

5.3.5 Orientación cristalina mediante EBSD

Lo primero que confirmamos mediante el uso de la técnica EBSD es las fases presentes. Analizando las líneas de Kikuchi sólo se ha encontrado dos redes cristalinas, la correspondiente a la fase α hexagonal y la correspondiente a la fase β cúbica. En la Figura 55 se muestra la región y las fases determinadas para la composición Ti35Nb10Ta sinterizada a las dos temperaturas de trabajo.

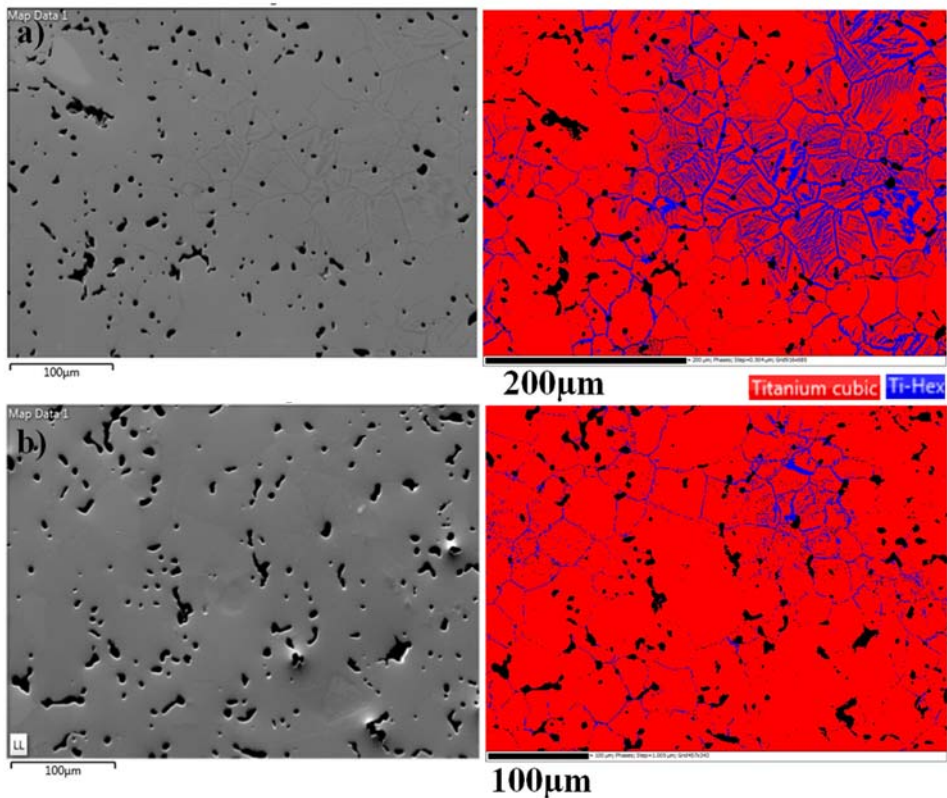


Figura 55: Región de estudio y fases obtenidas por EBSD para la muestra a) Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C y b) Ti35Nb10Ta sinterizada a 1300°C.

La orientación cristalina de las muestras se presenta en los respectivos diagramas de color IPF (*Inverse Pole Figure*) en la dirección Z de la Figura 56, estos diagramas nos muestran que la orientación cristalina obtenida tras la sinterización es aleatoria y por tanto no presenta texturas. Además, facilita mucho distinguir los distintos granos, confirmando el aumento del tamaño de grano con la adición de Fe

y con el incremento de la temperatura de sinterización. Por otra parte, se observa que la fase α que aparece en el interior de los granos de fase β , en forma de láminas, de forma general mantiene la misma orientación dentro del grano, apareciendo a veces diferentes grupos de orientación de fase α en el interior de un grano de fase β .

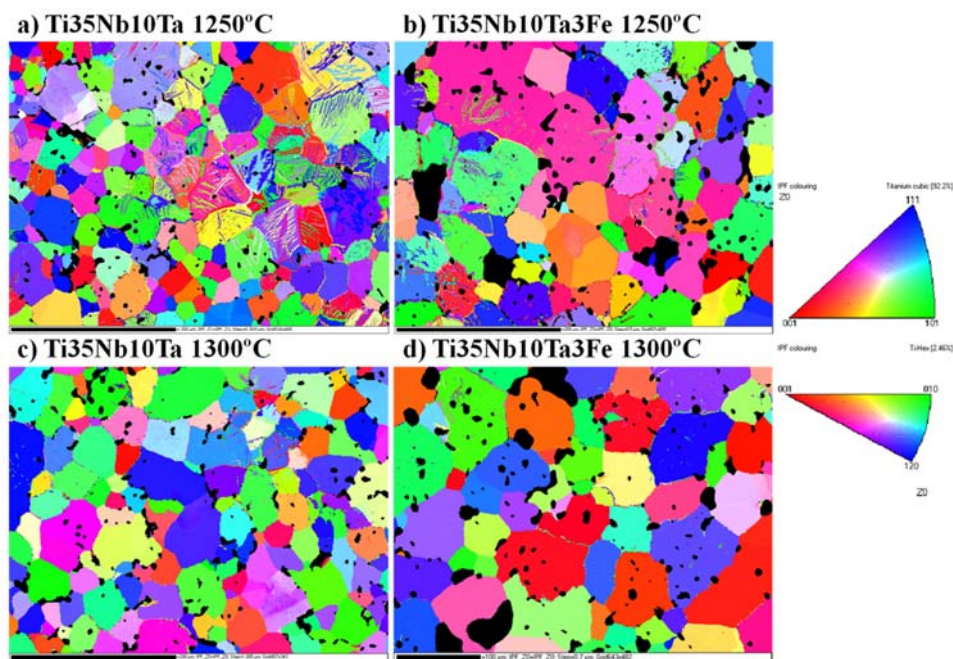


Figura 56: Figura de polos inversa de la orientación cristalina en la dirección z (IPF-Z) para las muestras a) Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C, b) Ti35Nb10Ta3Fe sinterizada a 1250°C, c) Ti35Nb10Ta sinterizada a 1300°C y d) Ti35Nb10Ta3Fe sinterizada a 1300°C.

Estudiando las relaciones de orientación entre las dos fases obtenemos que la fase α que está en borde de grano no presenta ninguna orientación preferente respecto a los granos β adyacentes (Figura 57), sin embargo, la fase α en el interior de los granos de fase β si que muestra una relación de orientación con dichos granos (Figura 58).

No aparece ninguna variante preferente a la hora de la formación de la fase α . Pero la relación de orientación obtenida $(110)_\beta // (0001)_\alpha$ es semejante a la indicada por otros autores (Fisher and Renken, 1964; Rhodes and Williams, 1975; Menon and Aaronson, 1986; Furuhashi *et al.*, 1996; Xu *et al.*, 2012).

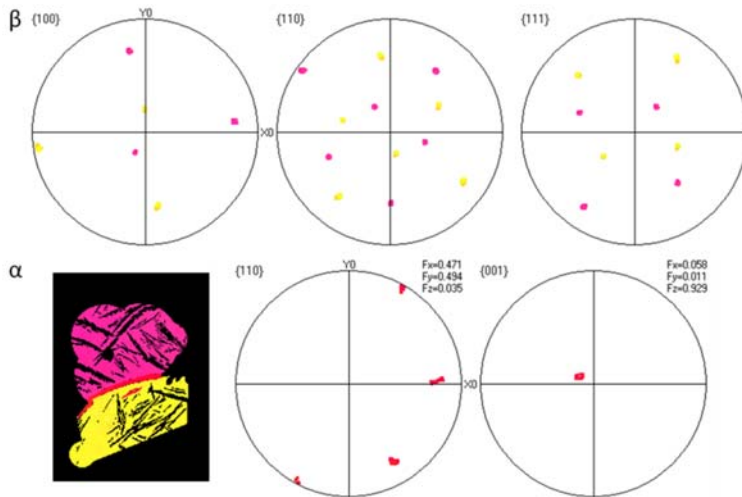


Figura 57: Figura de polos para el sistema cúbico y el sistema hexagonal de la selección de una fase α intergranular con los granos β adyacentes para la muestra Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C.

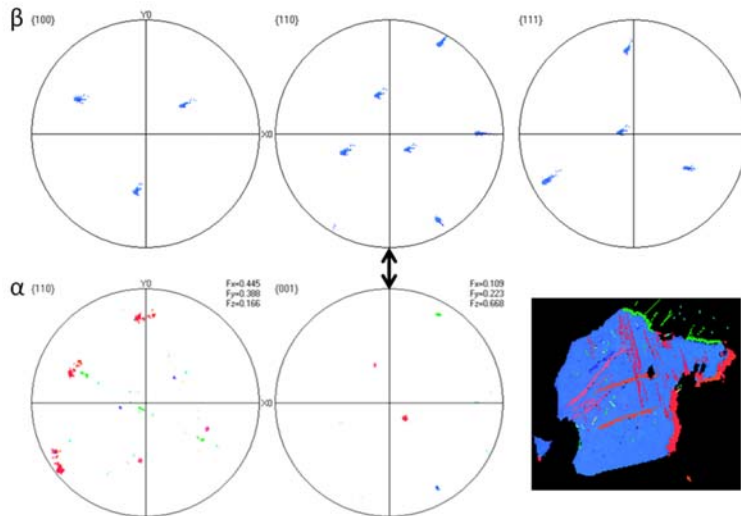


Figura 58: Figura de polos para el sistema cúbico y el sistema hexagonal de la selección de una fase α interior al grano β para la muestra Ti35Nb10Ta sinterizada a 1300°C.

5.3.6 Microscopía electrónica de transmisión

Debido a la microestructura de las muestras, la región de estudio en Microscopía electrónica de transmisión (TEM) es de gran importancia, puesto que dicha región es muy pequeña. Por ese motivo se obtienen imágenes y difracción de electrones de área seleccionada (SADP) en una región $\alpha + \beta$ (Figura 59). Mediante difracción de electrones se ha reconocido la presencia de fase ω precipitada en el interior de la fase β , esta fase ω manométrica no había sido descubierta mediante difracción de rayos x debido a su tamaño y su baja relación volumétrica.

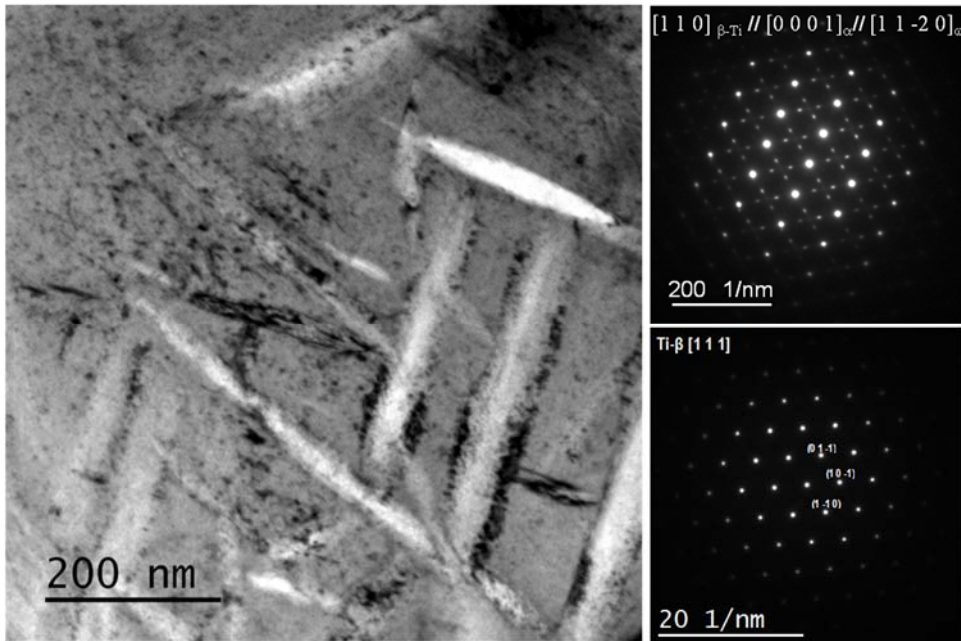


Figura 59: Imagen de TEM de una zona $\alpha + \beta$ para la composición Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C, con diferentes SADP el primero donde se puede ver la relación de orientación entre las tres fases encontradas $[110]_{\beta}||[0001]_{\alpha}||[11-20]_{\omega}$ y otro en el que se identifica el eje de zona $[111]$ de la fase β .

La determinación de las fases en los patrones de difracción de electrones se realiza mediante la comparación de las posiciones obtenidas con posiciones calculadas para las diferentes fases estudiadas. En la Figura 60 se muestra un patrón con las tres fases identificadas (α , β y ω), semejante al de la Figura 59, pero con un mayor contenido de fase α . Esto nos permite identificar los puntos de mayor tamaño e intensidad en el SADP con los puntos azules en Figura 60 b, que se corresponden

con la fase β en el eje de zona $[110]_{\beta}$. Los puntos de gran intensidad, pero de diámetro pequeño en el SADP, se identifican con los círculos rojos de la Figura 60 b, que se corresponden con la fase α en el eje de zona $[0001]_{\alpha}$, quedando los puntos de menor intensidad y simétricos que aparecen alrededor de los puntos de fase α relacionados con la fase ω (que también es hexagonal). La relación de orientación entre las fases resulta finalmente, tal como se ha determinado anteriormente $[110]_{\beta} \parallel [0001]_{\alpha} \parallel [11-20]_{\omega}$ de acuerdo a lo encontrado por otros autores (Frost *et al.*, 1954; Silcock, Davies and Hardy, 1955; Bagariatskii, Nosova and Tagunova, 1958; Bagariatskii and Nosova, 1959; Tang, Ahmed and Rack, 2000; Ping *et al.*, 2006).

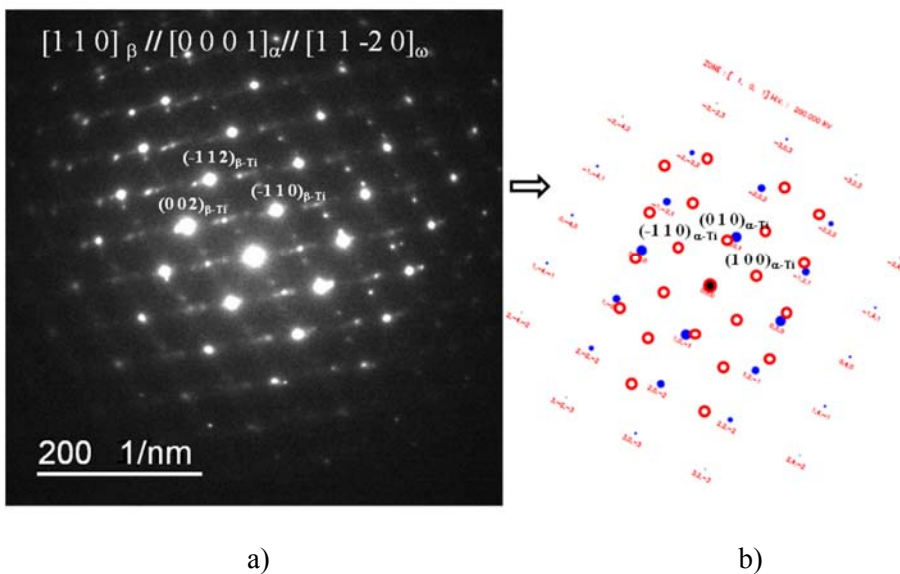


Figura 60: a) Patrón de difracción de electrones con las tres fases (α , β y ω) y b) el modo de identificación mediante comparación con los patrones correspondientes de dichas fases.

Como la morfología de la muestra permite realizar análisis sobre una única fase, se comprueba la distribución de los elementos en su porcentaje en peso en las diferentes fases, los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 39.

Los análisis EDS realizados en el TEM confirman que el Nb y el Ta se acumulan en la fase β , observándose una disminución de estos elementos y un aumento de Ti en la fase α . De forma semejante a los resultados obtenidos en los microanálisis realizados en SEM, en los que se muestra que el Fe también presenta una tendencia a acompañar al Nb y Ta en la fase β (Figura 48 y Figura 49).

Tabla 39: Porcentaje en peso para la fase β y para la fase α de la muestra de composición Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C.

Elemento	% en peso	
	Fase β	Fase α
Ti	50,37	86,23
Nb	35,91	8,59
Ta	13,72	5,18

Si comparamos las imágenes en campo claro y en campo oscuro de la Figura 61, podemos distinguir la precipitación de la fase ω nanométrica. Se ha identificado el eje de zona $[011]_{\beta}$, y, variando la intensidad, es posible ver en el SADP los puntos simétricos que corresponden a la fase ω , alrededor de los puntos de difracción de la fase β en la orientación $[011]_{\beta}$, relaciones indicadas anteriormente por otros investigadores (Nag *et al.*, 2009; Ng *et al.*, 2011).

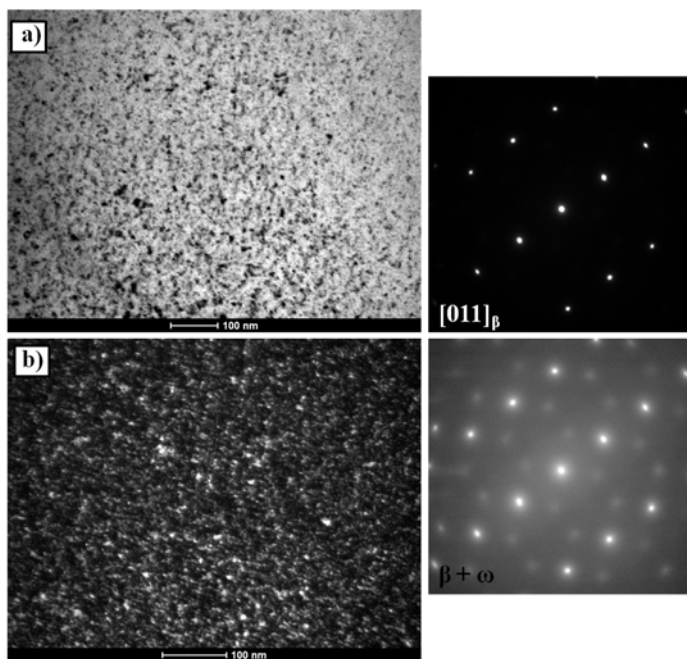


Figura 61: Imágenes TEM de la muestra Ti35Nb10Ta3Fe sinterizada a 1250°C en a) campo claro y b) campo oscuro, con el SADP en el que se identifica el eje de zona $[011]_{\beta}$ y se obtienen los puntos correspondientes a la fase ω , simétricamente alrededor de los de fase β .

Con intención de tener una referencia de las orientaciones, para comparar con las muestras que deformamos mediante torsión a alta presión, se estudia una región $\alpha+\beta$ de la composición Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C mediante un sistema automático de medida de la orientación cristalina (ACOM, *Automatic Crystal Orientation Measurements*) para obtener la información de las fases y la orientación cristalina (Rauch and Véron, 2014; Sun et al., 2015). Dado que el programa recoge los patrones de difracción para cada punto, permite la obtención de imágenes virtuales de campo claro, (VBF, *Virtual Bright Field*). En la Figura 62 se muestran una imagen VBF, un mapa de orientaciones y la distribución de las fases resultante de la región $\alpha+\beta$ estudiada. Debido al tamaño nanométrico de la fase ω , no es posible detectarla mediante dicho sistema. Dentro de la fase β se obtienen orientaciones parecidas, con una pequeña variación de la orientación indicada en la variación del tono en el mapa de orientaciones. Por otra parte, la fase α muestra una misma orientación cristalina cuando las agujas crecen en la misma dirección. En este caso la fase α estudiada está en el interior de un grano de fase β . El hecho de que conserven orientaciones según el crecimiento de las láminas confirma lo que se ha observado anteriormente mediante EBSD.

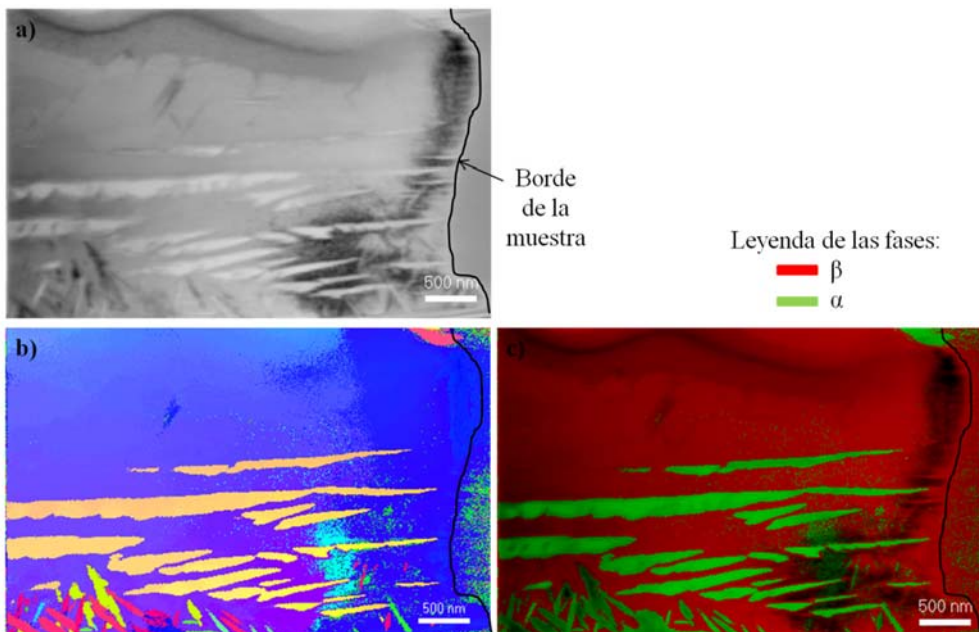


Figura 62: Estudio ACOM en una zona $\alpha + \beta$ para la composición Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C donde: a) imagen virtual de campo claro, b) mapa de orientaciones y c) imagen de distribución de fases, obtenidas con el programa ASTAR.

5.4 Resistencia frente a la corrosión

En el estudio de la resistencia a la corrosión, es muy importante la superficie de contacto entre electrodo y electrolito. La porosidad superficial puede afectar al área real del contacto. Sin embargo, al calcular la influencia de los poros, no se ha observado variación en el área de contacto, y por tanto se toma el valor del área, expuesto en el apartado 4 de esta tesis, de $0,78 \text{ cm}^2$.

5.4.1 Potencial a circuito abierto

Del ensayo del potencial a circuito abierto (OCP) se obtienen las medidas de su valor en función del tiempo, mostradas en la Figura 63, en las que se observa la estabilización del potencial cuando estamos a circuito abierto después de liberar el potencial aplicado de -1.1 V .

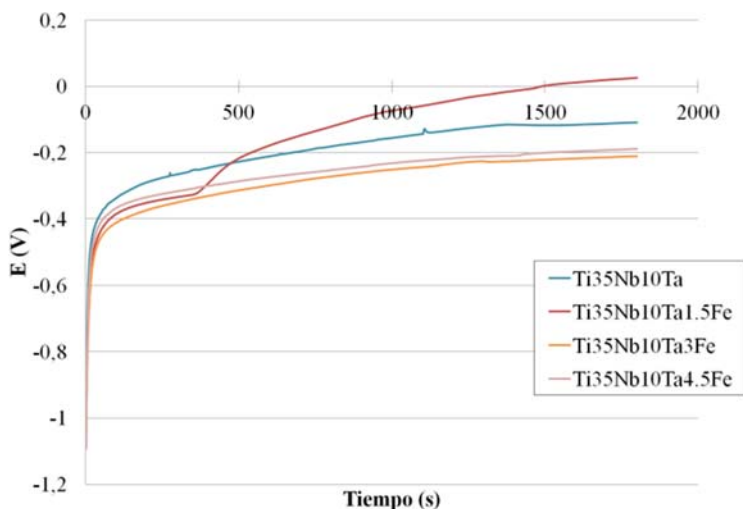


Figura 63: Evolución temporal del potencial a circuito abierto para cada una de las composiciones estudiadas.

Los valores promedios obtenidos se recogen en la Tabla 40, donde se observa que se obtienen valores entre $-0,1$ y 0 V para todos los materiales ensayados. En las aleaciones pasivas, cuanto más alto sea el valor de OCP mayor será la resistencia a la corrosión, presentando una respuesta más noble, y valores más bajos indicarán una menor resistencia a la corrosión, pudiendo llegar a sufrir una disolución activa.

Tabla 40: Valores medios y desviación estándar del OCP para las distintas aleaciones de titanio en SBF a 37°C.

Aleaciones	OCP (V)
Ti35Nb10Ta	-0,096 ± 0,113
Ti35Nb10Ta1.5Fe	0,004 ± 0,029
Ti35Nb10Ta3Fe	-0,112 ± 0,110
Ti35Nb10Ta4.5Fe	-0,087 ± 0,130

Si representamos el valor promedio y la desviación típica, Figura 64, se confirma que todos los resultados son semejantes y que no hay ninguna influencia significativa de la composición química de la aleación sobre el OCP. Únicamente cuando el contenido de Fe del 1.5%, se obtiene un OCP de 0,004V que representa un comportamiento ligeramente más noble, pero las diferencias no son significativas.

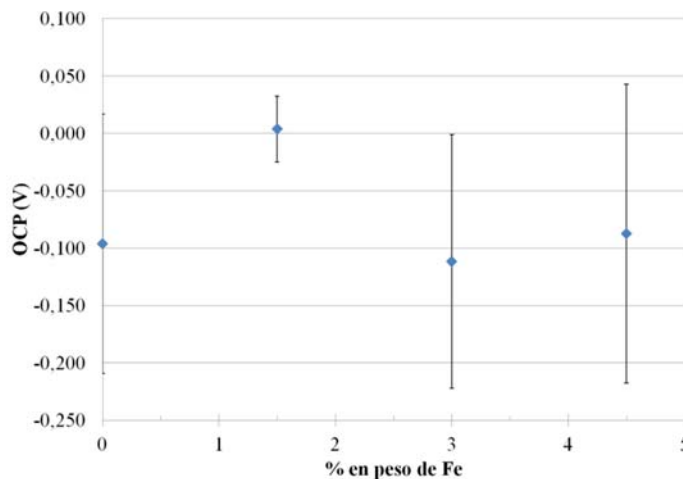


Figura 64: Potencial a circuito abierto medio en función del contenido en Fe para cada aleación estudiada.

5.4.2 Cinética de pasivación

La cinética de pasivación se ha estudiado para las composiciones Ti35Nb10Ta y Ti35Nb10Ta3Fe a los potenciales aplicados de 0, 1 y 2 V. Esta cinética de

pasivación está relacionada con la velocidad a la que la aleación presenta la formación de su capa pasiva. En la Figura 65 se muestran la evolución temporal de la densidad de corriente para los diferentes potenciales aplicados en la composición Ti35Nb10Ta.

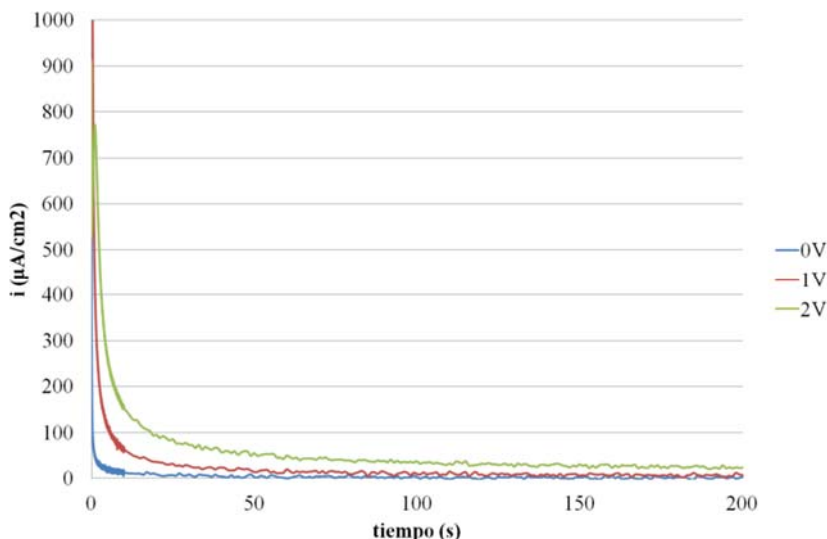


Figura 65: Evolución temporal de la densidad de corriente del Ti35Nb10Ta a los diferentes potenciales aplicados en SBF a 37°C.

La densidad de corriente de pasivación (i_{pp}) es una medida cuantitativa de la velocidad de disolución pasiva, la densidad de corriente de pico (i_{pico}) se genera como consecuencia de la aplicación de un sobrepotencial de -1,2V al potencial aplicado. Cuando se aplica un potencial pasivo se forman cationes metálicos que al combinarse con el oxígeno forman una capa pasiva, la densidad de carga de pasivación (Q) es proporcional a los cationes formados, es decir, a la cantidad de metal que es oxidado a un potencial determinado durante el tiempo de pasivación de la superficie y se obtienen de la integral del área bajo la curva densidad de corriente frente al tiempo. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 41, donde se ve que la densidad de corriente de pasivación se incrementa con el potencial aplicado, pero no se observan diferencias con el contenido en hierro de la aleación. La densidad de corriente de pico disminuye, presentando una mayor diferencia con el contenido de Fe de la aleación para potenciales de 0V. Esto indica que, a medida que aumenta el potencial la velocidad de disolución pasiva de las aleaciones de titanio también aumenta. La carga de pasivación va aumentando, para mayores potenciales aplicados.

Tabla 41: Valores de densidad de corriente de pasivación, densidad de corriente de pico y la energía de pasivación para el Ti35Nb10Ta y Ti35Nb10Ta3Fe a distintos potenciales pasivos.

composición	E (V)	i_{pp} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i_{pico} (mA/cm^2)	Q (mC/cm^2)
Ti35Nb10Ta	0	1,18	2,43	3,35
Ti35Nb10Ta3Fe		0,91	6,77	4,54
Ti35Nb10Ta	1	1,92	3,42	18,79
Ti35Nb10Ta3Fe		2,06	3,37	16,24
Ti35Nb10Ta	2	6,9	0,91	55,64
Ti35Nb10Ta3Fe		8,02	1,65	59,62

5.4.3 Espectroscopía de impedancias electroquímicas

La espectroscopía de impedancias electroquímica (EIS) se ha realizado al OCP para las aleaciones Ti35Nb10Ta con % de Fe en peso del 0, 1.5, 3 y 4.5%. En la Figura 66 se presentan los resultados experimentales obtenidos en forma de diagrama de Nyquist y de diagramas de Bode. Se puede observar que para la muestra Ti35Nb10Ta4.5Fe sólo se representan dos ensayos, esto es debido a la interrupción de la adquisición de datos, que no permitió obtener unos resultados comparables en el tercer ensayo.

En la Tabla 42 se recogen los parámetros utilizados para realizar el ajuste con el circuito equivalente en paralelo, figura 31 del apartado 4 materiales y métodos, obteniendo R_s , R_{ct} , y R_{film} para las resistencias, CPE_{dl} y CPE_{film} para los elementos de fase constante y n_{dl} y n_{film} para los exponentes. Con estos valores y utilizando las ecuaciones 24, 25 y 26 calculamos la resistencia de la capa pasiva, R_p , la capacitancia de doble capa, C_{dl} , y la capacitancia del film, C_{film} , que se presentan en la Tabla 43. En todos los casos el valor de chi-cuadrado (χ^2) es del orden de 10^{-4} .

Se observa que la resistencia de la capa pasiva es mayor para el Ti35Nb10Ta, al contrario de las capacitancias, que tanto la capacitancia de doble capa como la del film resultan más elevadas con la adición de hierro en la aleación. La tendencia mostrada por C_{dl} es de ir aumentando con el incremento del contenido de Fe, al contrario que C_{film} es muy elevada con un 1.5% de Fe pero disminuye cuando el porcentaje de hierro en la aleación aumenta.

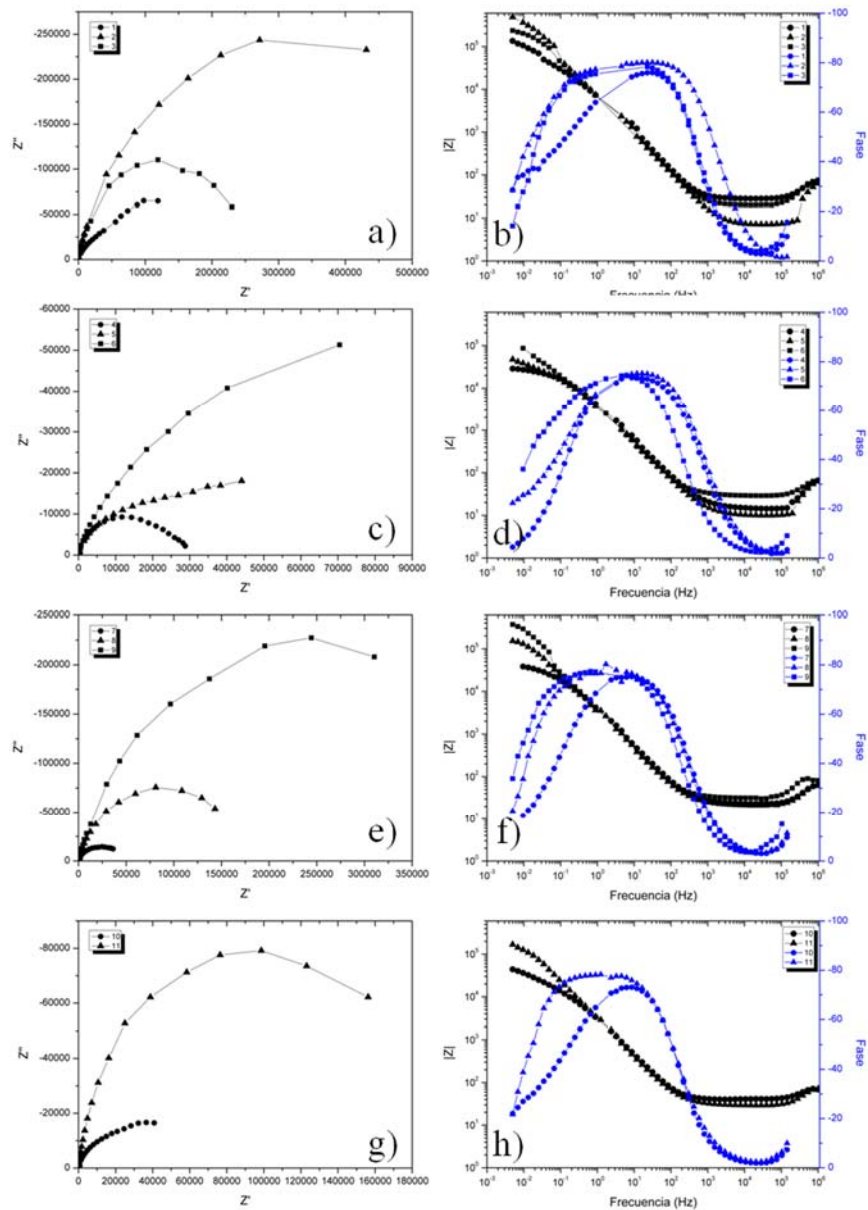


Figura 66: Diagrama de Nyquist y de Bode, respectivamente, de las composiciones a) y b) Ti35Nb10Ta, c) y d) Ti35Nb10Ta1.5Fe, e) y f) Ti35Nb10Ta3Fe y g) y h) Ti35Nb10Ta4.5Fe.

Tabla 42: Resultados del ajuste de los espectros de impedancias a OCP utilizando circuito equivalente paralelo de la figura 31.

Aleación	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n_{dl}	R_{ct} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{film} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n_{film}	R_{film} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Ti35Nb10Ta	28,1	15,4	0,96	6,7	34,7	0,59	209,8
	7,2	20,3	0,94	24,7	6,2	1,00	427,2
	20,1	25,6	0,91	48,1	9,0	1,00	195,2
Ti35Nb10Ta1.5Fe	15,1	45,2	0,86	16,0	77,6	0,60	12,3
	10,1	53,6	0,87	15,3	92,9	0,49	59,3
	29,7	56,7	0,87	32,4	50,2	0,77	98,7
Ti35Nb10Ta3Fe	23,6	47,8	0,88	19,8	86,3	0,55	31,1
	21,9	52,6	0,89	39,3	16,2	1,00	133,8
	32,1	34,7	0,94	0,3	8,8	1,00	440,4
Ti35Nb10Ta4.5Fe	40,1	52,5	0,90	7,6	77,9	0,51	59,9
	30,1	60,0	0,89	64,2	5,9	1,00	125,1

Tabla 43: Capacitancia de doble capa, capacitancia del film y resistencia de la capa pasiva de las aleaciones de titanio estudiadas a OCP.

Aleaciones	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	C_{film} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Ti35Nb10Ta	$11,6 \pm 1,0$	$9,2 \pm 3,2$	$303,9 \pm 128,9$
Ti35Nb10Ta1.5Fe	$17,6 \pm 3,6$	$70,2 \pm 31,0$	$78,0 \pm 51,5$
Ti35Nb10Ta3Fe	$21,2 \pm 2,4$	$38,2 \pm 44,6$	$221,6 \pm 199,4$
Ti35Nb10Ta4.5Fe	$26,7 \pm 1,2$	$23,8 \pm 25,3$	$128,4 \pm 86,1$

También se han realizado EIS a potenciales aplicados de 0, 1 y 2 V para las aleaciones Ti35Nb10Ta, Ti35Nb10Ta1.5Fe y Ti35Nb10Ta3Fe. Los ajustes se realizan de forma análoga a la explicada para el EIS a OCP, considerando el mismo circuito eléctrico equivalente. Los resultados de estos ajustes se presentan en la Tabla 44 y los cálculos para obtener la resistencia de la capa pasiva y las capacitancias, de doble capa y del film, se presentan en la Tabla 45. En todos los casos el valor de chi-cuadrado (χ^2) es del orden de 10^{-4} .

Tabla 44: Resultados del ajuste de los espectros de impedancias a potenciales aplicados de 0, 1 y 2V utilizando circuito equivalente paralelo de la figura 31.

Aleación	E(V)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n_{dl}	R_{ct} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{film} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n_{film}	R_{film} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Ti35Nb10Ta	0	18,7	115,9	0,93	2,8	103,8	0,60	462,8
	1	48,6	73,1	0,94	128,6	53,1	0,86	472,6
	2	46,2	42,1	0,96	47,5	72,1	0,87	64,7
Ti35Nb10Ta1.5Fe	0	10,1	496,4	0,84	23,4	799,5	0,50	248,2
	1	27,2	157,1	0,89	74,8	38,7	0,94	489,1
	2	15,1	98,4	0,91	36,6	83,1	0,98	37,9
Ti35Nb10Ta3Fe	0	11,8	40,6	0,85	3,1	82,9	0,72	217,9
	1	14,4	16,8	0,90	118,4	8,4	0,89	138,5
	2	15,2	10,4	0,90	49,9	24,8	0,80	15,1

Tabla 45: Capacitancia de doble capa, capacitancia del film y resistencia de la capa pasiva para las aleaciones estudiadas.

Aleación	E(V)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	C_{film} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Ti35Nb10Ta	0	75	45	465,6
	1	51	70	601,2
	2	32	80	112,1
Ti35Nb10Ta1.5Fe	0	180	13673	271,6
	1	80	41	563,9
	2	50	84	74,5
Ti35Nb10Ta3Fe	0	11	49	221,0
	1	6	8	256,9
	2	4	18	65,1

5.4.4 Curvas potenciodinámicas

Las curvas potenciodinámicas obtenidas se muestran en la Figura 67, Figura 68, Figura 69 y Figura 70 donde se observa una buena repetitividad en los ensayos.

Para el caso de las aleaciones Ti35Nb10Ta1.5Fe y Ti35Nb10Ta4.5Fe, se han representado solamente los dos ensayos válidos.

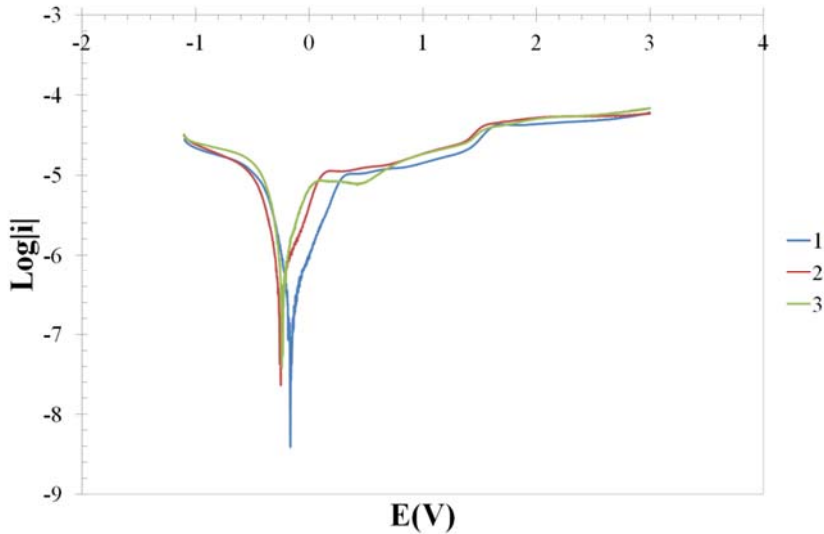


Figura 67: Curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb10Ta en SBF a 37°C.

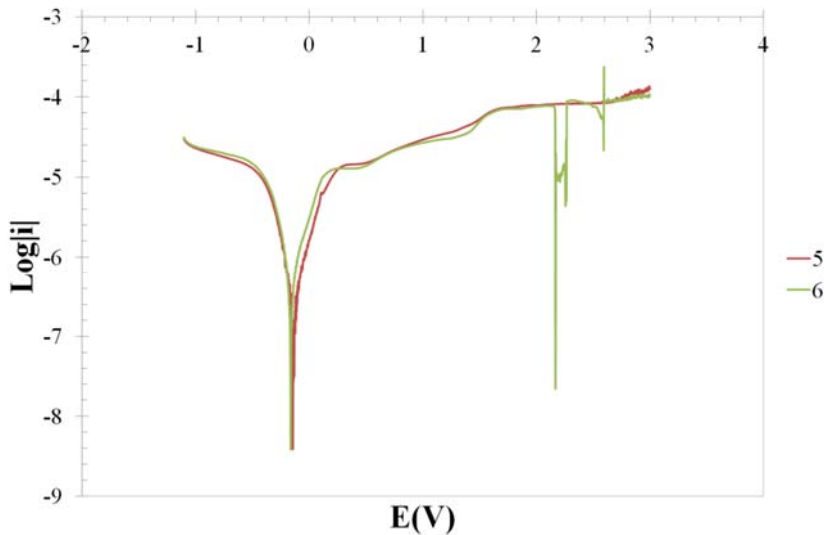


Figura 68: Curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb10Ta1.5Fe en SBF a 37°C.

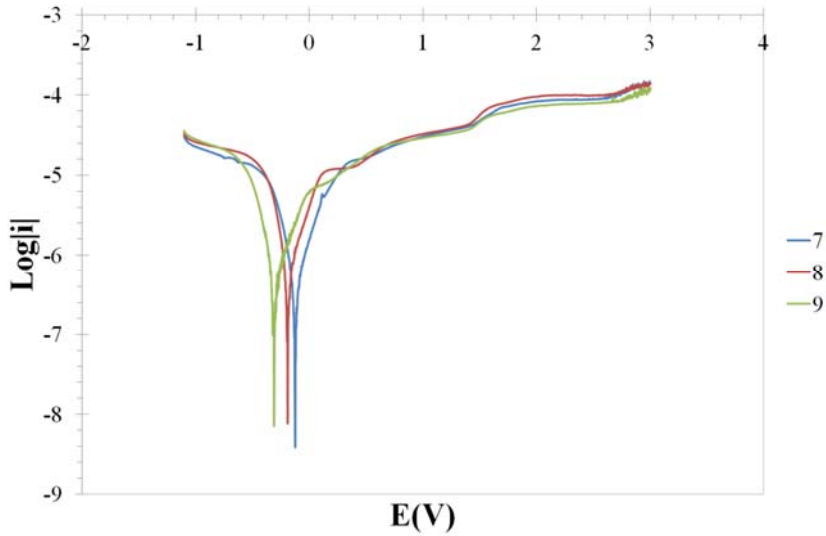


Figura 69: Curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb10Ta3Fe en SBF a 37°C.

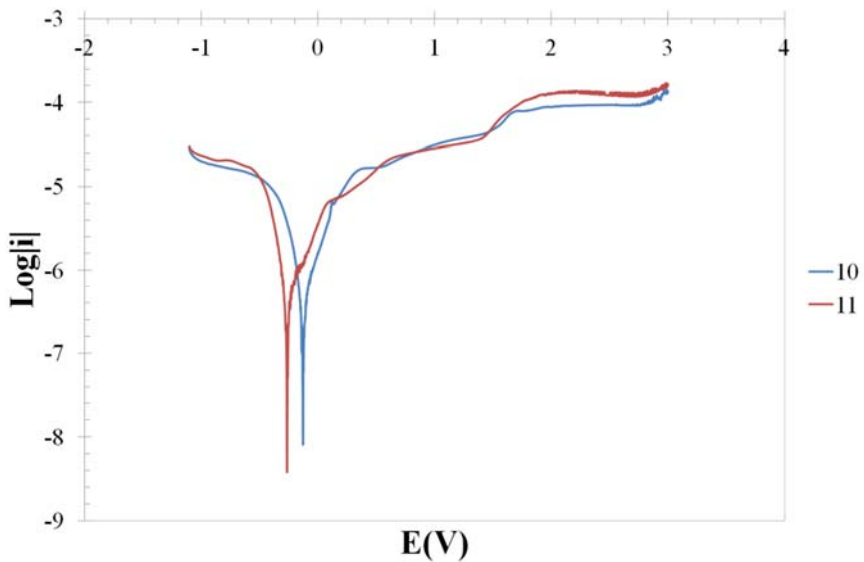


Figura 70: Curvas potenciodinámicas de la aleación Ti35Nb10Ta4.5Fe en SBF a 37°C.

Los parámetros electroquímicos de potencial de corrosión, E_{corr} , densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , y densidad de corriente de pasivación a diferentes

potenciales, i_p , extraídos de cada una de las curvas, se presentan en la Tabla 46. En las curvas obtenidas se distinguen tres diferentes dominios de potencial. El primero es la región catódica, donde la densidad de corriente es debida a la reducción del agua y de oxígeno contenido en el electrolito, ya que se trabajó con un medio aireado. En segundo lugar, tenemos la transición catódica-anódica al potencial de corrosión, que es dónde la densidad de corriente cambia de signo. Posteriormente entramos en el dominio pasivo, que está caracterizado por la formación de una capa pasiva de óxidos en la superficie de la muestra que mantiene la densidad de corriente constante en un rango de potenciales. Finalmente se observa la influencia del Ta, que para potenciales alrededor de 1.5V incrementa la densidad de corriente de pasivación y la estabiliza para el resto de potenciales.

Los potenciales de corrosión obtenidos son muy semejantes en todos los casos, de forma que el comportamiento electroquímico es muy similar, mostrando un amplio dominio de pasividad. La adición de Fe en la aleación generó valores más elevados de densidad de corriente de pasivación a todos los potenciales considerados. No se distingue ninguna región transpasiva para el rango de potenciales estudiado.

Tabla 46: Potencial de corrosión, E_{corr} , densidad de corriente de corrosión, i_{corr} y densidad de corriente de pasivación, i_p a los potenciales de 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 y 3V obtenidos de las curvas potenciodinámicas.

Aleaciones	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i_{p0V} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Ti35Nb10Ta	$-0,219 \pm 0,045$	$0,346 \pm 0,076$	$3,98 \pm 2,92$
Ti35Nb10Ta1,5Fe	$-0,150 \pm 0,020$	$0,196 \pm 0,382$	$2,37 \pm 0,98$
Ti35Nb10Ta3Fe	$-0,209 \pm 0,093$	$0,085 \pm 0,007$	$3,91 \pm 2,28$
Ti35Nb10Ta4,5Fe	$-0,196 \pm 0,096$	$0,044 \pm 0,003$	$2,60 \pm 1,42$
Aleaciones	$i_{p0.5V}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i_{p1V} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$i_{p1.5V}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Ti35Nb10Ta	$10,44 \pm 2,20$	$16,98 \pm 2,43$	$33,44 \pm 5,08$
Ti35Nb10Ta1,5Fe	$14,51 \pm 0,88$	$28,20 \pm 1,84$	$51,32 \pm 2,66$
Ti35Nb10Ta3Fe	$16,70 \pm 1,01$	$30,67 \pm 1,78$	$50,13 \pm 5,14$
Ti35Nb10Ta4,5Fe	$16,38 \pm 0,69$	$29,90 \pm 2,12$	$49,26 \pm 2,31$
Aleaciones	i_{p2V} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$i_{p2.5V}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i_{p3V} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Ti35Nb10Ta	$48,50 \pm 4,70$	$52,69 \pm 4,23$	$62,44 \pm 5,52$
Ti35Nb10Ta1,5Fe	$77,50 \pm 2,12$	$79,81 \pm 4,95$	$114,63 \pm 16,16$
Ti35Nb10Ta3Fe	$83,55 \pm 11,10$	$88,53 \pm 9,90$	$134,33 \pm 10,13$
Ti35Nb10Ta4,5Fe	$107,13 \pm 26,60$	$108,49 \pm 20,99$	$145,61 \pm 17,99$

La densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , nos permite obtener con la ecuación 21, expuesta en el apartado 4 materiales y métodos, la velocidad de corrosión, V_c , en $\mu\text{m/año}$, que se presenta en la Tabla 47. Los resultados de velocidad de corrosión obtenidos nos indican que la corrosión resultante en los materiales de estudio es muy lenta. Esto indica que una pequeña adición de Fe afecta negativamente a la corrosión del material. Pero un contenido ligeramente superior permite incluso mejorar las propiedades del material frente a la corrosión, ya que para contenidos mayores de Fe observamos una velocidad de corrosión menor, incluso, que la del Ti35Nb10Ta.

Tabla 47: Velocidad de corrosión calculada para las diferentes aleaciones.

Aleaciones	V_c ($\mu\text{m/año}$)
Ti35Nb10Ta	$2,44 \pm 0,44$
Ti35Nb10Ta1,5Fe	$13,79 \pm 1,53$
Ti35Nb10Ta3Fe	$0,60 \pm 0,02$
Ti35Nb10Ta4,5Fe	$0,32 \pm 0,06$

5.5 Deformación plástica severa aplicada a la pulvimetalurgia

Como se ha explicado anteriormente, la deformación plástica severa se estudia mediante la realización de ensayos de torsión a alta presión (HPT) en muestras pulvimetalúrgicas seleccionadas. Para ver la influencia del contenido de Fe se ha elegido trabajar con las aleaciones Ti35Nb10Ta y Ti35Nb10Ta3Fe. Y para ver la influencia del procesado del material se propone utilizar las dos temperaturas de sinterizado (1250 y 1300°C).

5.5.1 Estudio microestructural en FE-SEM

La microestructura observada en FE-SEM para la superficie superior de deformación HPT de la muestra Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C se indica en la Figura 71. En ella podemos ver que, usando EBS, distinguimos las líneas de flujo de la deformación a la que ha sido sometida gracias al contraste entre las partículas de Nb sin difundir y la aleación del material. También observamos que tras la deformación no existe porosidad residual. La deformación es más homogénea conforme nos alejamos del centro, cosa que justifica el estudio de la deformación a las dos distancias propuestas, de $R/2$ y R .

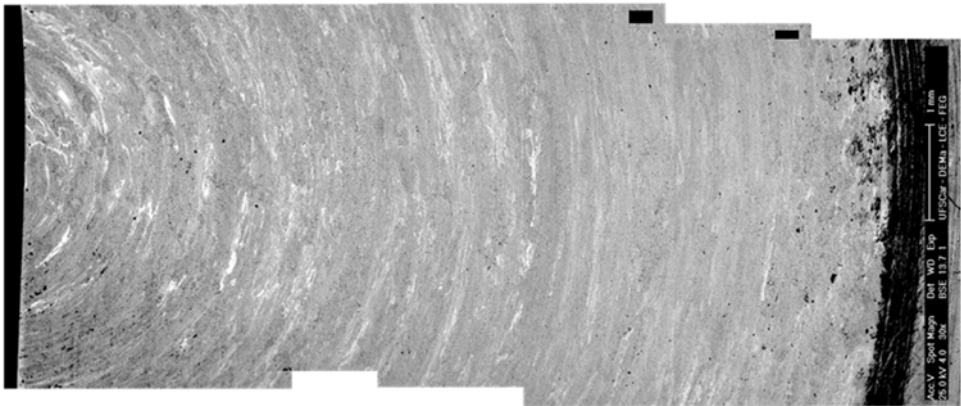


Figura 71: Montaje de la superficie superior de deformación HPT de la muestra Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C.

La sección transversal de las muestras, Figura 72, presenta resultados semejantes. Se pueden observar líneas del flujo de material producidas en la deformación, con cierto contraste entre elementos, en las que podemos diferenciar algunas cosas. Las zonas más claras son las que mayor contenido en Nb presentan, Tabla 48, y las regiones más oscuras tienen un incremento del contenido en Ti.

Tabla 48: Porcentaje en peso obtenido en las zonas claras y oscuras para la composición Ti35Nb10Ta mediante microanálisis EDS.

Elemento	% en peso	
	Zona oscura	Zona clara
Ti	56,57	51,09
Nb	31,71	39,78
Ta	11,72	9,14

Los puntos más negros que aparecen en las imágenes se corresponden con la fase α y no con porosidad. Esto lo podemos afirmar puesto que se ha encontrado alguna región, cerca de la zona central, en la que la morfología de la fase α no se ha destruido tanto con el HPT.

En la Figura 73 podemos ver una región donde se reconoce la morfología de la fase alfa comparada con la microestructura presente tras la sinterización, en la que se reconoce la presencia de la fase α de borde de grano, con un espesor mayor, y la fase α que aparece en láminas paralelas dentro del grano de fase β .

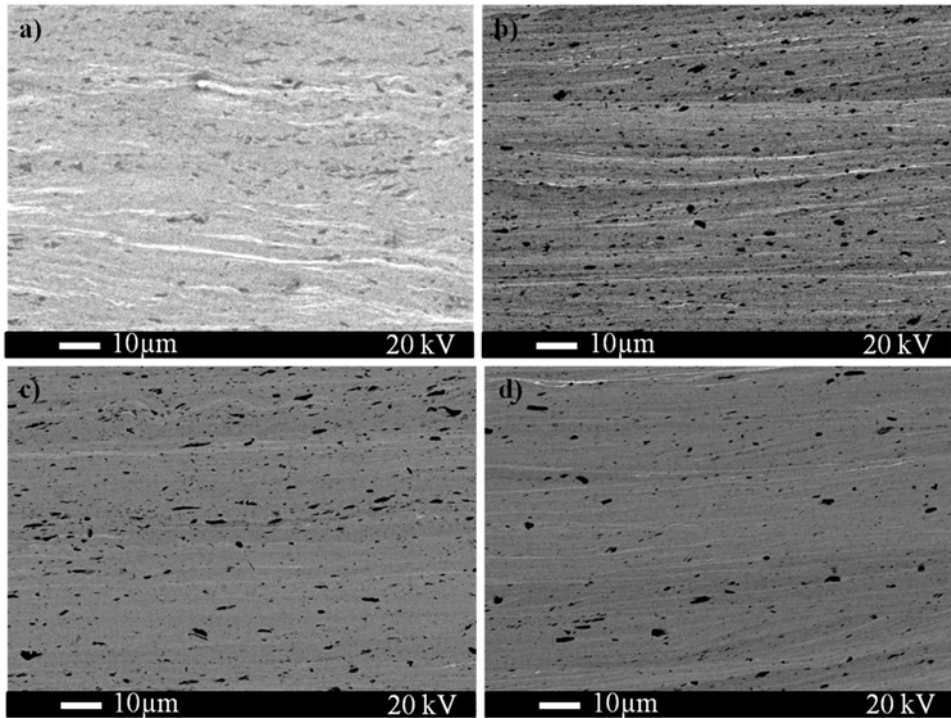


Figura 72: Imagen EBS de las secciones transversales en la región R/2 de deformación HPT de las muestras a) Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C, b) Ti35Nb10Ta sinterizada a 1300°C, c) Ti35Nb10Ta3Fe sinterizada a 1250°C y d) Ti35Nb10Ta3Fe sinterizada a 1300°C.

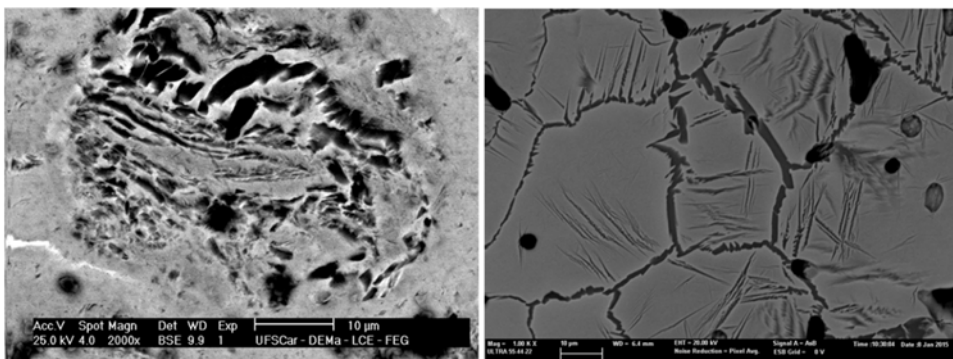


Figura 73: Región de fase α en la muestra Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C después de deformar mediante HPT y antes de aplicar la deformación.

5.5.2 Determinación de fases por XRD

Los difractogramas obtenidos para las muestras, Ti35Nb10Ta y Ti35Nb10Ta3Fe sinterizadas a las dos temperaturas (1250 y 1300°C), sometidas a deformación plástica severa se presenta en la Figura 74.

En ella se observa los picos característicos de la fase β con unos picos de muy baja intensidad de la fase α . No ha sido posible determinar la existencia de fase ω mediante DRX. Sin embargo, se ha obtenido un ensanchamiento de los picos respecto a los resultados obtenidos para las muestras sinterizadas que no han sido deformadas, Figura 51 en la página 115, que es indicativo de una disminución del tamaño de cristal observado.

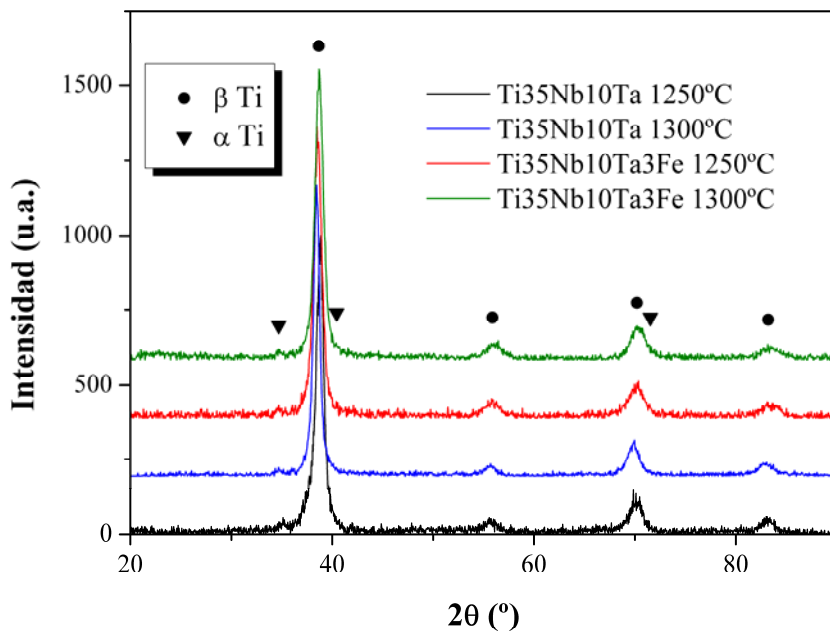


Figura 74: Diagrama de difracción de rayos x de las muestras Ti35Nb10Ta y Ti35Nb10Ta3Fe sinterizadas a 1250 y 1300°C después de la deformación plástica severa realizada mediante HPT.

El hecho de no observar una morfología de los granos mediante microscopía electrónica de barrido y tener un ensanchamiento de los picos de difracción de rayos x, conlleva a la necesidad de recurrir a microscopía electrónica de

transmisión para estudiar los granos y la posible existencia de precipitados nanométricos de fase ω .

5.5.3 Caracterización de muestras seleccionadas en TEM

Se ha seleccionado la temperatura de sinterización de 1250°C para realizar el estudio sobre las muestras de ambas composiciones. En el caso de Ti35Nb10Ta se han preparado tres regiones de interés, la primera es de la zona central del disco, la segunda de la distancia R/2 y la tercera en la zona más externa, que se corresponde a una distancia R. Para la muestra Ti35Nb10Ta3Fe se estudia la zona R/2.

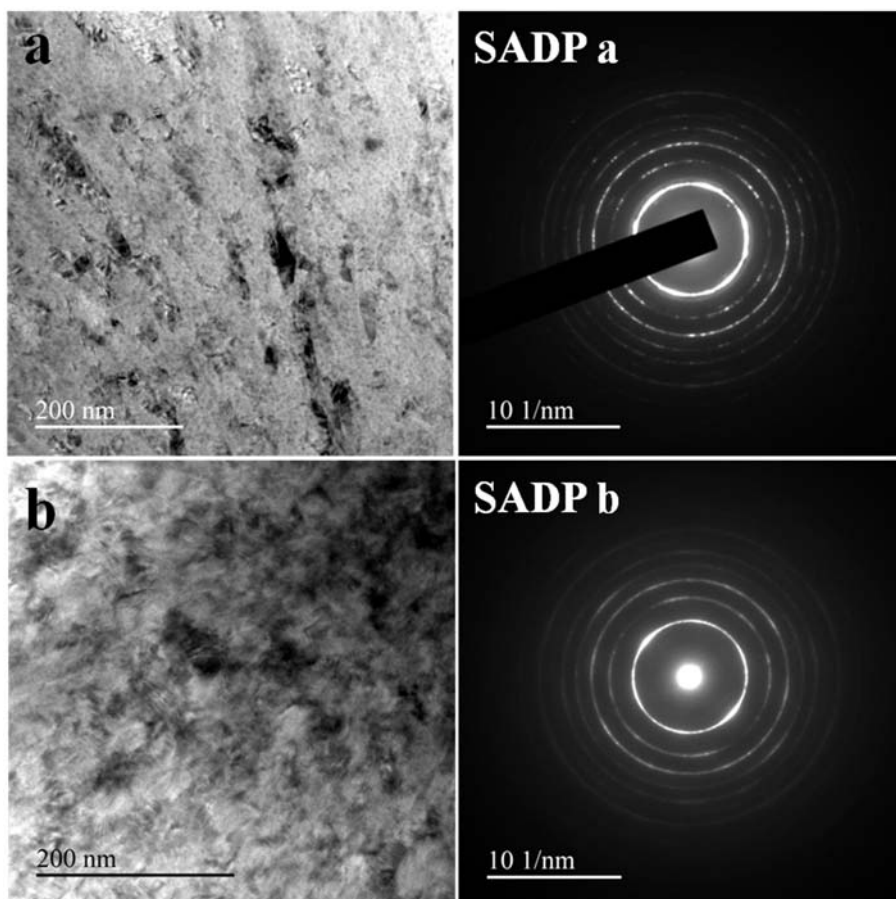


Figura 75: Imágenes TEM de las muestras Ti35Nb10Ta (a) y Ti35Nb10Ta3Fe (b) en la región correspondiente a R/2, con su SADP de anillos correspondiente.

En la Figura 75 se presentan las imágenes de TEM y sus respectivos patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SADP) para las dos composiciones en la región R/2. Se observa una distribución nanométrica de las fases, confirmada mediante la difracción de anillos obtenida. Para confirmar las fases presentes en la aleación deformada se han estudiado relaciones de posición mediante la medida de distancias interplanares y su comparativa con las medidas de las fases alfa, beta y omega del Ti, confirmando que las distancias a los diferentes anillos se corresponden con la fase β y que existen algunos puntos en la difracción de electrones que se relacionan con las distancias interplanares de la fase α y la fase ω , aunque por estar en menor cantidad no llegan a formar anillos.

Cuando utilizamos el modo barrido en el microscopio electrónico de transmisión, podemos obtener mapas de distribución de elementos que, junto con la imagen en campo claro, permiten distinguir que regiones son más ricas en Nb y que regiones son más ricas en Ti. En la Figura 76 tenemos una imagen de la región R/2 de la muestra Ti35Nb10Ta en la que se distinguen unas zonas más oscuras, que coinciden con aquellas donde se ha encontrado más Nb, y unas zonas más claras, que son en las que menor contenido de Nb y Ta aparece. Esto nos ayuda a confirmar que esos granos blancos, marcados como 1, se corresponden con la fase α .

Estas composiciones puntuales realizadas para la Figura 76, se presentan en la Tabla 49, confirmando lo que nos muestra el mapa de distribución de elementos, en el que se observa una concentración de Nb en las regiones más oscuras y una distribución de Ta más homogénea, con un menor contenido de ambos elementos en las regiones de fase α en las que hay un incremento del contenido de Ti. La variación gradual, mostrada principalmente en el Ti, se asocia a la variación del espesor del material en la muestra.

Tabla 49: Composición puntual de la muestra Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C en la región del HPT de R/2 en las zonas indicadas de la Figura 76.

Elemento	% en peso		
	Zona 1	Zona 2	Zona 3
Ti	73,4	17,7	1
Nb	15,9	68,4	95
Ta	11	13,4	4

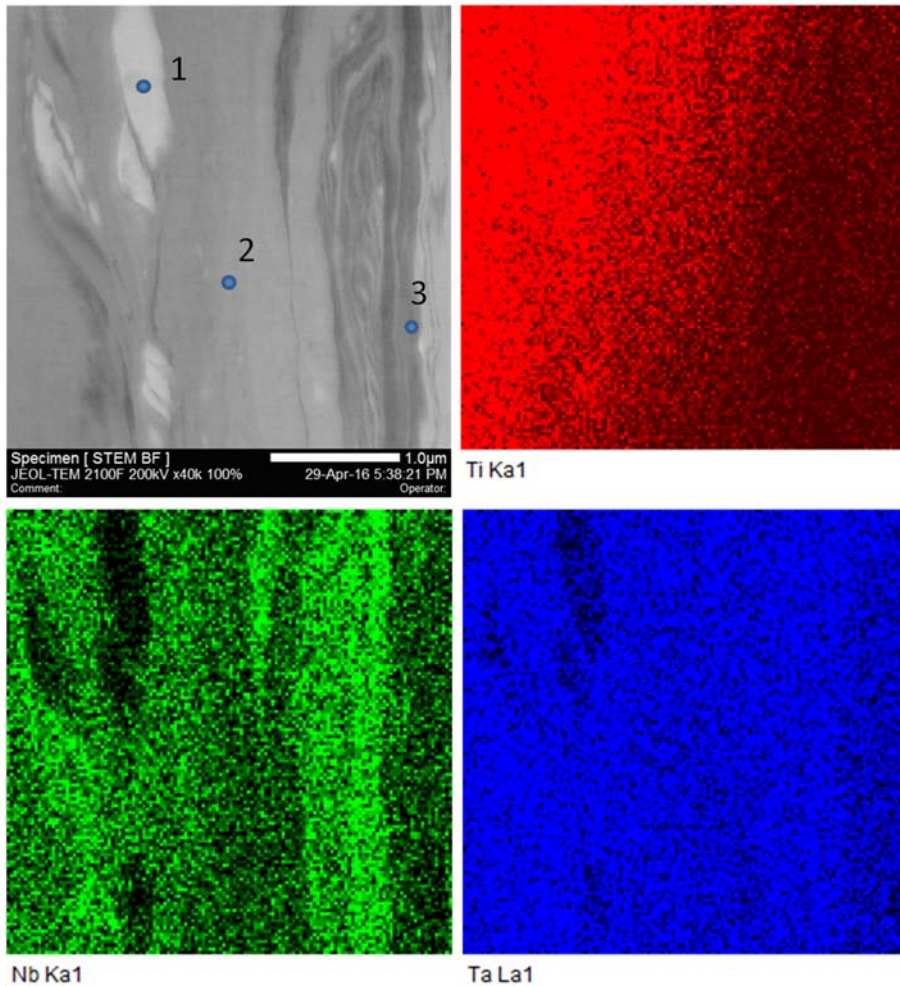


Figura 76: Imagen en campo claro realizada en STEM para la muestra Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C en la región del HPT de R/2, donde se indican los análisis puntuales realizados. Acompañado del mapa de distribución de elementos (Ti, Nb, Ta) obtenido mediante EDS.

Utilizando la difracción de electrones de área seleccionada confirmamos que la fase α , vista en STEM y confirmada con SADP, se mantiene con un tamaño mayor después de la deformación plástica severa del material. Resultando que los puntos oscuros observados en SEM se corresponden con la fase α . En la Figura 77, realizada en la zona central de la muestra Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C, se

observa la presencia de cristales de mayor tamaño (en color blanco) en los que, utilizando SADP, se obtiene la difracción de electrones de la fase alfa.

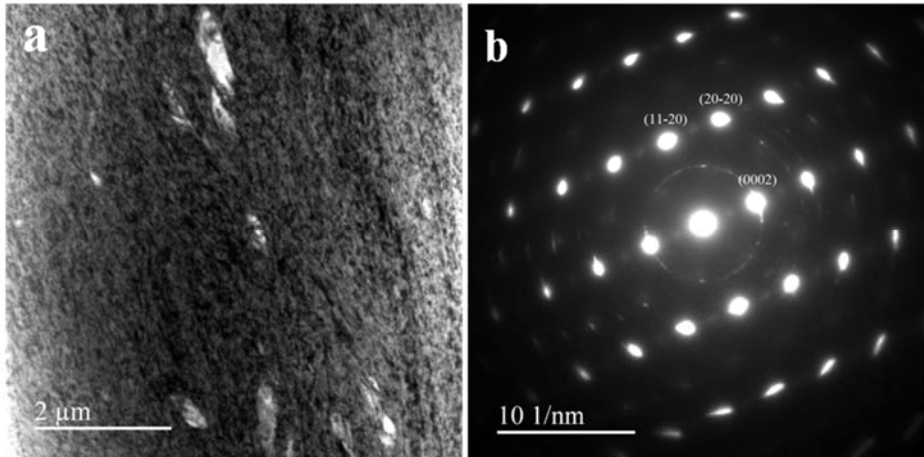


Figura 77: Imagen TEM de la muestra Ti35Nb10Ta en la región R en la que se observan granos submicrométricos (a) y SADP realizado en un grano de fase α (b), los más blancos en la imagen de TEM.

5.5.4 Análisis de la orientación cristalina

Se utiliza un sistema automático de medida de la orientación cristalina (ACOM, *Automatic Crystal Orientation Measurements*) para obtener la información de las fases y la orientación cristalina (Rauch and Véron, 2014; Sun *et al.*, 2015).

En la Figura 78 a, se utiliza la imagen virtual de campo claro, (VBF, *Virtual Bright Field*) en una región nanocristalina $\alpha+\beta$, en la que distinguimos los granos de fase α con un mayor tamaño que los granos de fase β . La orientación IPF-z, Figura 78 b, nos ayuda a tener una visión general de la nanoestructura.

Las imágenes ACOM de la aleación Ti35Nb10Ta que aparecen en la Figura 78 muestran que el proceso de HPT produce un refinamiento de grano, desde un tamaño de 45 μm obtenidos para la muestra pulvimetaturgica de Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C hasta llegar a la nanoescala, con tamaños de grano alrededor de 50 nm después del proceso de deformación de HPT, Tabla 50. Esto representa una disminución del tamaño de grano de tres órdenes de magnitud, lo cual es de gran significancia considerando que la deformación se ha realizado en un único paso.

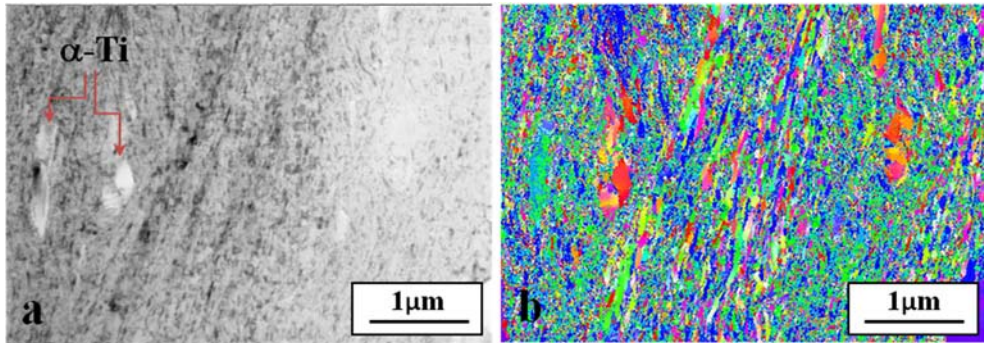


Figura 78: ACOM análisis de la muestra de HPT de composición Ti35Nb10Ta a) Imagen virtual de campo claro, (VBF, virtual bright field) de una región nanocristalina $\alpha+\beta$ y b) imagen de orientación IPF-z mostrando una vista general de la nanoestructura.

Si estudiamos una mayor magnificación de un mapa ACOM, Figura 79, podemos determinar la presencia de precipitados muy finos de fase ω , utilizando la imagen virtual de campo oscuro (VDF, *Virtual Dark Field*), dispersados entre granos nanocristalinos de fase β . La imagen de orientación IPF-z muestra que la fase α , más resistente, aparece dispersada en una matriz nanométrica de fase β , que ha sufrido una deformación mayor.

Tabla 50: Comparativa del % de porosidad y del tamaño de grano para las composiciones Ti35Nb10Ta y Ti35Nb10Ta3Fe sinterizadas a 1250°C antes y después de la deformación plástica severa aplicada mediante HPT.

Composición	% porosidad		tamaño de grano (μm)	
	PM a 1250°C	HPT	PM a 1250°C	HPT
Ti35Nb10Ta	5.1 ± 0.6	~ 0	45 ± 2	0.05 ± 0.01
Ti35Nb10Ta3Fe	9.2 ± 0.3	~ 0	60 ± 2	0.07 ± 0.01

Para la composición que incluye un 3% de Fe en la aleación, también se obtiene un tamaño de grano nanométrico, Figura 80. En este caso los cristales de fase α se encuentran en una cantidad inferior, pero siguen manteniendo la distribución de forma semejante a la aleación Ti35Nb10Ta. De forma que se confirma que el proceso de HPT consigue una microestructura nanométrica con una gran deformación, presente tanto en la fase β como en la fase α . Por tanto, podemos

esperar encontrar una diferencia de dureza entre fases en estado de sinterizado, y que los estudios de nanoindentación realizados apoyen la teoría de que al tener la fase α una mayor dureza es la fase que menos deformación sufre obteniendo un tamaño mayor que el de los granos de fase β . Esta diferencia se observa en las diferentes imágenes expuestas, donde la fase α presenta tamaños alrededor de 200 nm, frente a los 50 o 70 nm según la composición presentados en la Tabla 50.

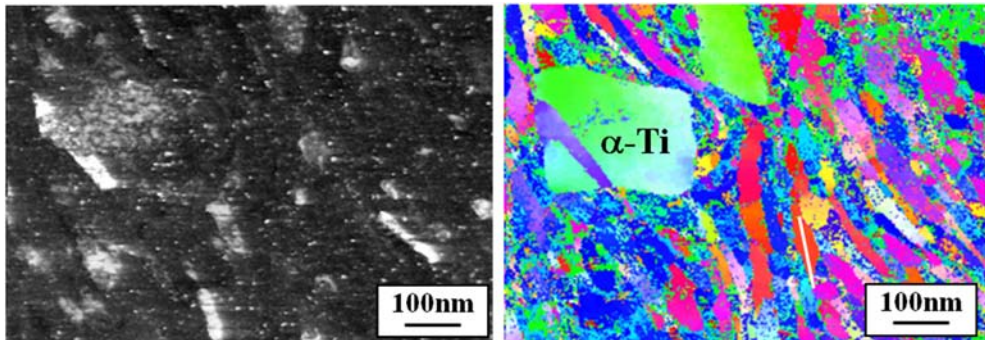


Figura 79: ACOM análisis de la muestra de HPT de composición Ti35Nb10Ta a) Imagen virtual de campo oscuro (VDF) con la presencia de precipitados muy finos de fase ω y b) imagen de orientación IPF-z mostrando la fase α dispersada en una matriz nanométrica de fase β .

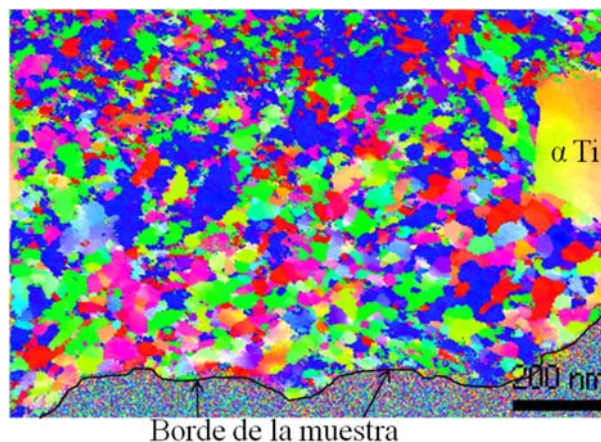


Figura 80: ACOM análisis de la muestra de HPT de composición Ti35Nb10Ta3Fe, imagen de orientación IPF-z mostrando el tamaño de grano y la distribución de los mismos donde se indica la presencia de fase α y donde está el borde de la muestra.

5.5.5 Estudio de las propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas se estudian mediante ensayos de nanoindentación en diferentes regiones, tal y como se explica en el apartado 4 materiales y métodos, las zonas de estudio se sitúan a una distancia R/2 y R respecto al centro del disco sometido al proceso de deformación por HPT. Por otro lado, también se han estudiado diferentes posiciones a lo largo del espesor del disco y finalmente se han comparado con los resultados obtenidos para las muestras pulvimetalúrgicas sinterizadas a 1250°C.

Un ejemplo de las curvas de dureza y módulo de elasticidad frente al desplazamiento se muestran en la Figura 81. Se calcula el valor medio para cada ensayo entre 1 y 1.4 μm para analizar los resultados obtenidos.

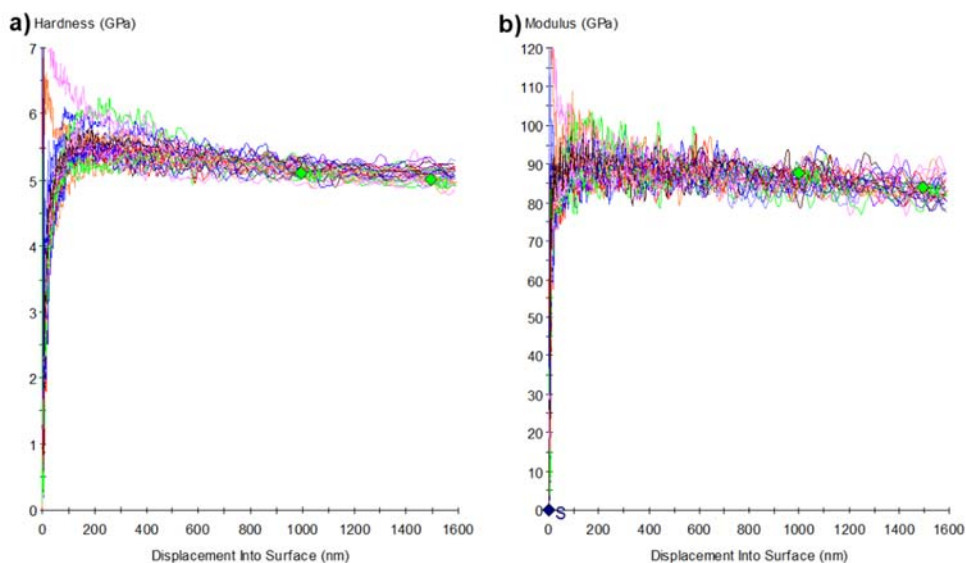


Figura 81: Curvas de nanoindentación para la muestra Ti35Nb10Ta sinterizada a 1300°C sometida a deformación mediante HPT en la zona R/2 al centro del espesor, a) dureza frente a desplazamiento y b) módulo frente a desplazamiento.

Evaluando la influencia de la deformación a lo largo del espesor de la muestra obtenemos los resultados de dureza indicados en la Figura 82, en la que se observa

que la adición de Fe a la aleación incrementa la dureza obtenida en la aleación Ti35Nb10Ta, del mismo modo que a mayor temperatura de sinterización también resulta en mayores resultados de dureza. Sin embargo, no se ha observado diferencia significativa entre las regiones de estudio de la muestra (R/2 y R). En cuanto a la variación con el espesor de la muestra se obtiene una influencia para la aleación Ti35Nb10Ta, donde la superficie que está en contacto con el yunque fijo del sistema HPT presenta unos valores de dureza inferiores.

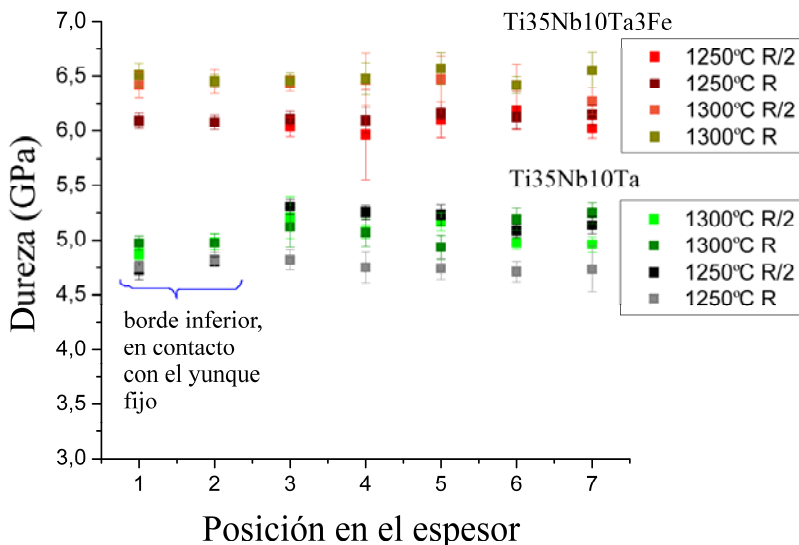


Figura 82: Representación de la dureza obtenida a lo largo del espesor para las muestras Ti35Nb10Ta y Ti35Nb10Ta3Fe sinterizadas a 1250°C y 1300°C en la zona R/2 y R respecto al centro del disco sometido a deformación plástica aplicada mediante el proceso HPT.

Una vez conocida la variación respecto al espesor, calculamos los valores medios en las distintas regiones de las muestras, R/2 y R, y los comparamos con los obtenidos para las muestras sinterizadas a 1250°C sin deformar. En la Tabla 51 se muestra la variación de la dureza y del módulo elástico con la adición de Fe en la aleación Ti35Nb10Ta, para las diferentes temperaturas de sinterización.

Existe una tendencia a la disminución del módulo elástico inducida por el procesado HPT causada por la estructura nanocrystalina obtenida y por la mayor uniformidad de la misma. La dureza aumenta cuando se pasa de una región β a una

región $\alpha + \beta$, indicando la mayor dureza de la fase α , y la adición de Fe disminuye de 3,7 a 3,3 GPa la dureza de la fase β cuando es material sinterizado e incrementa la dureza cuando el material es deformado por el proceso HPT, pasando de valores alrededor de 5 GPa para Ti35Nb10Ta a valores alrededor de 6,1 GPa para el 3% de Fe.

Tabla 51: Dureza (H) y módulo de elasticidad (E) ambos en GPa obtenidos mediante ensayos de nanoindentación en diferentes regiones de las muestras pulvimetalúrgicas antes y después de la aplicación de deformación plástica severa por HPT.

H (GPa) composición	PM (1250°C)		HPT (1250°C)		HPT (1300°C)	
	β	$\alpha+\beta$	R/2	R	R/2	R
Ti35Nb10Ta	3,7 ± 0,6	4,2 ± 0,6	5,1 ± 0,1	4,8 ± 0,1	5,0 ± 0,1	5,1 ± 0,1
Ti35Nb10Ta3Fe	3,3 ± 0,3	5,2 ± 0,5	6,1 ± 0,1	6,1 ± 0,1	6,4 ± 0,2	6,5 ± 0,1

E (GPa) composición	PM (1250°C)		HPT (1250°C)		HPT (1300°C)	
	β	$\alpha+\beta$	R/2	R	R/2	R
Ti35Nb10Ta	82 ± 8	91 ± 6	84 ± 2	79 ± 2	84 ± 1	84 ± 1
Ti35Nb10Ta3Fe	98 ± 3	106 ± 6	84 ± 1	92 ± 1	99 ± 2	98 ± 1

6. Análisis y discusión de resultados

La mayoría de los investigadores trabaja con aleaciones de Ti procedentes de colada (Lee, Ju and Lin, 2002; Lin, Chern Lin and Ju, 2002b; Martins *et al.*, 2008; Moraes *et al.*, 2014; Chaves *et al.*, 2015) a las que se les realizan tratamientos térmicos (Cardoso *et al.*, 2011; Cremasco *et al.*, 2011; Bönisch *et al.*, 2013; de Mello *et al.*, 2015) o tratamientos de deformación plástica mediante forja o laminación (Lopes *et al.*, 2011; Málek *et al.*, 2014; Helth *et al.*, 2017). Sin embargo, hay pocos autores que utilicen la pulvimetalurgia; algunos trabajan con aleaciones binarias Ti-Nb utilizando un sinterizado convencional (Fojt, 2013; Franconetti *et al.*, 2013), mientras otros utilizan la sinterización por corriente pulsada (Terayama *et al.*, 2013), otros utilizan la tecnología de *metal injection moulding* (Zhao *et al.*, 2013, 2015) o el prensado isostático en caliente (Santos *et al.*, 2005). Por otra parte, O'Flynn y Corbin han estudiado el efecto del Fe en la aleación Ti-Fe (O'Flynn and Corbin, 2015), Wen y colaboradores estudian aleaciones Ti-Nb-Ag para uso biomédico (Wen *et al.*, 2014), y Málek y colaboradores trabajan con la aleación Ti-35.5Nb-5.7Ta sinterizada con un forjado en caliente posterior (Málek *et al.*, 2013). Rao y colaboradores estudian en sus investigaciones espumas de Ti-Nb-Zr (Rao, Chu and Zheng, 2014a) y Sakaguchi y colaboradores realizan sus estudios en aleaciones Ti-Nb-Ta-Zr (Sakaguchi *et al.*, 2005).

Una de las principales ventajas del uso de la pulvimetalurgia es la obtención de piezas cercanas a la forma final, con una disminución de los costes al requerir de menos mecanizado y post procesado (Biesiekierski *et al.*, 2012; Froes, 2012). El

objetivo del uso de la pulvimetalurgia, en esta investigación, es la facilidad que nos ofrece para variar composiciones mediante la mezcla elemental de polvos y utilizar un sistema convencional muy económico, de compactación uniaxial y sinterizado, para la obtención de las muestras. Con ello, contribuimos al objetivo general de desarrollo de aleaciones base Ti para aplicaciones biomédicas. No obstante, existe una problemática ligada a la técnica pulvimetalúrgica en cuanto a la densificación y porosidad del material. Según la presión de compactación utilizada, se alcanzan unas densidades en verde y, posteriormente, tras la sinterización que se encuentran relacionadas entre sí, por lo que hay una clara dependencia de la densidad final con respecto a la que se obtuvo durante la compactación (Qian, Schaffer and Bettles, 2010).

Comparando la densidad en verde con la densidad experimental tras la sinterización, Figura , se observa que la adición de Fe produce un incremento en la densidad en verde, que al sinterizar invierte el sentido pudiendo producirse unas contracciones menores, o una porosidad mayor, con la adición de Fe. Estas menores contracciones tras la sinterización varían entre el 17% y 10,5% en volumen que representan un porcentaje en su variación del 38%. Sin embargo, la variación de la temperatura de sinterización, 1250 y 1300°C, no modifica sustancialmente los resultados, tal como puede apreciarse en la Figura .

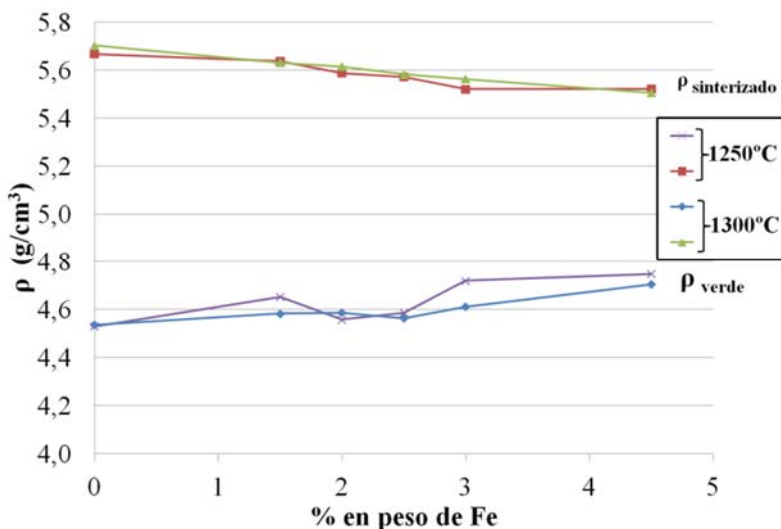


Figura 83: Densidad en verde y densidad de los sinterizados para las muestras rectangulares en función del contenido de Fe en la aleación Ti35Nb10Ta-xFe.

Es cierto que al aumentar el contenido de Fe en la aleación, con una mayor densidad que la del titanio, es de esperar obtener variaciones en la densidad final de las diferentes aleaciones, pero es cuando utilizamos la densidad relativa cuando estudiamos la evolución de la densidad sin la influencia de estas variaciones absolutas. En la Figura 84 se representa la densidad relativa obtenida para las muestras rectangulares, en la que podemos ver que la variación sigue la misma tendencia que para la densidad experimental, pudiendo por lo tanto relacionar estas variaciones con la porosidad y densificación del material. La densidad varía desde el 96% para la aleación base en la que no se incorpora hierro, hasta cerca del 91% para la aleación con el 4,5% de adición de hierro en peso. El hierro provoca un efecto en el que su difusión hacia el titanio produce unas tensiones de compresión en los cristales de titanio beta, pero la falta o dificultad de difusión del titanio hacia el hierro provoca la formación de un poro del tamaño semejante a la partícula de hierro adicionada, alrededor de las 25 micras, y que disminuye, tanto la densidad absoluta de la aleación como de la relativa, hasta en un 5%.

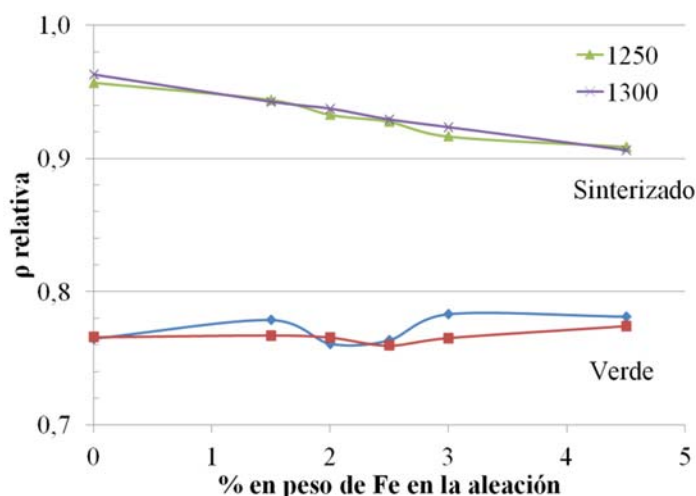


Figura 84: Densidad relativa en verde y de los sinterizados para las muestras rectangulares en función del contenido de Fe en la aleación Ti35Nb10Ta-xFe.

En el caso de las probetas cilíndricas, cuando se trabaja con espesores mayores para las muestras destinadas a deformación plástica, sí se aprecia una mejora de la densificación de las muestras con el aumento de la temperatura de sinterización, Figura 85. Pero sigue observándose el mismo fenómeno y comportamiento en cuanto al contenido en hierro. En este tipo de probetas cilíndricas la contracción es radial y longitudinal, siendo prácticamente del mismo orden, por lo cual la mejora

de la sinterización a temperaturas mayores resulta en un mayor acercamiento entre las partículas, que finaliza con una mayor densificación, aunque la diferencia resulte igualmente poco significativa.

Sin embargo, y a pesar de las pequeñas diferencias encontradas en la densificación en verde con la adición de hierro, la resistencia a flexión en verde se ve mejorada ligeramente por la adición de este elemento. Pasando de resistir cerca de 300N a 400N con la incorporación del hierro.

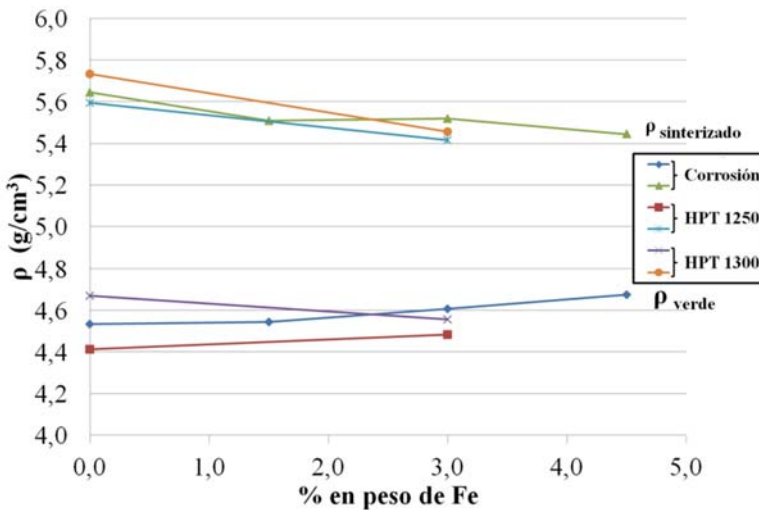


Figura 85: Densidad en verde y densidad de los sinterizados para las muestras cilíndricas en función del contenido de Fe en la aleación Ti35Nb10Ta-xFe.

La contracción volumétrica obtenida para las muestras rectangulares sinterizadas respectivamente a 1250°C y 1300°C (Tabla 22, en resultados), nos muestra una dependencia con la temperatura de sinterización y con el contenido de hierro de la aleación, Figura 86. Se observa una contracción mayor cuando la temperatura de sinterización es más elevada, que es un 5% superior para la aleación Ti35Nb10Ta y un 10% mayor cuando se introduce Fe en la aleación, tal como obtienen Bolzoni y colaboradores en la sinterización del Ti6Al7Nb (Bolzoni, Ruiz-Navas and Gordo, 2016). Pero la influencia de la temperatura es menor que la del contenido en Fe. Al estudiar las contracciones respecto a la aleación Ti35Nb10Ta, con la variación del contenido de Fe, a una temperatura concreta, se observa una tendencia casi lineal y decreciente (menores contracciones con mayor contenido de Fe) muy semejante en ambas temperaturas de sinterización, que obtiene alrededor de un 10% menos de contracción para la adición de 1.5% en peso de Fe y una disminución aproximada

del 35% en la contracción para contenidos del 4.5% en Fe. Este resultado nos indica que se espera encontrar menor porosidad cuando la temperatura de sinterización aumenta y que esperamos que la porosidad incremente con la adición de Fe.

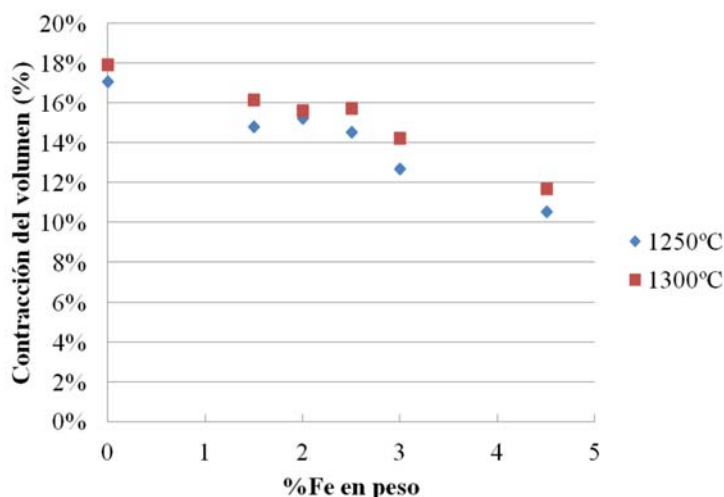


Figura 86: Relación entre las contracciones experimentadas a las dos temperaturas de sinterización para las diferentes composiciones Ti35Nb10TaxFe.

El efecto de la densificación y contracción de las muestras se refleja en las porosidades totales obtenidas, tal y como se esperaba. En la Figura 87 se observa un incremento de la porosidad con el contenido en Fe de la aleación y una menor porosidad cuando se utilizan temperaturas de sinterización más elevadas, del mismo modo que Javanbakht y colaboradores obtienen una disminución de la porosidad al aumentar la temperatura de sinterización en acero de grado quirúrgico (Javanbakht, Salahinejad and Hadianfard, 2016).

O'Flynn y Corbin indican en su trabajo el efecto del tamaño de las partículas de polvo de Fe utilizadas en la formación de la porosidad (O'Flynn and Corbin, 2015), ya que se produce una difusión lenta en estado sólido cuando la temperatura es inferior a la del punto eutéctico (1085°C en el diagrama Ti-Fe) y una difusión en estado líquido cuando ésta temperatura es superada. El tamaño y forma de los poros tendrá una relación directa con la rugosidad y la forma de las partículas de Fe originales. Esto se debe a la diferencia de velocidad de difusión entre el Fe y el Ti (German and Dunlap, 1986; Fujita *et al.*, 1996; Wei *et al.*, 2003; Siqueira *et al.*, 2009).

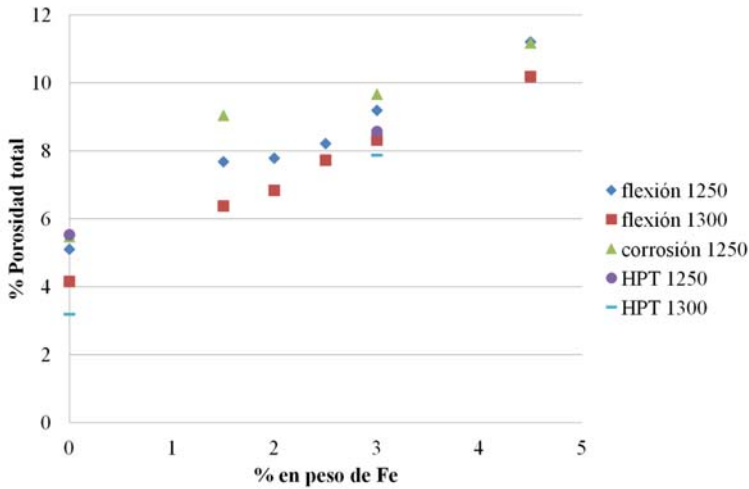


Figura 87: Representación de la porosidad total obtenida por Arquímedes para todos los tipos de muestra utilizados a lo largo de la investigación. Flexión se corresponde con las muestras rectangulares y corrosión y HPT con las cilíndricas de diferentes espesores, mostrando la temperatura de sinterización para cada caso.

En la Figura 88, se observa el interior de un poro de gran tamaño (asociado a una partícula de polvo de Fe) obtenido con FE-SEM de una de las fracturas. Asimismo, podemos observar las líneas de transferencia de materia producida durante la sinterización.

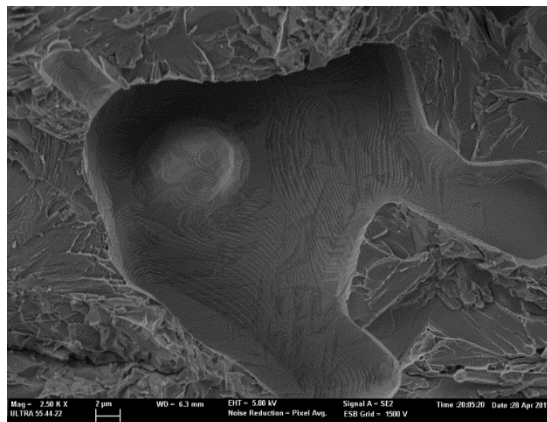


Figura 88: Poro en la fractura de la composición $Ti_{35}Nb_{10}Ta_{2.5}Fe$ sinterizada a $1300^{\circ}C$.

Por tanto, se puede concluir que la adición de Fe en la aleación Ti35Nb10Ta incrementa la porosidad, hasta el 11,2% para la composición con un 4.5% de Fe. La temperatura de sinterización, al contrario, permite disminuir la porosidad obtenida hasta un valor de alrededor del 10,2% para la composición con un 4.5% de Fe cuando incrementamos la temperatura.

Del mismo modo que la adición de hierro disminuye ligeramente la densidad de la aleación, la resistencia máxima a flexión también presenta una variación semejante, Figura 89. No obstante, ahora resulta más patente la influencia de la mayor temperatura de sinterización que incrementa de manera más notable la respuesta mecánica de las aleaciones cuya variación, tal como se aprecia en la figura, discurre paralela a la de la menor temperatura.

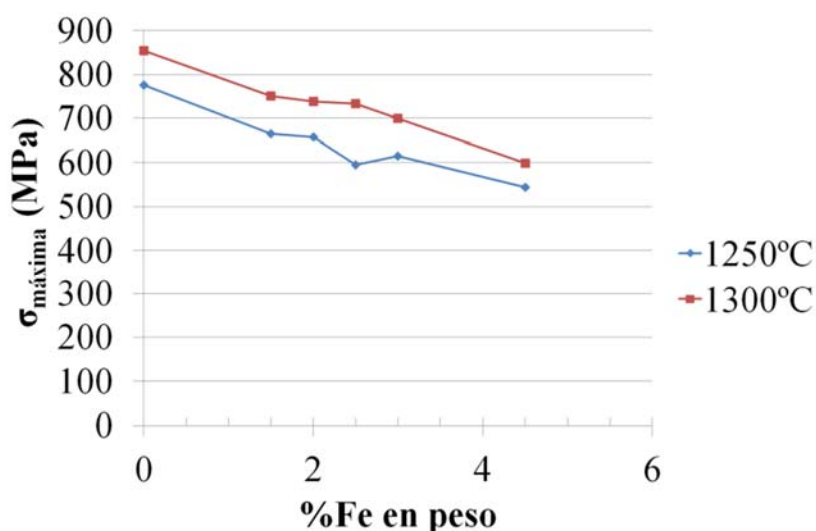


Figura 89: Resistencia máxima obtenida en los ensayos de flexión para los diferentes contenidos de Fe en la aleación Ti35Nb10Ta a las dos temperaturas de sinterización.

Cuando se representa la resistencia máxima a la flexión en función de la porosidad de las muestras, Figura 90, se observa una tendencia lineal decreciente con el incremento de la porosidad de la muestra, con una pendiente negativa de alrededor de 40 MPa/% porosidad, para ambas temperaturas, pero con una diferencia alrededor de los 68 MPa a favor de la temperatura de 1300°C. De manera semejante, Li y colaboradores indican que la resistencia desciende linealmente con el incremento de porosidad cuando trabajan con Ti puro, Ti-Mo o Ti-Nb porosos (Li *et al.*, 2014).

Por otra parte, los valores obtenidos utilizando pulvimetalurgia son inferiores a los reportados por otros autores que utilizan otras técnicas de fabricación del material. Lee y colaboradores indican tensiones máximas a flexión de 1700 MPa para la aleación Ti25Nb con adiciones de Fe hasta un 7% en peso obtenidas por colada (Lee *et al.*, 2002) o Lin y colaboradores que reportan valores de hasta 2450 MPa en tracción, para la aleación Ti7.5Mo2Fe obtenida mediante fusión por arco (Lin, Chern Lin and Ju, 2002a), aunque estas aleaciones son realmente $\alpha + \beta$ y ello proporciona de entrada una mayor resistencia. Teniendo en cuenta que la tensión máxima a flexión que es capaz de soportar un hueso antes de romperse se encuentra entre valores de 110 - 184 MPa (Li *et al.*, 2014; Ferreño *et al.*, 2017), los valores obtenidos en todos los casos son muy superiores, incluidos los obtenidos en nuestra investigación que oscilan entre los 550 y 850 MPa.

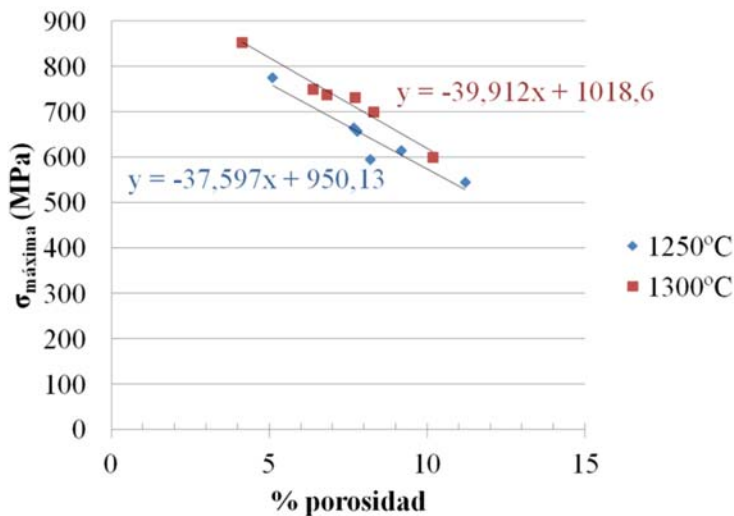


Figura 90: Resistencia máxima obtenida en los ensayos de flexión en función de la porosidad de las diferentes muestras a las dos temperaturas de sinterización.

Sin embargo, la ductilidad de las aleaciones pulvimetalúrgicas se encuentra alrededor del 2%, semejante a la que presenta el hueso largo en condiciones de hueso húmedo (Jepsen *et al.*, 2015).

En las fractografías se ha visto una fractura frágil de tipo intergranular, con algunas regiones que presentan ductilidad asociada a regiones β con un mayor contenido de Nb, de forma semejante a lo que Sieniawski y colaboradores muestran en Ti6Al4V (Sieniawski, Filip and Ziaja, 1997) o Zhao y colaboradores para aleaciones Ti-Nb

(Zhao *et al.*, 2013). En la Figura 91 se puede ver la formación de pequeñas cavernas que nos indican la aparición de esa pequeña ductilidad.

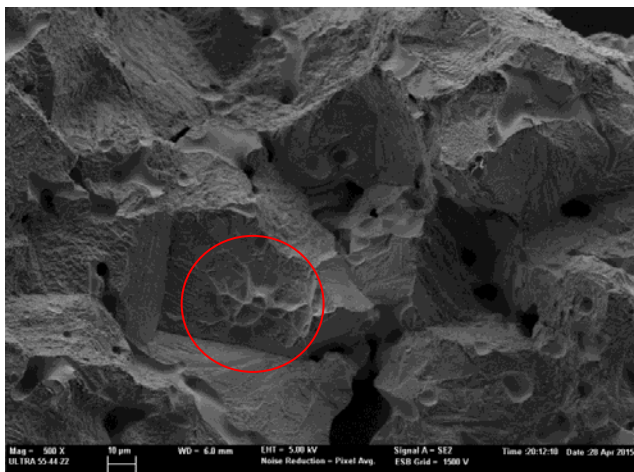


Figura 91: Imagen de la superficie de fractura, frágil e intergranular, de la muestra Ti35Nb10Ta3Fe sinterizada a 1300°C donde se indica en el círculo rojo una región con ductilidad.

La rigidez obtenida en nuestras aleaciones es inferior a la del titanio puro comercial. Por otra parte, el módulo elástico obtenido es menor que el del titanio puro al estabilizar la fase beta, ya que las aleaciones β -Ti son aleaciones, en general, de bajo módulo elástico (Li *et al.*, 2014). El menor valor del módulo de elasticidad lo obtenemos para la aleación Ti35Nb10Ta (~75 GPa), pero a pesar de ello sigue quedando lejos de los valores que otros autores indican en aleaciones semejantes obtenidas por colada (por ejemplo 40GPa, para el Ti35Nb4Sn o valores entre 48-55 GPa para aleaciones Ti-Nb-Ta-Zr) (Wang, 1996; Davis, 2003; Qazi and Rack, 2005; Matsumoto, Watanabe and Hanada, 2006; Brailovski *et al.*, 2011).

Lopes y colaboradores indican que el método de obtención del material es muy importante a la hora del módulo obtenido, ya que la aplicación de un enfriamiento rápido o una laminación puede modificar las fases presentes en el material modificando su módulo elástico y su resistencia mecánica (Lopes *et al.*, 2011). De forma general se demuestra que al incrementar el contenido de Nb en una aleación Ti-Nb disminuye el módulo de elasticidad, obteniendo valores alrededor de 85 GPa para un 30% en peso de Nb y 75 GPa para contenidos del 35% en peso de Nb (Souza *et al.*, 2010), valores semejantes a los obtenidos por pulvimetalurgia con la adición de tantalio.

Zhang y colaboradores, que trabajan con pequeñas adiciones de diversos elementos a la aleación Ti-22Nb, indican que adiciones de un 1% de Ta mantienen el valor del módulo elástico de la aleación, sin embargo adiciones de un 1% de Fe incrementan el módulo elástico de la aleación (Zhang *et al.*, 2013). Esta tendencia se ha observado en la presente investigación con la adición de Fe a la aleación Ti35Nb10Ta, incrementando el valor de módulo elástico obtenido con el incremento del contenido de Fe en la aleación, a pesar de la disminución en la densidad obtenida con este incremento de hierro, lo que debería contribuir igualmente a un menor módulo (Rao, Chu and Zheng, 2014b). Estos resultados pueden asociarse a la predicción que se realiza utilizando el orden de enlace y la energía del orbital d (Morinaga *et al.*, 1992; Kuroda *et al.*, 1998).

El cálculo de los respectivos órdenes de enlace y energías del orbital d para las aleaciones investigadas se muestra en la Tabla 52. Cuando introducimos los datos en la representación esquemática de las distintas fases obtenidas en el diagrama Bo-Md, indicado por Abdel-Hady y colaboradores (Abdel-Hady *et al.*, 2007), se obtiene una completa estabilización de la fase β con una tendencia a adentrarse más en la región de estabilización de fase β con la adición de hierro en la aleación (Lopes *et al.*, 2016; Salvador *et al.*, 2017), tal y como se indica en la Figura 92. La tendencia que siguen los valores resultantes de la adición de Fe en la aleación es semejante a la que indican Abdel-Hady y colaboradores para el hierro (Abdel-Hady *et al.*, 2007). Sin embargo, la técnica de fabricación pulvimetalúrgica no es capaz de retener completamente la fase β indicado en el diagrama Bo-Md para los contenidos de elementos de aleación utilizados, ya que partimos del estado sólido, α -Ti, para la generación de la fase β por difusión de los elementos de aleación, y que por su carácter refractario, principalmente el Ta, dificultan la difusión o al menos no permiten prever completamente la formación de fases por este método.

Tabla 52: Valores del orden de enlace (Bo) y la energía del orbital d (Md) calculado para las aleaciones de estudio.

Composición	Bo	Md
Ti35Nb10Ta	2,876	2,44
Ti35Nb10Ta1.5Fe	2,874	2,42
Ti35Nb10Ta2Fe	2,873	2,41
Ti35Nb10Ta2.5Fe	2,872	2,40
Ti35Nb10Ta3Fe	2,872	2,39
Ti35Nb10Ta4.5Fe	2,870	2,37

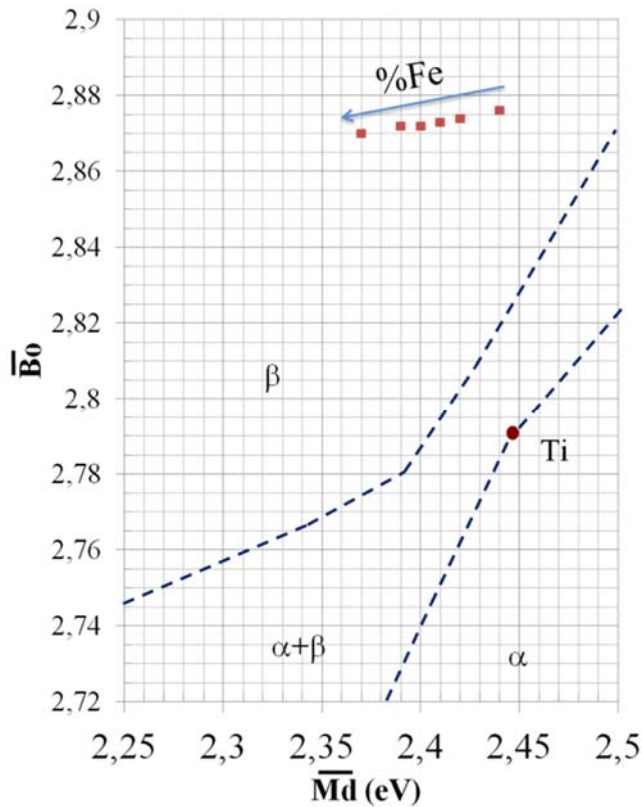


Figura 92: Diagrama Bo-Md donde se indica la posición de las aleaciones Ti35Nb10TaxFe, para % en peso de Fe de 1.5, 2, 2.5, 3 y 4.5%, estudiadas.

Si representamos el módulo de elasticidad en función del orden de enlace (B_0) y la energía del orbital (M_d), Figura 93, se observa un incremento del valor del módulo con la disminución de M_d y de B_0 , que se corresponde a los valores calculados para las composiciones con un incremento del contenido de hierro (Tabla 52). Los resultados obtenidos son semejantes a los que indican Zhang y colaboradores, en los que muestran que para aleaciones con M_d más pequeños se obtienen módulos elásticos superiores (Zhang *et al.*, 2013).

Por otra parte la velocidad de enfriamiento también afecta al módulo elástico obtenido, una velocidad de enfriamiento lenta obtiene mayor módulo de elasticidad que un enfriamiento rápido en agua, tal y como indican Afonso y colaboradores en la aleación Ti20Nb, que presenta módulos de elasticidad de 79 GPa para

enfriamiento lento y de 74 GPa para enfriamiento rápido (Afonso *et al.*, 2007), aunque debe tenerse en cuenta que esta aleación es $\alpha + \beta$, y que transforma para enfriamientos rápidos en α'' , la cual presenta un menor módulo de elasticidad (Lopes *et al.*, 2015).

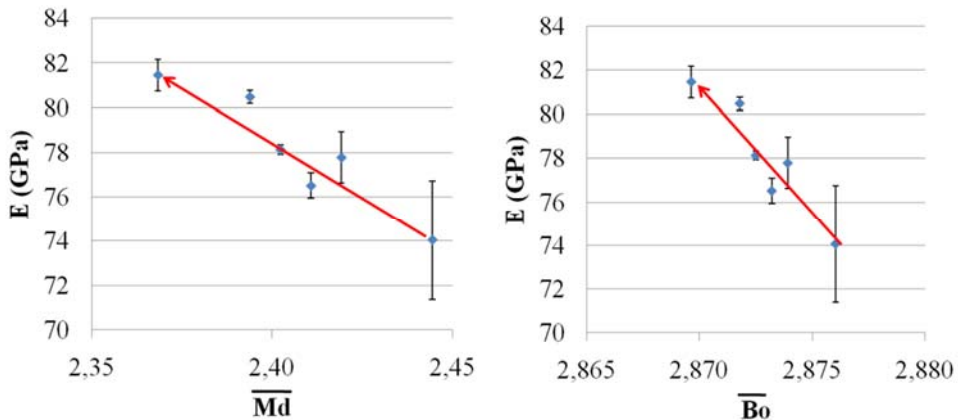


Figura 93: Módulo de elasticidad en función del orden de enlace (Bo) y la energía del orbital d (Md) para las aleaciones de estudio sinterizadas a 1250°C.

La adición de Fe, que afecta incrementando el módulo de elasticidad, también estabiliza la fase β del titanio, pero a su vez aumenta la porosidad y sobre todo la formación de poros grandes. Sin embargo, es la existencia de la fase α en borde de grano la que limita el crecimiento de grano de la fase β (Sauer and Luetjering, 2001), obteniendo un mayor tamaño de grano con la adición de Fe (Lopes *et al.*, 2015).

Una elevada velocidad de enfriamiento también estabiliza la fase α'' , pero Lee y colaboradores obtienen únicamente fase beta con la adición de Fe en la aleación Ti25Nb obtenida por fusión por arco (Lee *et al.*, 2002). Por ese motivo, podemos indicar que la adición de Fe permite obtener una reducción de la fase α encontrada en la aleación Ti35Nb10Ta de origen pulvimetalúrgico, tal y como se muestra en la Figura 94 donde se comparan las composiciones sin Fe y con un 4.5% de Fe a las dos temperaturas de sinterización utilizadas. Por otra parte, la rápida difusión del Fe en el Ti (Nakajima *et al.*, 1996; Nakajima, Yusa and Kondo, 1996; Wei *et al.*, 2003) es la que produce la porosidad en relación con el tamaño de las partículas de Fe (O'Flynn and Corbin, 2015) que también afecta a las propiedades mecánicas (Figura 90).

El ciclo térmico de enfriamiento en horno, de la sinterización necesaria para la consolidación de la aleación, es el que produce un aumento del tamaño de grano y la precipitación de la fase α en borde de grano (Teixeira *et al.*, 2006). Pero es la adición de Fe la que produce una mayor estabilización de la fase β , disminuyendo la cantidad de fase α observada (Lee *et al.*, 2002; Wei *et al.*, 2003). Sin embargo, con esta adición se produce un aumento del tamaño de grano, que será mayor cuando la temperatura de sinterización es más elevada.

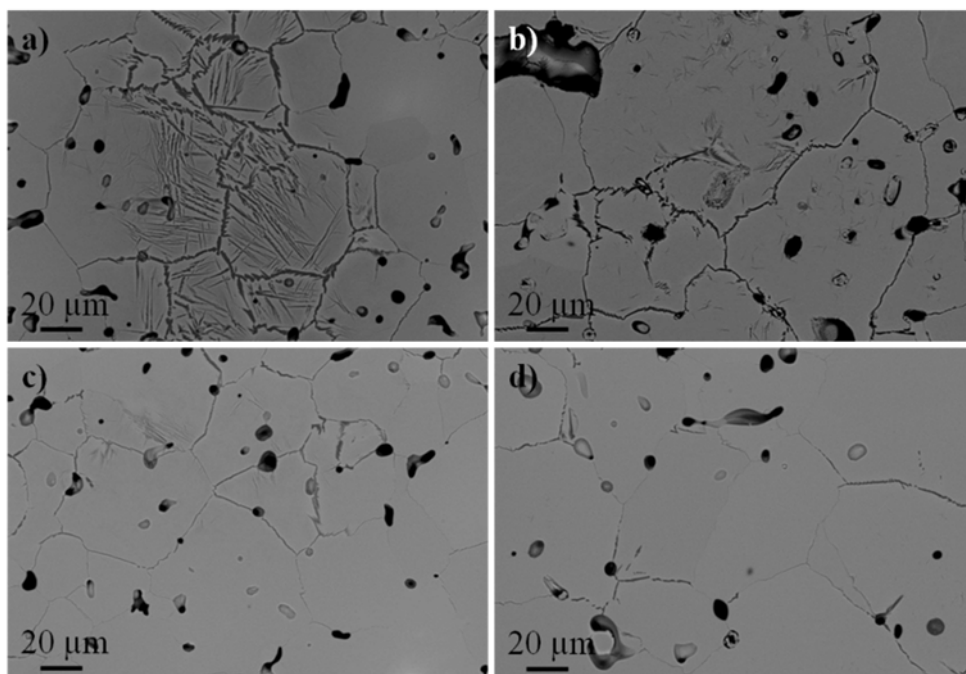


Figura 94: Imagen de electrones retrodispersados de a) Ti35Nb10Ta, b) Ti35Nb10Ta4.5Fe sinterizados a 1250°C y c) Ti35Nb10Ta, d) Ti35Nb10Ta4.5Fe sinterizado a 1300°C.

La evolución del tamaño de grano, con la adición de Fe en la aleación Ti35Nb10Ta presenta una tendencia a aumentar el tamaño de grano con el contenido de Fe y resulta mayor para temperaturas de sinterización más elevadas, tal y como se recoge en la Figura 95a. Cuando se estudia la evolución con el porcentaje de fase α de las aleaciones, se confirma el bloqueo del crecimiento del grano al formarse la fase α en borde de grano de la fase β , obteniendo tamaños de grano mayores para contenidos de fase α menores, véase la Figura 95b. Se confirma la tendencia a crecer el tamaño de grano con la estabilización de la fase β (Lopes *et al.*, 2015).

Se conoce que la fase α tiende a nuclearse en el borde de grano de la fase β , limitando el crecimiento de los granos (Santos *et al.*, 2008; Cremasco *et al.*, 2011; Málek *et al.*, 2013), pero también crece en forma de agujas hacia el interior de los granos de fase β , nucleándose a partir de la fase ω (Cremasco *et al.*, 2011; Lopes *et al.*, 2011). Por ese motivo, reconocer la presencia de la fase ω , como precipitados atórmicos, en el interior de la fase β es de gran importancia.

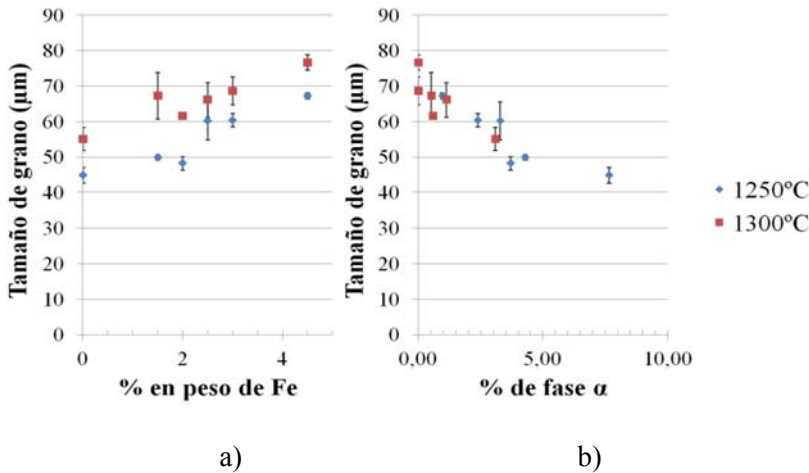


Figura 95: Evolución del tamaño de grano a) con el contenido de Fe y b) con la cantidad de fase α .

Kim y colaboradores indican la disminución del tamaño y cantidad de la fase ω , en la aleación Ti22Nb, con la adición de Ta, presentando una menor intensidad para la fase ω en la difracción de área seleccionada cuando el contenido de Ta es mayor (Kim *et al.*, 2006). Lin y colaboradores indican que la adición de Fe disminuye la intensidad de la fase ω obtenida en difracción de rayos x (Lin, Chern Lin and Ju, 2002a), pero esto puede ser debido a una disminución del tamaño de la fase ω (Hanada and Izumi, 1986). Cremasco y colaboradores proponen realizar tratamientos térmicos a 400°C para que desaparezca la fase ω con la formación de fase α (Cremasco *et al.*, 2011), ya que la fase ω se relaciona con la fragilización de las aleaciones y la disminución del contenido de fase ω produciría un incremento de la ductilidad del material (Lin, Chern Lin and Ju, 2002a; Cremasco *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2015). En estudios realizados últimamente por Lopes y colaboradores en los que se adiciona diferentes contenidos en hierro para minimizar el contenido necesario en niobio de las aleaciones TiNbFe, encuentran que dependiendo del contenido en hierro pueden obtenerse diferentes fases (beta, omega y alfa) que modifican el tamaño de grano y las propiedades elásticas de las aleaciones (Lopes

et al., 2016). El incremento del contenido de Fe en la aleación Ti35Nb10Ta produce la disminución de la intensidad de los puntos en la difracción de electrones de área seleccionada, véase Figura 96, confirmando la disminución del contenido de fase ω con el contenido de hierro obtenida por Lin y colaboradores (Lin, Chern Lin and Ju, 2002a) y Lopes y colaboradores (Lopes *et al.*, 2016).

Las imágenes TEM de campo claro, Figura 96 a y d, muestran la variación del contenido de precipitados de fase ω con la adición de Fe. Esta disminución de la cantidad de fase ω , también se refleja en una disminución de la intensidad de los spots obtenidos para dichos SADP, mostrados e identificados en la Figura 96.

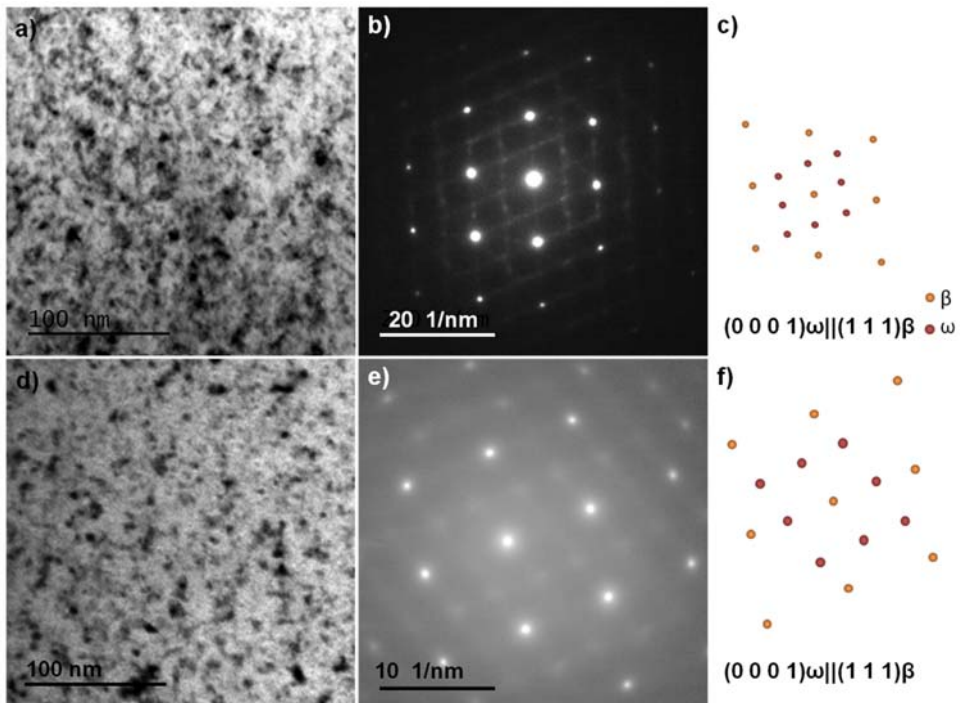


Figura 96: Estudio TEM en una región β con presencia de fase ω , a) Ti35Nb10Ta sinterizado a 1250°C, b) SADP de la región a y c) esquema de disposición de las fases y la relación de orientación obtenida; d) Ti35Nb10Ta3Fe sinterizado a 1250°C e) SADP de la región d y f) el esquema de la identificación de las fases presentes y la relación de orientación obtenida.

También se observa una disminución de la intensidad en los diagramas de difracción de electrones obtenidos para la composición Ti35Nb10Ta4.5Fe, Figura 97, en los que se identifica el eje de zona del Ti- β , $[113]_{\beta}$, pero no se consigue

determinar las posiciones de la fase ω debido a la falta de intensidad obtenida. La orientación obtenida es semejante a la indicadas por Nag y colaboradores (Nag, Banerjee and Fraser, 2005) o por Qazi y colaboradores (Qazi *et al.*, 2005).

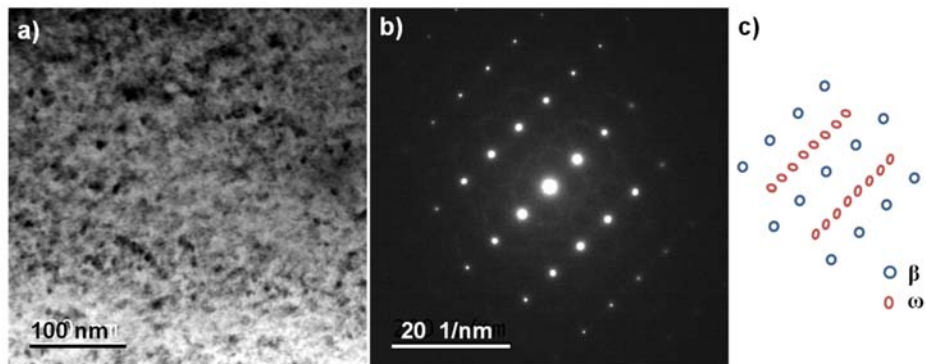


Figura 97: Imagen TEM de la aleación Ti35Nb10Ta4.5Fe sinterizado a 1250°C a) campo claro, b) SADP con la presencia de fases beta y omega para el eje de zona [113] $_{\beta}$ y c) esquema de la identificación de las fases (Nag, Banerjee and Fraser, 2005; Qazi *et al.*, 2005).

Otro de los factores a tener en cuenta en las transformaciones de fase, es el contenido en oxígeno que pudiera entrar en aleación, pues éste es uno de los problemas de difícil solución dentro de la técnica pulvimetalúrgica. Wei y colaboradores confirman que la adición de oxígeno de 0.3 a 1.8% en peso en la aleación TNZT no produce cambios significativos en la estabilización de la fase β (Wei, Kim and Miyazaki, 2015). Otros autores afirman que la adición de oxígeno suprime la transformación de la fase α a fase ω al aumentar la energía necesaria para dicha transformación (Hennig *et al.*, 2005), Qazi y colaboradores confirman que se limita la cantidad de fase ω con contenidos de oxígeno de 0.68% (Qazi and Rack, 2005; Qazi *et al.*, 2005). Sin embargo, Rack y colaboradores exponen que a mayores contenidos de oxígeno se propicia la aparición de fase α en borde de grano con la aplicación de tratamientos térmicos (Rack and Qazi, 2006).

Por otra parte, como elemento positivo, Cho y colaboradores proponen el uso de oxígeno para el refinamiento de grano y la mejora de las propiedades mecánicas y de fatiga en la aleación TNZT sin incrementar el módulo elástico del material (Cho *et al.*, 2013). Por su lado, Geng y colaboradores confirman que contenidos de hasta 0.33% de O tienen un efecto insignificante en el módulo elástico, pero para contenidos del 0.7% se produce un endurecimiento, pasando de microdurezas de 240HV a 360HV e incrementando el valor del módulo de elasticidad de 64 a 75GPa en la aleación TNZT (Geng, Niinomi and Nakai, 2011). Sin embargo,

afirman que el mejor balance de resistencia-ductilidad lo obtienen para un contenido del 0.7% en peso de O (Geng, Niinomi and Nakai, 2011). Por nuestra parte, obtenemos valores promedio de dureza de 331 ± 28 HV, que se ajustan a los obtenidos por Geng y colaboradores para la aleación TNZT con un 0.7% de O, con un valor promedio de 0.792 ± 0.027 % de O en las composiciones estudiadas en esta investigación.

En cuanto a la relación de orientación entre fases, Li y colaboradores exponen la existencia de una relación de orientación entre las fases ω , α y β , del tipo $(0001)_{\omega} \parallel (11-20)_{\alpha} \parallel (-111)_{\beta}$ (Li *et al.*, 2015). Ya en su momento Furuhaara y colaboradores indicaron relaciones de orientación obtenidas para la fase α en borde de grano del tipo $[1-10]_{\beta} \parallel [0001]_{\alpha}$, $[111]_{\beta} \parallel [11-20]_{\alpha}$ y $[-1-12]_{\beta} \parallel [-1100]_{\alpha}$ (Furuhaara *et al.*, 1996), que también han sido confirmadas por otros autores (Nag *et al.*, 2009; Obasi *et al.*, 2012; Shi *et al.*, 2014). En cuanto a las relaciones de orientación entre las fases ω y β , Biesiekierski y colaboradores indican las relaciones $[011]_{\beta} \parallel [2-1-10]_{\omega}$ y $[-113]_{\beta} \parallel [01-11]_{\omega}$ (Biesiekierski *et al.*, 2016), mientras que Tian y colaboradores presentan la relación $[112]_{\beta} \parallel [-3300]_{\omega}$ (Tian *et al.*, 2015) y Souza y colaboradores la relación de orientación $[1-10]_{\beta} \parallel [11-20]_{\omega}$ (Souza *et al.*, 2010). Sin embargo, todas estas relaciones, o la gran mayoría, se han determinado en materiales de colada y forja. Para los materiales pulvimetalúrgicos encontramos relaciones de orientación entre fases del tipo $(110)_{\beta} \parallel (0001)_{\alpha}$, para las fases α y β , de manera semejante a otros autores (Fisher and Renken, 1964; Rhodes and Williams, 1975; Menon and Aaronson, 1986; Furuhaara *et al.*, 1996; Xu *et al.*, 2012) y $[110]_{\beta} \parallel [0001]_{\alpha} \parallel [11-20]_{\omega}$, para las fases α , β y ω , con independencia del contenido en hierro de la aleación, de acuerdo a lo encontrado por otros autores (Frost *et al.*, 1954; Silcock, Davies and Hardy, 1955; Bagariatskii, Nosova and Tagunova, 1958; Bagariatskii and Nosova, 1959; Tang, Ahmed and Rack, 2000; Ping *et al.*, 2006).

Otro aspecto importante de los biomateriales es la resistencia a la corrosión. En esta investigación se ha propuesto el uso de un electrolito sencillo que simula la saliva (0,8g/l de NaCl) tal y como proponen algunos autores (Fojt, 2013; Xie *et al.*, 2013; Chelariu *et al.*, 2014), aunque, otros autores trabajan con fluidos corporales simulados basados en la solución de Hank (De Assis, Wolyneć and Costa, 2006; Wang and Zheng, 2009; Biesiekierski *et al.*, 2014; Guo *et al.*, 2014; Xue *et al.*, 2015), la solución de Ringer (Karayan, Park and Lee, 2008; Guo *et al.*, 2012; Moraes *et al.*, 2014) o la solución de Fusayama (Licausi, Igual Muñoz and Amigó Borrás, 2013; Souza, Ponthiaux and Henriques, 2013). La elección de dicho electrolito se basa en la idea de simplificar la interpretación de los resultados, ya que por ejemplo, el flúor incrementa la disolución pasiva obtenida en las aleaciones de titanio (Licausi, Igual Muñoz and Amigó Borrás, 2013), aunque Marceri y

colaboradores confirman que el incremento del contenido de Ta actúa disminuyendo el efecto que produce el flúor en la disminución de la resistencia a corrosión (Mareci *et al.*, 2009).

El Titanio presenta una buena resistencia a la corrosión, pero el uso de Nb y Ta mejora la resistencia frente a la corrosión electroquímica cuando lo comparamos con Ti CP o con Ti6Al4V (Karayan, Park and Lee, 2008; Chelariu *et al.*, 2014). Wang y Zheng obtienen una capa de óxido combinada de TiO₂ y Nb₂O₃ en la aleación Ti16Nb (%atómico) (Wang and Zheng, 2009), cosa que Zhukova y colaboradores confirman para la aleación Ti22Nb6Ta (%atómico) (Zhukova *et al.*, 2014). Navarro Laboulais y colaboradores confirman que la aleación Ti35Nb10Ta muestra una menor corrosión activa y pasiva comparado con el TiCP (Navarro Laboulais *et al.*, 2017).

Es conocido que el Ti se oxida espontáneamente creando una capa pasiva (Landolt, 2007) y que esa capa pasiva presenta unos espesores entre 2 y 5 nm a temperatura ambiente (Lohrengel, 1994). Para modelizar el efecto de las impedancias mediante circuitos eléctricos equivalentes muchos autores utilizan un circuito simple, ya sea por la simplicidad de la interpretación o por que proponen la formación de una capa pasiva compacta con una única constante de tiempo (Mareci *et al.*, 2009; Chelariu *et al.*, 2014). Otra opción aceptada por diversos autores, es la de utilizar un circuito equivalente en paralelo con dos constantes de tiempo, como el propuesto en esta investigación, para modelizar los dos efectos que se presentan en el carácter doble de la capa de óxido, una capa inerte compacta y una capa porosa, (De Assis, Wolyneć and Costa, 2006; Dalmau *et al.*, 2013; Xie *et al.*, 2013; Moraes *et al.*, 2014).

Por otra parte, el proceso de fabricación puede variar la resistencia a la corrosión del material. La pulvimetalurgia es un camino de obtención de las aleaciones que presenta una rugosidad superficial y una cierta porosidad abierta, incluso permite la obtención de materiales porosos. Dalmau y colaboradores estudian el efecto que produce el origen del material trabajando con Ti6Al4V de forja y de pulvimetalurgia, a pesar de presentar una mayor rugosidad superficial el material de origen pulvimetalúrgico obtiene una mayor resistencia frente a la corrosión electroquímica y una menor velocidad de disolución pasiva (Dalmau *et al.*, 2013). Licausi y colaboradores indican que trabajando también con Ti6Al4V de forja y pulvimetalúrgico con adición de flúor y estudiando el mecanismo de tribocorrosión, la diferencia es pequeña siendo ligeramente mejor la resistencia a la corrosión en presencia de flúor para las muestras pulvimetalúrgicas (Licausi, Igual Muñoz and Amigó Borrás, 2013). Sin embargo, cuando la porosidad es muy grande si presenta efectos en la corrosión. Fojt estudia la aleación Ti-Nb con

diferentes porosidades, encontrando que cuando la porosidad es inferior al 15% la resistencia a la corrosión es semejante a la de las muestras sin porosidad pero con valores mayores al 15% de porosidad se producen ataques de corrosión localizados (Fojt, 2013). Xie y colaboradores indican, igualmente, una mayor susceptibilidad a la corrosión electroquímica en aleaciones Ti-Mo porosas (Xie *et al.*, 2013).

En esta investigación se ha obtenido una buena resistencia frente a la corrosión electroquímica para la aleación Ti35Nb10Ta, con una ligera influencia en la resistividad del óxido por la adición de Fe y una gran influencia del potencial aplicado. Esto ha sido comprobado en un medio más ácido (1M H₂SO₄) por Navarro Laboulais y colaboradores (Navarro Laboulais *et al.*, 2017). Los valores de OCP obtenidos no presentan mucha variación con el contenido en Fe de la aleación, y se corresponden con valores semejantes a los obtenidos por otros autores (Dalmau *et al.*, 2015; Biesiekierski *et al.*, 2016). Al estudiar la pasivación, se ha obtenido una mayor influencia del potencial aplicado que del contenido en Fe, con una velocidad de disolución pasiva mayor para potenciales más elevados, del mismo modo que presentan otros autores para distintas aleaciones de titanio (Dalmau *et al.*, 2013; Navarro Laboulais *et al.*, 2017).

Comparando las curvas potenciodinámicas de las distintas aleaciones en SBF a 37°C, junto con los datos de la aleación Ti34Nb (Gil García, Igual Muñoz and Amigó Borrás, 2015), se observa en la Figura 98 que el comportamiento pasivo es muy semejante.

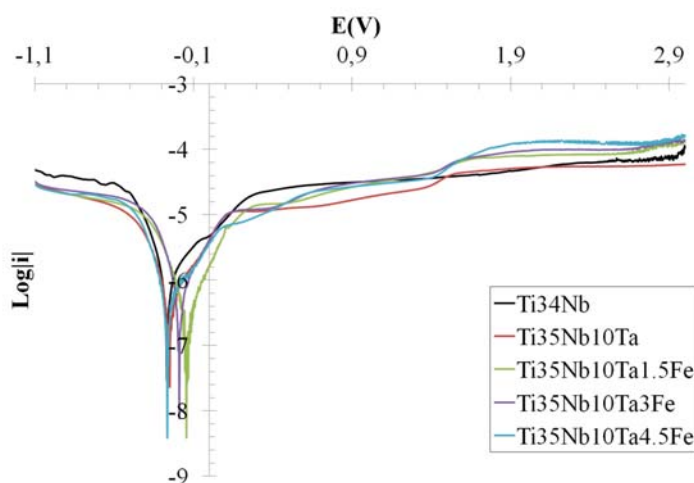


Figura 98: Curvas potenciodinámicas de las distintas aleaciones Ti34Nb y Ti35Nb10Ta-xFe en SBF a 37°C.

Para la aleación Ti35Nb10Ta se obtiene una disminución de la densidad de corriente respecto al resto de aleaciones debido a la adición de Ta, que la adición de Fe devuelve a los valores obtenidos para Ti34Nb hasta potenciales de 1.5V. A partir de ese potencial, la densidad de corriente aumenta ligeramente con la adición de Fe, sin perder su carácter pasivo. Del mismo modo, Lee y colaboradores confirman que la corrosión en ambiente biológico simulado para diferentes contenidos de Fe presenta una buena respuesta para un rango de potenciales de corrosión hasta 3 Voltios (Lee *et al.*, 2002). Estos rangos de potenciales son superiores a los potenciales de corrosión posibles en boca (oral) que son de -550 mV a 400 mV para el electrodo de Ag/AgCl o de -500 mV a 450 mV para el electrodo saturado de calomelanos (Bergman, Ginstrup and Nilson, 1982).

Si calculamos la velocidad de disolución pasiva a diferentes densidades de corriente obtenemos una misma tendencia, la adición de Fe incrementa la velocidad de disolución respecto a la aleación Ti35Nb10Ta pero los resultados son semejantes para los diferentes contenidos de Fe, presentando una mayor influencia del potencial utilizado que de la variación de la composición de la aleación (Figura 99).

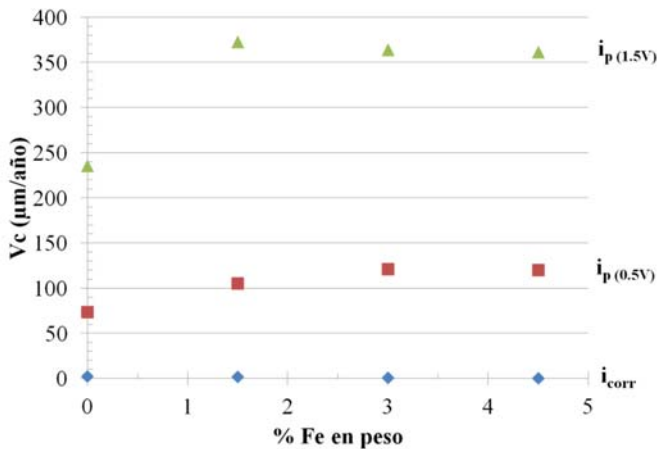


Figura 99: Comparativa de las velocidades de corrosión obtenidas con la densidad de corriente de corrosión y con las densidades de corriente de pasivación a 0,5 y 1,5V.

El estudio de las impedancias electroquímicas se ajusta a una estructura bicapa, que presenta una capa de óxido microporosa en la superficie y una capa barrera compacta, tal y como se muestra en la Figura 100, de forma semejante a la estructura presentada por Dalmau y colaboradores para la aleación Ti30NbxSn (Dalmau *et al.*, 2015).

Cuando se incrementa el contenido de hierro en la aleación Ti35Nb10Ta se produce una disminución de la resistencia a la disolución pasiva cuando se introduce un 1.5% de Fe que se va recuperando, hasta valores superiores a los de la aleación Ti35Nb10Ta, cuando el contenido de Fe aumenta y trabajamos a OCP. Cuando el estudio de impedancias se realiza a potenciales aplicados se obtiene una disminución de la resistencia a la disolución pasiva del 36% con la adición de Fe a 0V, que se convierte en un 67% para potenciales aplicados de 2V.

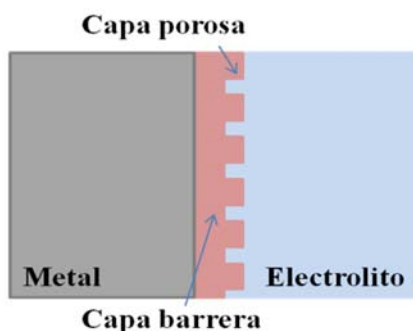


Figura 100: Esquema de la capa de óxido modelizada con el circuito equivalente en paralelo, en la que se tiene una estructura bicapa.

Cuando representamos la resistencia de la capa pasiva (R_p) respecto del potencial al que se obtienen las medias de las impedancias, se obtiene una tendencia a disminuir la resistencia de la capa pasiva con el incremento del potencial. Cuando se introduce Fe en la composición los resultados muestran una tendencia más lineal a valores menores con el incremento del OCP de las muestras, Figura 101.

Al estudiar la variación de la resistencia de la capa pasiva a diferentes potenciales aplicados se obtiene una mayor influencia del contenido de Fe de la aleación a potenciales de 0V siendo un 41% menor para 1.5% de Fe y un 50% menor para 3% de Fe. Pasando a diferencias del 30 y 40% para 1.5 y 3% de Fe, respectivamente, cuando el potencial aplicado es de 2V, Figura 102.

Como medio de control microestructural, y con ello de las propiedades mecánicas de las aleaciones, se aplica de manera importante la deformación plástica, que junto a tratamientos térmicos posteriores permite realizar este control microestructural. La deformación plástica en frío de la fase β puede inducir la precipitación de la fase ω (Lopes *et al.*, 2011), inducir una disminución del módulo elástico del material (Xu *et al.*, 2012) y controlar el tamaño de grano induciendo una recristalización cuando se realizan tratamientos térmicos (Helth *et al.*, 2017). Lin y

colaboradores indican que el tamaño de la fase ω presente en la aleación tiene un efecto importante, ya que cuando la fase ω es pequeña no afecta a la deformación, pero cuando el tamaño es mayor restringe la capacidad de deformación que presenta el material (Lin, Chern Lin and Ju, 2002a).

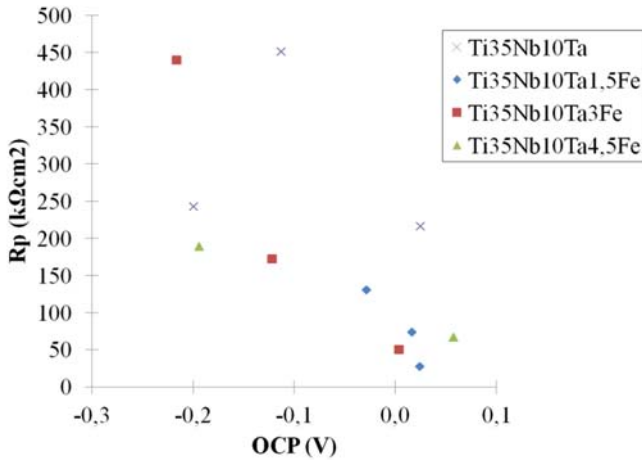


Figura 101: Resistencia de la capa pasiva frente al OCP para las distintas composiciones.

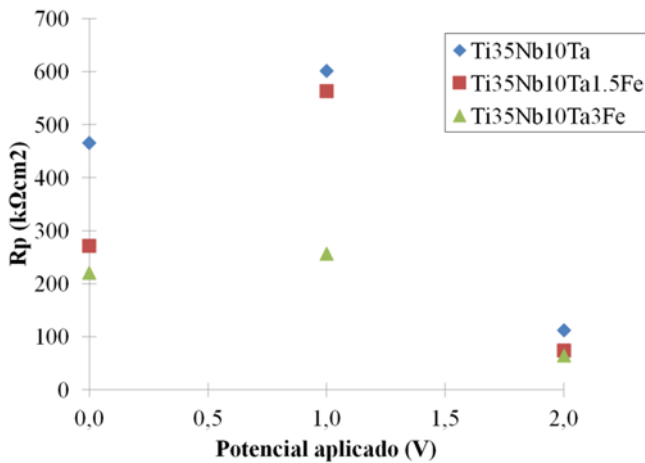


Figura 102: Resistencia de la capa pasiva frente al potencial aplicado para las distintas composiciones.

Por otra parte, la aplicación de deformación plástica severa es interesante para la obtención de materiales nanoestructurados (Rodríguez, Benito and Cabrera, 2007). Dentro de los procesos más populares de deformación plástica severa encontramos la extrusión angular a sección constante (ECAP, *Equal-Channel Angular Pressing*) y la torsión a alta presión (HPT, *High-Pressure Torsión*) (Khmelevskaya *et al.*, 2008). En esta investigación se ha utilizado el HPT, técnica que se ha utilizado también para la consolidación de polvo (Umemoto *et al.*, 2010).

Al comparar la distribución de los granos entre las muestras iniciales de pulvimetalurgia con las muestras sometidas a la deformación plástica severa por HPT, Figura 103, se confirma que las agujas de fase α presentes en el interior de los granos β desaparecen obteniendo una distribución de granos más equiaxial y nanométrica.

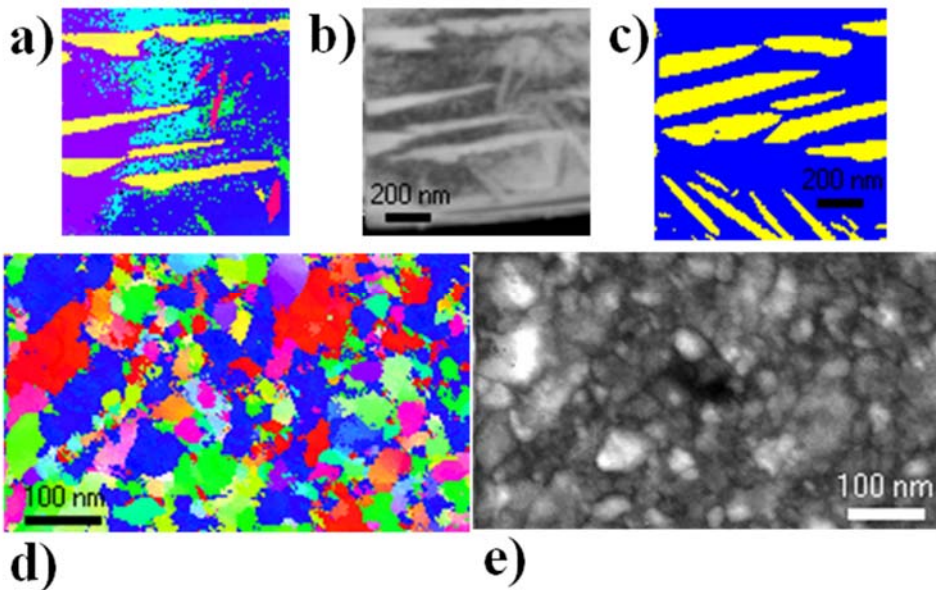


Figura 103: Comparativa mediante ASTAR de las orientaciones cristalinas de la muestra Ti35Nb10Ta sinterizada a 1250°C, a) IPF-Z, b) VBF y c) distribución de fases para la muestra pulvimetalúrgica y d) IPF-Z y e) VBF tras la deformación mediante HPT.

El proceso de deformación por HPT puede actuar como un mecanismo de endurecimiento que mejora la tensión crítica a la que se produce el deslizamiento de dislocaciones. Se ha descrito con anterioridad la formación de fase ω en el Ti

tras el procesado por HPT (Edalati *et al.*, 2010; Janeček *et al.*, 2014). Esta precipitación de fase ω metaestable inducida por la deformación plástica severa puede causar una relajación elástica en la determinación del módulo elástico (Yilmazer *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2015). Se ha observado un pequeño efecto en el módulo de elasticidad, incrementando su valor un 2% con la deformación para la aleación Ti35Nb10Ta y disminuyendo un 16% cuando se añade el 3% de hierro a 1250°C con la deformación aplicada. Aún así la adición de Fe en la aleación produce el incremento del módulo elástico en la aleación, del mismo modo que ocurre antes del procesado por HPT, obteniendo un módulo de elasticidad un 15% superior con el 3% de hierro en la aleación estudiada, excepto para el caso del HPT en R/2 de la muestra sinterizada a 1250°C en la que se obtiene un módulo elástico de 84GPa en ambas composiciones (Figura 104).

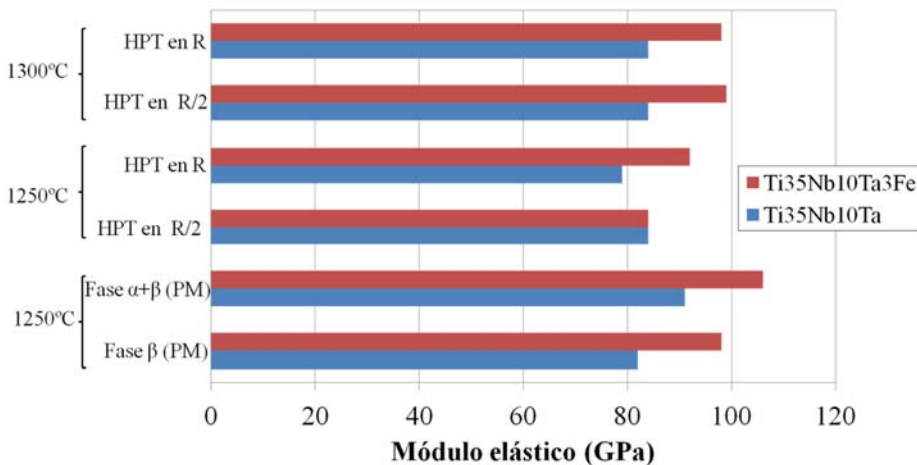


Figura 104: Representación del módulo de elasticidad obtenido por nanoindentación para cada una de las condiciones estudiadas, regiones β y $\alpha+\beta$ para pulvimetalurgia sinterizada a 1250°C y regiones en R/2 y R para HPT sinterizado a 1250 y 1300°C.

La deformación plástica severa obtenida mediante HPT produce la nanoestructuración del material de forma semejante a la obtenida por diversos autores para Ti puro (Edalati *et al.*, 2010), Ti-Mo (Janeček *et al.*, 2014) o TNZT (Wang *et al.*, 2010), obteniendo tamaños de granos nanométricos. Edalati y colaboradores presentan un incremento del 40%, cuando la presión aplicada es inferior a 6 GPa, y del 60%, cuando aplican una presión de 20 GPa o mayor, de la resistencia del titanio puro con la deformación (Edalati *et al.*, 2010). Por su parte, Janeček y colaboradores presentan la variación de la dureza en la superficie de la muestra con la distancia al centro de la misma (Janeček *et al.*, 2014), del mismo

modo que Umemoto y colaboradores obtienen trabajando con cobre (Umemoto *et al.*, 2010) o Zhilyaev y colaboradores en níquel (Zhilyaev *et al.*, 2001). Esta variación está ligada al número de vueltas que se realizan para la aplicación de la torsión, Edalati y colaboradores indican que la diferencia entre la resistencia obtenida entre 1 y 4 revoluciones es del 30% y cuando pasamos a comparar 4 y 10 revoluciones es inferior al 10% (Edalati *et al.*, 2010), de modo que para el número de revoluciones utilizado en esta investigación (5 revoluciones), es posible no obtener diferencias con la distancia al centro al conseguir una buena homogenización de la microestructura. Las muestras estudiadas en esta investigación muestran una mayor diferencia con la composición de la aleación, pues para la aleación base Ti35Nb10Ta presenta una dureza de 5 GPa, frente a los 6 GPa con un contenido del 3% de Fe, véase Figura 105. De igual manera, la temperatura de sinterización presenta incremento de 0,5 GPa para un 3% de Fe, superiores a las obtenidas con respecto a la distancia al centro de la muestra, que no muestra variación significativa.

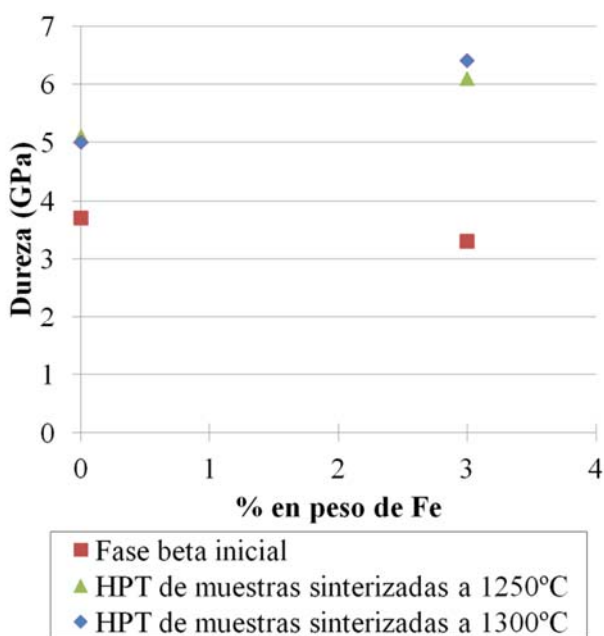


Figura 105: Dureza respecto al contenido de hierro obtenidas por nanoindentación, indicando los valores de la fase beta para la muestra pulvimetalúrgica y los resultados para las muestras sometidas a HPT de las muestras procedentes de temperaturas de sinterización de 1250 y 1300°C.

Wang y colaboradores hablan de que se produce una transformación de fase β a fase ω en los primeros estadios de la aplicación del HPT, que invierte la transformación volviendo a fase β cuando la estructura se vuelve nanocristalina, aplicando una presión relativamente baja (3 GPa) para realizar la torsión (Wang *et al.*, 2010). Esta transformación ocurre a diferentes presiones, 30 GPa para Zr, 140 GPa para Ti y 8 GPa para Zr20Nb, según la composición de las aleaciones (Xia *et al.*, 1990; Dey *et al.*, 2004).

Mediante nuestra investigación se confirma la viabilidad de la aplicación de deformación plástica severa en aleaciones de titanio β de origen pulvimetalúrgico. Con la misma, se elimina la porosidad correspondiente al proceso pulvimetalúrgico, se obtiene un tamaño de grano nanométrico y se aumentan sensiblemente las propiedades mecánicas obtenidas, con unos valores de módulo elástico que se incrementan con la adición de Fe en todos los casos.

7. Conclusiones / Conclusions

En base a los resultados obtenidos en esta investigación sobre el estudio del efecto que producen pequeñas adiciones de Fe en la aleación Ti35Nb10Ta (% en peso) obtenida mediante técnicas de pulvimetalurgia convencionales se pueden establecer las siguientes conclusiones:

Se ha conseguido obtener las aleaciones Ti35Nb10TaxFe mediante pulvimetalurgia convencional, con unas propiedades finales adecuadas.

La resistencia a flexión en verde se ve mejorada ligeramente por la adición de hierro. Pasando de una resistencia de 20 MPa a 29 MPa con la incorporación del hierro, suficiente para la manipulación de las piezas.

La adición de Fe en la aleación Ti35Nb10Ta incrementa la porosidad,

Based on the results obtained in this research on the effect of small additions of Fe in the Ti35Nb10Ta alloy (% by weight) obtained by conventional powder metallurgy techniques, the following conclusions can be drawn:

Ti35Nb10TaxFe alloys have been obtained by conventional powder metallurgy, with suitable final properties.

The green flexural strength is slightly improved by the addition of iron. With a variation between 20 MPa to 29 MPa for the different contents of iron, sufficient for the pieces manipulation.

The addition of Fe in the Ti35Nb10Ta alloy increases the porosity, around

en torno a un 30% para contenidos de hierro del 1.5% hasta el 50% para la composición con un 4.5% de Fe.

Cuando incrementamos la temperatura de sinterización la porosidad se reduce entorno al 5% para todas las composiciones.

Al adicionar Fe se forma una porosidad con la morfología y tamaño del polvo de hierro, por lo que se obtiene una distribución dual de poros.

La resistencia a flexión disminuye con la adición de Fe, mostrando valores un 10% superiores para la temperatura de sinterización más elevada. Aun así, los valores que se han obtenido son superiores a los que soporta el hueso natural.

El módulo de elasticidad se incrementa con el contenido de Fe pasando de tener 74 GPa para la aleación Ti35Nb10Ta a 81 GPa para un contenido de Fe del 4.5%. No obstante, mantiene módulos elásticos inferiores al Ti puro comercial o aleación Ti6Al4V.

La dureza del material no se ve afectada por la adición de Fe ni por la temperatura de sinterización obteniendo un valor promedio de 330 ± 28 HV para todos los casos. Lo mismo cabe señalar para la resistencia a compresión que se mantiene en valores de 1100 MPa para un desplazamiento de 1mm.

30% for 1.5% iron contents to 50% for the composition with 4.5% Fe.

When we increase the sintering temperature the porosity is reduced to around 5% for all compositions.

When iron was added, the porosity is formed with the morphology and size of the iron powder, resulting in a dual pore distribution.

The flexural strength decreases with the addition of Fe, showing values 10% higher for the higher sintering temperature. Even so, the values that have been obtained are Higher than those required for biomedical applications.

The elastic modulus increases with the Fe content from 74 GPa for the Ti35Nb10Ta alloy to 81 GPa for a Fe content of 4.5%. However, it maintains lower values than the commercial pure Ti or Ti6Al4V alloy.

The hardness of the material is not affected by the Fe addition nor by the sintering temperature obtaining an average value of 330 ± 28 HV for all cases. The same is true for the compressive strength, which is maintained at 1100 MPa for a 1mm of displacement.

Sobre la microestructura, la fase principalmente obtenida es la fase beta, con la misma cabe señalar para la beta, con la aparición de pequeñas cantidades de fase alfa en borde de grano que se reducen con la adición de Fe y con el incremento de la temperatura de sinterización.

El tamaño de grano está ligado a la cantidad de fase alfa, aumentando con el contenido de Fe y con la temperatura de sinterización.

La utilización de la difracción de electrones retrodispersados ha permitido obtener la distribución de orientaciones cristalinas y determinar la distribución de las fases en el material y el tamaño de grano verdadero.

La microscopía electrónica de transmisión ha permitido obtener la relación de orientación entre las fases alfa y beta. En los materiales pulvimetalúrgicos encontramos relaciones de orientación entre fases del tipo $(110)_\beta // (0001)_\alpha$, entre las fases α y β .

Mediante esta técnica, se ha detectado la precipitación de fase omega en la microestructura de las diferentes composiciones estudiadas, con un tamaño de grano nanométrico que explica la no detección mediante difracción de rayos x.

On the microstructure, the phase mainly obtained is the phase beta, with the appearance of small amounts of alpha phase in grain boundaries, that are reduced with the addition of Fe and with the increase of the sintering temperature.

The grain size is linked to the amount of alpha phase, increasing with the Fe content and with the sintering temperature.

The use of backscattered electron diffraction has allowed to obtain the distribution of crystal orientations and determine the distribution of phases in the material and true grain size.

Transmission electron microscopy allowed to obtain the orientation relationship between the alpha and beta phases. In powder metallurgical materials we find orientation relationship of $(110)_\beta // (0001)_\alpha$, between α and β phases.

Using this technique, the omega phase precipitation was detected in the microstructure of the different compositions with a nanometric grain size, that explains the non-detection by X-ray diffraction.

La fracción en volumen de fase omega disminuye con el contenido de hierro de la aleación.

The volume fraction of omega phase decreases with the iron content.

Se obtiene una buena resistencia frente a la corrosión electroquímica para la aleación Ti35Nb10Ta, con una ligera influencia en la resistividad del óxido por la adición de Fe y una gran influencia del potencial aplicado.

A good resistance to electrochemical corrosion is obtained for the Ti35Nb10Ta alloy, with a slight influence on the resistivity of the oxide by the Fe addition and a great influence of the applied potential.

Las curvas potenciodinámicas muestran un comportamiento pasivo muy semejante. En la aleación Ti35Nb10Ta se obtiene una disminución de la densidad de corriente debido a la adición de Ta, que la adición de Fe devuelve a los valores obtenidos para la aleación Ti34Nb hasta potenciales de 1.5V. A partir dicho potencial, la densidad de corriente aumenta ligeramente con la adición de Fe, sin perder el carácter pasivo.

Potentiodynamic curves show very similar passive behavior. In the Ti35Nb10Ta alloy, a decrease in the current density is obtained due to the addition of Ta, which the addition of Fe returns to the values obtained for the Ti34Nb alloy up to potentials of 1.5V. Since this potential, the current density increases slightly with the addition of Fe, without losing the passive character.

En condiciones de circuito abierto, se produce una disminución de la resistencia a la disolución pasiva cuando se introduce un 1.5% de Fe en la aleación, que se incrementa para mayores contenidos de Fe hasta valores superiores a los de la aleación Ti35Nb10Ta.

Under open circuit conditions, a decrease in the resistance to passive dissolution occurs when 1.5% Fe is introduced into the alloy, which increases for higher Fe contents up to values higher than the Ti35Nb10Ta alloy.

En condiciones de potenciales aplicados se obtiene una disminución de la resistencia a la disolución pasiva del 36% con la adición de Fe a 0V, que se convierte en un 67% para potenciales aplicados de 2V.

Under conditions of applied potentials a decrease of the resistance to the passive dissolution of 36% is obtained with the addition of Fe for 0V, which becomes a 67% for applied potentials of 2V.

La variación de la resistencia de la capa pasiva a potenciales aplicados presenta una mayor influencia del contenido en Fe a 0V que a 2V.

Se ha confirmado la viabilidad de la aplicación de deformación plástica severa en aleaciones de titanio β de origen pulvimetalúrgico, mediante técnicas de torsión a alta presión.

La aplicación de la torsión a alta presión elimina la porosidad y obtiene un tamaño de grano nanométrico, que incrementa las propiedades mecánicas pasando de valores alrededor de los 4 GPa para las muestras pulvimetalúrgicas a valores en torno a los 5 GPa para Ti35Nb10Ta y hasta 6.5 GPa para Ti35Nb10Ta3Fe, tras la torsión.

Debido al tamaño de grano nanométrico de las fases, la investigación mediante el sistema automático de medida de la orientación cristalina ASTAR, ha resultado fundamental para confirmar el tamaño y distribución de las mismas.

La deformación mediante torsión a alta presión presenta poca influencia en el módulo de elasticidad, pero cuando se introduce un 3% de Fe se obtiene un incremento del 15% en el módulo elástico tras la deformación con HPT.

The variation of the resistance of the passive layer to applied potentials presents a greater influence of the Fe content to 0V than 2V.

The feasibility of the application of severe plastic deformation in β -titanium alloys of powder metallurgical pieces has been confirmed by high-pressure torsion techniques.

The application of the high-pressure torsion eliminates the porosity and obtains a nanometric grain size, which increases the mechanical properties going from 4 GPa for the powder metallurgical samples to 5 GPa for Ti35Nb10Ta and until 6.5 GPa for Ti35Nb10Ta3Fe, after torsion.

Due to the nanometric grain size of the phases, the investigation using the automatic crystal orientation system by ASTAR has proved fundamental to confirm the size and distribution of the phases.

The high pressure torsion deformation has little influence on the elastic modulus, but when 3% of Fe is introduced, a 15% increase in the elastic modulus after HPT deformation is obtained.

8. Líneas futuras de Investigación

Un medio de paliar la falta de difusión encontrada en las aleaciones obtenidas es la utilización de polvo prealeado. Frente a la dificultad, casi imposibilidad de obtener polvos por atomización, se propone la obtención de polvos por mezcla mecánica o aleado mecánico. Mientras el primero se obtiene en las primeras horas de molienda de alta energía, puede considerarse un verdadero aleado mecánico a partir ya de las 40 horas de molienda. Ello permitiría contar con polvo prealeado y además nanoestructurado.

Un modo de paliar el efecto de la porosidad intrínseca al proceso pulvimetalúrgico convencional es la utilización de técnicas de densificación total, por lo que se propone la aplicación a los polvos prealeados de técnicas con prensado en caliente (HP), prensado isostático en caliente (HIP), *Spark Plasma Sintering* (SPS) o descarga de condensadores (DC), aunque la investigación en cualquiera de estas técnicas ya configura por sí misma una línea de investigación completa.

La formación de porosidad causada por la forma y tamaño del polvo de hierro utilizado en la obtención de las aleaciones por pulvimetalurgia nos lleva a proponer el uso de polvo de hierro de menor tamaño, de forma que se pueda llegar a controlar el tamaño de la porosidad obtenida y con ello las propiedades mecánicas del material.

Es necesario seguir explorando las posibilidades de deformación plástica por medios más convencionales (laminación o extrusión) que permitan realizar un

control del tamaño de grano a través de los tratamientos térmicos posteriores, del mismo modo que los aplicados en materiales obtenidos por colada y forja. Sin embargo, debe considerarse la baja plasticidad mostrada por las aleaciones pulvimetalúrgicas que no permiten grandes deformaciones en frío. La forja en caliente de los sinterizados se propone como una tecnología posible para conseguir estos fines.

La utilización del hierro como elemento minoritario de aleación ha mostrado las capacidades posibles, pero puede ser sustituido, tal como proponen otros autores que trabajan con materiales de colada, por elementos como el estaño, manganeso, cromo o níquel que proporcionan resultados interesantes y permiten la estabilización de la fase beta casi del mismo modo que el acero.

La combinación de elementos betágenos como el niobio y molibdeno puede permitir combinar las propiedades de resistencia y ductilidad necesarias para las aplicaciones biomédicas consiguiendo elevadas resistencias, presumiblemente una mayor ductilidad y un control del módulo elástico que puede mantenerse en niveles inferiores a los obtenidos con la adición de hierro.

Los estudios de corrosión electroquímica han mostrados ser de gran interés para conocer las variaciones en el comportamiento de nuestras aleaciones, sin embargo, estos estudios pueden y deben complementarse, al menos para las aplicaciones biomédicas, con ensayos de tribocorrosión con los que pueda analizarse la combinación de ambos fenómenos de degradación de las aleaciones de titanio, la corrosión y el desgaste.

Debido al desprendimiento de partículas procedentes de estos mecanismos de deterioro, debe analizarse el efecto de liberación de iones y la interacción de estos con los tejidos biológicos mediante ensayos in vitro de crecimiento y diferenciación celular.

La nanoestructuración de los materiales ofrece un incremento de las propiedades mecánicas, pero se desconoce el efecto que puede presentar en la resistencia frente a la corrosión. Se propone la realización de un estudio de corrosión electroquímica y de liberación de iones de las muestras sometidas a deformación plástica severa para evaluar el cambio producido en su comportamiento.

Sin embargo, y tal como puede apreciarse cada una de las líneas futuras de investigación puede incluir uno o varios de los ítems propuestos lo que muestra una gran complejidad final de estas investigaciones.

Bibliografía

Abdel-Hady, M., Fuwa, H., Hinoshita, K., Kimura, H., Shinzato, Y. and Morinaga, M. (2007) 'Phase stability change with Zr content in β -type Ti–Nb alloys', *Scripta Materialia*, 57(11), pp. 1000–1003. doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.08.003.

Abdel-Hady, M., Hinoshita, K. and Morinaga, M. (2006) 'General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters', *Scripta Materialia*, 55(5), pp. 477–480. doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.04.022.

Afonso, C. R. M., Aleixo, G. T., Ramirez, A. J. and Caram, R. (2007) 'Influence of cooling rate on microstructure of Ti–Nb alloy for orthopedic implants', *Materials Science and Engineering: C*, 27(4), pp. 908–913. doi: 10.1016/j.msec.2006.11.001.

Agrawal, C. M. (1998) 'Reconstructing the Human Body Using Biomaterials', *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, pp. 31–35.

Al-Zain, Y., Kim, H. Y., Hosoda, H., Nam, T. H. and Miyazaki, S. (2010) 'Shape memory properties of Ti–Nb–Mo biomedical alloys', *Acta Materialia*, 58(12), pp. 4212–4223. doi: 10.1016/j.actamat.2010.04.013.

Amigó, A., Afonso, C. R. M., Stolyarov, V., Gunderov, D. and Amigó, V. (2016) 'Study of Powder Metallurgy β -Ti Alloy Processed through High-Pressure Torsion', *Proceedings WorldPM2016, European Powder Metallurgy Association, Shrewsbury UK*, Paper ID(3285394), p. 6.

De Assis, S. L., Woly nec, S. and Costa, I. (2006) 'Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques', in *Electrochimica Acta*, pp. 1815–1819. doi: 10.1016/j.electacta.2005.02.121.

ASTM C373-14 (2014) 'Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products'. ASTM International. doi: 10.1520/C0373.

ASTM E112-13 (2013) ‘Standard Test Methods for Determining Average Grain Size’. ASTM International. doi: 10.1520/E0112.

ASTM F67-13 (2013) ‘Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications’. ASTM International. doi: 10.1520/F0067.

ASTM G5-14 (2014) ‘Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements’. West Conshohocken, PA: ASTM International. doi: 10.1520/G0005-14.

ATCP Engenharia Fisica (2009) *Tablas de propiedades de materiais não ferrosos*. Available at: <http://www.atcp.com.br/es/productos/caracterizacion-de-materiales/propiedades-materiales/tablas-propiedades/metalicos-no-ferrosos.html> (Accessed: 9 May 2016).

Bagariatskii, I. A. and Nosova, G. I. (1959) ‘Determination of the Atomic Coordinates in the Metastable ω -Phase of Ti-Cr Alloys’, *Soviet physics. Crystallography*, 3, pp. 15–26.

Bagariatskii, I. A., Nosova, G. I. and Tagunova, T. V. (1958) ‘Factors in the Formation of Metastable Phases in Titanium-Base Alloys’, *Soviet Physics Doklady*, 3, pp. 1014–1018. Available at: ISSN/ISBN: 0038-5689.

Baker, H. D. R. (1992) *Handbook, vol. 3 Alloy phase diagrams*. Edited by H. Baker. Materials Park, Ohio: ASM International.

Banerjee, R., Nag, S. and Fraser, H. L. (2005) ‘A novel combinatorial approach to the development of beta titanium alloys for orthopaedic implants’, *Materials Science and Engineering: C*, 25(3), pp. 282–289. doi: 10.1016/j.msec.2004.12.010.

Banerjee, R., Nag, S., Stechschulte, J. and Fraser, H. L. (2004) ‘Strengthening mechanisms in Ti–Nb–Zr–Ta and Ti–Mo–Zr–Fe orthopaedic alloys’, *Biomaterials*, 25(17), pp. 3413–3419. doi: 10.1016/j.biomaterials.2003.10.041.

Bergman, M., Ginstrup, O. and Nilson, B. (1982) ‘Potentials of an currents between dental metallic restorations’, *Scandinavian journal of dental research*, 90(4), pp. 331–336.

Biesiekierski, A., Lin, J., Li, Y., Ping, D., Yamabe-Mitarai, Y. and Wen, C. (2016) ‘Investigations into Ti–(Nb,Ta)–Fe alloys for biomedical applications’, *Acta Biomaterialia*, 32, pp. 336–347. doi: 10.1016/j.actbio.2015.12.010.

- Biesiekierski, A., Ping, D. H., Yamabe-mitarai, Y. and Wen, C. (2014) 'Impact of ruthenium on microstructure and corrosion behavior of β -type Ti – Nb – Ru alloys for biomedical applications', *Materials & Design*, 59, pp. 303–309. doi: 10.1016/j.matdes.2014.02.058.
- Biesiekierski, A., Wang, J., Abdel-Hady Gepreel, M. and Wen, C. (2012) 'A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys', *Acta Biomaterialia*, 8(5), pp. 1661–1669. doi: 10.1016/j.actbio.2012.01.018.
- Bolzoni, L., Ruiz-Navas, E. M. and Gordo, E. (2016) 'Evaluation of the mechanical properties of powder metallurgy Ti-6Al-7Nb alloy', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. doi: 10.1016/j.jmbbm.2016.12.005.
- Bönisch, M., Calin, M., Waitz, T., Panigrahi, A., Zehetbauer, M., Gebert, A., Skrotzki, W. and Eckert, J. (2013) 'Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti–Nb alloys', *Science and Technology of Advanced Materials*, 14(5), p. 055004 (9pp). doi: 10.1088/1468-6996/14/5/055004.
- Brailovski, V., Prokoshkin, S., Gauthier, M., Inaekyan, K., Dubinskiy, S., Petrzhik, M. and Filonov, M. R. (2011) 'Bulk and porous metastable beta Ti-Nb-Zr-(Ta) alloys for biomedical applications', *Materials Science and Engineering: C*, 31, pp. 643–657.
- Burstein, A. H., Reilly, D. T. and Martens, M. (1976) 'Aging of bone tissue: mechanical properties.', *The Journal of bone and joint surgery. American volume*. The American Orthopedic Association, 58(1), pp. 82–86. doi: 1249116.
- Cao, G. H., Liu, N., Peng, J. C., Li, X., Shen, G. J. and Russell, A. M. (2013) 'Transmission electron microscopy study of the microstructure of a Ti–Fe–Zr alloy', *Materials Characterization*, 83, pp. 43–48. doi: 10.1016/j.matchar.2013.06.003.
- Cao, G. H., Peng, Y. F., Liu, N., Li, X., Lei, Z. S., Ren, Z. M., Gerthsen, D. and Russell, A. M. (2014) 'Formation of a bimodal structure in ultrafine Ti–Fe–Nb alloys with high-strength and enhanced ductility', *Materials Science and Engineering: A*, 609, pp. 60–64. doi: 10.1016/j.msea.2014.04.088.
- Cardoso, F. F., Cremasco, A., Contieri, R. J., Lopes, E. S. N., Afonso, C. R. M. and Caram, R. (2011) 'Hexagonal martensite decomposition and phase precipitation in Ti–Cu alloys', *Materials & Design*, 32(8–9), pp. 4608–4613. doi: 10.1016/j.matdes.2011.03.040.

Chaves, J. M., Florêncio, O., Silva Jr, P. S., Marques, P. W. B. and Afonso, C. R. M. (2015) 'Influence of phase transformations on dynamical elastic modulus and anelasticity of beta Ti – Nb – Fe alloys for biomedical applications', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 46, pp. 184–196. doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.02.030.

Chelariu, R., Bolat, G., Izquierdo, J., Mareci, D., Gordin, D. M., Gloriant, T. and Souto, R. M. (2014) 'Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution', *Electrochimica Acta*, 137, pp. 280–289. doi: 10.1016/j.electacta.2014.06.021.

Cho, K., Niinomi, M., Nakai, M., Hieda, J. and Kanekiyo, R. (2013) 'Improvement of Tensile and Fatigue Properties of beta-Titanium Alloy while Maintaining Low Young's Modulus through Grain Refinement and Oxygen Addition', *Materials Transactions*. The Japan Institute of Metals and Materials, 54(10), pp. 2000–2006. doi: 10.2320/matertrans.M2013151.

Collings, E. W., Boyer, R. and Welsch, G. (1994) *Materials properties Handbook: Titanium alloys*. Edited by E. W. Collings. ASM International.

CreMASCO, A., Andrade, P. N., Contieri, R. J., Lopes, E. S. N., Afonso, C. R. M. and Caram, R. (2011) 'Correlations between aging heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti–Nb alloy', *Materials & Design*, 32(4), pp. 2387–2390. doi: 10.1016/j.matdes.2010.11.012.

Cui, C. Y. and Ping, D. H. (2009) 'Microstructural evolution and ductility improvement of a Ti–30Nb alloy with Pd addition', *Journal of Alloys and Compounds*, 471(1–2), pp. 248–252. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.03.057.

Dalmau, A., Guiñón Pina, V., Devesa, F., Amigó, V. and Igual Muñoz, A. (2013) 'Influence of fabrication process on electrochemical and surface properties of Ti–6Al–4V alloy for medical applications', *Electrochimica Acta*, 95, pp. 102–111. doi: 10.1016/j.electacta.2013.01.155.

Dalmau, A., Guiñón Pina, V., Devesa, F., Amigó, V. and Igual Muñoz, A. (2015) 'Electrochemical behavior of near-beta titanium biomedical alloys in phosphate buffer saline solution', *Materials Science and Engineering: C*, 48, pp. 55–62. doi: 10.1016/j.msec.2014.11.036.

Davis, J. R. (2003) *Handbook of Materials for medical devices*. Edited by J. R. Davis. ASM International. doi: 10.1361/hmmd2003p001.

Devesa, F. (2013) *Desarrollo y caracterización de aleaciones Ti-Nb-Sn obtenidas por vía pulvimetalúrgica*. Universitat Politècnica de València.

Dey, G. K., Tewari, R., Banerjee, S., Jyoti, G., Gupta, S. C., Joshi, K. D. and Sikka, S. K. (2004) 'Formation of a shock deformation induced ω phase in Zr 20 Nb alloy', *Acta Materialia*, 52(18), pp. 5243–5254. doi: 10.1016/j.actamat.2004.07.008.

Edalati, K. and Horita, Z. (2016) 'A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988', *Materials Science and Engineering: A*, 652, pp. 325–352. doi: 10.1016/j.msea.2015.11.074.

Edalati, K., Horita, Z., Tanaka, M. and Higashida, K. (2010) 'High Pressure Torsion of Pure Ti: Effect of Pressure and Strain on Allotropy', *Advanced Materials Research*, 89–91, pp. 171–176. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.89-91.171.

Esteban, P. G. (2009) *Diseño y procesado por vía pulvimetalúrgica convencional de aleaciones de Ti de bajo coste*. Universidad Carlos III de Madrid.

Esteban, P. G., Bolzoni, L., Ruiz-Navas, E. M. and Gordo, E. (2011) 'Introducción al procesado pulvimetalúrgico del titanio', *Revista de Metalurgia*, 47(2), pp. 169–187. doi: 10.3989/revmetalmadrid.0943.

Ferreño, D., Sainz-Aja, J. A., Carrascal, I. A., Diego, S., Ruiz, E., Casado, J. A., Riancho, J. A., Sañudo, C. and Gutiérrez-Solana, F. (2017) 'Orientation of whole bone samples of small rodents matters during bending tests', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 65, pp. 200–212. doi: 10.1016/j.jmbbm.2016.08.025.

Fisher, E. S. and Renken, C. J. (1964) 'Single-crystal elastic moduli and the hcp \rightarrow bcc transformation in Ti, Zr, and Hf', *Physical Review*, 135(2A), pp. 482–494. doi: 10.1103/PhysRev.135.A482.

Fojt, J. (2013) 'Corrosion behaviour of porous Ti – 39Nb alloy for biomedical applications', *Corrosion Science*, 71, pp. 78–83. doi: 10.1016/j.corsci.2013.03.007.

Franconetti, P., Candel, J. J., Vicente, A. and Amigó, V. (2013) 'Efecto de las variables de proceso sobre el comportamiento a flexión de aleaciones Ti - 3 % at . X (X = Nb , Ta) obtenidas por pulvimetalurgia', *Revista de Metalurgia*, 49(6), pp. 416–422. doi: 10.3989/revmetalm.1259.

Froes, F. H. S. (2012) 'Titanium Powder Metallurgy: A Review – Part 1', *Advanced Materials and Processes*, 170(9), pp. 16–22.

Froes, F. H. S. (2015) *Titanium. Physical Metallurgy Processing and Applications*. Edited by F.H Froes. ASM International.

Frost, P., Parris, W., Hirsch, L., Doig, J. and Schwartz, C. (1954) 'Isothermal transformation of titanium–chromium alloys.', *Transaction of the American Society of Metals*, 46, pp. 231–256.

Fujita, T., Ogawa, A., Ouchi, C. and Tajima, H. (1996) 'Microstructure and properties of titanium alloy produced in the newly developed blended elemental powder metallurgy process', *Materials Science and Engineering: A*, 213(1–2), pp. 148–153. doi: 10.1016/0921-5093(96)10232-X.

Furuhara, T., Takagi, S., Watanabe, H. and Maki, T. (1996) 'Crystallography of grain boundary α precipitates in a β titanium alloy', *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27(6), pp. 1635–1646. doi: 10.1007/BF02649821.

Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R. and Gogia, A. K. (2009) 'Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review', *Progress in Materials Science*, 54(3), pp. 397–425. doi: 10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.

Geng, F., Niinomi, M. and Nakai, M. (2011) 'Observation of yielding and strain hardening in a titanium alloy having high oxygen content', *Materials Science and Engineering: A*, 528(16), pp. 5435–5445. doi: 10.1016/j.msea.2011.03.064.

Gepreel, M. A.-H. and Niinomi, M. (2013) 'Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 20, pp. 407–415. doi: 10.1016/j.jmbbm.2012.11.014.

German, R. M. and Dunlap, J. W. (1986) 'Processing of iron-titanium powder mixtures by transient liquid phase sintering', *Metallurgical Transactions A*. Springer-Verlag, 17(2), pp. 205–213. doi: 10.1007/BF02643896.

Gil García, E., Igual Muñoz, A. and Amigó Borrás, V. (2015) 'Study of the corrosion behaviour of Titanium alloys obtained by powder metallurgy', in *Actas Vcongreso nacional de pulvimetalurgia*. Girona, España, pp. 202–209.

Gil Mur, F. J., Manero Planella, J. M. and Rodríguez Rius, D. (2004) *Aleaciones ligeras*. Universitat Politècnica de Catalunya.

González, J. (1989) *Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas*. Madrid: CSIC.

Gordin, D. M., Gloriant, T., Nemtoi, G., Chelariu, R., Aelenei, N., Guillou, A. and Ansel, D. (2005) 'Synthesis, structure and electrochemical behavior of a beta Ti-12Mo-5Ta alloy as new biomaterial', *Materials Letters*, 59(23), pp. 2936–2941. doi: 10.1016/j.matlet.2004.09.063.

Growcock, F. and Jasinski, R. . (1989) 'Time-resolved impedance spectroscopy of mild steel in concentrated hydrochloric acid', *Journal of Electrochemical Society*, 136, p. 2310.

Guo, S., Chu, A., Wu, H., Cai, C. and Qu, X. (2014) 'Effect of sintering processing on microstructure , mechanical properties and corrosion resistance of Ti–24Nb–4Zr–7.9Sn alloy for biomedical applications', *Journal of Alloys and Compounds*, 597, pp. 211–216. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.01.087.

Guo, S., Zhang, J., Cheng, X. and Zhao, X. (2015) 'A metastable β -type Ti–Nb binary alloy with low modulus and high strength', *Journal of Alloys and Compounds*, 644, pp. 411–415. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.05.071.

Guo, Y. Y., Cheng, M. Q., Chen, D. S., Xue, X. B. and Zhang, X. L. (2012) 'In vitro corrosion resistance and cytotoxicity of novel TiNbTaZr alloy', *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(SUPPL. 1), pp. 175–180. doi: 10.1016/S1003-6326(12)61705-1.

Hanada, S. and Izumi, O. (1986) 'Transmission electron microscopic observations of mechanical twinning in metastable beta titanium alloys', *Metallurgical Transactions A*, 17(8), pp. 1409–1420. doi: 10.1007/BF02650122.

Hayama, A. O. F., Lopes, J. F. S. C., Gomes da silva, M. J., Abreu, H. F. G. and Caram, R. (2014) 'Crystallographic texture evolution in Ti – 35Nb alloy deformed by cold rolling', *Materials & Design*, 60, pp. 653–660. doi: 10.1016/j.matdes.2014.04.024.

Helth, A., Pilz, S., Kirsten, T., Giebeler, L., Freudenberger, J., Calin, M., Eckert, J. and Gebert, A. (2017) 'Effect of thermomechanical processing on the mechanical biofunctionality of a low modulus Ti-40Nb alloy', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 65, pp. 137–150. doi: 10.1016/j.jmbbm.2016.08.017.

Hennig, R. G., Trinkle, D. R., Bouchet, J., Srinivasan, S. G., Albers, R. C. and

Wilkins, J. W. (2005) 'Impurities block the α to ω martensitic transformation in titanium', *Nature Materials*, 4, pp. 129–133. doi: 10.1038/nmat1292.

ICSD web (2016) *FIZ Karlsruhe GmbH*. Available at: http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_web.html.

Inaekyan, K., Brailovski, V., Prokoshkin, S., Pushin, V., Dubinskiy, S. and Sheremetyev, V. (2015) 'Comparative study of structure formation and mechanical behavior of age-hardened Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta shape memory alloys', *Materials Characterization*, 103, pp. 65–74. doi: 10.1016/j.matchar.2015.03.016.

Inamura, T., Fukui, Y., Hosoda, H., Wakashima, K. and Miyazaki, S. (2005) 'Mechanical properties of Ti–Nb biomedical shape memory alloys containing Ge or Ga', *Materials Science and Engineering: C*, 25(3), pp. 426–432. doi: 10.1016/j.msec.2005.01.025.

Jablokov, V. V., Nutt, M. M., Richelsoph, M. M. and Freese, H. H. (2005) 'The Application of Ti-15Mo Beta Titanium Alloy in High Strength Structural Orthopaedic Applications', *Journal of ASTM International*. ASTM International, 2(8), pp. 1–18. doi: 10.1520/JAI13033.

Janeček, M., Čížek, J., Stráský, J., Václavová, K., Hruška, P., Polyakova, V., Gatina, S. and Semenova, I. (2014) 'Microstructure evolution in solution treated Ti15Mo alloy processed by high pressure torsion', *Materials Characterization*, 98, pp. 233–240. doi: 10.1016/j.matchar.2014.10.024.

Javanbakht, M., Salahinejad, E. and Hadianfard, M. J. (2016) 'The effect of sintering temperature on the structure and mechanical properties of medical-grade powder metallurgy stainless steels', *Powder Technology*, 289, pp. 37–43. doi: 10.1016/j.powtec.2015.11.054.

Jepsen, K. J., Silva, M. J., Vashishth, D., Guo, X. E. and van der Meulen, M. C. (2015) 'Establishing Biomechanical Mechanisms in Mouse Models: Practical Guidelines for Systematically Evaluating Phenotypic Changes in the Diaphyses of Long Bones', *Journal of Bone and Mineral Research*, 30(6), pp. 951–966. doi: 10.1002/jbmr.2539.

Karayan, A. I., Park, S. and Lee, K.-M. (2008) 'Corrosion behavior of Ti – Ta – Nb alloys in simulated physiological media', *Materials Letters*, 62(12–13), pp. 1843–1845. doi: 10.1016/j.matlet.2007.10.028.

Khmelevskaya, I. Y., Prokoshkin, S. D., Trubitsyna, I. B., Belousov, M. N.,

- Dobatkin, S. V., Tatyatin, E. V., Korotitskiy, A. V., Brailovski, V., Stolyarov, V. V. and Prokofiev, E. A. (2008) 'Structure and properties of Ti–Ni-based alloys after equal-channel angular pressing and high-pressure torsion', *Materials Science and Engineering: A*, 481, pp. 119–122. doi: 10.1016/j.msea.2007.02.157.
- Kim, H. Y., Hashimoto, S., Kim, J. I., Inamura, T., Hosoda, H. and Miyazaki, S. (2006) 'Effect of Ta addition on shape memory behavior of Ti–22Nb alloy', *Materials Science and Engineering: A*, 417(1–2), pp. 120–128. doi: 10.1016/j.msea.2005.10.065.
- Kujala, S., Ryhänen, J., Danilov, A. and Tuukkanen, J. (2003) 'Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight-bearing nickel–titanium bone graft substitute', *Biomaterials*, 24(25), pp. 4691–4697. doi: 10.1016/S0142-9612(03)00359-4.
- Kumar, S. and Narayanan, T. S. N. S. (2008) 'Corrosion behaviour of Ti – 15Mo alloy for dental implant applications', *Journal of Dentistry*, 36, pp. 500–507. doi: 10.1016/j.jdent.2008.03.007.
- Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y. and Yashiro, T. (1998) 'Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials', *Materials Science and Engineering: A*, 243(1–2), pp. 244–249. doi: 10.1016/S0921-5093(97)00808-3.
- Lampman, S. (1994) *Materials properties handbook of titanium alloys*. Edited by S. Lampman. Materials Park, ohio: ASM International.
- Landolt, D. (2007) *Corrosion and surface chemistry of metals*, EPFL Press. doi: 10.1016/S1369-7021(07)70081-0.
- Lee, C. M., Ho, W. F., Ju, C. P. and Chern Lin, J. H. (2002) 'Structure and properties of Titanium-25 Niobium-x iron alloys', *Journal of materials science: Materials in medicine*, 13, pp. 695–700.
- Lee, C. M., Ju, C. P. and Lin, J. H. C. (2002) 'Structure - property relationship of cast Ti - Nb alloys', *Journal of Oral Rehabilitation*, 29, pp. 314–322.
- Leyens, C. and Peters, M. (2003) *Titanium an Titanium Alloys*, *Titanium and Titanium Alloys*. doi: 10.1002/3527602119.
- Li, S., Hao, Y., Yang, R., Cui, Y. and Niinomi, M. (2002) 'Effect of Nb on Microstructural Characteristics of Ti-Nb-Ta-Zr Alloy for Biomedical

Applications.’, *Materials Transactions*, 43(12), pp. 2964–2969. doi: 10.2320/matertrans.43.2964.

Li, T., Kent, D., Sha, G., Dargusch, M. S. and Cairney, J. M. (2015) ‘The mechanism of ω -assisted α phase formation in near β -Ti alloys’, *Scripta Materialia*, 104, pp. 75–78. doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.04.007.

Li, Y., Yang, C., Zhao, H., Qu, S., Li, X. and Li, Y. (2014) ‘New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications’, *Materials*, 7(3), pp. 1709–1800. doi: 10.3390/ma7031709.

Licausi, M. P., Igual Muñoz, A. and Amigó Borrás, V. (2013) ‘Influence of the fabrication process and fluoride content on the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V biomedical alloy in artificial saliva’, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 20, pp. 137–148. doi: 10.1016/j.jmbbm.2013.01.019.

Lin, D. J., Chern Lin, J. H. and Ju, C. P. (2002a) ‘Effect of omega phase on deformation behavior of Ti–7.5Mo–xFe alloys’, *Materials Chemistry and Physics*, 76(2), pp. 191–197. doi: 10.1016/S0254-0584(01)00511-9.

Lin, D. J., Chern Lin, J. H. and Ju, C. P. (2002b) ‘Structure and properties of Ti–7.5Mo–xFe alloys’, *Biomaterials*, 23(8), pp. 1723–1730. doi: 10.1016/S0142-9612(01)00233-2.

Lohrengel, M. M. (1994) ‘Formation of ionic space charge layers in oxide films on valve metals’, *Electrochimica Acta*, 39(8–9), pp. 1265–1271. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)E0046-3](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(94)E0046-3).

Lopes, E. S. N., Contieri, R. J., Button, S. T. and Caram, R. (2015) ‘Femoral hip stem prosthesis made of graded elastic modulus metastable beta Ti Alloy’, *Materials and Design*, 69, pp. 30–36. doi: 10.1016/j.matdes.2014.11.040.

Lopes, E. S. N., Cremasco, A., Afonso, C. R. M. and Caram, R. (2011) ‘Effects of double aging heat treatment on the microstructure, Vickers hardness and elastic modulus of Ti–Nb alloys’, *Materials Characterization*, 62(7), pp. 673–680. doi: 10.1016/j.matchar.2011.04.015.

Lopes, É. S. N., Salvador, C. A. F., Andrade, D. R., Cremasco, A., Campo, K. N. and Caram, R. (2016) ‘Microstructure, Mechanical Properties, and Electrochemical Behavior of Ti-Nb-Fe Alloys Applied as Biomaterials’, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 47(6), pp. 3213–3226. doi: 10.1007/s11661-016-3411-0.

- Málek, J., Hnilica, F., Veselý, J. and Smola, B. (2013) 'Heat treatment and mechanical properties of powder metallurgy processed Ti-35.5Nb-5.7Ta beta-titanium alloy', *Materials Characterization*, 84, pp. 225–231. doi: 10.1016/j.matchar.2013.08.006.
- Málek, J., Hnilica, F., Veselý, J., Smola, B., Březina, V. and Kolařík, K. (2014) 'The effect of boron addition on microstructure and mechanical properties of biomedical Ti35Nb6Ta alloy', *Materials Characterization*, 96, pp. 166–176. doi: 10.1016/j.matchar.2014.07.015.
- Mantani, Y. and Tajima, M. (2006) 'Phase transformation of quenched α ' martensite by aging in Ti-Nb alloys', *Materials Science and Engineering: A*, 438–440, pp. 315–319. doi: 10.1016/j.msea.2006.02.180.
- Mareci, D., Chelariu, R., Gordin, D., Ungureanu, G. and Gloriant, T. (2009) 'Comparative corrosion study of Ti – Ta alloys for dental applications', *Acta Biomaterialia*, 5(9), pp. 3625–3639. doi: 10.1016/j.actbio.2009.05.037.
- Marquardt, B. and Shetty, R. (2005) 'Beta Titanium Alloy Processed for High Strength Orthopedic Applications', *Journal of ASTM International*. ASTM International, 2(9), pp. 1–12. doi: 10.1520/JAI12779.
- Martins, D. Q., Osório, W. R., Souza, M. E. P., Caram, R. and Garcia, A. (2008) 'Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications', *Electrochimica Acta*, 53(6), pp. 2809–2817. doi: 10.1016/j.electacta.2007.10.060.
- Matsumoto, H., Watanabe, S. and Hanada, S. (2006) 'Strengthening of low Young's modulus beta Ti-Nb-Sn alloys by thermomechanical processing', in *Materials & Processes for Medical Devices Conference*. Boston, Ma, USA.
- de Mello, M. G., Salvador, C. F., Cremasco, A. and Caram, R. (2015) 'The effect of Sn addition on phase stability and phase evolution during aging heat treatment in Ti-Mo alloys employed as biomaterials', *Materials Characterization*. doi: 10.1016/j.matchar.2015.10.005.
- Menon, E. S. K. and Aaronson, H. I. (1986) 'Interfacial structure of widmanstatten plates in a Ti-Cr alloy', *Acta Metallurgica*, 34(10), pp. 1975–1981. doi: 10.1016/0001-6160(86)90256-7.
- Moraes, P. E. L. L., Contieri, R. J., Lopes, E. S. N. N., Robin, A. and Caram, R. (2014) 'Effects of Sn addition on the microstructure , mechanical properties and

corrosion behavior of Ti – Nb – Sn alloys’, *Materials Characterization*, 96, pp. 273–281. doi: 10.1016/j.matchar.2014.08.014.

Morinaga, M., Kato, M., Kamimura, T., Fukumoto, M., Harada, I. and Kubo, K. (1992) ‘Theoretical design of beta-type titanium alloys’, *Titanium*, 92, pp. 217–224.

Nag, S., Banerjee, R. and Fraser, H. L. (2005) ‘Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti–Nb–Zr–Ta, Ti–Mo–Zr–Fe and Ti–15Mo biocompatible alloys’, *Materials Science and Engineering: C*, 25(3), pp. 357–362. doi: 10.1016/j.msec.2004.12.013.

Nag, S., Banerjee, R., Srinivasan, R., Hwang, J. Y. Y., Harper, M. and Fraser, H. L. (2009) ‘ ω -Assisted nucleation and growth of α precipitates in the Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–0.5Fe β titanium alloy’, *Acta Materialia*, 57(7), pp. 2136–2147. doi: 10.1016/j.actamat.2009.01.007.

Nakajima, H., Ohshidat, S., Nonakat, K., Yoshida, Y. and Fujital, F. E. (1996) ‘Diffusion of iron in β Ti-Fe alloys’, *Scripta Materialia*, 34(6), pp. 949–953.

Nakajima, H., Yusa, K. and Kondo, Y. (1996) ‘Diffusion of iron in a diluted α -Ti-Fe alloy’, *Scripta Materialia*, 34(2), pp. 249–253.

Navarro Laboulais, J., Amigó Mata, A., Amigó Borrás, V. and Igual Muñoz, A. (2017) ‘Electrochemical characterization and passivation behaviour of new beta-titanium alloys (Ti35Nb10Ta-xFe)’, *Electrochimica Acta*, 227, pp. 410–418. doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.125.

Ng, H. P., Devaraj, A., Nag, S., Bettles, C. J., Gibson, M., Fraser, H. L., Muddle, B. C. and Banerjee, R. (2011) ‘Phase separation and formation of omega phase in the beta matrix of a Ti–V–Cu alloy’, *Acta Materialia*, 59(8), pp. 2981–2991. doi: 10.1016/j.actamat.2011.01.038.

Niinomi, M. (1999) ‘Recent titanium R&D for biomedical applications in Japan’, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, JOM*. Springer-Verlag, 51(6), pp. 32–34. doi: 10.1007/s11837-999-0091-x.

Niinomi, M. (2002) ‘Recent Metallic Materials for Biomedical Applications’, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33, pp. 477–486.

Niinomi, M. (2008) ‘Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications’, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical*

Materials, 1(1), pp. 30–42. doi: 10.1016/j.jmbbm.2007.07.001.

Niinomi, M., Hattori, T., Morikawa, K., Kasuga, T., Suzuki, A., Fufui, H. and Niwa, S. (2002) ‘Development of Low Rigidity β -type Titanium Alloy for biomedical applications’, *Materials Transactions*, 43(Special Issue on Biomaterials and Bioengineering), pp. 2970–2977. doi: 10.2320/matertrans.43.2970.

O’Flynn, J. and Corbin, S. F. (2015) ‘The influence of iron powder size on pore formation, densification and homogenization during blended elemental sintering of Ti–2.5Fe’, *Journal of Alloys and Compounds*, 618, pp. 437–448. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.08.134.

Obasi, G. C., Biroasca, S., Prakash, D. G. L., Quinta da Fonseca, J. and Preuss, M. (2012) ‘The influence of rolling temperature on texture evolution and variant selection during α - β - α phase transformation in Ti – 6Al – 4V’, *Acta Materialia*, 60(17), pp. 6013–6024. doi: 10.1016/j.actamat.2012.07.025.

Österle, W., Klaffke, D., Griepentrog, M., Gross, U., Kranz, I. and Knabe, C. (2008) ‘Potential of wear resistant coatings on Ti-6Al-4V for artificial hip joint bearing surfaces’, *Wear*, 264(7–8), pp. 505–517. doi: 10.1016/j.wear.2007.04.001.

Otero Huerta, E. (2001) *Corrosión y degradación de materiales*. Madrid: Editorial síntesis S.A.

Ping, D., Cui, C., Yin, F. and Yamabemitarai, Y. (2006) ‘TEM investigations on martensite in a Ti–Nb-based shape memory alloy’, *Scripta Materialia*, 54(7), pp. 1305–1310. doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.12.022.

Polmear, I. J. P. (2005) *Light Alloys, Light Alloys*. doi: 10.1016/B978-075066371-7/50010-4.

Qazi, J. I., Marquardt, B., Allard, L. . and Rack, H. J. (2005) ‘Phase transformations in Ti–35Nb–7Zr–5Ta–(0.06–0.68)O alloys’, *Materials Science and Engineering: C*, 25(3), pp. 389–397. doi: 10.1016/j.msec.2005.01.022.

Qazi, J. I. and Rack, H. J. (2005) ‘Metastable Beta Titanium Alloys for Orthopedic Applications’, *Advanced Engineering Materials*, 7(11), pp. 993–998. doi: 10.1002/adem.200500060.

Qian, M., Schaffer, G. B. and Bettles, C. J. (2010) ‘Sintering of titanium and its alloys’, in *Sintering of Advanced Materials*. Elsevier, pp. 324–355. doi: 10.1533/9781845699949.3.324.

Raabe, D., Sander, B., Friák, M., Ma, D. and Neugebauer, J. (2007) 'Theory-guided bottom-up design of β -titanium alloys as biomaterials based on first principles calculations: Theory and experiments', *Acta Materialia*, 55, pp. 4475–4487. doi: 10.1016/j.actamat.2007.04.024.

Rack, H. J. and Qazi, J. I. (2006) 'Titanium alloys for biomedical applications', *Materials Science and Engineering: C*, 26(8), pp. 1269–1277. doi: 10.1016/j.msec.2005.08.032.

Rao, X., Chu, C. L. and Zheng, Y. Y. (2014a) 'Phase composition, microstructure, and mechanical properties of porous Ti-Nb-Zr alloys prepared by a two-step foaming powder metallurgy method', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. Elsevier, 34, pp. 27–36. doi: 10.1016/j.jmbbm.2014.02.001.

Rao, X., Chu, C. L. and Zheng, Y. Y. (2014b) 'Phase composition, microstructure, and mechanical properties of porous Ti-Nb-Zr alloys prepared by a two-step foaming powder metallurgy method', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 34, pp. 27–36. doi: 10.1016/j.jmbbm.2014.02.001.

Rauch, E. F. and Véron, M. (2014) 'Automated crystal orientation and phase mapping in TEM', *Materials Characterization*, 98, pp. 1–9. doi: 10.1016/j.matchar.2014.08.010.

Rhodes, C. G. and Williams, J. C. (1975) 'The Precipitation of β -Phase in Metastable β -Phase Ti Alloys', *Metallurgical and Materials Transactions A*, 6A, pp. 2103–2114.

Rodríguez, R., Benito, J. and Cabrera, J. (2007) 'Procesos de severa deformación plástica para obtener materiales de grano nanométricos y ultrafinos', *Revista Ingeniería e Investigación*, 27(1), pp. 101–105. Available at: <http://www.bdigital.unal.edu.co/18849/1/14787-44447-1-PB.pdf>.

Sakaguchi, N., Niinomi, M., Akahori, T., Takeda, J. and Toda, H. (2005) 'Effect of Ta content on mechanical properties of Ti–30Nb–XTa–5Zr', *Materials Science and Engineering: C*, 25(3), pp. 370–376. doi: 10.1016/j.msec.2005.04.003.

Salvador, C. A. F., Dal Bó, M. R., Costa, F. H., Taipina, M. O., Lopes, E. S. N. and Caram, R. (2017) 'Solute lean Ti-Nb-Fe alloys: An exploratory study', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 65, pp. 761–769. doi: 10.1016/j.jmbbm.2016.09.024.

Santos, D. R. Dos, Henriques, V. A. R., Cairo, C. A. A. and Pereira, M. D. S.

- (2005) 'Production of a low young modulus titanium alloy by powder metallurgy', *Materials Research*, 8(4), pp. 439–442. doi: 10.1590/S1516-14392005000400014.
- Santos, D. R., Pereira, M. S., Cairo, C. A. A., Graça, M. L. A. and Henriques, V. A. R. (2008) 'Isochronal sintering of the blended elemental Ti–35Nb alloy', *Materials Science and Engineering: A*, 472(1), pp. 193–197. doi: 10.1016/j.msea.2007.03.075.
- Sauer, C. and Luetjering, G. (2001) 'Thermo-mechanical processing of high strength β -titanium alloys and effects on microstructure and properties', *Journal of Materials Processing Technology*, 117(3), pp. 311–317. doi: 10.1016/S0924-0136(01)00788-9.
- Shi, R., Dixit, V., Fraser, H. L. and Wang, Y. (2014) 'Variant selection of grain boundary α by special prior β grain boundaries in titanium alloys', *Acta Materialia*, 75, pp. 156–166. doi: 10.1016/j.actamat.2014.05.003.
- Sieniawski, J., Filip, R. and Ziaja, W. (1997) 'The effect of microstructure on the mechanical properties of two-phase titanium alloys', *Materials & Design*, 18, pp. 361–363. doi: 10.1016/S0261-3069(97)00087-3.
- Silcock, J. M., Davies, M. H. and Hardy, H. K. (1955) 'Structure of the omega precipitate in Titanium 16% Vanadium alloy', *Nature*, 175(4460), pp. 731–731. Available at: ISSN/ISBN: 0028-0836.
- Siqueira, R. P., Sandim, H. R. Z., Hayama, A. O. F. and Henriques, V. A. R. (2009) 'Microstructural evolution during sintering of the blended elemental Ti–5Al–2.5Fe alloy', *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1), pp. 130–137. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.09.004.
- Song, J., Yang, R. and Guo, Z. X. (2002) 'First Principles Estimation of Bulk Modulus and Theoretical Strength of Titanium Alloys', *Materials Transactions*, 43(Special Issue on Biomaterials and Bioengineering), pp. 3028–3031. doi: 10.2320/matertrans.43.3028.
- Song, Y., Xu, D. S., Yang, R., Li, D., Wu, W. T. and Guo, Z. X. (1999) 'Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys', *Materials Science and Engineering: A*, 260, pp. 269–274.
- Souza, C. M., Ponthiaux, P. and Henriques, M. (2013) 'Corrosion behaviour of titanium in the presence of *Streptococcus mutans*', *Journal of Dentistry*, 41, pp.

528–534. doi: 10.1016/j.jdent.2013.03.008.

Souza, S. A., Manicardi, R. B., Ferrandini, P. L., Afonso, C. R. M., Ramirez, A. J. and Caram, R. (2010) 'Effect of the addition of Ta on microstructure and properties of Ti–Nb alloys', *Journal of Alloys and Compounds*, 504(2), pp. 330–340. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.05.134.

Sun, F., Zhang, J. Y., Marteleur, M., Brozek, C., Rauch, E. F., Veron, M., Vermaut, P., Jacques, P. J. and Prima, F. (2015) 'A new titanium alloy with a combination of high strength, high strain hardening and improved ductility', *Scripta Materialia*, 94, pp. 17–20. doi: 10.1016/j.scriptamat.2014.09.005.

Tang, X., Ahmed, T. and Rack, H. J. (2000) 'Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys', *Journal of materials science*, 35(7), pp. 1805–1811. doi: 10.1023/A:1004792922155.

Teixeira, J. D. C., Appolaire, B., Aeby-Gautier, E., Denis, S. and Bruneseaux, F. (2006) 'Modeling of the effect of the β phase deformation on the α phase precipitation in near- β titanium alloys', *Acta Materialia*, 54(16), pp. 4261–4271. doi: 10.1016/j.actamat.2006.05.019.

Terayama, A., Fuyama, N., Yamashita, Y., Ishizaki, I. and Kyogoku, H. (2013) 'Fabrication of Ti–Nb alloys by powder metallurgy process and their shape memory characteristics', *Journal of Alloys and Compounds*, 577, pp. S408–S412. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.12.166.

Tian, Y., Yu, Z., Ong, C. Y. A., Kent, D. and Wang, G. (2015) 'Microstructure, elastic deformation behavior and mechanical properties of biomedical β -type titanium alloy thin-tube used for stents.', *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 45, pp. 132–41. doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.02.001.

Umamoto, M., Long, B. D., Todaka, Y. and Tsuchiya, K. (2010) 'Work-Softening, High Pressure Phase Formation and Powder Consolidation by HPT', *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications, 654–656, pp. 1205–1210. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.1205.

Valiev, R. (2004) 'Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties', *Nature Materials*, 3(8), pp. 511–516. doi: 10.1038/nmat1180.

Valiev, R. Z., Islamgaliev, R. K. and Alexandrov, I. V. (2000) 'Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation', *Progress in Materials*

Science, 45(2), pp. 103–189. doi: 10.1016/S0079-6425(99)00007-9.

Wang, K. (1996) ‘The use of titanium for medical applications in the USA’, *Materials Science and Engineering A*, 213, pp. 134–137.

Wang, X., Chen, Y., Xu, L., Liu, Z. and Woo, K.-D. (2013) ‘Effects of Sn content on the microstructure, mechanical properties and biocompatibility of Ti–Nb–Sn/hydroxyapatite biocomposites synthesized by powder metallurgy’, *Materials & Design*, 49, pp. 511–519. doi: 10.1016/j.matdes.2013.01.012.

Wang, Y. B., Zhao, Y. H., Lian, Q., Liao, X. Z., Valiev, R. Z., Ringer, S. P., Zhu, Y. T. and Lavernia, E. J. (2010) ‘Grain size and reversible beta-to-omega phase transformation in a Ti alloy’, *Scripta Materialia*, 63(6), pp. 613–616. doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.05.045.

Wang, Y. B. and Zheng, Y. F. (2009) ‘Corrosion behaviour and biocompatibility evaluation of low modulus Ti–16Nb shape memory alloy as potential biomaterial’, *Materials Letters*, 63(15), pp. 1293–1295. doi: 10.1016/j.matlet.2009.02.062.

Wei, L. S., Kim, H. Y. and Miyazaki, S. (2015) ‘Effects of oxygen concentration and phase stability on nano-domain structure and thermal expansion behavior of Ti–Nb–Zr–Ta–O alloys’, *Acta Materialia*, 100, pp. 313–322. doi: 10.1016/j.actamat.2015.08.054.

Wei, W., Liu, Y., Zhou, K. and Huang, B. (2003) ‘Effect of Fe addition on sintering behaviour of titanium powder’, *Powder Metallurgy*, 46(3), pp. 246–250. doi: 10.1179/003258903225005295.

Wen, M., Wen, C., Hodgson, P. and Li, Y. (2014) ‘Fabrication of Ti–Nb–Ag alloy via powder metallurgy for biomedical applications’, *Materials & Design*, 56(1), pp. 629–634.

Xia, H., Duclos, S. J., Ruoff, A. L. and Vohra, Y. K. (1990) ‘New high-pressure phase transition in zirconium metal’, *Physical Review Letters*. American Physical Society, 64(2), pp. 204–207. doi: 10.1103/PhysRevLett.64.204.

Xie, F., He, X., Cao, S., Mei, M. and Qu, X. (2013) ‘Influence of pore characteristics on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of selective laser sintered porous Ti – Mo alloys for biomedical applications’, *Electrochimica Acta*, 105, pp. 121–129. doi: 10.1016/j.electacta.2013.04.105.

Xu, L., Xiao, S., Tian, J. and Chen, Y. (2013) ‘Microstructure, mechanical

properties and dry wear resistance of β -type Ti-15Mo-xNb alloys for biomedical applications', *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(3), pp. 692–698. doi: 10.1016/S1003-6326(13)62518-2.

Xu, Y. F., Yi, D. Q., Liu, H. Q., Wu, X. Y., Wang, B. and Yang, F. L. (2012) 'Effects of cold deformation on microstructure, texture evolution and mechanical properties of Ti-Nb-Ta-Zr-Fe alloy for biomedical applications', *Materials Science and Engineering: A*, 547, pp. 64–71. doi: 10.1016/j.msea.2012.03.081.

Xue, P., Li, Y., Li, K., Zhang, D. and Zhou, C. (2015) 'Superelasticity, corrosion resistance and biocompatibility of the Ti – 19Zr – 10Nb – 1Fe alloy', *Materials Science and Engineering: C*, 50, pp. 179–186. doi: 10.1016/j.msec.2015.02.004.

Yang, G. and Zhang, T. (2005) 'Phase transformation and mechanical properties of the Ti50 Zr30 Nb10 Ta10 alloy with low modulus and biocompatible', *Journal of Alloys and Compounds*, 392, pp. 291–294. doi: 10.1016/j.jallcom.2004.08.099.

Yilmazer, H., Niinomi, M., Cho, K., Nakai, M., Hieda, J., Sato, S. and Todaka, Y. (2014) 'Nanostructure of β -type titanium alloys through severe plastic deformation', *Advanced Materials Letters*, 5(7), pp. 378–383. doi: 10.5185/amlett.2014.amwc.1120.

Zardiackas, L., Mitchell, D. and Disegi, J. (1996) 'Characterization of Ti-15Mo Beta Titanium Alloy for Orthopaedic Implant Applications', *Medical Applications of Titanium and Its Alloys: The Material and Biological Issues*. ASTM International, p. 16. doi: 10.1520/STP16070S.

Zhang, D. C., Mao, Y. F., Li, Y. L., Li, J. J., Yuan, M. and Lin, J. G. (2013) 'Effect of ternary alloying elements on microstructure and superelasticity of Ti-Nb alloys', *Materials Science and Engineering: A*, 559, pp. 706–710. doi: 10.1016/j.msea.2012.09.012.

Zhang, W., Liu, Y., Wu, H., Song, M., Zhang, T., Lan, X. and Yao, T. (2015) 'Elastic modulus of phases in Ti-Mo alloys', *Materials Characterization*, 106, pp. 302–307. doi: 10.1016/j.matchar.2015.06.008.

Zhao, D., Chang, K., Ebel, T., Nie, H., Willumeit, R. and Pyczak, F. (2015) 'Sintering behavior and mechanical properties of a metal injection molded Ti-Nb binary alloy as biomaterial', *Journal of Alloys and Compounds*, 640, pp. 393–400. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.04.039.

Zhao, D., Chang, K., Ebel, T., Qian, M., Willumeit, R., Yan, M. and Pyczak, F.

(2013) 'Microstructure and mechanical behavior of metal injection molded Ti–Nb binary alloys as biomedical material', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 28, pp. 171–182. doi: 10.1016/j.jmbbm.2013.08.013.

Zheng, Y., Williams, R. E. A., Nag, S., Banerjee, R., Fraser, H. L. and Banerjee, D. (2016) 'The effect of alloy composition on instabilities in the β phase of titanium alloys', *Scripta Materialia*, 116, pp. 49–52. doi: 10.1016/j.scriptamat.2016.01.024.

Zhilyaev, A. P. and Langdon, T. G. (2008) 'Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications', *Progress in Materials Science*, 53(6), pp. 893–979. doi: 10.1016/j.pmatsci.2008.03.002.

Zhilyaev, A. P., Lee, S., Nurislamova, G. V., Valiev, R. Z. and Langdon, T. G. (2001) 'Microhardness and microstructural evolution in pure nickel during high-pressure torsion', *Scripta Materialia*, 44(12), pp. 2753–2758. doi: 10.1016/S1359-6462(01)00955-1.

Zhilyaev, A. P., Nurislamova, G. V., Kim, B. K., Baró, M. D., Szpunar, J. A. and Langdon, T. G. (2003) 'Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion', *Acta Materialia*, 51(3), pp. 753–765. doi: 10.1016/S1359-6454(02)00466-4.

Zhukova, Y. S., Pustov, Y. A., Konopatsky, A. S. and Filonov, M. R. (2014) 'Characterization of electrochemical behavior and surface oxide films on superelastic biomedical Ti–Nb–Ta alloy in simulated physiological solutions', *Journal of Alloys and Compounds*, 586, pp. S535–S538. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.01.151.

Zimmer (2014) *Trabecular Metal™ Technology*, Zimmer Inc. Available at: <http://www.zimmer.com/medical-professionals/our-science/common/trabecular-metal-technology.html> (Accessed: 1 August 2016).

**Publicaciones
derivadas de
la tesis o en
revisión**

Publicaciones en revistas:

Navarro Laboulais, J., Amigó Mata, A., Amigó Borrás, V., Igual Muñoz, A.

Electrochemical characterization and passivation behaviour of new beta-titanium alloys (Ti35Nb10Ta-xFe).

Electrochimica Acta, 2017, 227, pp.410–418.

Amigó, A., Afonso, C.R.M., Amigó, V.

Effect of Fe addition on microstructure and properties of Powder Metallurgy Ti35Nb10Ta alloy.

Accepted for publication at Materials Science Forum, 2016.

Gil, E., Amigó, A., Igual Muñoz, A., Amigó, V.

Effect of bactericidal elements addition on the microstructure and properties of the alloy Ti34Nb.

Accepted for publication at Materials Science Forum, 2016.

Lario-femenía, J., Amigó Mata, A., Vicente-Escuder, A., Segovia-López, F. Amigó Borrás, V.

Desarrollo de las aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes.

Revista de metalurgia, 2016, 52 (4) p13.
<http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.084>

Amigó, A.; Zambrano, J., Martinez, S., Amigó, V.

Microstructural characterisation of Ti-Nb-(Fe-Cr) alloys obtained by powder metallurgy.

Powder Metallurgy, 2014, 57 (5), pp. 316-319.
<http://dx.doi.org/10.1179/0032589914Z.000000000210>

Publicaciones en revisión:

Amigó, A.; Vicente, A., Afonso, CRM., Amigó, V.
Mechanical Properties and Microstructure of β Ti-35Nb-10Ta-xFe Alloys Obtained by Powder Metallurgy for Biomedical Application.
Materials, En revision

Afonso, CRM, Amigó, A., Stolyarov, V., Gunderov, D., Amigó, V.
Nanoscale phases characterization of Powder Metallurgy β Ti-35Nb-10Ta-xFe alloys processed through High-Pressure Torsion.
Scripta Materialia, En revision

Contribuciones en congresos:

Amigó, A., Afonso, C.R.M., Stolyarov, V., Gunderov, D., Amigó, V.
Study of Powder Metallurgy β -Ti Alloy Processed through High-Pressure Torsion.
Proceedings WorldPM2016, European Powder Metallurgy Association, Shrewsbury UK, Paper ID(3285394), p.6.

Lario Femenía, J., Amigó Mata, A. Amigó Borrás, V.
Effect of Ta, Nb Content and Sintering Temperature on the Microstructure, Mechanical Properties and Sinterability of Ti-Nb-Ta Alloys.
Proceedings WorldPM2016, European Powder Metallurgy Association, Shrewsbury UK, (Paper ID 3284539), p.6.

Lario Femenía, J., Amigó Mata, A. Amigó Borrás, V. Segovia, F.
Efecto del contenido de Nb y Ta en la microestructura, propiedades mecánicas y densificación de las aleaciones Ti-xNb-yTa.
Actas del XIV Congreso Nacional de Materiales (2016).

Amigó, A., Vicente, A., Afonso, C.R.M., Amigó, V.

Effect of sintering temperature on the microstructure and mechanical properties in Ti-Nb-Ta-Fe alloys obtained by powder metallurgy.

International Conference on Advances in Materials and Processing Technologies (AMPT' 2015).

Amigó, A., Afonso, C.R.M., Amigó, V.

Effect of Fe addition in microstructure and properties of Powder Metallurgy Ti35Nb10Ta alloy.

10th International Latin American Conference on Powder Technology (PTECH 2015) p6.

Amigó, A.; Igual Muñoz, A.; Afonso, C.R.M.; Amigó, V.

Electrochemical behavior of powder metallurgy beta Titanium alloys for biomedical applications.

4ª Edição do Workshop de Biomateriais, Engenharia de Tecidos e Órgãos Artificiais = 4th Edition of Biomaterials Workshop, Tissue Engineering and Artificial Organs (2015).

A. Amigó; F. Carreño; M. Carsí; V. Amigó

Análisis de la evolución microestructural y dureza de la aleación pulvimetalúrgica Ti35Nb10Ta deformada plásticamente en frío.

XIV Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos (PMS 2014) pp 11-16.

A. Amigó; F. Carreño; M. Carsí; V. Amigó

Deformación plástica de aleaciones de titanio beta obtenidas por pulvimetalurgia.

Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET / IBEROMAT 2014 (ISSN 978-987-692-043-8) pp 11-15.