



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA



MÁSTER EN INGENIERIA MECANICA Y DE MATERIALES
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Tesis de Máster

Desarrollo de intermetalicos TiAl mediante técnicas
pulvimetalurgicas convencionales y de alta densificación
(Spark Plasma Sintering)

Autor: Montserrat Haro Rodríguez
Director: Vicente Amigó Borrás

Valencia, Diciembre 2013

Resumen

Los intermetalicos presentan, en general, propiedades mejoradas respecto a las aleaciones convencionales y por ello su interés industrial en el desarrollo de productos que combinen propiedades de los elementos que conforman el intermetálico y mejoren las propiedades del conjunto.

Los intermetalicos TiAl poseen un alto punto de fusión y la transformación eutectoide que disponen se eleva a temperaturas por encima de los 1300°C.

Esto junto a su baja densidad, los hacen muy adecuados para aplicaciones a elevadas temperaturas donde además el peso resulta importante, como es el caso de la industria aeronáutica.

La pulvimetalurgia permite obtener estos materiales por combinación de polvos elementales o mediante la utilización de polvos prealeados, pero en cualquier caso, aporta las ventajas inherentes al procesado pulvimetalúrgico.

Por todo ello, el presente trabajo tiene como objetivo general, evaluar la capacidad tecnológica de la pulvimetalurgia en el desarrollo de intermetalicos TiAl.

Se utiliza como tecnologías de procesado por una parte la pulvimetalurgia convencional y en segundo lugar un procesado de elevada densificación Spark Plasma Sintering (SPS). De este modo se dispone de una posible comparación del efecto en la microestructura que el distinto procesado ejerce.

Para ello se realiza una caracterización microestructural de los materiales obtenidos mediante ambos procesos. Caracterización que comienza con el polvo suministrado realizando una preparación metalográfica del mismo que permita su análisis microestructural mediante Microscopia Óptica (MO) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

Los materiales sinterizados son caracterizados del mismo modo observando la distribución de las fases obtenidas en función de los parámetros del proceso (temperatura). Además se caracteriza la composición de las fases mediante espectroscopia de energías dispersivas (EDS) y la estructura de las fases mediante Difracción de rayos x.

La evaluación de la resistencia mecánica se realiza, en ambas tecnologías, mediante microdureza y particularmente para el procesado mediante pulvimetalurgia convencional se realiza una evaluación de las propiedades mecánicas mediante ensayos de flexión y compresión mientras que para el SPS se realiza ensayos de tracción.

Los materiales obtenidos por pulvimetalurgia convencional presentan una elevada porosidad que merma las propiedades mecánicas finales del producto, a excepción de la microdureza, donde en realidad se está evaluando las partículas. Al contrario el procesado por SPS produce materiales casi densificados por completo con unos tiempos mínimos de permanencia a las elevadas temperaturas del proceso. Esto hace que la microestructura finalmente obtenida, aun siendo semejante para la pulvimetalurgia convencional, como por ejemplo, formación de fase γ y α_2 , el tamaño final de los granos obtenidos resulta inferior y ello permite obtener incluso en la microdureza valores más elevados que la pulvimetalurgia convencional.

En cuanto a las propiedades mecánicas evaluadas, la elevada porosidad obtenida en pulvimetalurgia convencional, proporciona una disminución de los valores, de acuerdo con otros autores. Los materiales procesados por SPS presentan una fragilidad que condiciona bastante las propiedades finales que se obtienen a tracción y sería necesario realizar un mayor número de ensayos para obtener una mejor conclusión.

Esta investigación permite sentar unas primeras bases para futuras investigación en las que de manera fundamental se trabaje en la determinación de las propiedades mecánicas a elevadas temperaturas de estos materiales, fin principal en su aplicación.

Resum

Els intermetàl·lics presenten, en general, propietats millorades respecte als aliatges convencionals i per això el seu interès industrial en el desenvolupament de productes que combinen propietats dels elements que conformen l'intermetàl·lic i milloren les propietats del conjunt. Els intermetàl·lics TiAl posseïen un alt punt de fusió i la transformació eutectoide que disposen s'eleva a temperatures per damunt dels 1300°C.

Açò, junt amb la seua baixa densitat, els fan molt adequats per a aplicacions a elevades temperatures, on a més, el pes resulta important, com és el cas de la indústria aeronàutica. La pulverimetal·lúrgia permet obtenir aquests materials per combinació de pols elementals o per mitjà de la utilització de pols prealeats, però en tot cas, aporta els avantatges inherents al processat pulvimetal·lúrgic. Per tot això, el present treball té com a objectiu general, avaluar la capacitat tecnològica de la pulverimetal·lúrgia en el desenrotllament d'intermetàl·lics TiAl. S'utilitza com a tecnologies de processat d'una banda la pulverimetal·lúrgia convencional i en segon lloc un processat d'elevada densificació Spark Plasma Sintering (SPS). D'esta manera es disposa d'una possible comparació de l'efecte en la microestructura que el distint processat exerceix.

Per a això es realitza una caracterització microestructural dels materials obtinguts per mitjà de tots dos processos. Caracterització que comença amb la pols subministrada realitzant una preparació metal·logràfica del mateix que permet la seua anàlisi microestructural per mitjà de Microscòpia Òptica i Microscòpia Electrònica d'Escombrat. Els materials sinteritzats són caracteritzats de la mateixa manera observant la distribució de les fases obtingudes en funció dels paràmetres del procés (temperatura). A més es caracteritza la composició de les fases per mitjà d'espectroscòpia d'energies dispersives (EDS) i l'estructura de les fases per mitjà de Difracció de rajos x. L'avaluació de la resistència mecànica es realitza, en tots dos tecnologies, per mitjà de microduresa i particularment per al processat per mitjà de pulverimetal·lúrgia convencional es realitza una avaluació de les propietats mecàniques per mitjà d'assajos de flexió i compressió mentres que per al SPS es realitza assajos de tracció.

Els materials obtinguts per pulverimetal·lúrgia convencional presenten una elevada porositat que minva les propietats mecàniques finals del producte, a excepció de la microduresa, on en realitat s'està avaluant les partícules. Al contrari el processat per SPS produïx materials quasi densificats per complet amb uns temps mínims de permanència a les elevades temperatures del procés. Açò fa que la microestructura finalment obtinguda, inclús sent semblant per a la pulverimetal·lúrgia convencional, com per exemple, formació de fase γ i α_2 , la grandària final dels grans obtinguts resulta inferior i això permet obtenir inclús en la microduresa valors més elevats que la pulverimetal·lúrgia convencional. Quant a les propietats mecàniques avaluades, l'elevada porositat obtinguda en pulverimetal·lúrgia convencional, proporciona una disminució dels valors, d'acord amb altres autors. Els materials processats per SPS presenten una fragilitat que condiciona prou les propietats finals que s'obtenen a tracció i seria necessari realitzar un nombre més gran d'assajos per a obtenir una millor conclusió. Esta investigació permet assentar unes primeres bases per a futures investigacions en què de manera fonamental es treballa en la determinació de les propietats mecàniques a elevades temperatures d'aquests materials, fi principal en la seua aplicació.

Abstract

Intermetallics have, in general, improved properties when compared with conventional alloys and therefore, the industry interest in the development of products that combine the properties of the intermetallic constituents increasing those of the whole.

TiAl intermetallics have a high melting point and their eutectoid transformation rises over temperatures of about 1300°C

This, along with their low density, make them highly suitable for high temperature applications where weight is also important, as is the case of the airline industry.

Powder metallurgy is able to obtain these materials by combinations of elemental powders or by using pre-alloyed powders but, in any case, with the advantages of powder metallurgy processing.

This is the reason why this the present work has the overall objective of assessing the technological capacity of powder metallurgy in developing TiAl intermetallics.

Two processing technologies were employed: conventional powder metallurgy and a high densification Spark Plasma Sintering (SPS) processing. Thus, a comparison of the effect of the microstructure obtained with both techniques was possible.

A microstructural characterization of the materials obtained by these two processes was performed. This characterization was, first of all, applied to the supplied powder after a metallographic preparation, allowing microstructural analysis by optical microscopy and scanning electron microscopy.

Sintered materials were likewise characterized by observing the distribution of the obtained phases, relating them with the process parameters (temperature). Furthermore, the composition of the phases was characterized by energy dispersive spectroscopy (EDS) and its structure studied by x-ray diffraction.

The evaluation of the mechanical strength was performed for both technologies by means of microhardness. An evaluation of the mechanical properties of the conventional powder metallurgy processing samples was made by bending and compression tests, while tensile tests were performed for the SPS samples.

Materials obtained by conventional powder metallurgy have a high porosity degree that decreases the ultimate mechanical properties of the product, except for the microhardness, where, actually, particles are being evaluated. Conversely, materials processed by SPS produces almost completely densified materials with minimal dwell times at elevated processing temperatures. This makes that the finally obtained microstructure, while being similar to that of the conventional powder metallurgy, for example in the formation of γ and α_2 phases, has a finer grain size, allowing the attainment of higher microhardness values than with conventional powder metallurgy.

As for the evaluated mechanical properties, according to other authors, the high porosity obtained in conventional powder metallurgy provides decreased values. Materials processed by SPS exhibit a fragility that determines the properties obtained in tensile tests and a larger number of trials would be required to obtain a better conclusion.

This research helps lay a foundation for future researches centered on the determination of the high temperature mechanical properties of these materials, the main purpose of their use.

Índice

1. Motivación.....	1
2. Objetivos.....	2
3. Panorama científico.....	3
3.1. El titanio.....	3
3.2. Aleaciones de titanio.....	4
3.2.1. Aleaciones α	5
3.2.2. Aleaciones α/β	6
3.2.3. Aleaciones β	6
3.3. Aleaciones Titanio – Aluminio.....	7
3.3.1. Microestructuras de las aleaciones Titanio – Aluminio.....	9
3.3.2. Propiedades mecánicas de las aleaciones Titanio – Aluminio.....	10
3.4. Procesos de fabricación. Procedimientos de obtención de piezas.....	12
3.4.1. Colada.....	12
3.4.2. Forja.....	12
3.4.3. Pulvimetalurgia.....	13
3.4.1.1. <i>Pulvimetalurgia Convencional</i>	13
3.4.1.2. <i>Compactación Isostática</i>	15
3.4.1.3. <i>Spark Plasma Sintering (SPS)</i>	16
4. Planificación.....	17
4.1 Fase 1.- Selección y caracterización del polvo de partida.....	19
Etapa 1.1 Selección del material de partida.....	19
Etapa 1.2 Caracterización del polvo.....	19
Etapa 1.3 Compactación y sinterización mediante pulvimetalurgia convencional.....	20
1.3.1 Compactabilidad y Compactación.....	20
1.3.2 Sinterización de los compactos.....	20
4.2 Fase 2.- Caracterización de productos obtenidos por Pulvimetalurgia convencional.....	22
Etapa 2.1. Caracterización microestructural del material.....	22
2.1.1 Caracterización geométrica de los sinterizados.....	22
2.1.2 Preparación metalográfica para ver mediante microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscop, SEM) y Microscopia óptica (MO) la microestructura.....	22
Etapa 2.2. Caracterización de las propiedades mecánicas.....	22
2.2.1 Determinación del módulo de elasticidad mediante ultrasonidos	22
2.2.2 Ensayos de flexión de las piezas sinterizadas.....	22
2.2.3 Realización de microdureza y macrodureza.....	23

2.2.4 Ensayo de compresión.....	23
4.3 Fase 3.- Caracterización de productos obtenidos por SPS.....	23
Etapa 3.1. Compactación y sinterización por SPS.....	23
Etapa 3.2. Caracterización microestructural del material obtenido mediante SPS.....	24
3.2.1 Porosidad abierta, cerrada y microestructura del material.....	24
3.2.2 Caracterización microestructural en función de las variables del procesado.....	24
Etapa 3.3. Caracterización de las propiedades mecánicas del material obtenido mediante SPS.....	24
3.3.1 Ensayos de microdureza para obtener la dureza del material comprobando varios puntos de cada probeta.....	24
3.3.2 Realizar ensayos de tracción.....	25
5. Desarrollo.....	27
5.1. Selección y caracterización del polvo de partida.....	27
5.1.1 Selección del material de partida.....	27
5.2. Caracterización del polvo.....	27
5.2.1. Caracterización granulométrica, distribución de tamaños.....	27
5.2.2. Caracterización morfológica mediante microscopia electrónica...	29
5.2.3. Análisis microestructural (fases del polvo).....	30
5.2.4. Fases cristalinas mediante difracción de rayos X.....	34
5.2.5. Caracterización mecánica (microdureza).....	35
5.3. Compactación y sinterización convencional.....	36
5.3.1 Compactabilidad y Compactación.....	36
5.3.2 Sinterización de los compactos.....	37
5.4. Caracterización de productos obtenidos por Pulvimetalurgia convencional.....	38
5.4.1. Caracterización microestructural del material.....	38
5.5. Caracterización de las propiedades mecánicas.....	41
5.5.1 Determinación del módulo de elasticidad mediante ultrasonidos...	41
5.5.2 Ensayos de flexión de las piezas sinterizadas.....	42
5.5.3 Realización de microdureza y macrodureza.....	44
5.5.4 Ensayo de compresión.....	45
5.6.- Caracterización de productos obtenidos por SPS.....	46
5.6.1. Caracterización microestructural del material obtenido mediante SPS.....	46
5.6.2. Caracterización de las propiedades mecánicas del material obtenido mediante SPS.....	46

6. Resultados y discusión.....	51
6.1. Caracterización de productos obtenidos por Pulvimetalurgia convencional..	51
6.1.1. Caracterización microestructural del material.....	51
6.2. Caracterización de las propiedades mecánicas.....	61
6.2.1. Determinación del módulo de elasticidad mediante ultrasonidos...	61
6.2.2 Ensayos de flexión de las piezas sinterizadas.....	62
6.2.3 Realización de microdureza y macrodureza.....	66
6.2.4 Ensayo de compresión.....	67
6.3.- Caracterización de productos obtenidos por SPS.....	70
6.3.1. Caracterización microestructural del material obtenido mediante SPS.....	70
6.3.2. Caracterización de las propiedades mecánicas del material obtenido mediante SPS.....	74
7. Conclusiones.....	79
8. Trabajos futuros.....	81
9. Bibliografía.....	83

1. Motivación

Cada día hay más demanda de materiales que ofrezcan altas temperaturas de servicio y bajo peso. Sin embargo, la fabricación de estos materiales es compleja y costosa, por lo que la pulvimetalurgia ofrece innegables ventajas que pueden hacerla competitiva.

Los materiales metálicos que se ha utilizado desde los años 50 hasta hoy se encuentran cerca de los límites de sus capacidades tanto para las superaleaciones base cobalto como para las propias aleaciones de titanio.

Dentro de esa familia, sus intermetálicos $TiAl$ y Ti_3Al son ampliamente reconocidos ya que poseen potencial para satisfacer las necesidades actuales mencionadas anteriormente.

La colada y forja de estos intermetálicos, que poseen una clara mejora de resistencia frente a la oxidación a elevadas temperaturas, es difícil y por ello la pulvimetalurgia puede, partiendo de polvo prealeado, obtener productos prácticamente acabados con un coste razonable.

Estos materiales son de naturaleza fuertemente ordenada y unión direccional de los compuestos.

Además poseen:

- Alto punto de fusión $1400^{\circ}C$
- Baja densidad $3,9 - 4,2 \text{ g/cm}^3$
- Alto modulo elástico
- Bajo coeficiente de difusión
- Buena estabilidad estructural
- Buena resistencia a la oxidación y corrosión

Y es por esto por lo que se plantea el presente trabajo de investigación con el intento de analizar los materiales intermetálicos obtenidos mediante técnicas pulvimetalurgia.

2. Objetivos

El objetivo general del trabajo es evaluar la capacidad tecnológica de la pulvimetalurgia convencional para desarrollar intermetálicos TiAl.

En concreto, se establecen los siguientes objetivos específicos:

1. Obtener compactos viables a partir de polvos prealeados atomizados, determinando su viabilidad mediante la utilización de agentes de proceso y adhesivos.
2. Optimizar las variables de la sinterización en vacío de los compactos obtenidos, fundamentalmente temperatura y tiempo.
3. Caracterizar la evolución microestructural de los sinterizados en función de las variables analizadas, mediante su análisis microestructural.
4. Caracterizar las propiedades mecánicas obtenidas, microdureza y resistencia a la compresión, en función de las variables del proceso de compactación y sinterización.
5. Estudio de las propiedades mecánicas obtenidas mediante ensayos de microdureza y tracción del procesado mediante SPS.
6. Comparativa entre procesado por pulvimetalurgia convencional y SPS.
7. Densificación por procesado mediante SPS.

3. Panorama científico

3.1. El titanio

El titanio está tomando un papel fundamental en la metalurgia del siglo XXI. No por su volumen de producción sino por sus aplicaciones clave, en las que hay muy pocos materiales que puedan competir en propiedades. Hoy en día abarca gran totalidad de campos, desde las aplicaciones deportivas hasta su utilización como biomaterial o incluso como elemento decorativo.

Se utiliza el titanio puro o aleaciones base titanio en muchos campos de la industria en las que otros materiales no cumplirían los requerimientos en servicio o lo harían con un resultado mucho peor. Su atractivo se basa principalmente en una excelente combinación de resistencia específica y resistencia a la corrosión.

En la siguiente tabla podemos ver las propiedades del titanio en comparación con otros materiales.

Tabla 3.1. Características más importantes del titanio y de los metales más utilizados: hierro, níquel y aluminio.

Propiedades Físicas	Ti	Fe	Ni	Al
Punto de Fusión (°C)	1670	1538	1455	660
Transformación Alotrópica	$\beta \rightarrow \alpha$	$\gamma \rightarrow \alpha$	-	-
Estructura Cristalina	BCC-hex	FCC-BCC	FCC	FCC
Módulo Elástico (GPa)	110	215	200	72
Densidad (g/cm ³)	4,5	7,9	8,9	2,7
Resistencia a la corrosión	Muy alta	Baja	Media	Alta
Reactividad con Oxígeno	Muy alta	Baja	Baja	Alta
Precio	Muy alta	Baja	Alta	Media

Como podemos observar, el Titanio posee tanto buenas propiedades mecánicas como buena resistencia a la corrosión, gran tenacidad, gran resistencia a la tracción, maleabilidad, ductilidad entre otras.

Aunque el titanio es el que presenta mejores propiedades específicas (relación entre resistencia y densidad), se destina solamente a aplicaciones muy puntuales en determinadas áreas debido a su elevado coste. Este coste es debido principalmente a su gran reactividad con el oxígeno que hace necesario, en la etapa de obtención y procesado, trabajar en condiciones de vacío o atmósfera inerte, dificultando la conformación mediante colada y forja. Por otra parte, su gran reactividad con el oxígeno permite la formación inmediata de una capa de óxido de TiO_2 cuando se expone al aire. Esta capa no se desprende con facilidad, queda muy bien adherida (como en el aluminio) y le confiere una excelente resistencia a la corrosión y a la contaminación en diferentes medios agresivos, especialmente en medios ácidos acuosos. (ALBEZA, 2011).

3.2. Aleaciones de Titanio

El Titanio se caracteriza por poseer dos formas alotrópicas diferentes:

Fase α : hasta $895^\circ C$, con una estructura hexagonal compacta (HCP).

Fase β : por encima de $895^\circ C$, con una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC).

El titanio es el único metal ligero que presenta polimorfismo, ya que en estado puro su estructura hexagonal compacta (fase α) presenta una transformación alotrópica a $882^\circ C$, pasando a una microestructura cúbica centrada en el cuerpo (fase β). En equilibrio, la estructura β es inestable a temperaturas menores a $882^\circ C$, descomponiéndose de nuevo a fase α , al enfriar el titanio por debajo de la temperatura de transición. Esta transformación ofrece la posibilidad de obtener aleaciones con microestructura de tipo α , β o α/β dependiendo de los elementos aleantes que estabilizan una u otra fase. En la tabla y figura siguientes se muestra la influencia de los diferentes elementos de aleación en las propiedades del material mientras que en la figura se puede ver el efecto de estos elementos de aleación sobre el diagrama de equilibrio del titanio.

Tabla 3.2. Influencia de los diferentes elementos de aleación. (WEB2).

elementos α -estabilizadores	elementos neutros	elementos β -estabilizadores	
		β -isomorfos	β -eutectoides
Al, Ga, O, C	Zn, Sn, Si	Mo, W, V, Ta, Nb	Cu, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, H
Tipo de aleación			
α	$\alpha+\beta$		β
	casi α	casi β	
Mejor Densidad Respuesta al tratamiento térmico Resistencia a la tracción Conformabilidad			Mejor Comportamiento a la fluencia Resistencia a la corrosión Soldabilidad

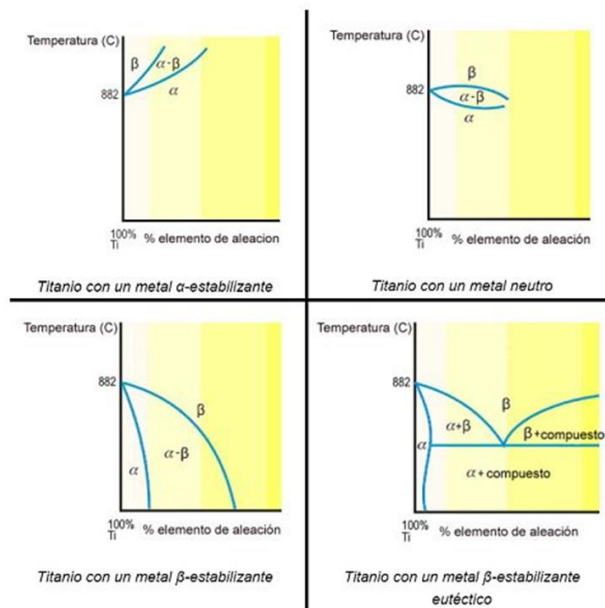


Figura 3.2. Efecto de los elementos de aleación sobre el diagrama de equilibrio del Titanio.

3.2.1. Aleaciones α

Las aleaciones de Ti- α contienen cantidades apreciables de elementos estabilizadores de la fase α y la menor cantidad posible de β -estabilizadores (cuando tienen importancia estructural, se denominan aleaciones casi- α). Su microestructura les confiere una mayor resistencia a la fluencia en caliente que las aleaciones β y α - β . Las aleaciones α con Al, Sn y/o Zr son las más adecuadas tanto para usos a altas temperaturas como en aplicaciones criogénicas (debido a la ausencia de transición dúctil-frágil). Para estas aplicaciones criogénicas es preferible utilizar las calidades con menor proporción de impurezas intersticiales ("extra low intersticiales", ELI, como por ejemplo, Ti-5Al-2,5Sn-ELI), pues, aunque su coste es mayor, retienen ductilidad y tenacidad a muy bajas temperaturas.

Los cambios en la microestructura de las aleaciones α se consiguen por recristalización mediante trabajo en frío y recocido. Las tensiones residuales introducidas por el trabajo en frío se pueden aliviar mediante un recocido de alivio de tensiones o de recristalización. Los cambios microestructurales se ven afectados por cambios en la temperatura máxima de tratamiento de disolución y en a las velocidades de enfriamiento. También es posible reducir el nivel de tensiones utilizando sistemas mecánicos de vibración, sin necesidad de tratamiento térmico.

Es posible obtener cierto fortalecimiento mediante formación de soluciones sólidas, pues por cada 1% de Al añadido se aumenta la resistencia en 55MPa (en 28MPa por cada 1% de Sn que se añada).

Una ventaja destacable de las aleaciones α es su buena soldabilidad, debido precisamente a que la fase α no se ve afectada por los tratamientos térmicos. Pero tienen la desventaja de tener mala forjabilidad, dando lugar a defectos de forjado como sopladuras en el interior de la pieza o fisuras superficiales. Las soluciones más habitualmente aplicadas son trabajos en frío en pasos con pequeña reducción y frecuentes recalentamientos durante el conformado, o aplicando forjados isotérmicos.

3.2.1. Aleaciones α/β

Este tipo de aleaciones se obtiene cuando se alean en las proporciones adecuadas elementos estabilizadores de ambas fases. Además, mediante los correspondientes tratamientos térmicos es posible controlar la proporción entre fases hasta llegar a aleaciones casi- β . La formación de fase β permite que estas aleaciones se fortalezcan mediante tratamientos de formación de soluciones sólidas y por envejecimiento. La obtención de la microestructura deseada es función de la proporción de aleantes que estabilicen esa fase β y de las condiciones concretas del tratamiento utilizado. Estas mismas características posibilitan que estas aleaciones puedan obtenerse en una amplia variedad de microestructuras.

En los tratamientos térmicos de las aleaciones $\alpha-\beta$ es posible, controlando el proceso de enfriamiento, obtener microestructuras con fase β retenida o incluso fases provenientes de la transformación martensítica. El resultado final dependerá de la composición de la aleación, de la temperatura máxima alcanzada en el tratamiento, de la velocidad de enfriamiento y de la sección de la pieza tratada (secciones grandes presentan mayores dificultades para controlar la velocidad de enfriamiento). Normalmente, después del tratamiento de formación de soluciones sólidas se aplica un envejecimiento (480-650°C) para provocar la precipitación de fase α y poder así formar una mezcla de $\alpha-\beta$ dispersa sobre la fase β retenida. Un tratamiento térmico de este tipo, correctamente realizado, puede incrementar la resistencia de la aleación entre un 30 y un 50%.

Las aleaciones $\alpha-\beta$ también son susceptibles de endurecimiento por precipitación, dispersando fases duras en la matriz. Con ello se consigue un incremento notable en la resistencia a la fluencia en caliente, sobre todo si la aleación contiene cantidades significativas de Si, casi siempre por encima de 0,2% (como, por ejemplo, en el caso de la aleación Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,2Si), que da lugar a la formación de un compuesto fácilmente dispersable.

3.2.3. Aleaciones β

Las aleaciones de Ti- β se caracterizan por su elevada capacidad de endurecimiento. Para obtener la fase β estable a temperatura ambiente es necesario añadir cantidades importantes de aleantes estabilizadores de esa fase, como Mo, Zr, Cr. Además, el enfriamiento debe hacerse en aire frío, cuando la pieza tiene una sección pequeña, o con temple en agua, si la sección es mayor. Es habitual referirse a estas aleaciones como metaestables pues cuando se trabajan en frío o se calientan hasta temperaturas moderadas, suele producirse una transformación parcial de fase β en α (debido a que la aleación presenta un comportamiento más próximo al de equilibrio). Este comportamiento puede aprovecharse para obtener aleaciones de propiedades especiales.

Entre sus propiedades destacables está la ya mencionada alta capacidad de endurecimiento, excelente forjabilidad y buena conformabilidad en frío (sobre todo con tratamiento térmico de formación de soluciones sólidas. Cuando interesa envejecer la aleación β para transformarla parcialmente en $\beta-\alpha$, se suelen aplicar tratamientos de envejecimiento entre 450 y 650°C. Así se consigue una fina dispersión de partículas de fase α y retener propiedades mecánicas interesantes a temperatura ambiente.

Las aleaciones β con tratamiento de formación de solución sólida tienen buena ductilidad y tenacidad, relativamente baja resistencia y excelente conformabilidad. Pero dado que a altas temperaturas comienza a precipitar fase α , no son aleaciones adecuadas para usos en esas condiciones, salvo que previamente se traten térmicamente para estabilizarlas o sobre-envejecerlas.

Respecto a las aleaciones α , las β tienen una densidad mayor, menor resistencia a la fluencia en caliente y también menor ductilidad a la tracción, después de envejecidas. Por el contrario, la tenacidad a la fractura suele ser mayor.

En resumen, las aleaciones β tienen un excelente comportamiento si la temperatura de uso es moderada (CHEN, 2009).

3.3. Aleación Titanio – Aluminio

Los intermetálicos del diagrama del TiAl son atractivos por ser materiales ligeros soportando altas temperaturas. Además de tener menor densidad en comparación con las aleaciones de Titanio, prometen resistir grandes esfuerzos a elevadas temperaturas, debido a sus altas temperaturas de formación, aumentando apreciablemente la resistencia a corrosión en comparación con las aleaciones de Titanio.

Por lo tanto, la resistencia a la fluencia y a la oxidación aumenta con contenido de aluminio, mientras que simultáneamente la ductilidad y la capacidad de deformación disminuyen.

La aleación Titanio Aluminio representa una clase importante de las aleaciones, proporcionando un conjunto único de propiedades físicas y mecánicas que pueden conducir a ganancias sustanciales en los motores de las aeronaves en el futuro.

Si observamos el diagrama de fases del titanio-aluminio (Figura 3.3), se observa que para un porcentaje entre 48,5 y 66% at. de aluminio se obtiene TiAl y para un porcentaje del 22 al 39 % at. se obtiene Ti_3Al . En este proyecto se trabaja con una aleación Ti 48Al 2Cr 2Nb. Debido a la adición de cromo y niobio, el diagrama de fases se ve modificado ligeramente. Aun así, las fases que se esperan encontrar son Ti_3Al y TiAl con las debidas influencias del resto de aleantes. Por esto procederemos a estudiar las características de estos intermetálicos en concreto.

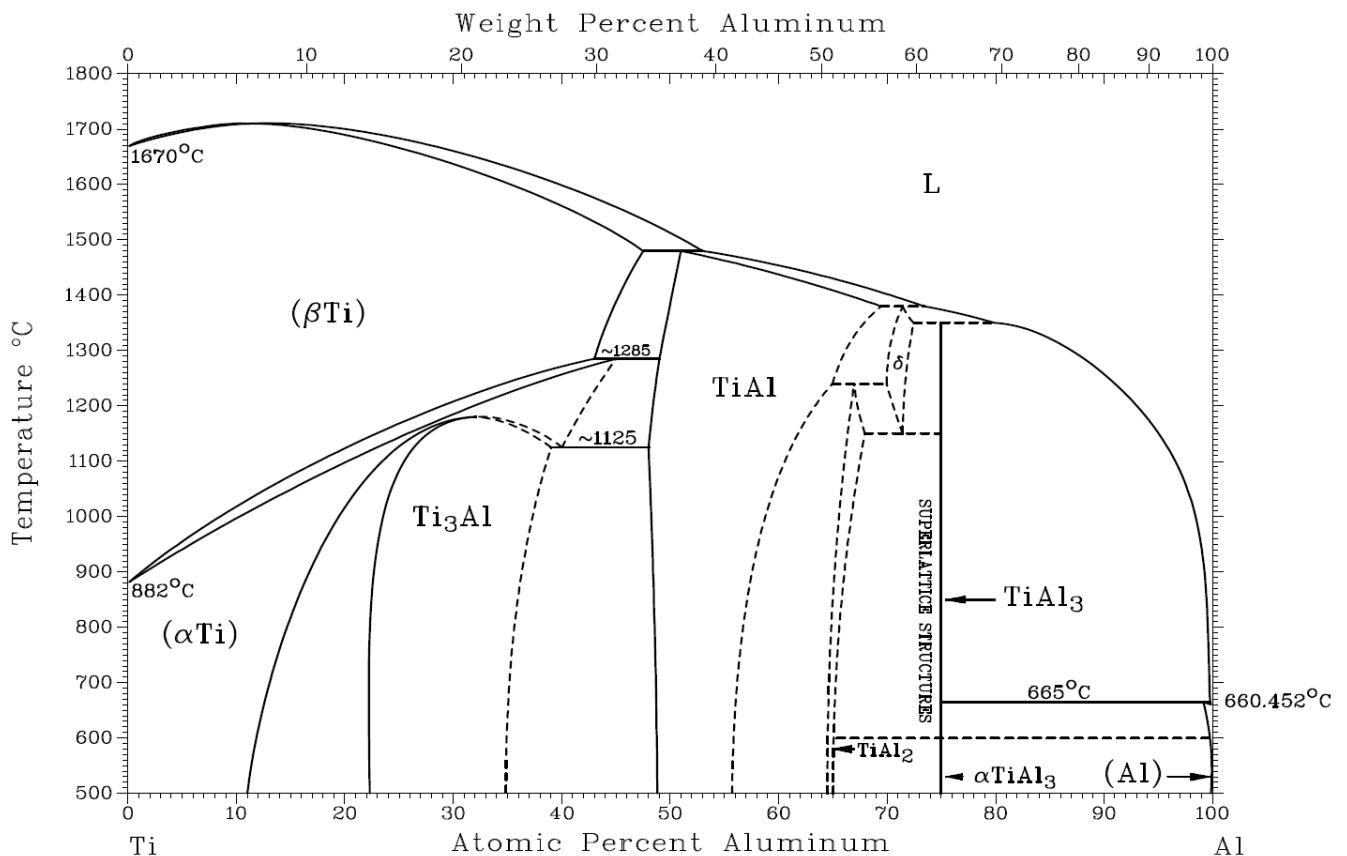


Figura 3.3. Diagrama de fases Ti-Al.

Los intermetálicos Ti₃Al son los aluminuros de titanio más estudiados. Tiene una rigidez específica parecida a la del titanio, pero un comportamiento a fluencia mejor que este. La baja ductilidad a temperatura ambiente se atribuye al modo de deslizamiento coplanar de la celda unitaria. La microestructura y las propiedades mecánicas de los compuestos Ti₃Al tienden a seguir el comportamiento de las aleaciones de titanio convencionales. La adición de elementos β estabilizantes como Nb, Mo y V promueve la formación de una estructura BCC. En el caso del niobio, este sustituye átomos de titanio en la red cristalográfica mejorando la ductilidad a bajas temperaturas al disminuir el número de sistemas de deslizamiento activos. El molibdeno, en pequeñas cantidades, tiene el mismo efecto que el niobio, además proporciona un endurecimiento adicional por solución sólida y una mejora a la resistencia a fluencia. El vanadio se utiliza como sustituto del niobio, debido a su menor densidad, aunque como desventaja tiende a disminuir la resistencia frente a la oxidación.

El desarrollo del TiAl es más reciente porque tiene peor ductilidad a temperatura ambiente y una resistencia a la oxidación pobre por encima de 800°C (ZHOU, 2000). Es una aleación atractiva por su menor densidad combinada con valores de módulo elástico superiores, resistencia a la oxidación, estabilidad térmica y el hecho de mostrar plasticidad a temperaturas elevadas. La adición de cromo mejora la ductilidad pero reduce la resistencia a la oxidación, sin embargo, la adición de niobio mejora la resistencia a la oxidación. Las aleaciones con fase γ son muy susceptibles a la segregación, además se gana plasticidad si contienen un 10% de fase α_2 .

3.3.1. Microestructura de las aleaciones TiAl

Hay cuatro tipos de estructuras: cercana a γ (Near Gamma, NG), dúplex, cercana a la lamelar (Nearly Lamellar, NL) y lamelar (Figura 3.4). Para la obtención de la microestructura influye tanto el método de obtención del material como la composición que tiene. La más deseable es la estructura dúplex (BIAMINO, 2011). El TiAl puro tiene una estructura simple de γ -TiAl. Cuando tenemos una aleación de TiAl con dos fases, su estructura consiste en su mayoría de fase γ y en menor cantidad de fase α_2 (YAMAGUCHI, 2000). Cuando el material es obtenido por SPS esta estructura bifásica o dúplex formada por $\gamma+\alpha_2$ se observa para un rango de temperaturas de 1175°C a 1275°C, con un crecimiento de grano moderado y la aparición de precipitados cuando la temperatura crece. A 1325°C se obtiene una microestructura lamelar (JABBAR, 2011b). La estructura lamelar consiste en colonias de fase γ o, en el caso de aleaciones bifásicas, una alternancia de lamelas de $\gamma+\alpha_2$.

La adición de cromo y niobio al aluminio cambia la estructura del mismo a una dúplex. Esta estructura dúplex consiste en granos γ más una estructura lamelar que se forma en el enfriamiento (CHEN, 2009). Además, la adición de estos elementos no solo mejora la tenacidad de la aleación, también mejora la cinética de aluminización de las aleaciones de TiAl (ZHOU, 2000)

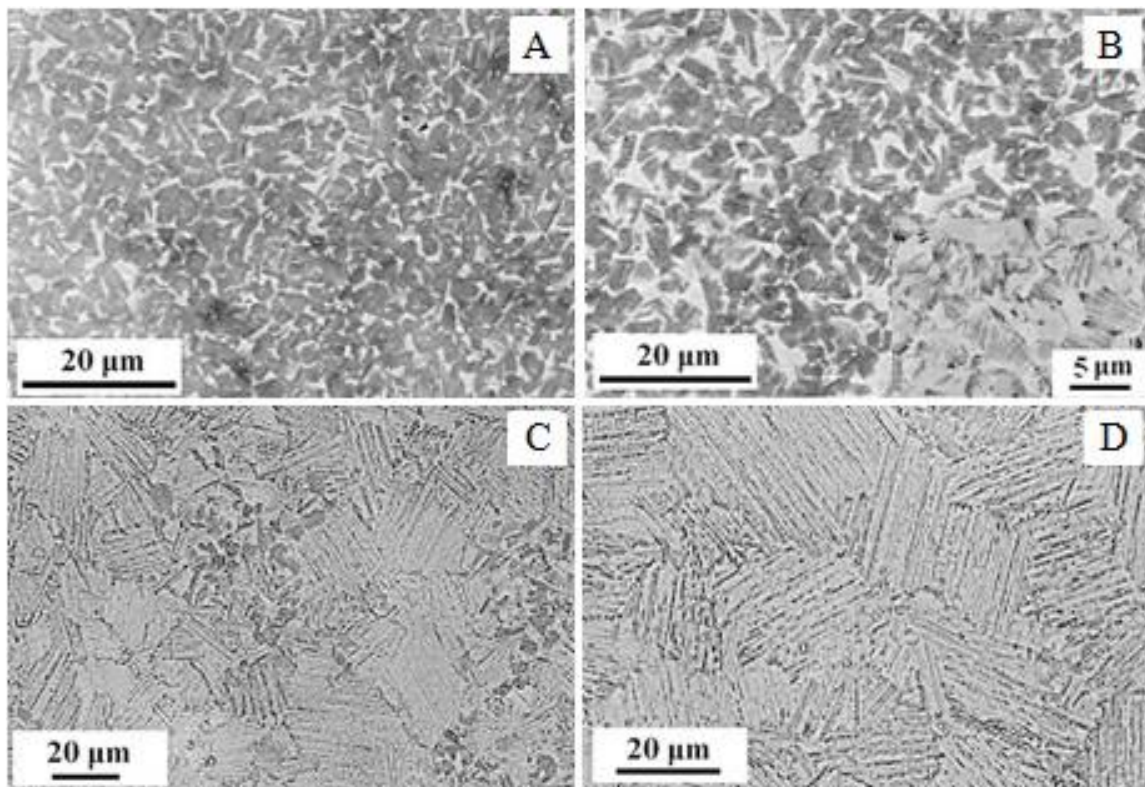


Figura 3.4. Diferentes estructuras de los intermetálicos TiAl. Todas las micrografías pertenecen a una aleación obtenida por SPS de composición $\text{Ti}_{45}\text{Al}_{18.5}\text{Nb}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{B}_{0.1}\text{Y}$ A) NG, material sinterizado a 1000°C; B) Dúplex, sinterizado a 1100°C; C) NL, sinterizado a 1150°C y D) Lamelar, sinterizado a 1200°C (LU, 2009).

3.3.2. Propiedades mecánicas de las aleaciones TiAl

Las propiedades mecánicas de las aleaciones de TiAl son función de la composición, la microestructura, los modos de deformación de cada una de las fases y la posible continuidad de planos de deslizamiento entre las mismas. Pero es cuando hablamos de las propiedades mecánicas a temperatura ambiente donde las aleaciones base TiAl tienen una gran dependencia de la microestructura, incluyendo el tamaño de grano y la fracción de volumen de fase α_2 presente (LU, 2009).

Tal y como se ha comentado anteriormente, las aleaciones γ -TiAl tienen un interés especial debido a su mayor resistencia específica, resistencia a la oxidación, estabilidad térmica y el hecho de que muestren una cierta plasticidad a elevadas temperaturas. Siendo en la microestructura lamelar para la que mejores propiedades mecánicas se alcanzan (POLMEAR, 1981).

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

Al aumentar la temperatura de sinterización, aumentamos también el tamaño de grano y como consecuencia de la microestructura, la microdureza disminuye, la tensión aumenta hasta una temperatura de procesamiento de 900°C donde empieza a disminuir y la deformación plástica aumenta (WU, 2007). La temperatura del proceso SPS también afecta a la densificación del material, cosa que va relacionada con el peso y la dureza del mismo.

En la Figura 3.5 podemos ver la relación entre la densidad relativa del material con la temperatura y el tiempo de sinterizado.

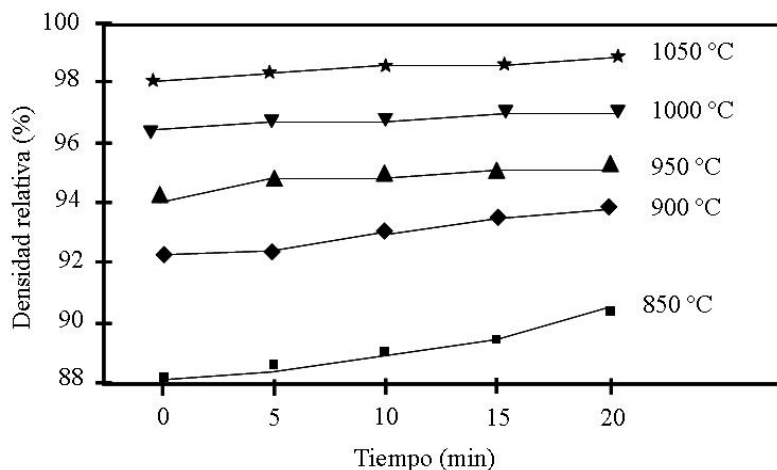


Figura 3.5. Densidad relativa en función de la temperatura de sinterizado y del tiempo de residencia (WEB1).

El límite elástico para aleaciones de titanio convencionales varía entre 800 y 1200 MPa. Sin embargo, para la aleación Ti 48Al 2Cr 2Nb el módulo de Young a temperatura ambiente es de 170-180 GPa (BIAMINO, 2011).

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

Observando la Figura 3.6, el mayor módulo de Young se obtiene para la aleación Ti 48Al 2Cr 2Nb cuando las dos fases presentes forman el intermetálico.

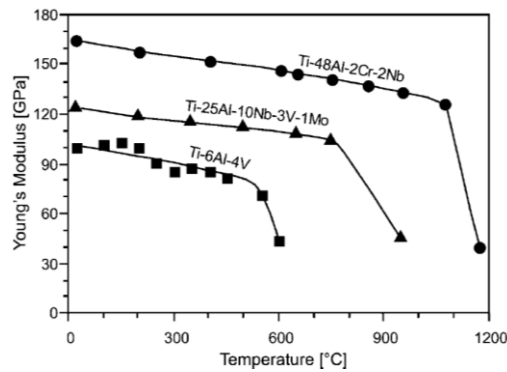


Figura 3.6. Influencia de la temperatura en el módulo elástico (LU,X, 2009).

Si hablamos de fluencia, a elevadas temperaturas es para las aleaciones casi y para las que tiene una gran influencia su microestructura (Figura 3.7). Comparando la estructura equiaxial con la estructura lamelar, la segunda muestra un comportamiento superior de fluencia debido a que una estructura más gruesa implica una menor fracción de volumen de borde de fase. Por otra parte la estructura equiaxial y la bimodal muestran unas propiedades de fatiga superiores debido a su microestructura fina. En el caso del TiAl y el Ti₃Al, su excelente comportamiento a fluencia se debe a la ordenación de su estructura.

Para el diseño de nuevos elementos, en la industria aeronáutica se utiliza el criterio de vida segura, jugando un papel importante la tolerancia al daño del material.

Esto es importante, puesto que sólo el conocimiento de la relación entre el daño y las condiciones críticas del material asegura la vida útil del componente. La tolerancia al daño del material describe el comportamiento en presencia de cargas y defectos hasta la rotura. La influencia de los elementos de aleación en la resistencia a la fractura es relativamente pequeña, no encontrándose mucha variación.

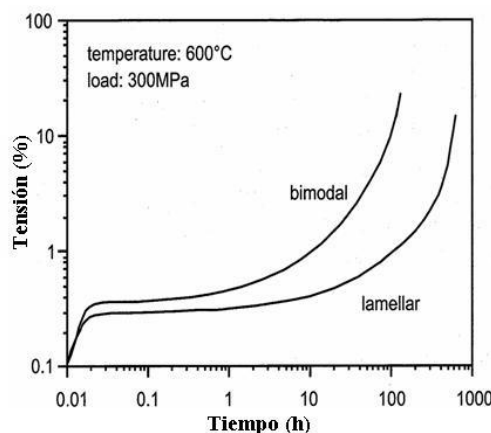


Figura 3.7. Influencia de la microestructura en la fluencia para TIMETAL 1100 (LU,X, 2009).

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

3.4. Procesos de fabricación. Procedimientos de obtención de piezas

Para la obtención de piezas mediante pulvimetalurgia con polvo de TiAl atomizado en gas, nos encontramos problemas de compactación, ya que su forma esférica perjudica la compactación.

Existen otras técnicas de obtención de piezas mediante polvo como la compactación isostática donde se utiliza un líquido o un gas para transmitir la presión en lugar de la matriz y el punzón convencionales. La masa de polvo, rodeada por una membrana flexible o funda hermética, es colocada dentro de una cámara de presión, donde es sometida a presión por todas las direcciones. Se consiguen distribuciones de presiones uniformes y es posible compactar formas que no podrían ser compactadas por prensado uniaxial. Como inconvenientes, se trata de una técnica bastante complicada y de coste económico elevado. Además el control dimensional es menor que en el caso de compactación uniaxial (ALBEZA, 2011).

También tenemos la sinterización asistida por corriente de plasma pulsada, (SPS), que hace posible la sinterización a bajas temperaturas y en periodos cortos de tiempo mediante descargas eléctricas entre las partículas de polvo, generadas con la aplicación instantánea de una corriente de plasma pulsada. (TARÍN, 1991).

Cada proceso conduce a microestructuras específicas que pueden ser modificadas y optimizadas por procesamientos termo-mecánicos y / o tratamientos térmicos posteriores.

3.4.1. Colada

La alta afinidad de titanio fundido por el oxígeno, nitrógeno e hidrógeno requiere que la fusión y colada se lleva a cabo bajo vacío. Lo más comúnmente utilizado es el electrodo de arco consumible de vacío o hornos de electrones de fusión de haz.

La técnica de la cera perdida se utiliza para producir piezas de precisión para la industria aeroespacial.

El coste de cada parte es generalmente 15-35% menor que para el componente equivalente forja gracias a los ahorros en costos de materiales.

Las piezas producidas por colada tienen defectos convencionales por la contracción existiendo porosidad. Debido a esto, es una práctica común es la técnica de *Hot Isostatic Press* (HIP), fundición de alta calidad con el fin de eliminar la porosidad.

Los valores estáticos de resistencia para fundición de titanio son similares a los del material forjado que tiene la misma composición (POLMEAR, 1981).

3.4.2. Forja

La forja es la ruta de procesamiento más aplicado. Ofrece la capacidad de adaptar la microestructura y las propiedades a través de la deformación y de la temperatura del tratamiento. En comparación con la fundición la forja permite la producción de grandes secciones transversales. Con el procesado adecuado y el control estricto del proceso, es posible el reproducir sus propiedades. (LEYENS, 2003).

La fabricación por forja requiere elevadas temperaturas que pueden influir en las características del material y sus costes son elevados para elementos concretos como palas de compresor para probar motores.

3.4.3. Pulvimetalurgia

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

La técnica aprovecha la gran reactividad del titanio con otros elementos que facilita la formación de aleaciones. Esta alta reactividad es a la vez una ventaja y un inconveniente ya que el titanio no solo reaccionara con el elemento añadido para formar la aleación sino también con otros elementos con los que pueda estar en contacto. La facilidad de contaminación del titanio con estos elementos no deseados deberá tenerse en cuenta a lo largo de todo el procesado.

3.4.3.1 Pulvimetalurgia Convencional

A continuación se resumen las nociones básicas de la técnica, desde la obtención de polvo pasando por las características destacadas del proceso en cada una de sus etapas hasta la obtención de la pieza final.

- Procesos de obtención de polvo.

Las características del titanio anteriormente comentadas, fundamentalmente su elevada reactividad, provocan que su polvo no pueda obtenerse por cualquier procedimiento, sino tan solo a través de algunos procesos específicos como reducción química, hidratación/deshidratación (HDH), atomización gaseosa (GA), electrodo rotativo de plasma (PREP) o aleación mecánica.

De entre ellos el material de partida utilizado para la sinterización de microesferas es elaborado mediante atomización en gas.

- Técnicas de compactación y sinterizado

En el procesado de los polvos se incluyen como etapas básicas la compactación y la sinterización. Entendemos por compactación el proceso de prensado de los polvos bajo determinada presión dando lugar a la pieza en verde, cuya densidad denominaremos densidad en verde. Esta pieza en verde presenta la suficiente consistencia como para mantener su integridad durante la manipulación necesaria hasta su sinterización. La cohesión del polvo viene dada por varios fenómenos como la rotura de la película que envuelve la partícula de polvo, el ensamblaje facilitado por las irregularidades de la superficie de los polvos, los calentamientos localizados producidos por la presión que pueden llegar a provocar soldaduras en caliente o la soldadura en frío debida a la captura de electrones libres de la superficie y a las fuerzas de Van der Waals.

El prensado del polvo se realiza en el interior de una matriz que será el negativo correspondiente a la geometría de la pieza requerida. Por regla general, cuanto mayor es la presión aplicada durante la compactación, mayor será la densidad en verde alcanzada, que a su vez tendrá influencia sobre

la densidad final alcanzada después del sinterizado aunque existen presiones límite determinadas por el polvo y por la geometría de la pieza.

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

- Compactación uniaxial.

El prensado uniaxial o convencional es el método más utilizado por ser el más simple. Podemos diferenciar entre:

- Prensas de acción simple: cuando la presión es aplicada por el movimiento relativo entre un punzón y la matriz mientras que el otro soporte se mantiene fijo. No se consiguen distribuciones de presiones uniformes. A medida que nos alejamos del punzón, las presiones alcanzadas serán menores. Por lo tanto este fenómeno se ve incrementado al aumentar la altura de las piezas.
- Prensas de doble acción: cuando la presión se aplica simultáneamente a través de un punzón superior y otro inferior. De esta manera se consigue una distribución de las presiones de compactación más uniforme.
- Prensas de matriz flotante: cuando la presión es aplicada por un punzón superior pero la matriz no es fija. Existe un pequeño movimiento de la matriz que acompaña al movimiento del punzón. De este modo se logra que el gradiente de tensiones entre las caras de la pieza sea menor.
- Prensas de matriz móvil: cuando la presión es aplicada simultáneamente por un punzón superior y otro inferior pero a distinta velocidad.

La compactación uniaxial puede producirse tanto a temperatura ambiente como en caliente, aplicando calor. La compactación uniaxial en caliente también es llamada sinterización bajo presión. En este caso, se produce a la vez el proceso de compactación y el de sinterización. Ofrece ventajas como la reducción de tiempos y temperaturas de sinterización en comparación con la compactación uniaxial en frío seguida del sinterizado sin presión. Además se minimiza la porosidad. Con todo esto se obtiene mejores propiedades mecánicas que las obtenidas por compactación uniaxial en frío. (ALBEZA, 2011).

- Sinterización.

El titanio es un elemento que reacciona muy fácilmente con el ambiente. Por esta razón debe ser evitada la contaminación con oxígeno. El uso de un horno vacío es indispensable y permite evitar al máximo ese defecto si se aplica una depresión hasta 5 a 10 mbar (BRAM, 2005).

En el caso de las probetas sinterizadas en este estudio la curva de sinterización utilizada se corresponde con la mostrada en la Figura 3.8. El primer parámetro a controlar es la velocidad de calentamiento, que debe ser bastante lenta (10-15°C por minuto). Al llegar a los 800°C se mantiene la temperatura durante 30 minutos con el objetivo de permitir la homogeneización de la temperatura ya que es próxima a ésta (a los 882°C, Figura 3.8) cuando se produce la transformación de fase del titanio alfa (hexagonal compacto) en beta (cúbico centrado en el cuerpo). Tras esto se continúa con el calentamiento hasta alcanzar la temperatura máxima a la que se producirá la sinterización.

La temperatura de sinterización podría estar comprendida entre 1200°C y 1400°C (BRAM, 2000; OLIVEIRA, 2006; RYAN, 2008). No se debe sinterizar debajo de 1200°C ya que a esa temperatura las

propiedades mecánicas alcanzadas no son suficientes. Para evitar un crecimiento de grano importante, no se debe superar la temperatura de 1400°C.

El enfriamiento debe ser lento (10°C por minuto) para prevenir la aparición de fases frágiles. En estos estudios previos se mantuvo en todos los casos una temperatura de sinterizado de 1250°C durante 2h (LEYENS, 2003).

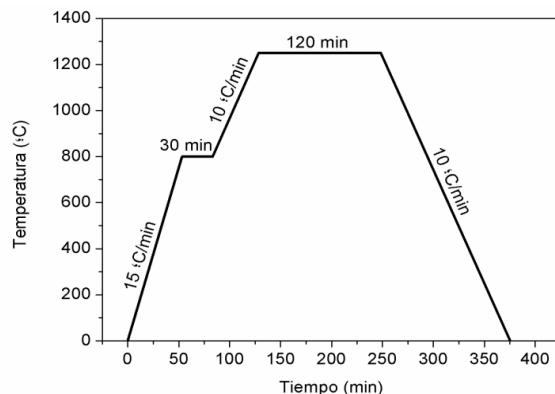


Figura 3.8. Curva de sinterización a 1250°C, 2h.

3.4.3.2 Compresión Isostática

La compactación isostática se puede realizar tanto en frío (Cold Isostatic Pressing, CIP) o en caliente (Hot Isostatic Pressing, HIP), como forma especial para conseguir uniformizar y minimizar la porosidad (KOTHARI, 2012).

La compactación isostática se realiza mediante un líquido o un gas para transmitir la presión, en lugar de la matriz y el punzón convencionales. El polvo se introduce en un molde flexible o una funda hermética y se coloca en el interior de una cámara a presión, donde se somete a presión isostática, consiguiendo distribuciones de presión uniformes, mientras se produce el sinterizado. Estos procesos HIP tienen el inconveniente que supone someter el material a largos periodos de calentamiento (para una adecuada densificación), ya que produce el consecuente crecimiento de grano y con ello la disminución de propiedades mecánicas.

Mediante la combinación de aleación mecánica y sinterización por HIP puede obtenerse materiales con granos ultrafinos, a pesar del tiempo de residencia a elevadas temperaturas (YU, 2009; ZHAO, 1995), que permiten por tanto albergar esperanzas de conseguir utilizar la pulvimetalurgia como medio de producción de piezas con propiedades controladas.

En ocasiones se utiliza técnicas de prensado en caliente para obtener resultados semejantes, en los que se obtiene dependiendo de la temperatura microestructuras lamelares (ZHANG, 2010). Pero donde la técnica se compara con SPS (WANG, 2008) que en estudios realizados con aleaciones Ti-45Al-8.5Nb-(W,B,Y) han mostrado resistencias máximas superiores a los 300 MPa a temperaturas de 1200°C. También Zhang et al. obtiene, mediante procesado por HIP, una excelente microestructura exenta de poros de la aleación Ti-46Al-(Cr,Nb,W,B) con excelente propiedades a fluencia (ZHANG, 2011).

Por ello, en un primer planteamiento se pretende utilizar esta técnica, HIP, para homogeneizar y disminuir la porosidad. No obstante no ha sido posible por cuestiones técnicas del equipo de nuestra Universidad y por ello se optó finalmente por una prueba con el proceso de Spark Plasma Sintering con el que se consigue también una elevada densificación.

3.4.3.3 Spark Plasma Sintering (SPS)

Esta técnica, relativamente moderna, consigue una elevada densificación con tiempos de residencia muy cortos.

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

El SPS es un método de sinterización a presión basado en un plasma de elevada temperatura generado momentáneamente en los espacios de los materiales en polvo por una descarga eléctrica basada en el principio ON-OFF de un pulso energizante de corriente continua (Direct Current, DC). El mecanismo de sinterización y las propiedades mecánicas del sinterizado SPS presentan diferentes características de compactación en comparación con los procesos convencionales. Está considerado como un método de sinterización rápido. Este sistema ofrece muchas ventajas frente a los sistemas convencionales de HP, HIP o los hornos atmosféricos, incluyendo la facilidad de operación, el control exacto de la energía de sinterización, así como la alta velocidad de sinterización, la alta reproductividad, la seguridad y la fiabilidad (LAGOS, 2011; TOKITA, 1997).

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

El proceso de SPS tiene una eficiencia térmica muy elevada, debido al calentamiento directo del molde de sinterización de grafito y el polvo de material apilado por la gran corriente de impulso de la chispa. Es fácil obtener una consolidación homogénea, una gran compactación debido a un calentamiento homogéneo, y es posible la purificación y activación de la superficie de las partículas de polvo mediante la dispersión de los puntos de chispa (MUNIR, 2006).

El método ON-OFF de DC de impulsos de energía genera: la chispa del plasma, presión de impacto de chispa, calentamiento de Joule y un campo eléctrico con efecto de difusión. Se obtiene una alta calidad de compactación en el sinterizado a una temperatura más baja y en un tiempo más corto que con los procesos convencionales. La acción del campo eléctrico provoca altas velocidades de difusión debido a la migración a alta velocidad de los iones (JABBAR, 2011a).

Debido, precisamente, al mecanismo de procesado que sigue el sinterizado por SPS, donde el tiempo necesario para su consolidación es muy pequeño y por tanto puede controlarse el crecimiento de grano de las aleaciones hace que sea un método con un enorme potencial (JABBAR, 2011b), a pesar de que presenta como inconveniente la dificultad en la obtención de formas complejas.

Por todo ello el interés en investigar si las características de densificación, microestructurales y mecánicas del intermetálico TiAl obtenidas por procesos SPS pueden ser mejores que las obtenidas mediante pulvimetalurgia convencional. Con ello se evaluará la capacidad tecnológica de la pulvimetalurgia convencional para desarrollar intermetálicos comparándola con el desarrollo mediante técnicas de elevada densificación como el SPS.

4. Planificación

La investigación se realizará en 3 fases principalmente, las cuales son:

- **Fase 1.- Selección y caracterización del polvo de partida. Obtención de las muestras por Pulvimetalurgia Convencional.**

En esta fase se elegirá y se caracterizará el polvo de partida, tanto morfológica, granulométrica como mecánicamente, estudiando su microestructura y sus fases cristalinas mediante difracción de rayos X.

Se compacta y sinteriza las muestras mediante pulvimetalurgia convencional.

- **Fase 2.- Caracterización de las muestras obtenidas mediante Pulvimetalurgia convencional.**

Una vez realizada la compactación y sinterización de las muestras mediante pulvimetalurgia convencional, se realizara una caracterización microestructural, geométrica y preparación metalográfica para observar mediante microscopia óptica y electrónica de barrido, cuantificando así la porosidad existente en la muestra.

También se realizara una caracterización de las propiedades mecánicas de las muestras realizando ensayos a flexión de las piezas rectangulares sinterizadas en la fase 1 mediante Pulvimetalurgia convencional. Con estas muestras se realizara un análisis fractográfico y se tomara la microdureza del material. Posteriormente se realizara un ensayo a compresión obteniendo el límite elástico y la carga máxima aplicada y ensayos de flexión que nos proporciona la rigidez del intermetálico.

- **Fase 3.- Obtención y caracterización de las muestras obtenidas por SPS**

Con el mismo polvo que se ha utilizado para realizar las muestras mediante pulvimetalurgia convencional se compactarán y se sinterizarán muestras mediante SPS.

Al igual que en la fase anterior se realizara una caracterización microestructural y de las propiedades mecánicas de las probetas.

Se realiza un estudio de la densificación del material sinterizado por SPS mediante un análisis geométrico y de porosidad.

Se caracteriza la microestructura resultante en función de las variables del procesado, mediante estudios de microscopía y análisis de las fases presentes estudiando las propiedades mecánicas obtenidas mediante ensayos de microdureza y tracción.

Un esquema de las diferentes etapas en la planificación de la investigación se recoge en la figura 4.1.

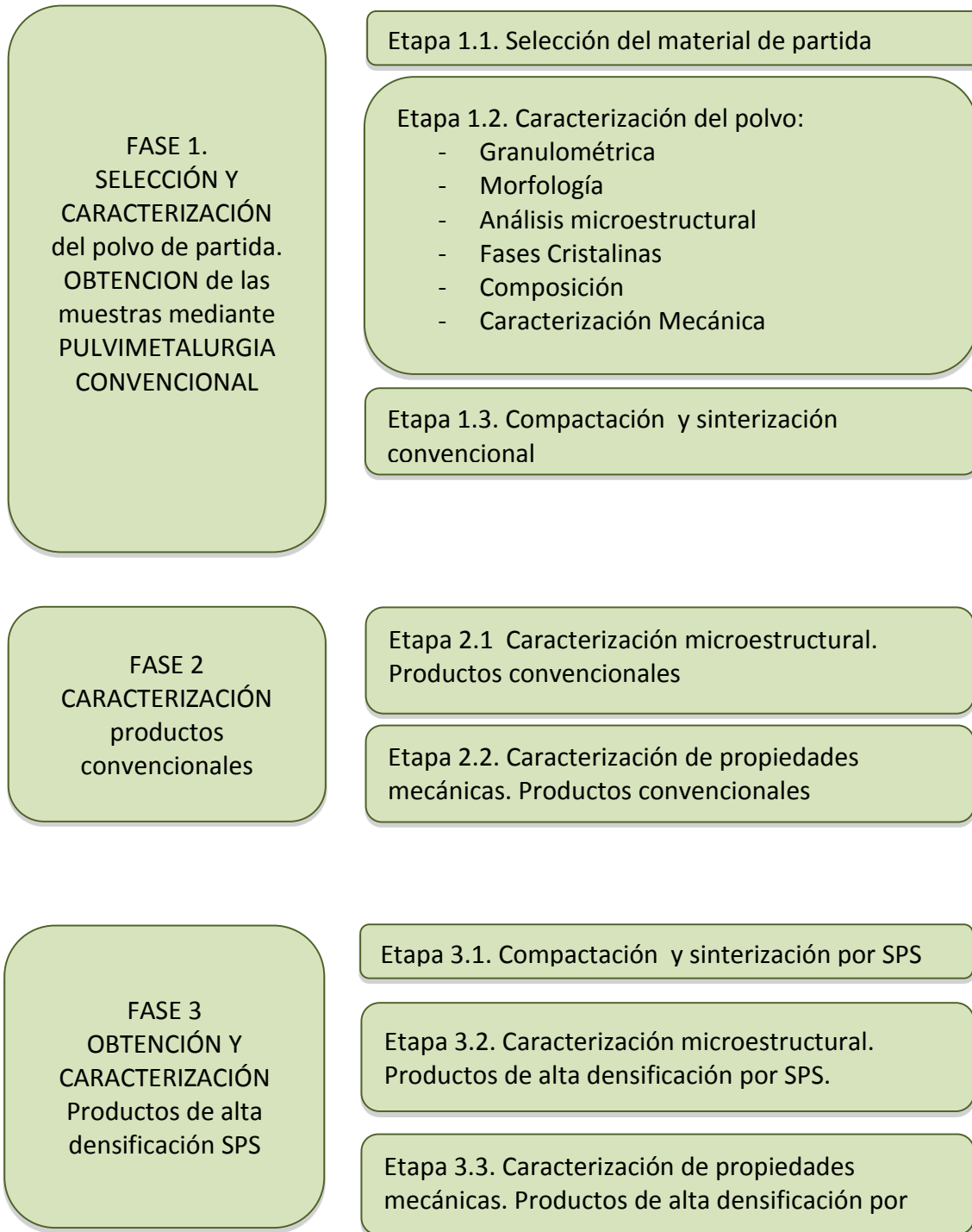


Figura 4.1. Esquema del procedimiento a seguir en la investigación..

4.1 Fase 1.-Selección y caracterización del polvo de partida.

Etapa 1.1 Selección del material de partida.

El primer paso que se realiza es la elección del polvo con el que se va a trabajar.

Se quiere trabajar en una fase determinada del diagrama de equilibrio, obteniendo TiAl para un porcentaje de entre 48,5 y 66%.

Los posibles suministradores son Crucible Research (CR) y TLS Technik Spezialpulver que ofrecen a través de su página web productos de ese tipo.

Utilizaremos un polvo que este alrededor de 30 μ m y con una dispersión suficiente como para que el encaje entre las micro esferas sea el adecuado.

También se utilizara polvo de mayor diámetro (150 μ m) para poder establecer diferencias de compactación y sinterización con los diferentes tamaños de polvo.

Etapa 1.2 Caracterización del polvo.

Comenzaremos obteniendo la distribución granulométrica del polvo, la cual se realizara mediante un equipo que permita medir el tamaño de las partículas de los diferentes polvos. Mediante microscopia electrónica observaremos la morfología del polvo y también sobre un corte transversal preparado mecanográficamente observaremos la microestructura definiendo las fases presentes.

En los análisis del fabricante nos vendrá definida la composición la cual citaremos.

Por último se realizara un ensayo de microdureza sobre el polvo, aplicando una carga de 25g durante 10 segundos con el fin de obtener una huella medible. Se tomaran 4 medidas sobre la muestra.

Las características del polvo prealeado se obtendrán realizando:

- **Composición de los polvos (análisis del fabricante).**
- **Caracterización granulométrica, distribución de tamaños.**
- **Caracterización morfológica mediante microscopia electrónica.**
- **Análisis microestructural (fases del polvo)**

Se realizara un corte transversal del polvo y se observara mediante microscopía electrónica.

Para ello se realizara una preparación metalografía del polvo.

- **Fases cristalinas mediante difracción de rayos X.**
- **Caracterización mecánica (microdureza)**

Con esto obtendremos el mayor conocimiento posible de las capacidades resistentes y de deformación de los polvos a emplear.

Etapa 1.3. Compactación y sinterización mediante Pulvimetalurgia convencional.

1.3.1 Compactabilidad y Compactación.

Mediante diferentes presiones se pretende establecer la curva de compresibilidad del material para obtener así la carga de compactación.

Dependiendo de esta compresibilidad plantearemos la utilización de adhesivos.

Se compactara a 400MPa, 500MPa, 600MPa y a 700MPa para definir qué presión de compactación es la más adecuada sin que aparezcan fisuras de compactación y además poder manipular la pieza en verde.

La compactación se realizara en una prensa uniaxial.

La matriz más interesante para realizar las probetas sería una matriz flotante, ya que mediante este tipo de matrices logramos que el gradiente de tensiones entre las caras de la pieza sea menor.

Si realizada la compactación la pieza en verde no es lo suficientemente consistente como para poder trabajar con ella, se procederá a añadir celulosa adhesiva química en polvo seco disuelta en agua (ya que es un adhesivo fácilmente eliminable) para poder conseguir una resistencia suficiente como para poder trabajar con la pieza en verde.

Se irán añadiendo 0,2g (1 cucharadita) de celulosa ya disuelta en agua, mezclando esta con los 6g de polvo de TiAl y compactando la muestra hasta que esta sea manipulable

Si se procede a la utilización de dicho adhesivo no se realizaría la determinación mecánica.

La determinación mecánica de la pieza en verde se podrá sustituir por una apreciación subjetiva de la consolidación del material.

Se realizaran:

- 15 muestras cilíndricas de diámetro 10mm y altura 10mm aproximadamente. (5 muestras para cada temperatura; 1250, 1300, 1400°C) de polvo de 30µm.

- 10 probetas de diámetro 20mm y altura 10mm, con el polvo de 150µm, las cuales se sinterizaran a las temperaturas especificadas en apartados posteriores. (1400°C), para comparar las propiedades microestructurales con las muestras obtenidas con el polvo de 30µm.

- 6 probetas rectangulares para ensayos a flexión de dimensiones 29x11x4,5mm. Sinterizada a temperatura de 1300°C con polvo de 30µm.

1.3.2 Sinterización de los compactos.

Se tendrá en cuenta las variables de temperatura, tiempo y atmosfera.

Las temperaturas de trabajo serán de 1250, 1300 y 1400°C ya que queremos estar en el diagrama de equilibrio alrededor del peritectoide (Figura 4.1). No se debe sinterizar debajo de 1200°C ya que a esa temperatura las propiedades mecánicas alcanzadas no son suficientes. Para evitar un crecimiento de grano importante, no se debe superar la temperatura de 1400°C, siendo también esta temperatura de las máximas que puede alcanzar el horno del cual disponemos.

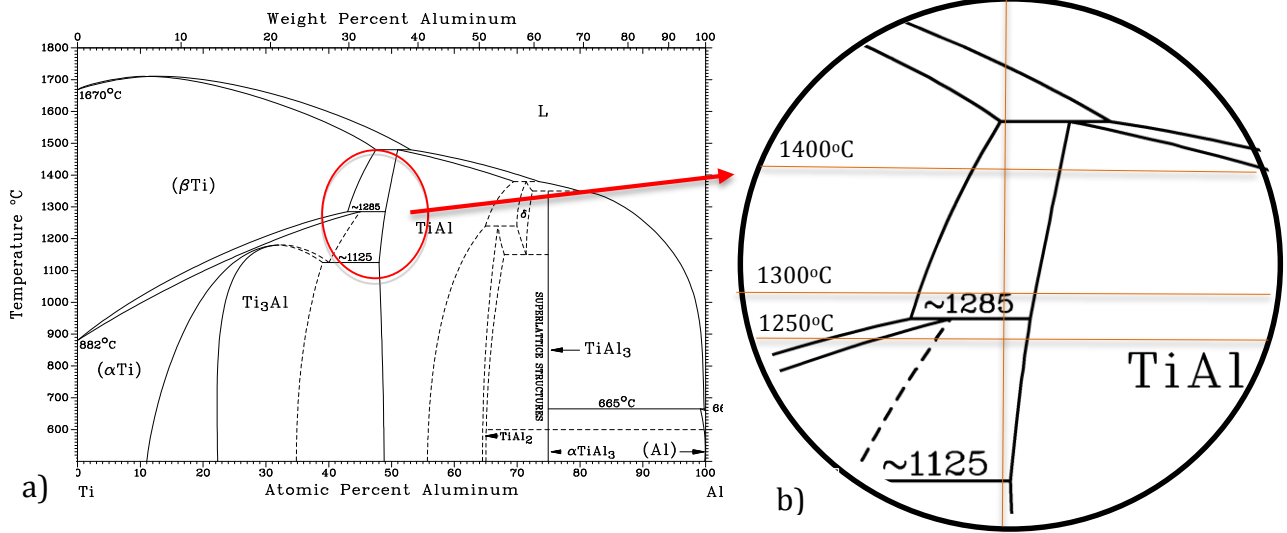


Figura 4.1. a) Diagrama de equilibrio TiAl. b) Zoom de la zona de sinterización en el diagrama de equilibrio TiAl

Las temperaturas propuestas serían: 1250°C, por encima del peritectoide, 1300°C y 1400°C. para los compactos realizados con polvo de 30µm y 1400°C para los compactos realizados con polvo de 150µm, durante 2 horas.

Los ciclos de sinterización a realizar con las siguientes rampas de calentamiento y de enfriamiento se muestran en la Figura 4.2.

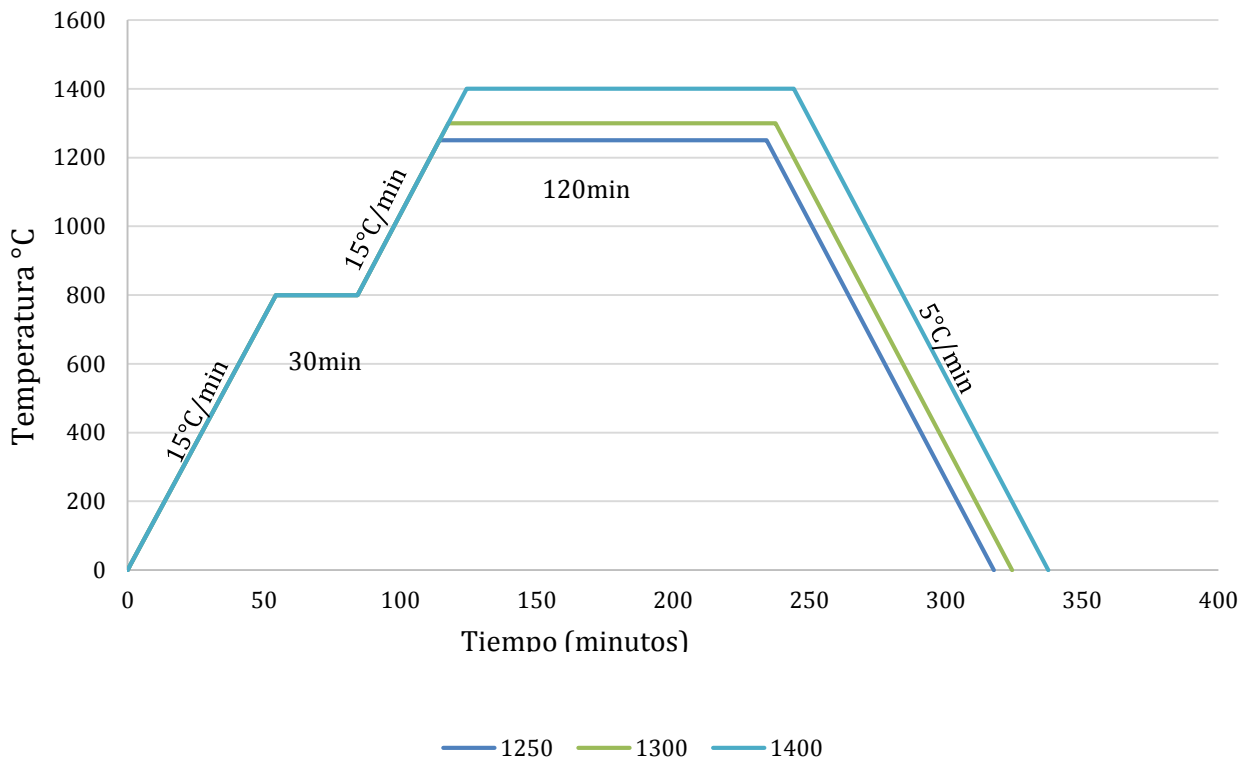


Figura 4.2. Gráficas de temperaturas de sinterización utilizadas en este trabajo.
120 min

El calentamiento inicial de 800°C es una primera etapa recomendable para la sinterización de Titanio, ya que se mantiene durante 30 minutos para atemperar el horno y el material y evitar agrietamientos por gradientes térmicos, por transformación de fase. Este problema no se tiene con el TiAl, pero se decide utilizar este ciclo por precaución.

La atmosfera es muy importante ya que el titanio es un elemento que reacciona muy fácilmente con el ambiente. Por esta razón debe ser evitada la contaminación con oxígeno. El uso de un horno vacío es indispensable y permitirá evitar al máximo ese defecto si se aplica una depresión hasta 5×10^{-4} Bares.

4.2 Fase 2.- Caracterización de productos obtenidos por Pulvimetalurgia convencional.

Esta fase consta de dos etapas. En la primera se estudiara la caracterización microestructural del material, obteniendo la geometría de las muestras mediante el método de Arquímedes para obtener la porosidad existente. Se preparara metalográficamente para poder obtener la microestructura de los sinterizados.

En la fase dos se estudiaran las propiedades mecánicas de las muestras: modulo elástico mediante ultrasonidos, rigidez y límite elástico mediante ensayos de flexión y compresión y por último ensayos de micro y macrodureza.

Etapa 2.1 Caracterización microestructural del material

2.1.1 Caracterización geométrica de los sinterizados.

Obtener la densidad y la porosidad abierta según norma UNE-EN ISO 2738 mediante el método de Arquímedes y mediante una sección transversal, preparando la muestra mecanográficamente obteniendo mediante tratamiento de imagen la porosidad existente en la muestra.

2.1.2 Preparación metalográfica para ver mediante microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscop, SEM) y Microscopia óptica (MO) la microestructura.

Sobre un corte transversal se preparara metalográficamente la muestra atacándola con reactivo KROII (91.74% H₂O, 5.5% HNO₃, 2.75% HF). Para poder observar la microestructura, la distribución de las fases y a ser posible la composición de las mismas.

Etapa 2.2. Caracterización de las propiedades mecánicas

2.2.1 Determinación del módulo de elasticidad mediante ultrasonidos.

Se obtendrán las velocidades de transmisión de las ondas longitudinales y transversales. Con estas velocidades pueden determinarse las características elásticas del material ya que son directamente dependientes, obteniendo con ello el modulo elástico de la muestra.

De esta forma y de manera no destructiva obtendremos una propiedad mecánica fundamental en estas muestras.

2.2.2 Ensayos de flexión de las piezas sinterizadas.

Determinando límite de elasticidad y pendiente de flexión, posiblemente se llegue a rotura determinando la resistencia máxima.

Analizar mediante SEM la rotura obtenida de los ensayos a flexión, describiendo el tipo de rotura obtenido.

2.2.3 Realización de microdureza y macrodureza.

Obtener la dureza del material comprobando varios puntos de cada probeta.

Se ha realizado ensayos de dureza y microdureza, con los cuales se mide la resistencia de las muestras a ser penetradas por un indentador (penetrador), aplicando sobre la muestra una pequeña fuerza durante un corto tiempo a través del indentador

El ensayo de dureza se realizara con un durómetro, según normativa *UNE-EN ISO6508-1. Materiales metálicos. Ensayos de dureza Rockwell. Parte 1: Método de ensayo (escalas A, B, C, D, E, F, G, H, K, N, T)*. Aplicando una carga de ensayo preliminar de 98,07 N y una carga de ensayo total de 588,4 N. El ensayo de microdureza, se realizara con un microdurómetro, aplicando una carga de 25g durante 10 segundos con el fin de obtener una huella medible. Se tomaran 4 medidas sobre la muestra.

2.2.4 Ensayo de compresión.

Se realizara conforme norma UNE-EN ISO 7500-1:2006/AC:2009. Sobre 2 probetas de cada temperatura.

Será necesario el uso de una prensa uniaxial con una capacidad de carga de 500KN, para poder conseguir deformación sobre el Titanio.

Se realizara en modo “control de posición” con una velocidad de 0.5mm/min.

Utilización de extensometria para determinar el módulo de elasticidad, obteniendo parámetros de límite elástico y carga máxima de rotura.

4.3 Fase 3.- Caracterización de productos obtenidos por SPS.

Etapa 3.1. Compactación y sinterización mediante SPS.

El procesado de las piezas nos lo facilitó la Corporación Tecnológica Tecnalía Inspiring Business (corporación tecnológica que desarrolla el entorno económico y social a través del uso y fomento de la innovación tecnológica, mediante el desarrollo y la difusión de la investigación.)

Se enviaron a Tecnalía el polvo de TiAl (30µm), y allí se sinterizaron 3 muestras en las condiciones estándares para este tipo de aleaciones.

Se plantea dos temperaturas diferentes 1270°C y 1340°C (lindando la transformación eutectoide) con tiempo y presión recomendados por Tecnalía y una tercera muestra a temperatura de 1270°C con un tiempo y una presión superior, ya que se espera, con ello, una mejor sinterización de material en estas condiciones. La presión y sinterización alcanzada para esta última muestra, fue la máxima establecida por Tecnalía (por razones de seguridad y de integridad del equipo).

Las condiciones de sinterizado finalmente establecidas se recogen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Parámetros de las condiciones establecidas de las diferentes muestras obtenidas por SPS

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Presión (MPa)	Muestra
1270	2	30	1-SPS
1270	6	50	2-SPS
1340	2	30	3-SPS

Las muestras proporcionadas, finalmente, son tres discos de diámetro 30mm y espesor 3mm perfectamente sinterizadas para poder realizar el estudio correspondiente.

Etapa 3.2. Caracterización microestructural del material obtenido mediante SPS.

De manera semejante a la realizada a las muestras obtenidas por Pulvimetalurgia convencional, se determinaran las características microestructurales de las muestras obtenidas por SPS.

3.2.1 Porosidad abierta, cerrada y microestructura del material.

Mediante un corte transversal se preparan metalográficamente las muestras para observar mediante SEM y MO, cuantificando así porosidades y microestructura.

3.2.2 Caracterización microestructural en función de las variables del procesado.

Se realizara un estudio de la microestructura y las fases presentes mediante estudios de microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido.

Etapa 3.3. Caracterización de las propiedades mecánicas del material obtenido mediante SPS

Se obtendrá mediante ensayos de microdureza y ensayos de tracción las propiedades mecánicas de las muestras sinterizadas mediante SPS.

En su comparación con las propiedades mecánicas obtenidas mediante el procesado convencional observaremos el interés de obtener mayor densificación que ofrece el procesado por SPS.

En la Figura 4.3 se observan los diferentes cortes realizados a las muestras recibidas, para los ensayos a realizar.

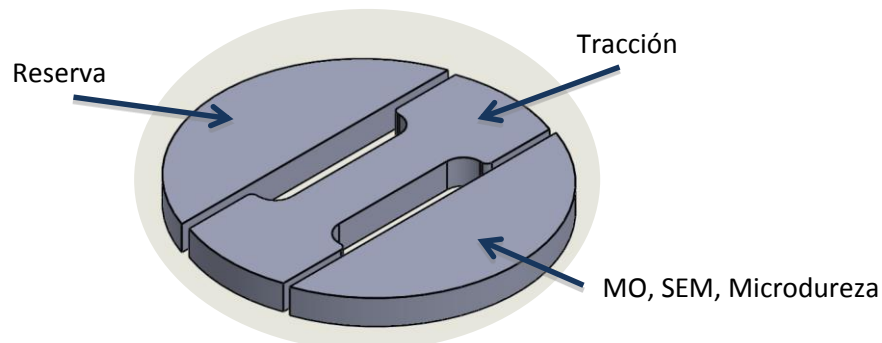


Figura 4.3. Cortes previstos para cada una de las muestras obtenidas mediante SPS.

3.3.1 Ensayos de microdureza para obtener la dureza del material comprobando varios puntos de cada probeta.

Se obtendrá la microdureza del material mediante las mismas técnicas que se utilizaron para muestras obtenidas por pulvimetalurgia convencional, comprobándolo en diferentes puntos de las muestras y comparando los resultados obtenidos en las muestras sinterizadas por SPS con los obtenidos en las muestras sinterizadas por pulvimetalurgia convencional.

3.3.2 Realizar ensayos de tracción.

Debido al tamaño de las muestras recibidas, se ha sustituido los ensayos de compresión previstos para la pulvimetalurgia convencional, por ensayos de tracción. Con ello tendremos una idea de las resistencias conseguidas para cada una de las técnicas de procesado.

Mediante los ensayos a tracción de las 3 muestras sinterizadas en Tecnia obtendremos una gráfica de tensión – deformación donde se obtienen valores de fuerza máxima y deformación máxima. Una vez ensayadas las piezas también se podrá observar el tipo de rotura que se ha producido, por medio de microscopia electrónica de barrido.

Se adjunta a continuación un esquema de la planificación seguida en el trabajo.

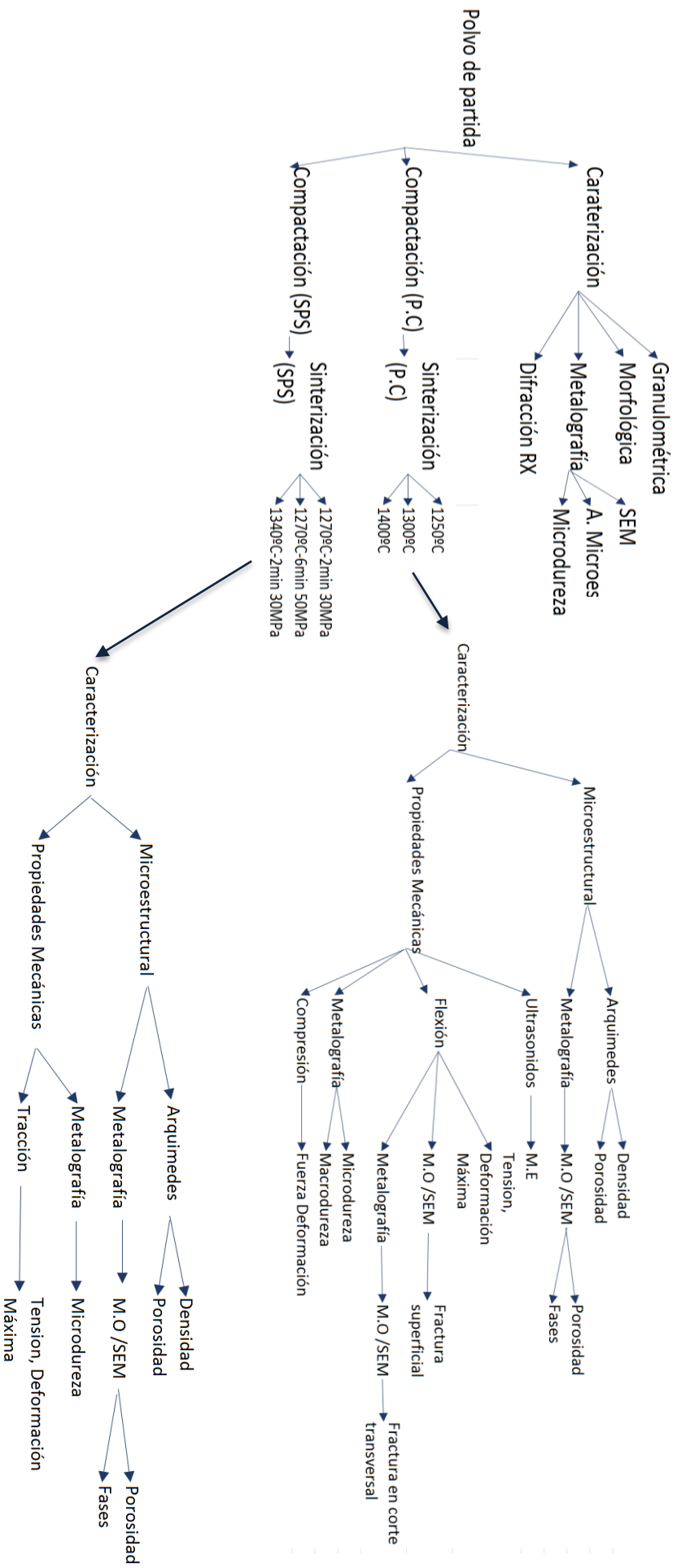


Figura 4.4. Esquema general de la planificación.

5. Desarrollo

De acuerdo a la planificación realizada, tal y como hemos podido observar en el esquema del apartado anterior, el desarrollo de la planificación se ha llevado a cabo del mismo modo. Dando entrada a los distintos apartados de acuerdo con la planificación.

5.1. Selección y caracterización del polvo de partida.

5.1.1 Selección del material de partida.

Toda la caracterización del polvo se va a realizar en este apartado de desarrollo, puesto que es una caracterización de partida necesaria para entender los resultados obtenidos en las muestras sinterizadas.

El material que se utiliza en este proyecto es polvo prealeado con una composición Ti 48Al 2Cr 2Nb % at., atomizado con gas. Este polvo de partida ha sido suministrado por la empresa alemana Crucible Research (CR). con un diámetro de 30 μ m y 150 μ m.

Basándome en los análisis del fabricante tenemos la composición del polvo.

Junto al material de partida suministrado, TiAl 48-2Cr-2Nb, se adjunta el certificado de análisis del polvo, con una composición química que se muestra en la Tabla 3.

Tabla 5.1. Composición química en peso del polvo utilizado en la investigación, facilitado por la empresa CR.

Elemento	%
Ti	Bal
Cr (at%)	1,92
Al (at%)	47,35
Nb (at%)	2,00
Fe (wt%)	0,039
C (wt%)	0,004
N (wt%)	0,001
H (wt%)	0,001

Este polvo tiene forma esférica lo que significa que tiene una buena fluidez en general, pero una mala compactabilidad que posiblemente sea nuestro punto débil, ya que la fluidez no influye para mi investigación.

5.2. Caracterización del polvo.

5.2.1. Caracterización granulométrica, distribución de tamaños.

La granulometría se realiza mediante el equipo Mastersizer 2000.

El equipo utiliza la difracción laser para medir el tamaño de las partículas del polvo de la disolución. Esta técnica consiste en medir la intensidad de luz dispersada cuando un rayo láser pasa a través de una muestra de partículas. En este caso concreto se utiliza un accesorio Hydro 2000SM, este se basa en el uso de un dispersante líquido, de base acuosa, para dispersar la muestra. Las partículas individuales quedan suspendidas en el líquido dispersante. La humectación de las superficies hace disminuir la energía superficial reduciendo las fuerzas de atracción entre partículas que se tocan,

cosa que permite que las partículas se separen y entren en suspensión. Para mantener la muestra en suspensión y homogénea se recircula continuamente a través de la zona de medición.



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

Los resultados de la granulometría para el polvo fino prealeado tienen una distribución de tamaño de partícula media de 30.560 μm (30 μm). La distribución del tamaño de partículas se puede observar en la Figura 5.2.

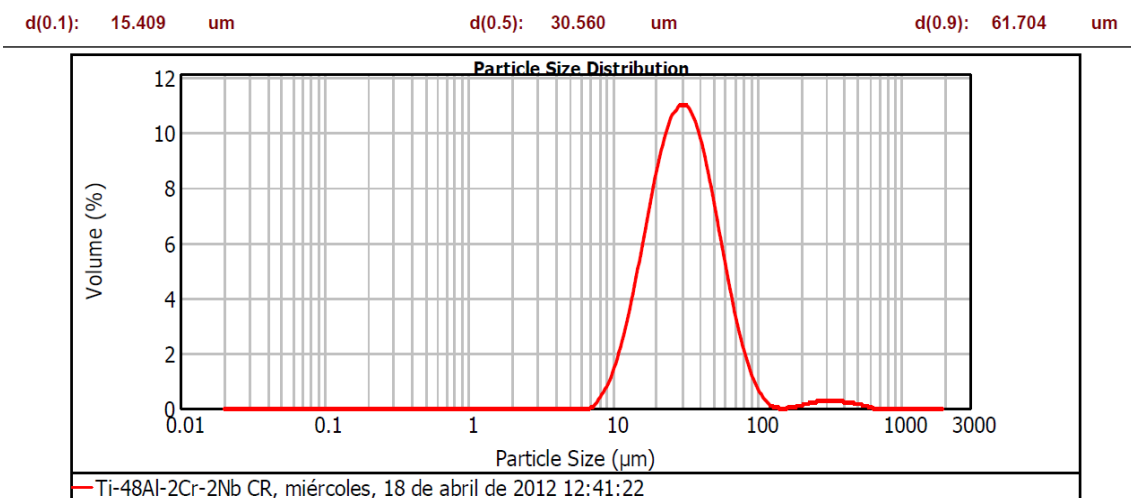


Figura 5.2. Analisis obtenido para el polvo de 30 μm .

Los resultados de la granulometría para el polvo grueso prealeado tienen una distribución de tamaño de partícula media de 155.008 μm (150 μm). La distribución del tamaño de partículas se puede observar en la Figura 5.3.

d(0.1): 113.637 um

d(0.5): 155.008 um

d(0.9): 211.588 um

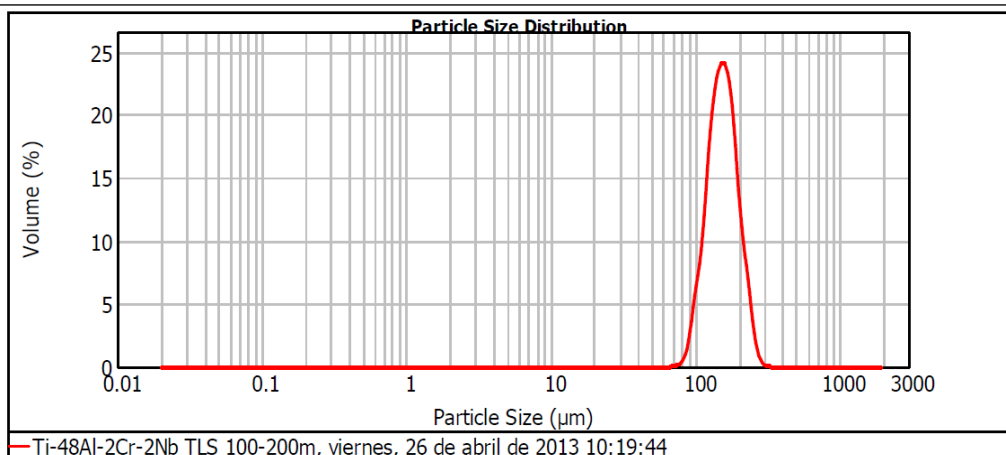


Figura 5.3. Analisis obtenido para el polvo de 150 µm

5.2.2. Caracterización morfológica.

La caracterización morfológica la realizamos mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL modelo JSM 6300 (Figura 5.4). Es un instrumento capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra. Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área del tamaño que deseemos (aumentos) mientras en un monitor se visualiza la información que hayamos seleccionado en función de los detectores que hayan disponibles.

Detector de electrones secundarios (SE): es el que ofrece la típica imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada. Es la señal más adecuada para la observación de la muestra por ser la de mayor resolución.



Figura 5.4. Microscopio electrónico de barrido JSM modelo 63

Detector de electrones retrodispersados (BSE): también ofrece una imagen de superficie aunque de menor resolución. Su ventaja consiste en que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie. Si tenemos una superficie totalmente lisa observaremos distintos tonos de gris en función de que existan varias fases con distintos elementos.

El detector más adecuado para la observación morfológica del polvo es el de electrones secundarios ya que este nos da una fotografía de la superficie del polvo.

Para poder observar el polvo necesitamos realizar una preparación de este, adhiriendo en un portamuestras una pequeña cantidad del mismo

La observación del polvo la realizamos mediante la adhesión de una capa del mismo en una cinta conductora (cinta de carbono), sobre un soporte cilíndrico de cobre.

Por este motivo en el caso de realizar análisis químico mediante la microsonda analítica se puede llegar a obtener una señal correspondiente al carbono de la cinta incluso o al Cobre del soporte.

Cuando se observa la morfología del polvo mediante SEM obtenemos las siguientes micrografías (Figura 5.5), en las que se observa que el polvo tiene una morfología esférica, tal y como se espera cuando el polvo se obtiene por atomización de gas.

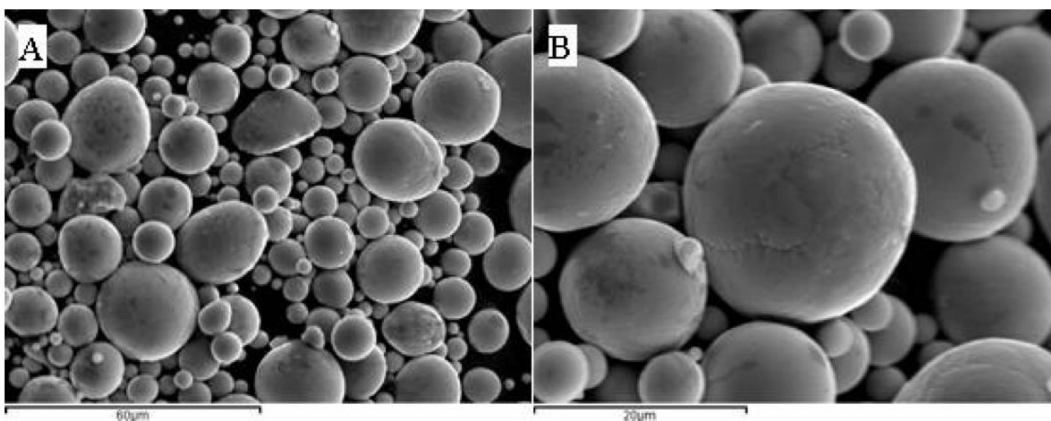


Figura 5.5. Micrografías SEM del polvo de partida (30µm).

- A) Imagen general a 500x del polvo, donde se observa la morfología esférica del mismo y
B) imagen a 2500x, donde se observan los efectos del enfriamiento en la formación de las partículas.

5.2.3. Análisis microestructural.

De igual manera que en el apartado anterior, caracterización morfológica, el equipo más adecuado para poder detectar las diferentes fases del polvo es mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) aunque en este caso concreto el detector que nos interesa es el de electrones retrodispersados.

Para la correcta observación de las fases, se realizara una preparación metalográfica mecánica de manera que obtengamos finalmente el corte transversal del polvo.

Esta preparación consta de diferentes pasos:

- Embutición del polvo.

Esta embutición se realiza en el equipo Struers LaboPress - 3 (Figura 5.6).



Figura 5.6. Embutidora Struers LaboPress – 3

Se vierte el polvo en el hueco del equipo correspondiente dentro de un anillo de cobre para agrupar más polvo, es fundamental controlar la cantidad de polvo vertido, ya que debe penetrar el polímero para que no existan desprendimientos. Posteriormente se vierte la resina sintética en polvo, que polimeriza a alta presión (20 KN) y temperatura (180°C) durante un determinado tiempo (7 minutos en caliente) y seguida de un enfriamiento (7 minutos). El polímero utilizado ha sido el PMMA (Polimetilmetacrilato) y es suministrado en forma de polvo. Se trata de un plástico técnico transparente, muy duro y que resiste muy bien los impactos y los ataques químicos en comparación con otros polímeros por lo que es idóneo para esta aplicación



Figura 5.7 Polvo de 30 μm embutido en resina

Cuando la muestra esta embutida se procede a la preparación metalográfica de la misma para poder ser observada mediante SEM.

- Preparación metalográfica.

La preparación metalografía se realiza en un equipo Struers LaboPol-21, (Figura 5.8) y consiste en desbastar manualmente pasando la muestra con un movimiento lineal por diferentes papeles abrasivos de finura de grano creciente de 500, 1000 y 4000 girando la muestra 90° al cambiar de papel para obtener una superficie plana y pulida.



Figura 5.8. Equipo de desbaste Struers LaboPol-21

El desbastado se realizara hasta que las líneas de paso anterior hayan desaparecido. Posteriormente se realiza un pulido de la muestra utilizando paño con pasta de diamante de $3\mu\text{m}$ y posteriormente con $1\mu\text{m}$ y aceite lubricante.

Obtenemos una superficie exenta de rayas y deformaciones a la cual atacaremos para poder observar su microestructura característica en SEM.

El ataque se realiza con KROLL, siendo la composición del reactivo 85% de H_2O , 5% de HNO y 10% de HF .

- Observación mediante microscopia electrónica.

Una vez preparadas las muestras metalográficamente se observa mediante SEM, utilizando electrones retrodispersados, también se realizan los microanálisis de las mismas.

En las imágenes adjuntas se puede comprobar la estructura dendrítica típica del polvo atomizado (Figura 5.9). En la imagen B se observa las dendritas de colada en los espacios interdendríticos (zonas más oscuras).

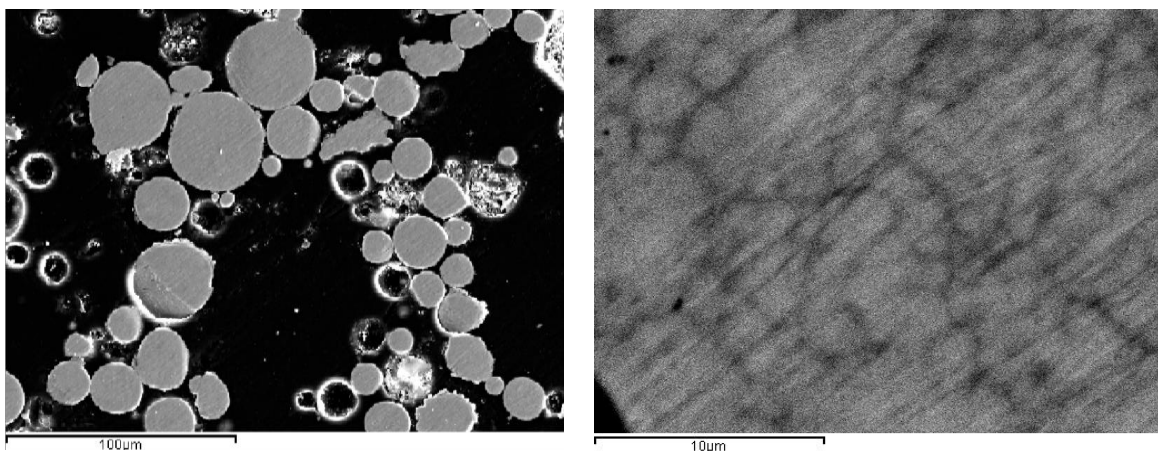


Figura 5.9. Imagen SEM de la preparación metalográfica del polvo ($30\mu\text{m}$). A) 500x B) 5000x

Una vez que están las muestras en el microscopio, también se realizan los microanálisis de las mismas.

Del corte transversal del polvo observado mediante microscopia electrónica, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla C de la Figura 5.10 y los puntos donde se realizan los microanálisis se indican en la imagen B de la Figura 5.10, junto con los espectros que se obtienen con el programa utilizado.

Los resultados para los espectros 2 y 3 son muy parecidos, sin embargo, para el espectro 1 el pico del niobio que aparece en 2,2 keV del eje de abscisas es menor, ocurre lo mismo para el titanio que aparece en 4,5 keV y el cromo que está en el 5,4 keV.

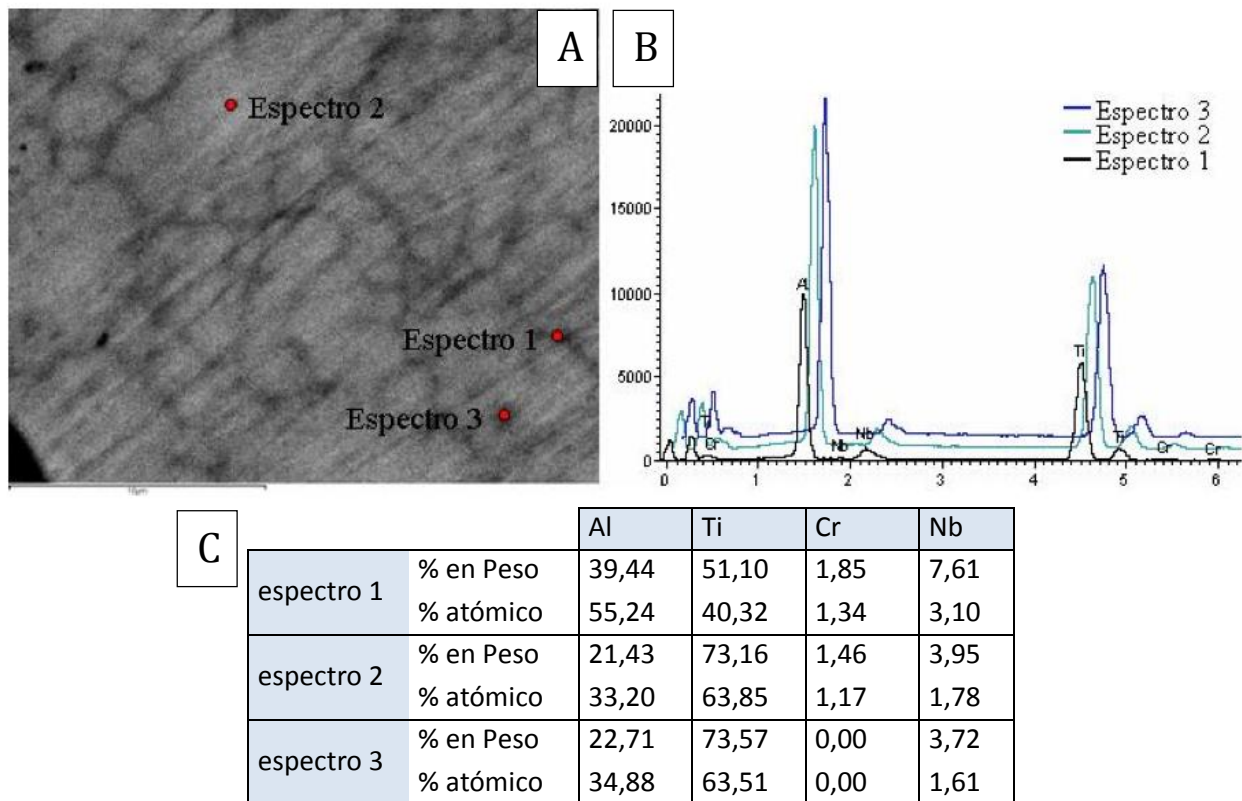


Figura 5.10. A). Imagen SEM mediante electrones retrodispersados, con la posición de los análisis realizados al polvo de 30µm, B). espectros de BS de los análisis realizados sobre la imagen A, C). Cuantificación de estos espectros de la figura B.

El espectro 1 se correspondería con la fase Ti_3Al , y el espectro 2 y 3 con fases de mayor porcentaje en Titanio (TiAl), estos resultados no son muy fiables ya que por el efecto de vecindad no podemos garantizar la composición en los puntos seleccionados. La diferencia en los resultados obtenidos pueden deberse a que el espectro 1 haya sido obtenido en una intercara de solidificación y por tanto la composición no sería exactamente la misma. A pesar de que en el espectro aparece el pico perteneciente al cromo, el software no detecta contenido de cromo en el espectro 3.

5.2.4. Fases cristalinas.

Las fases cristalinas se obtienen por difracción de rayos X (XRD). Este análisis se realiza mediante un difractómetro de rayos X Bruker modelo D2 Phaser (Figura 5.11).



Figura 5.11. Difractómetro Bruker modelo D2 Phaser

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

El ensayo se realiza para obtener la caracterización estructural del polvo de partida. Mediante el estudio publicado por otros autores sabemos las diferentes estructuras existentes pertenecientes a intermetalicos del tipo TiAl (γ) y Ti_3Al (α_2). Con este ensayo se intenta confirmar la aparición de estos dos intermetalicos.

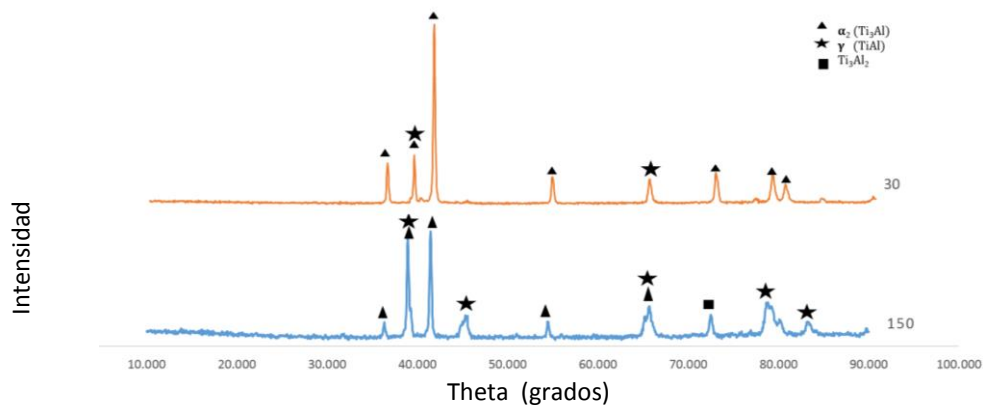


Figura 5.12. Difractogramas de difracción de rayos X del polvo con tamaño de partícula de 30 μ m y el polvo con tamaño de partícula de 150 μ m, utilizados en la investigación.

La figura 5.12 muestra los difractogramas de los diferentes polvos aleados de TiAl utilizados en la investigación. Como se observa los polvos mayores de 150 μ m principalmente se obtiene fase α_2 con una pequeña cantidad de γ . Con el polvo de 30 μ m se obtiene mayor cantidad de fase α_2 , al igual que el estudio realizado por Huang et al. (HUANG, 2012)

El incremento de contenido de fase α_2 en el polvo más fino puede ser atribuido a una velocidad de enfriamiento rápida. Debido a que la velocidad de enfriamiento durante la atomización del gas puede llegar hasta 10³-10⁴ K/s se generan polvos fuera del equilibrio. Sin embargo, la transformación de α a α_2 es inevitable incluso a velocidades de enfriamiento altas. Como resultado, se obtiene gran cantidad de fase α_2 en polvo fino. En el polvo más grueso la velocidad de enfriamiento disminuye haciendo que una pequeña cantidad de fase γ precipite en los polvos aleados de TiAl. (HUANG, 2012)

5.2.5. Caracterización mecánica.

Para la caracterización de mecánica del polvo se realizan ensayos de microdureza sobre varias partículas de los diferentes polvos estudiados.

Para realizar la microdureza es necesario la una preparación de dicho polvo para poder obtener un corte transversal de las partículas tal y como se explica en el apartado 5.2.3 y realizar sobre él la medición.

Para el ensayo de microdureza se ha utilizado un microdurómetro SHIMADZU HMV, como el que se muestra en la figura y un indentador Vickers, con punta piramidal de base cuadrada. Con la siguiente expresión se determina la dureza del material estudiado:

$$HV = \frac{1.85 * 1000 * P}{d^2} \quad (1)$$

Siendo P la fuerza aplicada y d la media de las dos diagonales medidas sobre la huella.



Imagen 5.13. Microdurómetro SHIMADZU HMV.

En este caso se ha aplicado una carga de 25 g durante 10 segundos con el fin de obtener una huella fácilmente medible. Se han tomado 4 medidas para cada una de las muestras. A continuación se han medido las dos diagonales principales de la huella de la penetración y se ha calculado la dureza Vickers según la expresión anterior.

5.3. Compactación y sinterización convencional

5.3.1. Compactabilidad y Compactación.

Para poder obtener una muestra homogénea y poder trabajar sobre ella, lo primero que se realiza es la compactación del polvo de partida. Para saber que presión es la adecuada se comienza compactando los polvos a presiones de 400MPa, 500MPa, 600MPa y a 700MPa y obtener con ello la curva de compactabilidad del polvo. En la extracción de la muestra de la matriz observamos que con las diferentes presiones de compactación no conseguimos cohesión entre las partículas en ningún caso, por lo que procedemos a añadir un adhesivo para poder conseguir que la muestra sea lo suficientemente consistente como para trabajar con ella.

Esto también hace que tengamos que definir una presión de compactación baja para poder conseguir piezas sin grietas, estableciéndose 0,6g de adhesivo como cantidad adecuada, ya que con esa cantidad conseguimos una pieza consistente.

Esta pieza en verde diferirá con las dimensiones de la pieza final ya que en el sinterizado se producen variaciones de volumen.

Finalmente se obtienen:

- 15 muestras cilíndricas de diámetro 10mm y altura 10mm aproximadamente. (5 muestras para cada temperatura) de polvo de 30 μ m.
- 10 muestras de 20mm y altura 10mm aproximadamente con polvo de 150 μ m de TLS Technik Spezialpulver, para sinterizar a la temperatura que mejor resultados (menor porosidad) obtengamos de las muestras anteriores
- 6 muestras de 29x11x4,5mm, con polvo de diámetro medio de 30 μ m de Crucible Research (CR), sinterizadas a temperatura de 1300°C, para realizar los ensayos de flexión.

La compactación se realiza en una prensa uniaxial manual con capacidad hasta 25 Tn, en frío (Figura 5.14), de 6 g de TiAl en polvo en una matriz de acción simple, que será el negativo de la geometría de la pieza que se quiere obtener, mediante una presión de 400MPa.



Figura 5.14. Prensa manual de acción simple (uniaxial).

5.3.2. Sinterización de compactos.

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

Se realizan sinterizados a diferentes temperaturas para poder comparar la diferencia de resultados con la variación de la temperatura.

La sinterización en sí se lleva a cabo a 1250, 1300 y 1400°C durante 2 horas.

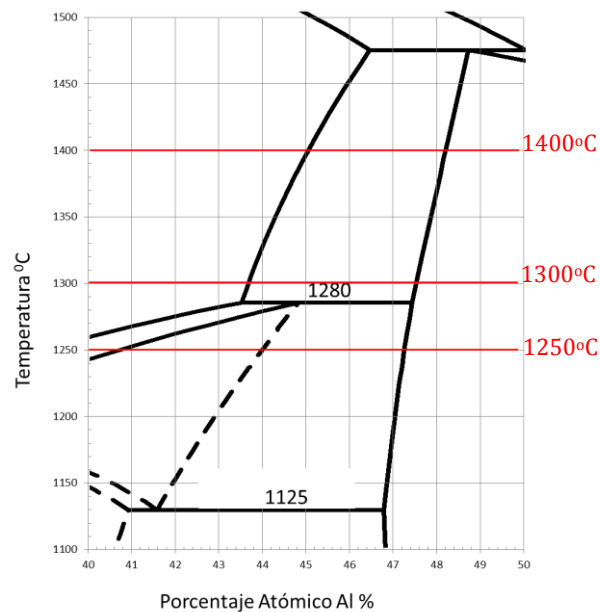


Figura 5.15. Zoom zona de sinterización en el diagrama de equilibrio TiAl

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

Se realizaran 4 sinterizaciones.

Tabla 5.2. Condiciones de las muestras sinterizadas mediante pulvimetalurgia convencional.

	Temperaturas / nº muestras / polvo utilizado	Denominación
1º	1250°C (5 probetas de ϕ 10mm) polvo 30 micras.	1-PC
2º	1300°C (5 probetas de ϕ 10mm y 6 rectangulares) polvo 30 micras.	2-PC
3º	1400°C (5 probetas de ϕ 10mm) polvo 30 micras.	3-PC
4º	1400°C (10 probetas de ϕ 20mm) polvo 150 micras.	4-PC

El horno para la sinterización de las muestras es un horno de vacío Carbolite modelo HVT 15/75/450 (Figura 5.16).



Figura 5.16. Horno Carbolite modelo HVT 15/75/450

5.4. Caracterización I del material sinterizado por Pulvimetalurgia convencional.

5.4.1. Caracterización microestructural del material

- **Determinación de la densidad, porosidad y contracción.**

Una vez sinterizadas, las muestras se pesan mediante el método de Arquímedes para obtener porosidad abierta, con este método obtenemos las densidades de las muestras.

Este método consiste en sumergir las muestras en un vaso de agua, haciendo que el agua ejerza un empuje sobre el cuerpo sumergido igual a su peso. Este ensayo se realiza según norma UNE-EN ISO 2738 "Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Materiales metálicos permeables sinterizados. Determinación de la densidad, contenido de aceite y porosidad abierta".

La densidad teórica del material es de $4,3 \text{ g/cm}^3$. La densidad del agua es $0,995 \text{ g/cm}^3$ y la densidad de la parafina $0,9 \text{ g/cm}^3$.

Se obtendrán el peso de la muestra sinterizada, peso de la muestra con el soporte para ser sumergida en parafina, peso con la parafina y peso con la parafina en agua.

Con estos datos y las formulas siguientes obtendremos Volumen de la muestra (ecuación 2), densidad húmeda (Arquímedes, ecuación 3) y Porosidad abierta (ecuación 4).

$$V = \frac{m_a - m_w}{\rho_{agua}} \quad (2)$$

$$\rho = \frac{m_a}{V} \quad (3)$$

$$\%Porosidad = \frac{(m_a - m_2) \cdot \rho_{agua}}{(m_a - m_w) \cdot \rho_{parafina}} \cdot 100 \quad (4)$$

- **Preparación metalográfica para ver mediante microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscop, SEM) y Microscopia óptica (MO) la microestructura.**

La observación de la porosidad y la distribución de las fases la realizaremos mediante microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido.

Para ello realizaremos una preparación convencional de las cortes transversales de las muestras cilíndricas sinterizadas a temperaturas de 1250°C, 1300°C y 1400°, tal y como se muestra en la figura 5.17.

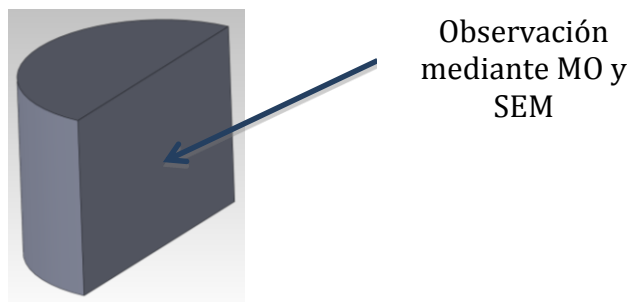


Figura 5.17. Sección de la muestra preparada metalográficamente para su observación mediante MO y SEM

Los pasos seguidos para la preparación metalografía de las muestras ha sido la optimizada en estudios anteriores, ya que el titanio es un material difícil de preparar sino se tienen en cuenta ciertos pasos, debido a que a la hora de desbastar se puede generar una gran deformación plástica que distorsione y enmascare las características reales del material. También hay que tener en cuenta que se está trabajando con materiales con una porosidad relativamente alta.

Se ha preparado una muestra de cada una de las temperaturas de sinterización, para poder observar mediante microscopia óptica la porosidad existente en la muestra.

El proceso a seguir ha sido el siguiente:

- Corte de las muestras.

Las muestras se han cortado por la mitad para poder estudiar la parte interna y superficial de las probetas y de esta forma apreciar diferencias entre la superficie y el interior del material. Los cortes se han llevado a cabo en una cortadora de precisión Accutom-50 de Struers. Este tipo de cortadoras de precisión permiten el control de todos los parámetros que afectan al corte (posición de la muestra, velocidad de giro del disco, velocidad relativa entre la muestra y el disco, etc.). hay que tener una mucho cuidado cuando se hacen los cortes ya que si la velocidad es muy elevada o la

refrigeración no es suficiente podría haber una modificación de la microestructura de la muestra. La cortadora Accutom-50 de Struers se muestra en la siguiente figura:



Figura 5.28. Cortadora Accutom-50.

- Embutición de las muestras.

La embutición de las muestras se realiza igual que la embutición del polvo realizado anteriormente en el apartado 1.2 caracterización del polvo.

- Preparación metalográfica.

Esta preparación al igual que la embutición se realiza con el mismo proceso que se ha preparado el polvo en el apartado 1.2 caracterización del polvo.

- Microscopia óptica

Mediante microscopia óptica se ha podido observar tanto la porosidad existente como la homogeneidad obtenida. Para una correcta observación de la microestructura se han atacado las muestras con reactivo Kroll (3 ml HF, 6 ml HNO₃, 100 ml H₂O). El procedimiento seguido ha consistido en pasar, durante unos pocos segundos, un trozo de algodón previamente mojado en el reactivo, sobre la superficie de las probetas ya pulidas con la ayuda de unas pinzas. Se ha repetido este proceso hasta que se ha conseguido revelar la microestructura.

Obtenemos imágenes a 50x, las cuales les hacemos un tratamiento de imagen para poder obtener y comparar la porosidad existente en las muestras.

- Microscopia electrónica de barrido.

La microscopia electrónica ofrece una mejor observación de la microestructura, en concreto la Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). El equipo utilizado ha sido un JEOL JSM 6300. Como ya se ha explicado anteriormente, nos permite obtener detalles de las muestras. Se han tomado imágenes tanto por electrones secundarios como por electrones retrodispersados que nos permite identificar las diferencias de composición de la muestra por de las diferencias de pesos atómicos a partir de distintas tonalidades en la escala de grises. Para la observación mediante SEM las muestras han sido atacadas mediante reactivo KROLL.

- Ataque de muestras

Para el ataque de la superficie pulida de las muestras se ha empleado el reactivo KROLL (10 ml HNO₃, 8 ml HF y 82 ml H₂O), el ataque se realizó por frotación con algodón por tiempos entre 10 y 30 segundos, revelándose la microestructura de la superficie pulida.

5.5. Caracterización de las propiedades mecánicas.

Mediante ensayos de ultrasonidos, flexión a tres puntos y compresión se obtendrán de los compactos de TiAl el modulo elástico, rigidez, resistencia.

5.5.1 Determinación del módulo de elasticidad mediante ultrasonidos.

El ensayo de ultrasonidos es un ensayo no destructivo (END) con el que se obtienen entre otras características elásticas del material. Es una técnica muy apropiada al tipo de muestra que se obtiene ya que tiene en cuenta la porosidad del material y, por el tipo de medición que realiza, ejecuta una media del módulo elástico de todo el espesor de la muestra. En este ensayo se mide la velocidad de las ondas ultrasónicas al desplazarse en el material, por este motivo aunque el material no sea del todo homogéneo la velocidad que se obtiene es la relativa a todas las velocidades de la muestra por lo que se obtiene un valor global del material. Este tipo de ensayo no necesita ningún tipo de preparación previa sobre los materiales obtenidos después del sinterizado.

El equipo utilizado ha sido un KRAUTKRAMER USM 35 (imagen 5.19). Mediante esta técnica, se han medido la velocidad transversal y longitudinal de propagación de la onda ultrasónica y a partir de la ecuación 5 para el calculado del módulo elástico:

$$E = \rho \frac{3V_L^2 V_T^2 - 4V_T^4}{V_L^2 - V_T^2} \quad (5)$$

Donde VL es la velocidad longitudinal, VT es la velocidad transversal en Km/s y ρ la densidad en g/cm³. El equipo utilizado y el esquema básico del mismo se muestran en la siguiente figura:

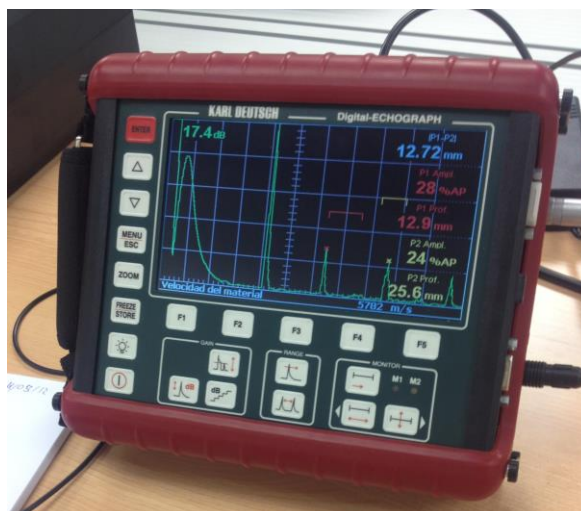


Figura 5.19. Equipo de ultrasonidos KARL DEUTSCH modelo ECHOGRAPH 1090.

5.5.2 Ensayos de flexión de las piezas sinterizadas.

El ensayo de flexión se realiza en una Máquina Universal de Ensayos estáticos de 50kN INSTRON modelo 4204 (Figura 5.20), con utillaje correspondiente para realizar este ensayo.



Figura 5.20 Máquina Universal de Ensayos estáticos de 50kN INSTRON modelo 4204 (ITM).

La muestra a ensaya es rectangular de 290x110x45mm, cuyas propiedades queremos determinar, biapoyada en sus extremos (190mm distancia entre apoyos) y se somete a flexión mediante una pieza con un determinado radio de acuerdo que incide en la muestra al estar fijado a la parte móvil de la prensa.

Los ensayos a flexión en tres puntos se llevan a cabo según norma UNE-EN ISO-3325.

La velocidad de cruceta es de 0.5mm/min y la resistencia a flexión se expresa de acuerdo a la Ecuación 6, donde “F” es la fuerza aplicada en el centro de la probeta, “α” es el ancho de la probeta, “e” el espesor y “l” es la separación existente entre los puntos de apoyo laterales de la probeta.

$$\sigma = \frac{3 * F * L}{2 * \alpha * e^2} \quad (6)$$

Teniendo en cuenta que la deformación se puede definir de acuerdo a la Ecuación 7, se puede describir la rigidez a flexión como la división entre la resistencia máxima y la deformación según la Ecuación 8. Esta es la expresión de la rigidez para una viga biapoyada cargada en el centro. En estas ecuaciones e representa el espesor de la probeta, “a” es el ancho, “despl” es el desplazamiento en el punto calculado y l es la distancia entre los puntos de apoyo en el ensayo a flexión.

Se habla de rigidez y no de módulo de elasticidad porque para metales porosos se produce cierta plasticidad en el tramo elástico y consecuentemente la ley de Hook no tiene validez.

$$\varepsilon = \frac{6 * e * desp}{l^2} \quad (7)$$

$$pendiente = \frac{F * l^2}{4 * \alpha * desp * e^2} \quad (8)$$

Del ensayo de flexión a tres puntos se obtendrán gráficos de fuerza-desplazamiento como el que se muestra en la figura 5.21. La zona de acomodamiento es el tramo en que la probeta y los platos se acoplan hasta que empieza a transmitirse la carga satisfactoriamente. La aparición de esta zona está ligada al equipo de ensayo y por lo tanto no se puede evitar pero si corregir.

Para ello se traza la resta que mejor se ajuste a la pendiente de la curva y del punto de corte de dicha resta con el eje de abscisas se obtiene la corrección del pie, es decir, el valor de desplazamiento que ha de restársele a los siguientes para compensar el efecto y desestimar así la existencia de la zona de acomodamientos.

La pendiente de la recta de proporcionalidad es la rigidez y se puede calcular de acuerdo a la Ecuación 8, tal y como se ha comentado anteriormente. La resistencia a flexión se calculara de acuerdo a la Ecuación 6 y el valor de fuerza asociado será el mostrado como F_{max} en la figura 5.21. En cuanto a la energía absorbida durante el ensayo y para su cálculo se aproxima a la forma de un triángulo teniendo en cuenta la recta de proporcionalidad estimada, es decir, teniendo en cuenta la corrección del pie.

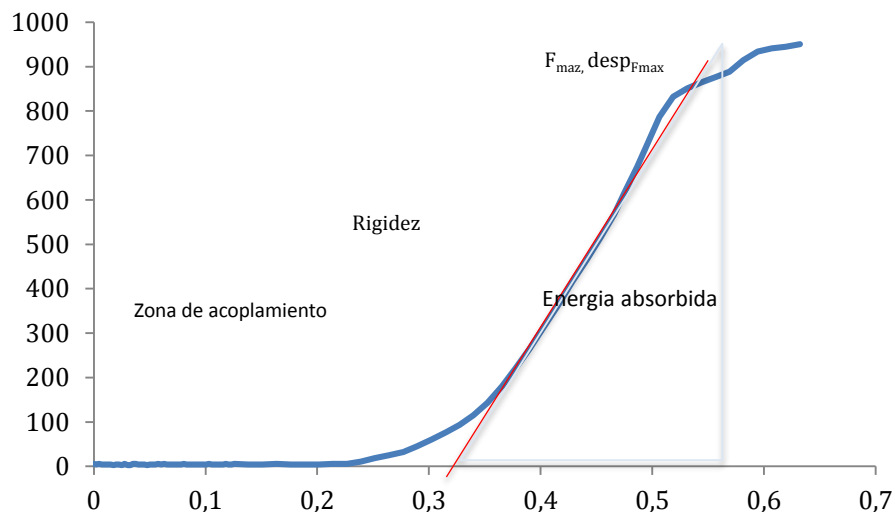


Figura 5.21. Curva fuerza-desplazamiento en ensayo de flexión a tres puntos.

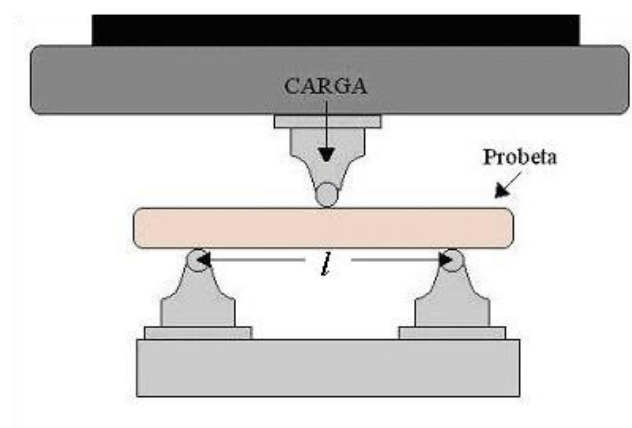


Figura 5.22. Esquema del útil para los ensayos de flexión.

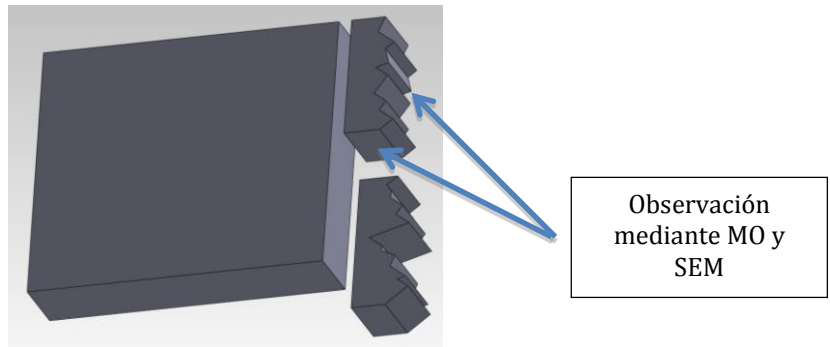


Figura 5.23. Cortes previstos para cada una de las muestras

De las 6 muestras sinterizadas se desechan la numero 2 y 3 ya que después del sinterizado se han encontrado fisuras en ellas.

Una vez ensayadas las probetas a flexión, se procede a su preparación metalográfica para su observación mediante microscopia electrónica de barrido, tanto para ver la fractura directamente como la zona más próxima a ella.

Este análisis fractográfico tiene como objetivo determinar el tipo de fractura, ya que cuando las fracturas se producen a temperatura ambiente el modo de fractura que se espera encontrar es la descohesión transgranular o clivaje, si los ensayos se realizaran a temperaturas elevadas, el modo de fractura variaría de clivaje a intergranular (XIAO, 2009).

5.5.3 Realización de microdureza y macrodureza.

Se han realizado ensayos de dureza y microdureza, con los cuales se mide la resistencia de las muestras a ser penetradas por un indentador (penetrador), aplicando sobre la muestra una pequeña fuerza durante un corto tiempo a través del indentador. Después de la descarga se observa la huella dejada por el penetrador sobre la superficie de la muestra, resultado de la deformación plástica del material. En función de las dimensiones de esta huella se puede determinar la dureza del material.

El ensayo de dureza se realiza con un durómetro marca Centaur modelo HBRVU-187.5 Brinell Rockwell and Vickers Optical Harness Tester.



Figura 5.24. Durómetro marca Centaur modelo HBRVU-187.5 Brinell Rockwell and Vickers Optical Harness Tester.

Se realiza el ensayo según normativa *UNE-EN ISO6508-1. Materiales metálicos. Ensayos de dureza Rockwell. Parte 1: Método de ensayo (escalas A, B, C, D, E, F, G, H, K, N, T)*. Aplicando una carga de ensayo preliminar de 98,07 N y una carga de ensayo total de 588,4 N.

Se realiza un ensayo de dureza Rockwell, escala de dureza H con un penetrador de bola de acero de 1/8 pulgadas, obteniendo una medición directa.

Para el ensayo de microdureza se ha utilizado el microdurómetro con el que se obtuvo la microdureza del polvo.

En este caso se ha aplicado una carga de 25 g para todas las probetas durante 10 segundos con el fin de obtener una huella fácilmente medible. Se han tomado 4 medidas para cada una de las muestras.

5.5.4 Ensayo de compresión.

Se realizara conforme norma *UNE-EN ISO 7500-1:2006/AC: 2009*. Sobre 2 probetas de cada temperatura.

El equipo utilizado es la prensa Instron modelo 1343 (uniaxial con una capacidad de carga de 500KN, figura 5.25) para poder conseguir deformación sobre el Titanio.

Se realizara en modo “control de posición” con una velocidad de 0.5mm/min.

Utilización de extensometría para determinar el módulo de elasticidad, obteniendo parámetros de límite elástico y carga máxima de rotura.

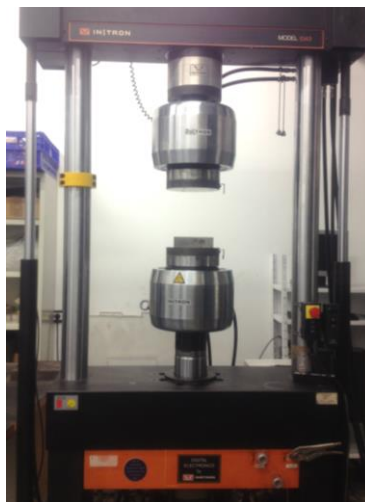


Figura 5.25. Prensa Instron 1343

Del ensayo de compresión uniaxial se recogen datos de fuerza y desplazamiento de modo que da lugar a la creación de gráficos como el mostrado en la figura 5.26.

Al igual que en el ensayo a flexión a tres puntos, al principio del ensayo aparece una zona de acondicionamiento de la probeta y los platos. Se trata de un efecto común a ambos ensayos porque está asociado a la máquina de ensayos de donde se realizan.

La pendiente de la recta nos da la rigidez a compresión. La resistencia máxima alcanzada en el ensayo se asocia con el punto más elevado de la curva.

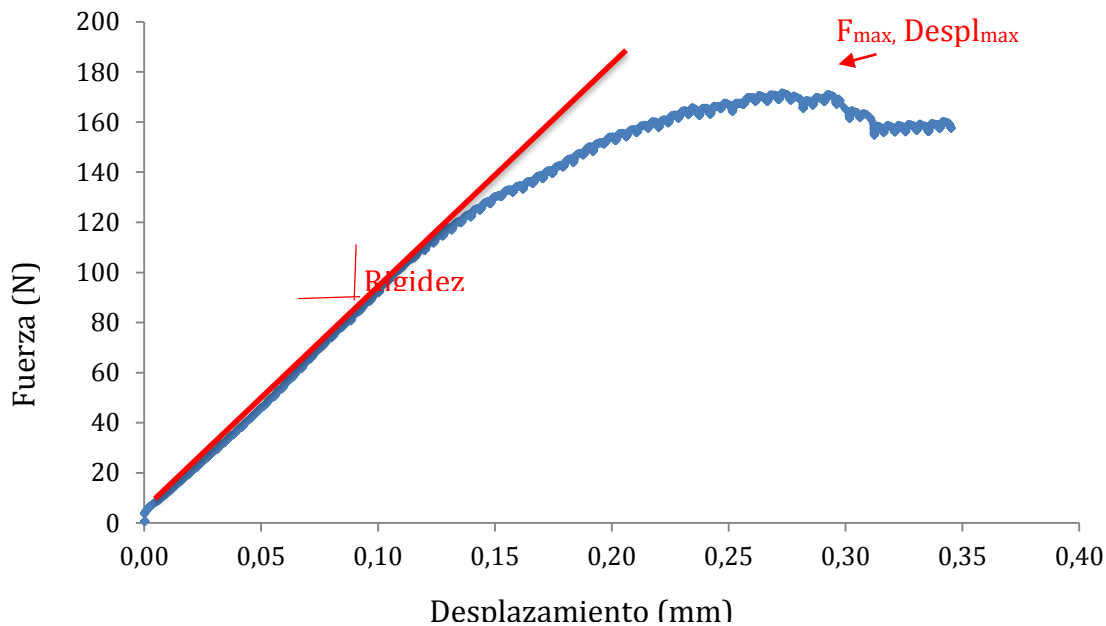


Figura 5.26. Curva Tensión-deformación en ensayo de compresión.

5.6.- Caracterización de productos obtenidos por SPS.

5.6.1 Caracterización microestructural del material obtenido mediante SPS.

- **Porosidad abierta, cerrada y microestructura del material.**

Con estas condiciones de sinterizado existentes, se puede estudiar la influencia de la temperatura, y como consecuencia se espera encontrar diferentes microestructuras para las dos temperaturas aplicadas. También puede ser interesante considerar la variación en el tiempo de procesado que se produce para las muestras 1-SPS y 2-SPS, aunque hay que tener en cuenta que la presión que se aplica durante el procesado es diferente.

A continuación se realiza el estudio de la densidad y porosidad utilizando el método de Arquímedes según se ha explicado en el apartado 2.1 en las muestras sinterizadas mediante SPS.

Se realizan pesadas de las muestras tanto en seco como en húmedo para poder determinar la porosidad cerrada y posteriormente se recubren con parafina volviendo a pesar en seco (recubierta con parafina) y en húmedo (recubierta con parafina) para obtener así la porosidad abierta.

- **Caracterización microestructural en función de las variables del procesado.**

Se ha procedido a preparar metalográficamente las muestras mediante el procedimiento explicado en el apartado 2.2. Observando las probetas por microscopía electrónica.

5.6.2. Caracterización de las propiedades mecánicas del material obtenido mediante SPS

- **Ensayos de microdureza para obtener la dureza del material comprobando varios puntos de cada probeta.**

En ensayo de microdureza para las muestras por SPS se ha realizado con el mismo procedimiento que se ha utilizado para las muestras de pulvimetalurgia convencional, especificado en el apartado 2.2.3. Obtenido la dureza del material al ser penetrado por un indentador.

- **Ensayos de tracción.**

El ensayo de tracción se realiza en una Máquina Universal de Ensayos estáticos con la que se han realizado los ensayos de flexión anteriores.

Las probetas (Figura 5.27) han sido mecanizadas en un centro de mecanizado Kondia HM 1060 con una herramienta ISCAR con Cuerpo multimaster de diámetro 12mm y radio 2mm. Con unas revoluciones aproximadas de 800rpm, un avance de 80mm por minuto y una profundidad de pasada de 0,2mm. La muestra perteneciente a la 2-SPS se rompe al intentar mecanizar la probeta de tracción a causa de su fragilidad, dejándonos sólo con la muestra 1- SPS y 3-SPS para realizar dicho ensayo.



Figura 5.27 Probetas de tracción, A) antes del ensayo y B) muestra 3 después del ensayo.

El ensayo de tracción consiste en someter una pieza de forma cilíndrica o prismática de dimensiones normalizadas a un esfuerzo de tracción continuo. Esta pieza se denomina probeta. Considerando que la probeta de longitud inicial l_0 con una sección inicial A_0 y es sometida a una fuerza F perpendicular a la sección de la probeta, se define el esfuerzo o tensión σ , ver ecuación (9), como la fuerza aplicada a la probeta por unidad de sección transversal A_0 .

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (9)$$

Sus unidades en el sistema internacional son $N/m^2 = Pa$ (Pascal).

En este ensayo se mide la deformación o alargamiento de la probeta entre dos puntos fijos de la misma a medida que se incrementa la carga aplicada. Definimos la deformación unitaria de la probeta como el cociente entre el cambio de longitud o alargamiento experimentado y su longitud inicial, ver ecuación (10). A veces se utiliza el porcentaje de alargamiento.

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (10)$$

Generalmente se representa el alargamiento obtenido frente a la tensión, con estos dos valores se puede observar el comportamiento del material frente al esfuerzo (Figura 5.27). La representación más común del material suele presentar dos zonas en cuanto a su comportamiento ante un esfuerzo

de tracción, una zona elástica y otra zona plástica, en las que a su vez se pueden observar dos comportamientos diferenciados para cada una de ellas.

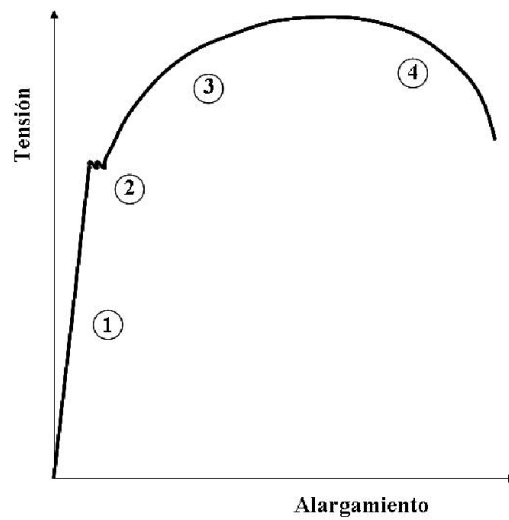


Figura 5.28 Diagrama de esfuerzo-deformación [20].

La zona elástica se caracteriza porque al cesar las tensiones aplicadas, los materiales recuperan su longitud inicial. Dentro de la zona elástica se pueden distinguir dos zonas, una primera zona de proporcionalidad, donde el alargamiento unitario es proporcional a la tensión ejercida ($\sigma = \text{constante} \cdot \epsilon$). La constante de proporcionalidad se representa por la letra E, se llama módulo elástico longitudinal o módulo de Young y es característico del material. Y una segunda zona no proporcional donde el material se comporta de forma elástica pero no existe una relación proporcional entre tensión y deformación. La tensión a partir de la cual deja de cumplirse la relación proporcional entre tensión y deformación se conoce como límite de proporcionalidad (σ_P) y al alcanzarlo se deja de cumplir la ley de Hooke. La tensión máxima alcanzada en la zona elástica se denomina límite de elasticidad o límite elástico σ_E y es la tensión a partir de la cual las deformaciones dejan de ser reversibles y la probeta ya no recupera su longitud inicial. En este punto se puede dar el fenómeno de fluencia. La fluencia es fenómeno de deformación brusca que se produce sin incremento de carga cuando se alcanza cuando llegamos al límite de fluencia (σ_F). Se debe a la liberación de las dislocaciones que han sido bloqueadas por las impurezas o los elementos de aleación del material. No todos los materiales presentan este fenómeno, de forma que hay veces que no se aprecia claramente la transición entre la deformación elástica y plástica.

En la zona plástica se ha rebasado la tensión del límite elástico y el material ya no recupera su longitud original, aunque dejemos de aplicar tensiones de tracción y por lo tanto su longitud es mayor que l_0 . Dentro de la zona plástica también se distinguen otras dos zonas. La zona de deformación plástica uniforme o zona de límite de rotura, donde se consiguen grandes alargamientos con un pequeño incremento de tensión.

Existe un límite de rotura o tensión de rotura σ_R que corresponde al valor máximo de la tensión observable en el diagrama tensión-deformación. A partir de este momento la probeta se considera rota aunque físicamente no lo esté. La otra zona es denominada zona de rotura, zona de estricción o zona de deformación plástica localizada. En esta las deformaciones son localizadas y el material se deforma hasta la rotura aunque disminuya la tensión. La sección de la probeta se reduce drásticamente, esto se conoce como la estricción del material. La estricción es la responsable del descenso de la curva tensión-deformación.

Los materiales frágiles no sufren estricción ni deformaciones plásticas significativas, rompiéndose la probeta de forma brusca (Figura 5.29). Una vez terminado el ensayo se determina la carga de rotura, carga última o resistencia a la tracción que es la máxima resistida por la probeta dividida entre su sección inicial.

También interesan el alargamiento en porcentaje y la estricción que se produce en la zona de rotura no recupera su longitud original, aunque dejemos de aplicar tensiones de tracción y por lo tanto su longitud es mayor que l_0 . Dentro de la zona plástica también se distinguen otras dos zonas. La zona de deformación plástica uniforme o zona de límite de rotura, donde se consiguen grandes alargamientos con un pequeño incremento de tensión.

Existe un límite de rotura o tensión de rotura σ_R que corresponde al valor máximo de la tensión observable en el diagrama tensión-deformación. A partir de este momento la probeta se considera rota aunque físicamente no lo esté. La otra zona es denominada zona de rotura, zona de estricción o zona de deformación plástica localizada. En esta las deformaciones son localizadas y el material se deforma hasta la rotura aunque disminuya la tensión. La sección de la probeta se reduce drásticamente, esto se conoce como la estricción del material. La estricción es la responsable del descenso de la curva tensión-deformación.

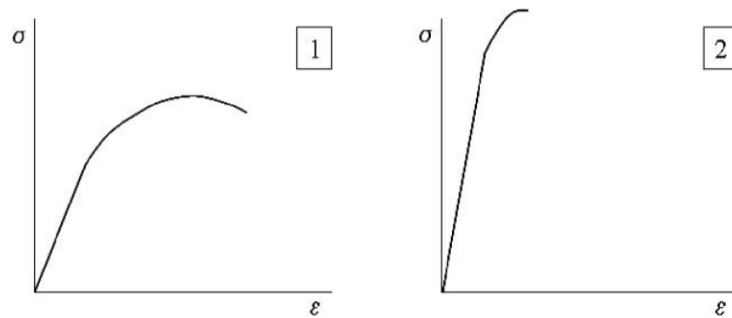


Figura 5.29 Ejemplo de diagramas de tensión-deformación. 1) se corresponde con un material dúctil, 2) se corresponde con un material frágil de alta resistencia.

Otras características que se pueden obtener son la resiliencia y la tenacidad, que son respectivamente la energía elástica y total absorbida y vienen representadas por el área comprendida bajo la curva hasta el límite elástico, para el caso de la resiliencia, y hasta rotura, para la tenacidad.

Las longitudes de los ensayos, superficies, % de alargamiento y estricción se presentan en la Tabla 5.3

Tabla 5.3 Longitudes, superficies, % de alargamiento y estricción medidos en las probetas antes y después del ensayo. (mm)

probeta	L_0	L_f	a_0	a_f	b_0	b_f
1	9,51	9,78	3,73	3,72	3,29	3,27
3	9,31	9,87	4,17	4,13	2,7	2,67

probeta	S_0 (mm)	S_r (mm)	% Alargamiento	% Estricción
1	12,27	12,16	2,84	0,89
3	11,25	11,06	6,02	1,69

6.- Resultados y discusión

Después de todos los ensayos y estudios realizados, los resultados obtenidos se presentan y discuten en este apartado. Debe tenerse en cuenta que el material sobre el que se realiza la caracterización es una aleación intermetálica de composición atómica Ti 48Al 2Cr 2Nb.

6.1. Caracterización de productos obtenidos por Pulvimetalurgia convencional.

Se ha realizado una caracterización microestructural y mecánica para determinar la viabilidad de un estudio más completo según los resultados que se obtengan en el presente trabajo, es decir se trata de evaluar las posibilidades que ofrece dicho material, procesado por pulvimetalurgia convencional y por un proceso de alta densificación como el Spark Plasma Sintering (SPS), para futuros estudios.

6.1.1. Caracterización microestructural del material

Para la caracterización microestructural se ha procedido a preparar las muestras según las necesidades de cada uno de los equipos utilizados. Los procedimientos completos se han explicado con anterioridad en apartado de desarrollo. Los resultados obtenidos se presentan en los siguientes apartados.

- **Caracterización geométrica de los sinterizados.**

Una vez obtenidos los pesos de las muestras según norma UNE-EN ISO 2738, por el método de Arquímedes, se calcula la densidad y la porosidad abierta.

En la tabla 6.1, se recogen los diferentes pesos que nos han permitido obtener las densidades, tanto la densidad seca como la húmeda, para poder obtener la porosidad de las diferentes muestras.

El peso en húmedo se realiza sumergiendo la muestra en parafina para taponar la porosidad existente. Posteriormente se pesa sumergida en agua.

Tabla 6.1 Datos de las pesadas por Arquímedes.

Tamaño de polvo	Temperatura	muestras	peso muestras sinterizada	peso muestras sinterizada con soporte	peso muestra sinterizada con soporte + parafina	peso muestra sinterizada con soporte + parafina en agua
			m_1	m_2	m_a	m_w
30 μ m	1250°C	1-PC_1	3,42	3,45	3,62	2,54
30 μ m	1300°C	2-PC_1	3,25	3,29	3,45	2,39
30 μ m	1400°C	3-PC_1	5,41	5,45	5,58	3,97
150 μ m	1400°C	4-PC_1	7,85	7,87	8,71	5,52
150 μ m	1400°C	4-PC_2	7,77	7,80	9,18	5,44

La tabla 6.2 recoge los datos de densidad y porosidad obtenidos a partir de los pesos. Se obtiene el volumen de la probeta, la densidad de Arquímedes y la porosidad Interconectada con las siguientes ecuaciones:

$$V = \frac{m_a - m_w}{\rho_{agua}} \quad (2)$$

$$\rho = \frac{m_a}{V} \quad (3)$$

$$\%Porosidad = \frac{(m_a - m_2) \cdot \rho_{agua}}{(m_a - m_w) \cdot \rho_{parafina}} \cdot 100 \quad (4)$$

Tabla 6.2 Resultados de densidad y porosidad obtenidos del estudio de Arquímedes, para el polvo de 30µm.

Tamaño de polvo	Temp.	Volumen de muestras	Volumen de Arquímedes (cm ³)	Densidad de Arquímedes (g/cm ³)	Porosidad interconectada (%)
30µm	1250°C	1-PC	1,08	3,34	17,41
30µm	1300°C	2-PC	1,06	3,24	16,70
30µm	1400°C	3-PC	1,62	3,45	8,93

Tabla 6.3 Resultados de densidad y porosidad obtenidos del estudio de Arquímedes, para el polvo de 150 µm.

Tamaño de polvo	Temp.	Muestra	Volumen de Arquímedes (cm ³)	Densidad de Arquímedes (g/cm ³)	Porosidad interconectada (%)
150µm	1400°C	4-PC_1	3,20	2,72	29,13
150µm	1400°C	4-PC_2	3,76	2,44	40,82
		media	3,48	2,58	34,97

Al hacer el estudio mediante un gráfico representando la temperatura con respecto a la densidad, se puede observar un incremento de densidad derivado de la temperatura, además de una menor porosidad.

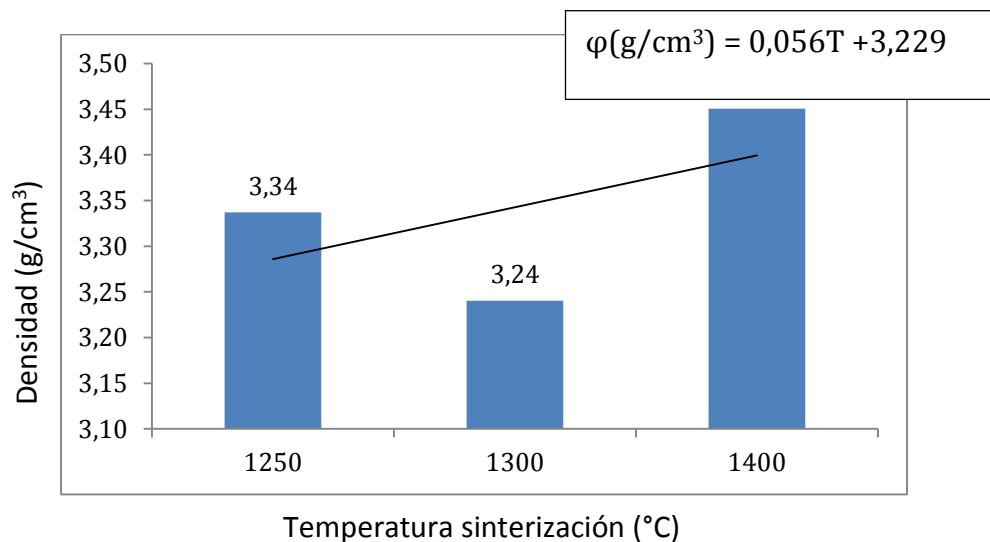


Figura 6.1 Grafica temperatura-densidad de las muestras sinterizadas del polvo de 30µm.

Si representamos en una gráfica los resultados obtenidos para las muestras sinterizadas a temperatura de 1400°C, comparando los diferentes tamaños de polvo utilizado podemos observar una gran disminución de la densidad, esto también se puede observar con las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica y electrónica de barrido donde a mayor tamaño de partícula mayor porosidad obtenemos. En el caso concreto del polvo de 150µm podemos decir que no se ha conseguido una sinterización completa, siendo casi inexistentes los cuellos de unión entre partículas.

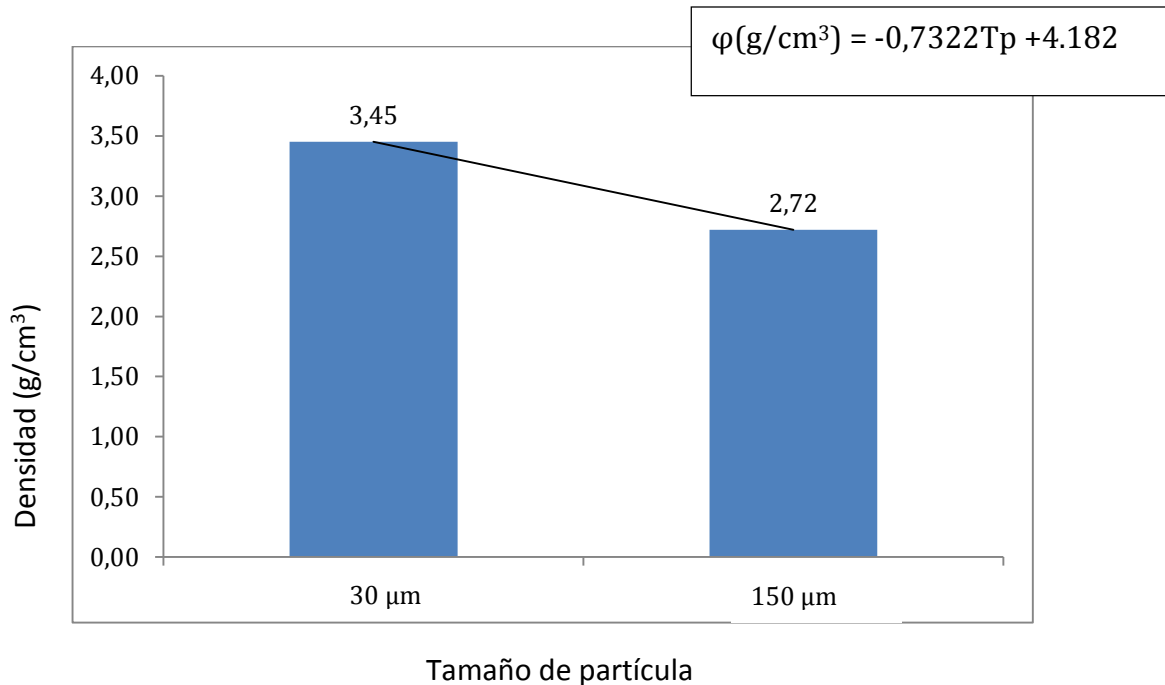


Figura 6.2 Comparativa de las muestras sinterizadas con polvo de 30µm y 150µm a 1400°C.

- **Preparación metalográfica para ver mediante microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscop, SEM) y Microscopia óptica (MO) la microestructura.**

Mediante la preparación metalográfica de una sección transversal y con el software de tratamiento de imagen (*IpWin32*) podemos observar la porosidad existente en la muestra. Posteriormente es atacada con reactivo KROLL (91.74% H₂O, 5.5% HNO₃, 2.75% HF). Para poder observar la microestructura.

Utilizando el software *IpWin32* sobre las imágenes de la figura 6.3, podemos cuantificar la cantidad de porosidad existente en las muestras, dándonos unos resultados siguientes:

- Muestra 1-PC, 15.90% de porosidad.
- Muestra 2-PC, 11.78% de porosidad.
- Muestra 3-PC, 6.16% de porosidad.
- Muestra 4-PC, 31.39% de porosidad.

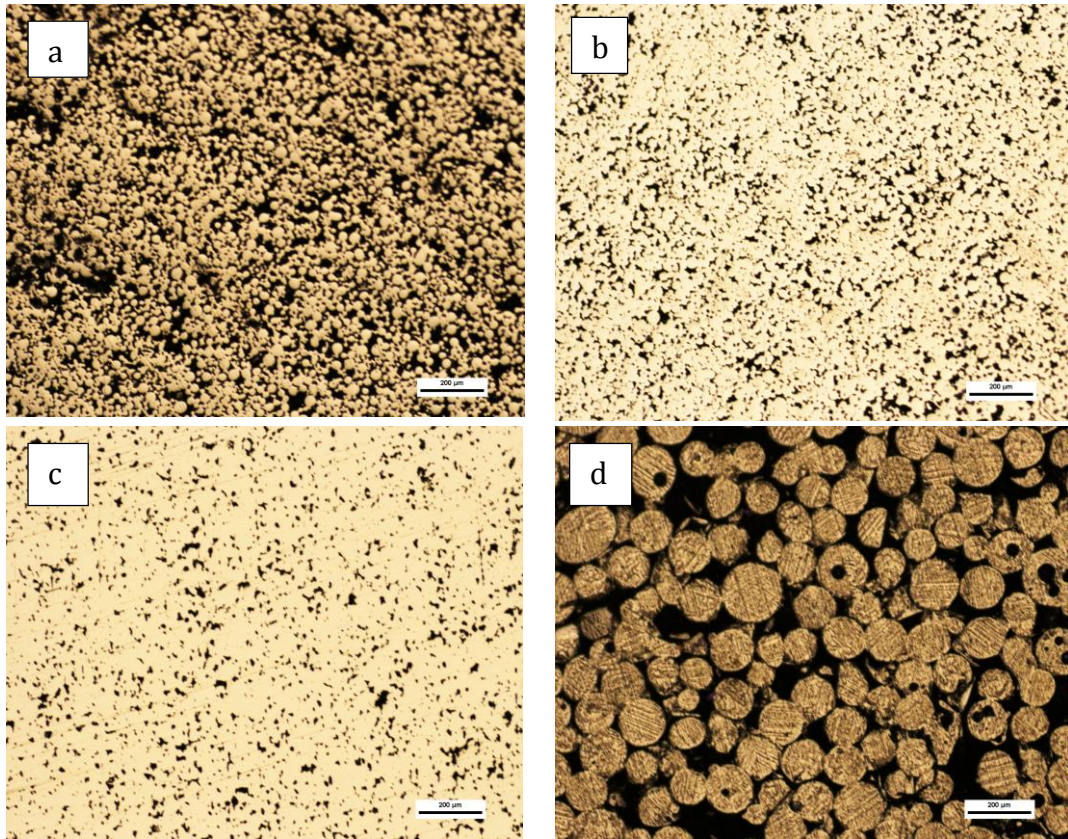


Figura 6.3. Obtenidas por MO a 50x. a) Imagen de la muestra 1-PC. b) Imagen de la muestra 2-PC. c) Imagen de la muestra 3-PC. d) Imagen de la muestra 4-PC.

El polvo de $150\mu\text{m}$ no tiene una distribución de tamaños adecuada para poder conseguir muestras más densas, encontrando una gran porosidad interconectada, como hemos comentado anteriormente se puede observar que a 1250°C , figura 6.3a y 1400°C figura 6.3d, la sinterización no ha sido completa. En la figura 6.3d, se observa de forma más clara la casi inexistencia de cuellos de unión entre partículas.

En el siguiente gráfico de barras está representada, para las diferentes temperaturas de sinterización realizadas: (1250°C , 1300°C , 1400°C , con polvo de $30\mu\text{m}$ y 1400°C con polvo de $150\mu\text{m}$), las porosidades obtenidas mediante el método de Arquímedes (3D) y mediante tratamiento de imágenes de las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica (2D).

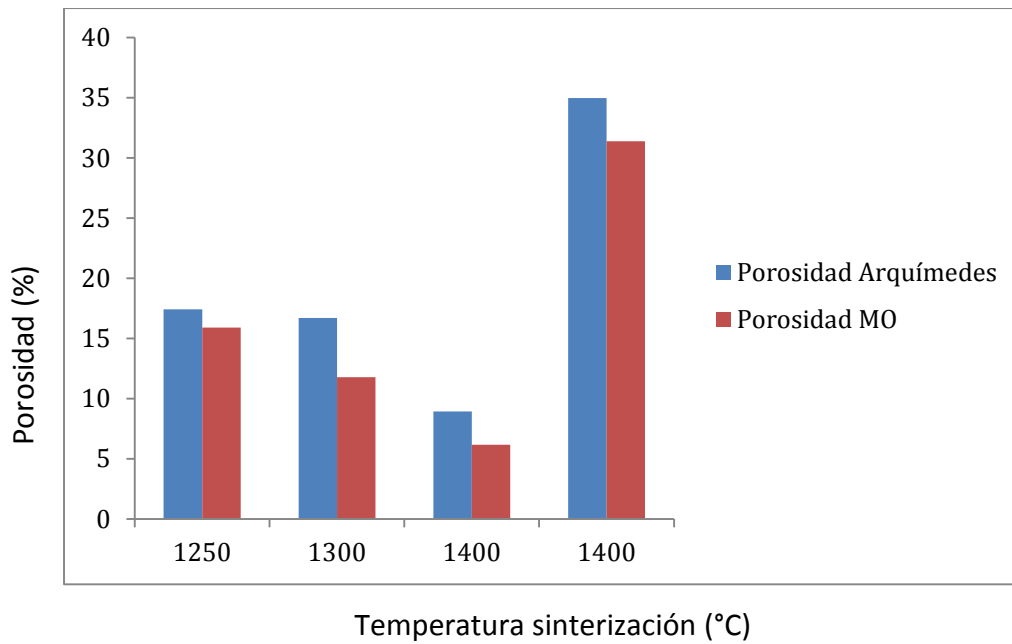


Figura 6.4. Gráfica comparativa de las porosidades obtenidas mediante el método de Arquímedes y mediante microscopía óptica, de las diferentes muestras sinterizadas, con los porcentajes de porosidad existente entre las dos técnicas aplicadas.

A mayor temperatura de sinterización obtenemos menores porcentajes de porosidad y con ello mayores densificaciones. Sin embargo, y tal como se aprecia en la figura 6.4, hay una diferencia en la porosidad obtenida mediante el método de Arquímedes y el Análisis de imagen en torno al 34% en el polvo fino y del 10,4% en el polvo grueso. Esto puede ser debido a que mediante una técnica se obtiene la porosidad en 3D y mediante la otra la porosidad en 2D. La técnica 2D solo tiene en cuenta la porosidad cerrada que se observa en el corte transversal de la muestra observada en microscopía óptica.

Si comparamos la porosidad obtenida en los diferentes polvos estudiados, a 1400°C podemos comprobar que para el polvo grueso obtenemos 375% más de porosidad que en el polvo fino. Se pasa de una porosidad del 9% al 35%.

Los resultados de porosidad obtenidos a 1250°C y 1300°C son muy próximos (cerca del 18%) sin embargo a temperaturas de 1400°C obtenemos mejores resultados de porosidad. Con ello vemos que la temperatura y el tamaño de partícula resultan cruciales para esta aleación. Obteniendo mejores resultados a mayores temperaturas de sinterización y partículas de polvo más pequeñas.

También debe señalarse que con el método de Arquímedes obtenemos tanto la porosidad abierta o interconectada como la porosidad cerrada, mientras que en el Análisis de Imagen obtenemos la porosidad cerrada y correspondiente a las zonas analizadas, principalmente.

Estos resultados también los podemos apreciar con mayor detalle en las imágenes SEM, reforzando las conclusiones obtenidas anteriormente.

Vemos que a temperaturas de 1250°C y 1300°C hay una falta de sinterización (fechas rojas) ya que no hay aproximación del material. A 1400°C ya se aprecia el redondeo de los poros.

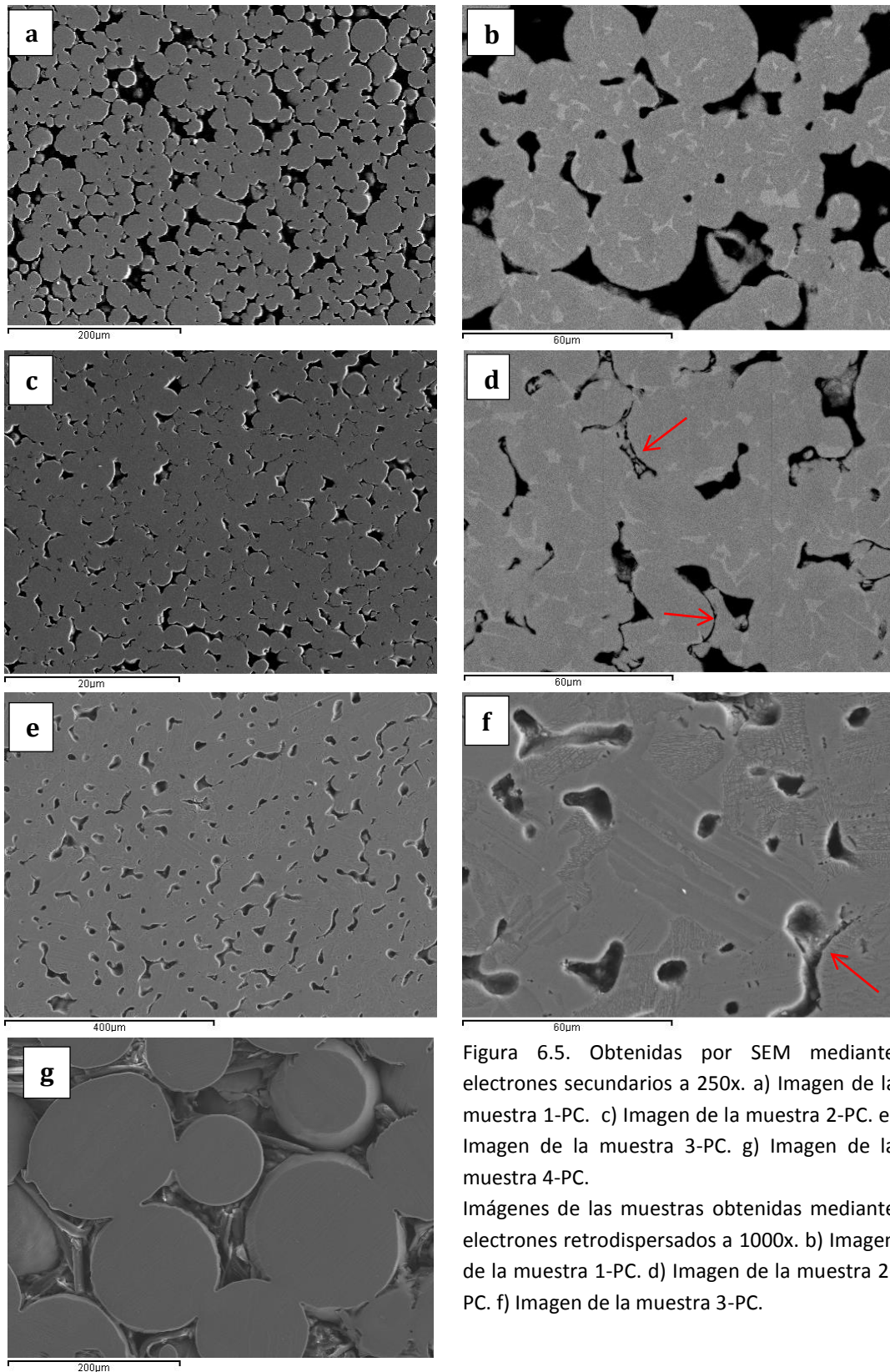


Figura 6.5. Obtenidas por SEM mediante electrones secundarios a 250x. a) Imagen de la muestra 1-PC. c) Imagen de la muestra 2-PC. e) Imagen de la muestra 3-PC. g) Imagen de la muestra 4-PC. Imágenes de las muestras obtenidas mediante electrones retrodispersados a 1000x. b) Imagen de la muestra 1-PC. d) Imagen de la muestra 2-PC. f) Imagen de la muestra 3-PC.

En las imágenes tomadas mediante electrones secundarios y electrones retrodispersados, podemos identificar las diferencias de composición en las muestras a partir de distintas tonalidades en la escala de grises.

Se puede observar que en la imagen 6.5b y 6.5d la microestructura que aparece es de tipo dúplex ya que el polvo de partida es dúplex y la sinterización no es completa (observar la imagen 6.5d donde se indica mediante flechas la falta de sinterización de la que hablamos). Se observa las fases γ y α_2 de coloración diferente debido a la modalidad de electrones retrodispersados.

Se observa la formación de granos γ más oscuros (TiAl) y la aparición de la fase α_2 (Ti₃Al) en borde de grano, con una coloración más clara.

En la muestra 6.5f, la estructura que se observa es lamelar y también se aprecia (flechas rojas) la falta de sinterización obtenida.

Los microanálisis obtenidos por energías dispersivas de las diferentes muestras nos dan el porcentaje de la aleación en las diferentes fases.

Conviene tener en cuenta que la señal de rayos X del EDX introduce el efecto de vecindad, entre los átomos adyacentes debido a la influencia de las zonas cercanas. Esto hace que el microanálisis de las diferentes fases estará influido por las fases cercanas y, por lo tanto, no se corresponde únicamente al punto que se quiere analizar.

En la figura 6.6a se muestra las zonas donde se han realizado los microanálisis y en la figura 6.6b los resultados de ellos para la muestra sinterizada a 1250°C, comprobándose que las variaciones de color que se observan con el SEM tienen más matices los cuales comentamos a continuación.

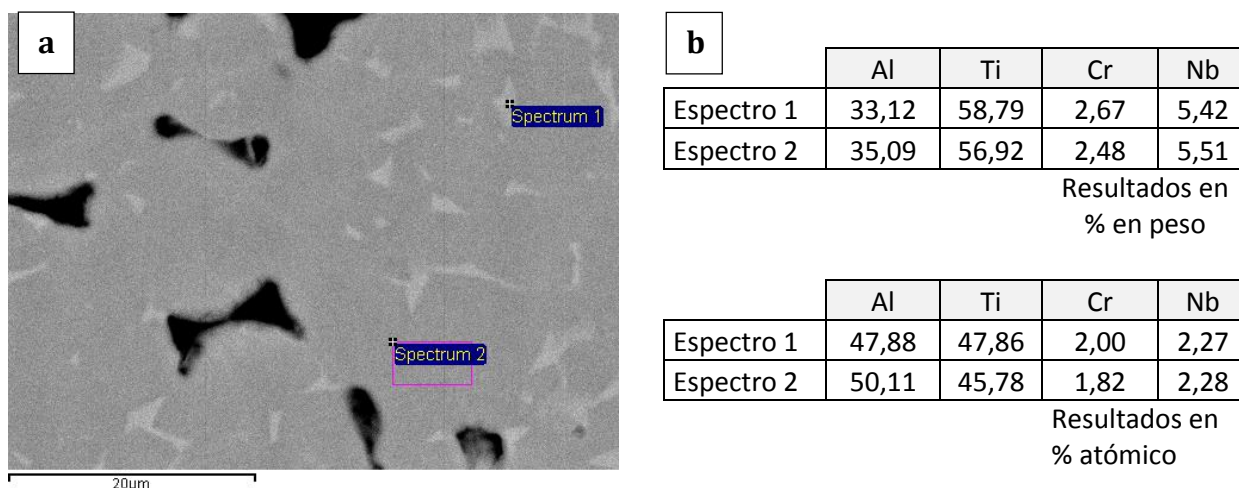


Figura 6.6. a) Imagen SEM muestra 1-PC (sinterizada a 1250°C) a 2500x mediante electrones retrodispersados.
b) Resultados del microanálisis de la muestra 1-PC, % tanto en wt como en at.

Los resultados del Nb obtenidos son muy similares, ya que el reparto es por sustitución en cualquiera de las dos fases. Sin embargo tenemos mayores porcentajes de Cr en el espectro 1 y como consecuencia hay mayores porcentajes de Al en el espectro 2. Con ello podemos establecer que el espectro 1 corresponde a fase α_2 , a pesar de que el porcentaje atómico de Ti y Al es igual, sin embargo el porcentaje en peso del Ti es mayor.

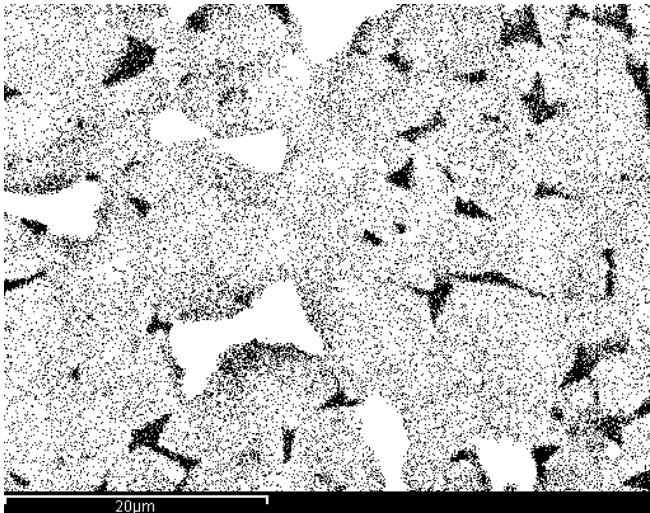


Figura 6.7. Imagen SEM muestra 1-PC (sinterizada a 1250°C) a 2500x tratada con ipwin32 para obtener el porcentaje de fases existente.

Con el software de tratamiento de imagen (ipwin32) podemos observar el porcentaje de fases existente (figura 6.7)

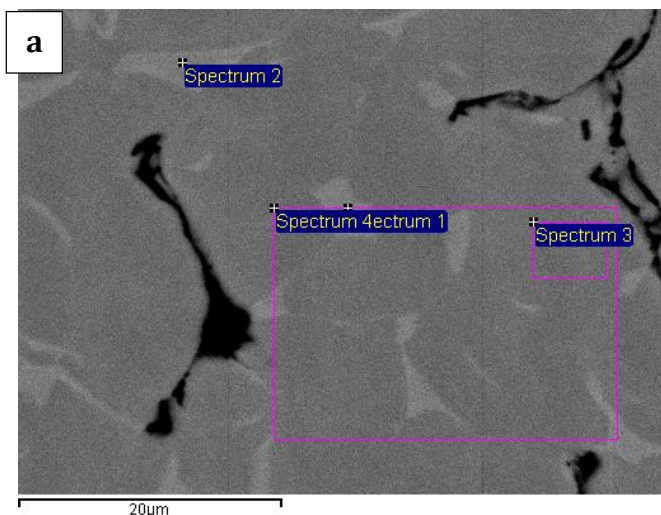
Donde tenemos un 10.96% de fase α_2 correspondiente al espectro 1 y un 89.04 % de fase γ correspondiente al espectro 2, normalizado.

Si observamos las imágenes obtenidas por SEM de la muestra 1-PC (sinterizada a 1250°C) y la 2-PC (sinterizada a 1300°C) en las cuales hemos realizado el microanálisis se observa que tiene gran similitud, aunque en la muestra 2-PC se aprecia una mayor sinterización del material.

Seleccionando una zona amplia del material, como se ha hecho con el espectro 4, obtenemos las diferentes fases existentes en la muestra: fase α_2 (Ti_3Al), fase γ ($TiAl$). Obtenemos mayores porcentajes de Al ya que en la zona seleccionada hay un mayor porcentaje de fase γ ($TiAl$).

Los espectros 1 y 2 se corresponden con la fase α_2 (Ti_3Al), más clara del material donde existe mayor % atómico de Ti y con ello un mayor porcentaje de Cr.

El espectro 3 está en la zona más oscura correspondiente a la fase γ ($TiAl$), con un mayor porcentaje en Al.



	Al	Ti	Cr	Nb
Espectro 1	27,51	63,35	4,23	4,91
Espectro 2	27,35	63,23	4,35	5,08
Espectro 3	34,12	57,76	2,39	5,73
Espectro 4	33,41	58,38	2,65	5,56

Resultados en % en peso

	Al	Ti	Cr	Nb
Espectro 1	41,18	53,40	3,29	2,13
Espectro 2	41,01	53,40	3,38	2,21
Espectro 3	49,05	46,78	1,78	2,39
Espectro 4	48,22	47,47	1,99	2,33

Resultados en % atómico

Figura 6.8. a) Imagen SEM muestra 2-PC (sinterizada a 1300°C) a 2500x electrones retrodispersados. b) Resultados del microanálisis de la muestra 2-PC, % tanto en peso como en átomos.

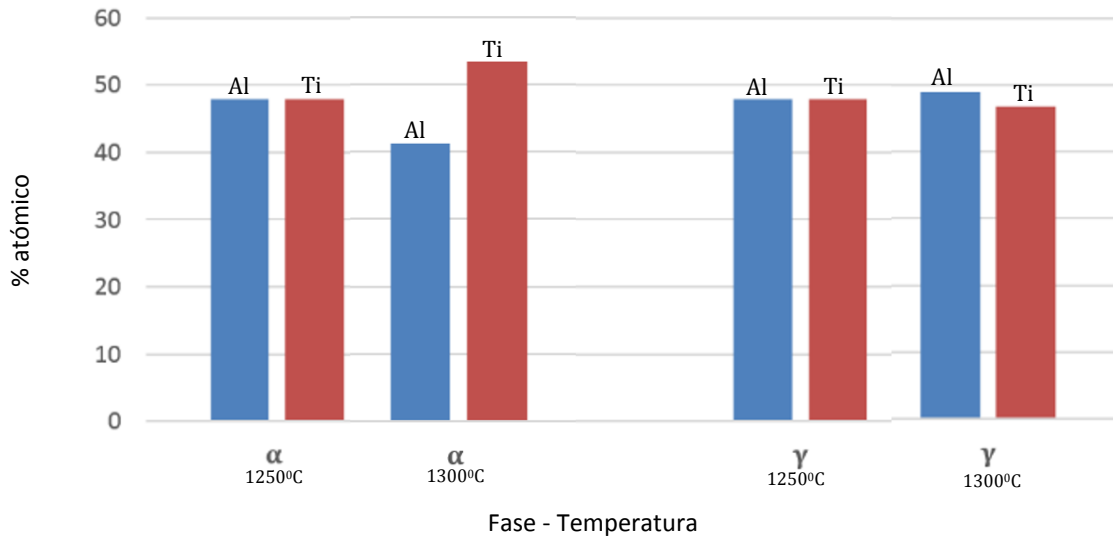


Figura 6.9. Comparativa de los porcentajes atomicos existentes en cada una de las fases encontradas en el material sinterizado a 1250°C y 1300°C.

Al realizar la comparativa de los porcentajes de elementos existentes en las diferentes fases (Figura 6.9) se observa que aumentando la temperatura del sinterizado 1300°C, la fase α_2 (Ti_3Al), es más evidente, y dentro de la misma el porcentaje de Ti y Cr es mayor. (Tabla B, Figura 6.8).

También queda algo más evidente la fase γ ($TiAl$) ya que existe una mayor cuantía de Al, encontrando también mayores tamaños de grano en la muestra.

Tal y como era de esperar la temperatura proporciona una mayor difusión por lo que, tanto la composición de las fases como su porcentaje va acercándose más a las condiciones de equilibrio.

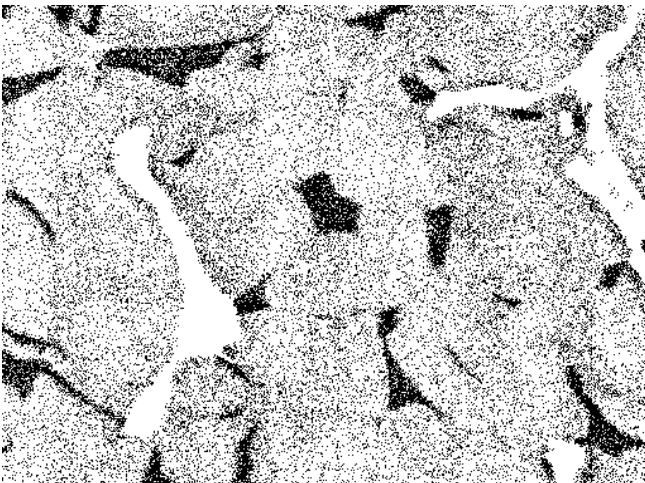


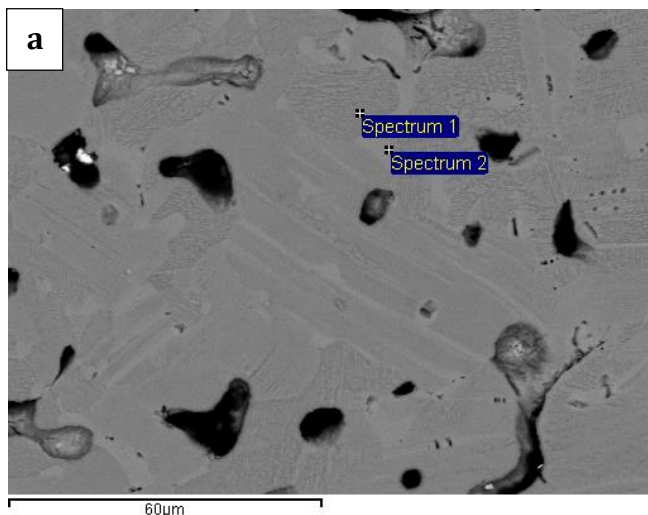
Figura 6.10. Imagen SEM muestra 2-PC (sinterizada a 1300°C) a 2500x tratada con ipwin32 para obtener el porcentaje de fases existente.

Una vez tratada la imagen al igual que se ha realizado con la muestra anterior observamos la cantidad existente de cada fase (figura 6.10) donde tenemos un 12,15% de fase α_2 (clara) correspondiente al espectro 1 y 2 y un 87,85% de fase γ (gris más oscura) correspondiente al espectro 3, normalizado.

En la Figura 6.11a correspondiente a la muestra 3-PC (sinterizada a 1300°C), comienza a apreciarse el redondeo de los poros, tal como se indicó en la figura 6.5f. Al sinterizarse a una temperatura por encima de la peritectoide obtenemos estructura lamelar por transformación eutectoide.

Esta estructura está formada por láminas alternas de fases γ y α_2 .

En la figura 6.11a se puede observar que la dirección de las lamelas es diferente en cada grano.



	Al	Ti	Cr	Nb
Espectro 1	31,99	59,84	2,80	5,37
Espectro 2	29,88	62,39	2,90	4,83

Resultados en % en peso

	Al	Ti	Cr	Nb
Espectro 1	46,56	49,06	2,11	2,26
Espectro 2	43,99	51,74	2,21	2,07

Resultados en % atómico

Figura 6.11. a) Imagen SEM muestra 3-PC (sinterizada a 1400°C) a 1000x electrones retrodispersados. b) Resultados del microanálisis de la muestra 4-PC, % tanto en peso como en átomos.

Si nos fijamos en la composición de las fases que nos proporciona el microanálisis realizado encontramos la fase α_2 en el espectro 2 donde se observa un mayor porcentaje de Ti. La fase γ corresponde con el espectro 1, aunque debido a que la estructura lamelar está compuesta de láminas tan pequeñas obtenemos el efecto de vecindad entre los átomos adyacentes debido a las zonas cercanas.



Figura 6.12. Imagen SEM de la muestra 3-PC a 1000x tratada con ipwin32

Una vez tratada la imagen con el software ipwin32, obtenemos un porcentaje muy similar para las diferentes fases, debido a que su estructura es lamelar y existe prácticamente la misma cantidad de fases en la muestra (53,56 fase clara correspondiente a α_2 y 46,44 de fase oscura correspondiente a fase γ), por ello es difícil diferenciar las diferentes fases existentes.

En definitiva, el aumento de la temperatura en al sinterización permite la transformación de fase α_2 , (Ti_3Al), como puede apreciarse en la figura 6.13 y como hemos podido ver en las imágenes de SEM y microanálisis realizados anteriormente.

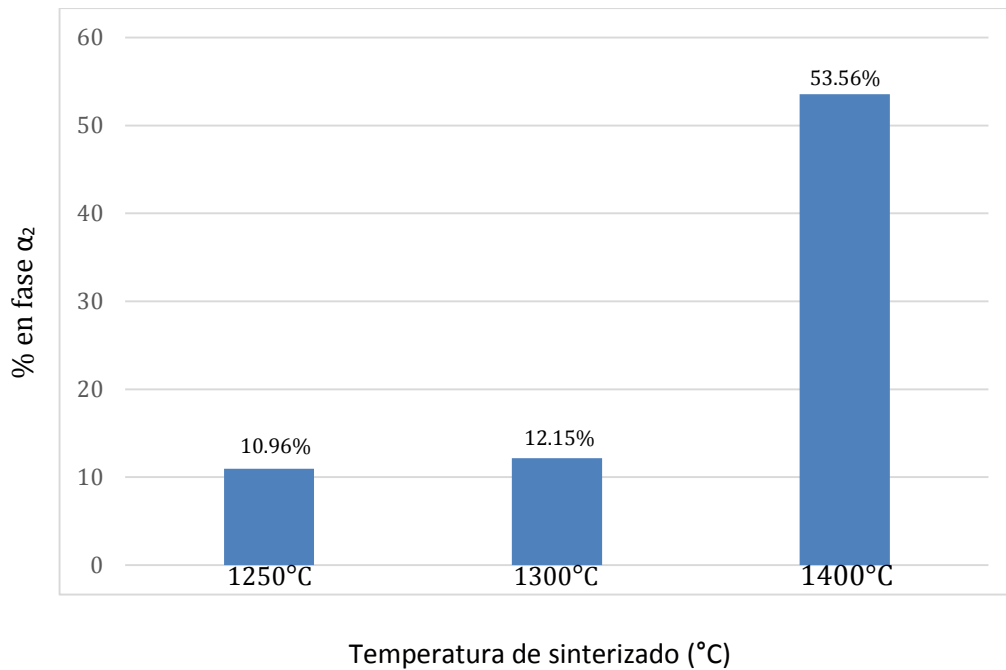


Figura 6.13. Gráfica con el estudio del aumento en fase α_2 a las diferentes temperaturas de sinterización.

6.2. Caracterización de las propiedades mecánicas.

Después de estudiar el efecto de la temperatura en la microestructura del material se analiza la influencia de ella en las propiedades mecánicas, donde dependiendo de si estas propiedades son intrínsecas o extrínsecas al material, serán más o menos dependientes de la temperatura.

6.2.1. Determinación del módulo de elasticidad mediante ultrasonidos.

Mediante esta técnica, se ha medido la velocidad transversal y longitudinal de propagación de la onda ultrasónica en el material y utilizando la ecuación 5 se ha calculado el módulo elástico, obteniendo estos resultados:

$$E = \rho \frac{3V_L^2 V_T^2 - 4V_T^4}{V_L^2 - V_T^2} \quad (5)$$

Tabla 6.4 Datos y medidas obtenidas mediante el equipo de ultrasonidos para calcular ME.

MUESTRAS	Temperatura Sinterización	espesor (mm)	V lon (m/s)	V trans (m/s)	E (GPa)
1-PC	1250°C	14,1	5476	2485	72,77
2-PC	1300°C	14,4	5198	2542	74,62
3-PC	1400°C	11,3	6302	2306	65,06

En las muestras 1-PC y 2-PC, donde la microestructura obtenida es tipo dúplex, el módulo elástico obtenido (tabla 6.4) se encuentra dentro de los rangos de módulo elástico para TiAl (72-175GPa) estudiados por otros autores (JABBAR, 2011). Existe un pequeño aumento del módulo elástico

debido al aumento de la temperatura de sinterización, ya que la porosidad se ha reducido en un 3,92% produciendo un aumento de su módulo elástico.

En la muestra 3-PC la estructura obtenida es tipo lamelar, ya que su temperatura de sinterización está por encima de la peritectoide obteniendo esta transformación eutectoide, esto hace que al ser diferente estructura nos modifique el módulo elástico del material.

6.2.2. Ensayos de flexión de las piezas sinterizadas.

De los ensayos de flexión a 3 puntos realizados con el material sinterizado a 1300°C, se extraen en primer lugar evidencias de la poca sinterización, ya que al hacer el ensayo por ultrasonidos encontramos fisuras en dos de ellas, las cuales quedan descartadas para el ensayo de flexión.

La resistencia máxima obtenida es de 215,53 MPa dando unos resultados aceptables después de compararlo con estudios de TiAl obtenido mediante SPS, donde los valores obtenidos oscilan entre los 254 y los 442 MPa (AMIGÓ, 2012).

Se observa también un plano intermedio (820-995 N) llamado “zona de acomodamiento” donde hay un acoplamiento del sistema mecánico hasta que empieza la transmisión de la carga satisfactoriamente.

Los ensayos de flexión a tres puntos se recogen en la siguiente figura 6.14.

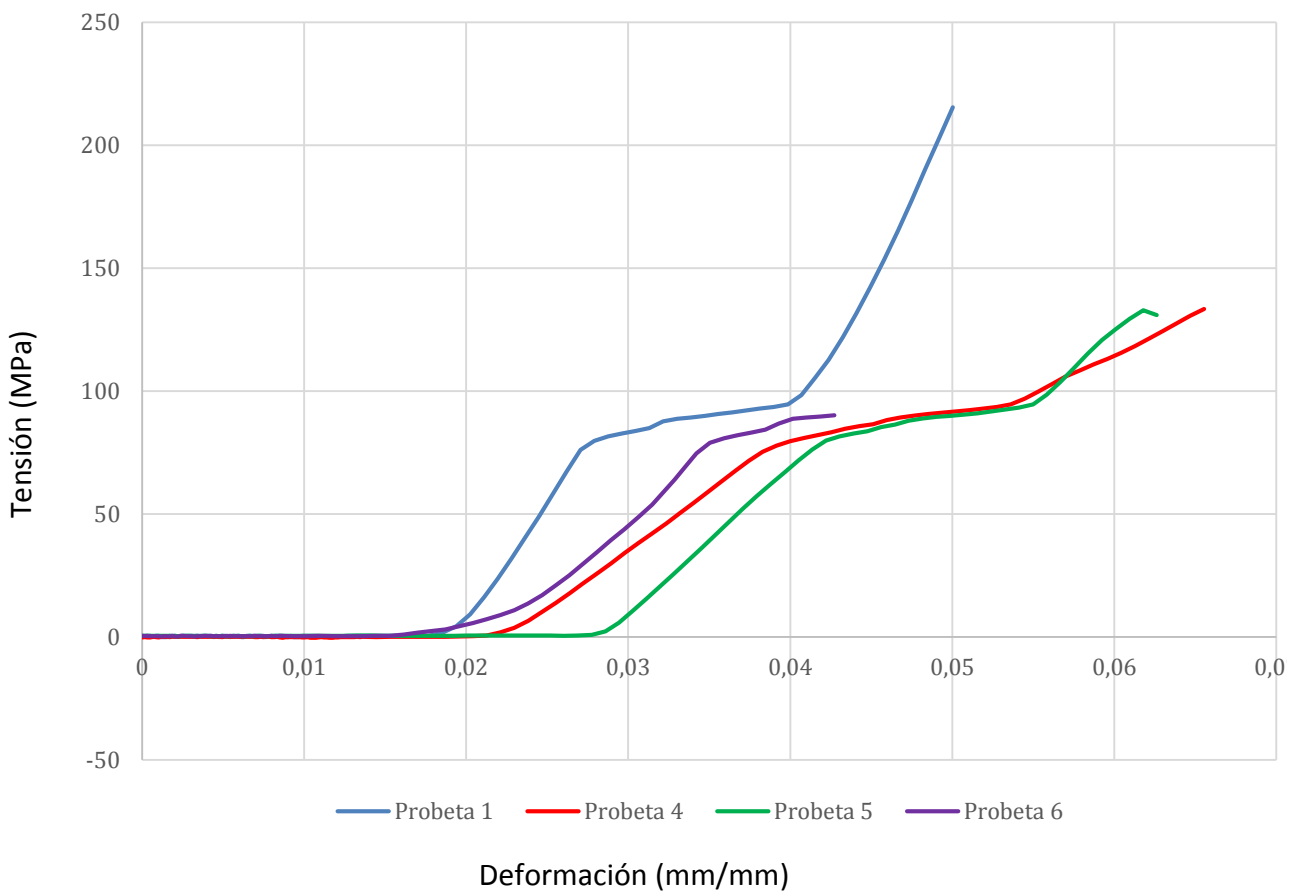


Figura 6.14. Curva Tensión-Deformación en ensayo de flexión a tres puntos para las 4 muestras de TiAl sinterizada a 1300°C.

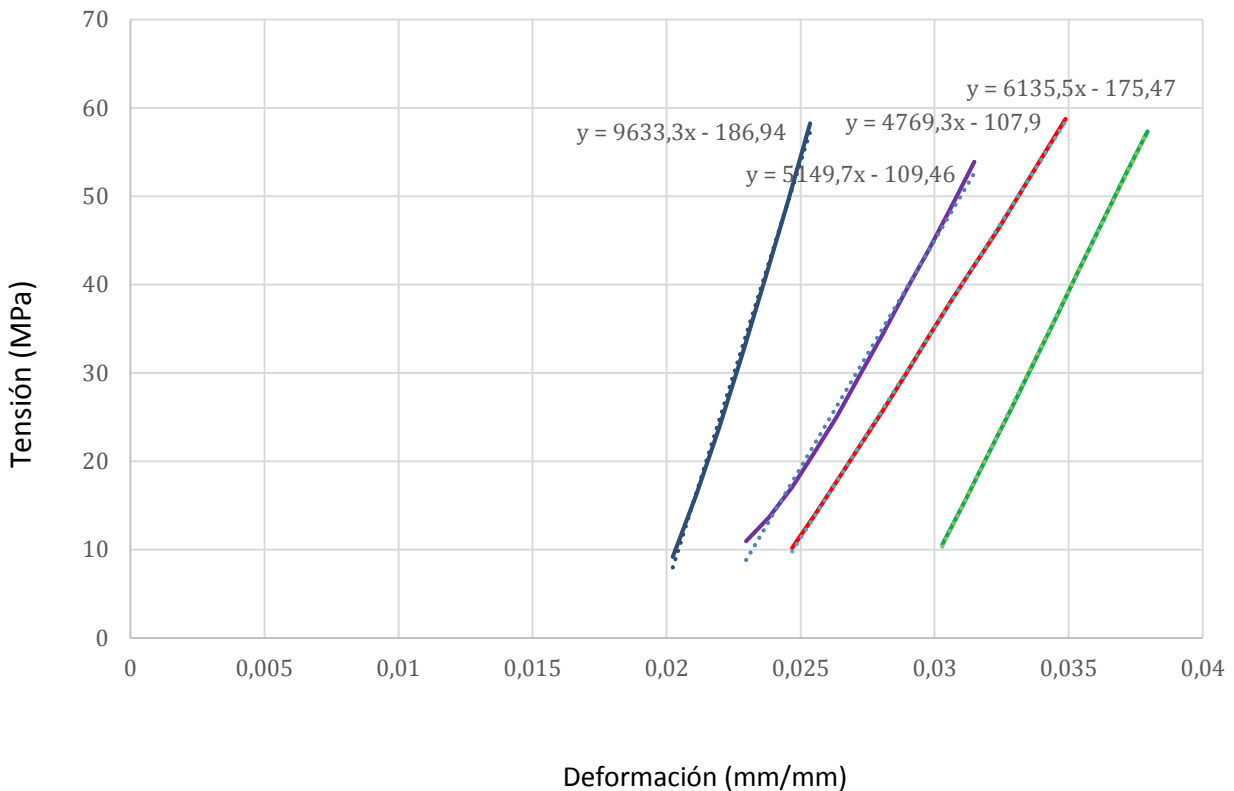


Figura 6.15 Pendientes tratadas obtenidas para cada una de las muestras ensayadas a flexión.

Las pendientes obtenidas nos muestran valores muy próximos para las cuatro muestras ensayadas, los valores no difieren significativamente en apariencia por lo que se puede considerar que los datos mostrados en la tabla son representativos del comportamiento general de las muestras de TiAl.

De los datos obtenidos en dichos ensayos podemos ver en la tabla 6.5, la tensión y deformación máxima de cada una de las probetas y la media del material.

La conversión de las curvas fuerza-desplazamiento en los datos recogidos en la tabla, se realiza de acuerdo a las Ecuaciones 6, 7 y 8.

$$\sigma = \frac{3 * F * L}{2 * \alpha * e^2} \tag{6}$$

$$\varepsilon = \frac{6 * e * desp}{l^2} \tag{7}$$

$$pendiente = \frac{F * l^2}{4 * \alpha * desp * e^2} \tag{8}$$

La capacidad resistente y la plasticidad obtenida son bajas, aunque la plasticidad parece que sea mayor de lo que podría esperarse debido a la distorsión de los cuellos en su deformación.

En las tablas se incluye, además de la carga y extensiones máximas, la resistencia a flexión y la rigidez a flexión.

Tabla 6.5 Datos de fuerza y desplazamiento obtenidos mediante el ensayo de flexión y deformación, fuerza máxima y rigidez mediante las formulas 6, 7, 8.

Muestra	F_{max} (KN)	desplazamiento (mm)	ϵ_{max} (mm/mm)	σ_{Fmax} (MPa)	Rig_F (N/mm ²)
1	2,27	0,28	0,02	215,53	9633,30
4	1,41	0,39	0,03	133,45	4769,30
5	1,38	0,29	0,02	131,03	6135,50
6	0,95	0,33	0,02	90,24	5149,70
Media	1,50	0,32	0,02	142,56	6421,95

La observación mediante SEM de los cortes transversales (figura 6.16), preparados metalográficamente, de las fracturas obtenidas, no ha mostrado ningún tipo de fisuración subsuperficial, lo cual indicaría que la fisura final se corresponde con la fisura inicial.

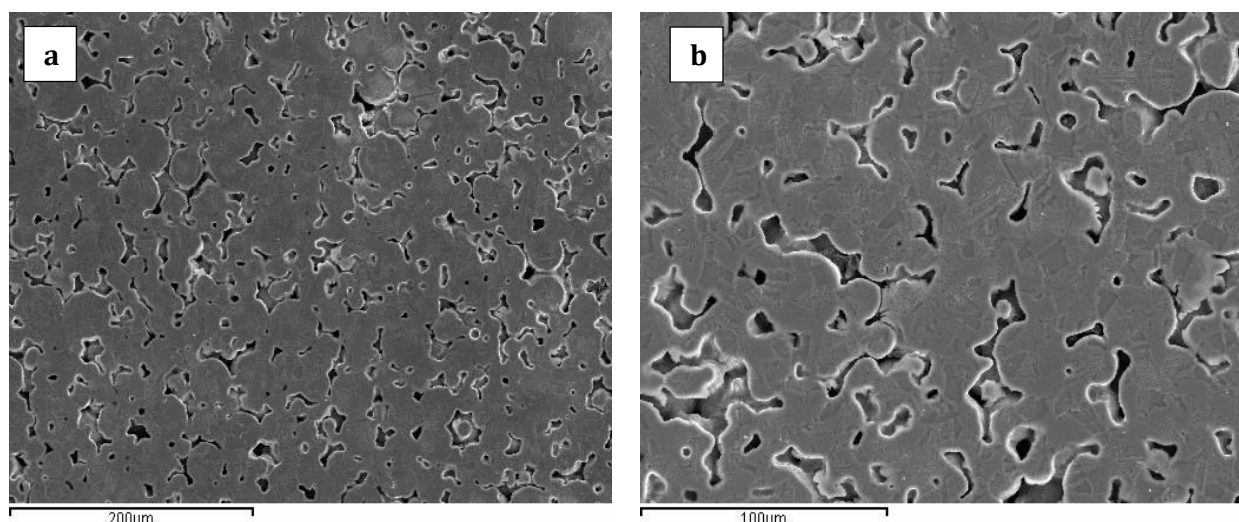
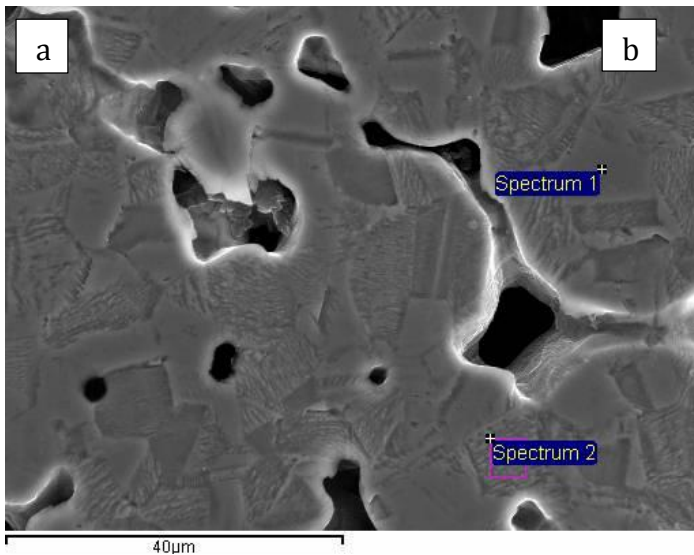


Figura 6.16. Imagen SEM de los cortes transversales realizados en las zonas fracturadas del ensayo de flexión a 250x y 500x

A continuación se realizan los microanálisis en una de las muestras ensayada a flexión comprobando las diferentes fases existentes observando la gran similitud que existe entre ambas.

El espectro 1 muestra la fase α_2 , correspondiente a las zonas más claras del material donde existe mayor % atómico de Ti y Nb. El espectro 2 corresponde a la fase lamelar formada en el material compuestas por láminas alternas de α_2 y γ y diferencias por la diferente tonalidad.

Esto es debido a la observación en la modalidad de electrones secundarios, en la que se obtiene una imagen sensible al número atómico. Se aprecia la ordenación en láminas que se produce con la aparición de la fase α_2 . En el trabajo de Zhou, se explica que la adición de Cr y Nb al γ -TiAl cambian la estructura a una de tipo dúplex, y eliminan la formación de $TiAl_2$. (ZHOU, 2000)



	Al	Ti	Cr	Nb
Espectro 1	34,37	62,21	2,02	1,39
Espectro 2	32,54	60,15	2,17	5,13

Resultados en % en peso

	Al	Ti	Cr	Nb
Espectro 1	47,70	48,65	1,45	2,20
Espectro 2	47,12	49,07	1,64	2,17

Resultados en % atómico

Figura 6.17. a) Imagen SEM muestra ensayada a flexión a 1500x electrones secundarios
 b) Resultados del microanálisis de la muestra 4-PC, % tanto en peso como en átomos.

Si observamos las imágenes siguientes de la superficie de la fractura se puede apreciar que tenemos una fractura por clivaje, ya que tenemos las partículas partidas transgranularmente a modo de fractura frágil.

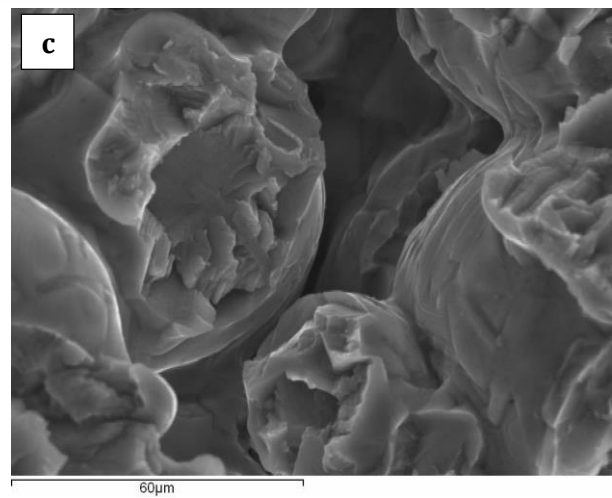
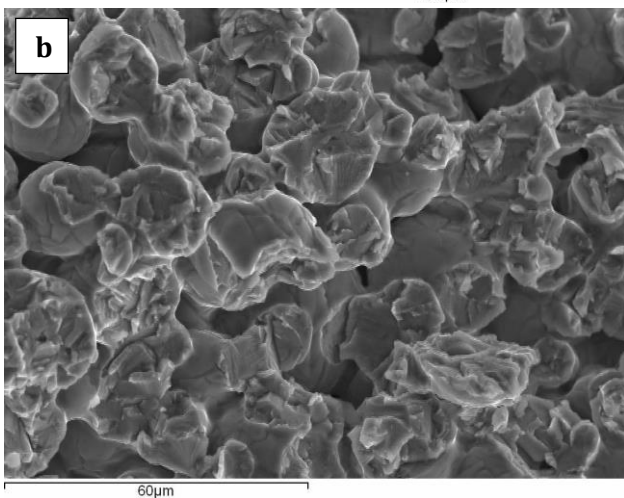
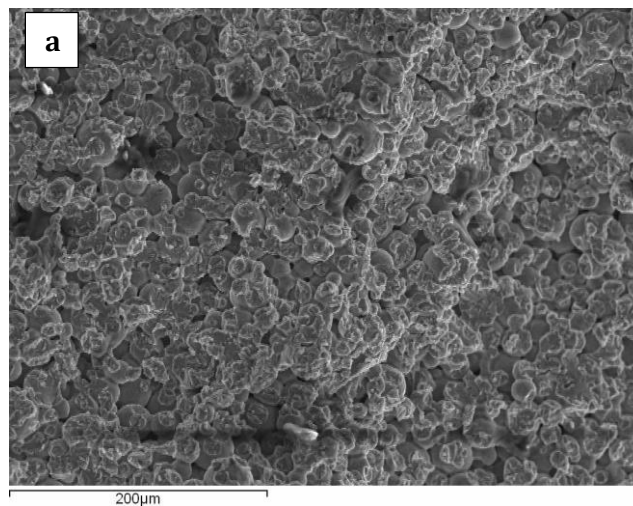


Figura 6.18. Imágenes SEM de la superficie de rotura de la muestra ensayada a flexión. a) a 250x. b) 1000x y c) 2500x.

Observando las imágenes de la figura 6.18, se observa la desconexión intergranular existente en la muestra coincidiendo con los cuellos de sinterización obtenidos. Esto sirve para constatar una vez más la baja sinterización obtenida a 1300°C.

Trabajar con intermetalicos entraña dificultades que van incrementando si el procesado se realiza mediante pulvimetalurgia convencional. Al realizar ensayos en TiAl mediante procesado por SPS la dispersión de resultados existente en pulvimetalurgia desaparece.

Con ello se justifica el estudio por SPS y el procesado mediante pulvimetalurgia convencional queda fuera de lugar, debido a la resistencia que existe entre las esferas del polvo.

6.2.3 Realización de microdureza y macrodureza.

A pesar de la mala sinterización que hemos podido comprobar en apartados anteriores, se ha intentado realizar ensayos de dureza y microdureza.

Los valores obtenidos han sido cuestionados debido a la gran disparidad de estos valores, motivados por la excesiva porosidad y baja sinterización de las muestras procesadas. A pesar de ello y a modo de intentar obtener una idea que nos aclare un poco el estado metalúrgico del material se expone la tabla 6.7, donde se recogen los resultados obtenidos en las diferentes muestras procesadas por compactación y sinterización y del mismo polvo de suministro.

Tabla 6.6. Medidas de dureza y microdureza

	Dureza	Microdureza
Muestra	Escala de dureza de Rowel H	Vickers
Polvo 30µm	-	481
Polvo 150µm	-	494.8
1-PC	46.75	292.38
2-PC	27	276.25
3-PC	50	343
4-PC	-	319.25

Los resultados obtenidos en los ensayos de dureza, no guardan ningún tipo de linealidad con la temperatura de sinterización, esperable por la situación de las distintas huellas con respecto a la porosidad. A pesar de realizar en cada muestra varias indentaciones mediante el método Rockwell H, no ha sido posible una determinación fiable pues resulta muy dependiente del porcentaje de la porosidad y de su distribución, y por tanto esto hace que los resultados no sean válidos.

De los ensayos de microdureza para el polvo se puede observar que los valores son muy próximos y bastante elevados, entre los 481 y 495 HV, debidos fundamentalmente al efecto de enfriamiento rápido por el proceso de atomizado que deja en solución sobresaturada los elementos de aleación, por lo que es de esperar que en la sinterización se obtenga durezas inferiores al estabilizar las fases de equilibrio.

En las muestras sinterizadas obtenemos una mayor dureza a medida que aumenta la temperatura de sinterización, fundamentalmente si comparamos las muestras sinterizadas a menores temperaturas de 1200°C y 1300°C, con las que se han sinterizado a 1400°C. A nivel de microestructura, y por tanto la microdureza responde a ella, nos encontramos que el aumento de la temperatura de sinterización incrementa su densificación, al mismo tiempo que aumenta el contenido en la fase α_2 , tal como se ha comentado en anteriores apartados, pero a su vez aumenta el tamaño de grano, lo que puede explicar la similitud encontrada entre los resultados obtenidos en las dos temperaturas más bajas.

La microdureza correspondiente a la muestra obtenida con el polvo más grueso, sinterizada a 1400°C, presenta una microdureza algo inferior a la sinterizada con el tamaño de partícula fino a la misma temperatura, y ello puede explicarse por el efecto térmico dependiente de la superficie específica de las partículas que afectan en menor medida a las partículas de mayor diámetro y por tanto el efecto de recocido de ablandamiento y estabilización de las dos fases, resulta inferior según el tamaño de partícula inicial aumenta.

6.2.4 Ensayo de compresión.

De las muestras obtenidas con el polvo de 150 μm no se realizan ensayos de compresión ya que se han obtenido con una porosidad muy elevada debido a la falta de sinterización y no se ha conseguido obtener un disco adecuado para realizar este ensayo. Se ensayan a compresión las probetas realizadas con el polvo de 30 μm .

De los ensayos a compresión realizados se ha obtenido también una respuesta del material muy condicionada por la porosidad tras la sinterización. En las imágenes adjuntas podemos ver que, durante el ensayo las muestras han tenido el mismo comportamiento, rompiéndose la capa exterior a modo de corteza (Figura 6.19).



Figura 6.19. Imágenes de muestras 1-PC, 2-PC, 3-PC ensayadas a compresión.

Se muestran las curvas fuerza-desplazamiento para todos los ensayos realizados. A su vez, la interpretación de estas curvas está basada en la figura 5.26 de la página 50, donde se explica cómo obtener cada uno de los parámetros que posteriormente se sintetizan en la tabla 6.8.

En ella se incluyen las tensiones y deformaciones máximas alcanzadas en el ensayo.

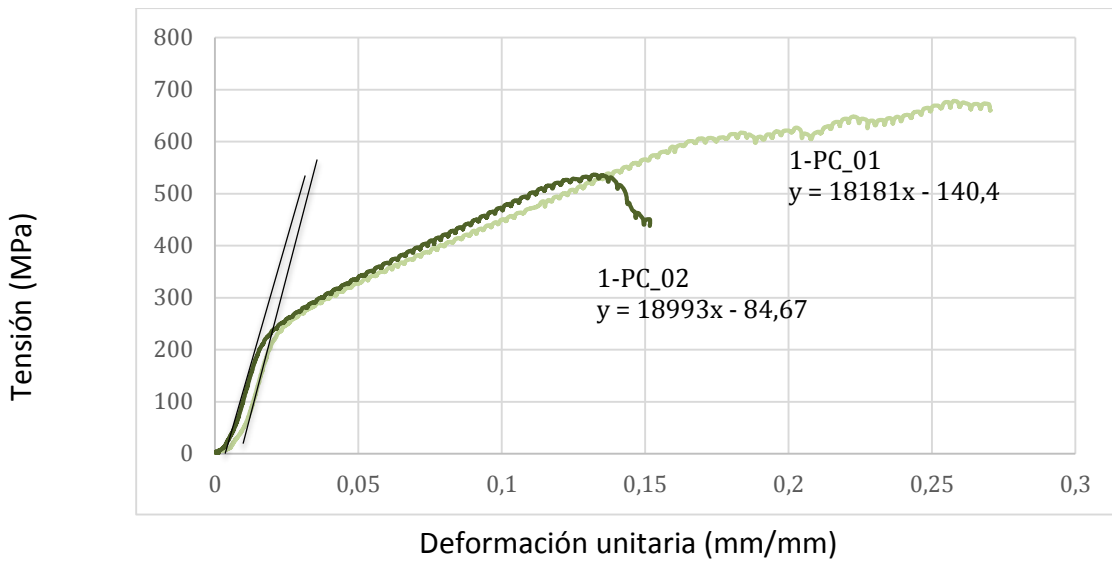


Figura 6.20. Curva Tensión – Deformación a compresión para las muestras 1-PC, sinterizadas a 1250°C.

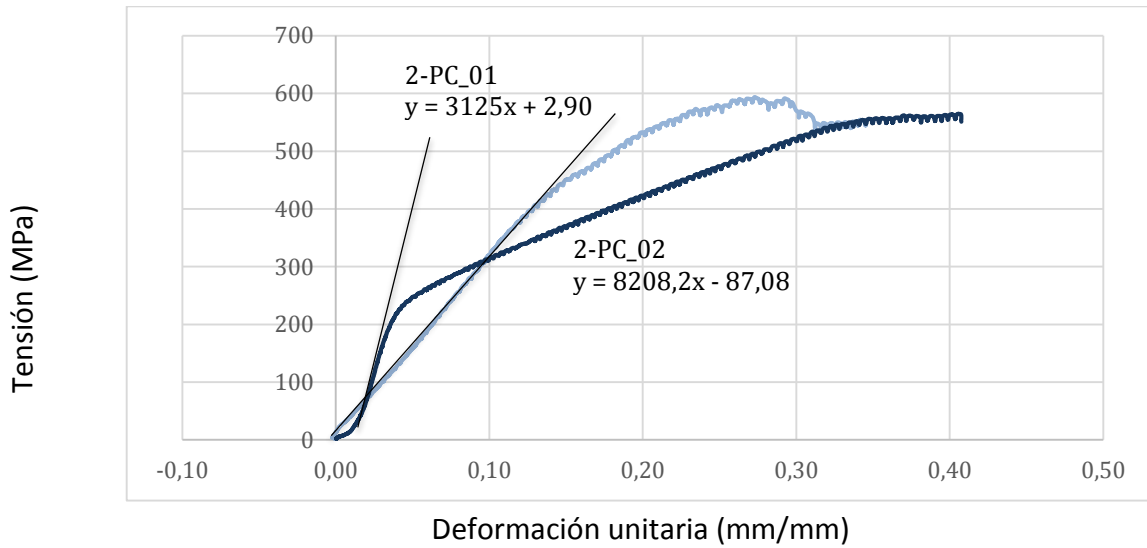


Figura 6.21. Curva Tensión – Deformación a compresión para las muestras 2-PC, sinterizadas a 1300°C.

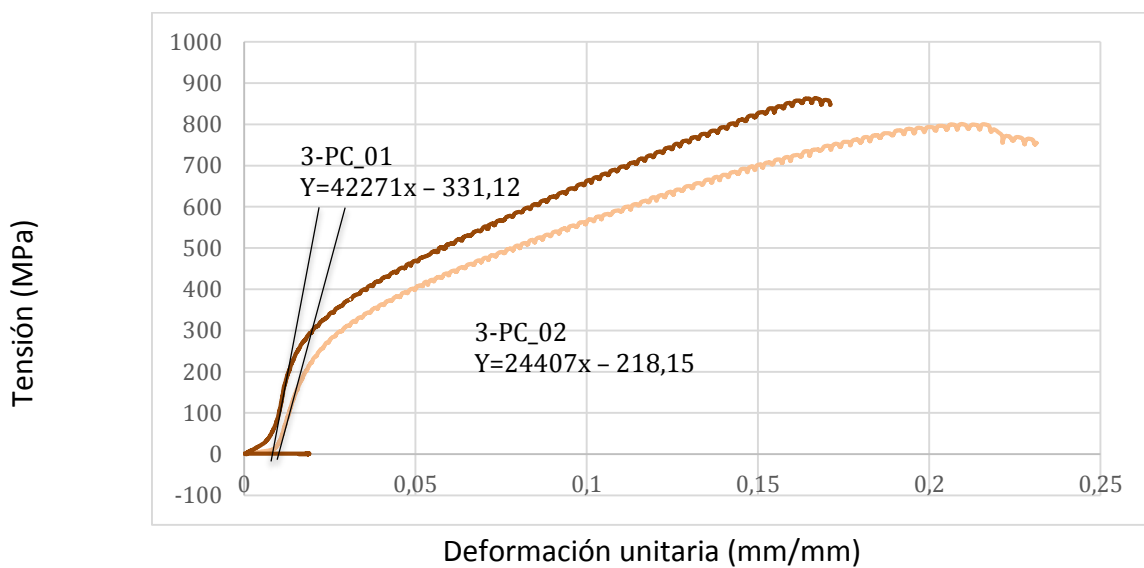


Figura 6.22. Curva Tensión – Deformación a compresión para las muestras 3-PC, sinterizadas a 1400°C.

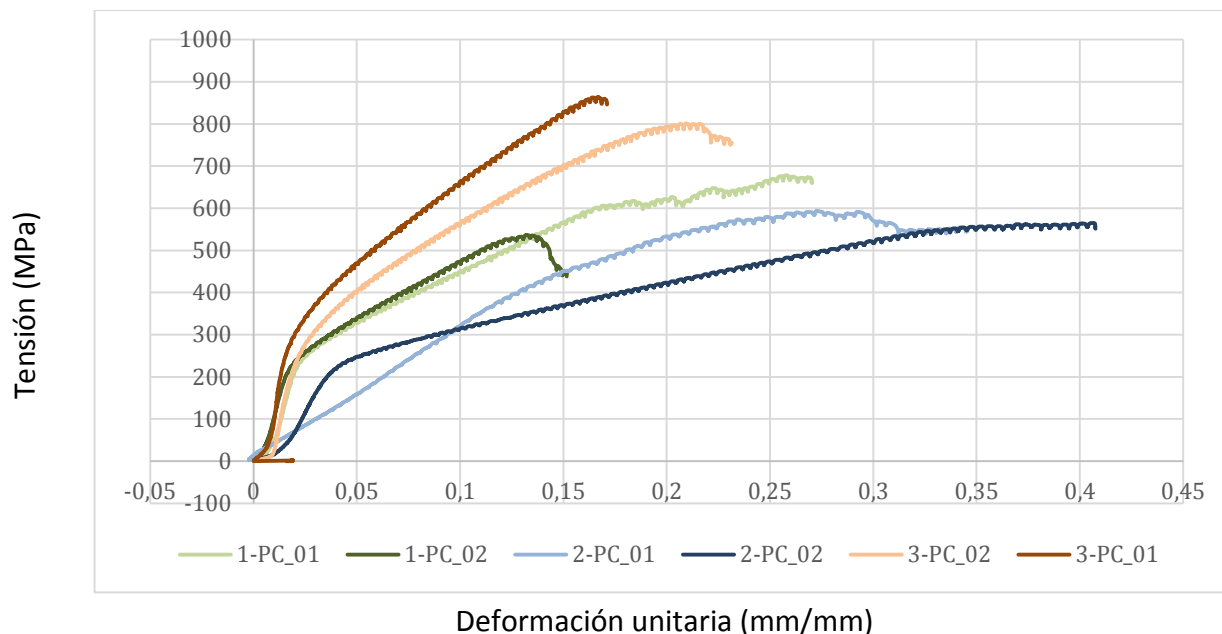


Figura 6.23. Curva Tensión – Deformación a compresión para las muestras sinterizadas a las diferentes temperaturas de trabajo. (1-PC a 1250°C, 2-PC a 1300°C, 3-PC a 1400°C)

Las medias de las pendientes obtenidas en el ensayo a compresión para 1250°C, 18,587 GPa para 1300°C, 5,666 GPa y para 1400°C, 33,339 GPa.

Para las muestras sinterizadas a 1250°C se obtiene una pendiente muy baja por el efecto de la porosidad existente en la muestra. Para la muestra número 2-PC, sinterizada a 1300°C los valores obtenidos son muy dispares debido a la inadecuada sinterización o porosidad obtenida, incluso se obtienen valores inferiores que los obtenidos por las muestras sinterizadas a temperaturas inferiores, pudiendo ser debido al engrosamiento del tamaño de grano existente. El valor más alto lo encontramos en las muestras 3-PC sinterizadas a 1400°C donde la densidad de la muestra es mayor que en el resto de muestras sinterizadas a temperaturas inferiores. Aun así el valor máximo alcanzado con este ensayo es muy inferior a lo estudiado por otros autores estando este entre 72 y 180 GPa (BIAMINO, 2011).

Tabla 6.7. Tensiones máximas, deformaciones unitarias, tensiones y deformaciones medias obtenidas de los ensayos a compresión de las muestras sinterizadas a las diferentes temperaturas trabajadas.

Muestras	Temperatura de sinterización (°C)	Tensión Máxima (MPa)	Tensión media (MPa)	Deformación unitaria (mm/mm)	Deformación media (mm/mm)	Pendiente (GPa)
1-PC_1	1250	603,40	569,19	0,269	0,252	18,587
1-PC_2	1250	534,98		0,235		
2-PC_1	1300	590,39	577,91	0,348	0,344	5,666
2-PC_2	1300	565,43		0,340		
3-PC_1	1400	800,50	829,80	0,236	0,235	33,339
3-PC_2	1400	859,09		0,234		

La tensión máxima obtenida ha ido aumentando con la temperatura de sinterización, encontrando los valores más altos a 1400°C. Con la deformación, aunque se esperaba resultados inversos. Sin embargo, tal como se ha observado en las imágenes SEM anteriores, a mayor temperatura de sinterización se obtienen menores porcentajes de porosidad en el material lo que llevaría a una mayor capacidad de deformación. Esto podría explicar el aumento obtenido a la temperatura de 1300°C, pero en este caso la resistencia máxima tampoco presenta un aumento significativo. Sin embargo, el salto de 1300°C a 1400°C presenta unas transformaciones microestructurales entre estructuras con formación incipiente de la fase α_2 y microestructuras lamelares casi completas como las obtenidas a 1400°C. Como ya se ha comentado para la microdureza, estos cambios microestructurales con incremento de la fase α_2 en la microestructura y su distinta distribución con la fase γ , lleva a una mayor resistencia a compresión en las estructuras lamelares pero, ahora sí, a costa de una menor deformación pasando de 34,4% para las muestras sinterizadas a 1300°C frente al 23,5% para las muestras sinterizadas a 1400°C.

No obstante estos resultados quedan lejos de los obtenidos por Y. Huang et al. (HUANG, 2012a)

6.3.- Caracterización de productos obtenidos por SPS.

Al contrario de lo que ocurre con la conformación mediante pulvimetalurgia convencional, donde la sinterización a 1400°C no ha sido aceptable, las muestras obtenidas mediante SPS muestran porosidades prácticamente nulas, ya que es un proceso de máxima densificación.

El material obtenido mediante esta técnica presenta características propias del TiAl obtenidas por otros investigadores.

6.3.1. Caracterización microestructural del material obtenido mediante SPS.

Como se ha descrito en el desarrollo experimental, se han obtenido discos de diámetro 30mm por 3mm de espesor, de los cuales tras los cortes correspondientes se ha ido realizando los ensayos descritos. Sobre uno de los trozos de reserva se ha realizado el estudio de la porosidad abierta y cerrada del material, mediante el método de Arquímedes. Con ello se obtiene los resultados que se recogen en la tabla 6.8. y se ha estudiado la microestructura en cada una de las muestras en función de las variables de procesado empleadas.

- **Porosidad abierta, cerrada y microestructura del material.**

Tabla 6.8. Datos de las pesadas por Arquímedes y resultados obtenidos

muestras	peso sinterizada	peso con soporte	peso con parafina*hilo	Peso con parafina en agua+hilo	volumen (cm ³)	Densidad Húmeda (Arquímedes)	Porosidad interconectada (abierta) (%)
	m ₁	m ₂	m _a	m _w			
1-SPS	1,456	1,611	1,629	1,223	0,4067	4,0059	4,91
2- SPS	1,352	1,503	1,519	1,1145	0,3746	4,0546	4,05
3- SPS	1,267	1,419	1,434	1,079	0,3556	4,0329	4,03

Se preparara mediante pulvimetalurgia sobre un corte transversal las muestras para observar mediante SEM y MO, cuantificando así porosidades y microestructura.

La existencia de porosidad interna no es significativa, teniendo en cuenta que el error introducido es cercano al 0,01%. Se obtienen imágenes de MO. donde la porosidad existente es inapreciable.

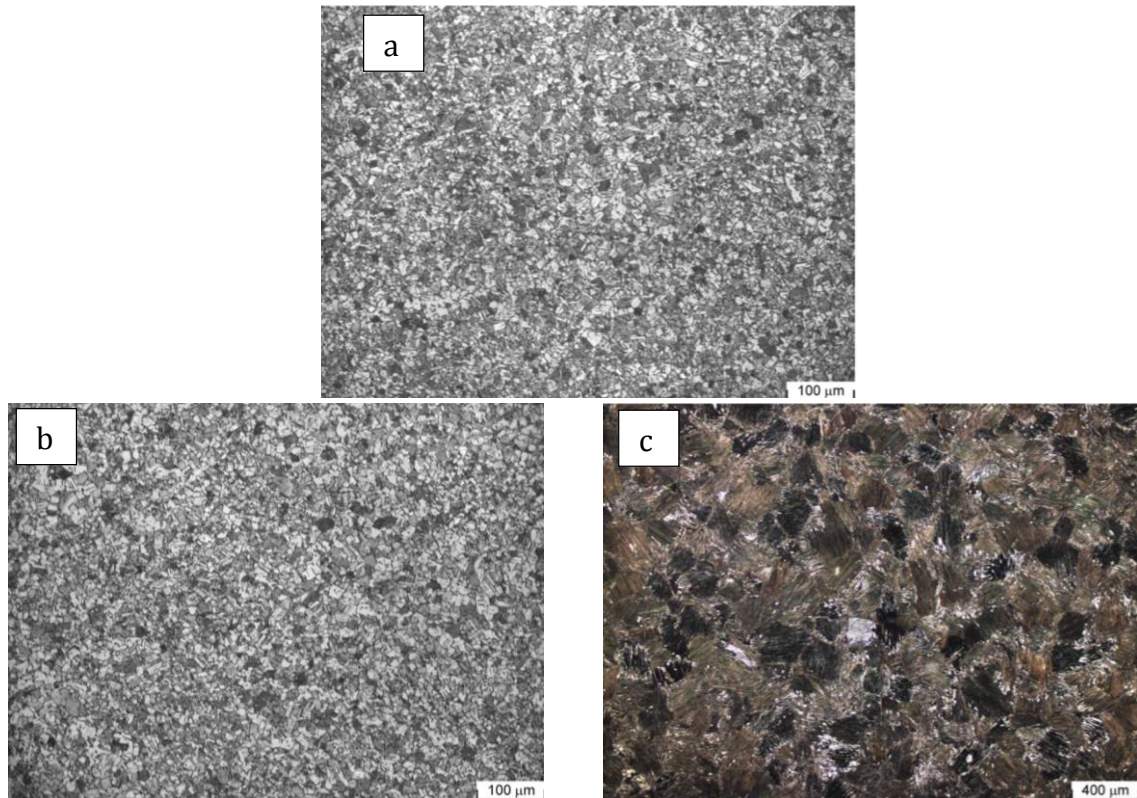


Figura 6.24 MO. a) Muestra 1-SPS a 200x, b) Muestra 2-SPS a 200x, c) Muestra 3-SPS a 50x

- **Caracterización microestructural en función de las variables del procesado.**

Se realizara un estudio de la microestructura y las fases presentes mediante estudios de microscopia.

De los trabajos de Jabbar et al. sabemos que se espera obtener una estructura dúplex, formada por $\gamma + \alpha_2$, para la temperatura de sinterización de 1275°C y por primera vez obtenemos una microestructura lamelar para la muestra sinterizada a 1340°C. (JABBAR, 2011a).

Según se observa, tras el ataque, las muestras a y b de la figura 6.25 presentan una estructura cercana a γ , sin embargo en la muestra c la estructura es lamelar. Por lo tanto, los resultados son similares a los obtenidos por otros investigadores (LU, 2009; BIAMINO, 2011; XINHUA, 2006).

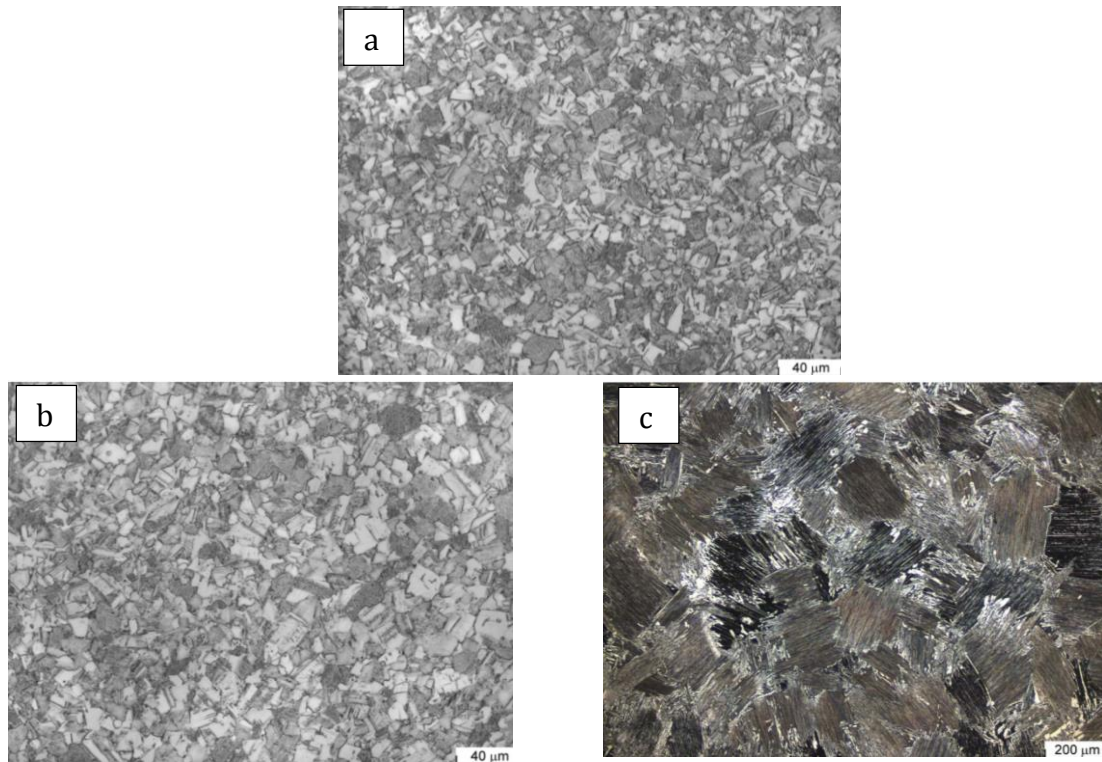


Figura 6.25 MO. a) Muestra 1-SPS a 500x, b) Muestra 2-SPS a 500x, c) Muestra 3-SPS a 100x

Los datos obtenidos, mediante el software de tratamiento de imagen, para el tamaño de grano se presentan en la Tabla 6.9.

El método de estudio utilizado es un método lineal según ASTM E1382-97.

Tabla 6.9. Tamaño de grano de las diversas muestras sinterizadas.

Muestra	Zona	Numero de intersecciones	Anisotropía	Tamaño de grano (μm)	Tamaño de grano medio (μm)	Tamaño mínimo (μm)	Tamaño máximo (μm)
1	1	385	1	3,2	4,00	0,3	13,6
	2	404	1,1	3		0,3	15,9
	3	446	0,9	5,8		0,5	19,6
2	1	541	1	4,9	6,23	0,6	16,2
	2	326	0,9	7,1		0,5	29,1
	3	348	0,9	6,7		0,7	25,9
3	1	513	1	46,5	42,10	4,9	290,7
	2	588	1,1	43,5		4,9	239,2
	3	749	1	36,3		5,5	162

En la Tabla 6.9 puede observarse que el tamaño de grano aumenta con el tiempo de sinterizado para la misma temperatura. Pasando de un tamaño medio de $4\mu\text{m}$, para un tiempo de 2 minutos, a un tamaño de $6,23\mu\text{m}$, para un tiempo de 6 minutos. Para la muestra 3, sinterizada a mayor temperatura, el tamaño de grano aumentado considerablemente obteniendo un tamaño medio de $42,10\mu\text{m}$, aunque el tiempo de residencia sea pequeño. Como indica Xinua Wu en su trabajo, el tamaño de grano influye en la ductilidad del material. De esta forma, un tamaño de grano excesivo

disminuye la ductilidad y aumenta la tendencia a que la rotura se produzca antes de presentar deformación, mostrando un comportamiento frágil (WU, 2006).

El siguiente paso de este estudio es el estudio mediante SEM. Con su aplicación se busca confirmar lo observado mediante MO y profundizar con mayores aumentos.

Como se apuntó anteriormente, la estructura que debe aparecer es de tipo dúplex. Tras el primer examen en MO, se observa una estructura cercana a γ en las muestras a y b. Sin embargo, la utilización del SEM, sobre todo en estos dos casos (Figura 6.26), permite observar la aparición del α_2 confirmando la estructura dúplex del material.

Como puede observarse en las micrografías de la Figura 6.26, aparecen las fases γ y α_2 con una coloración diferente. Esto es debido a la observación en la modalidad de electrones retrodispersados, en la que se obtiene una imagen sensible al número atómico. Más concretamente se observa la formación de granos γ más oscuros y la aparición de la fase α_2 en borde de grano, de color más claro. La estructura de la muestra c, es lamelar, formada por laminas alternas de $\gamma + \alpha_2$.

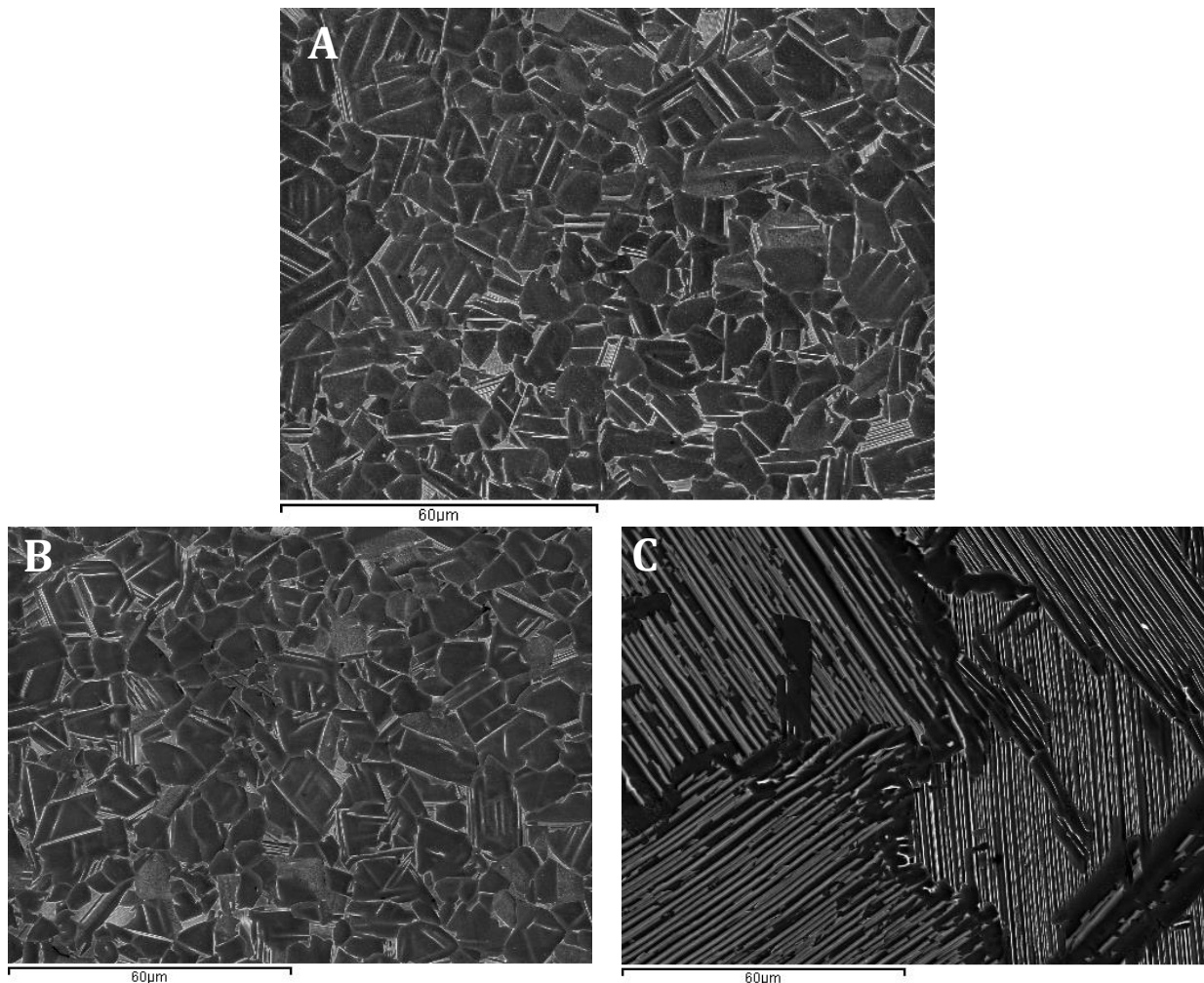


Imagen 6.26 SEM mediante electrones secundarios a 1000x. a) Muestra TiAl 1-SPS, b) Muestra TiAl 2-SPS, c) Muestra TiAl 3-SPS

6.3.2. Caracterización de las propiedades mecánicas del material obtenido mediante SPS

Debido a la cantidad de material disponible para realizar el estudio, la caracterización mecánica del mismo se ha realizado con ensayos micromecánicos de microdureza. También se realiza un ensayo macromecánico de tracción. Para este último ensayo las probetas se han mecanizado de acuerdo a la descripción realizada en el apartado de desarrollo.

- **Ensayos de microdureza para obtener la dureza del material comprobando varios puntos de cada probeta.**

El ensayo de microdureza nos permite tener una idea aproximada de las características resistentes del material.

Tabla 6.10. Resultados del ensayo de microdureza.

Probeta	d1	d2	dm	HV	HV Media
1	0,071	0,069	0,070	378	397,33
	0,066	0,067	0,067	419	
	0,067	0,070	0,069	395	
2	0,071	0,069	0,070	378	350,30
	0,066	0,067	0,067	419	
	0,067	0,070	0,069	395	
3	0,069	0,070	0,070	384	378,66
	0,068	0,070	0,069	389	
	0,072	0,071	0,072	363	

Los resultados obtenidos para la microdureza están expresados en HV, y conviene expresarlos en GPa. De esta forma, los resultados darían valores entre 3,5 y 4,2 GPa.

Los valores medios de las durezas Vickers obtenidos son 397 HV (3,89 GPa) para la muestra 1, 350 HV (3,43 GPa) para la muestra 2 y 379 HV (3,71 GPa) para la muestra 3.

Se sabe que la microestructura condiciona las propiedades mecánicas del intermetálico. Para las muestras 1 y 2 que han sido procesadas a una temperatura de 1270°C, se ha obtenido resultados un tanto alejados de lo esperado, en torno a 550 HV (5,39 GPa) (con 10g durante 15 s) para procesos SPS sinterizados a temperaturas de 1100°C (CHEN, 2009; WU, 2007). Esto puede deberse a la influencia del tamaño de grano, que recordamos era mayor en la muestra 2, debido probablemente a un mayor tiempo de procesado. Aun así esta diferencia no debería ser tan grande. Por otra parte en las muestra 2, donde además de ser mayor el tiempo de sinterizado, también se ha incrementado la presión de compactación de 35 a 50 MPa, cosa que debería favorecer la densificación del material y también traducirse en una mayor microdureza. Sin embargo, los resultados van en contra de estas expectativas, siendo la densidad similar y la dureza inferior a la de la muestra 1, al contrario de lo que expone Wu en su trabajo (WU, 2007) en el cual se puede observar que la dureza aumenta con el tiempo de aplicación del proceso SPS. Este hecho quizás indica que el óptimo de compactación se consigue con los parámetros del proceso aplicado a la muestra 1.

En las estructuras de tipo lamelar la alternancia de las fases y la cantidad de las mismas afectan significativamente a las propiedades mecánicas de los intermetálicos incrementándolas (CHEN, 2009; LU, 2009). Por tanto, en la muestra 3 de estructura lamelar, debería producirse un incremento en la dureza (JABBAR, 2011a). Por otro lado, el aumento de la temperatura de sinterización del proceso SPS implica una disminución de las microdurezas (XIAO, 2009). Si comparamos los resultados de la muestra 3 con los de la muestra 2 se observa que en este caso se obtiene una mayor dureza para la muestra 3. No ocurre lo mismo si se compara con la muestra 1, donde se produce

una disminución de los valores de dureza obtenidos. Sin embargo las diferencias no son muy significativas. La poca desviación típica presente en la muestra 2 puede deberse a un menor efecto del borde de grano en la huella obtenida. Para el caso de la muestra 3 la causa de la poca variación puede ser la estructura lamelar que implica una ordenación de las fases más íntima en la que no se produce diferenciación entre fases.

Si comparamos estos datos con los obtenidos en las muestras sinterizadas mediante Pulvimetalurgia convencional observamos que el aumento de dureza existente entre una técnica y la otra no es tan significativo como cabía esperar, obteniendo para el SPS valores de 397,33 HV y para PC 343 HV valores inferiores que los obtenidos para el polvo de partida (485 HV). Se observa también que en PC la temperatura de sinterización nos aumenta la dureza no ocurriendo lo mismo para las muestras obtenidas mediante SPS, como se ha dicho anteriormente, encontrándose éstas alejadas de los esperado 550 HV (5,39 GPa) (CHEN, 2009; WU, 2007).

- **Ensayos de tracción.**

Al contrario de lo realizado con las muestras obtenidas mediante pulvimetalurgia convencional donde se ha recurrido a ensayos de flexión y compresión, para las muestras obtenidas mediante SPS se han realizado ensayos de tracción debido a la peculiaridad y escasez de muestras suministradas por Tecnalia. Por ello, los datos obtenidos con ambas técnicas no son comparables, con lo que se intenta buscar la relación existente entre ellas.

De los ensayos a tracción se presentan los resultados, únicamente, de dos de las muestras debido a la rotura de la probeta de la muestra 2 durante el mecanizado a causa de su gran fragilidad lo que impidió su ensayo, pero nos indicó que su procesado no era idóneo para obtener estructuras resistentes a tracción.

Para la muestra 1 se ha obtenido una fuerza máxima de 442 MPa con unos valores de deformación en el punto de fuerza máxima y el de deformación máxima de 0,16. Que estos dos valores sean los mismos indica que la rotura de la probeta es frágil y sin estricción localizada. La muestra 3 obtiene unos resultados de fuerza máxima de 254 MPa con unos valores de deformación en el punto de fuerza máxima y de deformación máxima de 0,13. Su rotura también es frágil y al contrario de lo esperado se produce antes. Bien es cierto que la estructura lamelar puede provocar la aparición prematura de fisuras, incluso durante el mecanizado a pesar de extremar los cuidados en la zona mecanizada.

Se observa que las deformaciones que se producen antes de la rotura son pequeñas, esto es típico de un material con rotura frágil en la que no se aprecia casi deformación plástica. Por este mismo motivo la estricción resulta prácticamente despreciable.

En la Figura 6.24 se representa la tensión en función de la deformación para las muestras 1 y 3. Estos resultados muestran que a temperatura ambiente apenas se produce deformación plástica antes de la rotura. Para la muestra 3 se puede observar dos saltos, el primero sobre el 0,01 de deformación y el segundo para 0,05, esto puede haber sido causado por un resbalamiento de la mordaza. Este problema se puede solucionar utilizando tacos de goma para evitar el resbalamiento y además evitar el mordisco de las mordazas en la probeta.

En el SPS un aumento de la temperatura de procesado provoca una disminución en el límite elástico y en la resistencia a la fractura (POLMEAR, 1981).

En el ensayo a compresión las tensiones alcanzas para temperaturas de 1250 y 1300°C están alrededor de 570 MPa, con una deformación de 0.25 y 0.34mm obteniendo la mayor tensión (829,8MPa) para la muestra 3-PC sinterizada a 1400°C, tensión muy superior a la obtenida para el ensayo a tracción por SPS.

Sería muy interesante realizar ensayos de compresión en muestras obtenidas mediante SPS, pero este estudio queda abierto para trabajos futuros.

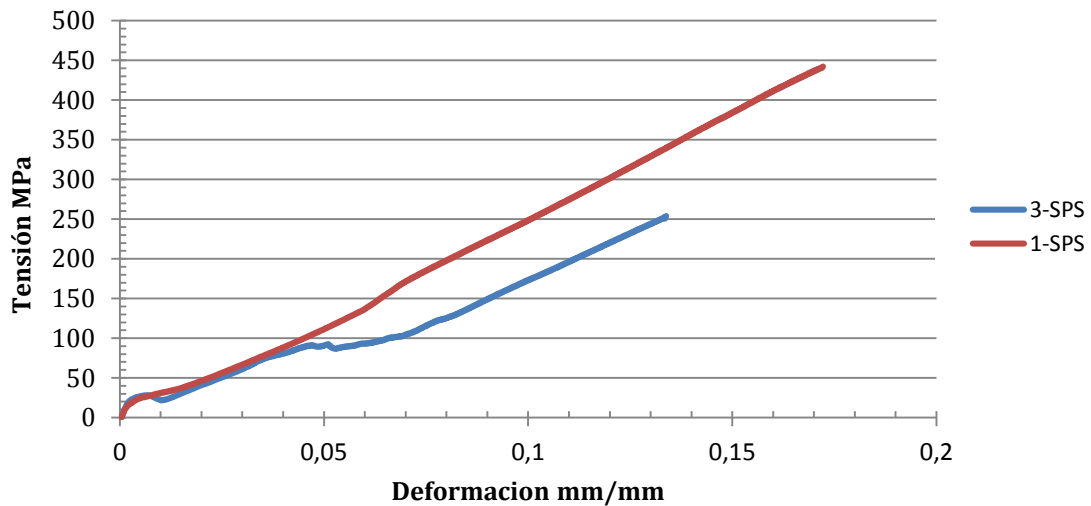


Figura 6.27 Gráfica de los ensayos de tracción, en la que se indica una zona de deformación correspondiente a la muestra 3 de estructura lamelar.

Una vez ensayadas las probetas se procede a su preparación metalográfica para su observación en microscopia, tanto óptica como electrónica de barrido. Para ello se realizan varios cortes, para observar la superficie de rotura y el corte transversal, y luego se embuten para facilitar su manejo. Por último se lijan y pulen y, si es necesario, se atacan antes de su observación.

Cuando el material se estudia a temperatura ambiente el modo de fractura que se espera encontrar es la descohesión transgranular o clivaje, si los ensayos se realizaran a temperaturas elevadas, el modo de fractura variaría de clivaje a intergranular (XIAO, 2009). En la imagen A de la Figura 6.27 se observa la aparición de grietas secundarias a cierta distancia de la zona de rotura. Si nos fijamos en la misma imagen, se aprecia que la fisura es transgranular.

La observación de las muestras en microscopia electrónica de barrido, nos permite ver con mayor claridad el tipo de rotura. En la imagen B de la figura 6.28, aparecen diversos caminos de crecimiento de grieta, pero en la que se produce la rotura es aquella que muestra una descohesión transgranular, al atravesar perpendicularmente las láminas de las distintas fases.

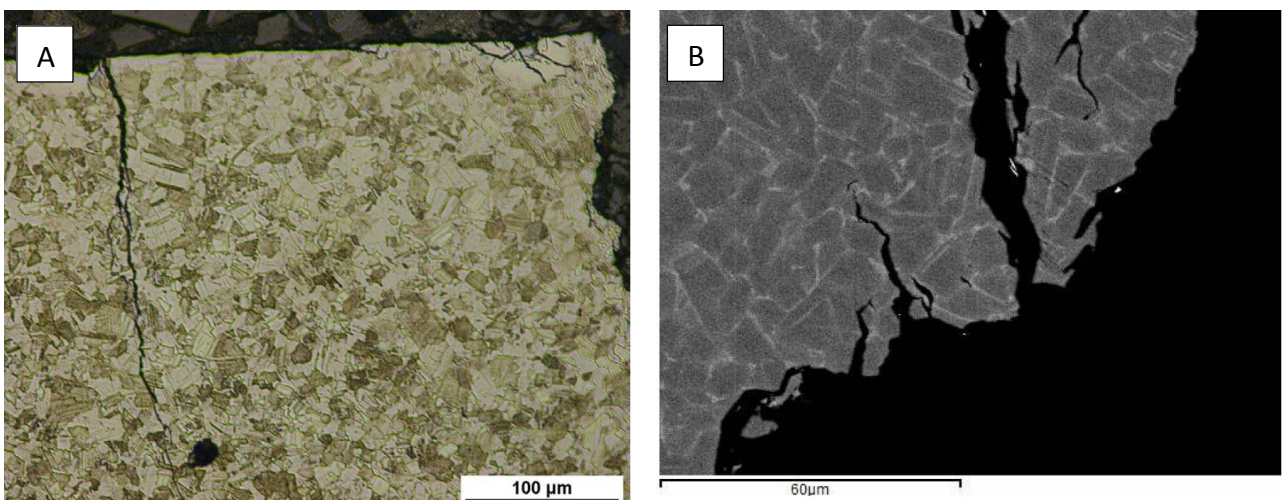


Figura 6.28. A. Imagen de microscopia óptica a 200x. B. Imagen SEM a 1000x ambas de la muestra de TiAl 1-SPS. Para la muestra 3, se puede observar que las grietas que aparecen también son transgranulares, en la imagen A de la Figura 6.29 aparecen fisuras por clivaje. También es posible que sean estas fisuras

las que puedan explicar, en primera instancia, la mayor deformación plástica obtenida en el material con la estructura lamelar, a pesar de alcanzar una deformación total menor.

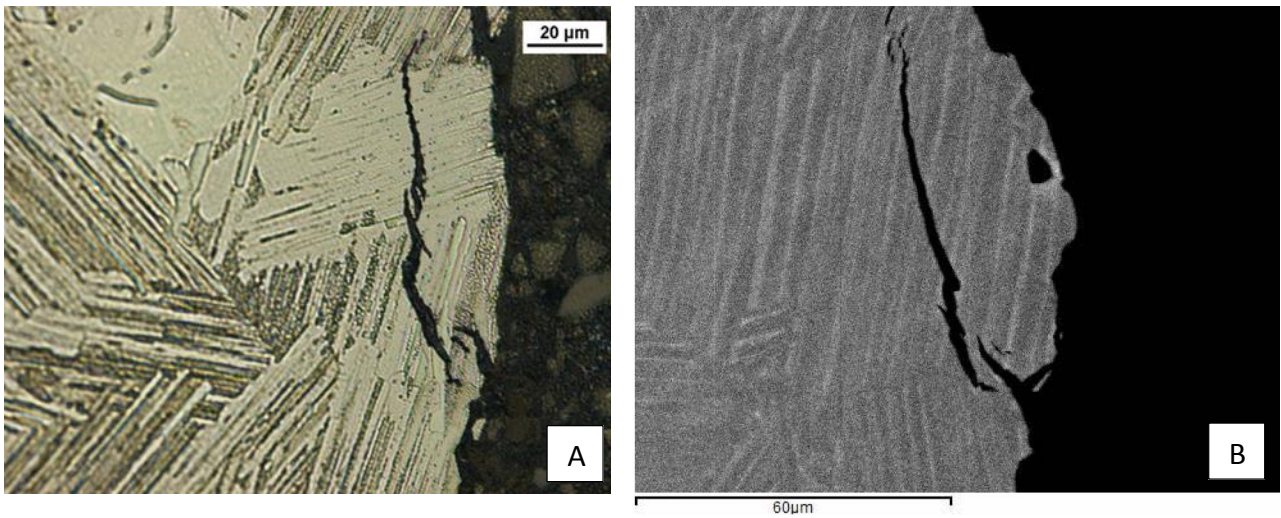


Figura 6.29. Imagen de microscopía óptica a 500x e imagen SEM a 1000x, ambas de la muestra de TiAl 3-SPS

En la Figura B se observa fisuras transgranulares en la muestra 3. El crecimiento de grieta se produce a través de las lamelas. Mostrando el modo de fractura típico de esta aleación a temperatura ambiente (CHEN, 2009).

La observación de las superficies de fractura muestra la naturaleza transgranular de la fractura. En la Figura 6.30 se aprecia la aparición de cierta descohesión intergranular. Se indica, con un rectángulo amarillo, la zona en la que la dirección de las lamelas es la misma a ambos lados de la grieta, también se aprecia el clivaje, en forma de escalones de muy pequeño espesor, que produce el modo de fractura frágil.

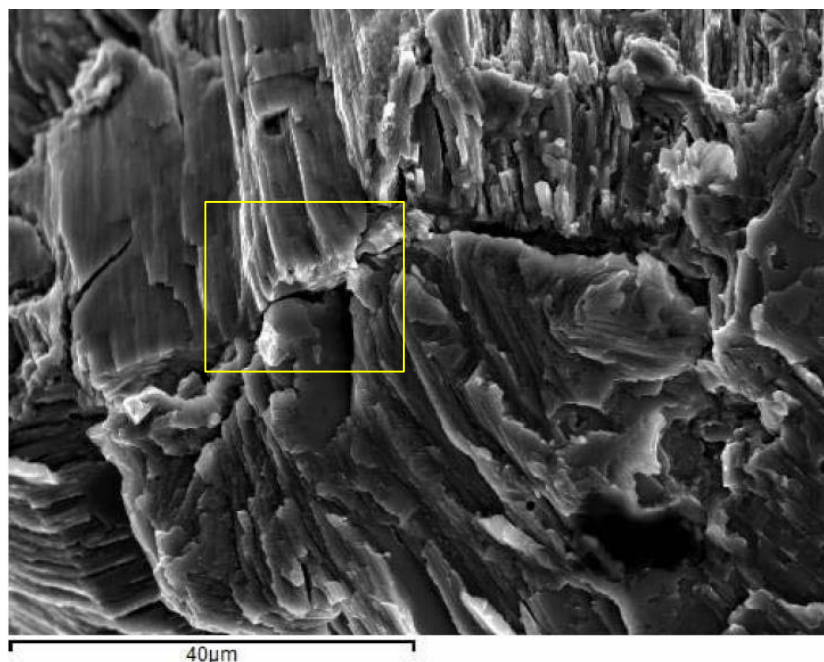


Figura 6.30. Imagen SEM de la superficie de fractura de la muestra 3-SPS a 1500x.

7.- Conclusiones

En primer lugar, es posible obtener productos de intermetalicos TiAl mediante las técnicas de pulvimetalurgia convencionales, pero la porosidad que se obtiene requiere de mayores temperaturas y tiempos de los utilizados. No obstante esto hace que la calidad final del producto sea cuestionable y podemos señalar las siguientes conclusiones parciales:

- La densidad se incrementa con la temperatura de procesado resultado las mejores condiciones para los 1400°C, pero aun a esta elevada temperatura se aprecian porosidades del 6%.
- La utilización de polvos de mayor tamaño de partícula esférica, origina una mejor densificación y por tanto porosidades de más del 30%.
- La microestructura obtenida a temperaturas inferiores a 1400°C es dúplex con formación de pequeñas cantidades (alrededor del 10-12%) de fase α_2 (Ti₃Al). Sin embargo a 1400°C la sinterización proporciona estructuras lamelares con más del 50% de la fase α_2 .
- Las propiedades mecánicas aumentan con la temperatura de sinterización, tanto en la microdureza como en el ensayo de compresión.
- El ensayo de flexión confirma la baja sinterización de las muestras apreciándose en su fractura la rotura de los cuellos obtenidos mediante la sinterización.
- Para las partículas de mayor tamaño no ha sido posible determinar su resistencia a compresión pues su sinterización ha sido insuficiente y la determinación de la microdureza no resulta significativa pues responde más a la dureza de las propias partículas transformadas por el tratamiento térmico.

El procesado por SPS proporciona una excelente densificación y posiblemente propiedades adecuadas en el producto, lo que hace que sea un proceso de conformación muy esperanzador para este tipo de intermetalicos. Las conclusiones específicas al procesado SPS se recogen a continuación:

- La porosidad resulta prácticamente nula, apreciándose una porosidad abierta alrededor del 4% procedente de los punzones de compactación de grafito.
- La microestructura resulta dúplex para las temperaturas inferiores a 1300°C y lamelar cuando esta es de 1340°C. Se aprecia un ligero aumento del tamaño de grano en función del tiempo del procesado, pero sobre todo el mayor crecimiento se obtiene con la transformación eutectoide del mismo modo que ocurría con la pulvimetalurgia convencional.
- La microdureza resulta inferior a los polvos de partida pues sufren la transformación y formación de las fases α_2 y γ TiAl. La microdureza obtenida resulta ligeramente superior para las estructuras dúplex que para la lamelar obtenida.
- En el ensayo a tracción el comportamiento de la muestra con microestructura lamelar también ha resultado ligeramente inferior, a pesar de que la utilización de estos materiales no se realiza a temperatura ambiente y debería comprobarse su comportamiento a mayores temperaturas.
- La fractura obtenida a tracción es frágil y presenta algunas grietas secundarias de modo transgranular.

En definitiva el procesado por SPS presenta unas mejoras importantes con respecto a la PC pues obtiene una densificación prácticamente completa y un control mayor del posible crecimiento del tamaño de grano, tal y como podría esperarse en vista de las capacidades de la técnica frente al prensado y sinterizado de los intermetalicos.

8.- Trabajos futuros

A través del trabajo realizado a quedado patente la necesidad de utilizar técnicas que disminuyan la porosidad y mejoren las propiedades finales del producto, esto hace que el SPS resulte una técnica de procesado muy prometedora. No obstante deben todavía resolverse muchas cuestiones que se han planteado durante la realización de la investigación entre ellas cabe señalar:

- Estudiar el efecto de temperaturas y tiempos, en función del tamaño de partícula disponible.
- Determinar la resistencia a compresión y tracción en función de la temperatura, pues esta es su principal aplicación.
- Evaluar el cambio microestructural (dúplex y lamelar) en función de los parámetros de procesado.
- Comparar las propiedades obtenidas por SPS con el material consolidado mediante HIP y HP.
- Comparar con otros procesos de calentamiento rápido, como microondas, que permitan evitar un excesivo engrosamiento de grano y utilizar las menores temperaturas de sinterización posibles.

9.- Bibliografía

- ALBEZA, F.D.; AMIGÓ, V. (2011). Estudio de las propiedades microestructurales y mecánicas de alecciones de Ti-Mo obtenidas por pulvimetalurgia. Trabajo de Investigación.
- BIAMINO, S. (2011). Electron beam melting of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy: microstructure and mechanical properties investigation. *Intermetallic*, 19, 776-781.
- BRINDLEY, W.J, SMIALEK, J.L, SMITH, J.W, BRADY, M.P (1994). Environmental Effects on Orthorhombic Ti-matrix materials, in proceedings of the 1994 Orthorhombic Titanium matrix Composite Workshop, WL-TR-95-4068, Air force Wright laboratory, Wright-Patterson AFB, OH
- CHEN, Y. Y. (2009). Effect of spark plasma sintering temperature on microstructure and mechanical properties of an ultrafine grained TiAl intermetallic alloy. *Material Science and Engineering, A* 525, 166-175.
- HUANG, Y., W. J.P.; LIN, Y.H.; HE, Y.L.; WANG, G.L.; CHEN, J. (2008). Microstructures and mechanical properties of Ti-45Al-8.5Nb-(W,B,Y) alloy by SPS-HIP route. *Materials Science and Engineering A* 489 55-61.
- HUANG, Y, WANG, Y, FAN, H, SHEN, J, (2012). A TiAl based alloy with excellent mechanical performance prepared by gas atomization and spark plasma sintering. *Intermetallics*.
- JABBAR, H.; COURET, A.; DURANT, L.; MONCHOUX, J.P.; (2011a). Identification of microstructural mechanisms during densification of a TiAl alloy by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds* 509. 9826- 9835.
- JABBAR, H.; MONCHOUX, J. P.; THOMAS, M.; COURET, A. (2011b). Microstructures and deformation mechanisms of a G4 TiAl alloy produced by spark plasma sintering. *Acta Materialia* 59. 7574-7585
- JABBAR, H.; COURET, A.; DURANT, L.; MONCHOUX, J.P.; (2011b). Identification of microstructural mechanisms during densification of a TiAl alloy by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds* 509. 9826- 9835.
- KUMPFERT, J, LEYENS, C. (1997). Microstructure Evolution, Phase Transformations and Oxidation of an Orthorhombic Titanium Aluminide Alloys, in International Symposium on Structural Intermetallic, TMS, Warrendale, PA.
- KUTHARI, K.; RADHAKRISHNAN, K.; WERELEY, N. M.; Advances in gamma titanium aluminides and their manufacturing techniques. *Progress in Aerospace Sciences* 55 (2012) 1-16.

- LAGOS, M. (2013). SPS synthesis and consolidation of TiAl alloys from elemental powders: Microstructure evolution. *Intermetallic*, 36, 51-56.
- LEYENS, C. (2003). *Titanium and titanium alloys: Fundamentals and applications*. Germany: WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA.
- LU, X. H. (2009). Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered Ti-45Al-8.5Nb-0.2W-0.2B-0.1Y alloy. *Intermetallics*, 17, 840-846.
- MATA, A.A. (2012). Estudio preliminar reológico de intermetalicos TiAl obtenidos por SPS.
- MUNIR, Z. A.; ANSELMINI-TAMBURINI, U. (2006). The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *J MATER SCI* 41 (2006) 763–777.
- POLMEAR, I. (1995). *Light Alloys: Metallurgy of the light metals* (Third edition). London: Arnold.
- TARÍN, P. (1991). Titanium and its alloys. A survey. Part 2: Heat treatment, alloys, application and development. *Metal*, 17.
- TOKITA, M. (1997). *Mechanism of Spark Plasma Sintering*. Sumitomo Coal Mining Company, Ltd. Japan.
- WU, H. Y. (2007). Fabrication of TiAl intermetallic by Spark Plasma Sintering. *Key Engineering Materials*, vols. 336-338, 1050-1052.
- XIAO, S. (2009). Microstructure and mechanical properties of TiAl alloy prepared by Spark Plasma Sintering. *Transactions of nonferrous metals society of China*, 19, 1423-1427.
- XINHUA, W. (2006). Review of alloy process development of TiAl alloys. *Intermetallic*, 14, 1114-1122.
- YAMAGUCHI, M. (2000). High-temperature structural intermetallics. *Acta Materialia*, 48, 307-322.
- YUA H.B, D.L.; ZHANG, Y.Y.; CHEN, P.; CAO, B. (2009) Gabbitas. Synthesis of an ultrafine grained TiAl based alloy by subzero temperature milling and HIP, its microstructure and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds* 474. 105–112
- ZAN, X. W. (2008). Strain rate on the tensile behavior of Duplex Ti-46.5Al-2Nb-2Cr intermetallic at elevated temperatures. *Material Science and Engineering*, a 498, 296-301.
- ZHOU, C. X. (2000). The influence of additions of Nb and Cr on the aluminizing behavior of TiAl alloy. *Metallurgical and materials transactions*, vol. 31 A, 2391-2394.

ZHANG, W. LIU, Y. LIU BIN, LI. TANG, B, (2010) Deformability and microstructure transformation of PM TiAl alloy prepared by pseudo-HIP technology. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 547–552.

ZHAO, L.; J. BEDDOESB, D.; MORPHY, (2009) W. Wallace. Microstructure and mechanical properties of a PM TiAl-W alloy processed by hot Isostatic pressing. Materials Science and Engineering A 1 Y2/ 193 (1 YY 5) 957-964.

ZANG, W.; LIU, Y.; LIU, B.; HUANG, Y.; (2011). Comparative assessment of microstructure and compressive behaviors of PM TiAl alloy prepared by HIP and pseudo-HIP technology. Powder Metallurgy 2011 VOL 54 NO 2 133.

WEB1. <http://es.wikipedia.org/wiki/Fluencia>

WEB2. http://www.obtesol.es/index.php?option=com_content&task=category§ionid=4&id=37&Itemid=30