



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES OBTENIDAS EN ALEACIONES TI-CU PULVIMETALÚRGICAS MEDIANTE DIFERENTES CICLOS DE SINTERIZACIÓN

AUTOR: PABLO CUENCA MORALES

TUTOR: ÁNGEL VICENTE ESCUDER

COTUTOR: VICENTE AMIGÓ BORRÁS

Curso Académico 2017-2018

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a mi tutor y cotutor, que me han apoyado y ayudado durante todo mi trabajo.

A todos los integrantes del departamento de Materiales y de Microscopia que me han ayudado a realizar mi trabajo.

A mi familia, que han sido el pilar fundamental durante toda mi vida, mi vida universitaria y en la realización de este trabajo.

A mis amigos, aquellos que se cuentan con los dedos de una mano, que siempre han estado y estarán a mi lado en los buenos y en los malos momentos. En especial, a mi amigo Javier.

RESUMEN

Las aleaciones de titanio son de gran interés para distintos sectores de la industria gracias a sus propiedades, por este motivo se decide evaluar las propiedades que se obtienen de aleaciones de titanio-cobre mediante técnicas pulvimetalúrgicas con diferentes ciclos de sinterización.

Se decide utilizar el cobre como aleante por sus buenas características mecánicas y en especial por su capacidad antibacteriana, utilizándose este elemento en distintos campos de la medicina para evitar infecciones. Por este motivo, se decide comprobar cómo se comportan las aleaciones de diferentes porcentajes en peso de cobre obtenidas por pulvimetalurgia convencional.

Los ciclos térmicos elegidos para la sinterización de las muestras son aquellos que buscan obtener aleaciones estables en la fase β , evitando la obtención de eutécticos y peritéticos, buscando la obtención de aleaciones eutectoides que presentan mayores prestaciones mecánicas.

Las propiedades mecánicas se han determinado mediante la realización de ensayos de flexión a tres puntos, microdureza. Para conocer las características microestructurales de las aleaciones se han realizado ensayos de difracción de rayos X, además de la utilización de microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM).

INDICE

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUCCIÓN | 10 |
| 1.1 ANTECEDENTES Y MOTIVACIÓN | 10 |
| 1.2 OBJETIVOS | 16 |
| 1.2.1 <i>Objetivo General</i> | 16 |
| 1.2.2 <i>Objetivos Específicos</i> | 16 |
| 1.3 LIMITACIONES | 17 |
| 2. PLANIFICACIÓN, MATERIALES Y MÉTODOS | 20 |
| 2.1 PREPARACIÓN DE LA MEZCLA | 23 |
| 2.1.1 <i>Granulometría de polvos</i> | 24 |
| 2.1.2 <i>Preparación de los polvos elementales</i> | 25 |
| 2.2 MOLIENDA MECÁNICA | 28 |
| 2.3 COMPACTACIÓN | 32 |
| 2.4 SINTERIZADO | 35 |
| 2.4.1 <i>Atmósfera de sinterización</i> | 37 |
| 2.4.2 <i>Hornos de sinterización</i> | 37 |
| 2.4.3 <i>Ejecución Sinterizado</i> | 38 |
| 2.5 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL | 44 |
| 2.5.1 <i>Densidad</i> | 44 |
| 2.5.2 <i>Contracción y cambios dimensionales</i> | 44 |
| 2.6 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL | 45 |
| 2.6.1 <i>Corte de las muestras</i> | 45 |
| 2.6.2 <i>Embutición de las muestras</i> | 46 |
| 2.6.3 <i>Desbaste y pulido</i> | 48 |
| 2.6.4 <i>Microscopía óptica</i> | 51 |
| 2.6.5 <i>Microscopía Electrónica de Barrido</i> | 52 |
| 2.6.6 <i>Caracterización mediante Difracción de Rayos X (DRX)</i> | 53 |
| 2.7 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA | 55 |
| 2.7.1 <i>Ensayo de flexión</i> | 55 |
| 2.7.2 <i>Ensayo de microdureza</i> | 57 |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 61 |
| 3.1 COMPATIBILIDAD DE LAS ALEACIONES | 61 |
| 3.1.1 <i>Resistencia en verde de las aleaciones</i> | 63 |
| 3.2 DENSIDAD DE LAS PROBETAS SINTERIZADAS | 64 |
| 3.3 CONTRACCIÓN Y CAMBIOS DIMENSIONALES DE LAS ALEACIONES | 68 |
| 3.4 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL | 70 |
| 3.4.1 <i>Microscopía Óptica</i> | 70 |
| 3.4.2 <i>Difracción por rayos X (DRX)</i> | 74 |
| 3.4.3 <i>Microscopía de Electrónica de Barrido (SEM)</i> | 76 |
| 3.5 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MECÁNICA | 80 |
| 3.5.1 <i>Análisis del Ensayo a Flexión</i> | 80 |
| 3.5.2 <i>Análisis del Ensayo a Microdureza</i> | 87 |
| 4. CONCLUSIONES | 90 |
| 5. BIBLIOGRAFIA | 92 |
| ANEXO I: PRESUPUESTO | 94 |

INDICE ILUSTRACIONES

Ilustración 1: Izquierda: Densidad de los elementos. Derecha.: Resistencia específica del titanio y sus aleaciones. [4]

Ilustración 2: Diagrama de equilibrio Ti-Cu [5]

Ilustración 3: División de la muestra para los diferentes estudios a realizar.

Ilustración 4: Proceso de caracterización de las aleaciones de Ti-Cu [Elaboración propia]

Ilustración 5: Difractómetro láser Malvem, modelo Mastersizer 2000

Ilustración 6: Distribución de tamaño de partículas obtenidas para la aleación del 5% en cobre.

Ilustración 7: Izquierda: Balanza Digital. Derecha: Túrbula Bioengineering Inversina

Ilustración 8: Molino de bolas planetario modelo PM400/2

Ilustración 9: Jarra y bolas de alúmina utilizadas.

Ilustración 10: Izquierda: Prensa hidráulica. Derecha: Matriz flotante y ranura con las medidas de las muestras.

Ilustración 11: Muestra tras la compactación.

Ilustración 12: Horno de vacío Carbolite modelo HVT 15/75/450

Ilustración 13: Ciclo térmico 1 de sinterizado a 850°C

Ilustración 14: Ciclo térmico 2 de sinterizado final a 900°C

Ilustración 15: Ciclo térmico 3 de sinterizado final a 950°C

Ilustración 16: Ciclo térmico 4 de sinterizado final a 1000°C

Ilustración 17: Desbastadora de dos discos Struers Labopol-21.

Ilustración 18: Pulidora automática Struers Labopol-5.

Ilustración 19: Microscopio óptico de mesa electrónica y cambio de lente automático Nikon LV-100

Ilustración 20: Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM6300.

Ilustración 23: Difractómetro D2 PHASER.

Ilustración 24: Montaje del ensayo de flexión en la maquina Shimadzu Autograph AG-100 kN Xplus.

Ilustración 25: Colocación de las probetas para el ensayo de determinación de la resistencia a flexión.

Ilustración 26: Microdurómetro automático Shimadzu HMV-2.

Ilustración 27: Esquema del tipo de punta del microdurómetro utilizado.

Ilustración 28: Evolución de las densidades según los ciclos térmicos empleados.

Ilustración 29: Evolución de la contracción de las muestras en función al ciclo térmico y su composición.

Ilustración 30: Izquierda x100 del ciclo térmico 1. Derecha: x100 del ciclo térmico 2.

Ilustración 31: Izquierda x100 del ciclo térmico 3. Derecha: x100 del ciclo térmico 4.

Ilustración 32: Izquierda x100 del ciclo térmico 1. Derecha: x50 del ciclo térmico 2.

Ilustración 33: Izquierda x100 del ciclo térmico 3. Derecha: x100 del ciclo térmico 4.

Ilustración 34: Izquierda x100 del ciclo térmico 1. Derecha: x100 del ciclo térmico 2.

Ilustración 35: Izquierda x100 del ciclo térmico 3. Derecha: x100 del ciclo térmico 4.

Ilustración 36: Difractograma de las aleaciones del 5% en cobre y los distintos ciclos térmicos de sinterizado.

Ilustración 37: Difractograma de las aleaciones del 7,1% en cobre y los distintos ciclos térmicos de sinterizado.

Ilustración 38: Difractograma de las aleaciones del 12% en cobre y los distintos ciclos térmicos de sinterizado.

Ilustración 39: Izquierda: SEM x1000 ciclo térmico 1. Derecha: SEM x1000 ciclo térmico 2.

Ilustración 40: Izquierda: SEM x1000 ciclo térmico 3. Derecha: SEM x1000 ciclo térmico 4.

Ilustración 41: Izquierda: SEM x1000 ciclo térmico 1. Derecha: SEM x1000 ciclo térmico 2.

Ilustración 42: Izquierda: SEM x1000 ciclo térmico 3. Derecha: SEM x1000 ciclo térmico 4.

Ilustración 43: Izquierda: SEM x1000 ciclo térmico 1. Derecha: SEM x1000 ciclo térmico 2.

Ilustración 44: Izquierda: SEM x1000 ciclo térmico 3. Derecha: SEM x1000 ciclo térmico 4.

Ilustración 45: Izquierda: SEM x 500. Derecha: SEM x1000.

Ilustración 46: Izquierda: SEM x 500. Derecha: SEM x1000.

Ilustración 47: Izquierda: SEM x 500. Derecha: SEM x1000.

Ilustración 48: Evolución de la resistencia a flexión de las muestras en función del ciclo térmico y de la composición de la aleación.

Ilustración 49: Evolución del módulo a flexión de las muestras en función del ciclo térmico y de la composición de la aleación.

Ilustración 50: Evolución de la dureza Vickers de las muestras en función a la composición y el ciclo térmico.

INDICE TABLAS

Tabla 1: Propiedades de los elementos de las aleaciones

Tabla 2: Pesos de la molienda

Tabla 3: Ciclos térmicos de sinterizado.

Tabla 4: Recopilación de datos tras la sinterización para cada una de las aleaciones y de los ciclos térmicos.

Tabla 5: Medidas dimensionales, masa y densidades de las distintas aleaciones en verde.

Tabla 6: Resistencia en verde de las diferentes aleaciones.

Tabla 7: Datos de las dimensiones, pesos y densidades del primer ciclo térmico.

Tabla 8: Datos de las dimensiones, pesos y densidades del segundo ciclo térmico.

Tabla 9: Datos de las dimensiones, pesos y densidades del tercer ciclo térmico.

Tabla 10: Datos de las dimensiones, pesos y densidades del cuarto ciclo térmico.

Tabla 11: Resumen de las densidades según los ciclos térmicos en las diferentes aleaciones.

Tabla 18: Resumen del módulo a flexión en función a la composición de las aleaciones y al ciclo térmico sometidas las muestras

Tabla 19: Dureza Vickers de las diferentes aleaciones en función de su composición y el ciclo térmico.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES Y MOTIVACIÓN

En las últimas décadas se han estado desarrollando nuevas aleaciones de titanio en búsqueda de ofrecer aleaciones con ciertas características para los distintos sectores de la industria. Se ha estado investigado dentro de las diferentes aleaciones de titanio por las buenas propiedades de ingeniería que presentan.

En ciertos sectores industriales como pueden ser en la industria aeronáutica o en el sector de la automoción, es de gran importancia el peso de los componentes que forman la máquina. Por tanto, en todo momento se busca que los elementos que forman la máquina ofrezcan buenas características mecánicas y a su vez que el peso de cada uno sea lo más contenido posible, de ahí que se estudien diferentes aleaciones de titanio gracias a ser un metal ligero en comparación con el acero, siendo la densidad del titanio de $4,51 \text{ g/cm}^3$ en vez de $7,85 \text{ g/cm}^3$ del acero, lo que equivale a más de un 40% de reducción peso. [4]

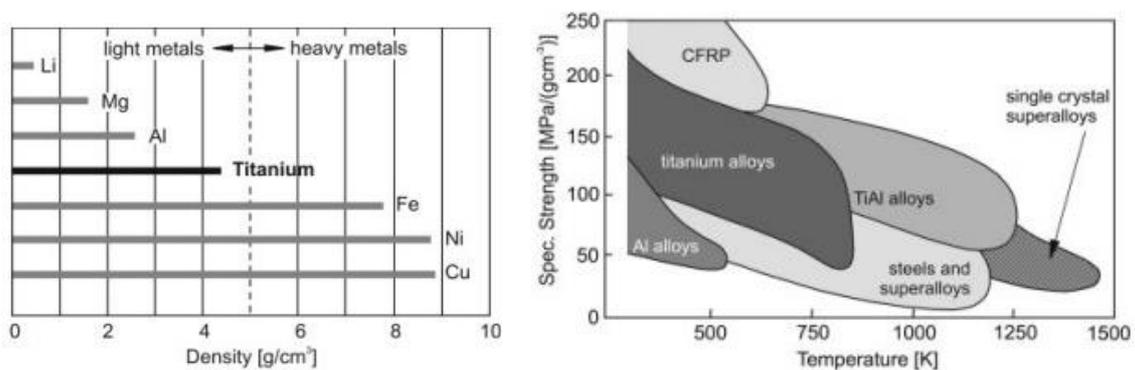


Ilustración 1: Izquierda: Densidad de los elementos. Derecha.: Resistencia específica del titanio y sus aleaciones. [4]

Otra de las propiedades por la que se emplean las aleaciones de titanio en el sector aeronáutico es la alta resistencia específica necesaria para ciertos componentes de las aeronaves, que además le confieren una reducción de peso frente al acero de alta resistencia específica.

En cuanto a la capacidad de mantener las propiedades mecánicas a altas temperaturas, las aleaciones de titanio son de gran interés y muy utilizadas en la unidad de propulsión de las aeronaves, ya que algunas de sus piezas son sometidas a elevadas temperaturas y no pueden reducir sus capacidades mecánicas, ya que provocarían el fallo de dicha unidad.

Dentro del sector de la automoción o de otros sectores como puede ser el de material deportivo, se utiliza las aleaciones de titanio principalmente por la reducción de pesos y la alta resistencia específica que presentan, consiguiendo elementos de altas prestaciones y de un menor peso.

Uno de los ejemplos de este uso se encuentra en el tren de aterrizaje de un avión, en este se utilizan aleaciones de titanio debido a la necesidad de un material más flexible que el acero para poder realizar una toma de tierra más adecuada, aunque el uso de las aleaciones produzca un mayor desplazamiento del tren de aterrizaje.

Por otro lado, en una industria donde se emplean diversas aleaciones de titanio para sus diversos productos es la industria biomédica, en este caso las propiedades del titanio que marcan la diferencia con el resto de elementos son: la resistencia a la corrosión, la densidad, la biocompatibilidad, la bioadhesión, el módulo de elasticidad y la resistencia a la fatiga.

En este sector las aleaciones que se usan son las comerciales de titanio elemental, las fases α y β y las β . Actualmente las aleaciones que se utilizan generalmente son la Ti-6Al-4V y el Ti c.p.. [3].

Las aplicaciones en las que se utilizan estas aleaciones son, por ejemplo: implantes odontológicos, prótesis de cadera, rotulas... Todas ellas están compuestas de titanio gracias al módulo elástico que tiene, siendo mucho menor al de los aceros inoxidables que se utilizaban en su lugar. Esto genera una mejora ya que se evita el apantallamiento de tensiones que provocaban los aceros, ya que el titanio tiene una rigidez menor y por tanto, más cercana a la de los huesos. Esto hace que los huesos trabajen más y así disminuye en gran medida la difusión.

Dentro de las aleaciones de titanio con los diferentes elementos existentes, una de las más usadas es la Ti6Al4V ya que esta aleación tiene buen comportamiento mecánico, sin embargo, no se puede utilizar en aplicaciones biomédicas debido al elevado carácter citotóxico que presenta el vanadio, aunque su liberación sea a velocidades muy lentas al encontrarse en continuo contacto con el organismo (forman parte de él) durante el resto de la vida del individuo, esta liberación aunque sea baja se va acumulando con el paso del tiempo, por esto este tipo de aleación es invalida para estos usos médicos.

Por este motivo, se buscan alternativas juntando todos los criterios que justifican la búsqueda de aleaciones de titanio con otros elementos que actúen de estabilizadores de la fase β , este tipo de aleaciones presentan ciertas características como son: una buena resistencia mecánica, un bajo módulo elástico y a su vez una excelente resistencia frente a la corrosión y una gran biocompatibilidad [1]. En cuanto al módulo elástico, al compararlo con el Ti P.C. o frente a la aleación más usada como es el Ti-6Al-4V. Esta propiedad en específico hace interesantes este tipo de aleaciones para aplicaciones médicas, aeroespacial o deportiva. Centrándonos en las aplicaciones médicas, permite reducir los problemas de apantallamiento de tensiones (stress-shielding) cuando se utilizan en implantes en las que el material se encuentra en contacto con el hueso [2].

Se pueden encontrar otras aplicaciones biomédicas donde se han explorado muchas aleaciones con algunos elementos citotóxicos que pueden llegar a producir algunas alergias, pero a su vez se han contrastado en muchas otras aleaciones como el Ti-Cr o Ti-Mg que no producen alergias. Existen estudios donde se confirman que tanto la plata como el cobre tienen unos efectos antibacterianos, lo que es el motivo principal del uso del cobre en la aleación del presente proyecto para evitar los elementos citotóxicos sin perder características mecánicas.

Por tanto, por lo nombrado anteriormente se decide utilizar el cobre como elemento a alear con el titanio debido a sus propiedades antibacterianas y sus buenas características mecánicas. Con la utilización del cobre obtenemos una mejora de las propiedades mecánicas del titanio y una biocompatibilidad para aplicaciones biomédicas, eliminando la problemática de la toxicidad de algunas aleaciones generalmente utilizadas.

Sin embargo, existen ciertos inconvenientes en el momento de obtener aleaciones de titanio-cobre debidos a la diferencia de los puntos de fusión de los elementos, lo que provoca una dificultad para realizar una aleación por la técnica de colada o por forja, siendo complicado su realización y elevando el coste de la misma.

Para intentar evitar este inconveniente nos hemos basado en Froes, ya que este investigador ha realizado multitud de aleaciones de titanio mediante la técnica de la pulvimetalurgia. Por otro lado, fijándonos en otros investigadores de aleaciones de titanio con otro elemento, es decir, de aleaciones binarias cuya base es el titanio, estas aleaciones presentan una elevada resistencia a la corrosión y su efecto bactericida considerándose una opción muy interesante para poder obtener titanio cobre por pulvimetalurgia.

Aunque en un inicio parece que las posibilidades de obtención de este tipo de aleaciones son factibles, evidentemente existen problemas de equilibrio termodinámico. Por este motivo y teniendo como guía el diagrama de equilibrio del Ti-Cu se realiza un estudio del mismo.

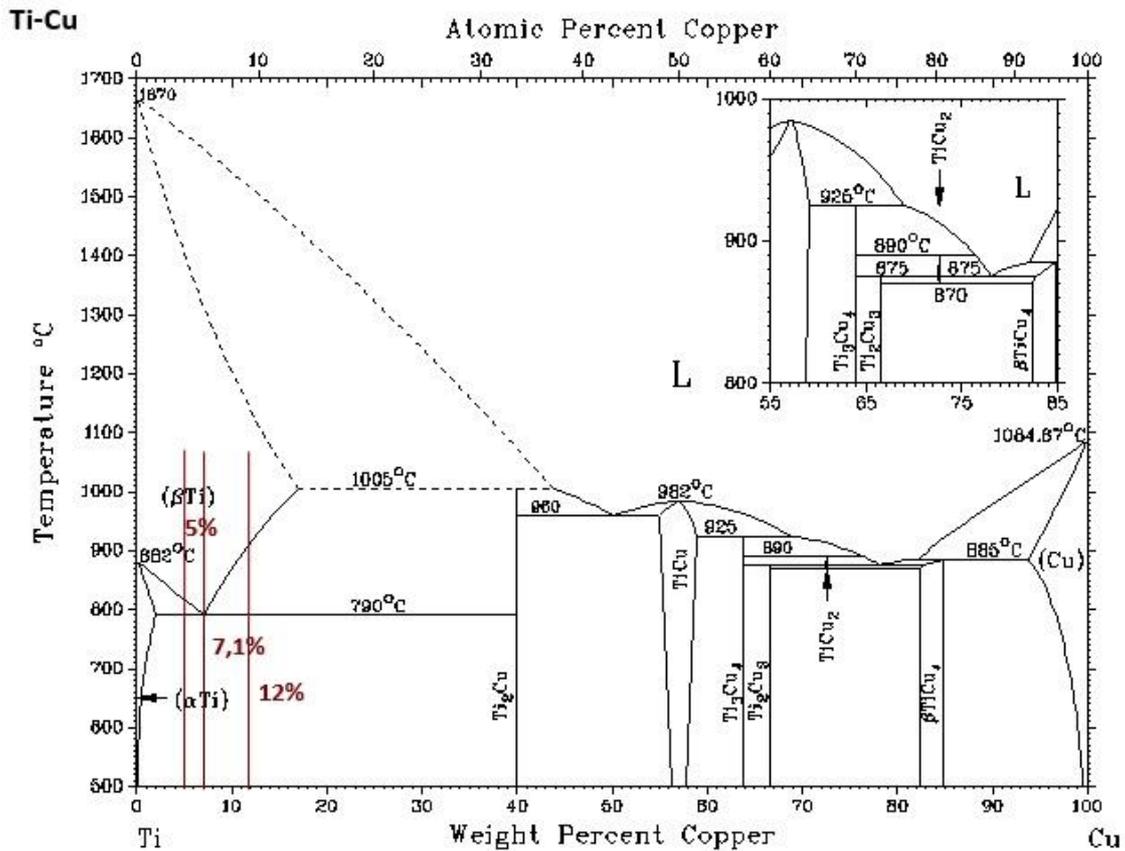


Ilustración 2: Diagrama de equilibrio Ti-Cu [5]

Como se observa en el diagrama hay una formación de un eutéctico a baja temperatura, además de la formación de un peritético y un peritectoide. Efectivamente a partir de los polvos elementales podemos encontrarnos con problemas con la formación de eutécticos que impidan la transformación eutécticoide que es nuestro objetivo.

Por este motivo nos enfocamos en no conseguir eutécticos entorno a los 900°C donde se localizan bien dentro del diagrama, de aquí, la selección de la temperatura de sinterización y de los diferentes ciclos para mantenerse por debajo de los eutécticos y poder evitar este tipo de transformación y mejorar, por tanto, la transformación eutécticoide.

No obstante, esta difusión entre los átomos depende de la composición de la concentración, aunque se tenga una velocidad de difusión importante de partículas de cobre puro y titanio puro, es evidente que a mayor cantidad de cobre pueda existir

mayor cantidad de problemas de difusión, es uno de los puntos que se tendrá que investigar en el proyecto.

Como referencia de la temperatura máxima para la formación de la aleación se ha analizado el estudio de aleaciones de Ti-Cu sinterizadas a 1200°C [6], tras los resultados obtenidos en dicho artículo donde encuentran en las aleaciones zonas donde se han formado peritéticos debido a la temperatura de sinterizado y en consecuencia del punto de ebullición, se ha querido trabajar con temperaturas inferiores de sinterizado y porcentajes diferentes, para ver si se pueden alcanzar aleaciones con características cercanas a la del artículo o incluso mejores, con unos ciclos de sinterizado de menores temperaturas para poder así evitar la formación de peritéticos y formar fases β al tratarse de una fase estable.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo General

El principal objetivo de este proyecto es el desarrollo de diferentes aleaciones de Ti-Cu variando la cantidad de porcentaje de cobre en la aleación. y así obtener aleaciones de tipo hipo e hiper eutectoides a través de la mezcla de polvos elementales y mediante la utilización de la tecnología de la pulvimetalurgia convencional.

1.2.2 Objetivos Específicos

Para cumplir el objetivo general explicado anteriormente, se deben conseguir objetivos específicos para lograr la obtención de las aleaciones de Ti-Cu. Estos objetivos son:

- Estudiar la posibilidad de aplicar mezcla de polvos con aleado mecánico.
- Procesar mediante pulvimetalurgia convencional muestras a la misma presión, diferente porcentaje en cobre y a diferentes ciclos térmicos de sinterizado.
- Comprender la formación microestructural de las aleaciones en función de los diferentes ciclos térmicos a realizar en el sinterizado y con distinto porcentaje en cobre.
- Analizar el efecto del proceso y del contenido en cobre de las aleaciones, así como, el ciclo térmico utilizado en las propiedades mecánicas de las muestras.

1.3 LIMITACIONES

Durante el presente trabajo " Evaluación de las propiedades obtenidas en aleaciones Ti-Cu pulvimetalúrgicas mediante diferentes ciclos de sinterización" se va a desarrollar una serie de pruebas sobre las muestras de Ti-Cu variando el porcentaje de Cu en la muestra para conseguir un producto con características mecánicas y químicas adecuadas para aplicaciones biomédicas.

El desarrollo de este nuevo compuesto se debe a la necesidad de satisfacer al sector de biomedicina con un material que ofrezca características que hasta la actualidad no posee ningún compuesto. Otorgando a este compuesto características mecánicas en relación al peso del compuesto satisfactorias para emplearse en el campo de la odontología.

Para conseguir un material que pudiese satisfacer dichas características se estudia la posibilidad de hacer un compuesto de titanio con porcentajes de cobre, la necesidad de usar titanio se debe a que tiene que cumplir ciertos requisitos químicos para que sea un compuesto biocompatible con la química del cuerpo humano. El titanio cumple con esta necesidad ya que se trata de un compuesto neutro, es decir, no interactúa migrando elemento hacia el cuerpo evitando crear rechazos o cualquier tipo de intoxicación por algún elemento.

En cuanto al cobre, se eligió por sus buenas características mecánicas que ofrece, al realizar una aleación Ti-Cu se buscaba que el cobre añadiera mejores características mecánicas de las que ofrecía ya de por sí el titanio.

Tras esta elección para la aleación, se procedió a enfocar como sería el proceso de formación. Desde el principio se tenía en cuenta diversas opciones como podía ser por colada, pero por las características de los puntos de fusión de los materiales se desechó debido a la diferencia de temperaturas que tienen los dos elementos, siendo el punto de fusión del titanio de 1.668°C y el del cobre 1.085°C , por esta diferencia de los puntos de fusión se complicaría la mezcla por colada o por forja.

Tras obtener dicha conclusión, se continuó el proceso de mezcla de los elementos, proponiendo la utilización de la técnica de pulvimetalurgia, realizando la mezcla de los elementos en estado sólido y, por tanto, sin la necesidad de alcanzar sus puntos de fusión.

Una vez elegida la técnica de obtención de la aleación, se prestó atención en el tipo de pulvimetalurgia a emplear para conseguir el objetivo.

Tras evaluar y analizar las diferentes opciones se tomó la decisión de utilizar como proceso del desarrollo la pulvimetalurgia convencional por compactación y sinterización para conseguir las muestras con las que validar la aleación tras efectuar las pertinentes pruebas que nos certifique que se trata de una aleación.

A pesar de las ambiciones de los objetivos planteados se tiene que determinar el conjunto de limitaciones del presente proyecto, por un lado, por el tiempo disponible para la realización y por otro lado la falta de capacidades para extender en otras áreas el estudio.

Durante la ejecución del proyecto se ha fijado la caracterización mecánica, sin pasar a otro tipo de caracterización que evidentemente se deberán llevar a cabo en un futuro como se trata de la corrosión, la liberación de iones, la determinación del efecto en los tejidos circundantes mediante el crecimiento celular. Estas limitaciones nos las imponemos por lo nombrado anteriormente y porque se trata de un proyecto específico, no de un efecto global de la aleación.

Además, en cuanto a la elección del elemento a alear con el titanio, se decidió por un lado la utilización del cobre por su efecto antibacteriano y por la limitación de la elección de un material que no fuera de elevado coste, por el afán de encontrar aleaciones con buenas características y que no supongan un coste elevado, por tanto, el precio del cobre en comparación con el del titanio es mínimo, reduciendo de tal manera el coste de la aleación.

2. PLANIFICACIÓN, MATERIALES Y MÉTODOS

En base a la revisión bibliográfica [1-4] que se ha realizado se han establecido las composiciones de las aleaciones a estudiar, así como los distintos ciclos de sinterizado. Los trabajos consultados apuntan a que los elementos aleantes utilizados en su rango de composiciones, las temperaturas elegidas y los ciclos de sinterizado pueden permitir obtener aleaciones de titanio con estructura del tipo β eliminando la fase eutéctica de los encontrados a alta temperatura de sinterizado en la aleación Ti-Cu.

Queda estudiar si con las aleaciones elegidas en el proyecto se obtiene una aleación eutectoide con mejores características mecánicas al sinterizar por debajo de los 1200 °C.

Teniendo en cuenta la realización de aleaciones de tres porcentajes diferentes que se someterán a diferentes ciclos de sinterizado que pueden influir en las propiedades de los nuevos materiales obtenidos. Estas aleaciones a estudiar son: Ti-Cu al 5% de Cu, Ti-Cu al 7,1% de Cu y Ti-Cu al 12% de Cu. Se ha tenido en cuenta que las aleaciones de titanio de fase β se caracterizan por su bajo módulo elástico y elevada biocompatibilidad, mejorando las propiedades del Titanio CP utilizado habitualmente para aplicaciones biomédicas.

En la primera fase del Proyecto consiste en el diseño y la fabricación de las nuevas aleaciones. Para ello, basándose en la composición obtendremos la masa de cada uno de los elementos necesarios para la fabricación de la aleación. Una vez pesados los polvos elementales de Ti y Cu se proseguirá con la mezcla elemental de los polvos mediante molienda mecánica. Obtenidas las mezclas se procederá a la compactación y sinterización de las diferentes muestras según los parámetros fijados a partir de la consulta bibliográfica.

La segunda fase del Proyecto se centra en la caracterización de las aleaciones de titanio a partir, del estudio de las densidades antes y después del sinterizado. Una vez conocida la densidad e la probeta sinterizada se procede con la realización del ensayo a flexión biaxial para conocer el módulo elástico, límite elástico, deformación y resistencia a

flexión de las diferentes aleaciones. Tras realizar el ensayo a flexión se procederá a realizar la preparación metalográfica de las muestras ensayadas, tal y como aparece en la Ilustración 3.

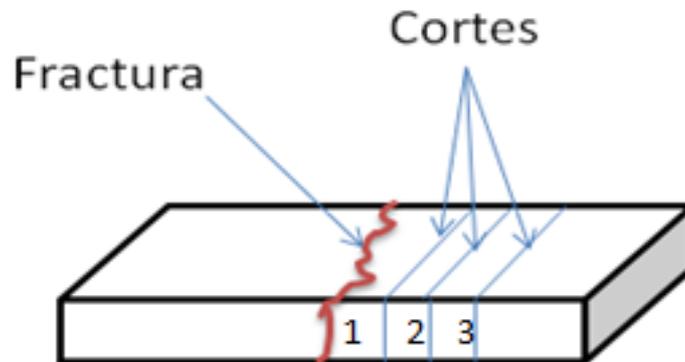


Ilustración 3: División de la muestra para los diferentes estudios a realizar.

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

Por lo tanto, para poder realizar los ensayos mencionados anteriormente será necesarias sesenta (60) en total, de las cuales se tendrán que realizar veinte para cada porcentaje, donde cuatro de ellas serán para los distintos ciclos y en verde. Estas se emplearán para la realización de los ensayos de flexión y dureza, obtención de la densidad y porosidad y estudio metalográfico y DRX. Además, se realizarán muestras extras hasta agotar la cantidad de mezcla realizada para poder realizar un extra de ensayos en el caso de no producirse errores, de esta forma no se desperdicia material y se obtienen más resultados para el análisis.

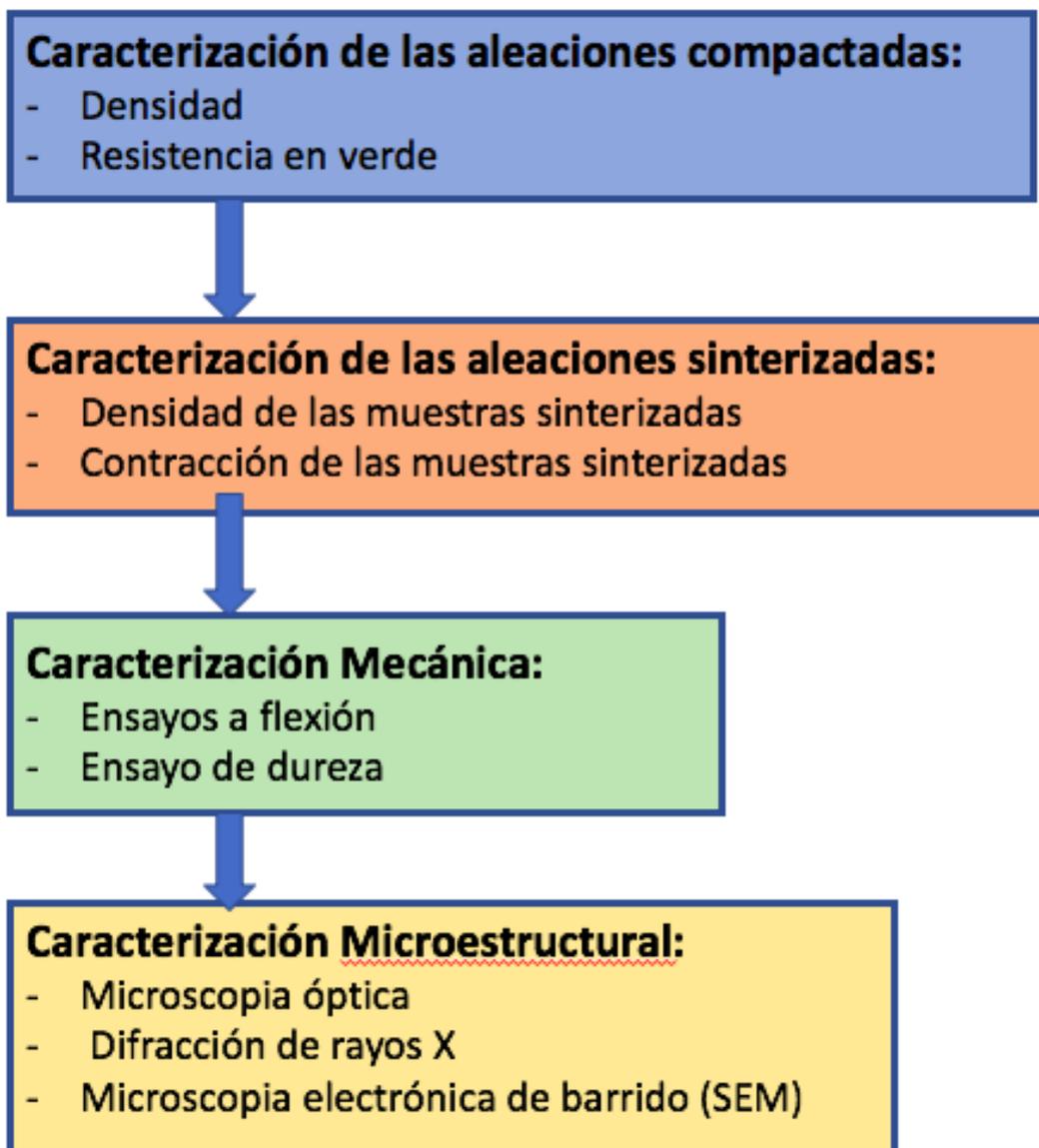


Ilustración 4: Proceso de caracterización de las aleaciones de Ti-Cu [Elaboración propia]

En el caso de que en algunas de las etapas de la caracterización no se obtuvieran los resultados esperados se ajustaría la etapa anterior y se volverían a caracterizar las aleaciones.

A continuación, se detallarán las tareas a realizar para la obtención de las aleaciones y de la realización de los ensayos, comentando los equipos a utilizar y la forma en la que se debe realizar cada una de las tareas, para evitar errores en las mismas.

2.1 Preparación de la mezcla

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

A continuación, en la *Tabla 1* se resumen las propiedades de los diferentes polvos utilizados para la obtención de las diferentes aleaciones de titanio.

| Elemento | Densidad (g/cm ³) | Temperatura de fusión (°C) | Calor específico J/ (K* kg) |
|--------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Titanio (Ti) | 4,506 | 1668 | 520 |
| Cobre (Cu) | 8,94 | 1083 | 390 |

Tabla 1: Propiedades de los elementos de las aleaciones

2.1.1 Granulometría de polvos

Tenemos que determinar la granulometría de los polvos que se utilizan en el proyecto, para esta tarea se utilizó un Difractómetro láser de la marca Malvem Instruments, modelo Mastersizer 2000, *Ilustración 5*, en el que su funcionamiento se basa en la difracción del láser para medir el tamaño de las partículas. Esto se realiza mediante la medición de la intensidad de la luz dispersada por un rayo láser que pasa a través de una muestra de partículas dispersas, colocadas en un fluido, en este proyecto agua destilada. La información recopilada se analiza para calcular el tamaño de las partículas que crea el patrón de dispersión. El diámetro equivalente de cada partícula medidas, generando un reporte con la distribución de tamaño, así como la desviación y el promedio, obteniendo una gráfica como se puede observar en la *Ilustración 6*.



Ilustración 5: Difractómetro láser Malvem, modelo Mastersizer 2000

En primer lugar, sabiendo las medidas de la matriz con la que se va a compactar, se debe calcular una aproximación de mezcla para cada porcentaje de cobre. Por tanto, se realizan los siguientes cálculos:

- Volumen matriz: $30\text{mm} \times 12\text{mm} \times 7\text{mm} = 2,52 \text{ cm}^3$
- Gramos necesarios por muestra: 6,912 gramos
- Número de muestra por porcentaje: 20
- Gramos totales para cada porcentaje: 140 aproximadamente
- Pesaje de seguridad: gramos totales más 100g de seguridad

Con esta sencilla forma de realizar los cálculos preliminares, pasamos a calcular la cantidad de cada elemento para cada uno de los porcentajes. Como después la mezcla se tiene que preparar con un proceso de molienda y debido a que la cantidad de material que se puede introducir es limitada, la preparación de cada mezcla por porcentaje se tiene que dividir en dos.

- **Aleación al 5% de Cobre**

En esta preparación de la mezcla se tienen que obtener 220 gramos de aleación de titanio con un 5% de cobre. Como se ha comentado con anterioridad se debe obtener los 220 gramos en dos mezclas, por tanto, las mezclas deben de ser de 110 gramos.



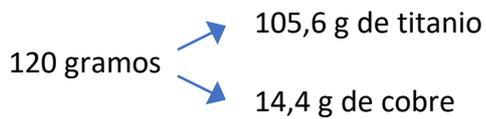
- **Aleación al 7,1% de Cobre**

En esta preparación de la mezcla se tienen que obtener 220 gramos de aleación de titanio con un 7,1% de cobre. Como se ha comentado con anterioridad se debe obtener los 220 gramos en dos mezclas, por tanto, las mezclas deben de ser de 110 gramos.



- **Aleación al 12% de Cobre**

En esta preparación se tiene que obtener más gramos debido a la densidad del cobre que es de $8,96 \text{ g/cm}^3$ y como se trata de un 12% de cobre, se añade 20 gramos a la mezcla, por tanto, serán 240 gramos. Al igual que en los casos anteriores se debe de realizar dos mezclas, pero en este caso de 120 gramos cada una.



Tras la obtención de las cantidades de cada uno de los elementos de las diferentes aleaciones a realizar, se procede a la mezcla de los polvos colocándolos en un vial cerrado y realizando el proceso de mezcla en una Túrbula Bioengineering Inversina, durante 20 minutos a una potencia de 7 sobre 10, *Ilustración 7.*



Ilustración 7: Izquierda: Balanza Digital. Derecha: Túrbula Bioengineering Inversina

2.2 Molienda Mecánica

El aleado mecánico es una técnica desarrollada en 1966 por John Benjamin, donde se produce una aleación homogénea partiendo de la mezcla elemental de polvos. Fue el resultado de la producción de super aleaciones de base níquel con reforzamiento de óxidos a escala industrial [7]

El principal motivo de la necesidad del proceso de molienda se trata del acondicionamiento de la materia prima realizándose una mezcla de los elementos y homogenización, para poder alcanzar una invariabilidad de la muestra en cualquiera de sus puntos. Este proceso consiste en una mezcla de polvos en correcta proporción y carga del polvo mezclado en un molino con un medio de molienda, usualmente utilizando bolas. Esta mezcla es molida un determinado tiempo, hasta que la composición química final de cada partícula de polvo sea la misma que la proporción de elementos mezclados al inicio [8]. Además este proceso se debe realizar en una atmósfera inerte y refrigerada para evitar oxidaciones que impacten en la calidad de los polvos.

Generalmente en los metales puros se tienen pobres características mecánicas, por lo que en la mayoría de los materiales utilizados son aleaciones o mezclas, de ahí que se persiga una mezcla homogénea.

Con la homogenización de la mezcla se persiguen los siguientes objetivos:

- Modificación del diámetro de la partícula.
- Aglomeración de partículas.
- Aleación en estado sólido.
- Modificación de la morfología de partícula.
- Mezclado o unión de los elementos.
- Modificación de propiedades.

A continuación, vamos a describir el proceso a realizar en la molienda mecánica donde se ha utilizado un molino de bolas planetario, donde se pueden moler hasta 200 g de

polvo por vez. Se utilizan jarras colocadas en un disco de soporte rotatorio y un mecanismo especial que a su vez genera un movimiento de cada jarra sobre su propio eje, produciendo fuerzas centrífugas sobre el polvo y las bolas de molienda contenidas. [8]

El molino de bolas planetario utilizado es de la marca Retsch modelo PM400/2, *Ilustración 8*, el cual contiene dos jarras de alúmina, *Ilustración 9*, donde se procede con la molienda, en estas jarras se han utilizado bolas de alúmina de 20mm de diámetro, además de una relación de peso bolas-polvo de 10:1, por lo que se introducen 20 g de polvo por jarra, para la seguridad del proceso las jarras son selladas mediante un anillo de acero.



Ilustración 8: Molino de bolas planetario modelo PM400/2

Una vez realizados los pesajes y las correspondientes mezclas de los elementos, se procede a la molienda de las mismas. Es importante realizar este proceso de la forma adecuada y paso por paso para evitar contaminar la mezcla y que esta sea lo más fiel posible al objetivo. Además, se debe prestar atención a cada paso, anotando los resultados para llevar una trazabilidad del proceso. Estos datos se deberán anotar en la correspondiente tabla para llevar un control general.



Ilustración 9: Jarra y bolas de alúmina utilizadas.

A continuación, se procede con las tareas que se deben realizar de forma ordenada para el proceso. Se comienza con el proceso de limpieza.

Limpieza jarras

1. Se procede a la limpieza de los recipientes y de las bolas. Se pesan las bolas previamente a realizar el proceso de limpieza, los valores de los pesos se apuntan en la Excel para tener todo controlado.
2. Se introducen 30 gramos de alúmina sobre las bolas y se procede a realizar tres ciclos. Entre cada ciclo se limpian las bolas y las jarras.
3. La limpieza de las bolas y la jarra se realiza con agua y jabón, después se secan con papel y se impregnan con alcohol, acetona o etanol antes de introducirlo en el horno a 60°C durante una hora.
4. Programa de limpieza de 15 minutos a 200 rpm. Realizando un cambio de dirección cada 5 minutos.
5. Pesar las bolas tras la limpieza, anotándolo en la Excel.
6. Limpieza de las válvulas de las jarras, extrayéndola y limpiado los posibles restos de elemento.

Molienda

1. Una vez esta las jarras y las bolas limpias se procede a moler las mezclas preparadas anteriormente. Se introduce las bolas en la jarra con los polvos de la mezcla. En la Excel se apunta el peso de las bolas y el peso de la mezcla introducida.
2. Se procede al cierre de las jarras prestando atención a no pasarse de fuerza en los cierres, evitando pasar de rosca y procurando fijar correctamente los enganches.
3. Se presuriza las jarras con Argón y tras la presurización se asegura la buena presurización con tres toques de válvula.
4. Se programa la molienda introduciendo en la máquina los siguientes datos del proceso:
 - L = 5,00 minutos
 - P = 0,30 minutos
 - RPM = 300
 - P = 30,00 min
5. Al finalizar el programa, se procede a la retira de la máquina de las jarras. Tras la extracción, la apertura se debe realizar por pasos:
 - Se despresuriza primero, accionando las válvulas hasta que se extraiga todo el argón.
 - Se retira los enganches.
 - Se desenrosca
6. Se extrae las bolas con especial cuidado de no retirar parte de la mezcla, por lo que se intenta retirar toda mezcla que pueda estar adherida a las bolas.
7. Se extrae la mezcla en una placa limpia, limpiando la jarra para que no queden restos.
8. Se pesan las bolas y la mezcla extraída y se apuntan en la Excel.
9. La mezcla extraída se guarda en un bote identificado con el tipo de mezcla, con la fecha del día y el proceso realizado.

Todo este proceso se repite hasta realizar la molienda de todas las aleaciones, realizando el proceso de molienda entre cada una molienda y rellenando las tablas correspondientes a cada una de las aleaciones según su porcentaje en cobre, *Tabla 2*.

| Aleación X % | | | | |
|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| | E.Bolas (g) | E.Mezcla (g) | S.Bolas (g) | S.Mezcla (g) |
| Pa1 | | | | |
| Pb1 | | | | |
| ... | | | | |
| ... | | | | |
| Pa X | | | | |
| Pb X | | | | |

Tabla 2: Modelo de tabla para la recopilación de pesos de la molienda

2.3 Compactación

Previamente a la compactación de las aleaciones estas se han mezclado mediante la técnica de molienda mecánica, para conseguir una distribución más homogénea del polvo, mejorar el número de contactos entre los diferentes elementos y evitar las segregaciones o aglomeraciones.

Con esta la mezcla de polvos generada se procede con el proceso de prensado donde una cantidad de polvo, determinada anteriormente, es compactada por presión exterior para formar una pieza compacta en verde y que posee la suficiente consistencia para mantener su integridad durante la manipulación hasta la etapa de sinterización.

Durante este proceso se distinguen tres fases: llenado del molde, la compresión y la expulsión de la pieza compactada. El molde utilizado en el proceso de una elevada dureza para evitar desgastes y deformaciones, es el negativo volumínico de la pieza a obtener y por medio de una fuerte presión se obtiene la forma deseada de la muestra.

Tras la compactación obtenemos la muestra en verde, siendo la densidad en verde de gran importancia para predecir las características de la muestra acabada. Con el

aumento de la presión debido a la compactación se tiene como efecto el aumento de la densidad y la disminución de la porosidad.

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

- Ensamblaje de las partículas debido a las irregularidades de la superficie del polvo.
- Soldadura en caliente provocadas por los calentamientos locales producidos por la elevada presión.
- Rotura de la película gaseosa que envuelve a la partícula de polvo.
- Soldadura en frío debida a la captura de electrones libres de la superficie y a las fuerzas de Van der Waals.

A continuación, se describe las tareas a realizar para conseguir la muestra en verde tras la compactación.

El proceso se va a realizar por compactación uniaxial, se trata del método más utilizado por ser el más simple. En este proceso se somete al polvo a presiones que pueden ir desde 0,8 a 200 Tn/cm², dependiendo si se trata de una prensa mecánica (4-80Tn) o hidráulica (80-200Tn). Durante el proyecto y en base a la bibliografía consultada se ha decidido trabajar con una prensa mecánica para aplicar una presión de compactación de 400 Mpa (4,485 Tn). La compactación se ha realizado en una prensa hidráulica universal modelo 1343 de la marca Instrom, *Ilustración 10*, junto con el conjunto que conforma la matriz.

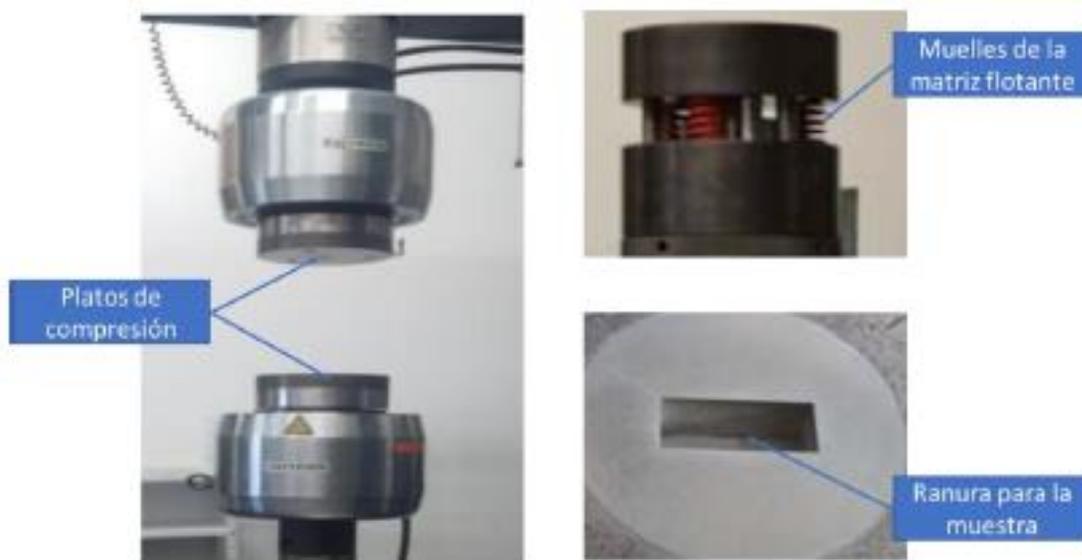


Ilustración 10: Izquierda: Prensa hidráulica. Derecha: Matriz flotante y ranura con las medidas de las muestras.

Tras el proceso de molienda de las mezclas se procede a realizar la compactación de las muestras para poder realizar los diferentes ensayos en la fase de pruebas. Se prepara todo lo necesario para realizar la compactación con la matriz de medidas: 30 mm (largo) X 12 mm (alto) X 7 mm (espesor).

A continuación, se muestran las tareas a realizar durante esta subfase:

1. Se coge la matriz y se procede a la limpieza con Estearato de Zinc, llegando a todos los vértices de la matriz y se elimina con un papel seco.
2. Se pesa la mezcla a introducir, se deben introducir 6,912 gramos.
3. Se coloca la matriz y la tapa de tope en la máquina.
4. Se comienza a realizar la compactación aplicando una presión de 400 MPa, lo que es equivalente a 4,485 T y aproximadamente 100 Kg/cm³.
5. Se mantiene la presión de 400 MPa durante 30 segundos.
6. Se elimina la presión aplicada y se retira a tapa.
7. Colocamos los topes y se ejerce presión para retirar la probeta ya compactada. Este proceso de retirada de la probeta es crítico, por lo que se debe de realizar con mucho cuidado ya que se puede romper la probeta.



Ilustración 11: Muestra tras la compactación.

Tras compactar las muestras se han medido y pesado con el objetivo de determinar aproximadamente la densidad en verde alcanzada y su porosidad mediante las ecuaciones siguientes:

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

Ecuación 1: Densidad en verde

ρ_v = Densidad en verde de la probeta (Kg/m³)

m_p = Masa de la probeta

V_p = Volumen de la probeta (m³)

2.4 Sinterizado

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

Este proceso se realiza para otorgarle a la muestra en verde obtenida en la compactación, las propiedades mecánicas finales, fortaleciendo los enlaces entre las partículas.

En este proceso las partículas coalescen por difusión al estado sólido a muy altas temperaturas, pero por debajo del punto de fusión de los compuestos que se desean

sinterizar. La difusión atómica tiene lugar entre las partículas a fin de que resulten químicamente unidas.

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

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

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

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

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

A temperaturas del orden del 30% de la difusión empiezan a aparecer mecanismos de difusión superficial, y se produce el movimiento de los átomos desde las zonas convexas

a las zonas cóncavas de dos partículas de polvo. Como resultado se produce un aumento de espesor del puente de enlace, pero sin producir cambios dimensionales.

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

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

2.4.1 Atmósfera de sinterización

El objetivo de la atmósfera es evitar la oxidación del metal, la cual se ve favorecida por las elevadas temperaturas del proceso de sinterizado. En función del material a sinterizar se pueden emplear distintos tipos de atmósferas, durante este proyecto se utiliza una atmósfera inerte de vacío, en concreto de alto vacío.

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

2.4.2 Hornos de sinterización

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

Para realizar el proceso de sinterización de las muestras se debe de seguir una programación de tareas a realizar para que el proceso se realice de la forma más adecuada y sin errores.

2.4.3 Ejecución Sinterizado

Las probetas obtenidas en la compactación uniaxial en frío se sinterizan en un horno Carbolite de alto vacío modelo HVT 15/75/450, *Ilustración 12*. Este horno utiliza el alto vacío ($<10^{-4}$ bares) como atmosfera de sinterización para evitar reacciones de las aleaciones, en concreto, evitar la oxidación del titanio, el cual se ve favorecido por la alta reactividad que presenta a altas temperaturas.



Ilustración 12: Horno de vacío Carbolite modelo HVT 15/75/450

A continuación, se describe las tareas a realizar para un correcto sinterizado:

1. Se montan las bandejas ya limpias, con las probetas y en un orden. Las probetas se deben situar en la bandeja de canto para tener el mínimo contacto con la bandeja y maximizando el número de probetas por bandeja.
2. Introducimos las bandejas en el horno de alto vacío anotando la colocación de las bandejas, ya que tenemos que saber que bandejas contienen las diferentes probetas para cada mezcla.
3. Programamos el ciclo en el horno.
4. Tras la realización del ciclo, retirar las bandejas que correspondan y continuar con el proceso hasta que se concluyan los ciclos.
5. Una vez retiradas las bandejas, guardar las muestras sinterizadas y etiquetarlas.

Las muestras obtenidas en la compactación se dividen en cuatro grupos debido a los diferentes ciclos de sinterización que se deben realizar, en estos cuatro grupos se forman con muestras de cada una de las aleaciones de diferentes porcentajes de cobre, teniendo el mismo número de muestras de cada composición. Los ciclos que se han realizado son:

- **Primer Ciclo**

Este ciclo térmico se caracteriza por tener una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde la temperatura ambiente hasta los 850 °C. Una vez alcanzada la temperatura de 850 °C, por debajo de la transformación alotrópica del titanio puro (882 °C), se mantiene durante cuatro horas. Por último, se realiza el enfriamiento hasta la temperatura ambiente, con una velocidad de enfriamiento de 5 °C/min.

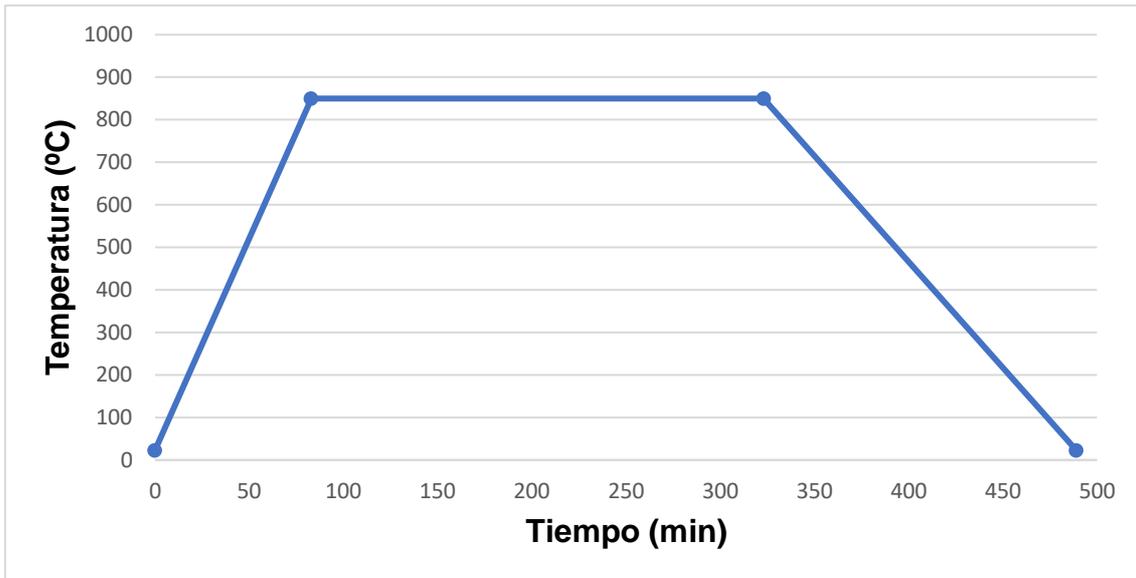


Ilustración 13: Ciclo térmico 1 de sinterizado a 850°C

- **Segundo Ciclo**

En este ciclo térmico se realiza a continuación del primero, es decir, una vez se hayan realizado el primer ciclo a todas las muestras, se daría comienzo con este. La velocidad de calentamiento es de 10 °C/min desde la temperatura ambiente hasta los 900 °C, superando la temperatura de transformación alotrópica del titanio puro (882 °C). Una vez alcanzada la temperatura de 900 °C, se mantiene durante cuatro horas. Por último, se realiza el enfriamiento hasta la temperatura ambiente, con una velocidad de enfriamiento de 5 °C/min.

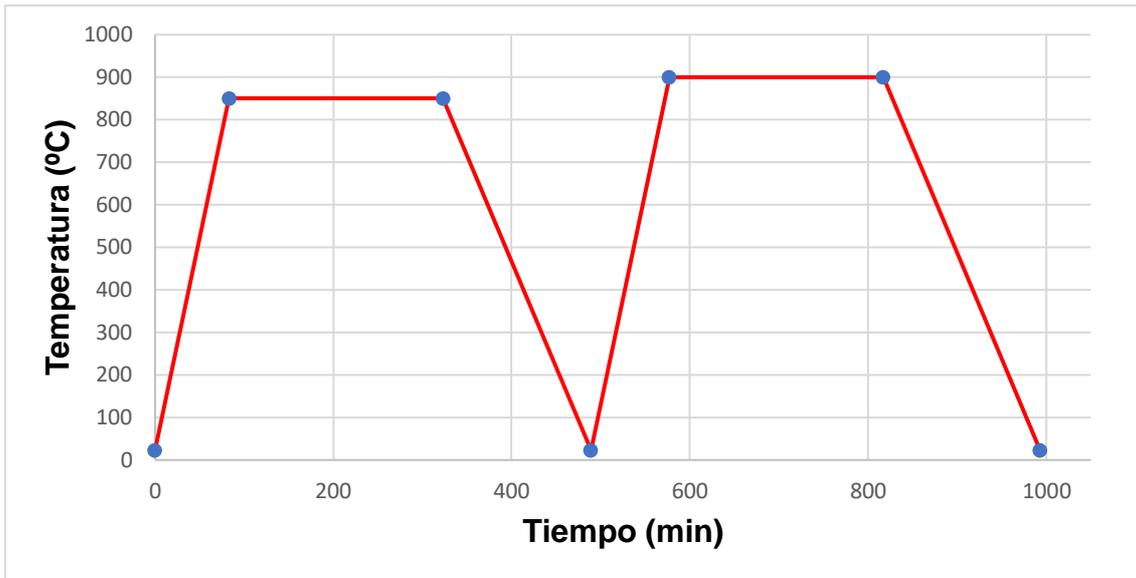


Ilustración 14: Ciclo térmico 2 de sinterizado final a 900°C

- **Tercer Ciclo**

En este ciclo térmico se realiza a continuación del segundo, es decir, una vez se hayan realizado el segundo ciclo a todas las muestras de este, se daría comienzo con el tercer ciclo. La velocidad de calentamiento es de 10 °C/min desde la temperatura ambiente hasta los 950 °C. Una vez alcanzada la temperatura de 950 °C, se mantiene durante cuatro horas. Por último, se realiza el enfriamiento hasta la temperatura ambiente, con una velocidad de enfriamiento de 5 °C/min.

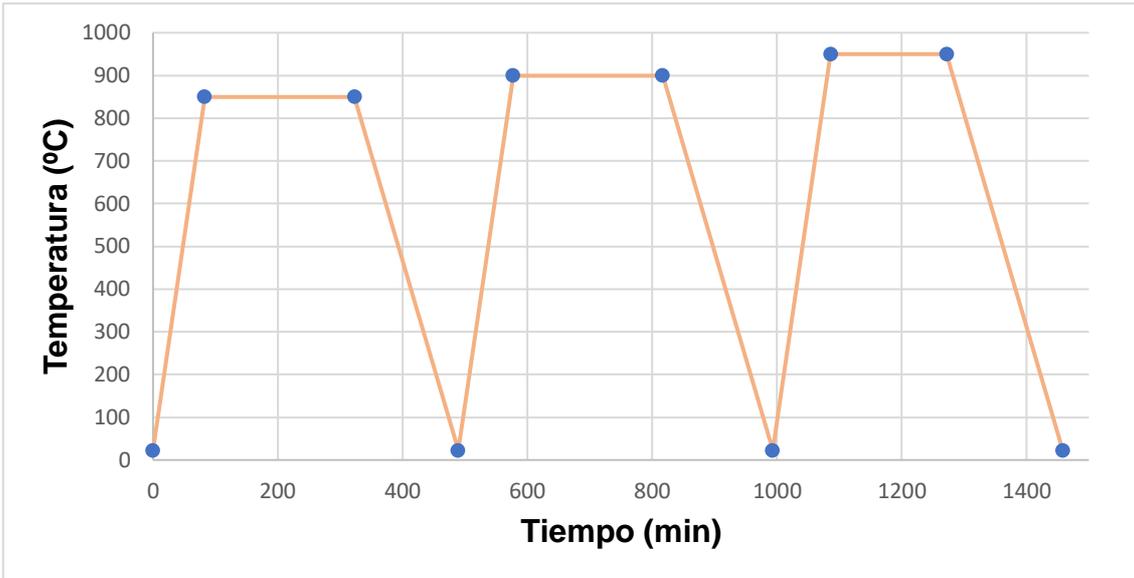


Ilustración 15: Ciclo térmico 3 de sinterizado final a 950°C

- **Cuarto Ciclo**

En este ciclo térmico se realiza a continuación del tercer, es decir, una vez se hayan realizado el tercer ciclo a todas las muestras de este, se daría comienzo con el cuarto ciclo. La velocidad de calentamiento es de 10 °C/min desde la temperatura ambiente hasta los 1000 °C. Una vez alcanzada la temperatura de 1000 °C, se mantiene durante cuatro horas. Por último, se realiza el enfriamiento hasta la temperatura ambiente, con una velocidad de enfriamiento de 5 °C/min.

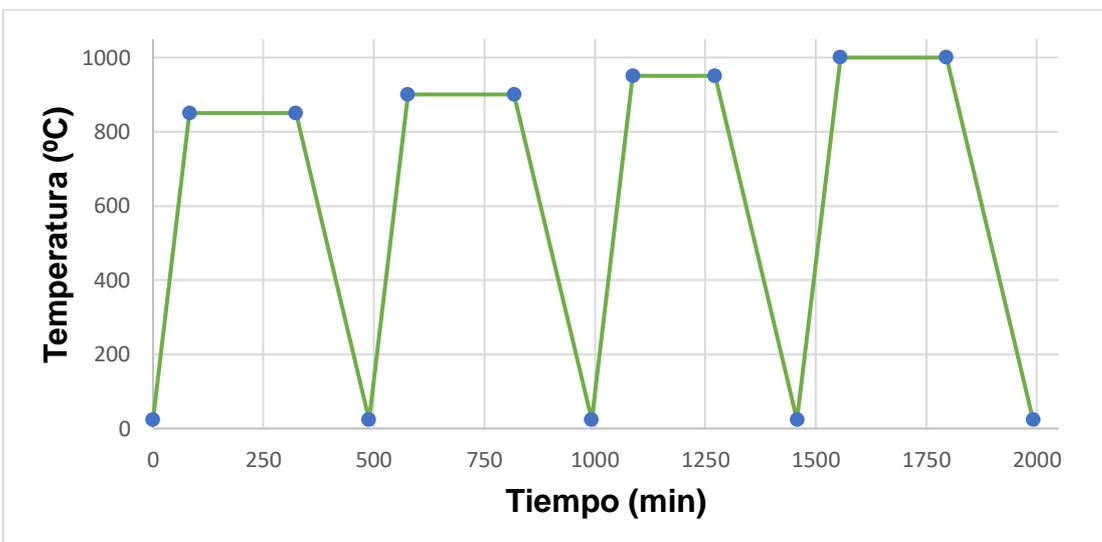


Ilustración 16: Ciclo térmico 4 de sinterizado final a 1000°C

En resumen, de los ciclos de sinterizado son los mostrados en la siguiente tabla.

| Ciclo | Temperatura (°C) | Tiempo Subida (min) | Ciclo (min) | Tiempo Bajada (min) |
|-------|------------------|---------------------|-------------|---------------------|
| 1 | 850 | 83 | 240 | 166 |
| 2 | 900 | 88 | 240 | 176 |
| 3 | 950 | 93 | 240 | 186 |
| 4 | 1000 | 98 | 240 | 196 |

Tabla 3: Ciclos térmicos de sinterizado.

Con el objetivo de poder determinar la contracción sufrida durante el proceso de sinterizado se realiza la caracterización dimensional de las probetas. Se obtiene, además la densidad final de cada probeta, pudiéndose conocer la porosidad final alcanzada de las probetas a partir de la densidad teórica de las aleaciones. Para poder realizar todo esto es necesario las medidas de las probetas sinterizadas, rellenando la siguiente tabla con los valores correspondientes.

| Aleación X% Ciclo X°C | | | | |
|-----------------------|------------|--------------|---------------|---------------|
| | Ancho (mm) | Espesor (mm) | Longitud (mm) | Peso (gramos) |
| 1 | | | | |
| 2 | | | | |
| 3 | | | | |
| 4 | | | | |
| 5 | | | | |

Tabla 4: Modelo de tabla para la recopilación de datos tras la sinterización para cada una de las aleaciones y de los ciclos térmicos.

2.5 Caracterización Estructural

Para el estudio estructural de las aleaciones se ha realizado la determinación de la densidad de las probetas en verde, así como de la contracción y de los cambios dimensionales después de la sinterización de las muestras. Estas propiedades miden de forma indirecta las características mecánicas del material.

2.5.1 Densidad

Para obtener la densidad de las probetas se determina por el cociente entre la masa en seco de la probeta y el volumen de esta, calculándose mediante la ecuación:

$$\rho_p = \left(\frac{M}{V_p} \right)$$

Ecuación 2: Densidad experimental

ρ_p = Densidad probeta (g/cm^3)

M = Masa probeta

V_p = Volumen de la probeta

2.5.2 Contracción y cambios dimensionales

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

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

Estos cambios dimensionales se han obtenido por el cociente entre la diferencia de la dimensión en verde menos la dimensión sinterizada partido por la dimensión en verde.

La contracción se ha obtenido mediante la ecuación:

$$\text{Contracción (\%)} = \left(\frac{V_s}{V_v} \right) * 100$$

Ecuación 3: Contracción

V_v = Volumen en verde

V_s = Volumen sinterizado

2.6 Caracterización Microestructural

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

Esta caracterización se inicia con la preparación metalográfica para poder realizar los posteriores análisis a nivel microscópico, dicha preparación se divide en las siguientes tareas: corte de las muestras, embutición de las muestras, desbaste y pulido. Además, para el estudio de las fases presentes, mediante microscopia óptica, se ataca la superficie químicamente, produciendo un efecto diferente en las mismas, permitiendo su diferenciación.

2.6.1 Corte de las muestras

La preparación metalográfica empieza con el corte de las mismas, tras el ensayo de flexión biaxial, para su estudio microestructural. El corte de las muestras se ha realizado con una cortadora automática de precisión modelo Secotom-15 del fabricante Struers. el corte de las probetas se ha realizado a las velocidades más bajas y con los discos de corte recomendados por el fabricante, el objetivo de realizar así el corte es evitar problemas de calentamiento excesivo y deformaciones de las muestras. El disco de corte que se ha utilizado durante el proyecto es para durezas inferiores o iguales a 150HV.

Las probetas de flexión se han cortado en tres trozos distintos, el primero de ellos para estudiar la superficie a fractura por flexión, el segundo para microscopia óptica y ensayo de dureza, y el tercero para SEM.

A continuación, se muestra la cortadora automática de precisión utilizada en el proyecto.



Ilustración 17: Cortadora automática de precisión Struers Secotom-15.

A continuación, se describe el proceso a realizar por orden de tareas.

- Se realiza un corte en una de las partes de la muestra (la otra parte es para microscopía).
- Se utiliza la cortadora, los discos son muy frágiles, colocarlos con cuidado.
- La muestra se coloca a la izquierda y apretamos los dos puntos de la derecha.
- Se programa la cortadora.
- Colocamos el disco muy cerca de la muestra y se mide la anchura, para cortar lo más preciso posible

2.6.2 Embutición de las muestras

Para mejorar la manipulación, desbaste y pulido de las muestras se han embutido en resina. La embutición de las muestras se ha realizado en una prensa hidráulica en caliente de modelo Labopress-3 del fabricante Struers, y la resina transparente utilizada ha sido la "Transoptic 20-3400-080" del fabricante Buehler.

A continuación, se muestra el equipo utilizado para embutir la muestra.



Ilustración 18: Embutidora Struers Labopress.3.

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

- Cogemos la muestra ya cortada y la limpiamos con agua y alcohol, después la dejamos secar.
- Se recubren las partes móviles del equipo con estearato de zinc para facilitar el desmoldeo de la muestra.
- La superficie de la muestra a analizar se coloca hacia abajo, lo más centrado posible en contacto con el pistón.
- Se baja el pistón la distancia necesaria para añadir la mitad de la resina para que cubra la muestra y colocamos el papel indicando que muestra es y terminamos de añadir el resto de resina.
- Se baja el pistón a tope.

- Programamos la embutidora:
 - 20 KN
 - 7 min
 - 7 min
- Con un pincel limpiamos la rosca y le ponemos estearato de zinc.
- Al enroscar fijarnos en la marca de la tapa, para colocarla en su posición.
- Se inicia el proceso de curado de la resina.

Con el embutido realizado se obtienen los compactos de las muestras a desbastar y pulir, para poder ser utilizadas en los posteriores estudios de su microestructura.

2.6.3 Desbaste y pulido

Tras el embutido de las muestras se desbastan y pulen, con el fin de obtener una superficie plana y lisa a partir de la eliminación del material por abrasión. Durante este proceso se debe de prestar atención a que el titanio se trata de un material dúctil, por lo tanto, se puede producir una deformación o rayar con facilidad, por lo que se empezara el proceso de pulido con lijas de tamaño 500. Por otro lado, también presenta un bajo coeficiente de conductividad térmica por lo que, para evitar problemas, siempre debe estar correctamente refrigerado.

La desbastadora que se ha utilizado para el desbastado y pulido de las muestras es el modelo "Labopol-21" del fabricante Struers. La secuencia del uso de paños, según el tamaño de grano es: 500,1000,2000.

- Abrir el sistema de refrigeración por agua.
- Lo primero que se realiza con el paño de 500 es lijar los bordes para no cortarnos durante la manipulación.
- Empezamos con el paño de 500 apoyando la muestra embutida sobre la lija sin ejercer mucha presión. Desplazar la muestra siempre de forma suave y en sentido radial en la misma dirección de giro de la lija.
- Desbastar hasta que desaparezca las rallas iniciales de la superficie de la muestra y aparezcan las rayas de la lija utilizada.

- Enjuagar la muestra tras el primer desbaste.
- Continuamos con el paño de 1000 pero girando 90º la muestra para que las nuevas rayas que se formen borren las anteriores.
- Enjuagamos de nuevo y miramos por el microscopio para ver que solo hay solo hay rayas en una dirección.
- Continuamos con el paño de 2000 de la misma forma.
- Miramos de nuevo por el microscopio para comprobar si se puede proceder con el proceso de pulido



Ilustración 19: Desbastadora de dos discos Struers Labopol-21.

El siguiente paso es el pulido con pasta de diamante, del fabricante Diamond Polishing Compound for Metallography con un tamaño de grano de 2 μm . Se aplica la pasta de diamante sobre el paño, sujeto al plato giratorio de la pulidora modelo

Labopol-5 de Struers capaz de realizar de forma simultanea el pulido de tres muestras; y se inicia el proceso de pulido:

- Apoyar la muestra sobre el paño, la anclamos y encendemos el equipo. Configuramos el equipo para que rocíe el paño periódicamente para mantenerlo lubricado y evitar que se reseque.
- Lavar la muestra con agua y jabón, pasar alcohol y secar con aire.
- Observar en el microscopio y evaluar si existe rayas profundas o si la superficie se encuentra pulida correctamente.
- Limpiar muestras con ultrasonidos (2min) de agua y jabón.
- Secar y pasar por alcohol, secando con secador y volver a mirar por microscopio.
- Si no existe ninguna raya colocar en placa Petri con algodón y bocabajo, para que no se raye.



Ilustración 20: Pulidora automática Struers Labopol-5.

2.6.4 Microscopia óptica

La evaluación microestructural de los materiales se comienza con pocos aumentos para ir incrementando progresivamente el número de aumentos, por ejemplo, se puede comenzar x50, hasta llegar con eficiencia a observar las características básicas de la microestructura (porosidad, homogeneidad, etc.). Con la toma de las imágenes de las muestras pulidas con anterioridad y con un programa de análisis de imágenes se puede caracterizar la porosidad existente en las muestras sinterizadas.

Para el análisis de las muestras se les ataca con el reactivo denominado Kroll (3 ml HF, 6 ml HNO₃, 100 ml h₂O) tal como se recomienda en la norma ASTM E407-2007, esto se realiza para resaltar la superficie de la muestra a estudiar y poder obtener mejor información microestructural. Para la obtención de las imágenes de los compactos se utilizó un microscopio óptico marca Nikon modelo LV-100 series, equipado con el software Nikon NIS-Elements AR© para el análisis de las imágenes, con una mesa electrónica y cambio de lente automático, con objetivos de 50X, 100X, 200X, 500X y 1000X. A partir de las imágenes de las muestras atacadas que obtenemos se puede observar la homogeneidad de las fases existentes y el tamaño del grano. El proceso a seguir durante el ataque es el siguiente:

- Se prepara un recipiente con la solución Kroll y en él se sumerge la muestra durante 5 segundos y se extrae la muestra.
- Se frota entonces la muestra con un algodón empapado en la solución.
- Se corta el ataque de Kroll con agua.
- Secar y sumergir en Etanol y ya está preparada la muestra.



Ilustración 21: Microscopio óptico de mesa electrónica y cambio de lente automático Nikon LV-100

2.6.5 Microscopia Electrónica de Barrido

La Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de sólido, necesaria para el estudio microestructural de las aleaciones. El SEM permite mayor resolución y profundidad de campo que la microscopia óptica, pudiéndose estudiar las muestras con mayor detalle y obtener más información. El equipo que se ha utilizado de la marca JEOL modelo JSM6300, equipado con detector de electrones secundarios de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y detector de electrones retrodispersados difractados (EBSD) marca Oxford Instruments, para realizar caracterización de diferentes tipos de muestras:



Ilustración 22: Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM6300.

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

Mediante las diferencias de los pesos atómicos de los elementos que conforman la aleación, los cuales se muestran en las imágenes con una diferencia de la tonalidad en una escala de grises, es posible identificar las diferencias de composición de las muestras.

2.6.6 Caracterización mediante Difracción de Rayos X (DRX)

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

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

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

Ecuación 4: Ley de Bragg.

λ = Longitud de onda

d = Distancia interplanar

θ = Ángulo entre el haz incidente y el plano de dispersión

Los ensayos de difracción de rayos X se han realizado con un difractómetro de rayos X modelo D2 PHASER de la marca Bruker, se toman las medidas cada 5 segundos, con una distancia entre ellas de $0,02^\circ$, a 30 kV y 10mA. Tras la toma de las medidas, se realiza el difractograma para representar las cuentas registradas en función del ángulo doble de 2θ .

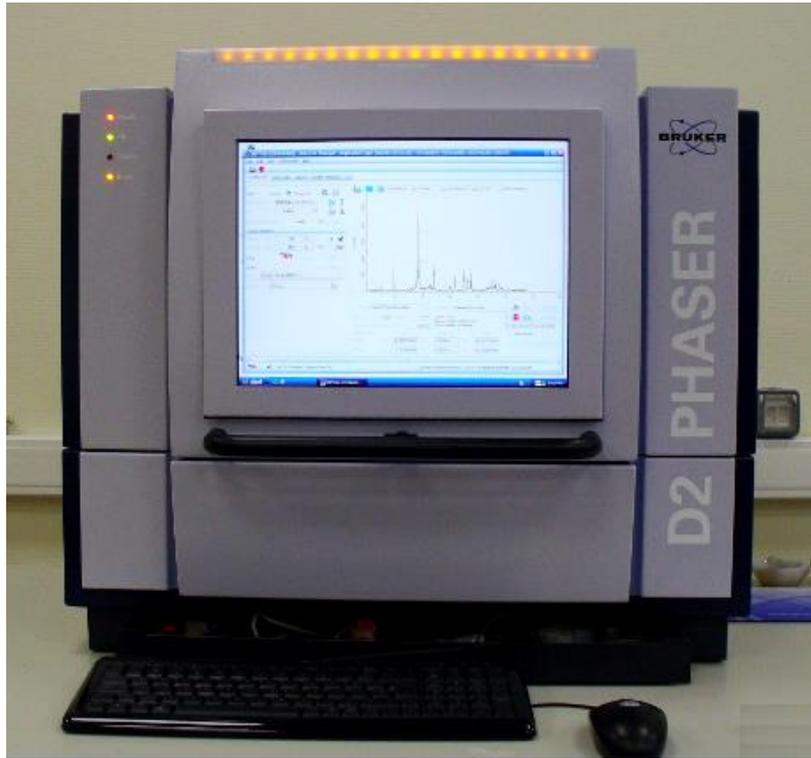


Ilustración 23: Difractometro D2 PHASER.

2.7 Caracterización Mecánica

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

En este estudio se ha decidido realizar la caracterización de la dureza, microdureza y la resistencia a la flexión biaxial de las diferentes aleaciones en función de su composición y el ciclo térmico realizado.

2.7.1 Ensayo de flexión

Esta técnica permite determinar la tensión máxima de las muestras rectangulares, sin la necesidad de hacer ningún tipo de acabado superficial para ser ensayado. Para la realización del ensayo se ha utilizado una máquina de ensayos universal Shimadzu Autograph AG-100 kN Xplus.



Ilustración 24: Montaje del ensayo de flexión en la maquina Shimadzu Autograph AG-100 kN Xplus.

Donde la probeta se coloca entre los soportes, que están separados una distancia de 25 mm, y se carga de manera central por el cilindro superior, *Ilustración 22*.

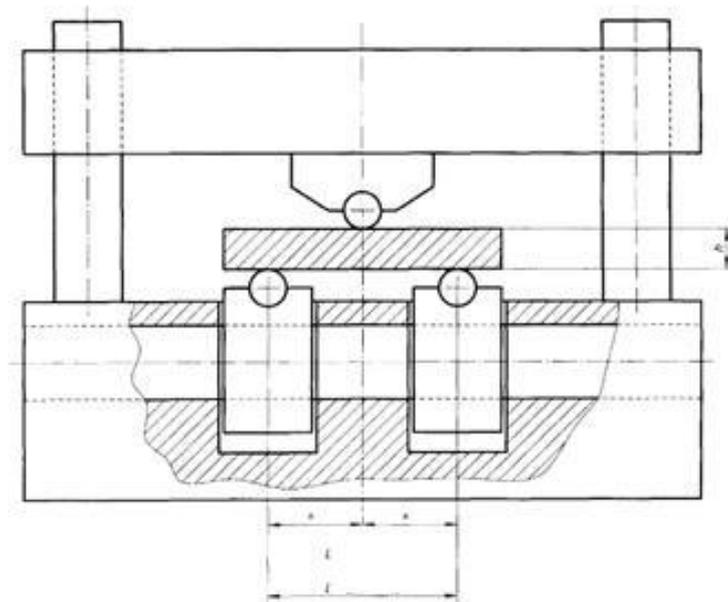


Ilustración 25: Colocación de las probetas para el ensayo de determinación de la resistencia a flexión.
Fuente: UNE-EN ISO 3325

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

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

Ecuación 5: Resistencia a Flexión

R_{tr} = Resistencia a flexión (MPa)

F = Carga requerida para la rotura (N)

L = Distancia entre apoyos (mm)

b = Anchura de la muestra (mm)

h = Altura de la muestra

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

Ecuación 6: Modulo a Flexión Rectangular

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

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

2.7.2 Ensayo de microdureza

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

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

El equipo empleado para medir la Microdureza ha sido Microdurómetro Shimadzu HMV-2, donde se observa en la siguiente ilustración.



Ilustración 26: Microdurómetro automático Shimadzu HMV-2.

Para el ensayo se ha utilizado el método Vickers con una punta piramidal de base cuadrada, para obtener la dureza real de las diferentes aleaciones por medio de ensayo de microdureza. Para poder realizar el ensayo se ha debido de desbastar las muestras hasta un paño de grano 2000.

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

$$HV = \frac{P}{A} = \frac{P}{\frac{d^2}{2 * \text{sen}(\alpha/2)}}$$

Ecuación 7: Dureza Vickers.

P = Carga (Kgf)

α = Ángulo entre caras específico (°)

$d = \text{media aritmética de las diagonales (mm)}$

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

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

Ecuación 8: Dureza Vickers simplificada.

Para obtener la dureza Vickers de la superficie de las distintas aleaciones del presente proyecto, se presiona contra la muestra un indentador piramidal de diamante con ángulo entre sus caras $\alpha = 136^\circ$, de la forma como se muestra en la Ilustración X. La pirámide se mantiene presionada con una carga de 250 gramos durante 10 segundos. Luego se retira la carga y se miden las dos diagonales de la marca dejada, tal y como se muestra en la Ilustración X. el valor medio de las diagonales (d) y el valor de la carga sustituye en la ecuación HV1 para obtener el valor de la dureza Vickers. Este proceso se realiza tres veces en cada una de las muestras a ensayar.

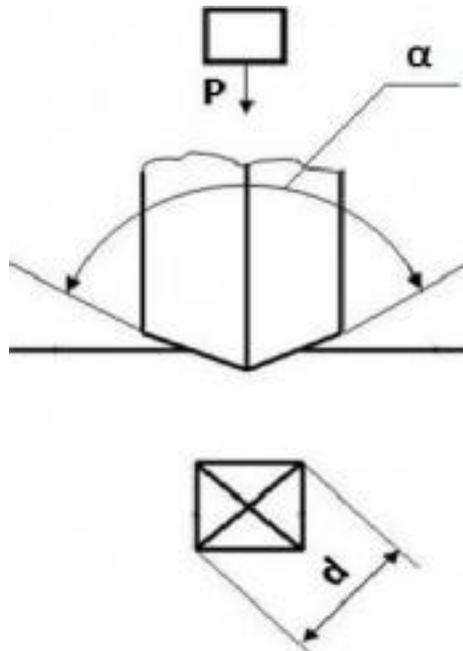


Ilustración 27: Esquema del tipo de punta del microdurómetro utilizado.

Fuente Google.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras la realización de todas las tareas y ensayos que componen el proyecto, se exponen y se analizan los resultados obtenidos sobre las distintas propiedades previamente establecidas. Los resultados obtenidos mediante las probetas fabricados utilizando la técnica de pulvimetalurgia y distinguiendo entre los diferentes porcentajes de cobre y la diferencia de temperaturas de sinterización.

Todos las tareas y ensayos realizados durante el proyecto se han utilizado los equipos y materiales del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, así como del Instituto de Tecnología de Materiales todos ellos pertenecientes a la Universidad Politécnica de Valencia, contando con la supervisión director del directos y co-director de este Proyecto.

A continuación, se van a exponer cada categoría de los resultados obtenidos, analizando las diferentes composiciones y temperaturas de sinterizado.

3.1 Compatibilidad de las aleaciones

En el apartado 2.3 *Compactación de las mezclas* se definió y se explicó las características de compactación de las diferentes aleaciones a estudiar. Mediante un estudio de la densidad y la resistencia en verde, en función de los diferentes porcentajes de Cobre en la aleación.

Durante el correspondiente apartado de compactación se definió la presión de compactación adecuada para conseguir las probetas en verde, para poder estudiar durante este apartado las densidades en verde para las diferentes aleaciones.

Durante la siguiente Tabla se observan la recopilación de los datos de las propiedades de peso, longitud, espesor, anchura, volumen y otras. Para obtener a partir de la ecuación X la densidad de cada probeta.

| Aleación | Ref. | m_p (g) | Espesor (mm) | Longitud (mm) | Anchura (mm) | Volumen (mm ³) | ρ_v (g/cm ³) |
|----------|------|-----------|--------------|---------------|--------------|----------------------------|-------------------------------|
| 5% Cu | 1 | 6,91 | 7,26 | 29,95 | 12,26 | 118,96 | 2,59 |
| | 2 | 6,92 | 7,29 | 29,93 | 12,26 | 119,31 | 2,59 |
| | 3 | 6,91 | 7,25 | 29,90 | 12,24 | 118,64 | 2,60 |
| | 4 | 6,9 | 7,29 | 29,94 | 12,24 | 119,17 | 2,58 |
| | 5 | 6,89 | 7,23 | 29,93 | 12,24 | 118,43 | 2,60 |
| 7,1% Cu | 6 | 6,88 | 7,31 | 29,90 | 12,21 | 119,16 | 2,58 |
| | 7 | 6,9 | 7,35 | 29,92 | 12,23 | 119,81 | 2,57 |
| | 8 | 6,89 | 7,32 | 29,88 | 12,22 | 119,33 | 2,58 |
| | 9 | 6,88 | 7,29 | 29,88 | 12,22 | 118,96 | 2,58 |
| | 10 | 6,9 | 7,33 | 29,91 | 12,21 | 119,41 | 2,58 |
| 12% Cu | 11 | 6,91 | 6,85 | 29,75 | 12,19 | 113,25 | 2,78 |
| | 12 | 6,92 | 6,87 | 29,74 | 12,21 | 113,62 | 2,77 |
| | 13 | 6,9 | 6,88 | 29,80 | 12,20 | 113,74 | 2,76 |
| | 14 | 6,89 | 6,90 | 29,77 | 12,19 | 113,88 | 2,75 |
| | 15 | 6,91 | 6,85 | 29,78 | 12,19 | 113,28 | 2,78 |

Tabla 5: Medidas dimensionales, masa y densidades de las distintas aleaciones en verde.

m_p = Masa de las probetas compactadas

ρ_v = Densidad en verde de las probetas compactadas

Como se puede observar los valores de la densidad son muy distantes frente a las densidades de ambos materiales, esto es consecuencia por los parámetros de compactación uniaxial en frío, pero se observa que a mayor concentración de cobre en la aleación la densidad de las muestras aumenta, por tanto, nos indica que el proceso se ha realizado correctamente. Además, se observa que los valores son cercanos dentro de la misma aleación, otro indicador de que el proceso de compactación ha sido homogéneo.

Es evidente que el valor de la densidad en verde esta correlacionado de forma directa con los valores de presión de compactación y de la composición de las aleaciones

compactadas. dichos factores están relacionados directamente con los mecanismos de acoplamiento entre las partículas y de la deformación plástica, reduciendo así los huecos entre las partículas y obteniendo mejores valores de densidad.

3.1.1 Resistencia en verde de las aleaciones

Analizando los resultados obtenidos en los ensayos de flexión, para las diferentes aleaciones, es posible conocer el grado de compactibilidad en función de la composición. En el apartado "2. Ensayo de flexión" se describió el procedimiento, pudiendo determinar la tensión máxima que pueden soportar las probetas.

| Aleación | Ref. | Fuerza Máxima (N) | Resistencia Flexión (MPa) | Modulo Elástico (Gpa) |
|----------|------|-------------------|---------------------------|-----------------------|
| 5% Cu | 1 | 13,3 | 0,77 | 7,77 |
| | 2 | 12,5 | 0,72 | 7,66 |
| | 3 | 12,1 | 0,71 | 7,83 |
| | 4 | 12,0 | 0,69 | 7,65 |
| | 5 | 12,5 | 0,73 | 7,89 |
| 7,1% Cu | 6 | 14,7 | 0,84 | 7,56 |
| | 7 | 15,0 | 0,85 | 7,41 |
| | 8 | 15,0 | 0,86 | 7,53 |
| | 9 | 16,5 | 0,95 | 7,64 |
| | 10 | 16,4 | 0,94 | 7,50 |
| 12% Cu | 11 | 4,4 | 0,29 | 9,87 |
| | 12 | 4,3 | 0,28 | 9,75 |
| | 13 | 4,0 | 0,26 | 9,67 |
| | 14 | 3,5 | 0,23 | 9,56 |
| | 15 | 4,7 | 0,31 | 9,87 |

Tabla 6: Resistencia en verde de las diferentes aleaciones.

Las aleaciones con baja concentración de cobre poseen una mayor resistencia debido a que el acoplamiento entre las partículas ha resultado más efectivo, sin embargo, al aumentar la concentración de cobre la resistencia a flexión disminuye de forma

considerable, esto se debe a que las uniones son menos efectivas traduciéndose en una menor resistencia a la fractura.

3.2 Densidad de las probetas sinterizadas

En esta subfase se obtiene las densidades de las probetas sinterizadas a partir de las mediciones realizadas, para poder calcular la densidad de cada una de las probetas y poder comparar entre las diferentes temperaturas de sinterización dentro del mismo porcentaje de cobre en la aleación.

En las siguientes tablas se recopilan las mediciones y los resultados de aplicar la *Ecuación 2* para la obtención de la densidad en las diferentes aleaciones y los diferentes ciclos térmicos de sinterizado.

Ciclo Térmico 1 (4h a 850 °C)

| Aleación | Ref. | m_p (g) | Espesor (mm) | Longitud (mm) | Anchura (mm) | Volumen (mm ³) | ρ_v (g/cm ³) |
|----------|------|-----------|--------------|---------------|--------------|----------------------------|-------------------------------|
| 5% Cu | 16 | 6,81 | 7,09 | 29,2 | 11,92 | 2467,77 | 2,76 |
| | 17 | 6,83 | 6,99 | 29,21 | 11,84 | 2417,47 | 2,83 |
| | 18 | 6,82 | 7 | 29,17 | 11,81 | 2411,48 | 2,83 |
| | 19 | 6,83 | 6,99 | 29,2 | 11,87 | 2422,76 | 2,82 |
| | 20 | 6,82 | 6,98 | 29,22 | 11,81 | 2408,72 | 2,83 |
| 7,1% Cu | 21 | 6,825 | 7,08 | 29,08 | 11,85 | 2439,75 | 2,80 |
| | 22 | 6,82 | 7,02 | 29,07 | 11,83 | 2414,16 | 2,82 |
| | 23 | 6,834 | 7 | 29,1 | 11,84 | 2411,81 | 2,83 |
| | 24 | 6,844 | 7,09 | 29,05 | 11,85 | 2440,68 | 2,80 |
| | 25 | 6,731 | 6,92 | 29,01 | 11,92 | 2392,93 | 2,81 |
| 12% Cu | 26 | 6,819 | 6,54 | 28,91 | 11,77 | 2225,37 | 3,06 |
| | 27 | 6,84 | 6,46 | 28,93 | 11,77 | 2199,67 | 3,11 |
| | 28 | 6,764 | 6,46 | 28,95 | 11,7 | 2188,10 | 3,09 |
| | 29 | 6,69 | 6,49 | 28,91 | 11,74 | 2202,73 | 3,04 |

| Aleación | Ref. | m _p (g) | Espesor (mm) | Longitud (mm) | Anchura (mm) | Volumen (mm ³) | ρ _v (g/cm ³) |
|----------|------|--------------------|--------------|---------------|--------------|----------------------------|-------------------------------------|
| | 30 | 6,779 | 6,4 | 28,95 | 11,8 | 2186,30 | 3,10 |

Tabla 7: Datos de las dimensiones, pesos y densidades del primer ciclo térmico.

Ciclo Térmico 2 (4h a 850 °C y 4h a 900 °C)

| Aleación | Ref. | m _p (g) | Espesor (mm) | Longitud (mm) | Anchura (mm) | Volumen (mm ³) | ρ _v (g/cm ³) |
|----------|------|--------------------|--------------|---------------|--------------|----------------------------|-------------------------------------|
| 5% Cu | 31 | 6,882 | 7 | 28,7 | 11,61 | 2332,45 | 2,95 |
| | 32 | 6,885 | 7,03 | 28,73 | 11,57 | 2336,81 | 2,95 |
| | 33 | 6,872 | 7,05 | 28,67 | 11,62 | 2348,68 | 2,93 |
| | 34 | 6,887 | 7,02 | 28,73 | 11,61 | 2341,56 | 2,94 |
| | 35 | 6,901 | 7,01 | 28,71 | 11,61 | 2336,59 | 2,95 |
| 7,1% Cu | 36 | 6,869 | 6,92 | 28,56 | 11,65 | 2302,45 | 2,98 |
| | 37 | 6,781 | 6,96 | 28,53 | 11,58 | 2299,43 | 2,95 |
| | 38 | 6,829 | 7,01 | 28,54 | 11,63 | 2326,76 | 2,93 |
| | 39 | 6,841 | 6,93 | 28,58 | 11,56 | 2289,57 | 2,99 |
| | 40 | 6,855 | 6,98 | 28,57 | 11,71 | 2335,19 | 2,94 |
| 12% Cu | 41 | 6,792 | 6,22 | 28,2 | 11,1 | 1946,98 | 3,49 |
| | 42 | 6,783 | 6,24 | 28,17 | 11,1 | 1951,17 | 3,48 |
| | 43 | 6,817 | 6,19 | 28,19 | 11,06 | 1929,93 | 3,53 |
| | 44 | 6,817 | 6,27 | 28,23 | 11,09 | 1962,95 | 3,47 |
| | 45 | 6,795 | 6,28 | 28,19 | 11,02 | 1950,91 | 3,48 |

Tabla 8: Datos de las dimensiones, pesos y densidades del segundo ciclo térmico.

Ciclo Térmico 3 (4h a 850 °C, 4h a 900 °C y 4h a 950 °C)

| Aleación | Ref. | m _p (g) | Espesor (mm) | Longitud (mm) | Anchura (mm) | Volumen (mm ³) | ρ _v (g/cm ³) |
|----------|------|--------------------|--------------|---------------|--------------|----------------------------|-------------------------------------|
| 5% Cu | 46 | 6,855 | 6,88 | 28,21 | 11,3 | 2193,16 | 3,13 |
| | 47 | 6,744 | 6,73 | 28,19 | 11,33 | 2149,51 | 3,14 |
| | 48 | 6,872 | 6,8 | 28,19 | 11,35 | 2175,70 | 3,16 |

| Aleación | Ref. | m _p (g) | Espesor (mm) | Longitud (mm) | Anchura (mm) | Volumen (mm ³) | ρ _v (g/cm ³) |
|----------|------|--------------------|--------------|---------------|--------------|----------------------------|-------------------------------------|
| | 49 | 6,812 | 6,79 | 28,21 | 11,4 | 2183,62 | 3,12 |
| | 50 | 6,823 | 6,86 | 28,18 | 11,41 | 2205,72 | 3,09 |
| 7,1% Cu | 51 | 6,861 | 6,76 | 27,97 | 11,12 | 2102,54 | 3,26 |
| | 52 | 6,892 | 6,79 | 27,95 | 11,09 | 2104,67 | 3,27 |
| | 53 | 6,853 | 6,74 | 27,96 | 11,1 | 2091,80 | 3,28 |
| | 54 | 6,869 | 6,7 | 27,96 | 11,12 | 2083,13 | 3,30 |
| | 55 | 6,844 | 6,98 | 27,98 | 11,47 | 2240,10 | 3,06 |
| 12% Cu | 56 | 6,804 | 5,92 | 27,51 | 10,62 | 1729,56 | 3,93 |
| | 57 | 6,843 | 5,84 | 27,45 | 10,61 | 1700,87 | 4,02 |
| | 58 | 6,83 | 5,92 | 27,47 | 10,56 | 1717,29 | 3,98 |
| | 59 | 6,807 | 5,99 | 27,48 | 10,63 | 1749,75 | 3,89 |
| | 60 | 6,827 | 6,03 | 27,45 | 10,62 | 1757,86 | 3,88 |

Tabla 9: Datos de las dimensiones, pesos y densidades del tercer ciclo térmico.

Ciclo Térmico 4 (4h a 850 °C, 4h a 900 °C, 4h a 950 °C y 4h a 1000 °C)

| Aleación | Ref. | m _p (g) | Espesor (mm) | Longitud (mm) | Anchura (mm) | Volumen (mm ³) | ρ _v (g/cm ³) |
|----------|------|--------------------|--------------|---------------|--------------|----------------------------|-------------------------------------|
| 5% Cu | 61 | 6,813 | 6,96 | 28,01 | 11,19 | 2181,49 | 3,12 |
| | 62 | 6,772 | 7,01 | 27,97 | 11,27 | 2209,71 | 3,06 |
| | 63 | 6,813 | 6,91 | 27,96 | 11,32 | 2187,06 | 3,12 |
| | 64 | 6,824 | 6,85 | 27,98 | 11,03 | 2114,04 | 3,23 |
| | 65 | 6,833 | 6,87 | 27,98 | 11,12 | 2137,52 | 3,20 |
| 7,1% Cu | 66 | 6,869 | 6,72 | 27,59 | 10,9 | 2020,91 | 3,40 |
| | 67 | 6,858 | 6,67 | 27,54 | 11,06 | 2031,63 | 3,38 |
| | 68 | 6,838 | 6,72 | 27,56 | 11,04 | 2044,64 | 3,34 |
| | 69 | 6,855 | 6,66 | 27,54 | 11,07 | 2030,42 | 3,38 |
| | 70 | 6,854 | 6,76 | 27,56 | 11,12 | 2071,72 | 3,31 |
| 12% Cu | 71 | 6,9 | 5,87 | 27,03 | 10,4 | 1650,13 | 4,18 |
| | 72 | 6,852 | 5,68 | 27,05 | 10,33 | 1587,14 | 4,32 |

| Aleación | Ref. | m _p (g) | Espesor (mm) | Longitud (mm) | Anchura (mm) | Volumen (mm ³) | ρ _v (g/cm ³) |
|----------|------|--------------------|--------------|---------------|--------------|----------------------------|-------------------------------------|
| | 73 | 6,835 | 5,75 | 27,04 | 10,47 | 1627,88 | 4,20 |
| | 74 | 6,845 | 5,8 | 27,05 | 10,37 | 1626,95 | 4,21 |
| | 75 | 6,87 | 5,91 | 27,01 | 10,34 | 1650,56 | 4,16 |

Tabla 10: Datos de las dimensiones, pesos y densidades del cuarto ciclo térmico.

A continuación, vamos a obtener una tabla con la media de las densidades según los diferentes ciclos térmicos y de las distintas aleaciones en función a la concentración de cobre.

| Ciclo Térmico | DENSIDAD (g/cm ³) | | |
|---------------|-------------------------------|------------|-----------|
| | 5% Cobre | 7,1% Cobre | 12% Cobre |
| 1 | 2,81 | 2,81 | 3,08 |
| 2 | 2,94 | 2,96 | 3,28 |
| 3 | 3,13 | 3,23 | 3,94 |
| 4 | 3,15 | 3,36 | 4,21 |

Tabla 11: Resumen de las densidades según los ciclos térmicos en las diferentes aleaciones.

Con los datos obtenidos se realiza la siguiente gráfica para observar las diferentes densidades según las temperaturas de sinterizado y ver cómo afectan a las densidades de cada aleación.

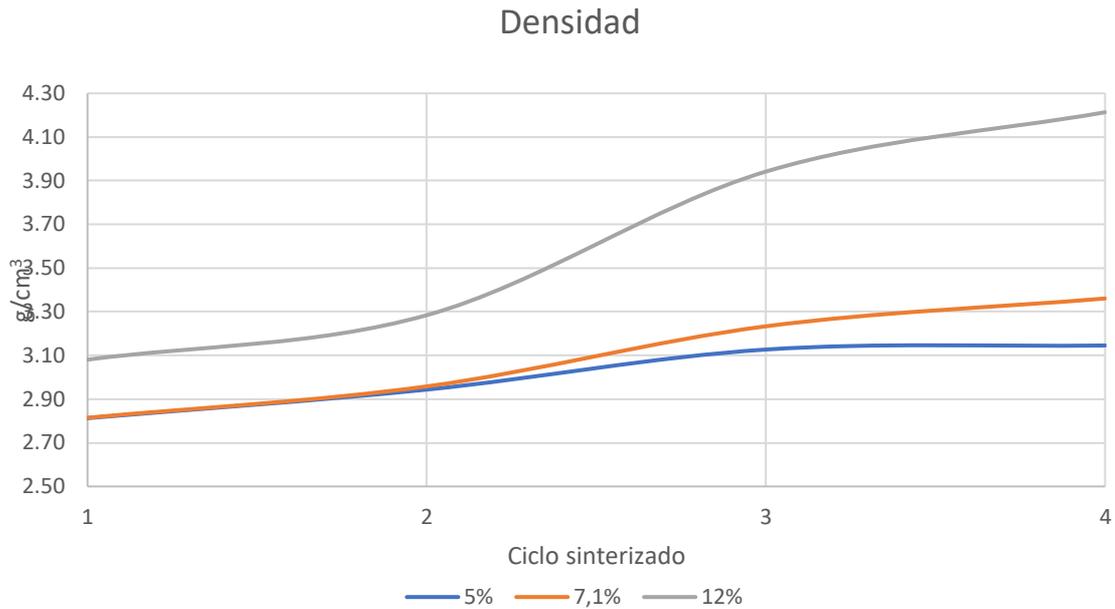


Ilustración 28: Evolución de las densidades según los ciclos térmicos empleados.

Podemos observar cómo según la temperatura de los ciclos térmicos aumenta, en las diferentes aleaciones se incrementa la densidad obtenida tras la sinterización, siendo cada vez mayor a cuanto mayor temperatura se somete a la muestra. Este hecho se debe a que la velocidad de redondeo del poro y su desconexión de la red de poros, es una función directa y exponencial con la temperatura de sinterizado. Además, se observa como es más relevante este proceso en la aleación de más contenido en cobre, debido a la mayor densidad de este frente al titanio y aunque presente un punto de fusión menor que el titanio al no trabajar con temperatura superiores a dicho punto se consiguen estos resultados.

3.3 Contracción y cambios dimensionales de las aleaciones

Durante el apartado 2.5.2 *Contracción y cambios dimensionales* se definieron las ecuaciones necesarias para la obtención de los valores que caractericen los cambios dimensionales y la contracción sufrida en las distintas aleaciones.

En la siguiente *Tabla 12* se muestran los valores obtenidos de la contracción sufrida por las diferentes muestras.

| Aleación | Ciclo Térmico | Contracción Promedio |
|------------|---------------|----------------------|
| 5% Cobre | 1 | 8,91% |
| | 2 | 12,15% |
| | 3 | 18,08% |
| | 4 | 18,66% |
| 7,1% Cobre | 1 | 9,13% |
| | 2 | 13,23% |
| | 3 | 20,22% |
| | 4 | 23,40% |
| 12% Cobre | 1 | 17,37% |
| | 2 | 26,83% |
| | 3 | 34,99% |
| | 4 | 38,84% |

Tabla 12: Contracción promedio de las distintas aleaciones en función de los ciclos térmicos.

A partir de los datos de la *Tabla 11*, se realiza la gráfica de la *ilustración 27* para observar de forma gráfica que la contracción está directamente relacionada con los ciclos de sinterizado, a cuanto mayor temperatura de sinterizado se produce una mayor contracción de las muestras, este incremento se debe a que se producen un mayor número de uniones entre los granos de la muestra, disminuyendo el tamaño de los poros existentes. Si observamos la *Ilustración 27* y la *26* se puede observar que son gráficas muy parecidas, esto se debe a que está relacionada la cantidad de uniones de las partículas para el estudio de estas dos características. En los dos casos vemos que a cuanto mayor concentración de cobre y mayor temperatura de sinterizado, se obtienen mayores densidades y mayores contracciones de las muestras.

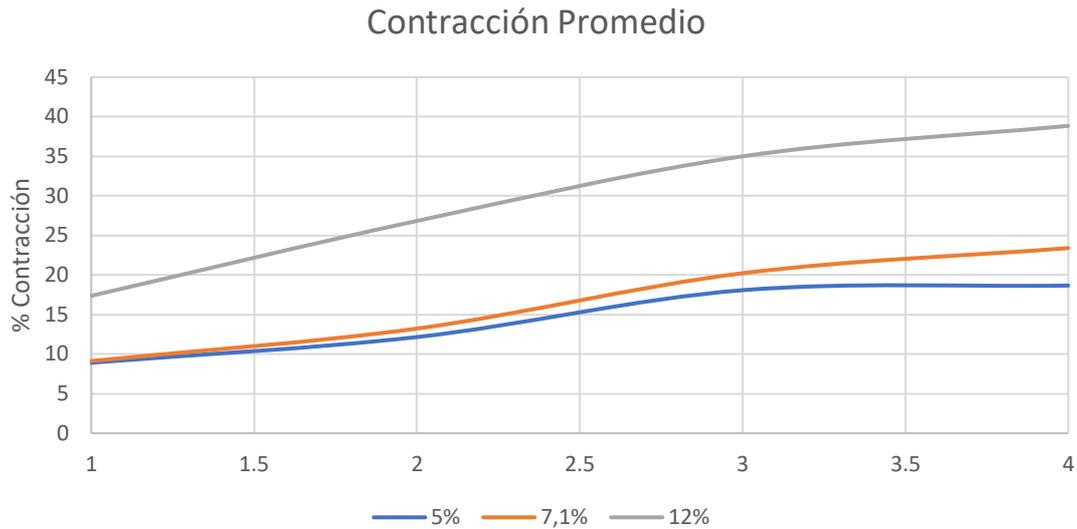


Ilustración 29: Evolución de la contracción de las muestras en función al ciclo térmico y su composición.

3.4 Resultados de la Caracterización Microestructural

Durante el apartado 2.7 *Caracterización Microestructural* se definió la técnica y las tareas que se deben realizar para la preparación metalográfica de las muestras, para poder realizar un estudio de las fases de la aleación, su morfología y tamaño de grano, distribución de componentes y porosidad de las diferentes aleaciones estudiadas.

3.4.1 Microscopia Óptica

Con la realización de las tareas se obtienen las imágenes por microscopia óptica y así poder estudiar la microestructura de las aleaciones en función del porcentaje de cobre y de las temperaturas de sinterizado.

Para poder obtener unas imágenes de las aleaciones de titanio y poder obtener mejores resultados, las muestras fueron atacadas con el reactivo Kroll para que se diferenciara mejor su microestructura. Se puede observar que en ciertas zonas de las imágenes existe una falta de ataque químico, son las zonas más claras, esto se debe a la heterogeneidad composicional y a la formación de la fase β , la cual es más resistente a dicho ataque químico.

A continuación, se muestran las imágenes de las aleaciones correspondientes al 5% de cobre y a los diferentes ciclos térmicos a los que han sido sometidos.

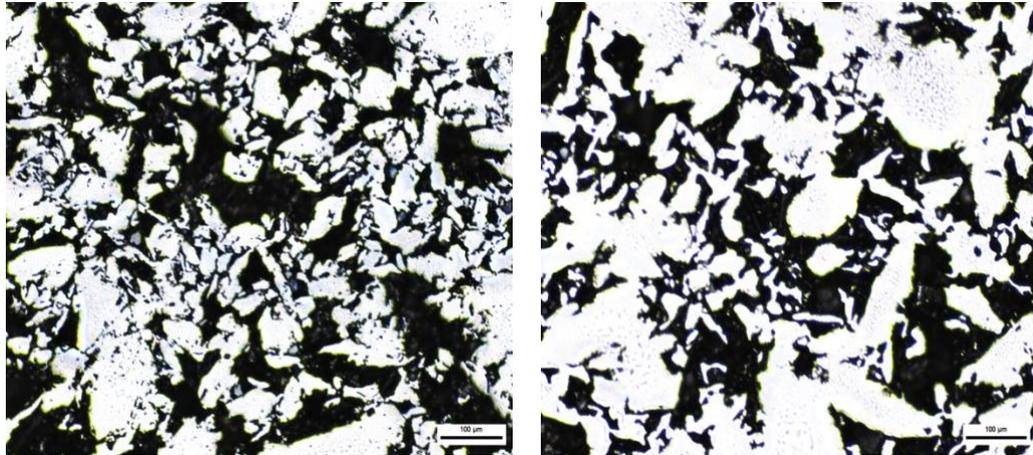


Ilustración 30: Izquierda x100 del ciclo térmico 1. Derecha: x100 del ciclo térmico 2.

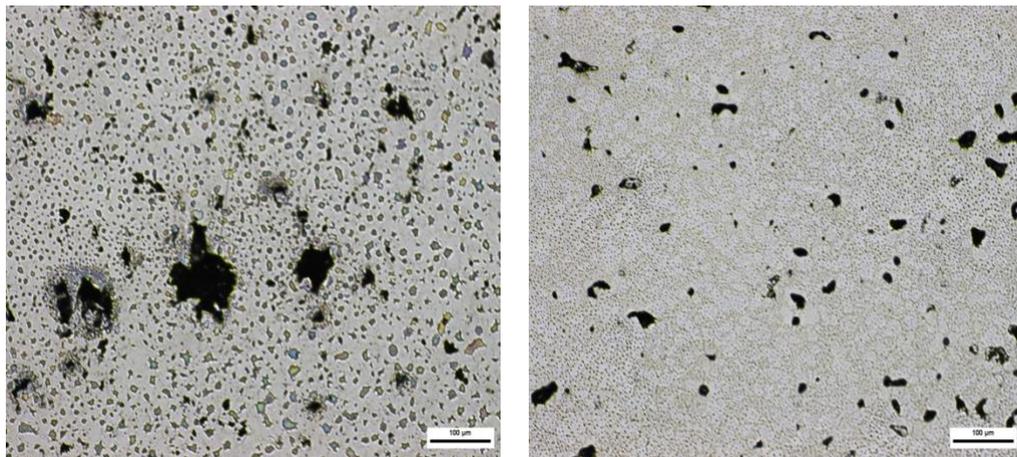


Ilustración 31: Izquierda x100 del ciclo térmico 3. Derecha: x100 del ciclo térmico 4.

Se observa como predominantemente existe una fase β en los primeros ciclos de sinterizado, pero conforme aumenta la temperatura de sinterizado por encima de los 900 °C (ciclo 3 es a 950 °C), empiezan a aparecer otras fases como la $\alpha+\beta$ y la fase α (zonas más oscuras de los granos). A su vez, se diferencia como al aumentar la temperatura de sinterizado la porosidad de las muestras disminuye creándose más uniones entre las partículas.

A continuación, se muestran las imágenes de las aleaciones correspondientes al 7,1% de cobre y a los diferentes ciclos térmicos a los que han sido sometidos.

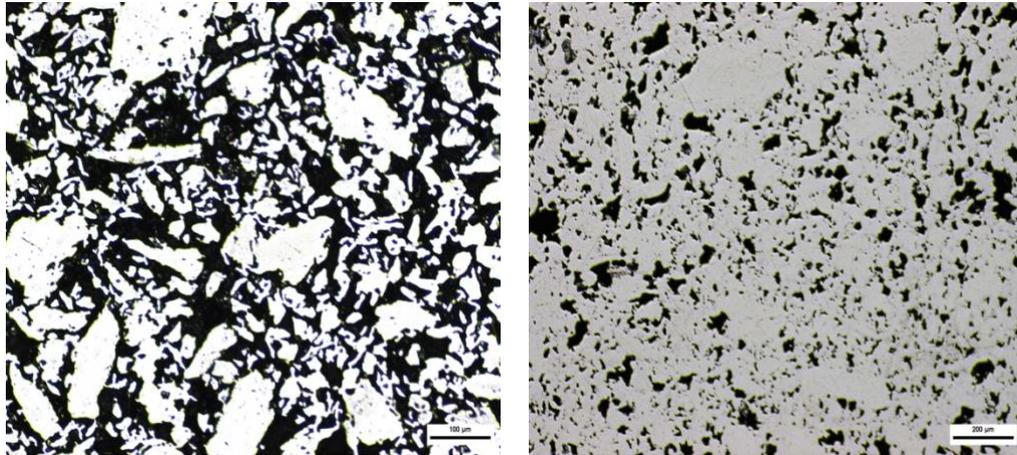


Ilustración 32: Izquierda x100 del ciclo térmico 1. Derecha: x50 del ciclo térmico 2.

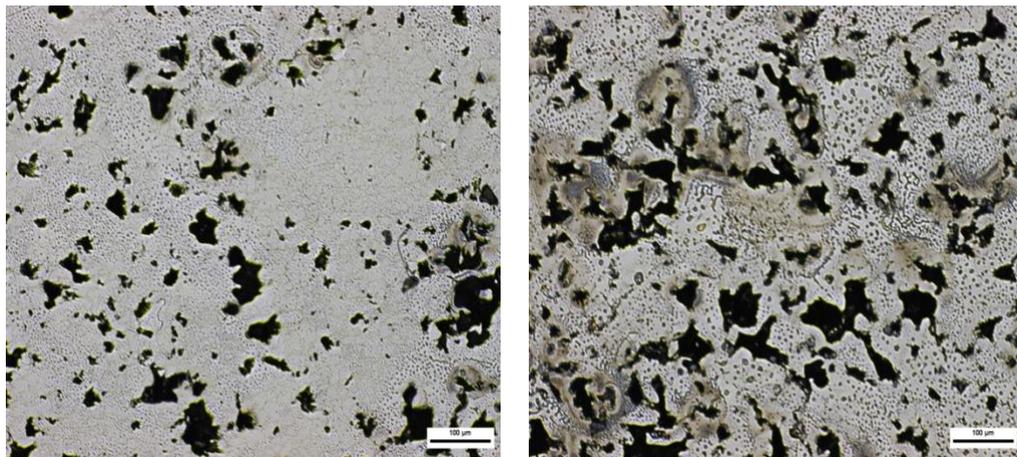


Ilustración 33: Izquierda x100 del ciclo térmico 3. Derecha: x100 del ciclo térmico 4.

Al igual que en las muestras al 5% de cobre, se encuentra una fase β dominante en los primeros ciclos térmicos, y conforme aumentamos la temperatura de sinterizado aparecen más cantidad de fase α y fase $\alpha+\beta$.

A continuación, se muestran las imágenes de las aleaciones correspondientes al 12% de cobre y a los diferentes ciclos térmicos a los que han sido sometidos.

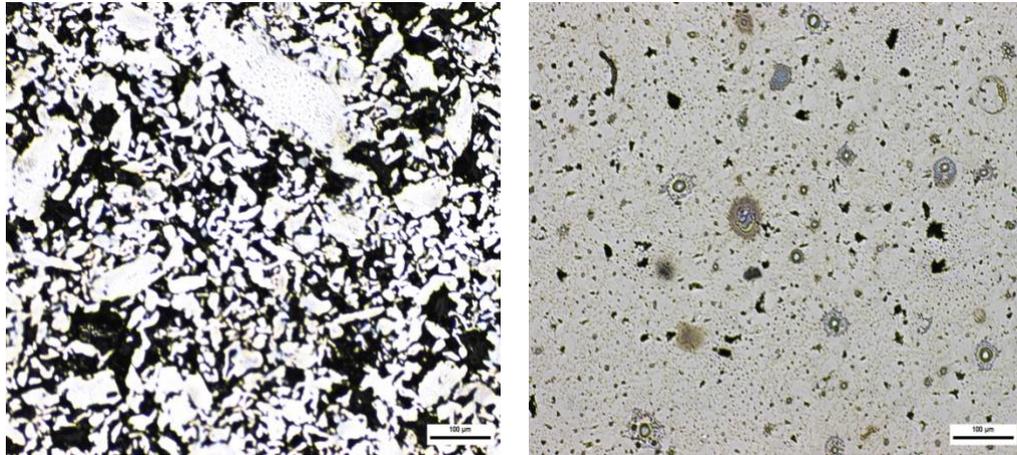


Ilustración 34: Izquierda x100 del ciclo térmico 1. Derecha: x100 del ciclo térmico 2.

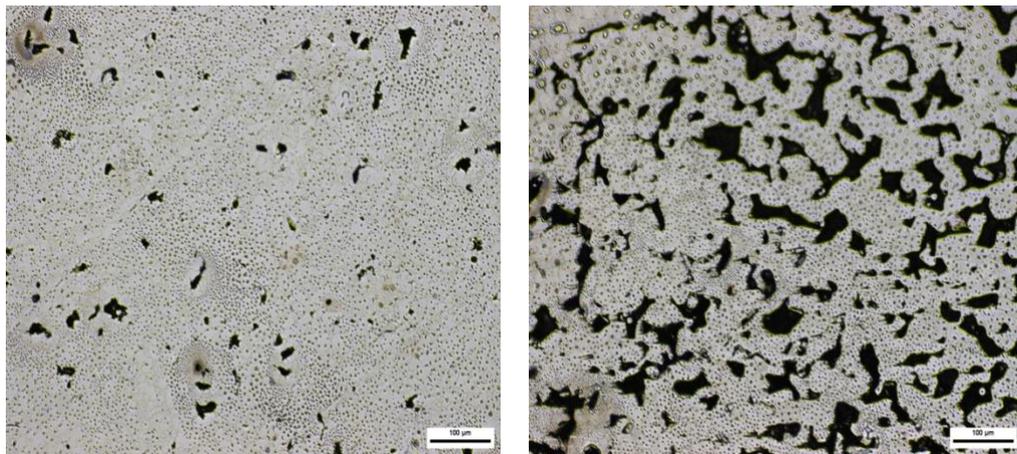


Ilustración 35: Izquierda x100 del ciclo térmico 3. Derecha: x100 del ciclo térmico 4.

En estas muestras se muestra una fase predominante β en el primer ciclo térmico, pero en el resto ya aparecen las fases α y $\alpha+\beta$. La proporción de estas últimas fases es mayor que en las otras aleaciones, es debido a la cantidad de cobre existente en las muestras. Además, se observa como en el último ciclo térmico aparece más porosidad, esto puede ser debido a que el punto de fusión del cobre está cercano a la temperatura de sinterizado.

3.4.2 Difracción por rayos X (DRX)

Se ha utilizado la difracción de rayos X para estudiar las fases presentes en la microestructura de las diferentes aleaciones de titanio. Mediante la realización de este estudio se obtienen difractogramas en función de su composición y temperatura de sinterizado, siendo posible conocer las fases que se encuentran presentes en las aleaciones.

A continuación, se muestra el DRX de las aleaciones del 5% de cobre según los cuatro ciclos térmicos de sinterizado.

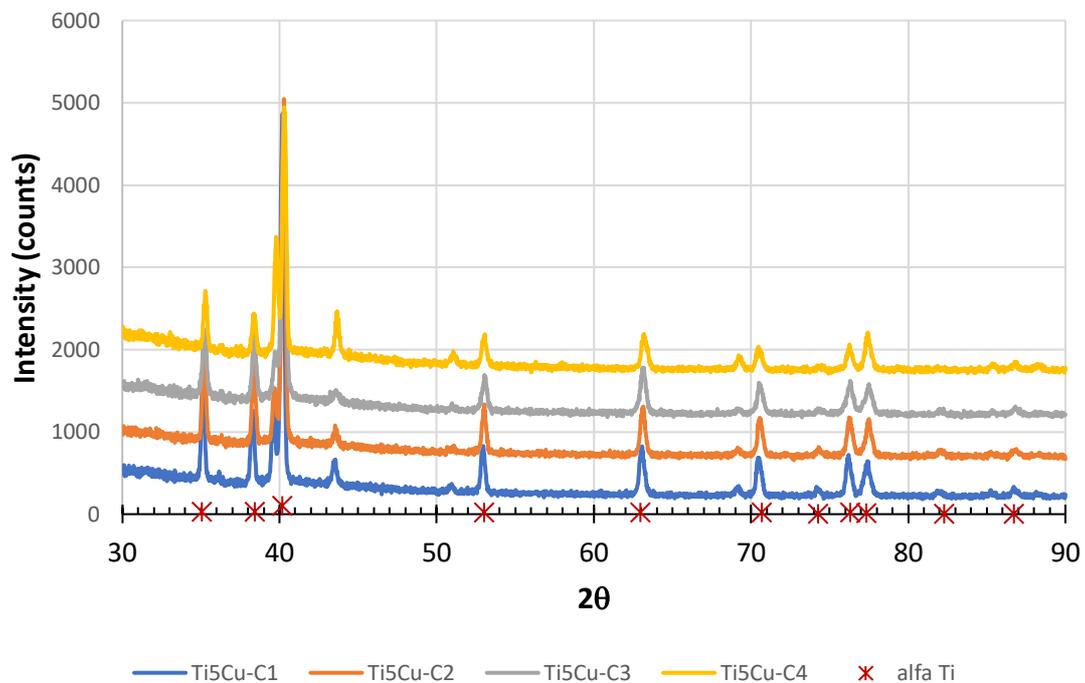


Ilustración 36: Difractograma de las aleaciones del 5% en cobre y los distintos ciclos térmicos de sinterizado.

A continuación, se muestra el DRX de las aleaciones del 7,1% de cobre según los cuatro ciclos térmicos de sinterizado.

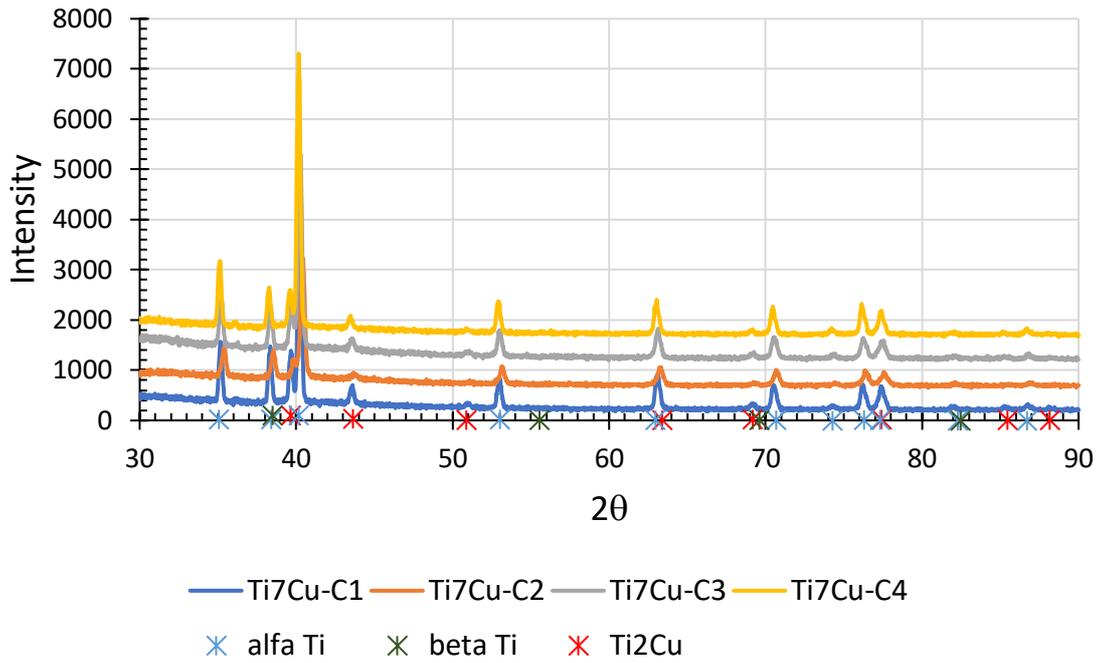


Ilustración 37: Difractograma de las aleaciones del 7,1% en cobre y los distintos ciclos térmicos de sinterizado.

A continuación, se muestra el DRX de las aleaciones del 12% de cobre según los cuatro ciclos térmicos de sinterizado.

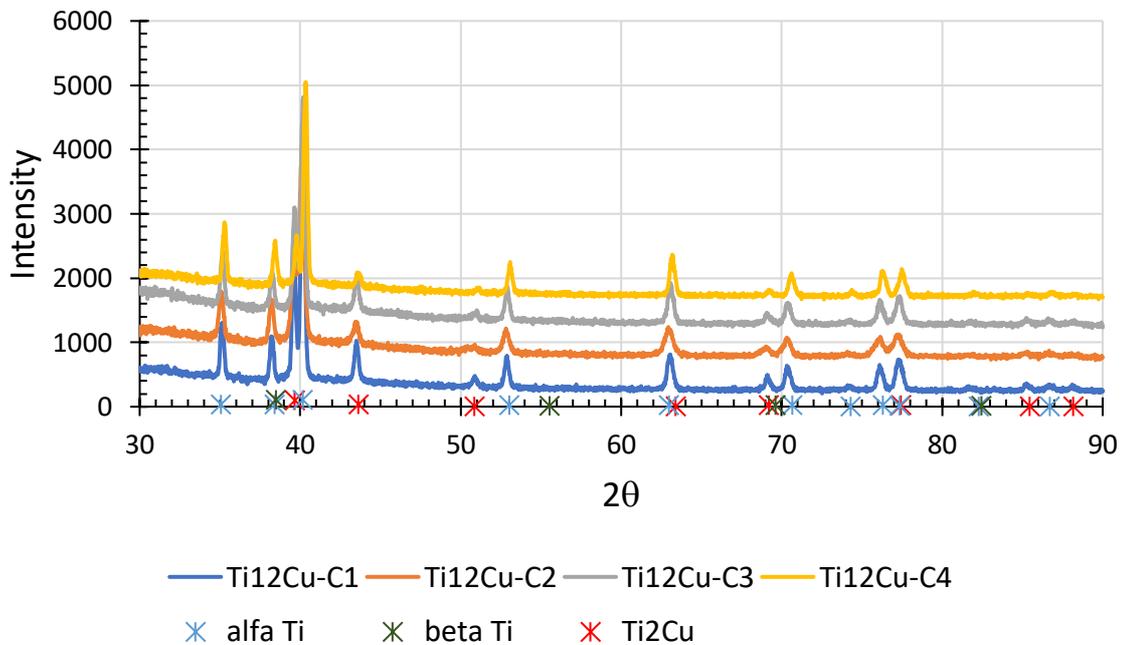


Ilustración 38: Difractograma de las aleaciones del 12% en cobre y los distintos ciclos térmicos de sinterizado.

3.4.3 Microscopia de Electrónica de Barrido (SEM)

Se ha utilizado este tipo de microscopía para estudiar con mayor resolución las microestructuras según la composición y los ciclos térmicos a los que se ha sometido a las muestras.

Estudio de las fracturas mediante SEM

Todas las aleaciones presentan una fractura dúctil-frágil, en las que se puede observar la presencia de cavidades características de las fracturas dúctiles. En las zonas donde se observan hoyuelos, es debido a un mayor alargamiento debido a un flujo plástico, esto se atribuye a la capacidad que tiene el material de absorber energía. También se pueden observar la presencia de planos de descohesión correspondientes a las fracturas frágiles.

Este tipo de comportamiento dúctil-frágil es debido a la estructura de la fase α (frágil) y junto a la estructura de la fase β (dúctil).

Fracturas de las aleaciones del 5% de cobre.

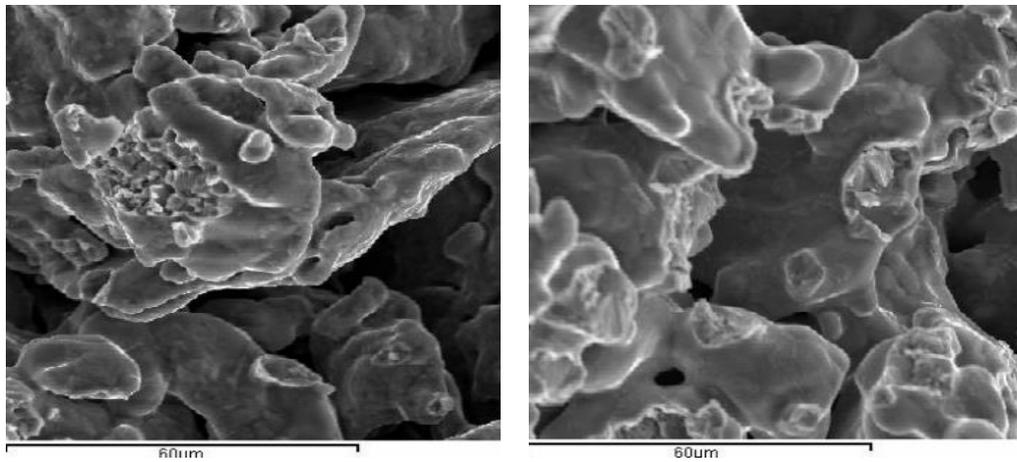


Ilustración 39: Izquierda: SEM x1000 ciclo térmico 1. Derecha: SEM x1000 ciclo térmico 2.

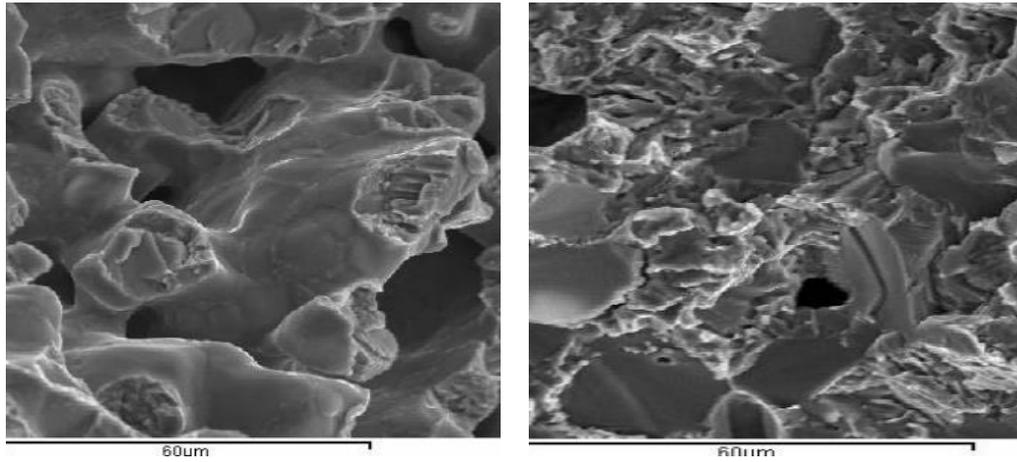


Ilustración 40: Izquierda: SEM x1000 ciclo térmico 3. Derecha: SEM x1000 ciclo térmico 4.

Fracturas de las aleaciones del 7,1% de cobre.

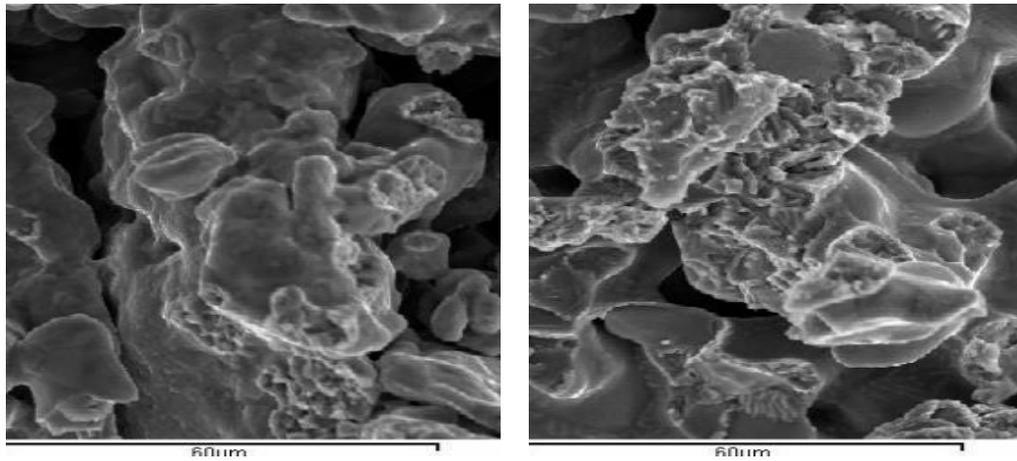


Ilustración 41: Izquierda: SEM x1000 ciclo térmico 1. Derecha: SEM x1000 ciclo térmico 2.

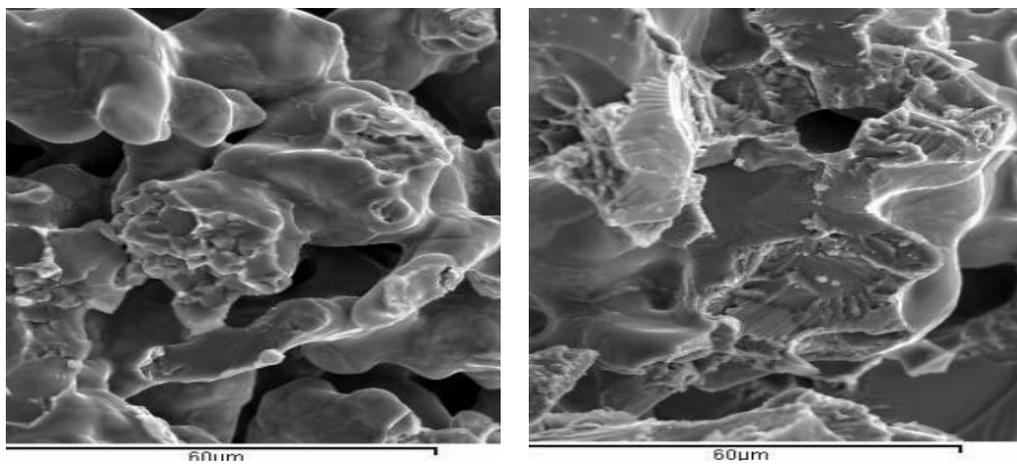


Ilustración 42: Izquierda: SEM x1000 ciclo térmico 3. Derecha: SEM x1000 ciclo térmico 4.

Fracturas de las aleaciones del 12% de cobre.

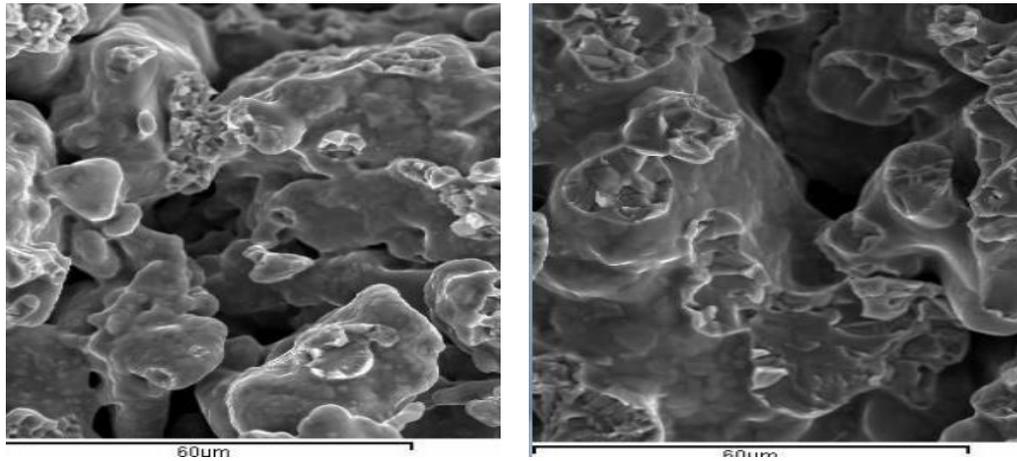


Ilustración 43: Izquierda: SEM x1000 ciclo térmico 1. Derecha: SEM x1000 ciclo térmico 2.

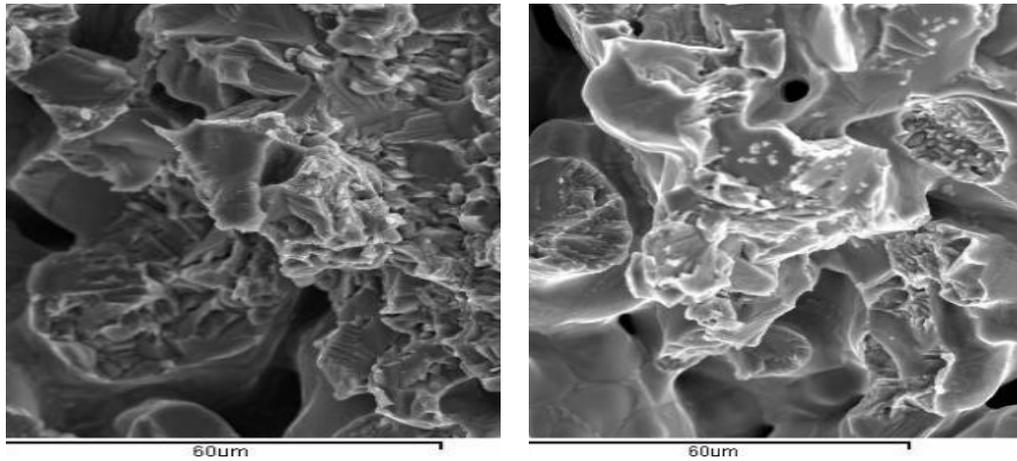


Ilustración 44: Izquierda: SEM x1000 ciclo térmico 3. Derecha: SEM x1000 ciclo térmico 4.

Estudio de las muestras mediante SEM

Podemos observar en las imágenes como gracias a la utilización de electrones retrodispersados (BS) se puede conocer de forma global la distribución de los diferentes compuestos, esta técnica representa los elementos de mayor densidad de color más claro, el caso del cobre, que los elementos ligeros, en este caso el titanio.

Muestras al 5% de cobre

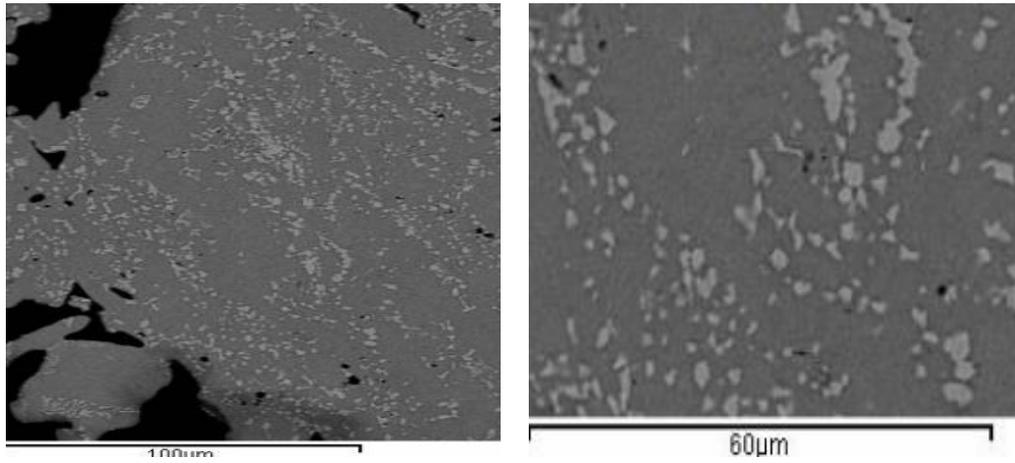


Ilustración 45: Izquierda: SEM x 500. Derecha: SEM x1000.

Muestras al 7,1% de cobre

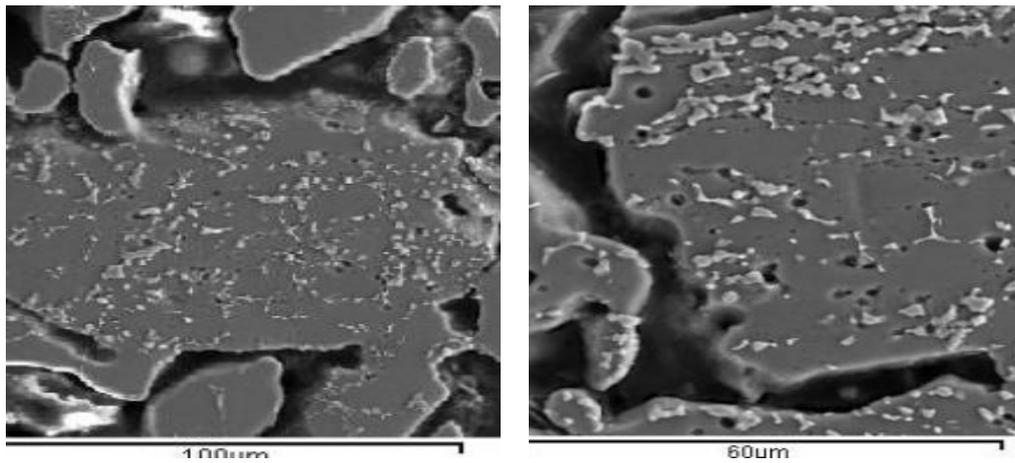


Ilustración 46: Izquierda: SEM x 500. Derecha: SEM x1000.

Muestras al 12% de cobre

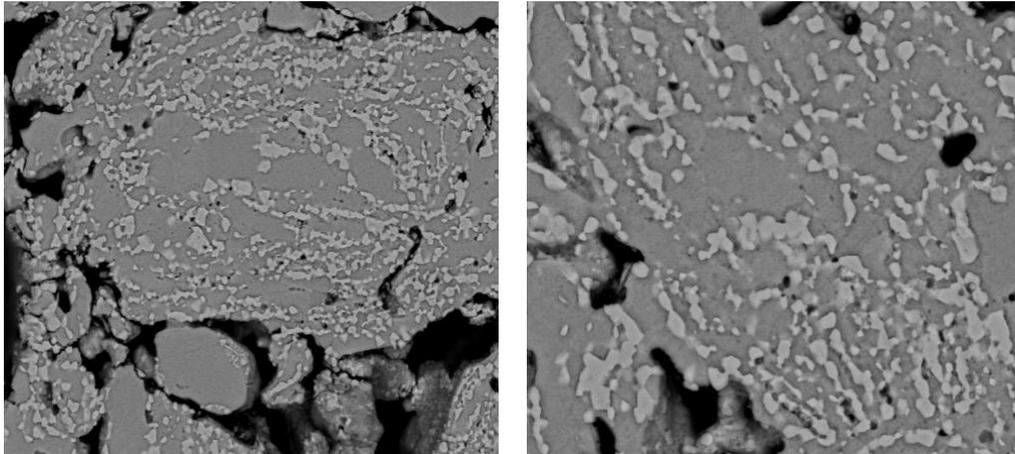


Ilustración 47: Izquierda: SEM x 500. Derecha: SEM x1000.

Se puede observar en todas las aleaciones como se diferencia correctamente los dos elementos que componen la aleación, siendo aquellas partes más claras correspondientes al cobre y se ve como su porcentaje en la imagen concuerda con el porcentaje del mismo del inicio del proceso.

3.5 Resultados de la Caracterización Mecánica

En esta subfase se contempla tanto el análisis cualitativo de las muestras como cuantitativo en los diferentes ensayos realizados.

3.5.1 Análisis del Ensayo a Flexión

En el apartado 2.7.1 *Ensayo de flexión*, se definió la técnica, así como el procedimiento a realizar para conseguir los resultados, además de las ecuaciones necesarias para la obtención del módulo elástico y de la resistencia a flexión de las diferentes aleaciones de Titanio estudiadas. A partir de los resultados se puede conocer el comportamiento de las diferentes aleaciones en función de su composición y de su ciclo de sinterizado.

Es importante tener en cuenta que el modulo elástico a flexión rectangular esta medida en cruceta y en flexión, por este motivo se obtienen los valores que se muestran en las siguientes tablas.

Ciclo Térmico 1 (4h a 850 °C)

| Aleación | Ref. | Fuerza Máxima (N) | Resistencia Flexión (MPa) | Modulo Elástico a Flexión (Gpa) |
|----------|------|-------------------|---------------------------|---------------------------------|
| 5% Cu | 16 | 622,8 | 38,98 | 8,66 |
| | 17 | 745 | 48,29 | 9,26 |
| | 18 | 773,2 | 50,10 | 9,22 |
| | 19 | 849,7 | 54,94 | 9,24 |
| | 20 | 826,8 | 53,89 | 9,32 |
| 7,1% Cu | 21 | 847 | 53,47 | 8,78 |
| | 22 | 856,4 | 55,09 | 9,10 |
| | 23 | 836,2 | 54,05 | 9,21 |
| | 24 | 801,3 | 50,44 | 8,76 |
| | 25 | 859,1 | 56,44 | 9,44 |
| 12% Cu | 26 | 712,8 | 53,10 | 12,14 |
| | 27 | 735,6 | 56,16 | 12,79 |
| | 28 | 740,9 | 56,90 | 12,72 |
| | 29 | 692,6 | 52,52 | 12,31 |
| | 30 | 706,7 | 54,83 | 13,12 |

Tabla 13: Resistencia a fractura por flexión de las diferentes aleaciones sometidas al primer ciclo térmico de sinterizado.

Ciclo Térmico 2 (4h a 850 °C y 4h a 900 °C)

| Aleación | Ref. | Fuerza Máxima (N) | Resistencia Flexión (MPa) | Modulo Elástico a Flexión (Gpa) |
|----------|------|-------------------|---------------------------|---------------------------------|
| 5% Cu | 31 | 1.736 | 114,43 | 9,46 |
| | 32 | 1.785 | 117,06 | 9,34 |
| | 33 | 1.685 | 109,41 | 9,17 |
| | 34 | 1.821 | 119,35 | 9,36 |
| | 35 | 1.746 | 114,76 | 9,43 |
| 7,1% Cu | 36 | 1.750 | 117,63 | 9,85 |
| | 37 | 1.832 | 122,47 | 9,56 |
| | 38 | 1.774 | 116,40 | 9,32 |
| | 39 | 1.801 | 121,65 | 9,83 |
| | 40 | 1.774 | 116,60 | 9,45 |
| 12% Cu | 41 | 2.044 | 178,49 | 15,67 |
| | 42 | 2.189 | 189,93 | 15,45 |
| | 43 | 1.992 | 176,27 | 16,09 |
| | 44 | 1.923 | 165,40 | 15,24 |
| | 45 | 1.052 | 90,77 | 15,19 |

Tabla 14: Resistencia a fractura por flexión de las diferentes aleaciones sometidas al segundo ciclo térmico de sinterizado

Ciclo Térmico 3 (4h a 850 °C, 4h a 900 °C y 4h a 950 °C)

| Aleación | Ref. | Fuerza Máxima (N) | Resistencia Flexión (MPa) | Modulo Elástico a Flexión (Gpa) |
|----------|------|-------------------|---------------------------|---------------------------------|
| 5% Cu | 46 | 2.023 | 141,83 | 10,38 |
| | 47 | 2.148 | 156,97 | 11,12 |
| | 48 | 2.101 | 150,12 | 10,85 |
| | 49 | 2.497 | 178,16 | 10,77 |
| | 50 | 2.315 | 161,68 | 10,35 |
| 7,1% Cu | 51 | 2.416 | 178,29 | 11,32 |
| | 52 | 3.659 | 268,36 | 11,20 |
| | 53 | 2.711 | 201,61 | 11,46 |
| | 54 | 2.652 | 199,23 | 11,75 |
| | 55 | 2.882 | 193,40 | 9,63 |
| 12% Cu | 56 | 2.905 | 292,69 | 19,99 |
| | 57 | 2.827 | 292,97 | 21,25 |
| | 58 | 3.042 | 308,24 | 20,18 |
| | 59 | 2.593 | 254,95 | 19,06 |
| | 60 | 2.558 | 248,41 | 18,63 |

Tabla 15: Resistencia a fractura por flexión de las diferentes aleaciones sometidas al tercer ciclo térmico de sinterizado

Ciclo Térmico 4 (4h a 850 °C, 4h a 900 °C, 4h a 950 °C y 4h a 1000 °C)

| Aleación | Ref. | Fuerza Máxima (N) | Resistencia Flexión (MPa) | Modulo Elástico a Flexión(Gpa) |
|----------|------|-------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 5% Cu | 61 | 2.123 | 146,87 | 9,94 |
| | 62 | 2.630 | 178,08 | 9,54 |
| | 63 | 2.334 | 161,93 | 10,12 |
| | 64 | 2.254 | 163,32 | 10,77 |
| | 65 | 2.028 | 144,90 | 10,57 |
| 7,1% Cu | 66 | 2.319 | 176,67 | 11,84 |
| | 67 | 2.574 | 196,17 | 12,01 |
| | 68 | 2.434 | 183,08 | 11,64 |
| | 69 | 2.769 | 211,47 | 12,06 |
| | 70 | 2.710 | 199,99 | 11,31 |
| 12% Cu | 71 | 3.122 | 326,70 | 21,41 |
| | 72 | 3.302 | 371,54 | 24,42 |
| | 73 | 2.895 | 313,62 | 22,88 |
| | 74 | 3.401 | 365,60 | 22,35 |
| | 75 | 2.758 | 286,37 | 20,87 |

Tabla 16: Resistencia a fractura por flexión de las diferentes aleaciones sometidas al cuarto ciclo térmico de sinterizado

A continuación, en las siguientes tablas se indican los valores medios de la resistencia a flexión y del módulo a flexión en función del ciclo térmico y de las diferentes aleaciones.

| Ciclo Térmico | Resistencia a Flexión (Mpa) | | |
|---------------|-----------------------------|------------|-----------|
| | 5% Cobre | 7,1% Cobre | 12% Cobre |
| 1 | 49,24 | 53,90 | 54,70 |
| 2 | 115,00 | 118,95 | 156,59 |
| 3 | 157,75 | 208,18 | 279,45 |
| 4 | 159,02 | 193,48 | 332,77 |

Tabla 17: Resumen de la resistencia a flexión en función a la composición de las aleaciones y al ciclo térmico sometidas las muestras

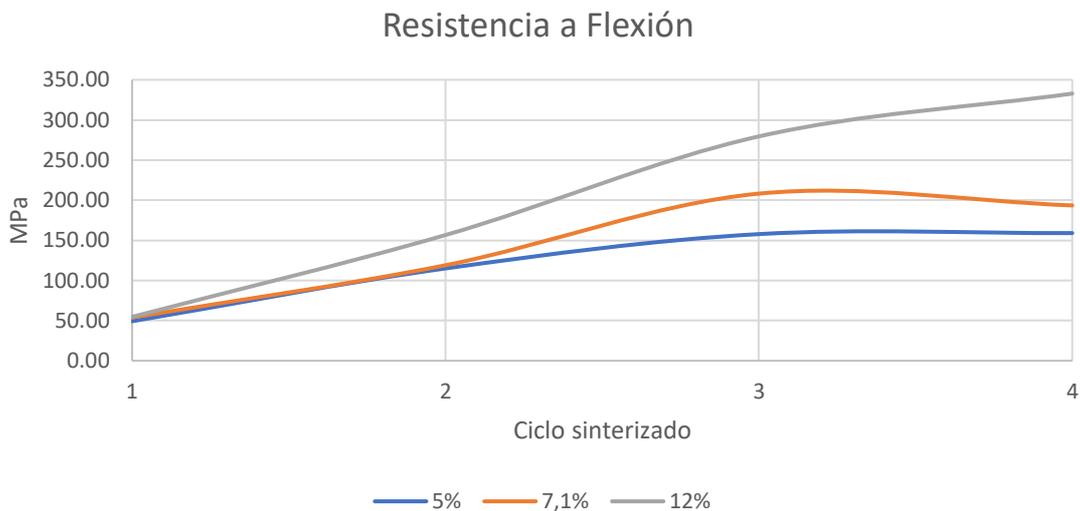


Ilustración 48: Evolución de la resistencia a flexión de las muestras en función del ciclo térmico y de la composición de la aleación.

Se puede observar como la influencia de la porosidad y de la densidad en las muestras viene relacionada con la resistencia a flexión de las mismas, obteniendo mejores valores conforme aumenta la densidad y disminuye la porosidad. Además, observamos como a partir del ciclo térmico 3 (950 °C) las características disminuyen o tienden a estabilizarse. También se relaciona con la microestructura, aunque de menor manera, ya que en los ciclos de mayores temperaturas de sinterizado se encuentra más zonas con fase α , que es cuando esta resistencia a flexión empieza a estabilizarse o a disminuir.

| Ciclo Térmico | Modulo Elástico a Flexión (Gpa) | | |
|---------------|---------------------------------|------------|-----------|
| | 5% Cobre | 7,1% Cobre | 12% Cobre |
| 1 | 9,14 | 9,06 | 12,61 |
| 2 | 9,35 | 9,60 | 13,30 |
| 3 | 10,69 | 11,07 | 19,82 |
| 4 | 10,19 | 11,77 | 22,39 |

Tabla 18: Resumen del módulo a flexión en función a la composición de las aleaciones y al ciclo térmico sometidas las muestras

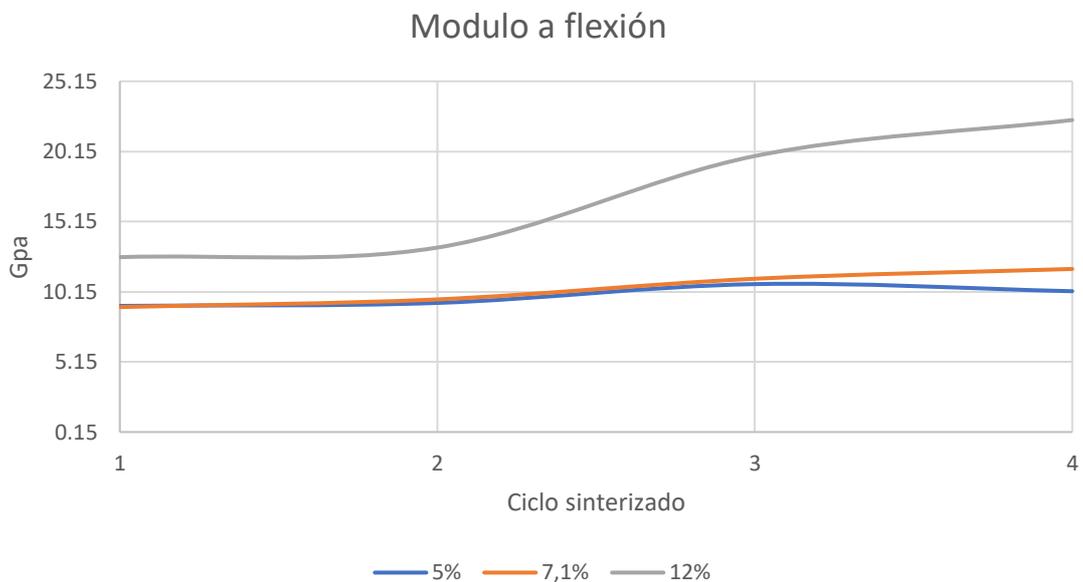


Ilustración 49: Evolución del módulo a flexión de las muestras en función del ciclo térmico y de la composición de la aleación.

Como podemos observar con el módulo de flexión, la porosidad de las muestras es más influyente que la microestructura, ya que observamos como el modulo aumenta cuando menor porosidad existe, esto se debe a que la porosidad es un concentrador de tensiones que reduce la resistencia mecánica del material, por tanto, a menor porosidad mejores características mecánicas. Sin embargo, se observa en las aleaciones con menor concentración de cobre que la microestructura es más influyente debido a que a temperaturas de sinterizado más elevadas, aparecen más zonas de fase α .

3.5.2 Análisis del Ensayo a Microdureza

En esta subfase se analiza de forma cuantitativa y cualitativa los resultados obtenidos en el ensayo de Microdureza Vickers (HV 0,25), los resultados se han obtenido a partir de las muestras preparadas metalográficamente en estado pulido, y los datos obtenidos para las distintas aleaciones en función de su composición y ciclo de sinterizado. Estos datos se obtienen tras realizar todo el proceso explicado en el apartado 2.7.2 *Ensayo de microdureza*, se exponen en las siguientes tablas.

| Ciclo Térmico | Dureza Media Vickers | | |
|---------------|----------------------|------------|-----------|
| | 5% Cobre | 7,1% Cobre | 12% Cobre |
| 1 | 397 | 408 | 432 |
| 2 | 443 | 437 | 451 |
| 3 | 460 | 468 | 470 |
| 4 | 480 | 490 | 481 |

Tabla 19: Dureza Vickers de las diferentes aleaciones en función de su composición y el ciclo térmico.

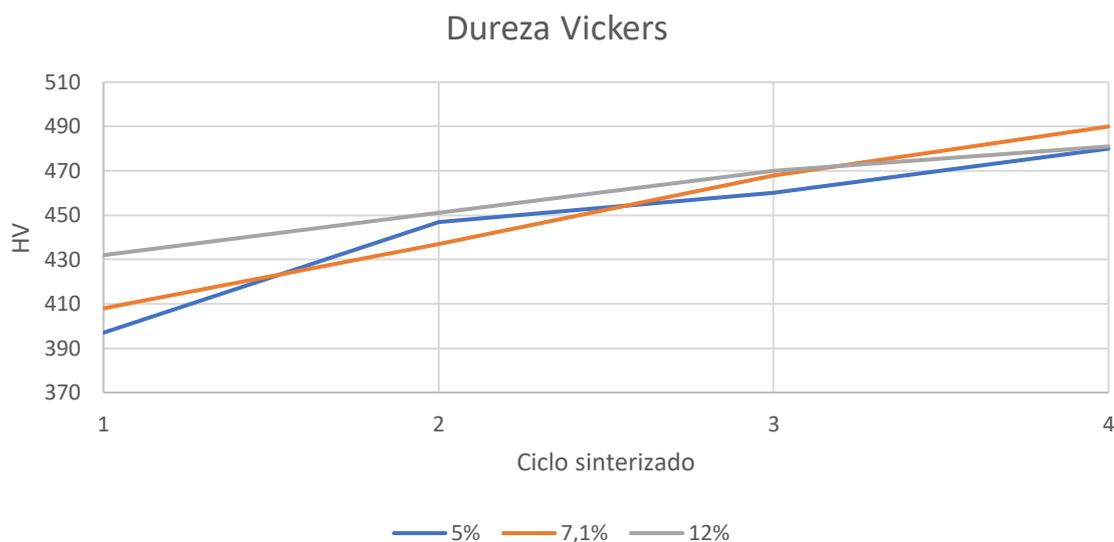


Ilustración 50: Evolución de la dureza Vickers de las muestras en función a la composición y el ciclo térmico.

Se observa en los datos de la Tabla 18 y en la Ilustración 48 que la dureza aumenta en todas las aleaciones según se aumenta la temperatura de sinterizado, esto se debe a que tiene mayor importancia los valores de densidad y porosidad que la microestructura de las muestras, aunque se observa una tendencia de estabilización o menor aumento de la dureza en los últimos ciclos térmicos.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este Proyecto tras el estudio del efecto de aleaciones de Ti-Cu en porcentajes en peso de cobre del: 5, 7.1 y 12% y con cuatro ciclos térmicos de sinterizado nos permite obtener las siguientes conclusiones:

Como conclusión general obtenemos la posibilidad de conseguir muestras de las aleaciones de titanio mediante la técnica de pulvimetalúrgica convencional, con la que conseguimos a partir de polvo elemental muestras que pueden ser estudiadas.

En un primer lugar, mediante las técnicas pulvimetalúrgicas no se han obtenido buenos resultados tras la compactación de las muestras, obteniendo densidades demasiado bajas, aunque se trata de una consecuencia habitual del aleado mecánico, se podría subsanar aumentando la presión de compactación para favorecer la unión de las partículas de la aleación.

Este problema se ve reflejado en la obtención de las propiedades mecánicas debido a que una baja densidad con una alta porosidad empeora las propiedades mecánicas debido a que en los poros se encuentran concentradores de tensiones que facilitan la fractura de las muestras cuando son ensayadas a flexión. Este fenómeno no lo encontramos en el ensayo de dureza de las muestras.

Comparando con los valores de resistencia a flexión y el módulo de flexión obtenidos, estos valores son muy inferiores a los que presentan el Ti comercialmente puro y la aleación Ti-6Al-4V. En cuanto a los valores del módulo de flexión, es normal que sean bajos en comparación al que se obtiene por tracción, debido a que se trata de un módulo medido en cruceta.

Valorando los resultados de estas propiedades según los ciclos térmicos utilizados, se observa que mejoran sustancialmente aumentando la temperatura, teniendo las mejores características el ciclo térmico 3 con una temperatura máxima de 950 °C, por lo que sería interesante comprobar cómo se comportaría nuevas muestras con una presión de compactación mayor, si solucionase el problema de unión entre las partículas.

La microestructura presenta un predominio de la fase β , con un aumento de la fase α al aumentar por encima de los 900 °C los ciclos térmicos. Lo que nos indica que la presencia de la fase α provoca una cierta pérdida de las propiedades mecánicas, aunque estas sigan aumentando en las aleaciones estudiadas es debido al incremento de la densidad, pero a partir de los 900 °C este incremento se reduce considerablemente.

Por tanto, las conclusiones finales del trabajo no son las esperadas en cuanto a las propiedades obtenidas de las aleaciones ya que no se consiguen valores que sean interesantes para la aplicación de estas aleaciones en futuros productos. Sin embargo, el proceso si es viable y faltaría una serie de detalles a mejorar para conseguir muestras que tengan mejores propiedades. Por tanto, quedaría estudiar cómo serían mejorando la compactación al aumentar la presión y la mezcla de polvos añadiendo una opción de mezcla convencional a la estudiada en el proyecto. En cuanto al ciclo de sinterizado que mejores resultados ha dado, sería el ciclo térmico con temperatura máxima de 950 °C, por lo que una investigación futura de aleaciones de Ti-Cu al 7,1% de peso de cobre y un sinterizado de 950 °C sería un siguiente paso interesante.

5. BIBLIOGRAFIA

[1] Kawahara H.: "Cellular responses to implant materials: biological, physical and chemicals factors". Int Dent 1983; 33:350-75.

[2] Dalcy Roberto dos Santos, Vinicius André Rodrigues Henriques, Carlos Alberto Alves Cairo, Marcelo dos Santos Pereira: "Production of a Low Young Modulus Titanium Alloy by Powder Metallurgy". Materials Research, Vol. 8, No. 4, 439-442, 2005.

[3] G.Lütjering, J. C. Williams, Titanium, Springer, 2003.

[4] C.Leyens, M. Peters, Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications, Willey-VCH, 2003.

[5] ASM Handbook Vol.3 : Alloy Phase Diagrams, 2016.

[6] V. Guiñón Pina, V. Amigo, A. Igual Muñoz: "Microstructural, electrochemical and tribo-electrochemical characterisation of titanium-copper biomedical alloys". Journal Elsevier of Corrosion Science, 2016.

[7] Suryanarayana C., "mechanical alloying and milling", Progress in Materials Science, 46 (2001)1-84.

[8] Jenny Cecilia Zambrano, V. Amigo: "Estudio de la aleación de titanio IMI834 obtenida por molienda mecánica y procesada mediante pulvimetalurgia convencional y deposición por *laser cladding*", 2013.

ANEXO I: PRESUPUESTO

1. Presupuesto del Personal

| Nº | Concepto | Precio (€/h) | Cantidad (h) | Coste |
|-----------------------|------------------------------------|--------------|--------------|-------------------|
| 1 | Catedrático Universidad (Director) | 51,8 | 20 | 1036 |
| 2 | Titulado Universitario (Ingeniero) | 31 | 220 | 6820 |
| 3 | Ayudante (Técnico) | 23,4 | 60 | 1404 |
| Total Personal | | | | 9.260,00 € |

2. Presupuesto de Materiales y Equipo

| Nº | Concepto | Precio (€/UD) | Cantidad | Coste |
|----------------------------------|---------------------------------|---------------|----------|-----------------|
| 1 | Polvo titanio | 238 | 0,64 | 152,32 |
| 2 | Polvo cobre | 450 | 0,045 | 20,25 |
| 3 | Esterato Zinc | 2,5 | 0,01 | 0,025 |
| 4 | Matriz flotante 30x12 mm | 0,48 | 6 | 2,88 |
| 5 | Calibre RS Components | 0,03 | 1 | 0,03 |
| 6 | Balanza precisión | 0,05 | 1 | 0,05 |
| 7 | Fresas | 0,13 | 0,5 | 0,065 |
| 8 | Disco Corte de diamante | 0,7 | 6 | 4,2 |
| 9 | Resina TransOptic | 37,5 | 0,15 | 5,625 |
| 10 | Lijas Desbastadora | 3 | 12 | 36 |
| 11 | Suspensión de diamante 9 micras | 2660 | 0,02 | 53,2 |
| 12 | Paño MD Chem Struers | 0,1 | 1,5 | 0,15 |
| Total Materiales y Equipo | | | | 274,80 € |

3. Presupuesto de Maquinaria

| Nº | Concepto | Precio (€/h) | Cantidad (h) | Coste |
|-------------------------|---------------------------------------|--------------|--------------|-------------------|
| 1 | Difractometro | 13,5 | 12 | 162 |
| 2 | Microscopio electrónico de barrido | 37 | 30 | 1110 |
| 3 | Prensa Hidraulica | 5,4 | 18 | 97,2 |
| 4 | Horno de alto vacío | 7,5 | 90 | 675 |
| 5 | Maquina universal de ensayos Shimadzu | 5,6 | 20 | 112 |
| 6 | Cortadora de precisión | 2,2 | 8 | 17,6 |
| 7 | Embutidora | 1,2 | 7 | 8,4 |
| 8 | Lijadora | 1,3 | 15 | 19,5 |
| 9 | Pulidora | 2 | 4 | 8 |
| 10 | Estufa | 0,2 | 50 | 10 |
| 11 | Microscopio óptico | 5,8 | 10 | 58 |
| Total Maquinaria | | | | 2.277,70 € |

4. Presupuesto Descompuesto por Fases

| Concepto | Precio (€/h) | Cantidad (h) | Coste |
|--|--------------|--------------|------------|
| 1. Discusión de la planificación del proyecto | | | |
| Director | 51,8 | 10 | 518 |
| Ingeniero | 31 | 10 | 310 |
| Subtotal | | | 828,00 € |
| 2. Revisión Bibliográfica | | | |
| Ingeniero | 31 | 25 | 775 |
| Subtotal | | | 775,00 € |
| 3. Formación | | | |
| Ingeniero | 31 | 5 | 155 |
| Técnico | 23,4 | 5 | 117 |
| Subtotal | | | 272,00 € |
| 4. Obtención aleaciones | | | |
| Materiales y equipos | | | 175,555 |
| Maquinaria | | | 814,2 |
| Personal: Técnico | 23,4 | 10 | 234 |
| Subtotal | | | 1.223,76 € |
| 5. Caracterización mecánica de las aleaciones | | | |

| Concepto | Precio (€/h) | Cantidad (h) | Coste |
|--|--------------|--------------|--------------------|
| Materiales y equipos | | | 79,392 |
| Maquinaria | | | 170,5 |
| Personal: Técnico | 23,4 | 26 | 608,4 |
| Subtotal | | | 858,29 € |
| 6. Caracterización microestructural | | | |
| Materiales y equipos | | | 19,848 |
| Maquinaria | | | 1293 |
| Personal: Técnico | 23,4 | 19 | 444,6 |
| Subtotal | | | 1.757,45 € |
| 8. Redacción proyecto | | | |
| Director | 51,8 | 10 | 518 |
| Ingeniero | 31 | 180 | 5580 |
| Subtotal | | | 6098 |
| TOTAL PRESUPUESTO | | | 11.812,50 € |

Como observamos en las tablas anteriores, la realización de este proyecto para estudiar las propiedades mecánicas de las aleaciones Ti-Cu tiene un costo de **once mil ochocientos doce con cincuenta euros** (11.812,50 €).

En el caso de que se quisiera realizar un proceso de obtención de muestras con otros elementos como base o alguna modificación en las estudiadas, podemos obtener modificando algunos parámetros de las tablas, un presupuesto de lo que costaría llevar a cabo el estudio.