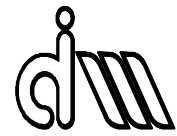




UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales



Trabajo Fin de Máster en Ingeniería Mecánica y de Materiales

Desarrollo y caracterización microestructural de
aleaciones de Ti-Nb-X (Fe, Cr) obtenidas por vía
pulvimetalúrgica

Presentado por: D. Angel Morillas Arcos

Dirigido por: Dr. D. Vicente Amigó Borrás

Valencia, Septiembre de 2016

RESUMEN

Las aleaciones de titanio son objeto de estudio debido a la multitud de aplicaciones por sus propiedades específicas, resistencia a la corrosión y bajo módulo elástico, tan conocido en sectores como el aeroespacial, de la automoción y en especial en el sector biomédico, utilizándose como material en implantología dado que se consiguen reducir de forma drástica fenómenos como el apantallamiento de tensiones.

Este trabajo tiene por objeto el estudio de una serie de aleaciones de base titanio procesadas por pulvimetalurgia, utilizando el niobio como principal elemento de la aleación finalmente, para ampliar las posibilidades de esta aleación se estudia la inclusión de pequeños contenidos de hierro y cromo, estudiando su influencia sobre la microestructura y en consecuencia en sus parámetros mecánicos.

Con el fin de asegurar la fase β en la aleación de Ti se ha dispuesto la adición de un 35% en peso de Nb, diseñado aleaciones ternarias con la adición de pequeños porcentajes, 1% y 3% respectivamente de Fe y Cr.

Por medio de mezcla elemental de polvos y pulvimetalurgia convencional se han obtenido piezas densas. Procesadas las probetas, se han analizado sus características geométricas y se ha realizado una caracterización mecánica con el ensayo a flexión. Además, se ha obtenido el módulo elástico por ultrasonidos, finalmente, se ha estudiado la fractura así como la microestructura y homogeneidad de las muestras por SEM.

PALABRAS CLAVE

Ti-Nb-X(Fe,Cr); Aleaciones β -Ti; Módulo elástico; Microestructura.

ABSTRAT

Titanium alloys are studied because of the many applications for their specific properties, corrosion resistance and low elastic modulus, as known in sectors such as aerospace, automotive and especially in the biomedical sector, used as a material implantology since they are able to reduce drastically phenomena such as stress shielding.

This work aims to study a series of titanium alloys based processed by powder metallurgy using niobium as a major alloying element eventually to expand the possibilities of this alloy including small content of iron and

chromium is studied, studying its influence on the microstructure and consequently its mechanical parameters.

In order to ensure the β phase in the Ti alloy it is arranged addition than 35% by weight of Nb, designed ternary alloys with the addition of small percentages, 1% and 3% respectively of Fe and Cr.

Through elemental powder mixture and conventional dense powder metallurgy parts they have been obtained. Processed the samples have been analyzed their geometrical characteristics and mechanical characterization was performed with the bending test. In addition, the elastic modulus obtained ultrasonic finally fracture has been studied as well as the microstructure and homogeneity of the samples by SEM.

KEYWORDS

Ti-Nb-X (Fe, Cr); β -Ti alloys; Elastic module; Microstructure.

RESUM

Els aliatges de titani són objecte d'estudi a causa de la multitud d'aplicacions per les seves propietats específiques, resistència a la corrosió i baix mòdul elàstic, tan conegut en sectors com l'aeroespacial, de l'automoció i especialment en el sector biomèdic, utilitzant-se com material en implantologia atès que s'aconsegueixen reduir de forma dràstica fenòmens com l'apantallament de tensions.

Aquest treball té per objecte l'estudi d'una sèrie d'aliatges de base titani processades per pulvimetal·lúrgia, utilitzant el niobi com a principal element de l'aliatge finalment, per ampliar les possibilitats d'aquest aliatge s'estudia la inclusió de petits continguts de ferro i crom, estudiant la seva influència sobre la microestructura i en conseqüència en els seus paràmetres mecànics.

Per tal d'assegurar la fase β en l'aliatge de Ti s'ha disposat l'addició d'un 35% en pes de Nb, dissenyat aliatges ternàries amb l'addició de petits percentatges, 1% i 3% respectivament de Fe i Cr.

Per mitjà de barreja elemental de pols i pulvimetal·lúrgia convencional s'han obtingut peces denses. Processades les provetes, s'han analitzat les seves característiques geomètriques i s'ha realitzat una caracterització mecànica amb l'assaig a flexió. A més, s'ha obtingut el mòdul elàstic per ultrasons, finalment, s'ha estudiat la fractura així com la microestructura i homogeneïtat de les mostres per SEM.

PARAULES CLAU

Tu-Nb-X (Fe, Cr); Aliatges β -Ti; Mòdul elàstic; Microestructura.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la Universidad Politécnica de Valencia y en concreto al Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales la oportunidad de desarrollar el presente trabajo.

De forma personal quiero agradecer a mi Director de TFM, D. Vicente Amigó Borrás por su interés, apoyo y exigencia sin los cuales no hubiera sido posible esta investigación.

Por último quiero agradecer el apoyo y la motivación que en todo momento he recibido de mi familia.

INDICE

1.- INTRODUCCION. (7)

- 1.1 Motivación.
- 1.2 Objetivos.
- 1.3 Ambito de la investigación.

2.- ESTADO DEL ARTE. (9)

- 2.1 Las aleaciones de titanio como biomaterial.
- 2.2 Aleaciones α , $\alpha+\beta$, β desde el punto de (Al)eq y (Mo)eq.
- 2.3 La aleaciones Ti-Nb
- 2.4 Aleaciones ternarias Ti-Nb-%X
- 2.5 Procesado de aleaciones por vía pulvimetalúrgica.

3.- PLANIFICACION DE LA INVESTIGACION. (23)

- 3.1 Selección de las aleaciones.
 - 3.1.1- Elección de aleación base Ti-Nb.
 - 3.1.2- Elección de elementos aleantes Cr, Fe.
- 3.2 Selección del proceso.
 - 3.2.1- Elección del proceso de pulvimetalurgia.
 - 3.2.1.1- Preparación de polvos.
 - 3.2.1.2- Obtención de probetas.
 - 3.2.1.3- Sinterizado.
- 3.3 Caracterización de los materiales.
 - 3.3.1- Tratamiento de las probetas.
 - 3.3.2- Caracterización geométrica.
 - 3.3.3- Caracterización mecánica.
 - 3.3.3.1.- Ensayo a flexión.
 - 3.3.3.2.- Ensayo por Ultrasonidos.
 - 3.3.4- Caracterización microestructural.
 - 3.3.4.1.- Preparación metalográfica.
 - 3.3.4.2.- Microscopía electrónica.

4.- DESARROLLO EXPERIMENTAL. (30)

- 4.1 Materiales.
- 4.2 Obtención de probetas.
 - 4.2.1 Mezclado.
 - 4.2.2 Compactación.
 - 4.2.3 Sinterizado

- 4.3 Caracterización geométrica.
 - 4.3.1 Densidad experimental.
 - 4.3.2 Cambio dimensional.
- 4.4 Caracterización mecánica.
 - 4.4.1 Resistencia a flexión.
 - 4.4.2 Modulo elástico por ultrasonidos.
- 4.5 Caracterización microestructural.
 - 4.5.1 Preparación metalográfica.
 - 4.5.1.1 Corte de muestras.
 - 4.5.1.2 Embutición de muestras.
 - 4.5.1.3 Desbaste y pulido.
 - 4.5.2 Microscopía electrónica de barrido.

5.- RESULTADOS. (53)

- 5.1 Características geométricas.
 - 5.1.5 Compactación, porosidad en verde, densidad en verde.
 - 5.1.2 Contracción.
 - 5.1.3 Porosidad y densidad de las piezas sinterizadas.
- 5.2 Características mecánicas.
 - 5.2.1 Módulo de elasticidad.
 - 5.2.2 Resistencia a flexión.
- 5.3 Características microestructurales.
 - 5.3.1 Microscopía electrónica.

6.- ANALISIS Y DISCUSION. (85)

7.- REFERENCIAS (99)

8.- CONCLUSIONES. (101)

1.- INTRODUCCION

- 1.1 Motivación.
- 1.2 Objetivos.
- 1.3 Ambito de la investigación.

1.- INTRODUCCION

1.1 Motivación.

En numerosos sectores industriales, y en concreto en el sector biomédico, el titanio y sus aleaciones, es el material que está experimentando un mayor aumento en su demanda, debido principalmente a su ligereza y buen comportamiento frente a la corrosión. Estas características lo convierten en un material biocompatible y actualmente, está desplazando a otros tradicionalmente utilizados en implantología como las aleaciones CoCrMo ó el acero inoxidable AISI 316L.

El titanio, a nivel mecánico tiene una resistencia comparable al acero inoxidable, aunque superior en resistencia específica, junto a su menor módulo de Young, más cercano al del hueso, permitiendo una cierta deformación y minimizando los problemas de apantallamiento de tensiones y su consecuente reabsorción del hueso.

Los grupos de investigación del Instituto de Tecnología de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia trabajan desde hace tiempo en el estudio de aleaciones en base titanio con microestructura tipo β .

Los elementos betágenos más comunmente utilizados en las aleaciones binarias de Ti para la obtención de materiales biocompatibles son el Nb, Mo o Ta, pero estos elementos presentan un mayor peso específico y tienen un carácter refractario con lo que, unido a que se utilizan en grandes porcentajes, dificultan mucho el procesado de las aleaciones.

De estos elementos el de mayor aceptación y con el que se obtienen mejores resultados es el niobio con el que se consiguen aleaciones con una microestructura homogénea, presenta buenas características mecánicas y, sobre todo el módulo elástico es bajo comparado con el Ti. A fin de mejorar aún más las propiedades de las aleaciones Ti-Nb, se utilizan pequeñas cantidades de otros elementos aleantes en busca de mejorar algunas características específicas, principalmente las biocompatibles.

Tradicionalmente, este tipo de aleaciones se ha procesado por fusión pero, la alta reactividad del titanio unido al carácter refractario de los elementos aleantes dificulta mucho el procesado. Como alternativa, buscando mejorar el proceso de obtención de piezas, se utiliza el proceso de pulvimetalurgia, de bajo coste y fácil aplicación, obteniendo piezas prácticamente acabadas con un control más preciso de las propiedades finales del material al utilizar. La mezcla elemental de polvos, puede tener en contrapartida falta de homogeneidad microestructural, cuando la cantidad de aleante es elevada, así como la presencia de porosidad en las piezas obtenidas.

Se consideran las expresiones del Mo_{eq.} y Al_{eq.} para el diseño de aleaciones tipo β intentando evitar o minimizando la aparición en la estructura de fase α

Para la estabilización de la fase beta en aleaciones titanio-niobio, resulta interesante la adición de elementos estabilizadores como el hierro y el cromo.

1.2 Objetivos.

Por todo ello, el objetivo principal de este trabajo es evaluar la influencia de la adición de pequeñas cantidades de elementos betágenos, hierro y cromo, en las propiedades de la aleación Ti-35Nb procesados mediante pulvimetalurgia.

Para conseguir este objetivo global, se han consignado otros de tipo específico, a saber:

- Influencia del hierro y el cromo en los parámetros de porosidad y densidad.
- Análisis del efecto de los elementos aleantes en las variaciones geométricas de las piezas.
- Influencia del hierro y el cromo en las propiedades mecánicas a flexión y su módulo de elasticidad.
- Estudio del efecto del hierro y el cromo en la porosidad interna, distribución de fases y en la evolución del tamaño de grano.

1.3 Ambito de la investigación.

Esta investigación se incluye dentro de la línea de estudios que está realizando el Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) de la Universidad Politécnica de Valencia en el desarrollo de unas aleaciones para aplicaciones biomédicas, desarrollando nuevos materiales con las propiedades que demanda el sector.

2.- ESTADO DEL ARTE.

- 2.1 Las aleaciones de titanio como biomaterial.
- 2.2 Aleaciones α , $\alpha+\beta$, β desde el punto de (Al)eq y (Mo)eq.
- 2.3 La aleaciones Ti-Nb
- 2.4 Aleaciones ternarias Ti-Nb-%X
- 2.5 Procesado de aleaciones por vía pulvimetalúrgica.

2.- ESTADO DEL ARTE.

2.1 Las aleaciones de titanio como biomaterial.

Las aleaciones de base titanio son, desde hace tiempo, ampliamente utilizadas para aplicaciones biomédicas [1], dada sus excelente biocompatibilidad, baja densidad, resistencia a la corrosión y adecuadas propiedades mecánicas [2].

Dentro de las aleaciones de titanio, las aleaciones tipo β se caracterizan por su bajo módulo elástico, lo que las hace muy interesantes en su aplicación como material para implantes ortopédicos. La aleación más empleada para la fabricación de implantes es la aleación Ti6Al4V, sin embargo, esta aleación presenta problemas de citotoxicidad y causa afecciones nerviosas producidas por los iones de vanadio y aluminio desprendidos de la aleación como consecuencia del contacto con los fluidos corporales [3]. Por esta razón surge un interés especial en el estudio de aleaciones de base Ti a partir de elementos no tóxicos como Nb, Ta, Zr, Mo o Fe que presentan mejor biocompatibilidad y un menor módulo elástico que la mencionada aleación Ti6Al4V [4].

En el mercado figuran aleaciones ternarias de base Ti como es Ti13Nb13Zr, aleación aceptada por la FDA (Food and Drug Administration), como material base para fabricar implantes, la cual está patentada y es usada por algunas de las grandes compañías dedicadas a la fabricación de implantes. Otra aleación registrada, de base titanio, Tiadyne® (TiNbZr), aunque inicialmente ha sido desarrollada para aplicaciones aeroespaciales, presenta bajo módulo de elasticidad y alta resistencia a la abrasión, además de no presentar reacción adversa en tejidos, con lo que presenta un gran potencial para la aplicación como biomaterial [5].

2.2 Aleaciones α , $\alpha+\beta$, β desde el punto de (Al)eq y (Mo)eq.

El titanio es un material ligero que presenta dimorfismo, ya que en estado puro presenta una transformación alotrópica a 882°C, cambiando de una estructura cristalina hexagonal compacta (fase α) a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase β).

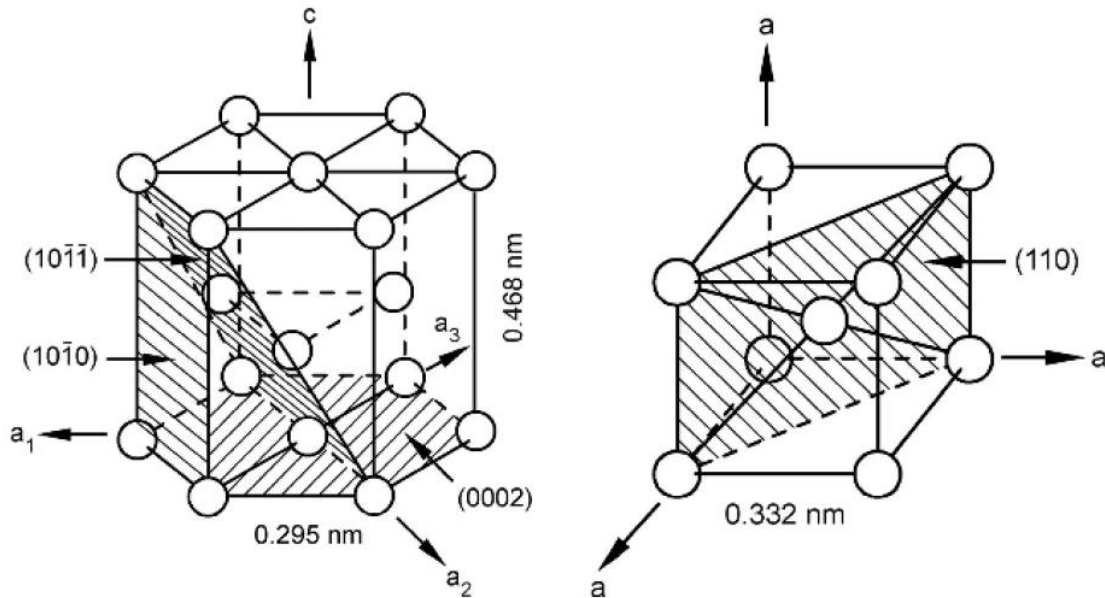


Figura 1: Estructura cristalina del titanio: (a) Titanio α : estructura hexagonal compacta, (b) Titanio β : estructura cúbica centrada en cuerpo [6].

Esta transformación permite la obtención de aleaciones con microestructuras del tipo α , β ó $\alpha+\beta$, dependiendo de los elementos aleantes que estabilizan una u otra fase.

El contenido de estabilizantes de la fase α se puede calcular a través del aluminio equivalente, el cual cuantifica el efecto que tiene un aleante respecto al aluminio. El valor del aluminio equivalente (%Al_{eq}) es el sumatorio de los coeficientes de influencia de una serie de elementos según la ecuación:

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

De igual manera, para conocer el contenido de estabilizante de la fase β , se puede emplear el cálculo del molibdeno equivalente (%Mo_{eq}), según la ecuación:

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

Ecuaciones (1) y (2): Ecuaciones para el cálculo del Aluminio equivalente y del Molibdeno equivalente [7]

Las aleaciones tipo β presentan microestructura metaestable β a temperatura ambiente. Utilizando elementos betágenos en la aleación se consigue este efecto al tiempo que se consigue la estructura cúbica centrada en el cuerpo, lo cual es propicio para la deformación en frío así como la mejora de valores de endurecimiento y un mayor límite elástico. En la tabla se muestran las principales aleaciones comerciales de Ti- β .

Aleación	Nombre comercial
Ti- 11,5V - 2Al - 2Sn - 11Zr	Transage 129
Ti- 12V - 2,5Al - 2Sn - 6Zr	Transage 134
Ti- 13V - 2,7Al - 7Sn - 2Zr	Transage 175
Ti- 5Al - 5Mo - 1V - 1Cr - 1Fe - 1,5Sn - 2Zr	VT22M
Ti- 4Mo - 2Cr - 1,2Fe - 5Al - 2Sn - 4Zr	Beta CEZ
Ti- 5Al - 2Sn - 2Zr - 4Mo - 4Cr	IMI 617
Ti- 10V - 2Fe - 3Al	Ti-10-2-3
Ti- 16V - 2,5Al	
Ti- 11,5Mo - 6Zr - 4,5Sn	Beta III
Ti- 5Al - 4,75Mo - 4,75V - 1Cr - 1Fe	VT22
Ti- 3Al - 5V - 5Mo - 1,2Cr - 1,2Fe	VT22c
Ti- 20V - 4Al - 1Sn	
Ti- 15Mo	
Ti- 15Mo - 5Zr	Ti-15-5
Ti- 15Mo - 5Zr - 3Al	Ti-15-5-3
Ti- 8V - 5Fe - 1Al	
Ti- 15V - 3Cr - 3Al - 3Sn	Ti-15-3
Ti- 15Mo - 3Al - 2,7Nb - 0,25Si	Beta 2 IS
Ti- 15V - 3Cr - 3Al - 3Sn - 1Zr - 1Mo	VT35
Ti- 5,5Mo - 3,5V - 5,5Cr - 3Al - 1Zr	VT19
Ti- 10Mo - 8V - 1Fe - 3,5Al	TV3
Ti- 8Mo - 8V - 2Fe - 3Al	Ti-8823
Ti- 10V - 7Mo - 2Fe - 1Zr - 4Al	Ti-4721
Ti- 8V - 8Mo - 1,5Cr - 1,5Fe - 3Al	VT32
Ti- 8V - 6Cr - 4Mo - 4Zr - 3Al	Beta C
Ti- 8Cr - 5Mo - 5V - 3Al	TV 2
Ti- 6V - 6,2Mo - 5,7Fe - 3Al	Ti-125
Ti- 13V - 11Cr - 3Al	Ti-13-11-3

Tabla 1. Aleaciones comerciales base Ti con microestructura tipo β [8]

Según la influencia en la microestructura del titanio del elemento aleante, se producen distintos efectos que se ven reflejados en los diagramas de equilibrio del titanio. Los elementos alfégenos aumentan la región de microestructura tipo α y elevan la temperatura del cambio alotrópico. Los elementos betágenos, bajan la temperatura del cambio alotrópico y aumentan al región de la fase β . Pueden dividirse en β isomorfos como el Mo, Nb o el V, elementos que no forman compuestos intermetálicos con el titanio en la fase β , o β eutectoides como el Fe, Cr o Cu y que forman sistemas eutectoides.

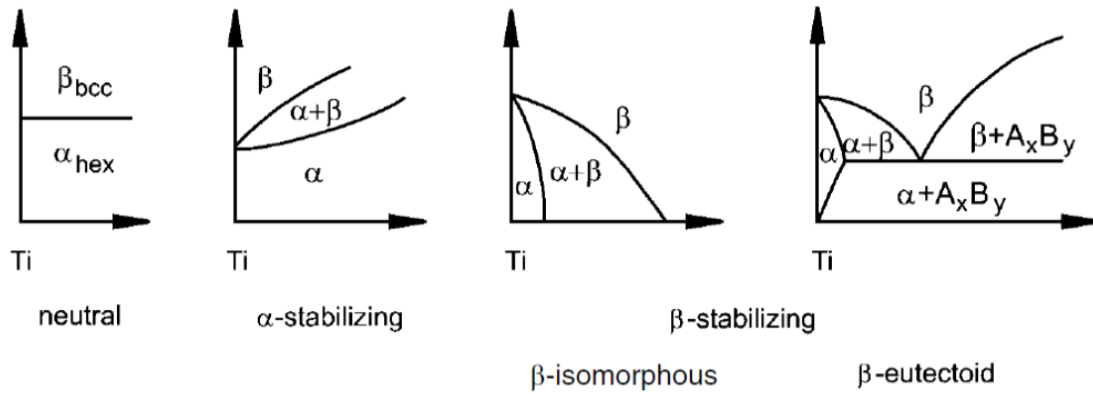


Figura 2. Efecto en el diagrama de equilibrio del titanio de los elementos aleantes. [9]

2.3 La aleaciones Ti-Nb.

Entre las aleaciones de base Ti con microestructura β , se encuentran las aleaciones con niobio, estas han destacado como sustituto de las aleaciones Ti-Ni, por sus buenas propiedades como biomaterial dado su bajo módulo elástico y resistencia a la corrosión con ausencia de elementos tóxicos [10].

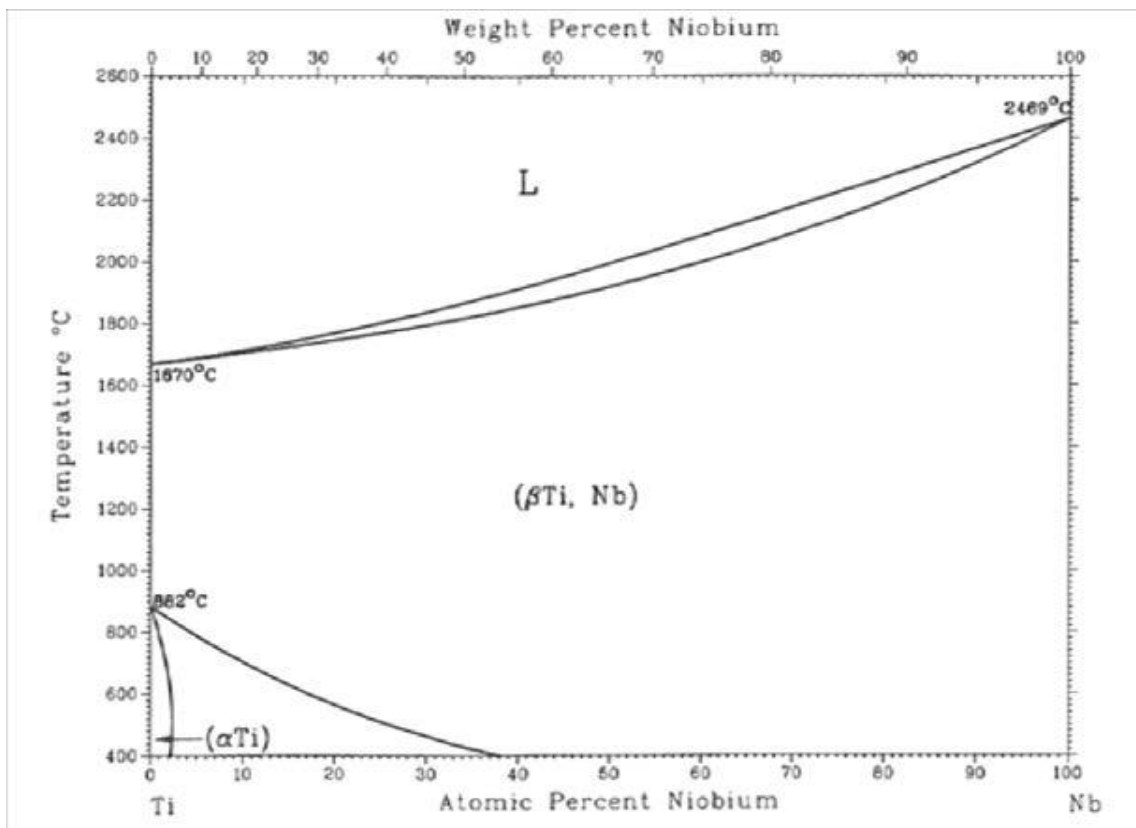


Figura 3. Diagrama de equilibrio del Ti-Nb [11]

Las aleaciones binarias Ti-Nb, con distintos porcentajes de Nb entre el 20% y el 40% han sido caracterizadas en la búsqueda de de aleaciones con menor módulo elástico que la mencionada Ti-6Al-4V. Se demuestra que la microdureza y la nanodureza experimentan la misma evolución descendente con el aumento del contenido en Nb, a pesar de la disminución del tamaño de grano [12].

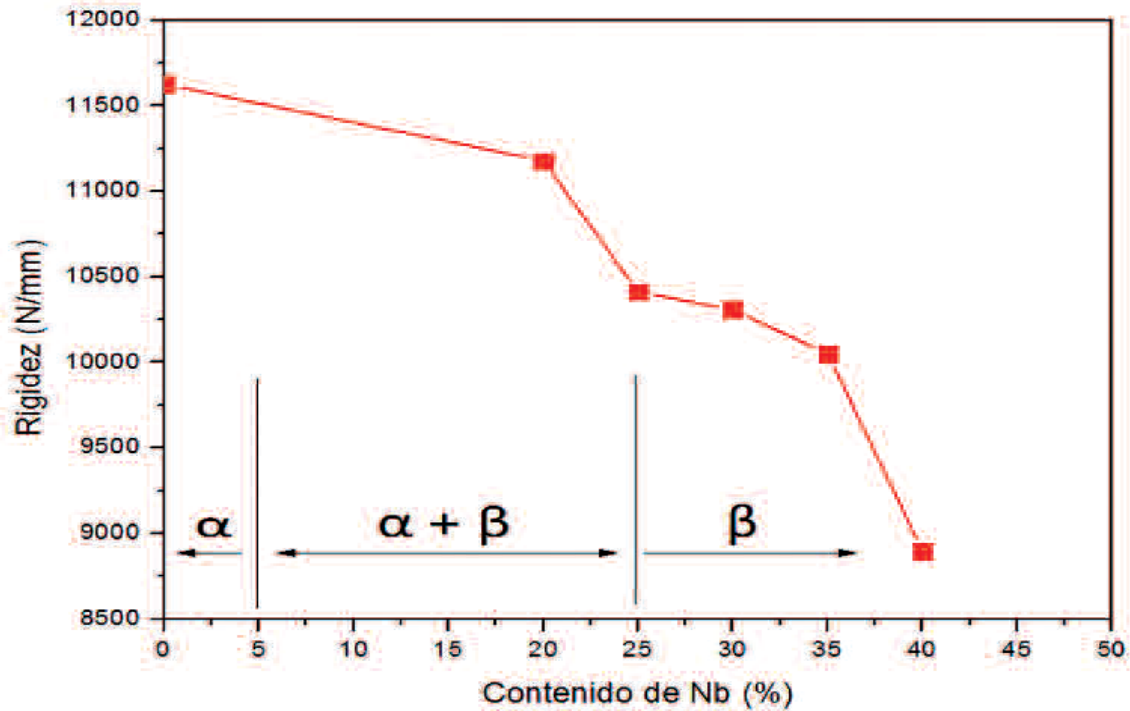


Figura 4. Rigidez de las muestras obtenidas y microestructura en función del contenido en niobio. [12].

El valor de 25% en contenido de niobio es el valor límite entre aleaciones tipo $\alpha+\beta$ y las aleaciones tipo β .

Aleación	σ max. (MPa)
Ti - 20Nb	2.238±172
Ti - 25Nb	1.353±31
Ti - 30Nb	1.369±267
Ti - 35Nb	1.318±69
Ti - 40Nb	1.046±82

Tabla 2. Tensión máxima en ensayo de flexión biaxial dependiendo del contenido en Nb[12].

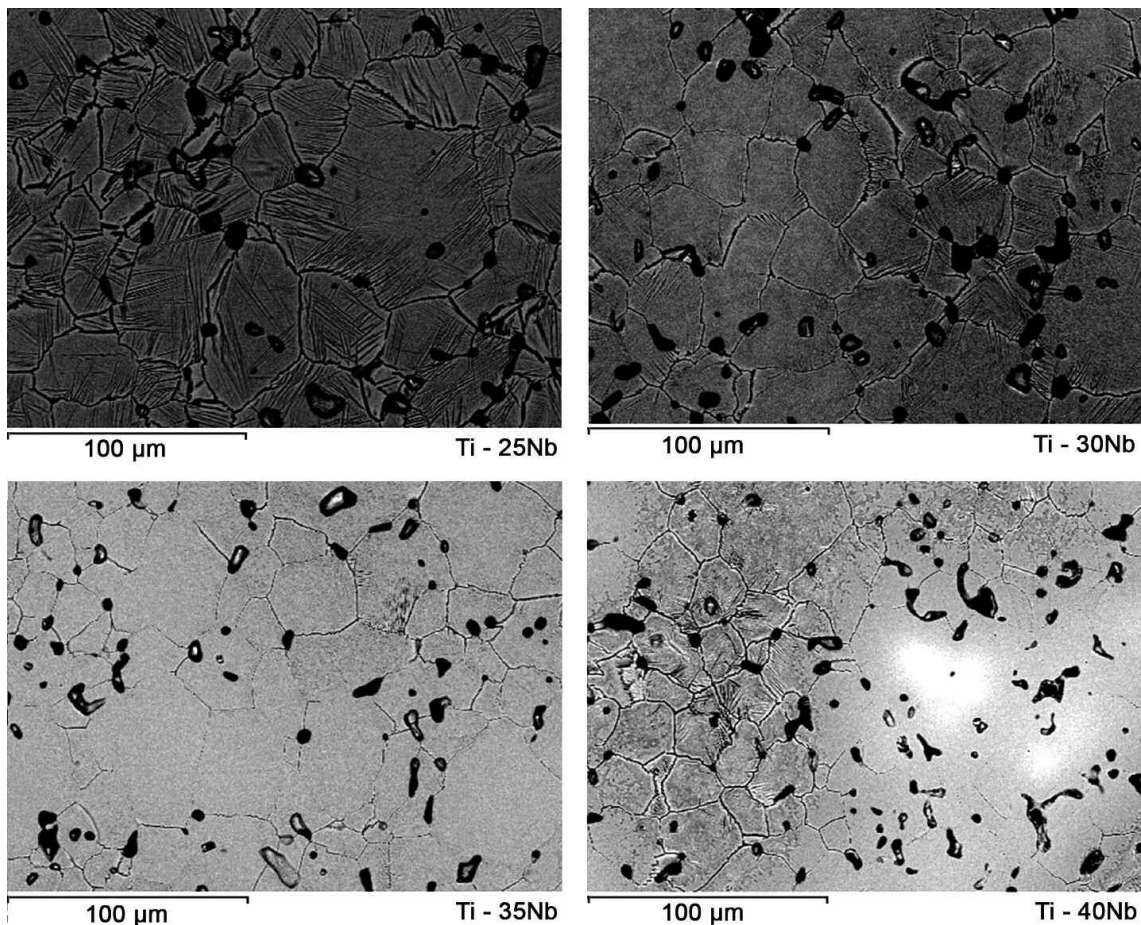


Figura 5. Microestructura de las aleaciones en función de la cantidad de Nb.
[12]. [16].

2.4 Aleaciones ternarias Ti-Nb-%X

Han surgido otras líneas de investigación que, actuando y estudiando primero sobre las propiedades de la aleación binaria Ti-Nb, en busca de mejorar sus propiedades, aportan pequeñas cantidades de elementos β eutectoides como el Fe, Cr, Cu o Sn, buscando evitar los problemas de apantallamiento y favorecer la regeneración ósea, intentando imitar las propiedades mecánicas del hueso cortical el cual, tiene un módulo de elasticidad de aproximadamente 25 GPa [13], frente a las mencionadas aleaciones en base titanio que presentan módulos de 100 a 220 GPa [12].

Se han desarrollado métodos de diseño de aleaciones de base Ti, en una determinada fase, denominado método de orbitales moleculares [14].

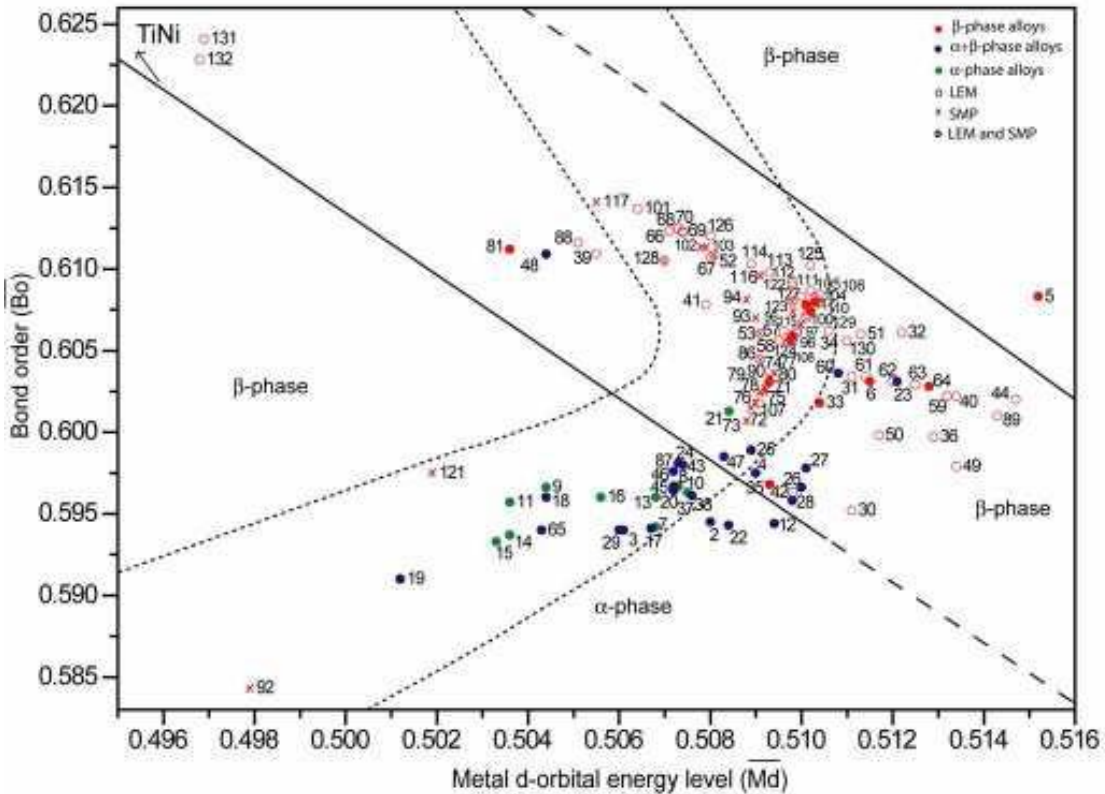


Figura 6. Mapa de aleaciones en función de los parámetros Md y Bo. [14].

La temperatura β -transus y el Mo equivalente se calculan utilizando las expresiones siguientes (3) y (4) con el fin de diseñar el tratamiento térmico. La β -transus del Ti puro está en 882°C y la adición de β -estabilizantes disminuye su valor

$$T_{\beta \text{ transus alloy}} = T_{\beta \text{ transus Ti}} - 7.22\% \text{ wt Nb} \quad (3)$$

$$[Mo]_{eq} = 0.28\% \text{ wt Nb} \quad (4)$$

Ecuaciones (3) y (4): Ecuaciones para el cálculo de Ti β -transus.

En base a este método se han diseñado aleaciones ternarias Ti-Nb-Hf donde se concluye que se aprecia una disminución de la temperatura de transición de fases en función del Mo equivalente, facilitando la formación de fase β .

Las aleaciones ternarias presentan módulos de elasticidad de entre 70 y 80 GPa, valores inferiores a los de las aleaciones comercialmente utilizadas en implantología [15].

Composición química (wt%)	Nº	Ø grano (µm)	β-transus (°C)	Mo _{eq}	Microestructura	E(GPa)
Ti -21,6Hf-23,7Nb	1	900±482	709	6,7	β + α''	74±3
Ti -7,45Hf-31Nb	2	850±492	658	8,7	β + α'	76±4
Ti -21,16Hf-35Nb	3	525±178	629	9,8	β	91±2

Tabla 3. Propiedades de las aleaciones ternarias Ti-Nb-Hf. [15].

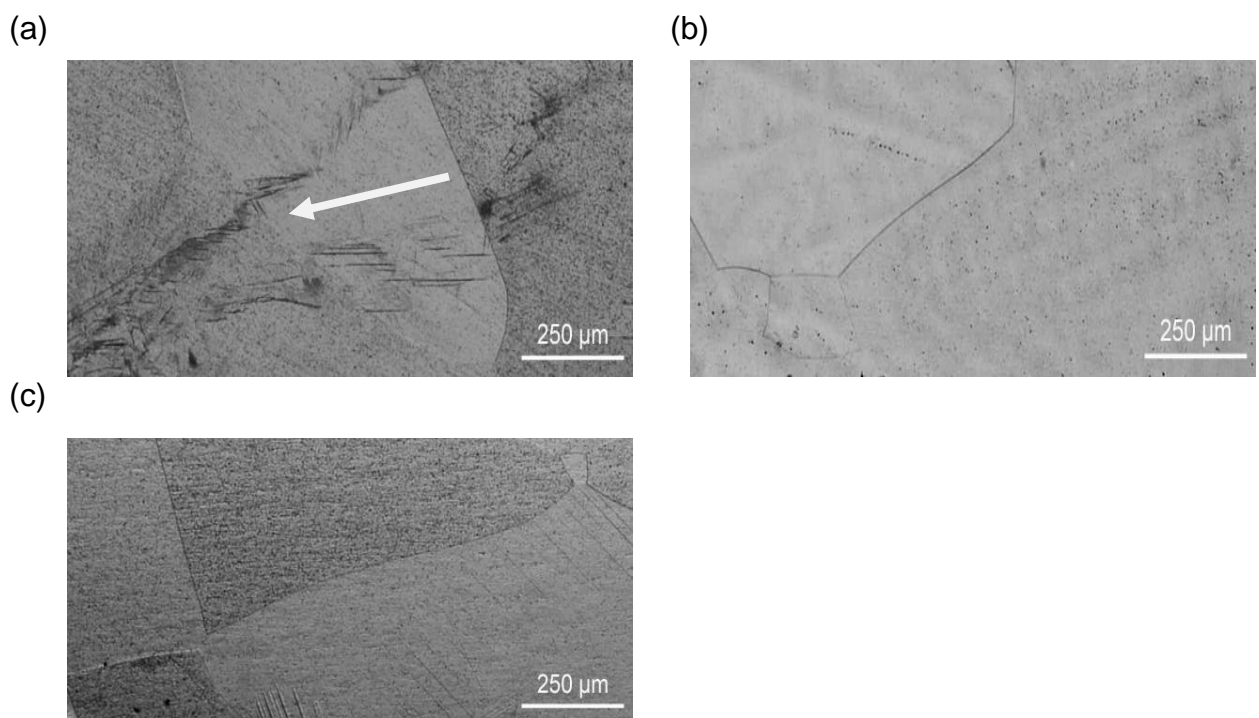


Figura 7. Imágenes SEM de las aleaciones 1(a), 2 (b) y 3(c). (α →) [15].

Considerando la ventaja de disponer de aleaciones binarias Ti-Nb con microestructura β, se han diseñado aleaciones ternarias Ti-30Nb-XSn, hasta un máximo recomendado del 4% de Sn, consiguiendo aumentar la homogeneidad estructural de las aleaciones, con un crecimiento limitado del tamaño de grano y densidades finales mayores del 91% muy cercanos a los valores de la densidad teórica. [16]

La microestructura β favorecida por la incorporación de un 2 % de estaño y una porosidad ligeramente mayor que la aleación con un 4 % desemboca en una reducción de hasta un 9 % del módulo elástico medido en el ensayo de compresión con respecto al valor de la aleación sin estaño. Esta reducción en los valores de módulo elástico hace que estén más próximos al

del hueso cortical, por lo que se favorece la utilización de esta aleación como biomaterial. Se minimiza el efecto de apantallamiento de tensiones, y en consecuencia, se disminuye la posibilidad de pérdida de masa ósea por reabsorción.

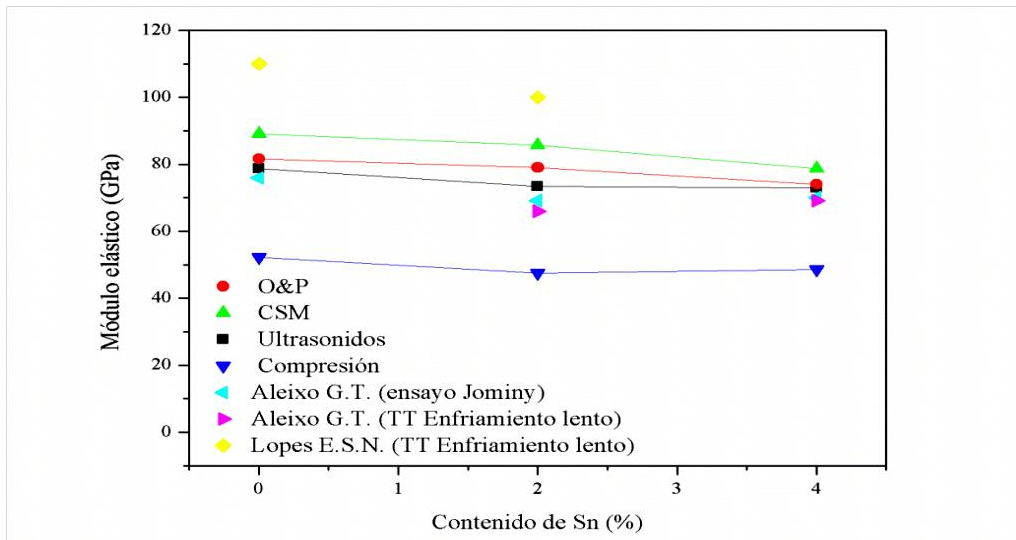


Figura 8. Módulo elástico en función del porcentaje en Sn. [16].

Aleación	Contracción volumétrica (%)	Densidad			
		Verde (g/cm ³)	Relativa en verde (%)	Final (g/cm ³)	Relativa final (%)
Ti 30Nb	13.45	4.32 ± 0.01	82	4.97 ± 0.02	95
Ti 30Nb 2Sn	13.01	4.21 ± 0.03	79	4.84 ± 0.02	91
Ti 30Nb 4Sn	12.04	4.45 ± 0.01	83	5.01 ± 0.05	94

Aleación	Tamaño de grano (µm)	Porosidad (%)	Diámetro equivalente de poro (µm)
Ti 30Nb	53.35 ± 1.10	6.81 ± 0.86	8.86 ± 0.36
Ti 30Nb 2Sn	50.08 ± 0.85	6.98 ± 0.32	6.65 ± 0.23
Ti 30Nb 4Sn	49.99 ± 1.17	5.90 ± 1.03	5.84 ± 0.41

Tabla 4. Propiedades de las aleaciones Ti30NbXSn. [16].

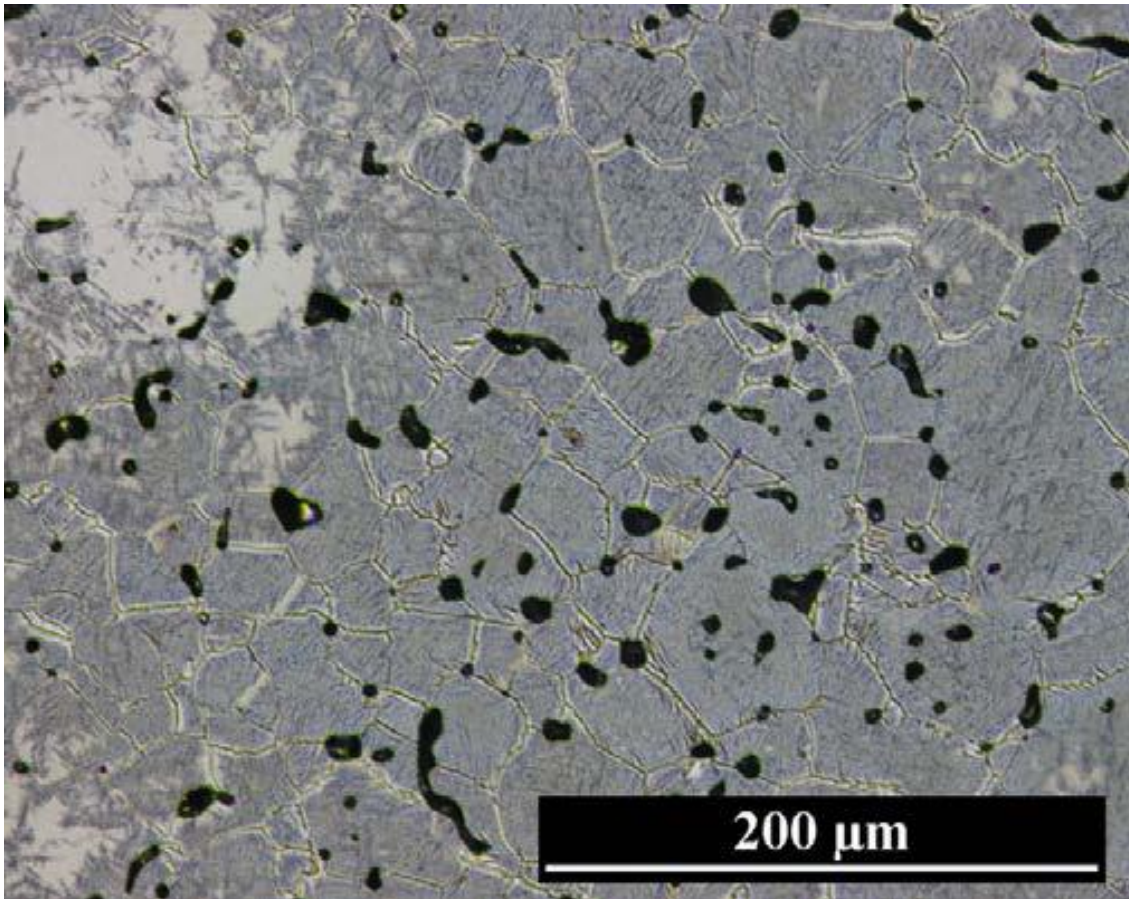
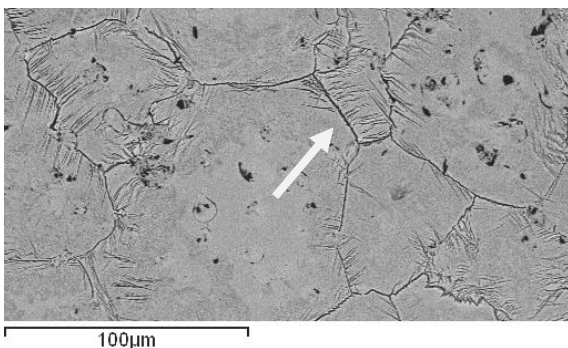
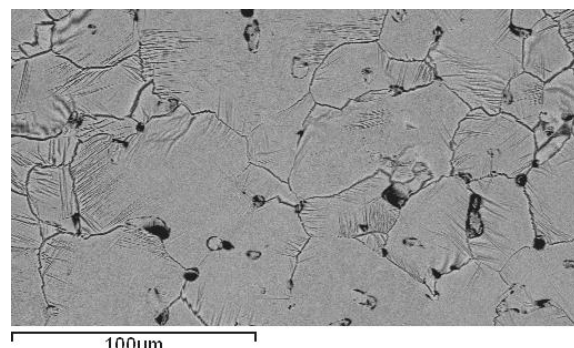


Figura 9. Microestructura de la aleación Ti30Nb2Sn. [16].

El Fe es uno de los principales elementos estabilizadores de la fase β , adicionado en pequeños porcentajes del 1% al 7% a las aleaciones de Ti25Nb, se aprecia la tendencia a la disminución hasta la desaparición de estructuras α , aunque se aumenta el tamaño de grano según se aumenta el contenido en Fe con el consiguiente aumento de la dureza.[17].



(a)



(b)

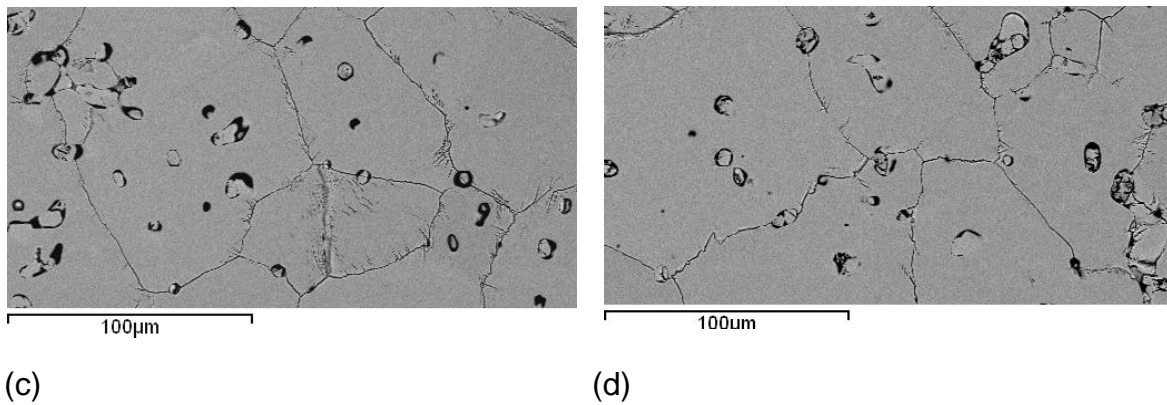


Figura9. Imágenes SEM. (a) Ti25Nb1Fe, (b) Ti25Nb3Fe, (c) Ti25Nb5Fe, (d) Ti25Nb7Fe. ($\alpha \rightarrow$) [17].

Aleación	Tamaño de grano (μm)	E(GPa)
Ti-25Nb-1Fe	57,19 \pm 24,66	83,90 \pm 3,22
Ti-25Nb-3Fe	69,00 \pm 3,95	85,51 \pm 2,35
Ti-25Nb-5Fe	72,00 \pm 23,24	76,51 \pm 1,03
Ti-25Nb-7Fe	85,92 \pm 22,41	78,64 \pm 0,73

Tabla 5. Tamaño de grano y módulo de elasticidad de las aleaciones. [17].

Se concluye que el contenido en Fe disminuye la resistencia máxima del material así como la rigidez a través del módulo de elasticidad, cuyos valores son bajos comparados con el del Ti6Al4V.

En el caso de adiciones de pequeños porcentajes de otros materiales betágenos a las aleaciones binarias base tipo Ti-Nb ó Ti-Mo, se confirma que la adición de cromo en la aleación base no supone grandes cambios en cuanto porosidad mostrando una estructura homogénea con una red de microporos controlada. Por su parte, la adición de hierro sí que implica un aumento de la porosidad que se manifiesta en la captura de imagen en una red de microporos extendida y en la aparición de macroporos de gran tamaño especialmente para la aleación Ti-15Mo-3Fe.[18]

Estos resultados de porosidad se extienden a los resultados acerca de las propiedades mecánicas. A medida que la porosidad aumenta, las propiedades mecánicas disminuyen. En el caso de las aleaciones ternarias, la adición de cromo no supone grandes cambios ni en la resistencia a flexión ni en el módulo elástico respecto a la aleación Ti-15Mo, mientras que la adición de hierro disminuye los valores de ambas propiedades, un 5% para el módulo elástico y un 50% para la resistencia a flexión.

Aleación	E promedio	Desv. Típica	ν promedio	Desv. Típica
Ti15Mo	100,53	0,41	0,33	0,001
Ti15Mo1Fe	100,25	0,50	0,33	0,002
Ti15Mo3Fe	95,22	1,17	0,32	0,002
Ti15Mo1Cr	99,21	0,49	0,33	0,001
Ti15Mo3Cr	98,95	0,86	0,33	0,001

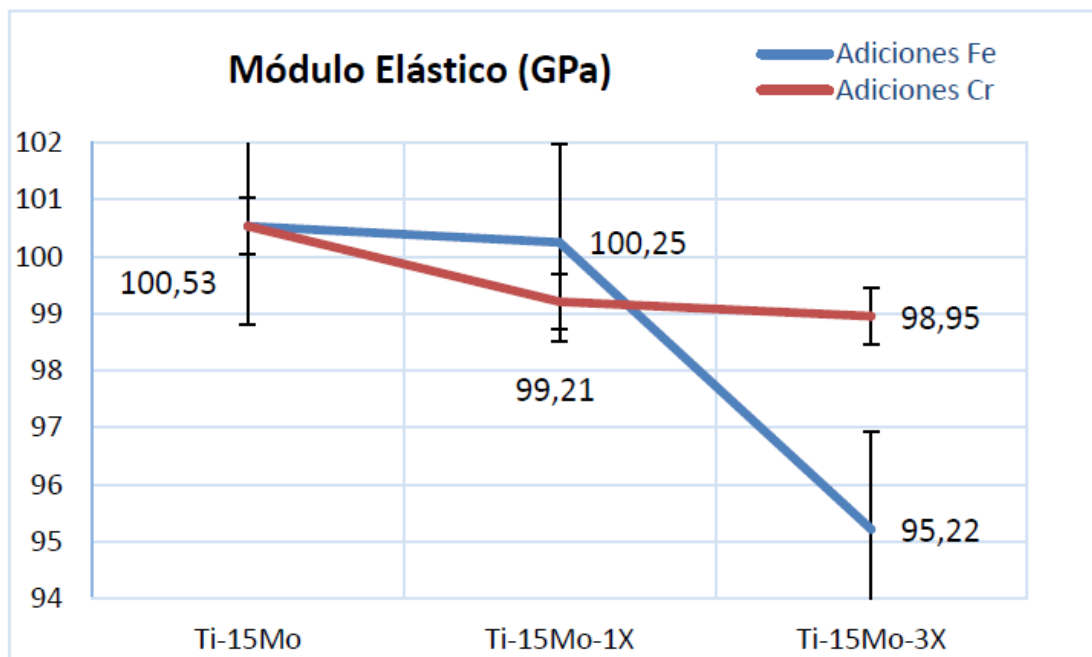


Figura 10. Resultados y evolución del módulo de elasticidad de las aleaciones. [18].

Se puede establecer una correlación entre el módulo elástico y la densidad relativa de las probetas representando los datos obtenidos y asemejándolos a una recta. [18].

En cuanto a la distribución de fases, se confirma que la aleación Ti-15Mo presenta una estructura mayoritariamente beta en un 97,24%. La adición de cromo y la de hierro no hacen aumentar la pequeña presencia de fase alfa pero la adición de hierro sí hace aumentar el porcentaje de beta, mientras que con la adición de cromo no presenta cambios.

Por su parte, los resultados en cuanto a tamaño de grano muestran que la adición de elementos betágenos incrementa su tamaño, de forma sutil en las

adiciones de cromo (10%) y sustancialmente en las adiciones de hierro en más de un 50%.

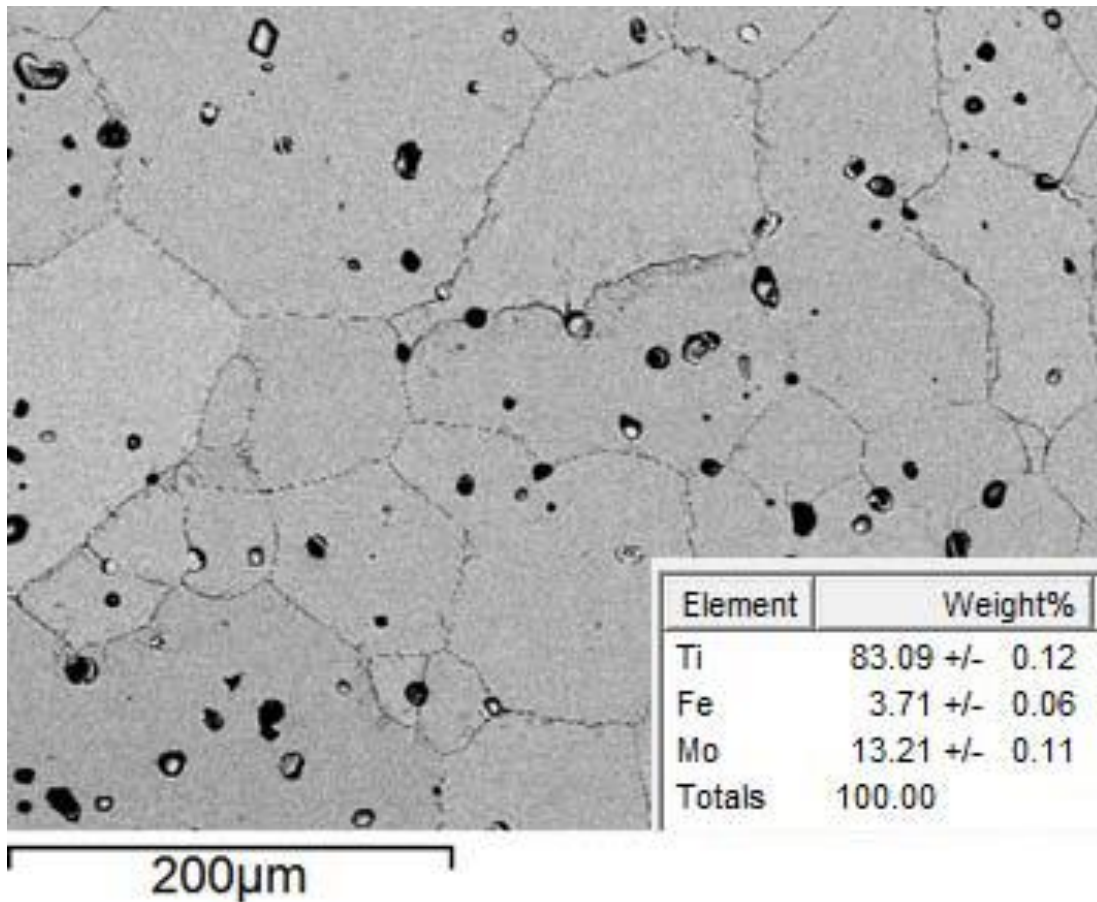


Figura 11. Imagen de la aleación Ti15Mo3Fe en 250x. [18].

2.5 Procesado de aleaciones por vía pulvimetalúrgica.

Tradicionalmente, este tipo de aleaciones se ha procesado mediante técnicas de fusión pero, por lo expuesto en los antecedentes, la alta reactividad del titanio unido al carácter refractario de los elementos aleantes introducidos en altos porcentajes, dificultan mucho el proceso y se necesitan varias refusiones para homogeneizar la distribución de elementos aleantes.

Como alternativa, se plantea la utilización de procesado mediante pulvimetalurgia, con la mezcla elemental de polvos. Se consiguen piezas casi acabadas eliminando etapas de mecanizado posterior. Se pueden controlar de forma más precisa las propiedades finales del material, el proceso es más sencillo y aplicable, tanto a escala industrial como para una pequeña producción como es el caso de la obtención de probetas.

No obstante, las buenas expectativas del procesado pulvimetalúrgico no están exentas de dificultades. Al utilizar la mezcla elemental de polvos, el

proceso de difusión se realiza en estado sólido por lo que se ve comprometida la homogeneidad microestructural. Por otro lado, la porosidad es otro de los factores a considerar a la hora de analizar las características de las aleaciones obtenidas.

A la hora de trabajar con polvos elementales de titanio, el primero de los problemas que aparece tiene que ver con la difusión, asunto que puede mejorarse aplicando altas temperaturas de sinterizado que promuevan esa homogeneidad final. Sin embargo, es el segundo de los problemas que mencionan en el que recae la importancia en este método de obtención de nuevos materiales, el problema de la porosidad. En los estudios se recalca la importancia de elegir unas óptimas condiciones de compactación y sinterizado (en torno a 600MPa de presión de compactación, 1250°C de temperatura y 4 horas de sinterizado) pero sobre todo, se menciona la importancia de utilizar un tamaño de grano elemental lo más fino posible. Se concluye que el cuidado de estos dos aspectos puede suponer una mejora en la obtención de probetas menos porosas y más homogéneas.[19].

Se han mencionado diversos estudios sobre aleaciones de Ti obtenidas por vía pulvimetalúrgica, incidiendo en la necesidad de controlar el tamaño de las partículas de polvo de los elementos aleantes en la mezcla elemental así como de las presiones de compactación, temperatura y tiempo de sinterizado. [7], [12], [16], [17], [18].

Por último no quiero dejar de reseñar las líneas de investigación y los trabajos realizados en relación con el estudio de aleaciones de base Ti como material biocompatible, impulsadas desde la Universidad Politécnica de Valencia por el Instituto de Tecnología de Materiales así como por el Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, [20], [21], [22], [23].

3.- PLANIFICACION DE LA INVESTIGACION.

- 3.1 Selección de las aleaciones.
 - 3.1.1- Elección de aleación base Ti-Nb.
 - 3.1.2- Elección de elementos aleantes Cr, Fe.
- 3.2 Selección del proceso.
 - 3.2.1- Elección del proceso de pulvimetalurgia.
 - 3.2.1.1- Preparación de polvos.
 - 3.2.1.2- Obtención de probetas.
 - 3.2.1.3- Sinterizado.
- 3.3 Caracterización de los materiales.
 - 3.3.1- Tratamiento de las probetas.
 - 3.3.2- Caracterización geométrica.
 - 3.3.3- Caracterización mecánica.
 - 3.3.3.1.- Ensayo a flexión.
 - 3.3.3.2.- Ensayo por Ultrasonidos.
 - 3.3.4- Caracterización microestructural.
 - 3.3.4.1.- Preparación metalográfica.
 - 3.3.4.2.- Microscopía electrónica.

3.- PLANIFICACION DE LA INVESTIGACION.

Atendiendo a los objetivos fundamentales de esta investigación, una vez definido el Estado del Arte, se planifican tres fases de trabajo.

En la primera fase, una vez recogida la documentación de trabajos precedentes dentro de esta línea de investigación, incidiendo especialmente en los trabajos realizados por el Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales del Instituto de Tecnología de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia y dado el enfoque continuista citado en los objetivos del presente trabajo, se establecerá la decisión en cuanto a los tipos de aleación base a considerar así como el tipo y porcentaje de adición de elementos adicionales en las aleaciones terciarias a estudiar.

Posteriormente, en la segunda fase, se seleccionará el proceso más adecuado para cubrir los objetivos planteados y se obtendrán las probetas para su caracterización.

Tras la aplicación de los tratamientos adecuados, procesado de las probetas en función de los distintos ensayos a realizar, en la tercera fase se procederá a la caracterización de las distintas aleaciones. Se estudiará la influencia de los elementos aleantes en las características geométricas y mecánicas al tiempo que se estudiarán las características microestructurales tras la preparación metalográfica mediante microscopía electrónica de barrido, Scanning Electron Microscope, SEM.

Esquema general del proyecto.

1. Selección de las aleaciones.	<ul style="list-style-type: none"> - Elección de aleación base Ti-Nb - Elección de elementos aleantes Cr, Fe
2. Selección del proceso.	<ul style="list-style-type: none"> - Elección del proceso de pulvimetalurgia. + Preparación de polvos. + Obtención de probetas. + Sinterizado.
3. Caracterización de los materiales.	<ul style="list-style-type: none"> - Tratamiento de las probetas. - Caracterización geométrica. - Caracterización mecánica. - Caracterización microestructural. + Preparación metalográfica. + Microscopía electrónica.

Tabla 6. Esquema general del proyecto.

3.1 Selección de las aleaciones.

3.1.1- Elección de aleación base Ti-Nb.

En base a los datos obtenidos de la revisión bibliográfica, con el fin de asegurar estructuras β minimizando la aparición de trazas de estructura α , se decide tomar como punto de partida la aleación binaria Ti-35Nb.

Se estima la realización de tres probetas de la aleación binaria Ti-35Nb para su estudio, estas tendrán unas dimensiones de 12 mm. X 32 mm. Y un espesor de 5 mm., las de la matriz de compactación disponible, con lo que tendrán un volumen de 1,92 cm³.

3.1.2- Elección de elementos aleantes Cr, Fe.

Partiendo de la aleación binaria Ti-35Nb, con el fin de estudiar la influencia de otros elementos betágenos, se decide formar aleaciones ternarias con adiciones de Fe y Cr en porcentajes de peso del 1% y 2%.

Al igual que para la aleación binaria, se realizarán tres probetas de cada aleación ternaria Ti-35Nb-xFe y Ti-35Nb-xCr.

Idénticamente a las probetas de la aleación binaria de referencia, las dimensiones de las probetas serán las de la matriz de compactación disponible, 12 mm. X 32 mm. Y un espesor de 5 mm. Con lo que tendrán un volumen de 1,92 cm³.

En base a estas dimensiones y conocidas las cantidades en peso y densidad de cada elemento de la aleación se obtendrá el peso teórico de cada probeta.

Material	Densidad (g/cm ³)	% en peso	mezcla	densidad mezcla (g/cm ³)	Volumen Flexión (cm ³)	Masa Flexión (g)	Cantidad de probetas	Masa de mezcla (g)	Masa de elemento (g)	Peso real (g)	% peso real
Ti			Ti35Nb								
Nb											
Fe											

Tabla 7. Tabla para determinar los pesos de los componentes de las distintas probetas.

3.2 Selección del proceso.

3.2.1- Elección del proceso de pulvimetalurgia.

Vistos los antecedentes en cuanto al proceso de obtención de las aleaciones para este tipo de materiales se decide que las probetas se obtendrán por vía pulvimetalurgica.

3.2.1.1- Preparación de polvos.

Los polvos de los distintos materiales de la aleación se prepararán por mezcla elemental.

3.2.1.2-Obtención de probetas.

Para la obtención de las probetas en verde se utilizará un prensa, sometiendo las muestras a unos valores de presión entre los 400MPa., y 800MPa. Según los valores límites para minoración de problemas de porosidad y evitar problemas de extracción.

Tras la compactación, las probetas se medirán y se pesarán, calculando su densidad.

Material	Probeta	Masa pesada (g)	Masa probeta (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Volumen (mm ³)	Densidad en verde (g/cm ³)	Densidad relativa en verde (%)	Promedio	Desvest
Ti35Nb	1										
	2										
	3										

Tabla 8. Características volumétricas de las probetas en verde.

3.2.1.3-Sinterizado.

Se procederá al sinterizado de las piezas en el horno a una temperatura de 1250°C por un periodo de tres horas tras el cual, nuevamente se medirán y pesarán las probetas, obteniendo los valores dimensionales y volumétricos comparativos.

3.3 Caracterización de los materiales.

3.3.1-Tratamiento de las probetas.

Una vez obtenidas las probetas, se procede a su tratamiento, adecuado para cada proceso de caracterización geométrica, caracterización mecánica y caracterización microestructural.

3.3.2- Caracterización geométrica.

Para proceder a caracterizar geoméricamente las distintas aleaciones obtenidas, se realizará por el Método de Arquímedes en base al principio de que todo cuerpo sumergido en un líquido experimente un empuje de valor igual al del peso del fluido desalojado por ese cuerpo, esto permite realizar un estudio de las densidades y porosidades de las probetas, posibilitando su comparación con los valores teóricos.

Han de obtenerse las siguientes magnitudes:

D.- Masa en seco (g).

S.- masa en inmersión de agua tras saturación (g).

M.- Masa tras la eliminación del agua sobrante (g).

Una vez obtenidas las densidades y porosidades de las distintas aleaciones, se realizará una comparativa de las dimensiones antes y después del sinterizado determinando el cambio dimensional de las probetas.

CONTRACCION TRAS SINTERIZADO											
Δ largo	Promedio	Desviación	Δ ancho	Promedio	Desviación	Δ espesor	Promedio	Desviación	Δ volumen	Promedio	Desviación
%		típica	%		típica	%		típica	%		típica

Tabla 9. Características volumétricas de las probetas tras sinterización.

3.3.3- Caracterización mecánica.

3.3.3.1.- Ensayo a flexión

Para proceder a caracterizar mecánicamente las distintas aleaciones obtenidas, se realizarán ensayos de resistencia a flexión así como la obtención del módulo elástico mediante el ensayo por ultrasonidos.

El ensayo a flexión se realizará a tres puntos, fijando la distancia entre las bases al inicio del ensayo con aplicación de la carga en el punto medio entre los apoyos obteniendo los parámetros de fuerza máxima (N) y desplazamiento (mm) para obtener la tensión máxima (N/mm²), la deformación máxima (%) y el módulo de flexión (N/mm²).

Material	Probeta	Ancho	Espesor	Resistencia máxima	Deformación
Ti35Nb	1				

Tabla 10. Tabla para datos del ensayo a flexión.

3.3.3.2.- Ensayo por Ultrasonidos.

Para obtener el valor del módulo elástico se realizará un tipo de ensayo no destructivo basado en la medición de la velocidad de propagación de las ondas longitudinales y transversales para dimensiones conocidas.

Aleación	Muestra		2,00	3,00	4,00	m/s	m/s		
		Espesor mm	Espesor x 2	Espesor x3	Espesor x 4	VL	VT	E (GPa)	ν
Ti35Nb	1								
	2								
	3								

Tabla 11. Tabla para datos del ensayo por ultrasonidos y cálculo de E(GPa) y ν .

3.3.4- Caracterización microestructural.

La caracterización microestructural se basará en la observación de las probetas mediante microscopía electrónica de barrido para lo cual han de prepararse las muestras, lo que denominamos preparación metalográfica.

3.3.4.1.- Preparación metalográfica.

Se procederá al corte de las probetas, embutición, desbaste y pulido.

A fin de obtener información acerca de la fractura mediante SEM, se utilizará una de las partes de las probetas rotas en el ensayo a flexión realizando un corte para la obtención de las muestras.

Del resto de la probeta se realizará un segundo corte, las muestras resultantes se embutirán en una matriz de resina de forma cilíndrica. Se desbastarán y pulirán para facilitar su observación en el microscopio electrónico.

3.3.4.2.- Microscopía electrónica.

Para el estudio microestructural se propone la observación por medio de microscopio electrónico, por una parte de las fracturas resultantes del ensayo a flexión para lo que previamente se habrá preparado una muestra tal y como se indica en el punto anterior, por otra parte con las otras muestras preparadas, obtener información acerca de la homogeneidad así como de la distribución y presencia de los distintos elementos aleantes, tamaño de grano y determinación de fases.

Se realizarán tomas de imágenes a 100x, 250x, 500x y 1000x, se determinará la composición química así como análisis de imagen.

PLANIFICACION DE LA INVESTIGACION.

1. Selección de las aleaciones

- Elección de aleación base Ti-Nb
- Elección de elementos aleantes Cr, Fe



2. Selección del proceso.

- Elección del proceso de pulvimetalurgia.
 - + Preparación de polvos.
 - + Obtención de probetas.
 - + Sinterizado.



3. Caracterización de los materiales.

- Tratamiento de las probetas.



- Caracterización
geométrica

- Caracterización
mecánica.

- Caracterización
microestructural.

+ Preparación
metalográfica

+ Microscopía
electrónica

Figura 12. Esquema de la planificación de la investigación.

4.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.

- 4.1 Materiales.
- 4.2 Obtención de probetas.
 - 4.2.1 Mezclado.
 - 4.2.2 Compactación.
 - 4.2.3 Sinterizado
- 4.3 Caracterización geométrica.
 - 4.3.1 Densidad experimental.
 - 4.3.2 Cambio dimensional.
- 4.4 Caracterización mecánica.
 - 4.4.1 Resistencia a flexión.
 - 4.4.2 Modulo elástico por ultrasonidos.
- 4.5 Caracterización microestructural.
 - 4.5.1 Preparación metalográfica.
 - 4.5.1.1 Corte de muestras.
 - 4.5.1.2 Embutición de muestras.
 - 4.5.1.3 Desbaste y pulido.
 - 4.5.2 Microscopía electrónica de barrido.

4.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Se procede a exponer de forma detallada las técnicas experimentales y los procedimientos seguidos en la investigación para acometer el objetivo principal del trabajo.

4.1 Materiales.

Se ha utilizado Ti-AEE-325mesh, con las siguientes características:

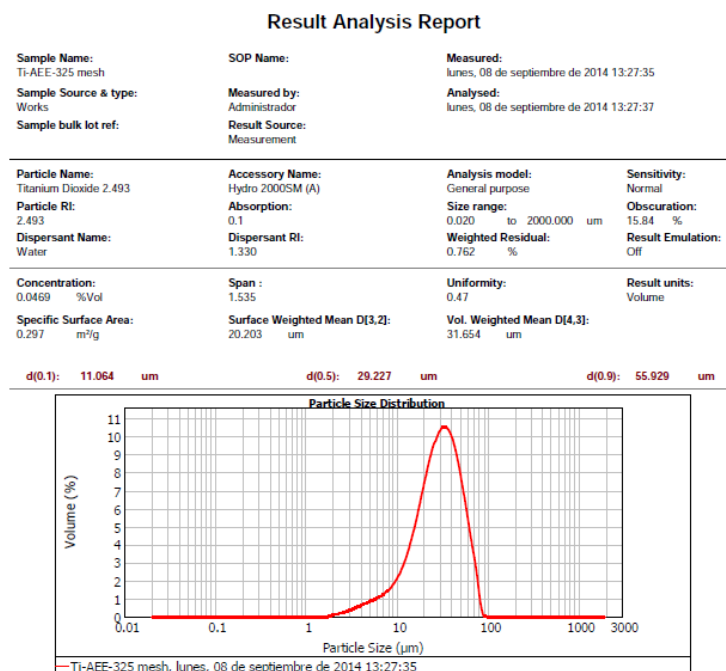


Figura 13. Características de Ti-AEE-325mesh.

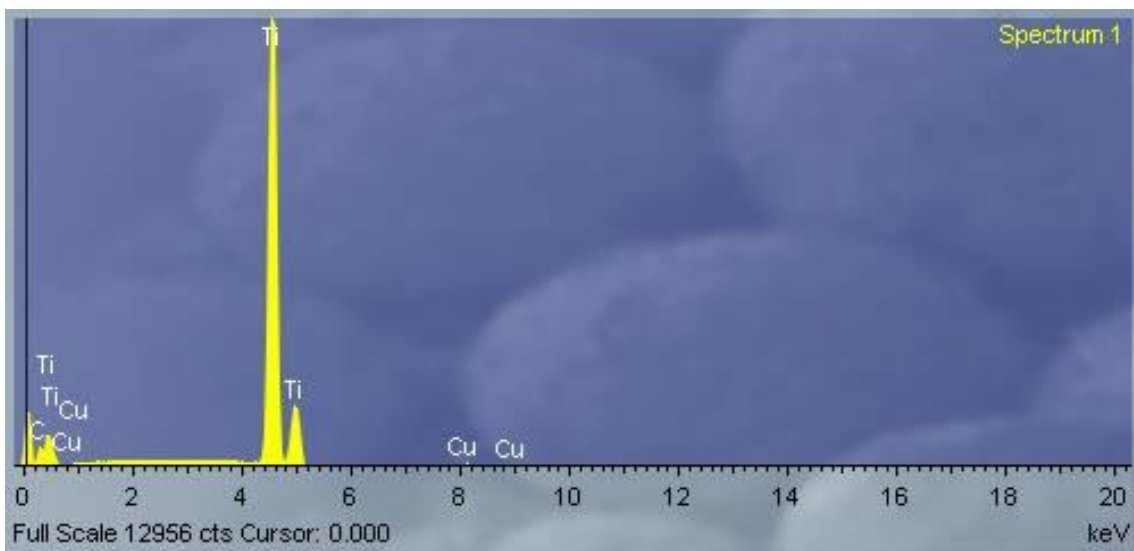
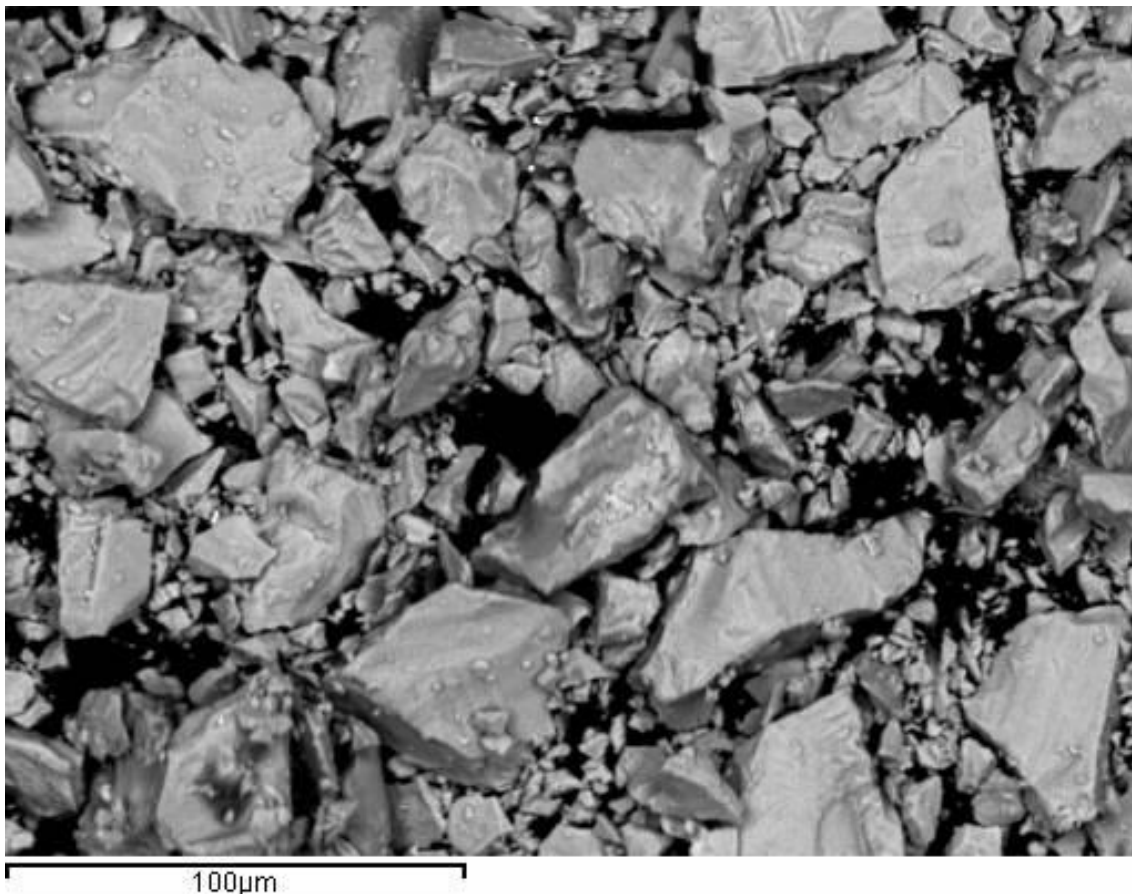


Figura 14. Análisis por SEM del polvo de titanio Ti-AEE-325mesh.

Se aprecia en la figura 14 el tamaño de los granos de polvo del titanio, alguno de ellos excede de las 45 µm que equivalen a su distribución como 325mesh, lo cual está refrendado por el diagrama de la campana de Gauss del análisis realizado, no siendo está completamente simétrica.

Analizando la composición del polvo, se observan ciertas trazas de Cu.

Se ha utilizado Nb-AEE-1-5, con las siguientes características:

Result Analysis Report

Sample Name: Nb-AEE-1-5	SOP Name:	Measured: lunes, 08 de septiembre de 2014 12:55:52	
Sample Source & type: Works	Measured by: Administrador	Analysed: lunes, 08 de septiembre de 2014 12:55:53	
Sample bulk lot ref:	Result Source: Measurement		
Particle Name: Tantalum	Accessory Name: Hydro 2000SM (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 1.700	Absorption: 1	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 18.45 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 2.892 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.0169 %Vol	Span : 2.664	Uniformity: 0.835	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.91 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 6.591 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 20.237 um	
d(0.1): 2.529 um		d(0.5): 15.942 um	
		d(0.9): 45.002 um	

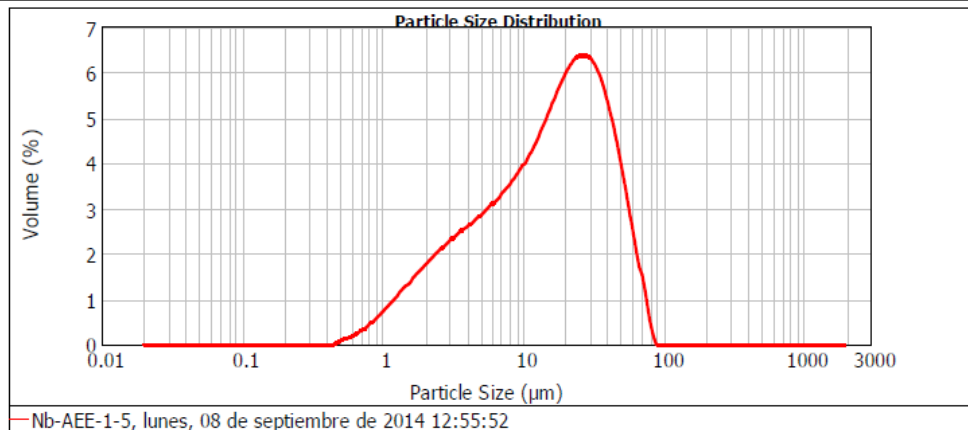


Figura 15. Características de Nb-AEE-1-5

El niobio ha sido suministrado por Alfa Aesar, con un certificado de pureza teórica del 99,8%.

Del análisis se deduce que su tamaño de grano no es homogéneo presentando una campana de Gauss asimétrica, algunos granos pueden alcanzar 70 µm y en su composición se detectan trazas de Itrio (Y), Cobre (Cu) y Oxígeno (O).

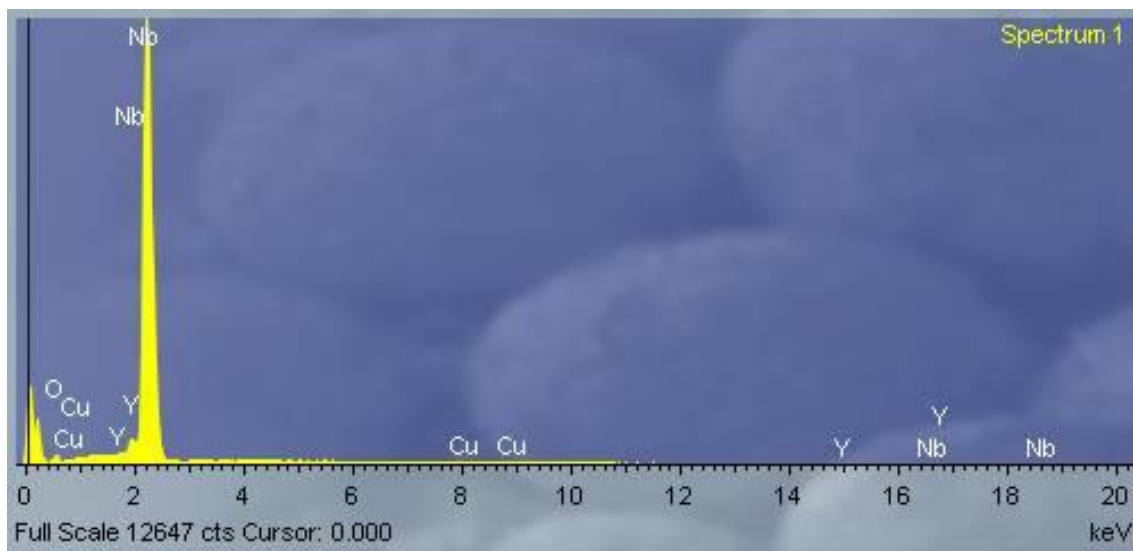
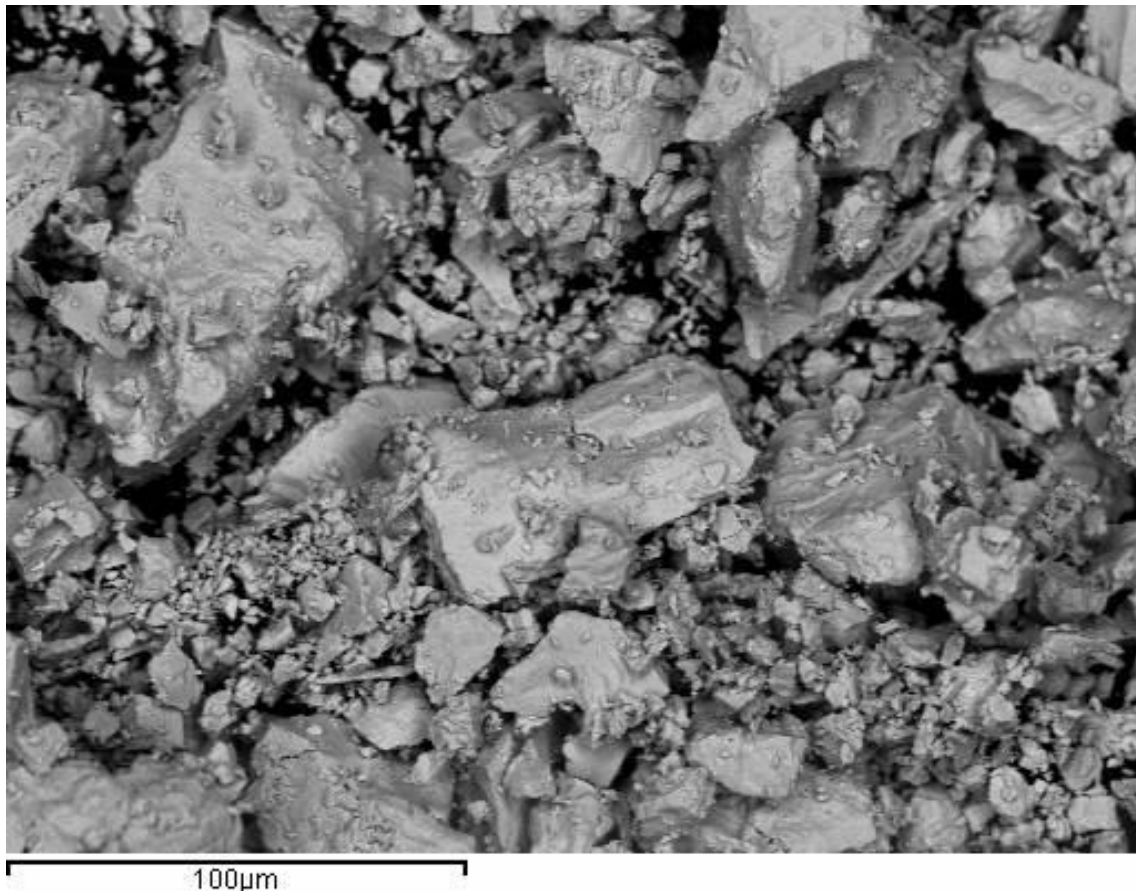


Figura 16. Análisis por SEM del polvo de Nb.

Se ha utilizado polvo de Fe de las siguientes características:

Result Analysis Report

Sample Name: Fe	SOP Name:	Measured: jueves, 25 de febrero de 2016 12:26:15	
Sample Source & type: Works	Measured by: Administrador	Analysed: jueves, 25 de febrero de 2016 12:26:16	
Sample bulk lot ref:	Result Source: Measurement		
Particle Name: Iron	Accessory Name: Hydro 2000SM (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 2.860	Absorption: 1	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 19.32 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 0.196 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.0554 %Vol	Span : 1.780	Uniformity: 0.55	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.312 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 19.250 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 32.069 um	
d(0.1): 9.850 um		d(0.5): 28.110 um	
		d(0.9): 59.888 um	

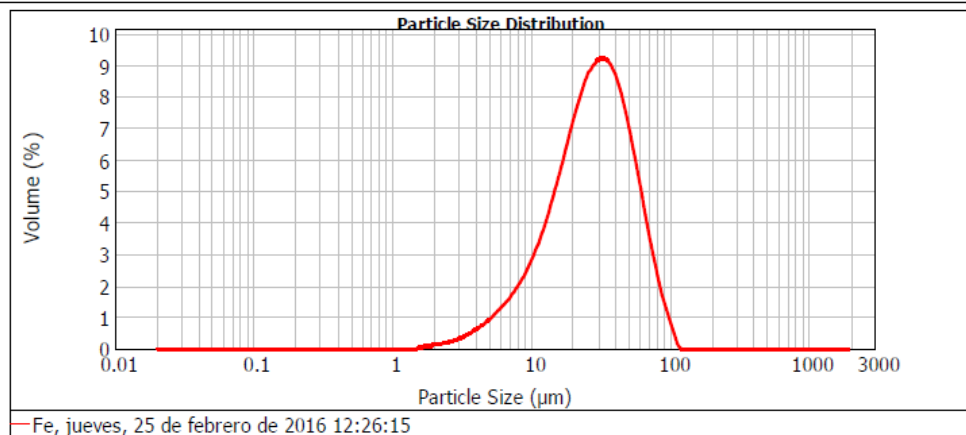


Figura 17. Características de Fe-101 IRON METAL POWDER.

En la figura siguiente se aprecia el tamaño de grano del polvo de hierro así como el análisis de su composición.

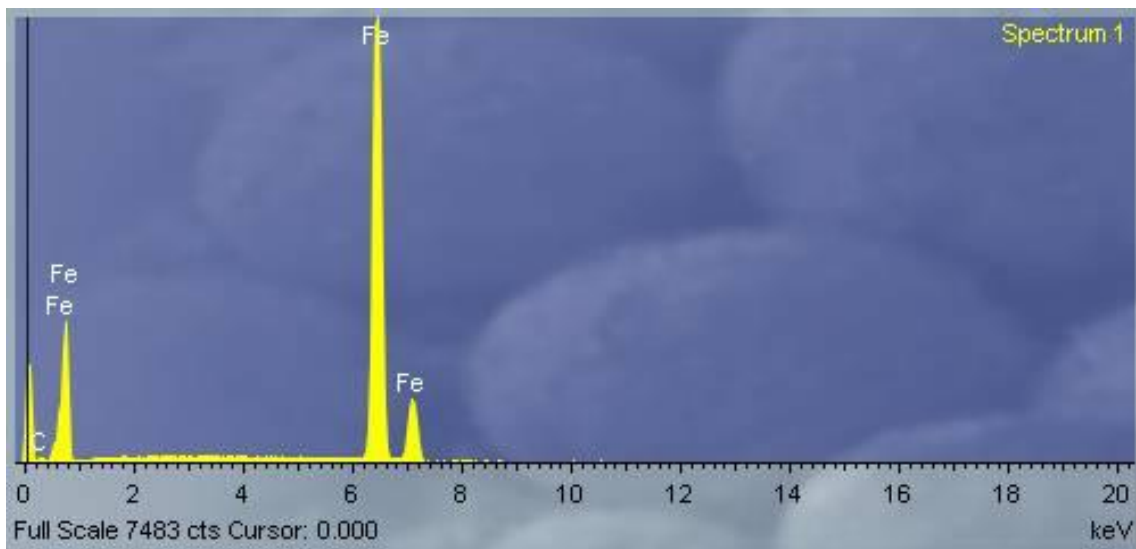
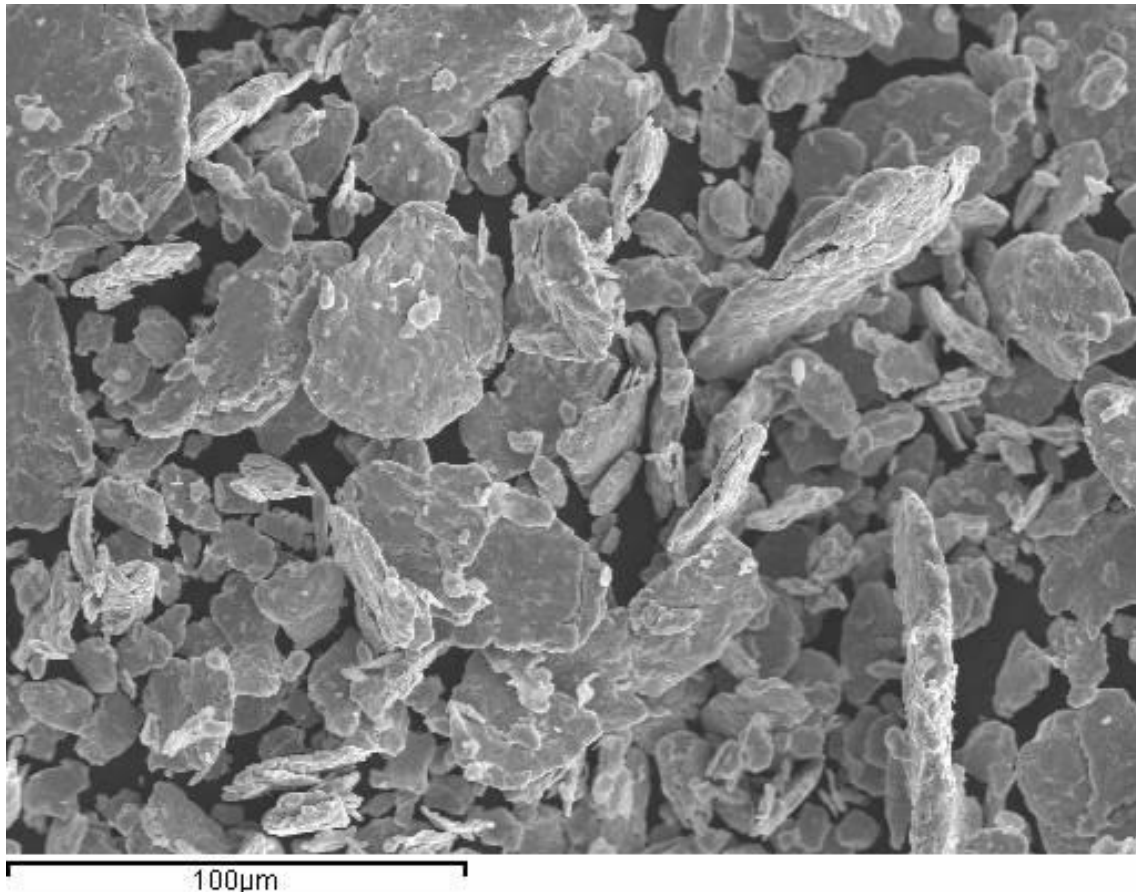


Figura 18. Análisis por SEM del polvo de Fe.

El cromo utilizado ha sido Chromiun poder, - 325 mesh, 99% con el siguiente certificado de análisis:



Chromium powder, -325 mesh, 99% (metals basis)

Stock Number: 10148
Lot Number: D12W035

Typical Analysis

Size -325 mesh

Al	1600
Cu	30
Fe	2500
Si	500
C	200
S	80

Values given in ppm unless otherwise noted

Certified by:

Quality Control

Figura19. Análisis del polvo de cromo utilizado.

En la figura siguiente se aprecia el tamaño de grano del polvo de cromo así como el análisis de su composición.

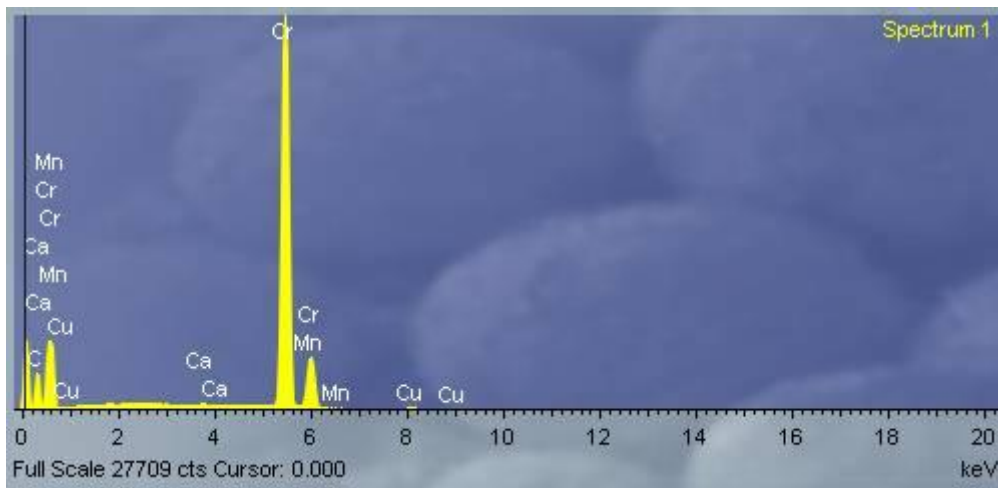
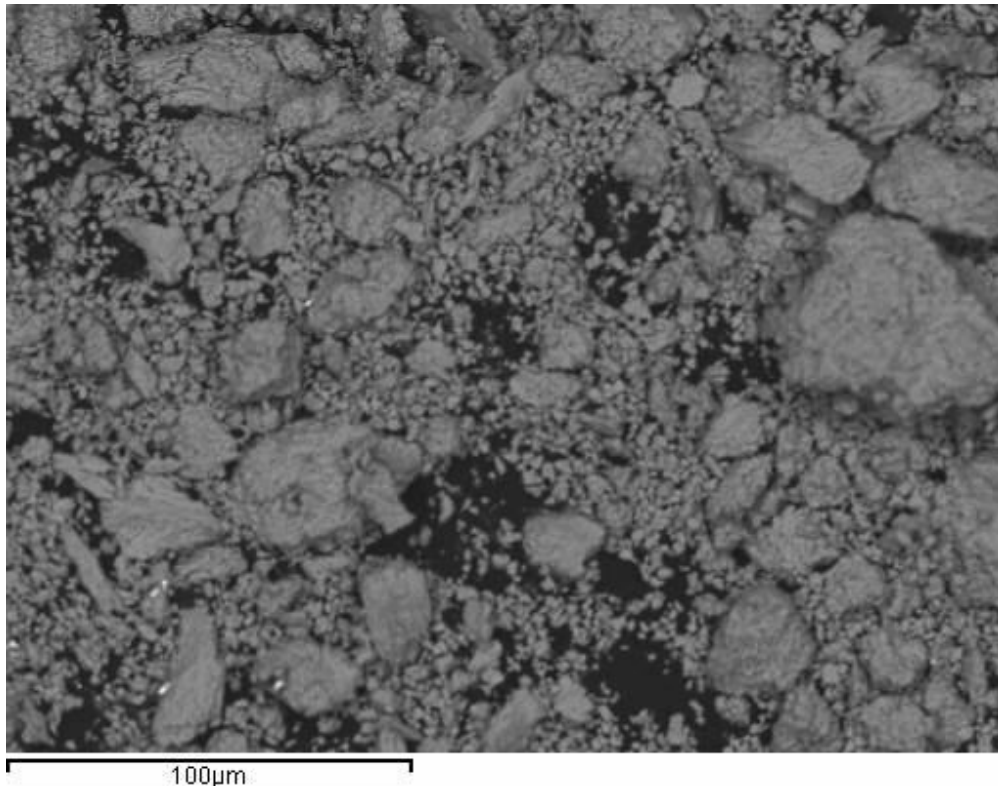


Figura 20. Análisis del polvo de cromo utilizado.

4.2 Obtención de probetas.

4.2.1 Mezclado.

Se ha procesado el polvo metálico tanto de la aleación binaria Ti-35Nb, como de las aleaciones ternarias Ti-35NbxFe y Ti-35NbxCr, mediante mezcla elemental de polvos según proporción estequiométrica en peso.

mezcla	Material	Densidad (g/cm ³)	% en peso
Ti35Nb	Ti	4,507	65
	Nb	8,57	35
	Fe	7,874	0

mezcla	Material	Densidad (g/cm ³)	% en peso
Ti35Nb1Fe	Ti	4,507	64
	Nb	8,57	35
	Fe	7,874	1

mezcla	Material	Densidad (g/cm ³)	% en peso
Ti35Nb2Fe	Ti	4,507	63
	Nb	8,57	35
	Fe	7,874	2

mezcla	Material	Densidad (g/cm ³)	% en peso
Ti35Nb1Cr	Ti	4,507	64
	Nb	8,57	35
	Cr	7,190	1

mezcla	Material	Densidad (g/cm ³)	% en peso
Ti35Nb1Cr	Ti	4,507	63
	Nb	8,57	35
	Cr	7,190	2

Tabla 12. Proporción en peso de los componentes.

Posteriormente, se han mezclado los polvos en una túbula, *inversina taumelmiscer 21*, como la de la imagen. En esta mezcla elemental no se modifica de ninguna manera el polvo, solo se trata de homogeneizar la distribución de partículas dentro de la mezcla.



Figura 21. Mezclado de polvos.

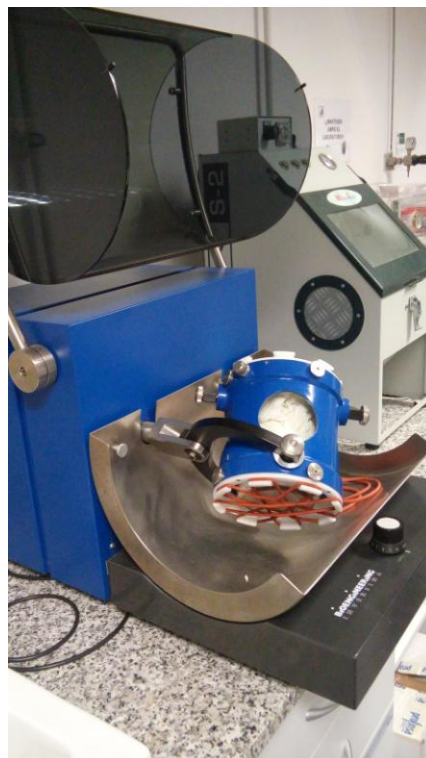


Figura 22. Túbula, *inversina taumelmiscer*.

Cada aleación se ha mezclado durante 20 minutos a una velocidad de 7 sobre 10. Se han introducido 5 bolas de circona de 10 mm de diámetro en el recipiente donde se han mezclado los polvos.

4.2.2 Compactación.

La compactación se ha llevado a cabo utilizando una máquina de ensayos universal, *Instron modelo 432*, la presión de compactación utilizada ha sido de 600MPa con una velocidad de aplicación de 5mm/min.

Se ha utilizado una matriz flotante de geometría rectangular de 30 x 12 mm, buscando un espesor, como se ha indicado, de aproximadamente 5 mm.

Se han compactado tres probetas de cada aleación.

Para lubricar la matriz y el punzón se ha utilizado estearato de cinc.

Al finalizar la compactación se han medido y pesado cada una de las probetas.

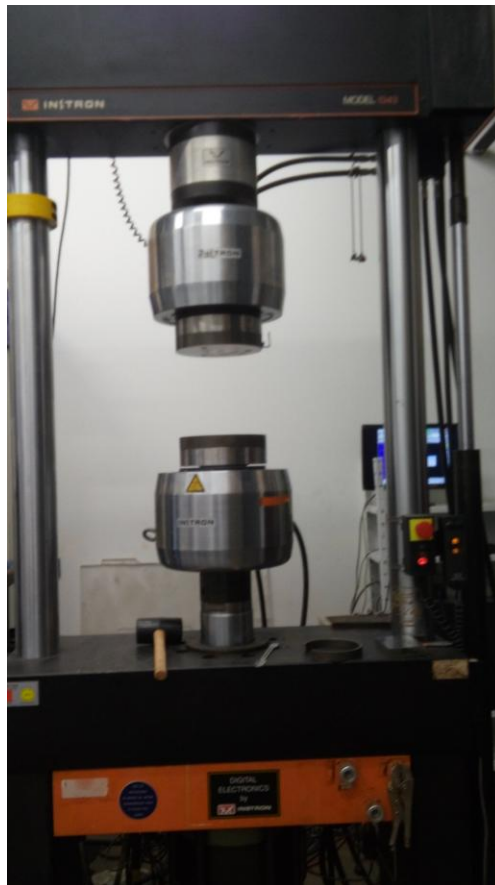


Figura 23. Máquina de ensayos universal, Instron modelo 432.



Figura 24. Matriz de compactación.



Figura 25. Pesado y medido de las probetas.

4.2.3 Sinterizado

Mediante el tratamiento térmico de la sinterización, se han obtenido las probetas programadas.



Figura 26. Horno Carbolite, modelo HVT 15/75/450.

Se ha utilizado un horno Carbolite, modelo HVT 15/75/450 de 1500°C de temperatura máxima, 75 mm. de diámetro de los tubos y 450 mm. de longitud.

El ciclo utilizado ha sido SIN1250 con un calentamiento inicial a 800°C manteniéndolo durante 30 minutos garantizando la uniformidad en el calentamiento de las piezas evitando bruscos cambios de estado y agrietamientos de las piezas. Tras un aumento progresivo a 10°C/min, se alcanza la temperatura de sinterización de 1250°C, manteniéndola durante dos horas, transcurrido ese tiempo empieza el enfriamiento a la velocidad de 10°C/min.

Finalizado el ciclo se han sacado las probetas, marcándolas y ordenándolas para sus posteriores tratamientos según el tipo de caracterización a realizar.

4.3 Caracterización geométrica.

La caracterización geométrica de las piezas se basa en la obtención de la densidad, de forma experimental y la determinación de los cambios dimensionales producidos tras la sinterización.

4.3.1 Densidad experimental.

El cálculo de la densidad experimental se ha realizado utilizando el Método de Arquímedes, realizando el montaje sobre la balanza de precisión, de acuerdo a la norma ASTM C 373.



Figura 27. Método de Arquímedes.

El procedimiento seguido para realizar el Método de Arquímedes ha sido el siguiente:

- Se han sumergido las probetas en agua destilada y depositadas en una bomba de vacío durante 30 minutos para eliminar el aire ocluido.
- Se ha tomado cada una de las probetas y depositado en el platillo superior obteniendo la masa en seco (D).
- Se han introducido cada una de las muestras en el baso de agua obteniendo en la balanza el valor correspondiente a la masa en inmersión tras saturación (S).

- Extraída la probeta, se deja escurrir durante 1 minuto, tras lo cual, se deposita en el platillo superior obteniéndose la masa tras la eliminación del agua sobrante (M).

La obtención de estas magnitudes ha permitido el cálculo del volumen de la probeta, para su comparación con el volumen teórico así como la obtención del volumen en poro abierto y poro cerrado, que permiten conocer la porosidad aparente y la porosidad cerrada

Se han obtenido los parámetros de volumen teórico de las piezas, volumen exterior, volumen en poro abierto, volumen en poro cerrado la porosidad aparente y la densidad experimental de acuerdo con las expresiones siguientes:

Volumen teórico de la probeta:

$$V_t = D / \rho_t$$

V_t.- Volumen teórico (cm³).

D.- Masa en seco (g).

ρ_t.- Densidad teórica de la aleación en cada caso (g/cm³)

Volumen de la probeta (Volumen exterior):

$$V_e = D - S / \rho_w$$

V_e.- Volumen exterior (cm³).

D.- Masa en seco (g).

S.- Masa en inmersión de agua tras saturación (g).

ρ_w - Densidad del agua destilada (g/cm³).

Volumen de poro abierto:

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

V_{op}.- Volumen de poro abierto (cm³).

M.- Masa tras la eliminación del agua sobrante (g).

D.- Masa en seco (g).

Porosidad aparente (en poro abierto):

$$P_a = 100 \times V_{op} / V_e$$

P_a.- Porosidad aparente (%).

V_{op}.- Volumen de poro abierto (cm³).

V_e.- Volumen exterior (cm³).

Porosidad en poro cerrado:

$$P_c = 100 \times (V_e - V_t - V_{op}) / V_e$$

- P_c.- Porosidad cerrada (%).
- V_e.- Volumen exterior (cm³).
- V_t.- Volumen teórico (cm³).
- V_{op}.- Volumen de poro abierto (cm³).

Densidad experimental:

$$\rho_e = D / V_e$$

- ρ_e .- Densidad experimental (g/cm³).
- D.- Masa en seco (g).
- V_e.- Volumen exterior (cm³).

Calculada la densidad experimental y la densidad teórica para la realización de la mezcla de polvos inicial, obtenemos la densidad relativa, que se empleará para el estudio de la evolución de las diferentes aleaciones.

El estudio de la porosidad se ha realizado mediante los resultados para el parámetro de porosidad en poro cerrado.

4.3.2 Cambio dimensional.

La determinación del cambio dimensional se ha realizado las mediciones lineales con pie de rey y los espesores con micrómetro, con lo que una vez realizados los cálculos, se han comprobado los cambios dimensionales reflejándolos en una tabla del tipo:

Probeta	Δ Largo (%)	Δ Ancho (%)	Δ Espesor (%)	Δ Volumen (%)

Tabla 13. Tabla de variaciones dimensionales.

4.4 Caracterización mecánica.

4.4.1 Resistencia a flexión.

Para determinar la resistencia a flexión de las probetas, se ha realizado el ensayo según las directrices de la norma EN UNE ISO 3325. Se ha utilizado un equipo Shimadzu controlado por el programa Trapezium.

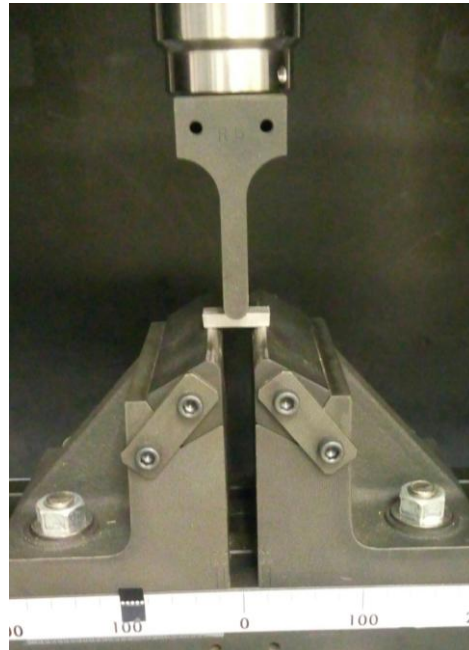


Figura 27. Ensayo a flexión, dos puntos de apoyo y carga centrada.

Material	Probeta	Ancho	Espesor	Resistencia máxima	Deformación
Ti35Nb	1				
	2				
	3				
Ti35Nb1Fe	4				
	5				
	6				

Tabla 14. Tabla de resultados a flexión.

Se han introducido en el programa las dimensiones de las probetas, longitud y espesor, se han dispuesto las probetas en los apoyos con la carga centrada y se ha iniciado la carga hasta rotura.

4.4.2 Modulo elástico por ultrasonidos.

Para la realización del ensayo por ultrasonidos para la determinación del módulo elástico, se ha utilizado un equipo Karl Deutsch Echograph 1090, los palpadores utilizados para la medición de la velocidad de propagación de las ondas longitudinales y transversales han sido DS 6 PB 4-14 y YS 12 HB 1.

Se han introducido, según el manual del usuario del equipo, el rango de velocidades al inicio del ensayo como punto de partida. Para el caso de las aleaciones de titanio, las velocidades de las ondas longitudinales oscilas entre 5823-6260 m/s y para las ondas transversales 2920-3215 m/s.

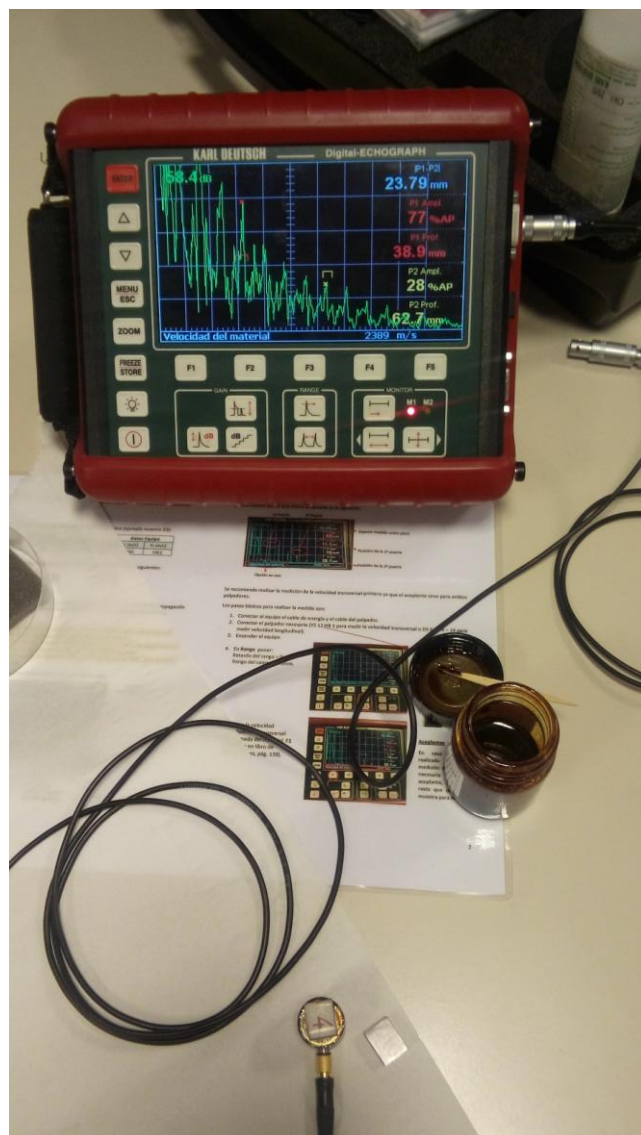


Figura 28. Equipo para el ensayo por ultrasonidos.

Se ha medido el espesor de las probetas ensayadas calculando su doble, triple y cuádruple, ajustando la velocidad de onda hasta la coincidencia con los ecos calculados.

4.5 Caracterización microestructural.

La caracterización microestructural ha constado de dos partes diferenciadas, la preparación metalográfica y la propia observación de las probetas mediante microscopía electrónica.

4.5.1 Preparación metalográfica.

4.5.1.1 Corte de muestras.

Para el corte de las probetas se utiliza el equipo SECUTOM-50. Utilizando una de las partes de las probetas que previamente se han ensayado a flexión, se ha realizado un primer corte, de unos 3 mm de espesor, para poder obtener información de la fractura observándola mediante SEM.



Figura 29. Equipo SECUTOM-50.



Figura 30. Detalle del corte de las muestras.

Seguidamente, de la misma probeta, se realiza un segundo corte, de aproximadamente 2 mm de espesor los cuales utilizaremos para la observación mediante microscopía electrónica.

4.5.1.2 Embutición de muestras.



Figura 31. Equipo CITOPRESS-1.

Con el objeto de poder manipular las muestras obtenidas, se han embutido en una matriz de resina utilizando el equipo CITOPRESS-1 y la resina TRANSOPTIC 20-3400-080.

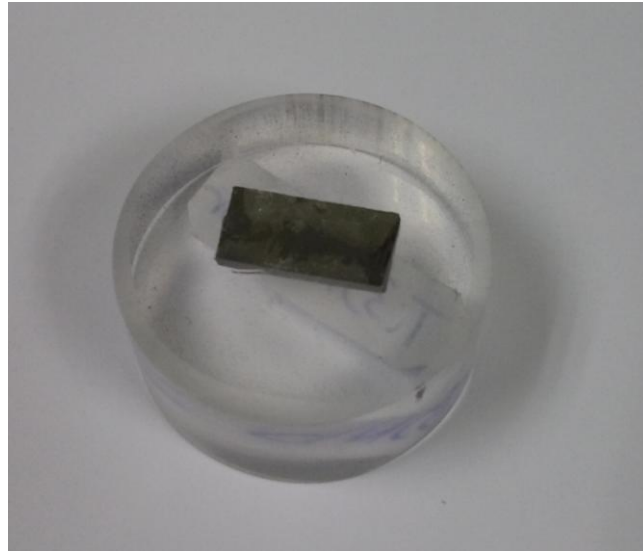


Figura 32. Probeta embutida en matriz de resina.

4.5.1.3 Desbaste y pulido.

Se ha realizado un desbaste y pulido de las superficies para facilitar la correcta observación en el microscopio electrónico.

El desbaste se ha realizado en el equipo LABOPOL-25 utilizando paños de lija de diferentes tamaños de grano.



Figura 33. Equipo LABOPOL-25.

Como último paso se ha realizado un pulido utilizando el equipo LABOPOL-5 y pasta de diamante con tamaños de grano de 3 a 1 μm . Como paso final del pulido, se terminó vertiendo sobre el disco una suspensión básica de sílice coloidal de 0,05 micras de tamaño de partícula.



Figura 34. Equipo LABOPOL-5.

4.5.2 Microscopía electrónica de barrido.

El equipo utilizado ha sido un microscopio electrónico de barrido JEOL 6300 con microanálisis por EDX Link del Oxford Instruments. Para el trabajo con SEM se empleó el software INCA de Oxford Instruments.

Se han estudiado en primer lugar las muestras de las fracturas obtenidas tras el ensayo a flexión con imágenes a 100x, 250x, 500x y 1000x determinando es esta forma el tipo de fractura producida como consecuencia de los distintos componentes de la aleación.



Figura 34. Microscopio electrónico de barrido JEOL 6300 con microanálisis por EDX Link del Oxford Instruments.

Se han obtenido imágenes en 100x, 200x y 500x, en distintos puntos de cada muestra para estudiar la homogeneidad.

Se realizaron análisis químicos en ciertos puntos para determinar la presencia de distintos elementos en la aleación.

Se realizaron algunos análisis en línea para poder determinar la distribución de materiales en el borde de grano y zonas próximas al mismo.

Finalmente se pudieron obtener mediante análisis de imagen, un estudio de distribución de fases, basado en la determinación de distintas tonalidades de las imágenes.



Figura 35. Estudio de distribución de fases.

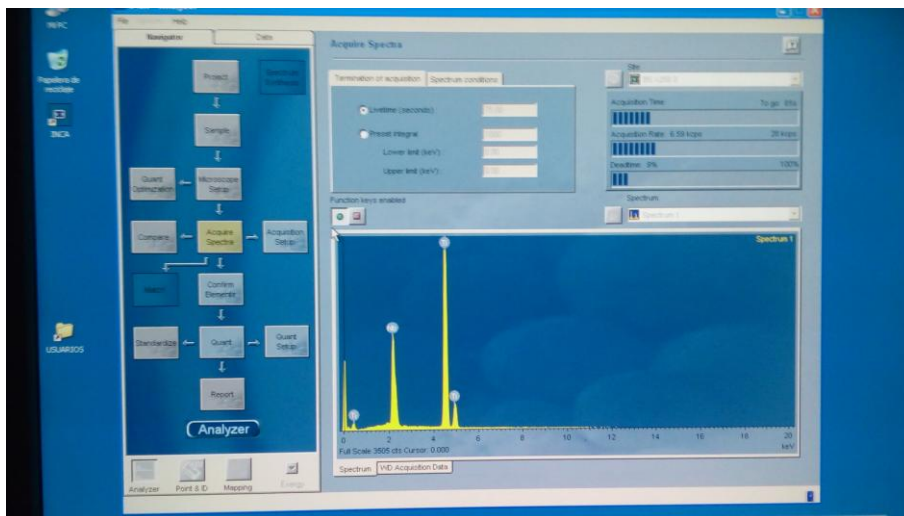


Figura 36. Estudio de la presencia de elementos en las aleaciones.

5.- RESULTADOS.

5.1 Características geométricas.

5.1.1 Compactación, porosidad en verde, densidad en verde.

5.1.2 Contracción.

5.1.3 Porosidad y densidad de las piezas sinterizadas.

5.2 Características mecánicas.

5.2.1 Módulo de elasticidad.

5.2.2 Resistencia a flexión.

5.3 Características microestructurales.

5.3.1 Microscopía electrónica.

5.- RESULTADOS.

Realizados cada una de los ensayos programados, se pueden presentar los resultados obtenidos para una posterior discusión y redacción de conclusiones.

5.1 Características geométricas.

5.1.1 Compactación, porosidad en verde, densidad en verde.

Tras la selección de los componentes de la aleación, se realizó el mezclado de los polvos de acuerdo a los valores determinados para la obtención de las probetas.

Material	Densidad (g/cm ³)	% en peso	mezcla	densidad mezcla (g/cm ³)	Volumen Flexión (cm ³)	Masa Flexión (g)
Ti	4,507	65	Ti35Nb	5,404	1,920	9,337
Nb	8,57	35				
Fe	7,874	0				

Material	Densidad (g/cm ³)	% en peso	mezcla	densidad mezcla (g/cm ³)	Volumen Flexión (cm ³)	Masa Flexión (g)
Ti	4,507	64	Ti35Nb1Fe	5,431	1,920	9,386
Nb	8,57	35				
Fe	7,874	1				

Material	Densidad (g/cm ³)	% en peso	mezcla	densidad mezcla (g/cm ³)	Volumen Flexión (cm ³)	Masa Flexión (g)
Ti	4,507	63	Ti35Nb2Fe	5,460	1,920	9,434
Nb	8,57	35				
Fe	7,874	2				

Material	Densidad (g/cm ³)	% en peso	mezcla	densidad mezcla (g/cm ³)	Volumen Flexión (cm ³)	Masa Flexión (g)
Ti	4,507	64	Ti35Nb1Cr	5,428	1,920	9,379
Nb	8,57	35				
Cr	7,190	1				

Material	Densidad (g/cm ³)	% en peso	mezcla	densidad mezcla (g/cm ³)	Volumen Flexión (cm ³)	Masa Flexión (g)
Ti	4,507	63	Ti35Nb2Cr	5,452	1,920	9,422
Nb	8,57	35				
Cr	7,190	2				

Tabla 15. Componentes de las aleaciones.

Atendiendo a la dimensión y cantidad de probetas

Cantidad de probetas	Masa de mezcla (g)	Masa de elemento (g)	Peso real (g)	% peso real		Material
3,000	28,012	18,208	18,228	64,942	5,405	Ti
		9,804	9,840	35,058		Nb
		0,000	0,000	0,000		Fe

Cantidad de probetas	Masa de mezcla (g)	Masa de elemento (g)	Peso real (g)			Material
3,000	28,157	18,020	18,050	63,973	5,432	Ti
		9,855	9,870	34,998		Nb
		0,282	0,295	1,046		Fe

Cantidad de probetas	Masa de mezcla (g)	Masa de elemento (g)	Peso real (g)			Material
3,000	28,303	17,831	17,850	62,861	5,464	Ti
		9,906	9,980	35,146		Nb
		0,566	0,566	1,993		Fe

Cantidad de probetas	Masa de mezcla (g)	Masa de elemento (g)	Peso real (g)			Material
3,000	28,138	18,009	18,060	64,031	5,426	Ti
		9,848	9,856	34,954		Nb
		0,281	0,289	1,025		Cr

Cantidad de probetas	Masa de mezcla (g)	Masa de elemento (g)	Peso real (g)			Material
3,000	28,265	17,807	17,814	62,787	5,458	Ti
		9,893	9,983	35,198		Nb
		0,565	0,575	2,027		Cr

Tabla 16. Componentes de las aleaciones.

Posteriormente se compactaron las probetas, estas son las conclusiones de las mediciones efectuadas:

Material	Probeta	Masa pesada (g)	Masa probeta (g)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Volumen (mm ³)
Ti35Nb	1	9,431	9,259	30,29	12,33	5,86	2,189
	2	9,338	9,291	30,35	12,31	5,88	2,197
	3	9,205	9,137	30,38	12,28	5,81	2,168
Ti35Nb1Fe	4	9,378	9,365	30,35	12,3	5,9	2,202
	5	9,383	9,313	30,29	12,29	5,87	2,185
	6	9,398	9,354	30,35	12,28	5,87	2,188
Ti35Nb2Fe	7	9,434	9,404	30,29	12,32	5,92	2,209
	8	9,442	9,414	30,25	12,35	5,93	2,215
	9	9,434	9,398	30,27	12,29	5,95	2,214
Ti35Nb1Cr	10	9,387	9,316	30,32	12,38	5,97	2,241
	11	9,373	9,314	30,35	12,34	5,92	2,217
	12	9,385	9,357	30,3	12,28	5,95	2,214
Ti35Nb2Cr	13	9,429	9,363	30,35	12,3	5,91	2,206
	14	9,427	9,396	30,39	12,29	5,93	2,215
	15	9,425	9,409	30,38	12,3	5,96	2,227

Tabla 17. Dimensiones de las probetas en verde.

A partir de estos valores se calculó la densidad y densidad relativa en verde.

Densidad en verde (g/cm ³)	Densidad relativa en verde (%)	Promedio	Desvest	Probeta	Material
4,231	78,27	78,16	0,16	1	Ti35Nb
4,229	78,24			2	
4,215	77,99			3	
4,252	78,28	78,49	0,22	4	Ti35Nb1Fe
4,262	78,46			5	
4,276	78,72			6	
4,257	77,91	77,79	0,10	7	Ti35Nb2Fe
4,249	77,77			8	
4,246	77,70			9	
4,157	76,61	77,30	0,65	10	Ti35Nb1Cr
4,201	77,41			11	
4,226	77,89			12	
4,244	77,75	77,62	0,19	13	Ti35Nb2Cr
4,242	77,72			14	
4,225	77,40			15	

Tabla 18. Densidades de las probetas en verde.

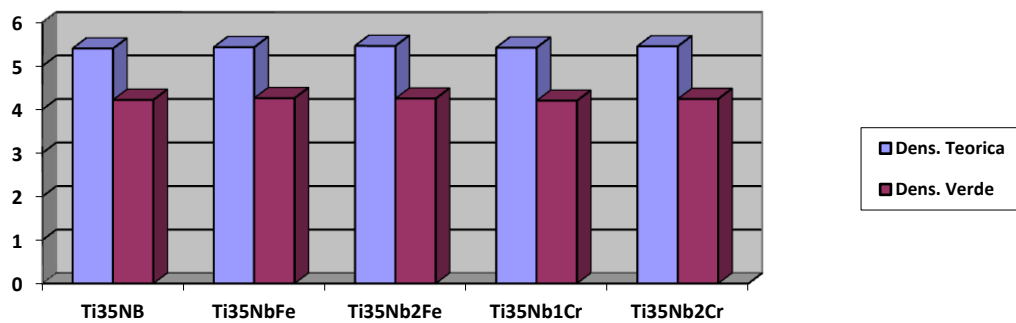


Figura 36. Valores de la densidad teórica y densidad en verde.

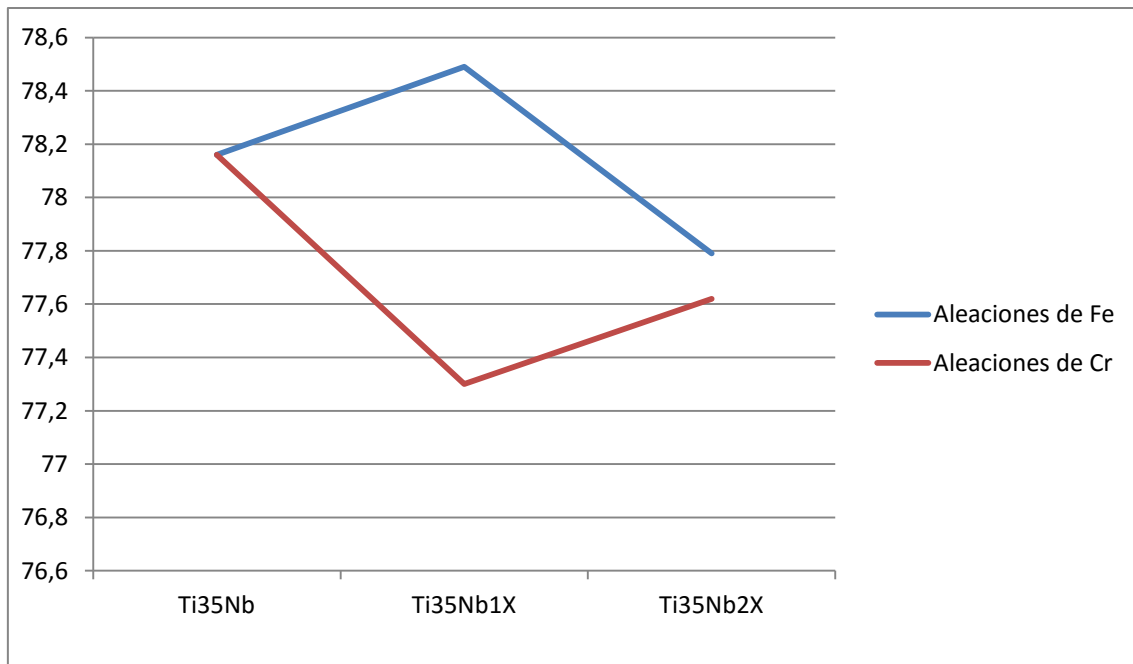


Figura 37. Densidad relativa en verde %, según cantidad de elemento aleante.

5.1.2 Contracción.

Realizado el sinterizado, se miden nuevamente las probetas, obteniendo los siguientes valores:

Material	Probeta	Dimensiones despues sinterizado			Volumen despues sinterizado (cm ³)
		Largo mm	Ancho mm	Espesor mm	
Ti35Nb	1	28,18	11,54	5,77	1,876
	2	28,12	11,43	5,8	1,864
	3	28	11,43	5,67	1,815
Ti35Nb1Fe	4	28,26	11,54	5,83	1,901
	5	28,2	11,47	5,75	1,860
	6	28,08	11,5	5,86	1,892
Ti35Nb2Fe	7	28,19	11,38	5,89	1,890
	8	28,22	11,54	5,84	1,902
	9	28,27	11,42	5,87	1,895
Ti35Nb1Cr	10	28,05	11,4	5,82	1,861
	11	28,05	11,43	5,81	1,863
	12	28,02	11,4	5,86	1,872
Ti35Nb2Cr	13	28,17	11,43	5,8	1,868
	14	28,13	11,42	5,84	1,876
	15	28,09	11,46	5,87	1,890

Tabla 19. Dimensiones tras el sinterizado.

Δ largo		Desviación		Δ ancho		Desviación		Δ espesor		Desviación	
%	Promedio	típica	%	Promedio	típica	%	Promedio	típica	%	Promedio	típica
6,97	7,38	0,44	6,41	6,83	0,38	1,54	1,77	0,56	1,54	1,77	0,56
7,35			7,15			1,36					
7,83			6,92			2,41					
6,89	7,09	0,34	6,18	6,40	0,25	1,19	1,13	0,94	1,19	1,13	0,94
6,90			6,67			2,04					
7,48			6,35			0,17					
6,93	6,75	0,17	7,63	7,09	0,54	0,51	1,12	0,54	0,51	1,12	0,54
6,71			6,56			1,52					
6,61			7,08			1,34					
7,49	7,53	0,05	7,92	7,49	0,39	2,51	1,96	0,51	2,51	1,96	0,51
7,58			7,37			1,86					
7,52			7,17			1,51					
7,18	7,39	0,18	7,07	6,99	0,14	1,86	1,63	0,20	1,86	1,63	0,20
7,44			7,08			1,52					
7,54			6,83			1,51					

Tabla 20. Incrementos dimensionales.

La variación de volumen resultante ha sido:

Δ volumen	%	Promedio	Desviación típica		
				Material	Probeta
14,26	15,23	1,01	Ti35Nb	1	
15,14				2	
16,28				3	
13,68	14,02	0,75	Ti35Nb1Fe	4	
14,89				5	
13,50				6	
14,47	14,34	0,16	Ti35Nb2Fe	7	
14,15				8	
14,39				9	
16,95	16,13	0,76	Ti35Nb1Cr	10	
15,98				11	
15,45				12	
15,35	15,27	0,10	Ti35Nb2Cr	13	
15,29				14	
15,15				15	

Tabla 21. Variación de volumen.

Las representaciones gráficas que muestran la tendencia observada para cada uno de los valores de la variación del largo, ancho, espesor y volumen son las siguientes:

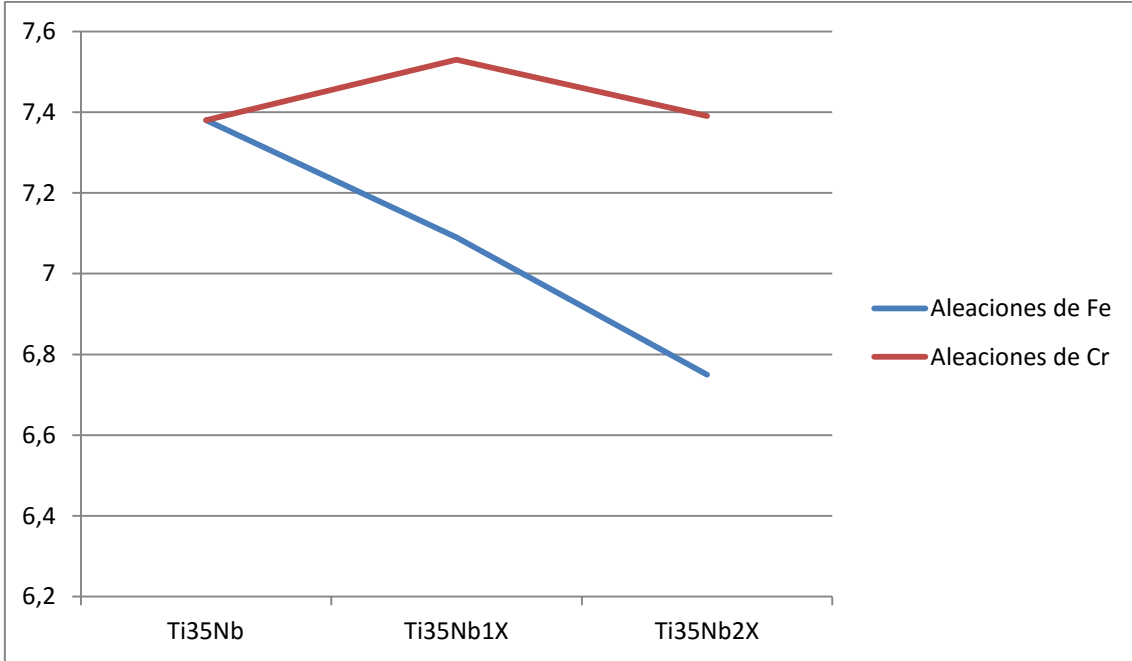


Figura 38. Δ Longitud %según cantidad de elemento aleante.

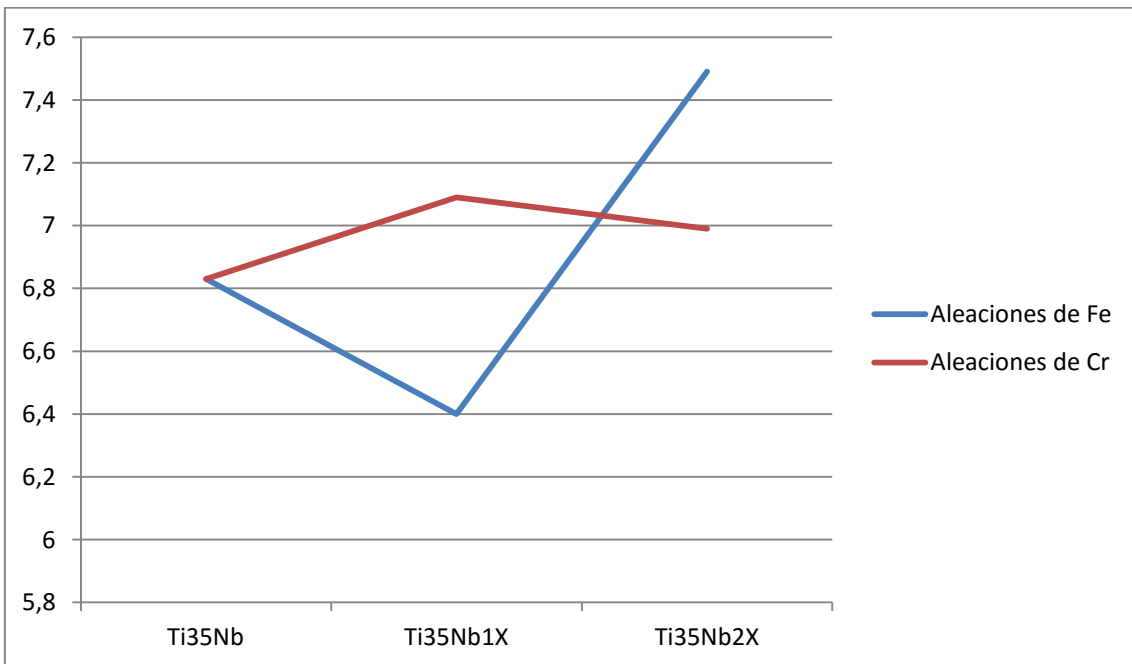


Figura 39. Δ Ancho % según cantidad de elemento aleante.

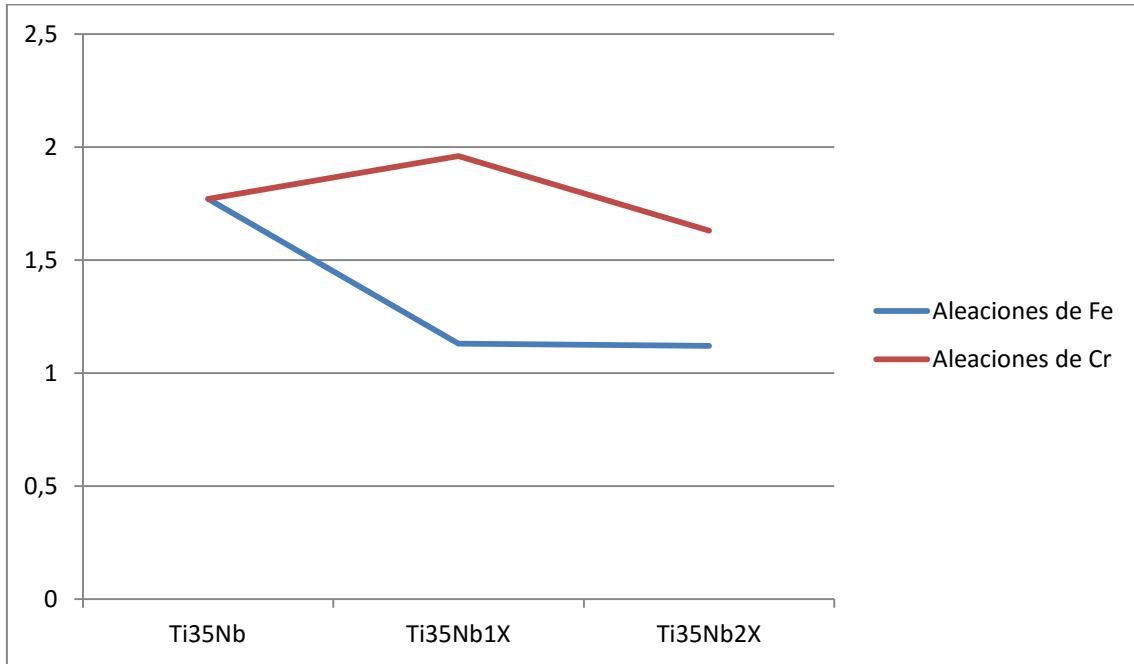


Figura 40. Δ Espesor % según cantidad de elemento aleante.

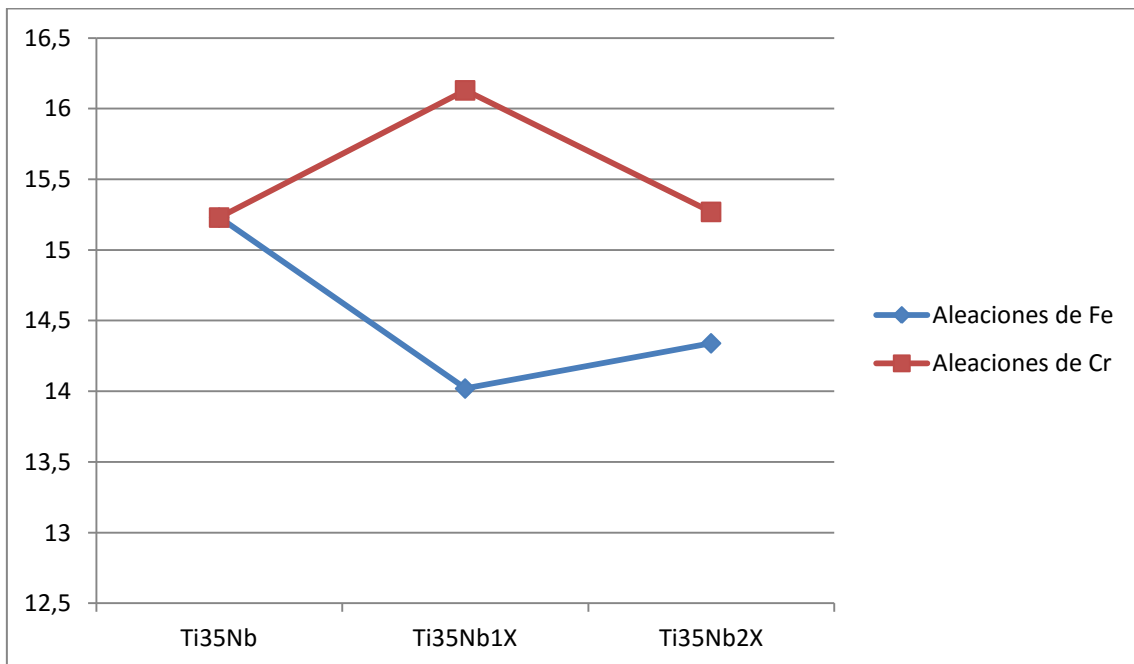


Figura 41. Δ Volumen % según cantidad de elemento aleante.

Con las representaciones gráficas se pueden observar las tendencias en los parámetros estudiados. Se observa la disparidad de resultados cuando se miden las aleaciones ternarias al 1% y su tendencia a la equiparación cuando estas aleaciones contienen un 2% del elemento betágeno.

5.1.3 Porosidad y densidad de las piezas sinterizadas.

Tal como se ha indicado, para la obtención de estos resultados se aplicó el Método de Arquímedes, obteniendo primeramente sus parámetros característicos, la masa en seco (D), la masa en inmersión de agua tras saturación (S) y la masa tras la eliminación del agua sobrante (M).

Material	Método de Arquímedes			
	Probeta	D (g)	S (g)	M (g)
Ti35Nb	1	9,240	7,462	9,244
	2	9,270	7,486	9,278
	3	9,112	7,363	9,117
Ti35Nb1Fe	4	9,355	7,556	9,359
	5	9,285	7,500	9,290
	6	9,333	7,545	9,343
Ti35Nb2Fe	7	9,383	7,582	9,392
	8	9,400	7,596	9,408
	9	9,384	7,584	9,390
Ti35Nb1Cr	10	9,287	7,505	9,291
	11	9,293	7,510	9,299
	12	9,336	7,544	9,340
Ti35Nb2Cr	13	9,335	7,548	9,343
	14	9,369	7,571	9,372
	15	9,377	7,573	9,387

Tabla 22. Masas D, S y M por Arquímedes.

Mediante la aplicación de las ecuaciones definidas, se obtienen los valores de la porosidad, abierta y cerrada y de la densidad relativa de las probetas.

	V teórico (cm ³)	V Exterior (cm ³)	V _{OP} Porosidad abierta (cm ³)	V _{cl} Porosidad cerrada	P % porosidad abierta (%)	% V _{cl} % porosidad cerrada (%)
1	1,710	1,783	0,004	0,069	0,20	3,85
2	1,716	1,792	0,008	0,068	0,44	3,81
3	1,686	1,754	0,005	0,063	0,30	3,57

4	1,722	1,803	0,004	0,077	0,23	4,26
5	1,709	1,790	0,005	0,076	0,31	4,22
6	1,718	1,798	0,010	0,070	0,56	3,87
7	1,717	1,809	0,008	0,084	0,46	4,63
8	1,720	1,812	0,008	0,083	0,43	4,61
9	1,717	1,806	0,006	0,083	0,31	4,61
10	1,711	1,786	0,004	0,071	0,24	3,97
11	1,712	1,789	0,006	0,070	0,35	3,93
12	1,720	1,796	0,004	0,071	0,21	3,98
13	1,712	1,795	0,008	0,075	0,46	4,18
14	1,718	1,801	0,003	0,079	0,18	4,41
15	1,720	1,814	0,009	0,084	0,52	4,66

Tabla 23. Volúmenes y porosidad por Arquímedes.

Densidad Experimental (g/cm ³)	Densidad Relativa (%)	Densidad Relativa Promedio	Densidad Relativa Desv. Típica		
				Probeta	Material
5,184	95,95	95,94	0,19	1	Ti35Nb
5,173	95,75			2	
5,194	96,13			3	
5,188	95,51	95,52	0,05	4	Ti35Nb1Fe
5,186	95,47			5	
5,191	95,57			6	
5,186	94,91	94,99	0,09	7	Ti35Nb2Fe
5,189	94,96			8	
5,195	95,08			9	
5,198	95,79	95,77	0,04	10	Ti35Nb1Cr
5,195	95,72			11	
5,200	95,81			12	
5,200	95,36	95,20	0,33	13	Ti35Nb2Cr
5,203	95,42			14	
5,171	94,82			15	

Tabla 24. Volúmenes y porosidad por Arquímedes.

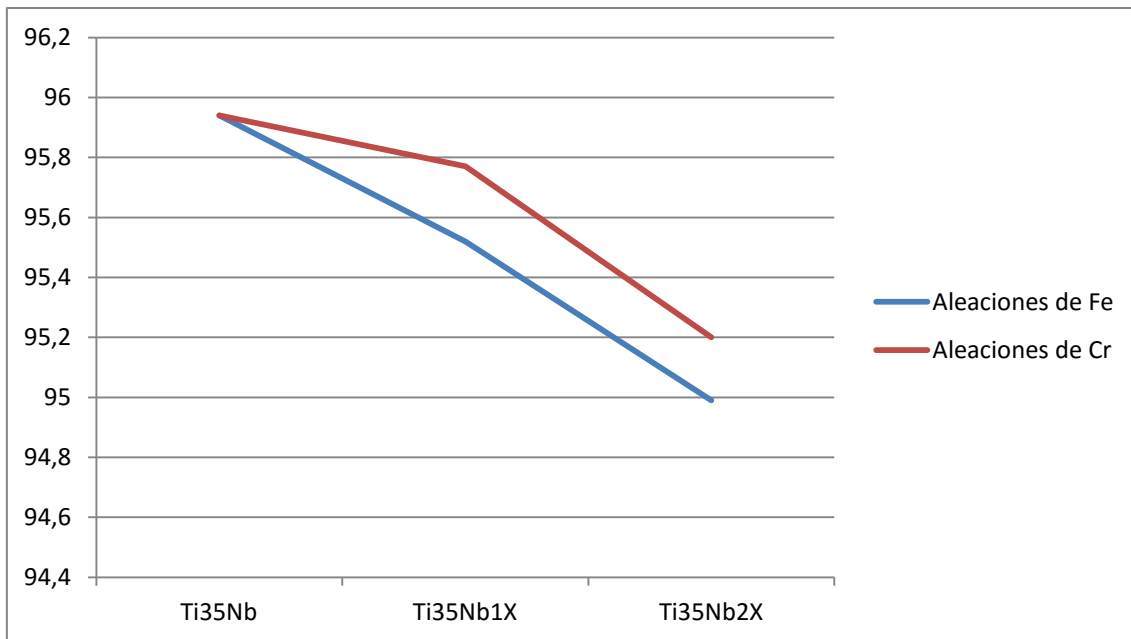


Figura 42. Representación de la densidad relativa %

5.2 Características mecánicas.

Para la determinación de las características mecánicas se han utilizado los ensayos de ultrasonidos y de resistencia a flexión.

5.2.1 Módulo de elasticidad.

Como paso previo, para la realización del ensayo por ultrasonidos, se mide el espesor de las probetas y calculando su doble, triple y cuádruple.

Aleación	Muestra	Espesor mm	2,00	3,00	4,00
			Espesor x 2	Espesor x3	Espesor x 4
Ti35Nb	1	5,77	11,54	17,31	23,08
	2	5,80	11,6	17,4	23,2
	3	5,67	11,34	17,01	22,68
Ti35Nb1Fe	4	5,83	11,66	17,49	23,32
	5	5,75	11,5	17,25	23
	6	5,86	11,72	17,58	23,44
Ti35Nb2Fe	7	5,89	11,78	17,67	23,56
	8	5,84	11,68	17,52	23,36
	9	5,87	11,74	17,61	23,48
Ti35Nb1Cr	10	5,82	11,64	17,46	23,28
	11	5,81	11,62	17,43	23,24
	12	5,86	11,72	17,58	23,44
Ti35Nb2Cr	13	5,80	11,6	17,4	23,2
	14	5,84	11,68	17,52	23,36
	15	5,87	11,74	17,61	23,48

Tabla 25. Espesores de las probetas, x2, x3, x4.

Mediante el ensayo por ultrasonidos, se miden las velocidades de propagación de la onda, transversal y longitudinalmente obteniendo el Módulo de Elasticidad y el Coeficiente de Poisson.

Velocidad Longitudinal (m/s)	Velocidad Transversal (m/s)	Módulo E	Poisson		
				Muestra	Aleación
5090	2412	81,7E+9	0,35521053	1	Ti35Nb
5126	2384	80,1E+9	0,36200126	2	
5126	2464	85,1E+9	0,34975446	3	
5006	2389	80,1E+9	0,35254469	4	Ti35Nb1Fe
4892	2400	80,1E+9	0,34151149	5	
5065	2460	84,5E+9	0,34564312	6	
5038	2345	77,7E+9	0,36171137	7	Ti35Nb2Fe
4908	2310	75,2E+9	0,35772194	8	
4947	2337	77,0E+9	0,35635947	9	
5063	2407	81,6E+9	0,35399306	10	Ti35Nb1Cr
5088	2415	82,1E+9	0,354598	11	
5120	2425	82,9E+9	0,35539761	12	
4991	2390	80,3E+9	0,35123175	13	Ti35Nb2Cr
5005	2381	79,9E+9	0,35374334	14	
4950	2385	79,3E+9	0,3488322	15	

Tabla 26. Cálculo del Módulo de Elasticidad y del Coeficiente de Poisson.

Aleación	E Promedio	ν Promedio
Ti35Nb	82,3E+9	0,35565542
Ti35Nb1Fe	81,6E+9	0,34656643
Ti35Nb2Fe	76,6E+9	0,35859759
Ti35Nb1Cr	82,2E+9	0,35466289
Ti35Nb2Cr	79,8E+9	0,3512691

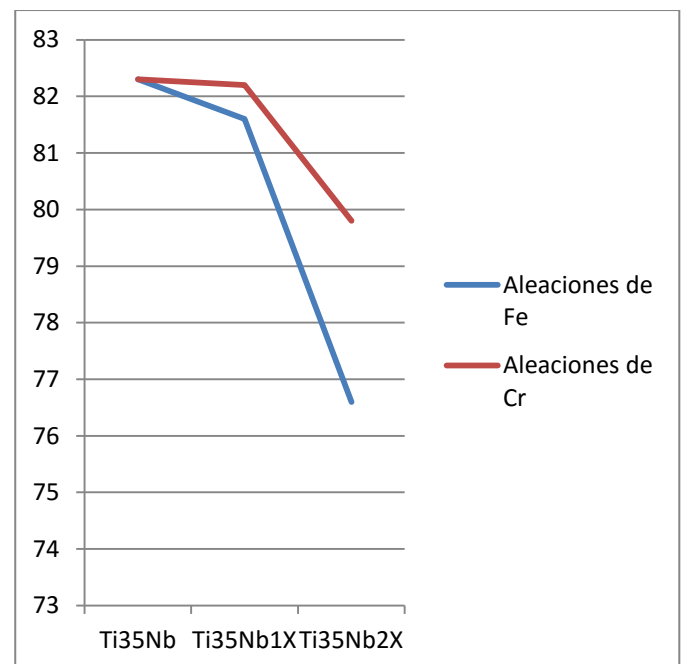


Figura 43. Valor del Módulo Elástico

(GPa).

Tal como se ha planteado en el estado del arte, puede establecerse una relación entre el Módulo de Elasticidad y la Densidad Relativa (%).

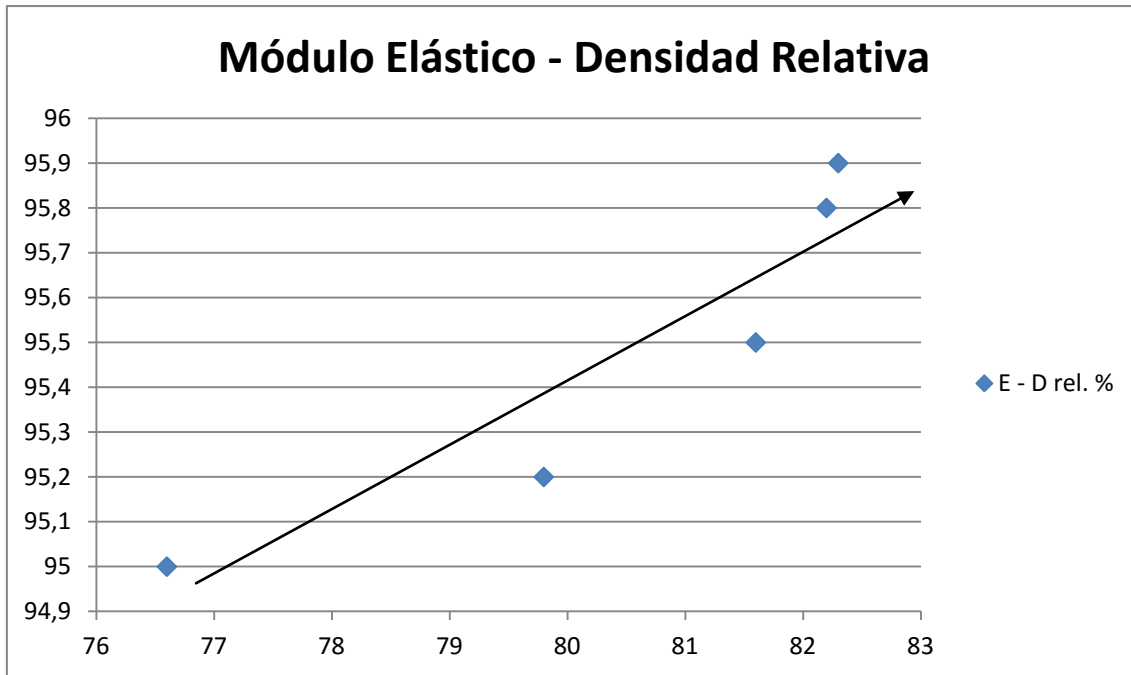


Figura 44. Relación Módulo Elástico – Densidad Relativa %

5.2.2 Resistencia a flexión.

Se han obtenido los siguientes valores mediante el estudio del comportamiento de las probetas a flexión

Palabra llave	Nombre de producto		
Nombre de archivo de ensayo	6_Sinterizado flexion 3 ptos_20160329_1728.xtak	Nombre de metodo de ensayo	Sinterizado flexion 3 ptos.xmak
Fecha de informe	29/03/2016	Fecha de ensayo	29/03/2016
Modo de Ensayo	Sencillo	Tipo de ensayo	Flexión 3 ptos.
Velocidad	0,5mm/min	Forma	Plana
Nº de partidas:	1	Nº de muestras:	1

Nombre	LE1_Tension	Max_Fuerza	Max_Tension	Max_Desplazamiento
Parametros	0,2 %	Calc. at Entire Areas	Calc. at Entire Areas	Calc. at Entire Areas
Unidad	N/mm2	N	N/mm2	mm
1,6	1113,99	15751,0	1316,22	0,88917

Nombre	Max_Deformacion	Max.
Parametros	Calc. at Entire Areas	2 Puntos
Unidad	%	N/mm2
1,6	6,45932	36642,1

Figura 45. Ensayo a flexión

Material	Probeta	Ancho	Espesor	Resistencia maxima	media (N/mm2)	Deformación	media (mm)
Ti35Nb	1	11,54	5,77	1207,10	1251,25	0,782	0,756
	2	11,43	5,8	1282,10		0,755	
	3	11,43	5,67	1264,55		0,731	
Ti35Nb1Fe	4	11,54	5,83	1277,74	1288,52	0,842	0,865
	5	11,47	5,75	1271,61		0,865	
	6	11,5	5,86	1316,22		0,889	
Ti35Nb2Fe	7	11,38	5,89	1392,29	1305,63	1,054	0,951
	8	11,54	5,84	1174,78		0,861	
	9	11,42	5,87	1349,81		0,939	
Ti35Nb1Cr	10	11,4	5,82	1310,51	1307,94	0,894	0,877
	11	11,43	5,81	1299,82		0,846	
	12	11,4	5,86	1313,49		0,89	
Ti35Nb2Cr	13	11,43	5,8	1347,20	1297,83	0,928	0,919
	14	11,42	5,84	1286,22		0,904	
	15	11,46	5,87	1260,06		0,926	

Tabla 27. Valores del ensayo a flexión.

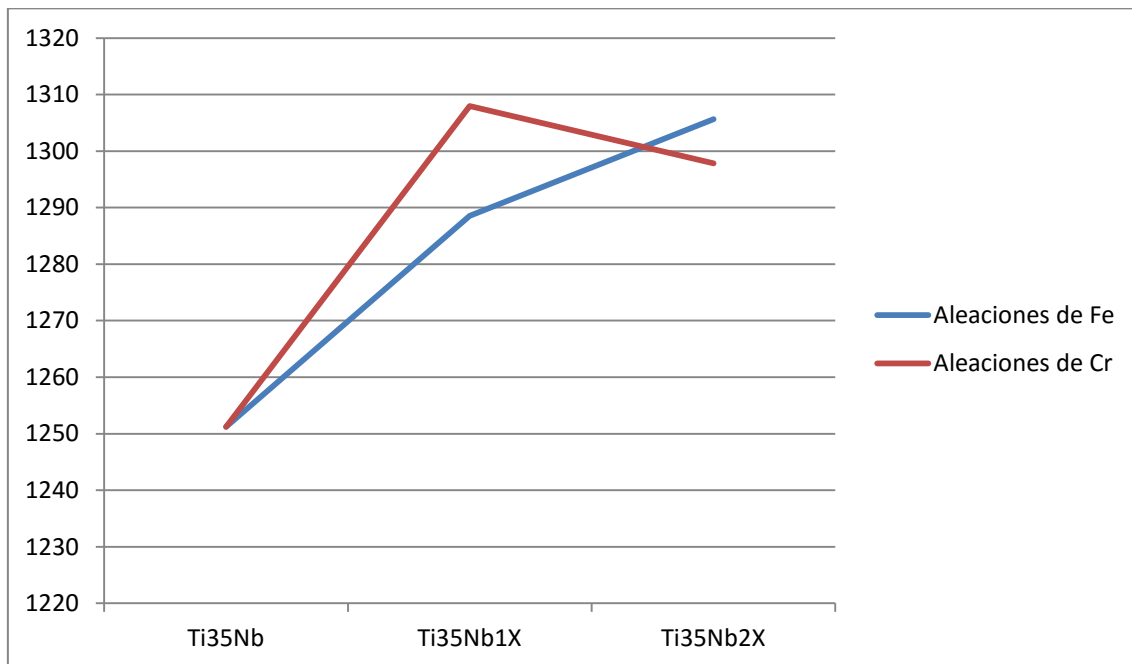


Figura 46. Tendencia de los valores de resistencia en N/mm2 según % aleante.

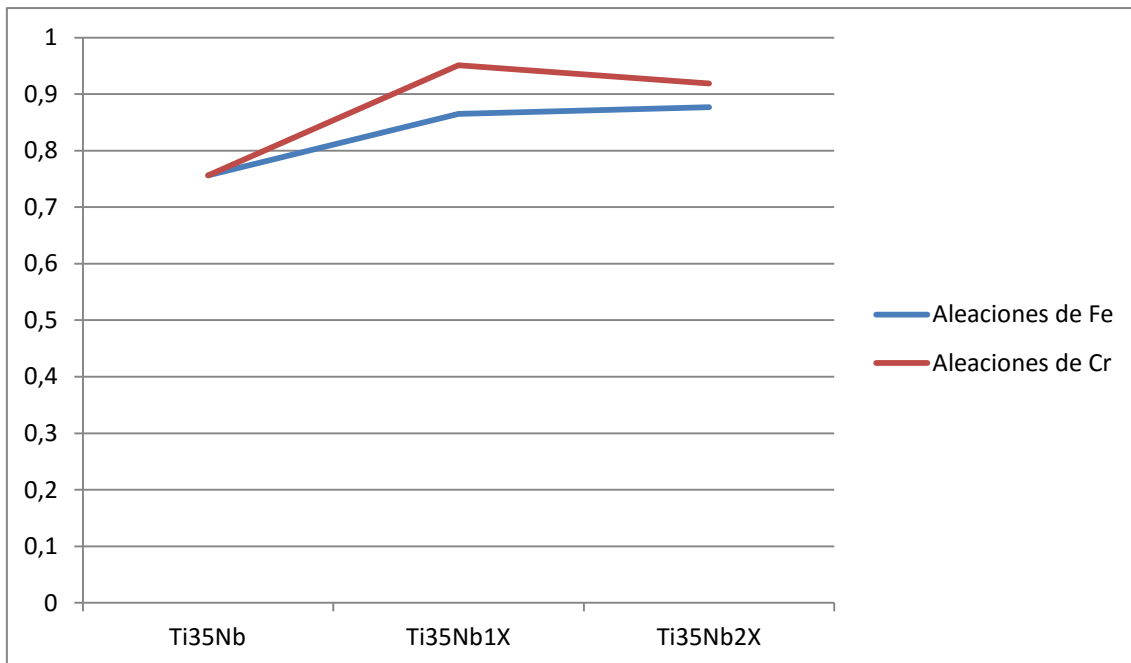


Figura 47. Tendencia de los valores de la deformación en mm., según % de aleante

De los resultados se deduce un aumento de la resistencia y de la deformación por las adiciones de Fe y Cr en la aleación, el más considerable se presenta en las probetas Ti35Nb1Cr, aunque con una mayor adicción de Cr, en la probeta Ti35Nb2Cr el valor disminuye asemejándose al obtenido por la adición de Fe.

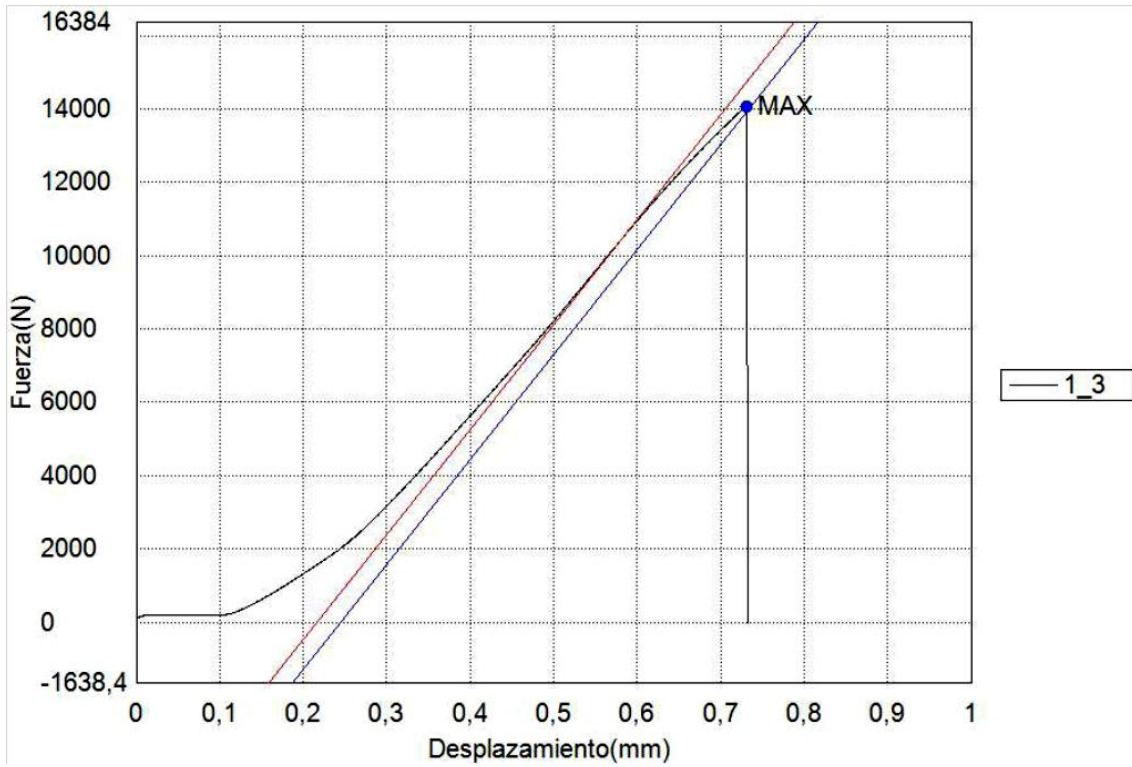
Por los valores presentados parece que la tendencia del material al adicionar las pequeñas cantidades de elementos aleantes, es a conseguir más ductilidad, lo cual se puede contrastar mediante la observación al microscopio de las fracturas.

Para proseguir con el estudio de la influencia de los elementos aleantes, se seleccionó una de las probetas de cada grupo para la observación de la fractura mediante microscopía electrónica de barrido.

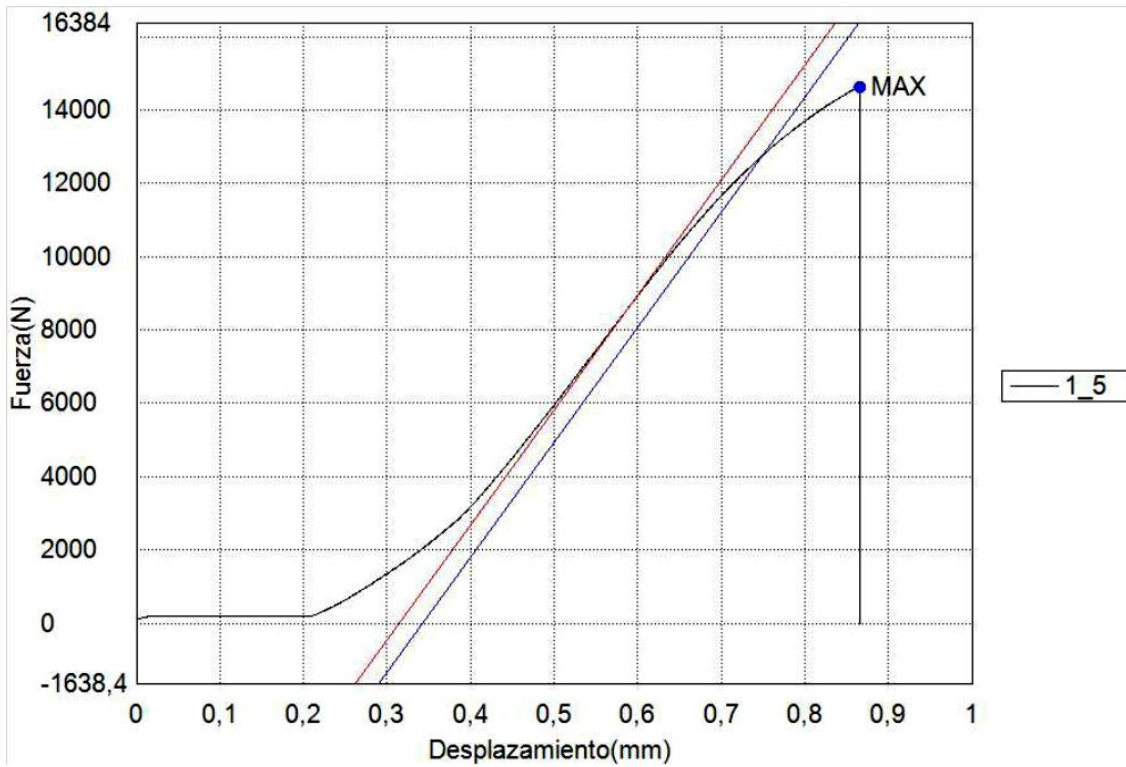
El criterio de selección fue escoger la probeta, dentro de cada grupo de cada aleación, que presentara el valor intermedio en el ensayo a flexión, siguiendo esta directriz se seleccionaron las probetas 3, 5, 9, 10 y 13.

Se representan las curvas tensión-deformación que se han obtenido para estas probetas:

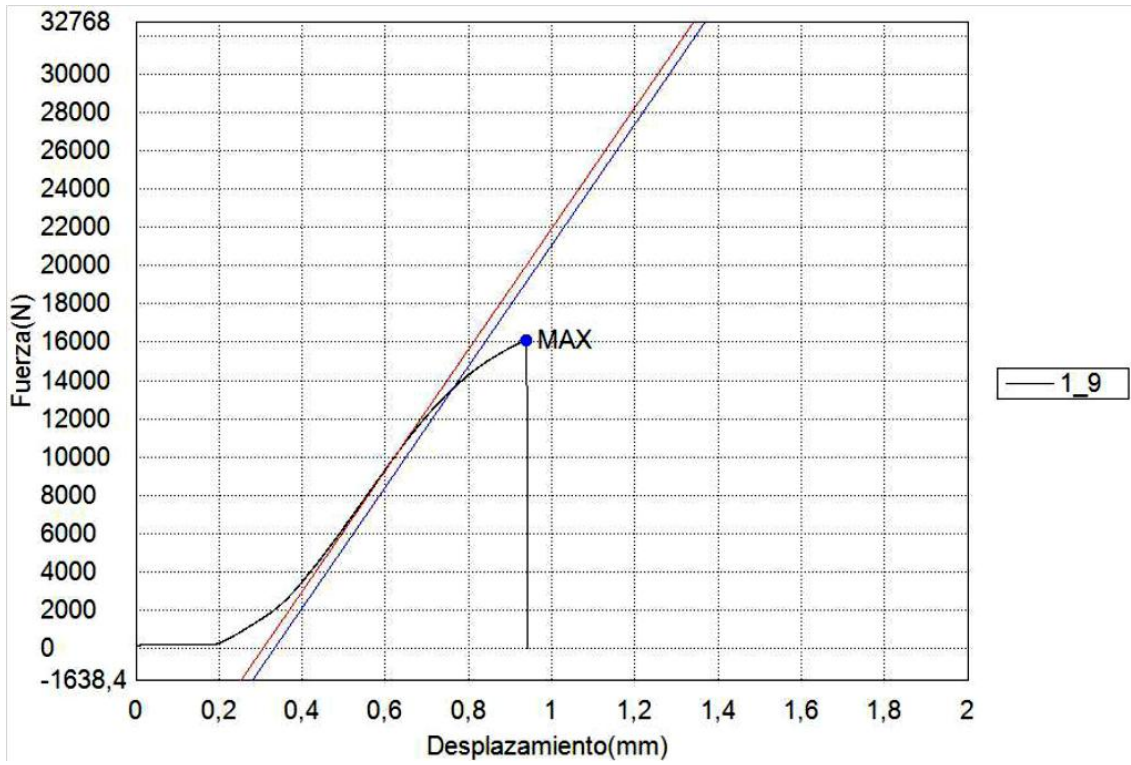
(a)



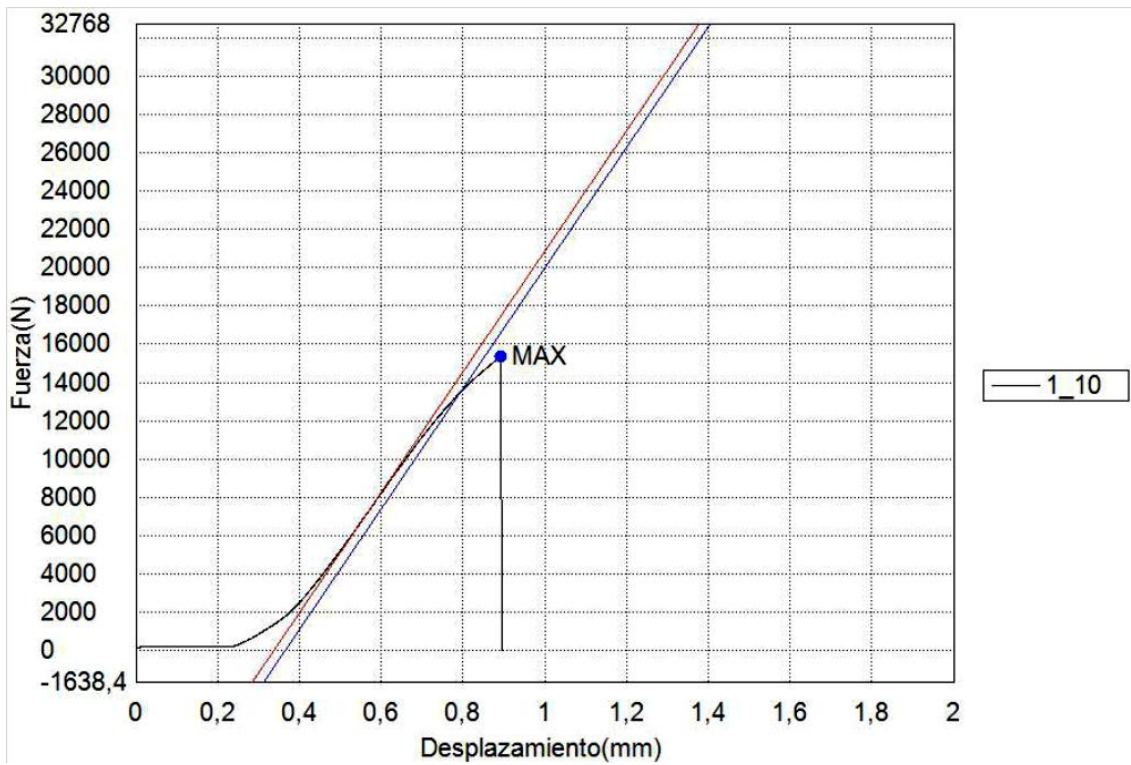
(b)



(c)



(d)



(e)

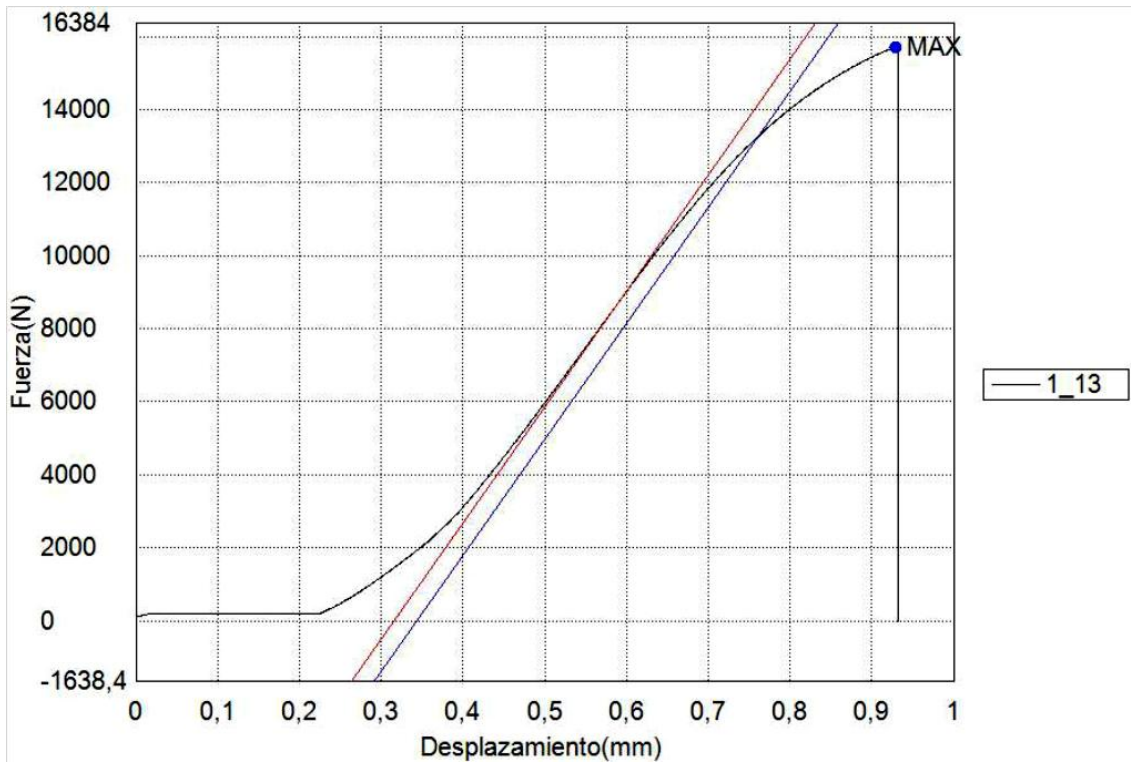


Figura 48. Curvas tensión-deformación de las probetas seleccionadas, (a)Ti35Nb, (b)Ti35Nb1Fe, (c)Ti35Nb2Fe, (d)Ti35Nb1Cr, (e)Ti35Nb2Cr.

Una vez se procedió a la preparación metalográfica de las probetas elegidas, se dispusieron para la observación de la fractura mediante microscopía electrónica de barrido y así poder determinar la naturaleza elástica de las mismas.

Se tomado distintas imágenes a distintos aumentos, para todas ellas, 100x, 250x y 500x, incluso ampliando el estudio en varios puntos o tomando imágenes a 1000x y a 1500x.

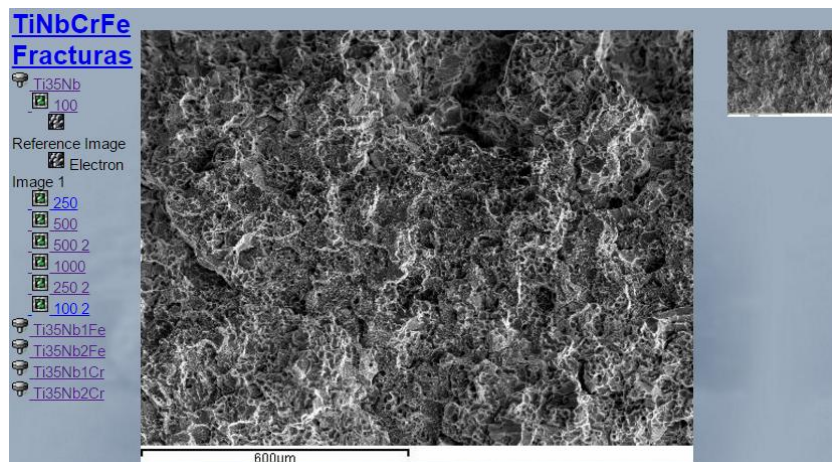


Figura 49. Conjunto de imágenes SEM de las fracturas.

Se representa para su estudio imágenes obtenidas a 500x.

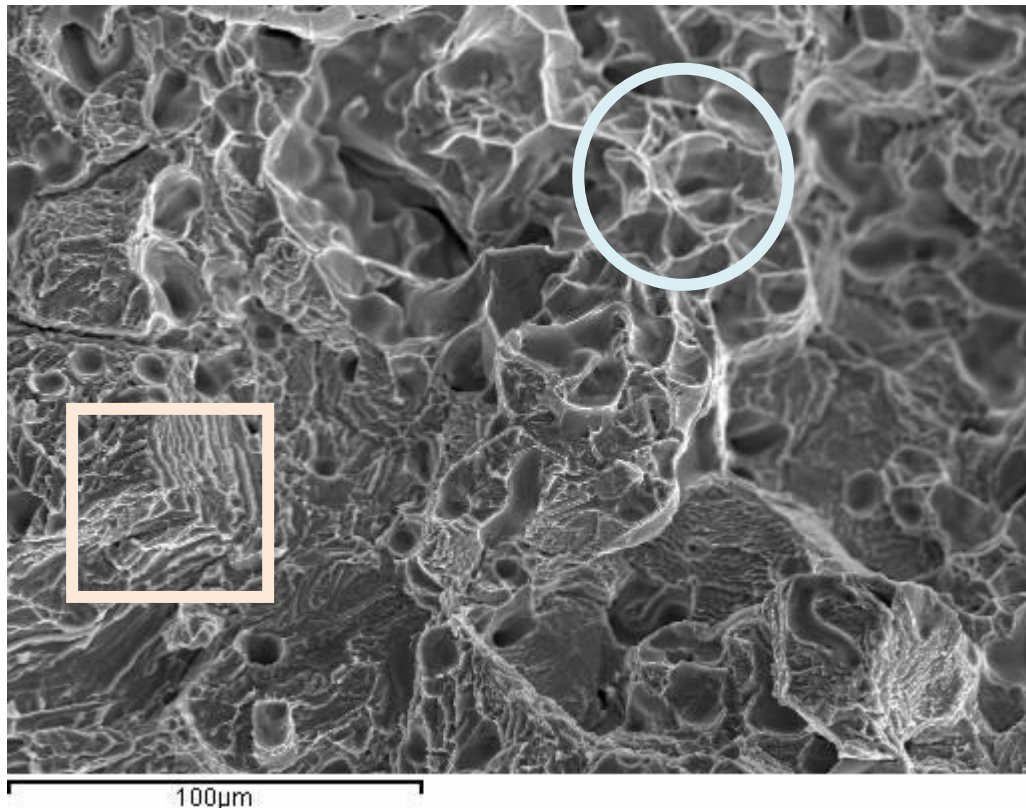
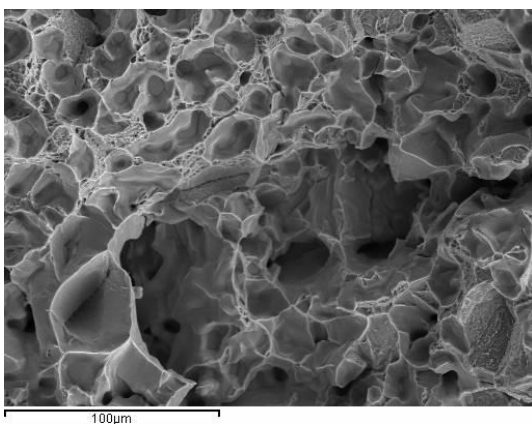


Figura 50. Imagen 500x fractura de la probeta 3. Ti35Nb.

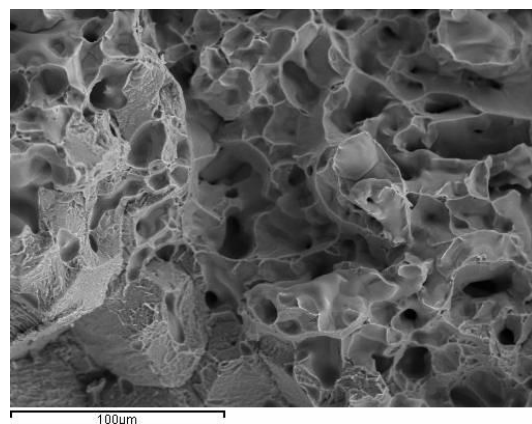
En la imagen pueden apreciarse las formas características de los tipos de fractura, fractura frágil y fractura dúctil.

Fractura frágil, formas de planos escalonados. (□)

Fractura dúctil, formas cavernosas. (O)



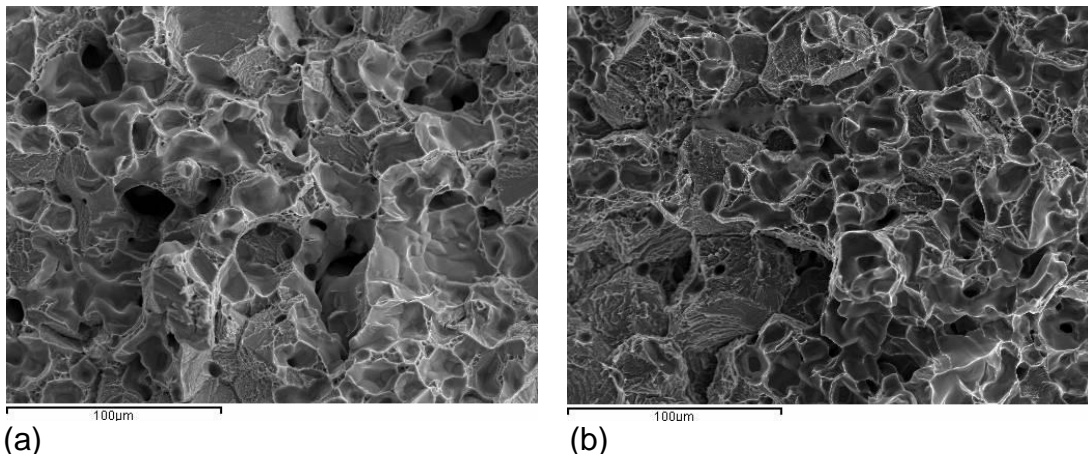
(a)



(b)

Figura 51. Imagen de las probetas (a) probeta 5, Ti35Nb1Fe y (b) probeta 9, Ti35Nb2Fe.

Se aprecia en las imágenes un aumento de la porosidad así como de las zonas de fractura dúctil.



(a) (b)
Figura 52. Imagen de las probetas (a) probeta 10, $Ti_{35}Nb_{1}Cr$ y (b) probeta 14, $Ti_{35}Nb_{2}Cr$

En las probetas de las aleaciones de Cr se aprecian los dos tipos de fractura.

La observación de las imágenes corroboran los datos obtenidos en los ensayos a flexión en los que, contrariamente a lo esperado, aumenta la resistencia a flexión y el desplazamiento, apreciándose mayoría de fractura dúctil frente a la fractura frágil.

5.3 Características microestructurales.

5.3.1 Microscopía electrónica.

Tras la preparación metalográfica de las muestras, el análisis de las aleaciones mediante Microscopía Óptica nos permite la observación de las probetas apreciando su homogeneidad, condensaciones, porosidad, etc. Tal como se ha expresado en el desarrollo experimental.

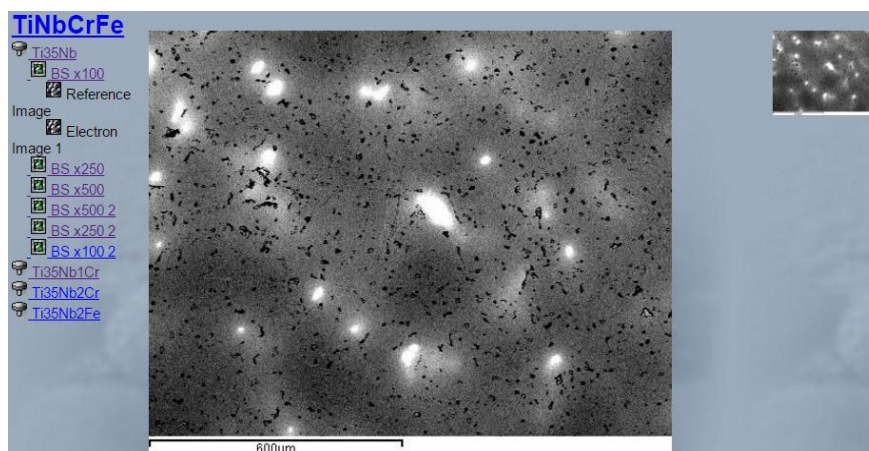


Figura 53. Conjunto de imágenes por microscopía óptica de las aleaciones realizadas.

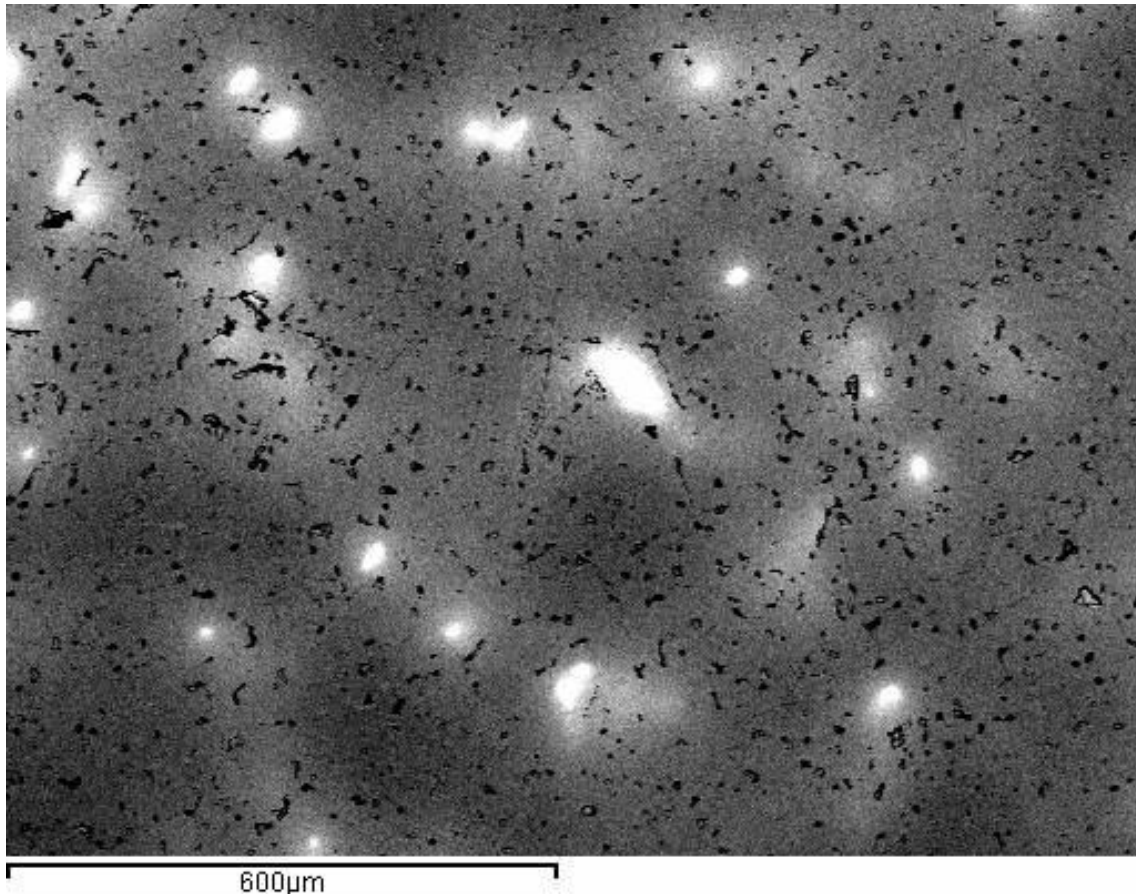


Figura 53. Imagen de la muestra de Ti35Nb, 100x.

En la imagen se aprecian las zonas brillantes correspondientes a concentraciones de Nb y la porosidad de la muestra.

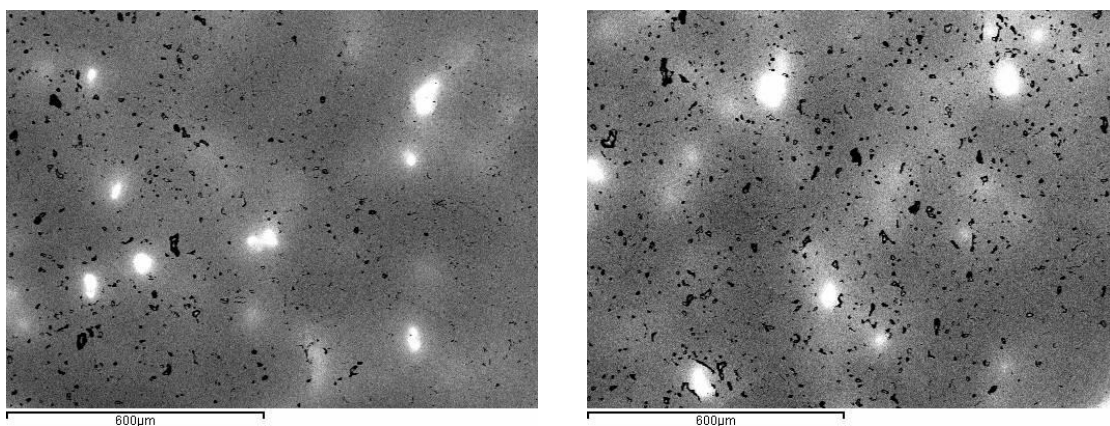


Figura 54. Imágenes de dos zonas diferentes de la muestra de Ti352Nb2Fe, 100x

Al analizar las imágenes obtenidas en dos zonas diferentes de la probeta de la aleación Ti352Nb2Fe, se determina una diferencia en cuanto a la porosidad en la muestra.

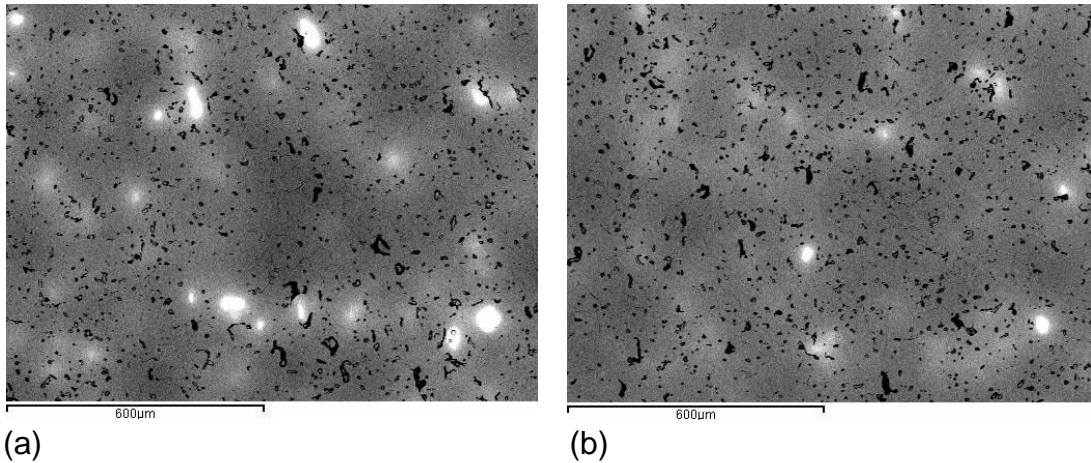


Figura 55. Imágenes de las muestras de (a) Ti35Nb1Cr y (b) Ti35Nb2Cr. 100x.

Puede apreciarse en la imágenes una reducción del tamaño de poro así como una mejor difusión de los elementos en la muestra (b) correspondiente a la aleación con el 2%Cr frente a la muestra (a) correspondiente a la aleación con el 1% Cr.

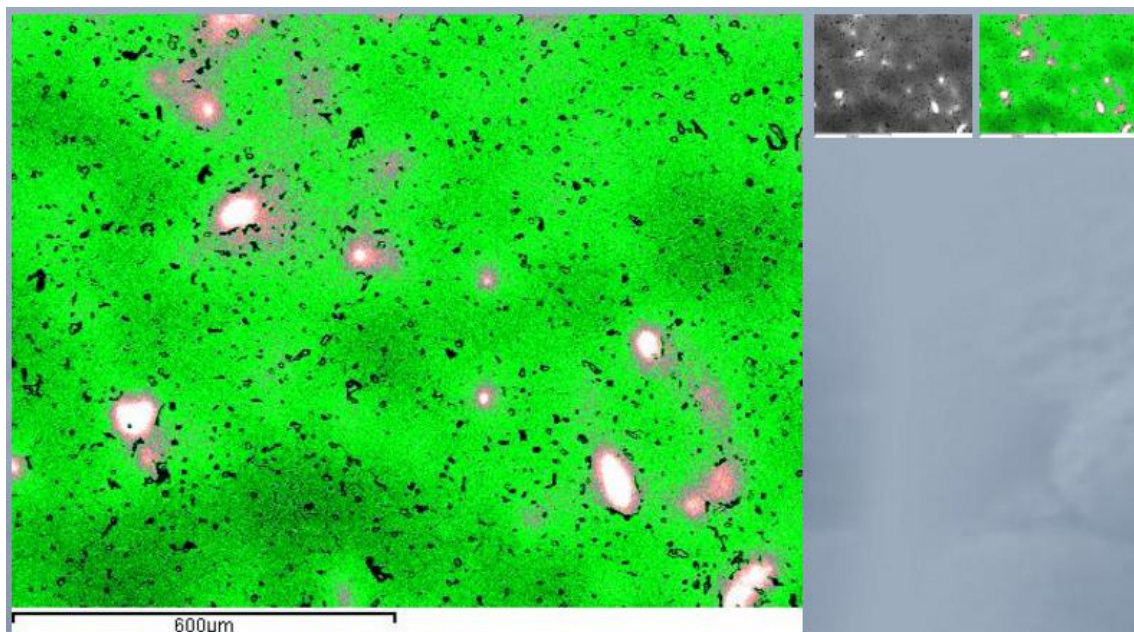


Figura 56. Análisis cromático de las áreas. Probeta Ti35Nb1Cr. 100x

En la observación puede apreciarse un ligero aumento de la homogeneidad en las probetas con adiciones de Fe y un ligero aumento de la porosidad en las probetas con adición de Cr.

Se tomaron, a continuación, imágenes a 250x, en ellas se puede apreciar con mayor definición la formación de los granos, la difusión y la porosidad de las muestras.

Se toman imágenes en varios puntos de la muestra para dar validez a lo observado.

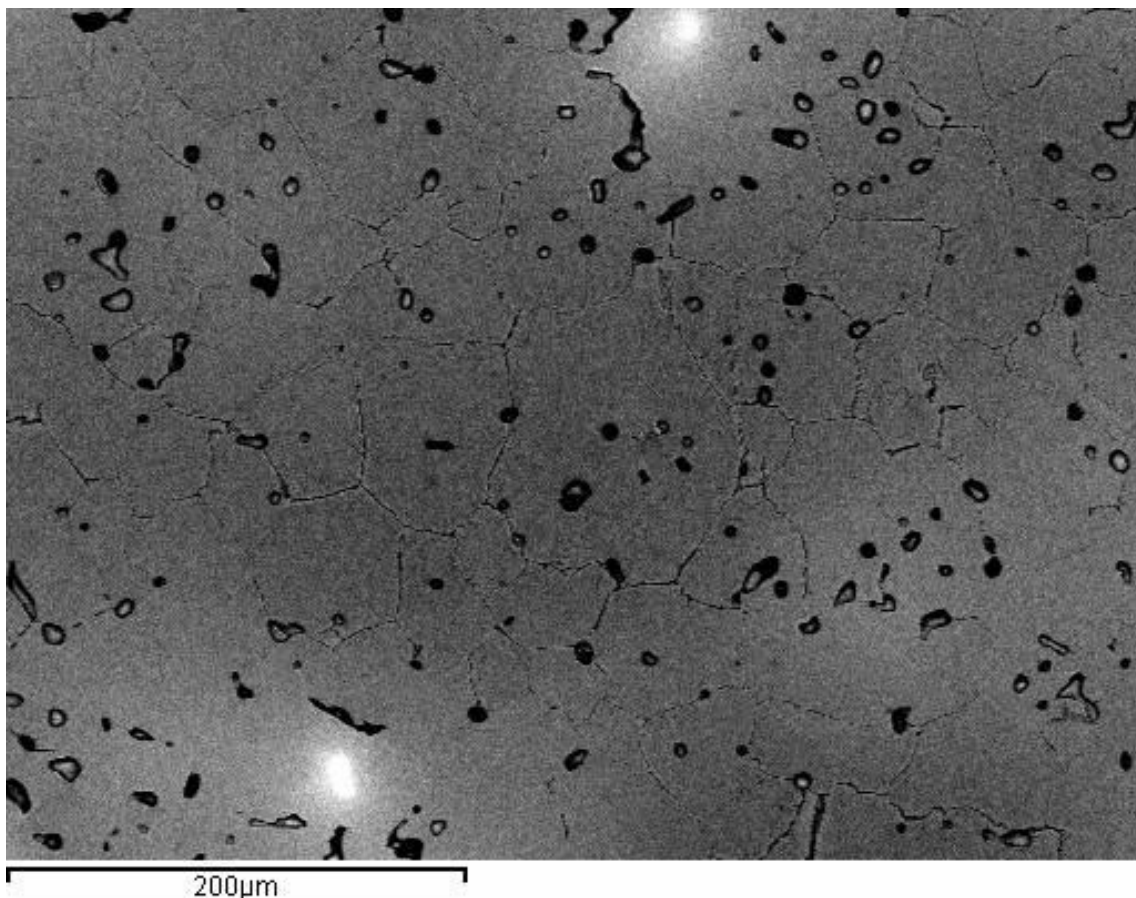


Figura 57. Imagen de la muestra de Ti35Nb, 250x.

Igualmente, es posible identificar las cantidades existentes de los distintos elementos de la aleación mediante la selección de la imagen proyectada de cada uno de ellos como se puede observar en las figuras siguientes de la aleación Ti35Nb2Fe a 250x.

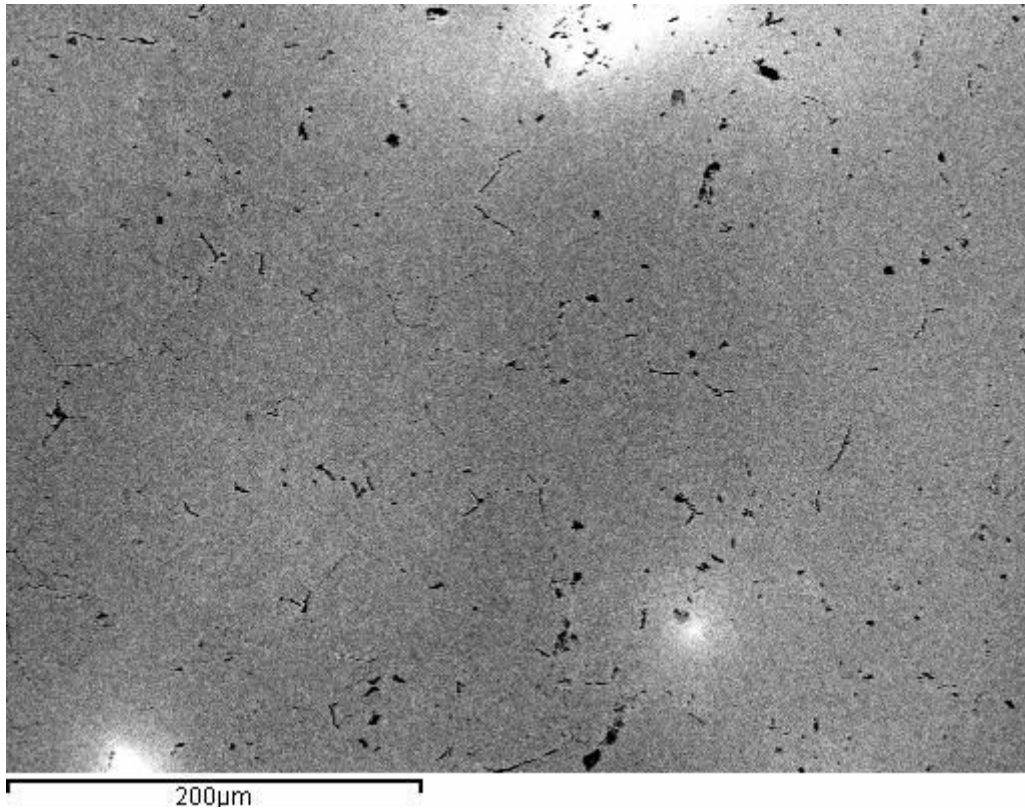


Figura 58. Imagen de la muestra de $Ti_{35}Nb_2Fe$, 250x.

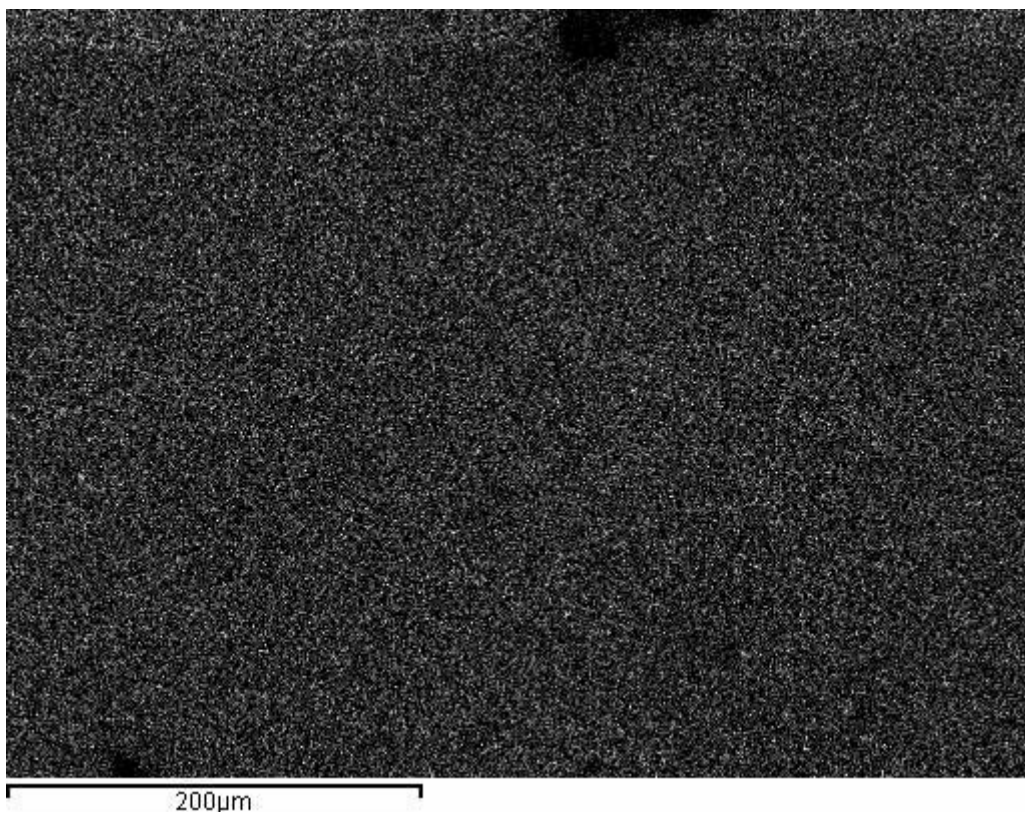


Figura 59. Imagen de la cantidad de Ti en la muestra de $Ti_{35}Nb_2Fe$, 250x.



Figura 60. Imagen de la cantidad de Nb en la muestra de Ti35Nb2Fe, 250x.



Figura 61. Imagen de la cantidad de Fe en la muestra de Ti35NbFe, 250x.

Otra de posibilidades de observación de los componentes es con la toma de una muestra Mix de color como la de la figura.

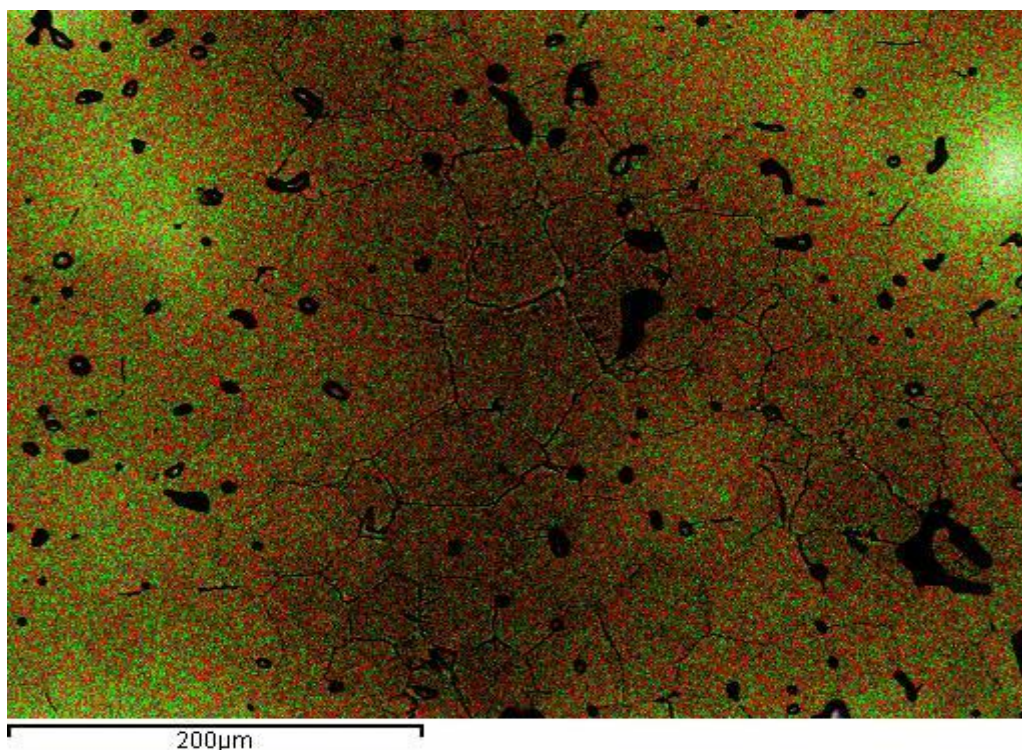
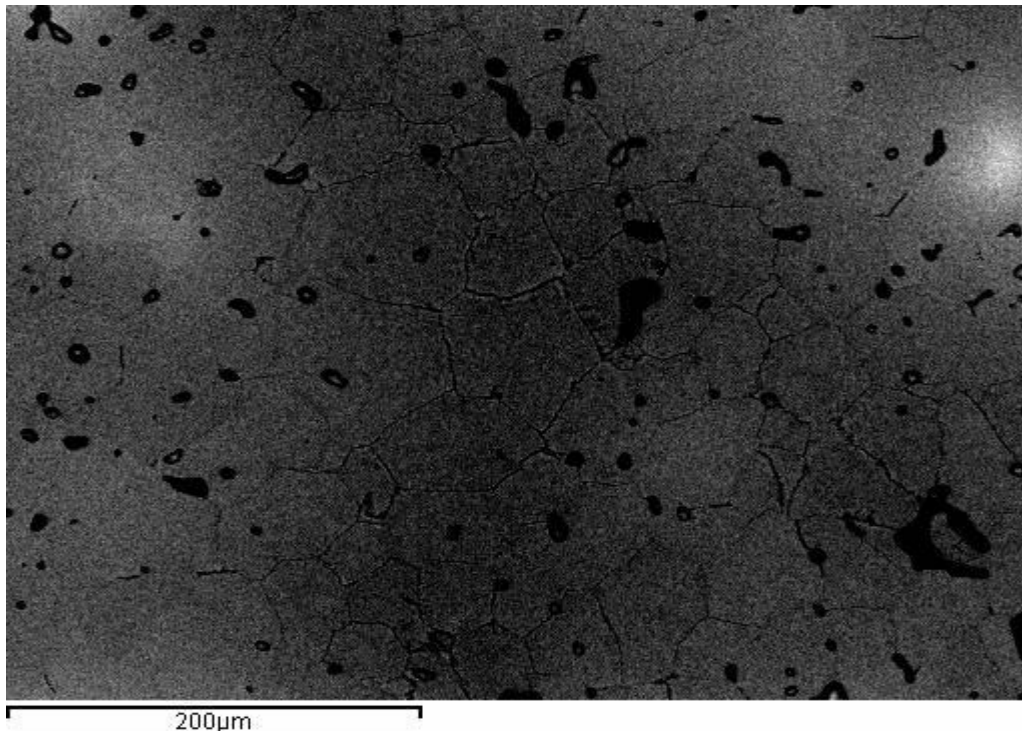


Figura 62. Imágenes de la muestra, referencia y Mix de la aleación Ti35Nb1Cr a 250x.

Se han identificado gráficamente, con aplicación de color, las áreas que identifican la porosidad en la aleación como se puede apreciar en la figura siguiente.

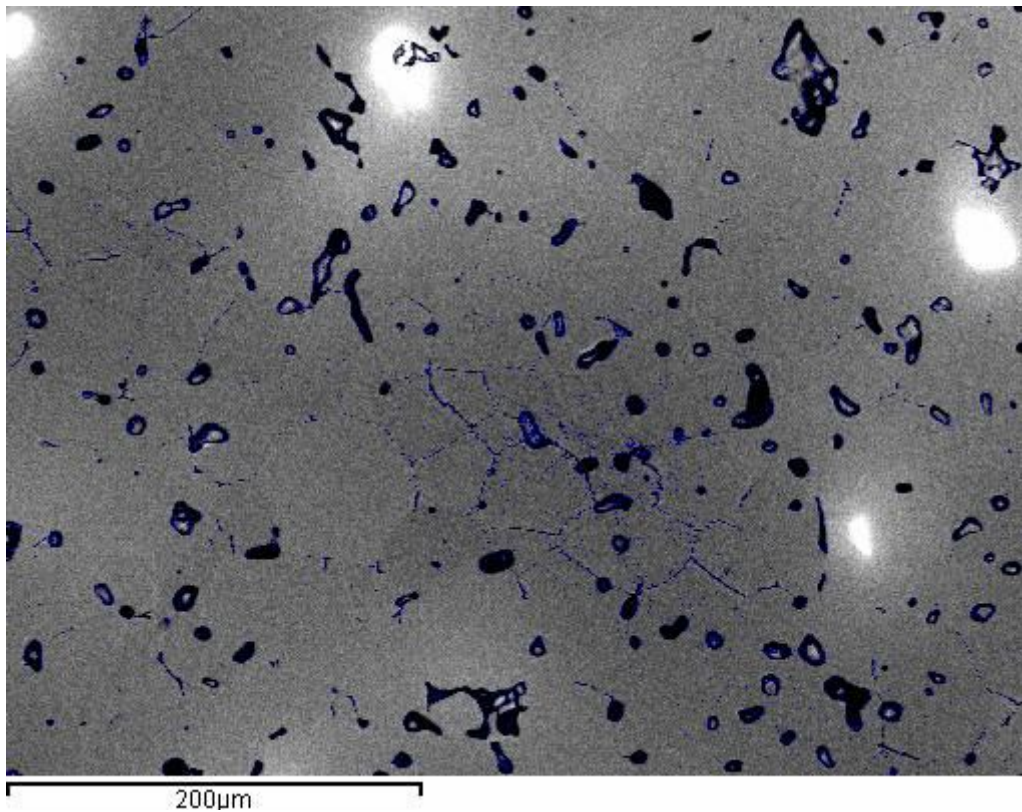
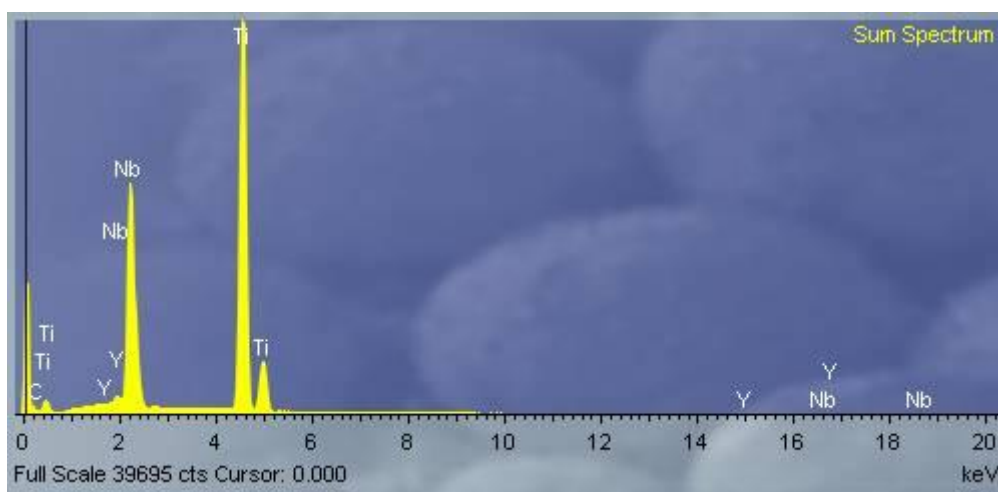


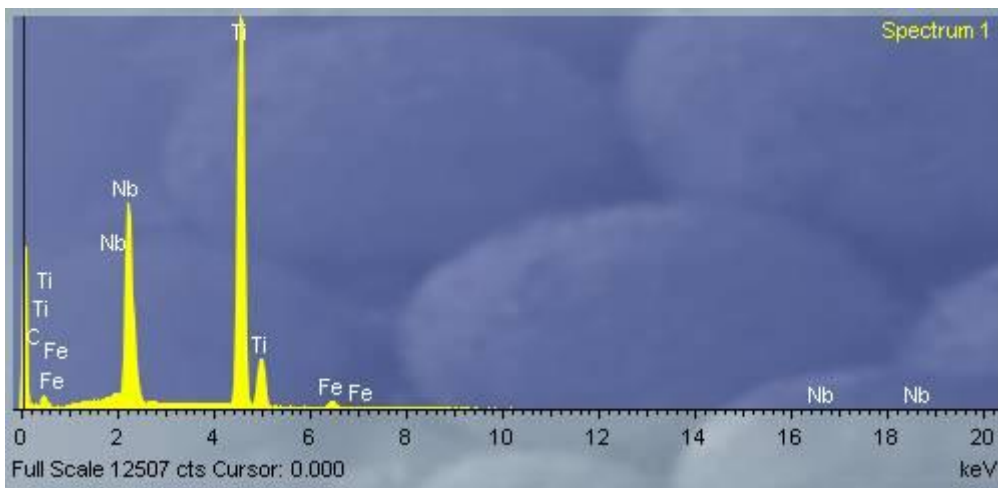
Figura 63. Determinación de las áreas de los poros, en color azul, de la aleación Ti35Nb2Cr.

Para confirmar la composición de cada una de las aleaciones observadas, se ha realizado un difractograma de cada una de las probetas.

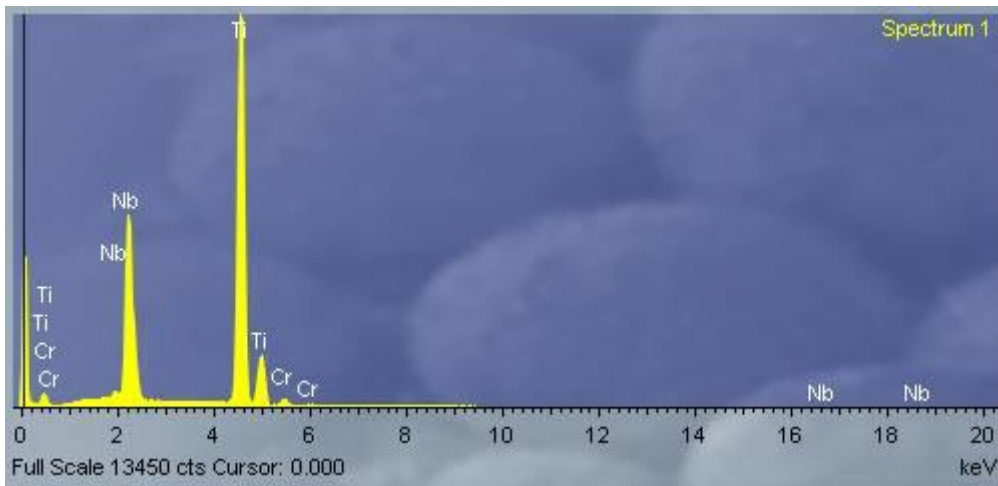
Ti35Nb



Ti35Nb2Fe



Ti35Nb1Cr



Ti35Nb2Cr

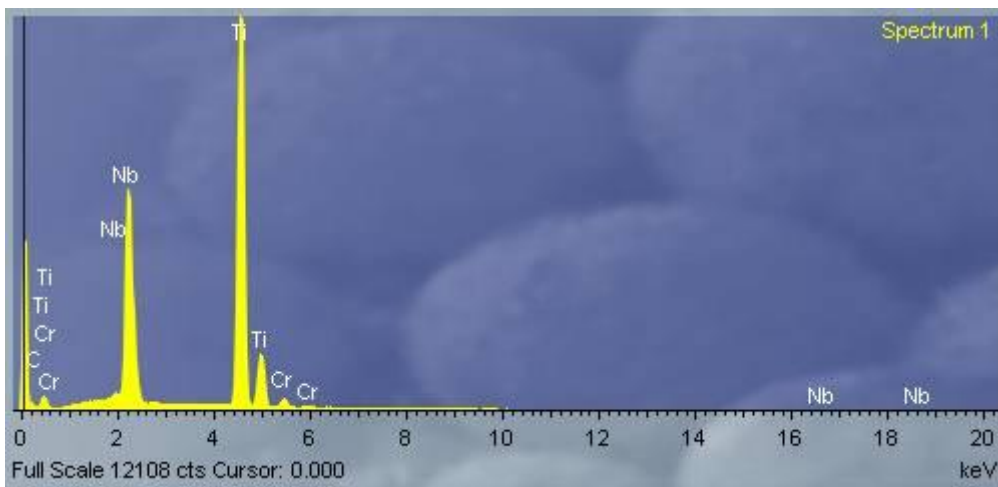


Figura 64. Difractogramas del análisis de las aleaciones.

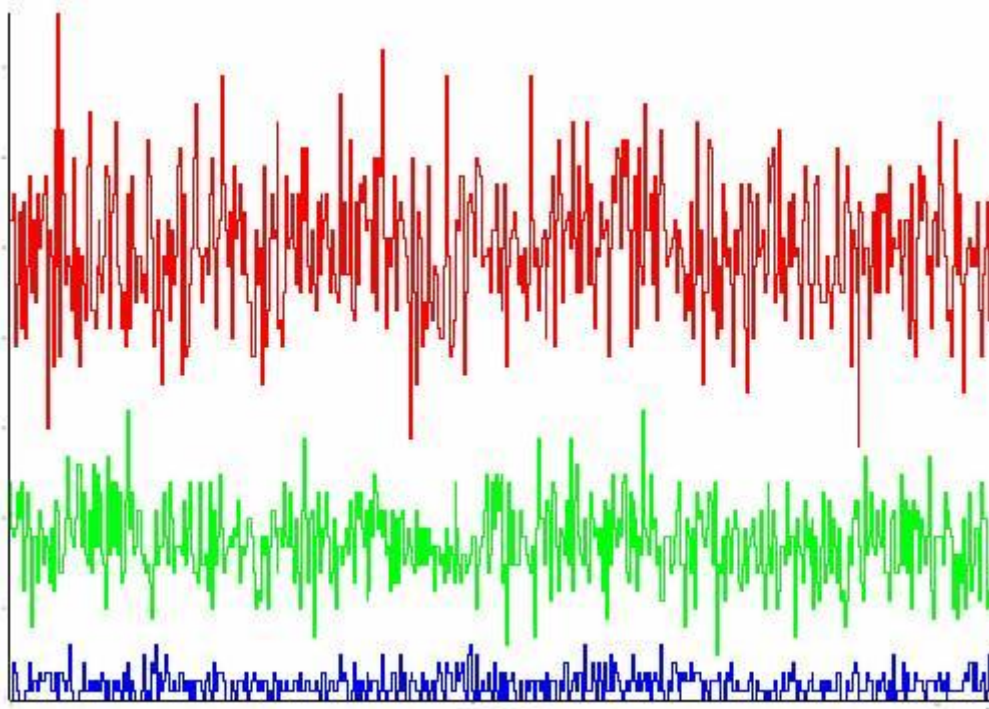


Figura 65. Imagen de los resultados proporcionales de la cantidad de cada uno de los tres componentes la probeta Ti35Nb2Cr.

Del conjunto de las imágenes mostradas es posible realizar una medición de cada una de las tonalidades y poner en valor numérico las imágenes mostradas para determinar cantidades o porcentajes frente a la totalidad de un elemento o de la porosidad o del dato que se pretenda estudiar susceptible de ser representado.

Analizando los difractogramas de las aleaciones podemos observar que todos tienen en común el pico correspondiente a los electrones de titanio de la capa K y los del niobio de la capa L. En las aleaciones ternarias de hierro y cromo también se distinguen claramente sus picos.

Estos datos vienen a confirmar y dar validez al trabajo inicial de la fabricación de las probetas de las distintas aleaciones estudiadas.

El análisis de las probetas al tomar imágenes 500x ha permitido la observación de la microestructura y la posibilidad de detectar la formación de distintas fases α ó β en las aleaciones, estudiar la difusión de los elementos, la homogeneidad de las muestras así como determinar el tamaño de grano.

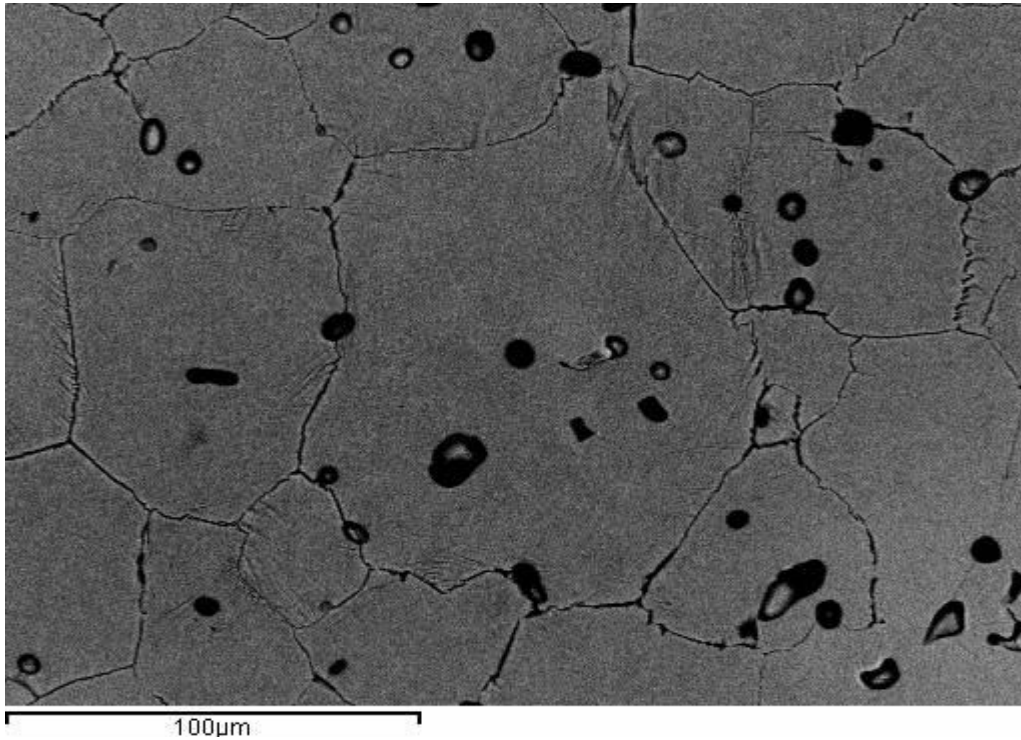


Figura 66. Imagen de la aleación Ti35Nb, 500x.

En los bordes de grano se observa la formación de agujas características de la fase α .

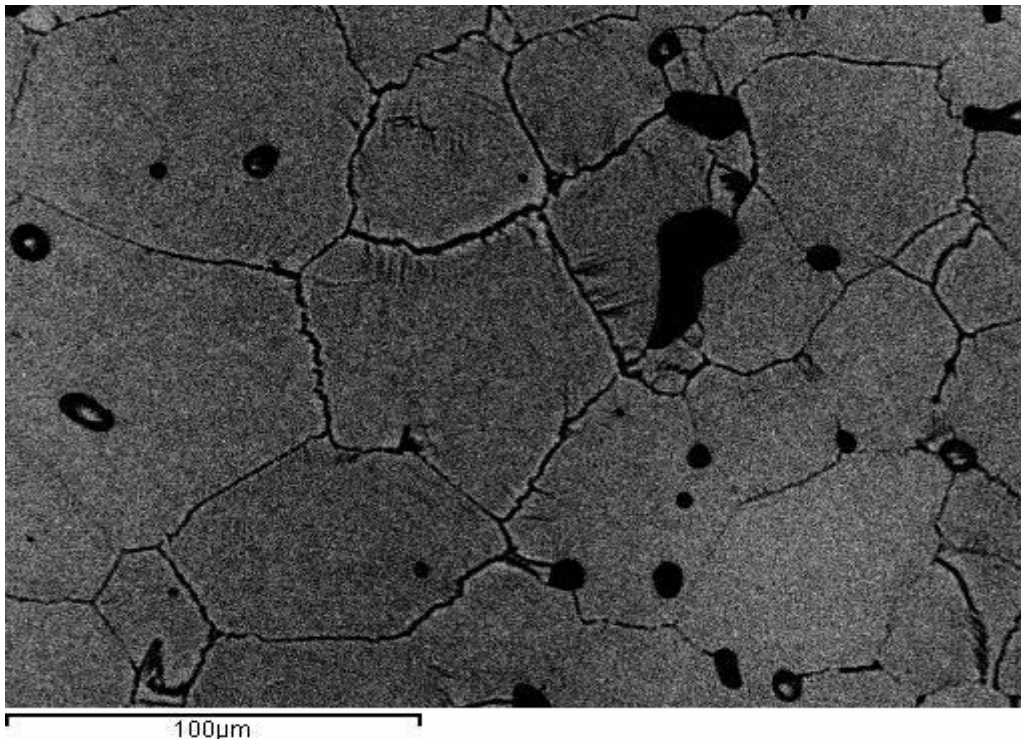


Figura 67. Imagen de la aleación Ti35Nb1Cr, 500x.

La adición del 1% del elemento betágeno, Cr, no ha eliminado la formación de agujas en el borde de grano. Se aprecia una ligera disminución del tamaño de grano.

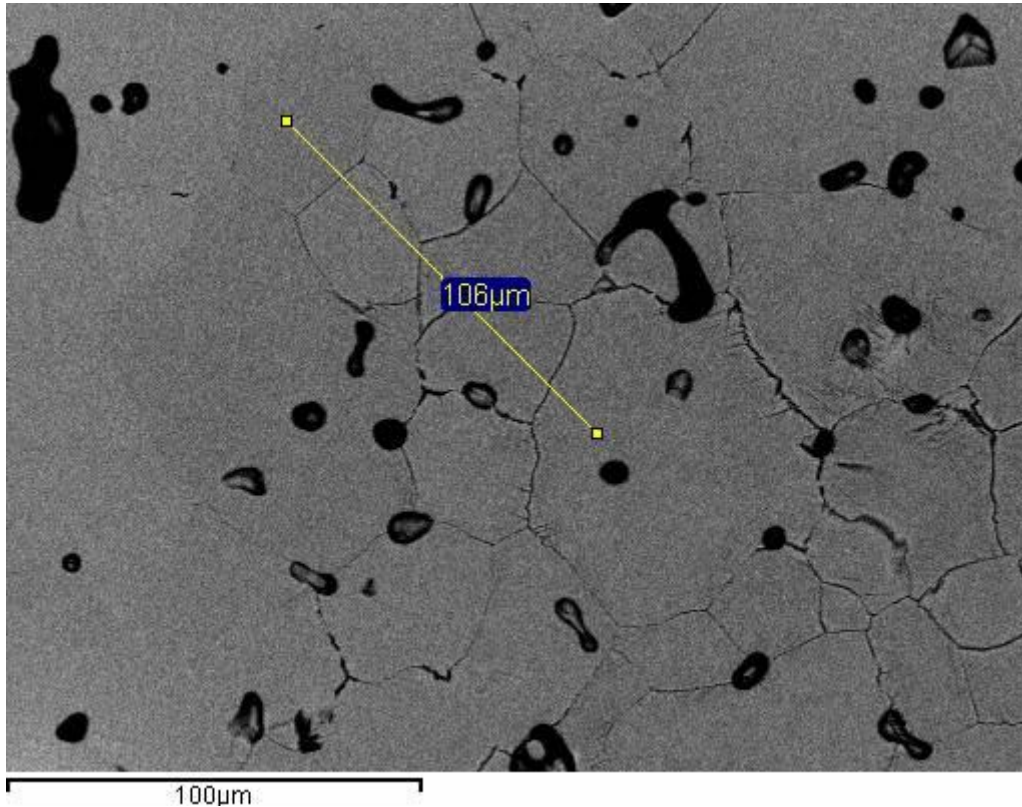


Figura 68. Imagen de la aleación $Ti_{35}Nb_2Cr$, 500x.

Adicionar un 2% de Cr ha resuelto el problema de la formación de fases α dentro de la aleación, al tiempo que ha disminuido el tamaño de grano, como se ve representado en la figura, estos tienen unas dimensiones que varían desde los aproximadamente $60\mu m$ de los mayores a unas $10\mu m$ los menores, disponiendo la mayoría de ellos de unas dimensiones de $30\mu m$.

En la siguiente figura, correspondiente a las imágenes de dos zonas de la probeta $Ti_{35}Nb_2Fe$, se aprecia que la totalidad de la fase de la aleación es β . Los granos son mayores comparativamente a los de la aleación binaria base de $Ti_{35}Nb$ incluso a los de la aleación ternaria con adiciones de Cr.

La porosidad presentada en esta aleación es la menor del conjunto de las observadas en este estudio.

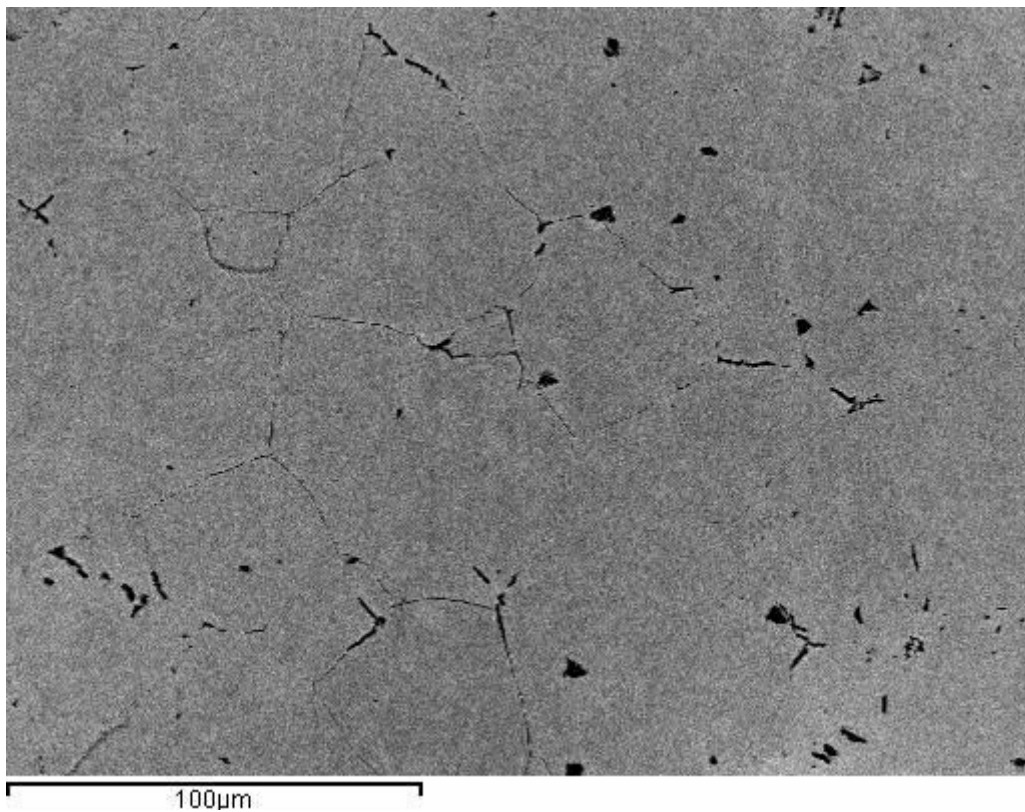
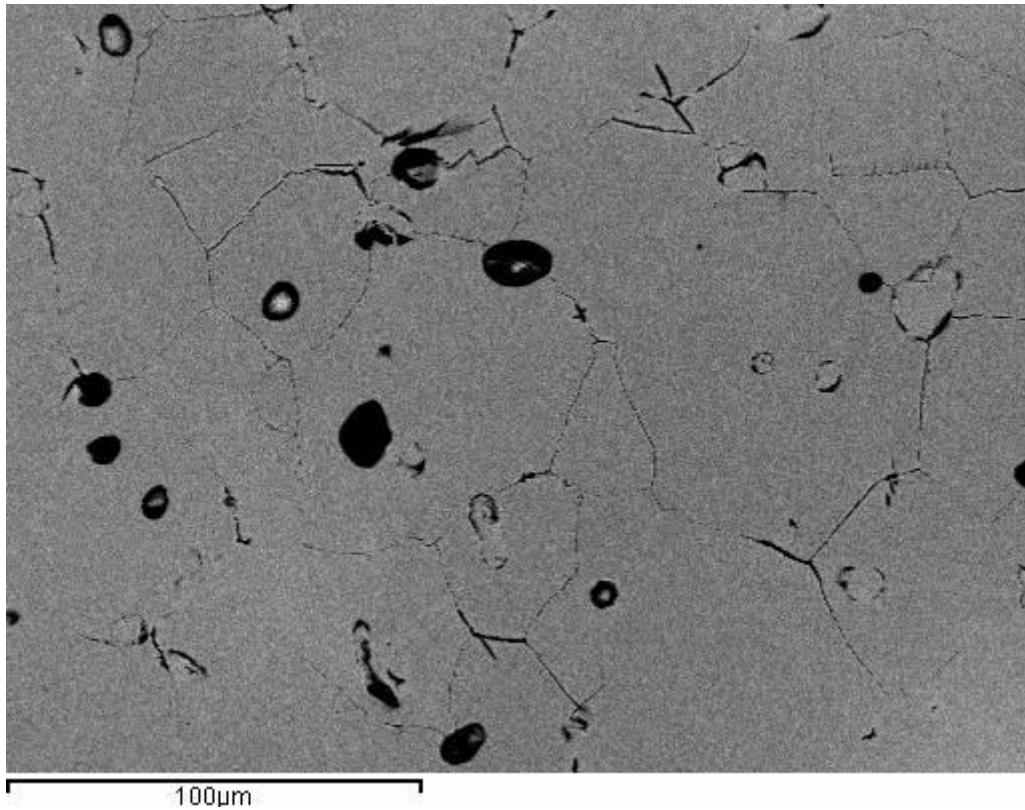


Figura 69. Imágenes de la aleación $Ti_{35}Nb_2Fe$ a 500x en dos puntos diferentes de la probeta.

6.- ANALISIS Y DISCUSION

El Primer análisis a realizar ha sido sobre la aleación base del presente trabajo, Ti-35Nb, a fin de determinar el predominio de la fase β de la estructura, o la ausencia de fase α , al superar el 25% en contenido en niobio según las fuentes bibliográficas consultadas [12], [16].

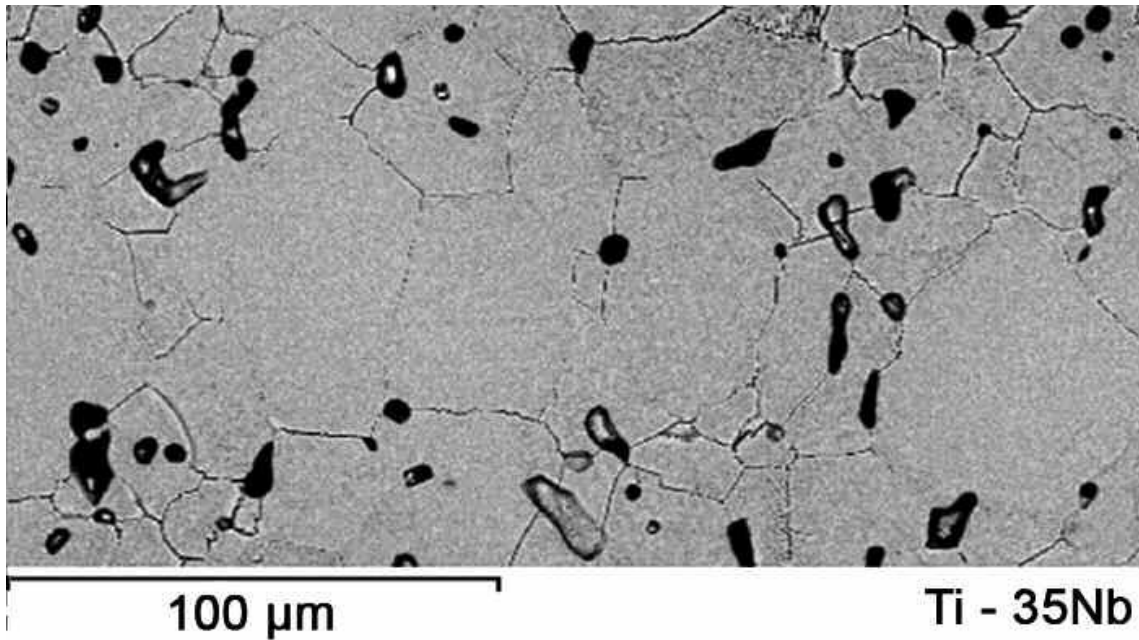


Figura 70. Imagen SEM, microestructura Ti-35Nb según bibliografía. [12],[16].

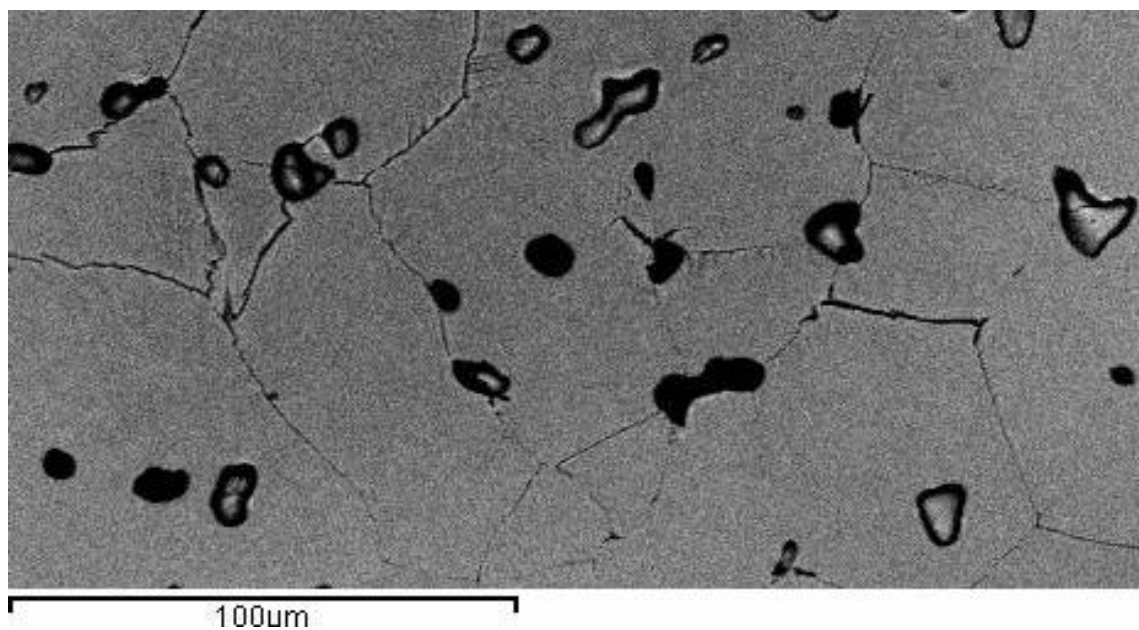


Figura 71. Imagen SEM, microestructura Ti-35Nb obtenida en el presente estudio.

Se puede apreciar una gran similitud en las imágenes, tanto en la difusión de los materiales como en tamaño de grano. Solo se aprecian pequeñas agujas en borde de grano que pudieran corresponder a pequeñas trazas de fase α , pudiéndose determinar que nos encontramos claramente ante estructuras tipo β .

Aleación	σ max. (MPa)
Ti - 25Nb	1.353±31
Ti - 30Nb	1.369±267
Ti - 35Nb	1.318±69
Ti - 40Nb	1.046±82

Tabla 49. Resistencia a flexión según bibliografía.[12].[16].

En cuanto a la comparación a la resistencia a flexión, los datos son muy similares, basta con comparar los datos de referencia, tabla 49, con los obtenidos en el presente trabajo, tabla 50, (1.318MPa – 1.251MPa) apreciándose una diferencia en los valores de 67 MPa, valor inferior a la tolerancia representada.

Material	Probeta	Ancho	Espesor	Resistencia máxima	media (N/mm ²)
Ti35Nb	1	11,54	5,77	1207,10	1251,25
	2	11,43	5,8	1282,10	
	3	11,43	5,67	1264,55	

Tabla 50. Resistencia a flexión obtenida en el presente estudio.

En cuanto al Módulo de Elasticidad, se comprueba que los valores son igualmente similares entre los datos aportados en la bibliografía y los resultados obtenidos en el presente trabajo como se demuestra en los datos de las siguientes tablas. (89GPa – 82GPa)

Aleación	E (GPa)
Ti - 30Nb	93,46±3,03
Ti - 35Nb	89,73±6,67
Ti - 40Nb	79,99±3,67

Tabla 51. Módulo de Elasticidad según bibliografía.[12].[16].

Aleación	E Promedio	γ Promedio
Ti35Nb	82,3E+9	0,35565542

Tabla 52. Módulo de Elasticidad según el presente estudio.

Se puede concluir que la aleación binaria realizada en el presente estudio, base Ti-35Nb, reúne las características generales determinadas en la bibliografía consultada, con lo que seguidamente, se propone el análisis de los datos obtenidos por la influencia de la adición de un tercer elemento en la aleación, en el presente estudio Fe y Cr.

Según la bibliografía consultada, la vía pulvimetalúrgica es una alternativa válida a la fusión en alto vacío para la obtención de piezas para implantología y por lo tanto, para la obtención de las probetas de las aleaciones objeto del ensayo, por su facilidad, productividad y obtención de piezas cercanas a su forma final [7].

Un riguroso control a la hora de confeccionar las probetas mediante la adecuada selección y mezcla elemental de polvos así como con el proceso de compactación determinará las propiedades mecánicas y estructurales de las probetas de las aleaciones estudiadas para lo que se precisa una exhaustiva toma de datos, masa inicial, masa después de la compactación y valores dimensionales para el cálculo de los valores del volumen, la densidad y la porosidad en verde.

En los trabajos de referencia sobre el estudio de adición de pequeños porcentajes de elementos metálicos como el Fe, Cr, Sn, etc. En aleaciones binarias de base titanio, como por ejemplo Ti-30Nb [16] Ti-25Nb [17] Ti-15Mo [18]. En ellos se han consignado los valores de las características físicas de las aleaciones.

Aleación	Contracción volumétrica (%)	Densidad			
		Verde (g/cm ³)	Relativa en verde (%)	Final (g/cm ³)	Relativa final (%)
Ti 30Nb	13.45	4.32 ± 0.01	82	4.97 ± 0.02	95
Ti 30Nb 2Sn	13.01	4.21 ± 0.03	79	4.84 ± 0.02	91
Ti 30Nb 4Sn	12.04	4.45 ± 0.01	83	5.01 ± 0.05	94

Tabla 53. Propiedades físicas de las aleaciones Ti-30Nb-X(Sn) [16]

Aleación	Contracción radial (%)	Variación Densidad (%)	Porosidad (%)	Densidad Relativa en Verde (%)	Densidad Relativa Final (%)
Ti-25Nb-1Fe	8,69±0,17	21,19±0,05	3,36±1,25	71,91±0,15	91,28±0,42
Ti-25Nb-3Fe	8,27±0,10	21,16±0,12	2,43±0,83	71,47±0,11	91,01±0,32
Ti-25Nb-5Fe	8,22±0,17	19,97±0,67	3,77±1,47	71,88±0,12	90,10±0,65
Ti-25Nb-7Fe	7,77±0,04	19,11±0,06	4,25±1,58	71,81±0,25	89,40±1,65

Tabla 54. Propiedades físicas de las aleaciones Ti-25Nb-X(Fe) [17]

Un valor a considerar es la Densidad Relativa en verde (%), en los datos referenciados no se observa una diferencia sustancial por la aportación de los pequeños porcentajes de Sn o Fe en la aleación binaria Ti-Nb. Esta tendencia se mantienen en los datos obtenidos en el presente estudio. (79%, 72%, 78%)

Densidad en verde (g/cm ³)	Densidad relativa en verde (%)	Promedio	Probeta	Material
4,231	78,27	78,16	1	Ti35Nb
4,229	78,24		2	
4,215	77,99		3	
4,252	78,28	78,49	4	Ti35Nb1Fe
4,262	78,46		5	
4,276	78,72		6	
4,257	77,91	77,79	7	Ti35Nb2Fe
4,249	77,77		8	
4,246	77,70		9	
4,157	76,61	77,30	10	Ti35Nb1Cr
4,201	77,41		11	
4,226	77,89		12	
4,244	77,75	77,62	13	Ti35Nb2Cr
4,242	77,72		14	
4,225	77,40		15	

Tabla 55. Propiedades físicas de las aleaciones Ti-25Nb-X(Fe) [17]

Realizado el ciclo del sinterizado, nuevamente se han determinado las dimensiones de las probetas, la tendencia dimensional, que puede resumirse con los resultados del incremento de volumen, presenta resultados contradictorios según tratemos la adición de Fe o de Cr, pues con la adición del 1%X, se aprecia un incremento en el Fe y un decremento en el Cr, ambos valores tienden a igualarse con la adición del 2%X para cada uno de los componentes.

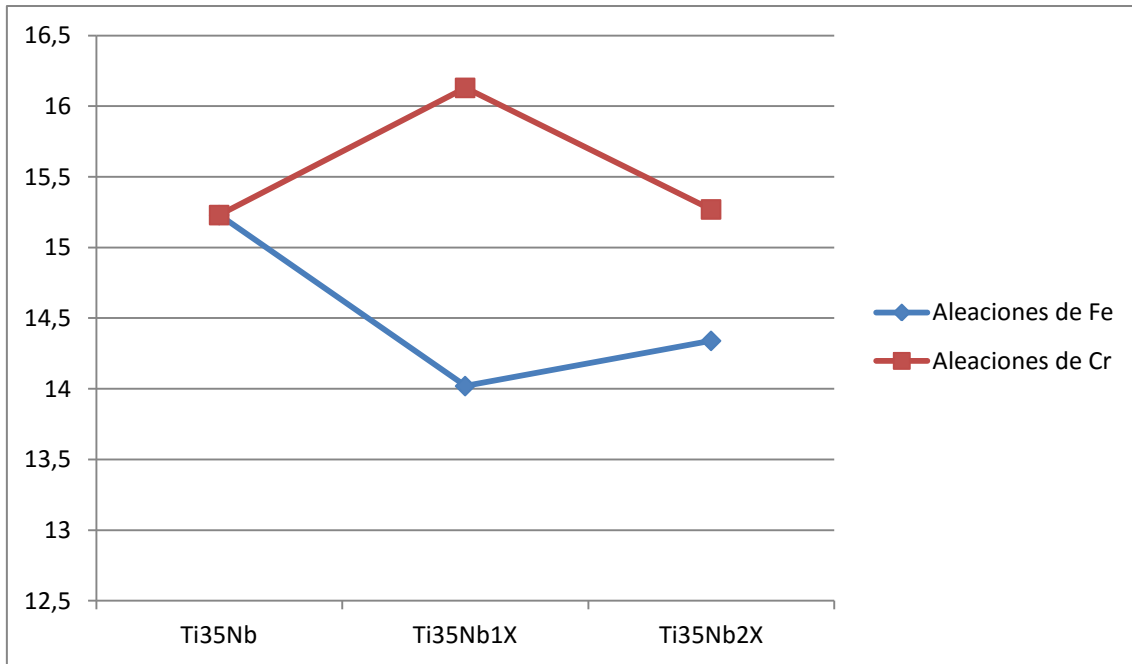


Figura 72. Δ Volumen %

En las referencias bibliográficas se observa una reducción de la contracción volumétrica según aumenta el porcentaje de adicción de elementos de Sn [16] y Fe [17], Fe y Cr [18]. Es posible que valorando una cantidad mayor de probetas, variando el porcentaje de los elementos aleantes, la tendencia se mantuviera como en las referencias.

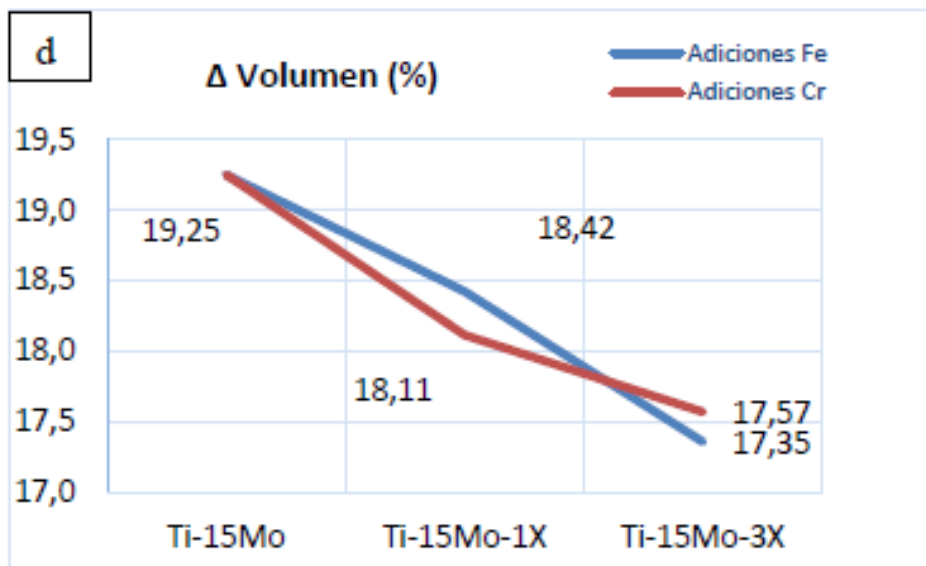


Figura 73. Representación gráfica de la tendencia de la evolución del incremento de volumen [18].

Los resultados de la Densidad Relativa (%) obtenida mediante el método de Arquímedes, siguen la tendencia de los estudios bibliográficos mencionados[16],[17]., reduciéndose progresivamente según se aumenta la proporción de elementos aleantes.

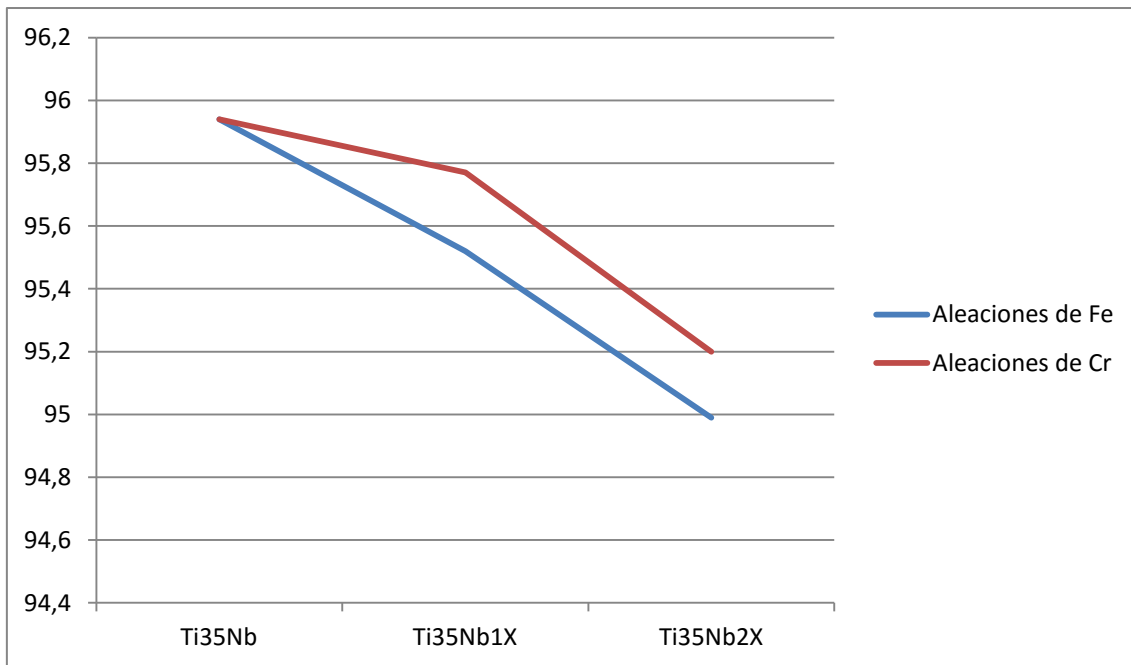


Figura 74. Representación de la densidad relativa % del presente estudio.

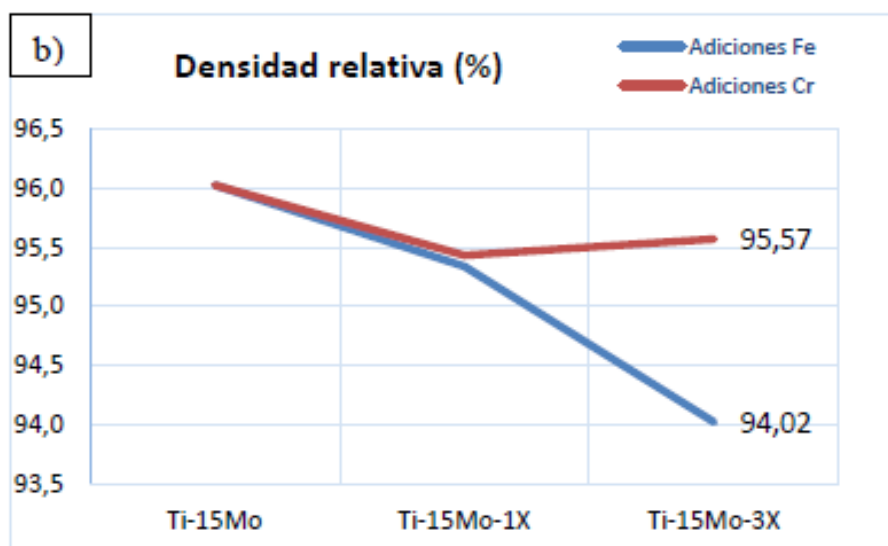


Figura 75. Representación de la densidad relativa % [18].

En cuanto a los valores obtenidos en la caracterización mecánica de las probetas, tras el ensayo por ultrasonidos se han obtenido los siguientes valores de Módulo Elástico E(GPa) y e coeficiente de Poisson:

Aleación	E Promedio	ν Promedio
Ti35Nb	82,3E+9	0,35565542
Ti35Nb1Fe	81,6E+9	0,34656643
Ti35Nb2Fe	76,6E+9	0,35859759
Ti35Nb1Cr	82,2E+9	0,35466289
Ti35Nb2Cr	79,8E+9	0,3512691

Tabla 56. Valores de **E** y **ν** del estudio.

La tendencia que siguen estos valores es la de disminuir el valor del Módulo de Elasticidad según aumentan las cantidades en porcentaje de los elementos aleantes, de la misma forma que en la bibliografía consultada, estos valores han oscilado entre los 83GPa del máximo valor, Ti-35Nb y los 76GPa del valor mínimo, Ti-35Nb-2Fe.

En las aleaciones Ti-30Nb-X%Sn, los valores oscilan entre los 78GPa y los 72GPa. [16].

Las aleaciones Ti-25Nb-X%Fe, los valores alcanzados oscilan entre los 85GPa y 76GPa. [17].

Las aleaciones Ti-15Mo-X%Fe,Cr, los valores oscilan entre 100GPa y 85GPa. [18].

Estos valores se reflejan en la tabla siguiente:

(a)

Aleación	$E_{\text{ultrasonidos}}$ (GPa)	Poisson
Ti 30Nb	78.68 ± 4.89	0.352 ± 0.015
Ti 30Nb 2Sn	73.47 ± 2.09	0.358 ± 0.005
Ti 30Nb 4Sn	72.92 ± 2.32	0.356 ± 0.004

(b)

Aleación	Módulo ultrasonidos (GPa)	Tensión máxima E ultrasonidos (MPa)	Tensión máxima flexión biaxial (MPa)	Desplazamiento/fuerza a flexión biaxial (N/mm)
Ti-25Nb-1Fe	$83,90 \pm 3,22$	$1763,19 \pm 93,93$	$1763,19 \pm 93,93$	$12088,75 \pm 612,70$
Ti-25Nb-3Fe	$85,51 \pm 2,35$	$1168,52 \pm 156,11$	$1168,52 \pm 156,11$	$11176,50 \pm 464,69$
Ti-25Nb-5Fe	$76,51 \pm 1,03$	$879,84 \pm 63,77$	$879,84 \pm 63,77$	$9947,73 \pm 313,66$
Ti-25Nb-7Fe	$78,64 \pm 0,73$	$776,14 \pm 44,82$	$776,14 \pm 44,82$	$9829,73 \pm 165,01$

(c)

Aleación	E promedio	Desv. Típica	ν promedio	Desv. Típica
Ti15Mo	100,53	0,41	0,33	0,001
Ti15Mo1Fe	100,25	0,50	0,33	0,002
Ti15Mo3Fe	95,22	1,17	0,32	0,002
Ti15Mo1C	99,21	0,49	0,33	0,001
Ti15Mo3C	98,95	0,86	0,33	0,001

Tabla 57. Módulo elástico de las aleaciones. (a)[16], (b)[17], (c)[18].

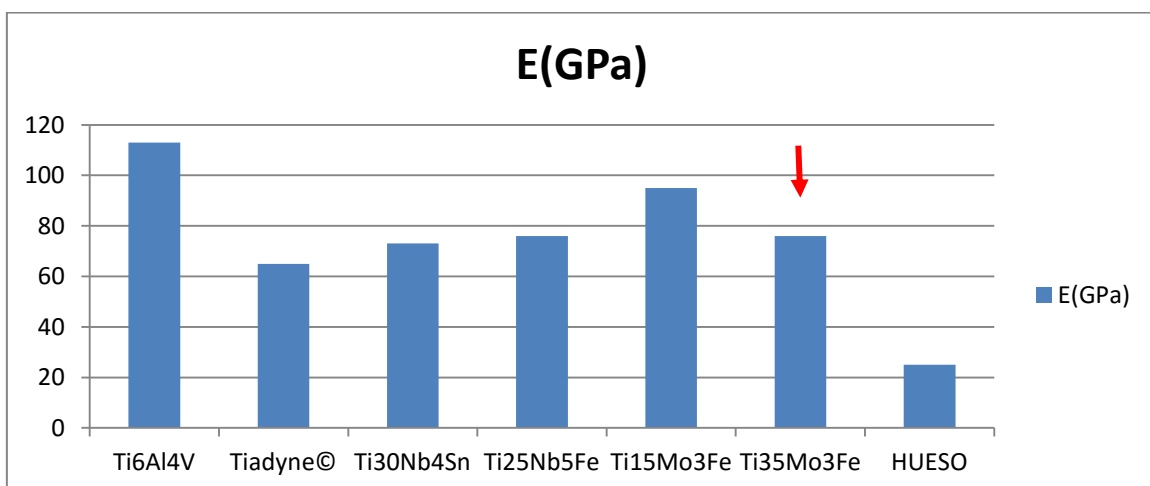


Figura 72. Comparativa de los Módulos de Elasticidad de las distintas aleaciones mencionadas. \rightarrow Este estudio.

Según la bibliografía consultada, se observa la influencia de parámetros intrínsecos del procesado por pulvimetalurgia (porosidad, tamaño de grano, etc.) en las propiedades mecánicas finales de las aleaciones.

Estos parámetros se ven modificados cuando a las aleaciones binarias, como la que nos ocupa TiNb, le añadimos pequeñas proporciones de otros elementos como por ejemplo el Sn. [16].

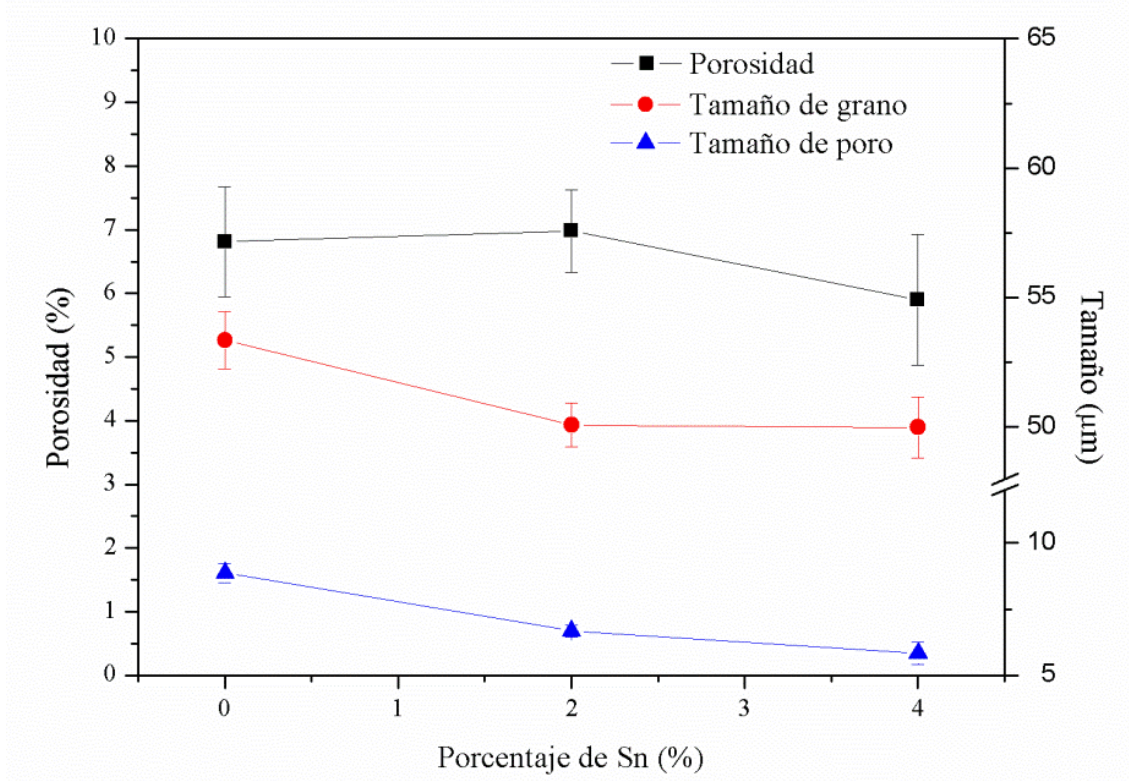


Figura 72. Evolución de la porosidad, el tamaño de poro y el tamaño de grano con relación al contenido de estaño. [16].

Se observa cómo al tiempo que se aumenta la cantidad de elemento aleante se obtiene una menor porosidad, un menor tamaño de poro y un menor tamaño de grano. Según estos resultados, debería haber un incremento en las propiedades resistentes del material. La disminución de la porosidad, del tamaño de poro y del tamaño de grano favorece las propiedades resistentes de los materiales. Pero esto no se refleja en los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos macroscópicos realizados de flexión y compresión, donde disminuye con el porcentaje de Sn aportado. [16].

En la siguiente figura se observa la evolución de la resistencia máxima a flexión y el límite elástico en el ensayo de compresión en función del contenido en estaño.

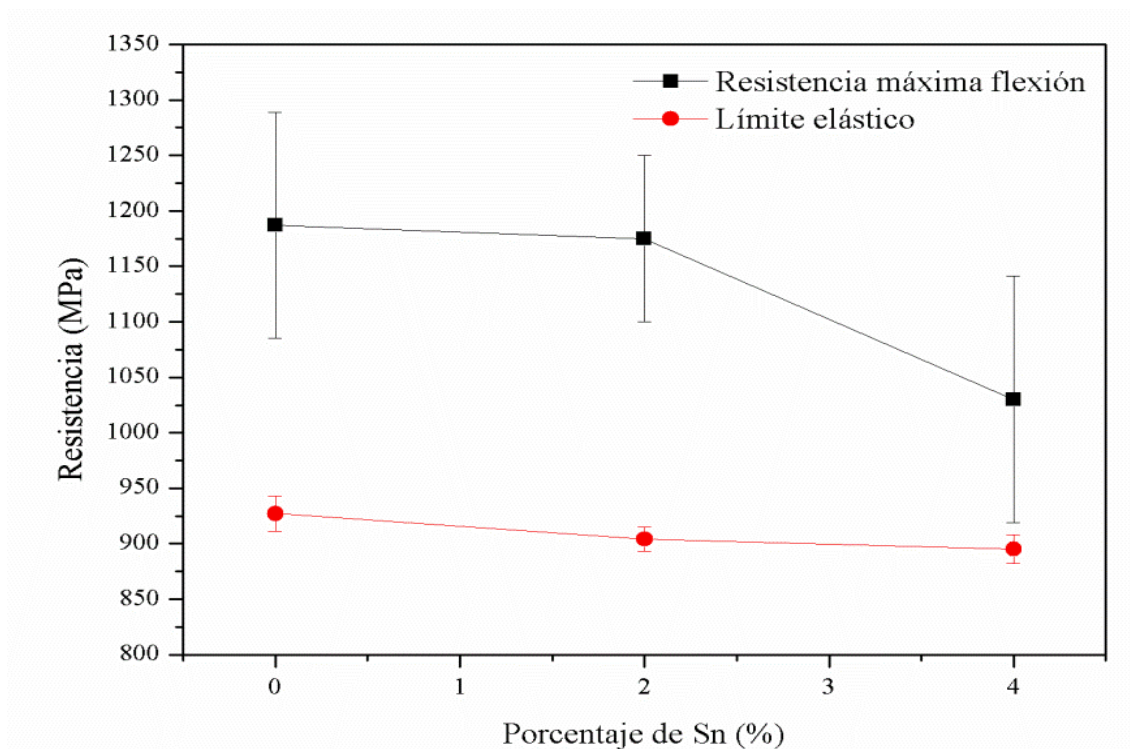


Figura 73. Evolución de la resistencia máxima a flexión y el límite elástico en función del contenido en Sn. [16].

Al aumentar el contenido de estaño la presencia de microestructura tipo β es mayor en relación a la microestructura lamelar $\alpha + \beta$. Según los datos obtenidos se demuestra que la influencia de la microestructura es mucho mayor que la influencia de la porosidad, tamaño de poro y tamaño de grano ya que la aleación con mayores características resistentes es la Ti 30Nb. [16].

En el caso del presente estudio, no se han dado los mismos resultados, tal y como se ha presentado en los datos obtenidos, con las adicciones de hierro y de cromo.

Contrariamente a lo que cabía esperar, la resistencia a flexión ha aumentado ligeramente en vez de disminuir, a pesar del aumento de la porosidad y tamaño de grano mencionados.

A continuación se realiza una comparativa de los datos obtenidos en el presente estudio con los anteriormente presentados [16], dado que se parte de una aleación binaria muy similar (Ti30Nb) y se adicionan pequeños porcentajes de Sn (2% y 4%) al igual que los del presente estudio (Ti35Nb + 1% y 2% de Fe y Cr).

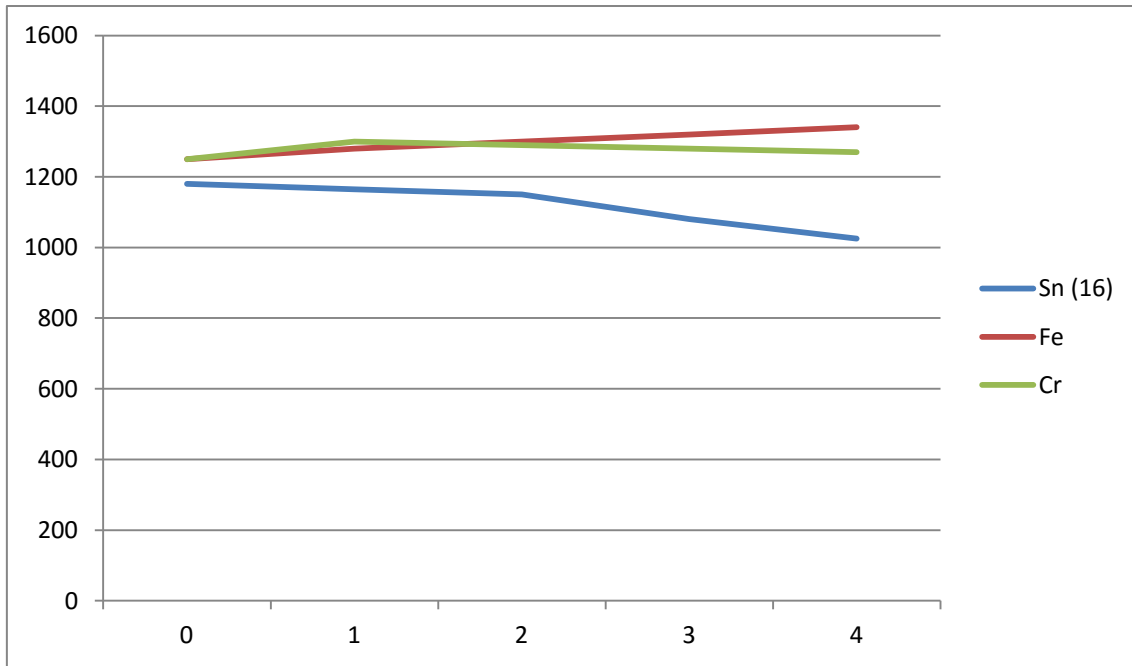


Figura 74. Evolución comparativa de la resistencia máxima a flexión en función del contenido en Sn. [16], y del contenido en Fe y Cr del presente estudio.

Comparando los datos obtenidos con otros estudios de los parámetros derivados del procesado pulvimetalúrgico, como pueda ser la evolución de la porosidad en función de la cantidad de aleante utilizado en la aleación ternaria, podemos observar lo siguiente:

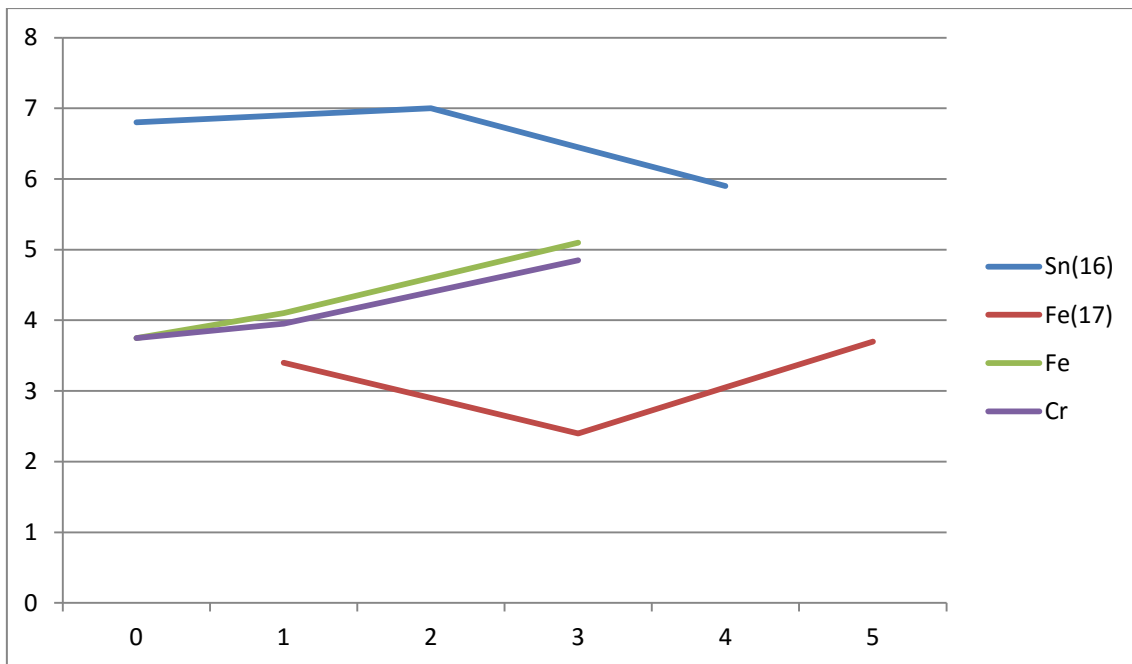


Figura 75. Comparación de los datos obtenidos en la bibliografía consultada, Ti-30Nb-XSn[16], Ti-25Nb-XFe[17] y Ti-35Nb-X(Fe,Cr) de este estudio, en cuanto a la porosidad (%) en función de la cantidad de aleante ternario.

La porosidad aumenta según se adicionan elementos aleantes, tanto en este estudio como en el revisado del estudio de la influencia del porcentaje de Fe en las aleaciones Ti25Nb, [17]. En contraposición al estudio que utilizó las adiciones de Sn, [16].

La tendencia en cuanto a los valores del Módulo de Elasticidad E(GPa), son de disminución según se aumenta la cantidad de aleante, la diferencia estriba en que la tendencia a la reducción es menos acusada en el estudio de la adición de estaño, [16] que en las que han utilizado hierro [17] ó el caso del presente estudio con las adiciones de hierro y cromo.

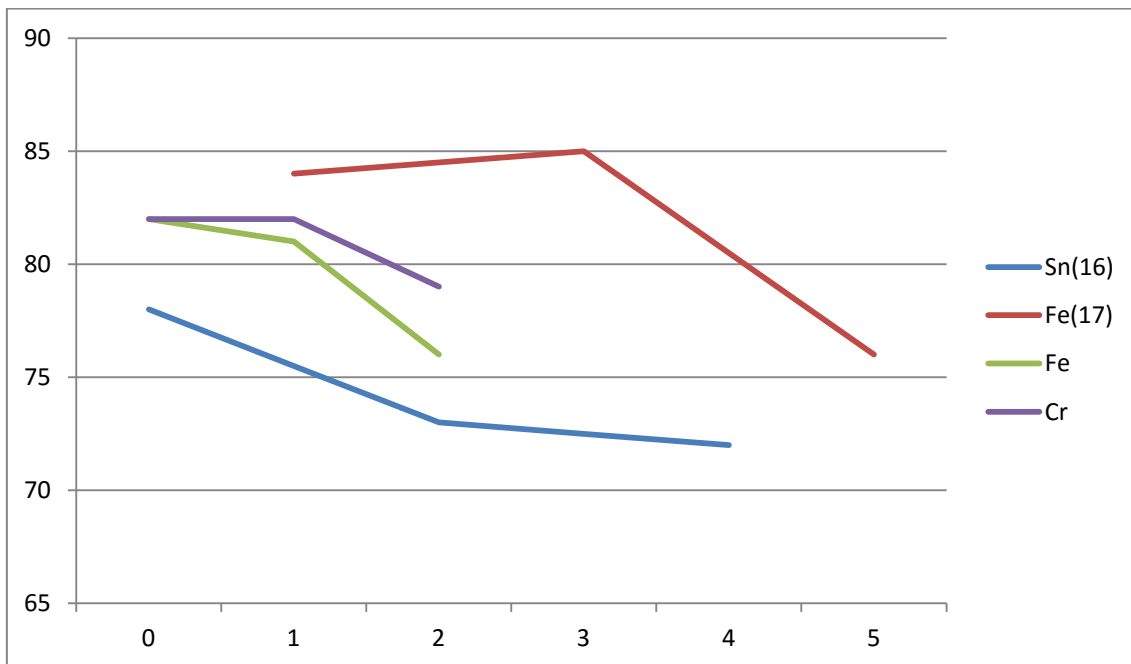


Figura 76. Comparación de los datos obtenidos en la bibliografía consultada, Ti-30Nb-XSn[16], Ti-25Nb-XFe[17] y Ti-35Nb-X(Fe,Cr) de este estudio, en cuanto al Módulo de Elasticidad E8CPa) en función de la cantidad de aleante ternario.

En las muestras analizadas a fractura se aprecia el mencionado aumento de la porosidad y la disminución de las zonas de fractura frágil con un aumento de las zonas de fractura dúctil.

Si comparamos las imágenes obtenidas con otras extraídas de la bibliografía [18], podemos observar que con la adición de elementos aleantes en pequeña proporción, 3% de Fe, a una aleación binaria, en este caso Ti15Mo, se produce una disminución de la porosidad y un aumento de las zonas frágiles, al contrario de lo observado en el presente estudio y que se muestra en la figura siguiente.

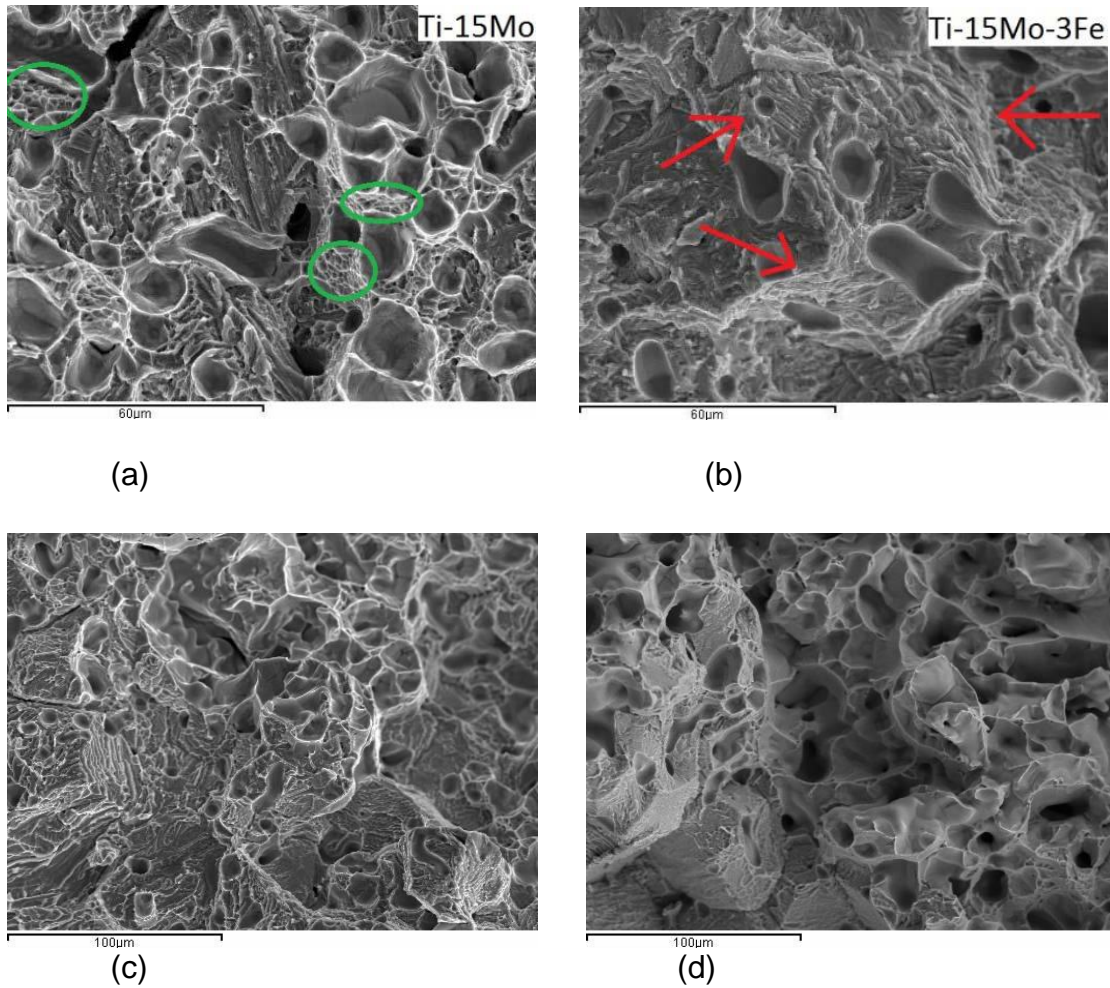


Figura 77. Imágenes comparativas de la fractura (a)Ti15Mo, (b)Ti15Mo3Fe tomadas de la bibliografía [18], y (c)Ti35Nb, (d)Ti35Nb2Fe pertenecientes a este estudio.

En cuanto a las observaciones en SEM, se puede apreciar, al igual que en la bibliografía consultada, que con las adiciones de los pequeños porcentajes de Fe y Cr, como elementos betágenos, se reduce, en este caso se elimina, la aparición de las pequeñas trazas aparecidas en borde de grano de estructura tipo α , no obstante, se puede determinar que la estructura binaria Ti35Nb es tipo β , como también se manifiesta en la bibliografía consultada [12], [17].

En cuanto a la evolución del tamaño de grano, se observa, con la adición de elementos aleantes, una ligera disminución, contrariamente a las fuentes consultadas [17].

En la figura siguiente pueden compararse las imágenes, de la aleación binaria base Ti35Nb con la ternaria Ti35Nb2Cr.

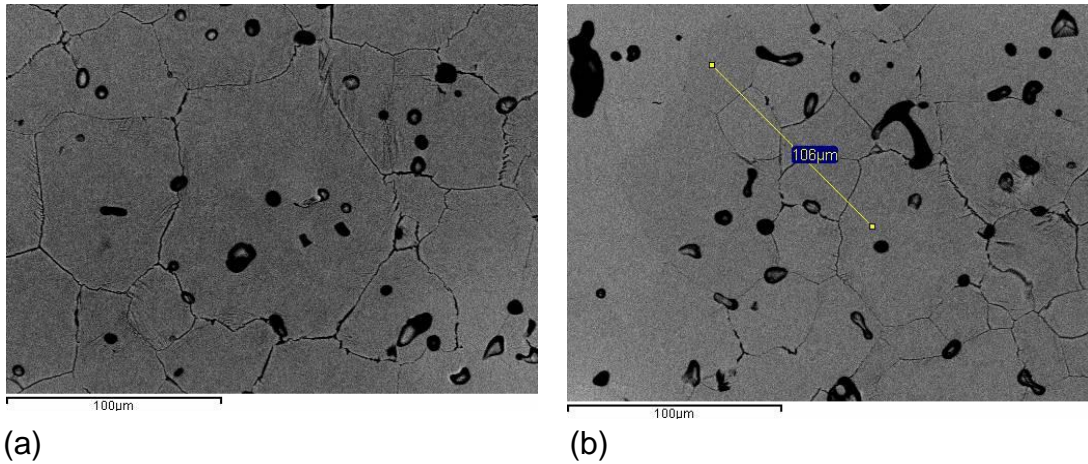


Figura 78. Imágenes de (a) $Ti_{35}Nb$ y (b) $Ti_{35}Nb_{2}Cr$

En el estudio de la composición de las probetas realizadas se puede comprobar, por medio de un difractograma, que los valores de las aleaciones se encuentran muy próximos a los valores estequiométricos.

En la siguiente figura se comparan los resultados obtenidos en las fuentes consultadas [16] y lo observado en el presente estudio.

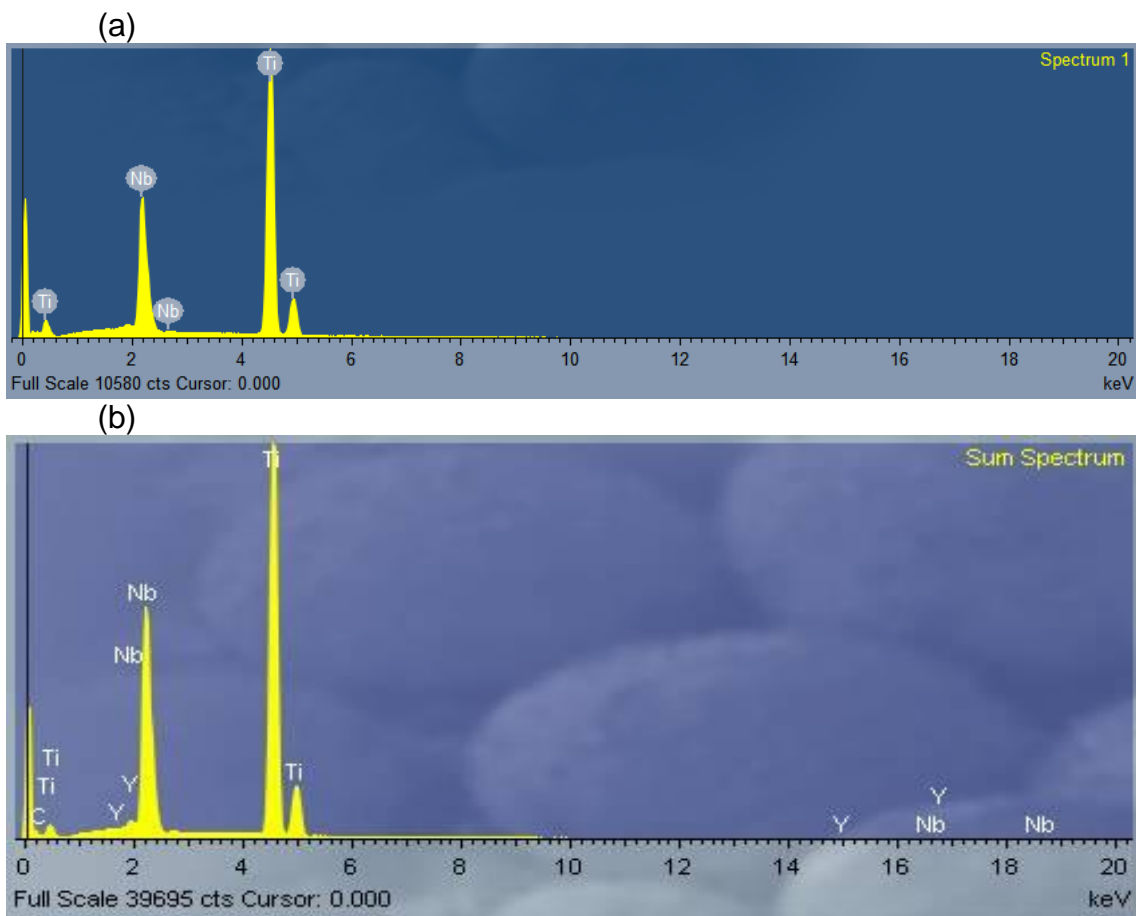


Figura 79. Difractograma de la aleación (a) $Ti_{30}Nb$. [16] y (b) $Ti_{35}Nb$ de el presente estudio.

7.- REFERENCIAS

- [1]. M. Long, H.J. Rack. *Biomaterials*, pp.1621-1639. 1968
- [2]. Kawahara H. *Celular responses to implant materials, physical and chemicals factors*. Int Dent 1983; 33:350-75
- [3]. G. Steinemann. *Evaluation of Biomaterials*. New York: Wiley. 1980. Pp. 1-34.
- [4]. H.M. Silva, S.G. Schneider, C. Moura Neto: *Study of non-toxicity aluminium and vanadium-free titanium alloys for medical applications*. Materials, Science and Engineering C 24 (2004) 679-682.
- [5]. Mat Web. The Online Materials Database. *ATI Wah Chang Tiadyne™ 3510.2007©*.
- [6]. Gerd Lütjering and James C. Williams: "Titanium" 2007, DOI: 10.1007/978-3-540-73036-1.
- [7]. P.Franconetti, J.J.Candel, A.Vicente y V.Amigó. *Efecto de las variables de proceso sobre el comportamiento a flexión de aleaciones Ti-3%at.X (X=Nb,Ta) obtenidas por pulvimetalurgia*. Revista de Metalurgia, 2013; 416-422
- [8]. http://www.titanium-fiko.com.ua/pages/GOSTS/e_Ti_alloys_ru.htm .
- [9]. Leyens C., Peters M. *Titanium and Titanium alloys*. wiley-vch.
- [10] Tobe H., Kim H.Y., Inamura T., Hosoda H., Nam T.H., Miyazaki S., *Effect of Nb content on deformation behavior and shape memory properties of Ti-Nb alloys*. Journal of Alloys and Compounds (2012).
- [11]. J.L. Murray, 1987. ASM Metals Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams 1992.
- [12]. E Benavente-Martínez, F. Devesa y V. Amigó. *Caracterización mecánica de aleaciones Ti-Nb mediante ensayos de flexión biaxial*. Revista de Metalurgia, vol. 46. Nun. Ext. 19-25. 2010.
- [13] J.-Y. Rho, T. Y. Tsui and G. M. Pharr. *Elastic properties of human cortical and trabecular lamellar bone measured by nanoindentation Biomaterials*, Volume 18, Issue 20, (1997), Pages 1325-1330.
- [14] .M. Morinaga, M. Yoshinori, Y. Hisoshi, Mater. Sci. For., 449, (2004), 37-42.
- [15]. M. Gonzalez, M. Arciniegas, J. Peña, J.M. Manero, F.J. Gil. *Estudio microestructural y mecánico de las nuevas aleaciones Ti-Nb-Hf*. Anales de Mecánica de la Fractura 25, Vol. 1, pafinas 29-34 (2008).
- [16]. F. Devesa. *Desarrollo y caracterización de aleaciones Ti-Nb-Sn obtenidas por vía pulvimetalúrgica*. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. 2013.
- [17]. F. Devesa, V. Amigó, E. Benavente, Y. Torres. *Influencia del porcentaje de Fe en las propiedades mecánicas en aleaciones Ti-25Nb-xFe obtenidas por pulvimetalurgia*. III Congreso Nacional de Pulvimetalurgia. Valencia 13 y 14 de junio de 2010. 505-514.
- [18]. M. Cuetos. *Caracterización microestructural de aleaciones Ti-Mo-X(Fe,Cr)*. Universidad Politécnica de Valencia. 2015.

- [19]. O. M. Ivasishin, V. M. Anokhin, A. N. Demidik and D. G. Savvakin. *Cost-effective Blended Elemental Powder Metallurgy of Titanium Alloys for Transportation Application*. Key Engineering Materials Vol. 188 (2000) 55-62.
- [20]. D. Aguilera. *Caracterización microestructural y mecánica de aleaciones Ti-Nb-Sn obtenidas por pulvimetalurgia*. TFM. Universidad Politécnica de Valencia. 2013.
- [21]. A. Dalmau, V. Guiñon, F. Devesa, V. Amigó, A.N. Igual. *Influence of fabrication process on electrochemical and surface properties of Ti-6Al-4V alloy for medical applications*. Universidad Politécnica de Valencia. Acta. 95:102-111. doi:10.1016/j.electacta.2013.01.155. <http://hdl.handle.net/10251/59284>. 2013.
- [22]. E. Gil. *Análisis del efecto de adiciones de Ag y Cu en el comportamiento mecánico y electroquímico de aleaciones de Ti-Nb obtenidas por pulvimetalurgia*. TFM. Universidad Politécnica de Valencia. 2016.
- [22]. A. Vicente, A. Schlaht, A. Amigó, V. Amigó. *Comportamiento frente a la oxidación de aleaciones de titanio $\alpha + \beta$* . Instituto de Tecnología de Materiales. Universidad Politécnica de Valencia. Technische Universität Braunschweig. Revista Colombiana de Materiales, nº 5 pp 177-183. 2014.
- [23]. J. Lario. *Caracterización de aleaciones Ti-Nb-Ta obtenidas por vía pulvimetalúrgica*. TFM. Universidad Politécnica de Valencia. 2014.

8 CONCLUSIONES

Los resultados de esta Tesis Final de Master, permiten obtener y evaluar el comportamiento de aleaciones base Ti35Nb con distintos contenidos de hierro y cromo.

En primer lugar, se puede afirmar que, aunque la obtención de las piezas por vía pulvimetalúrgica presenta aspectos positivos como la rapidez, facilidad de ejecución y la posibilidad de disponer piezas prácticamente acabadas, se precisa un mayor control del tamaño de grano y sobre todo de los tiempos de sinterizado para favorecer la difusión de los elementos, obtener piezas homogéneas y controlar la formación de poros y el engrosamiento de grano.

Al adicionar Fe y Cr, los resultados obtenidos en cuanto a la densidad en verde así como a la variación de volumen una vez sinterizadas las piezas, han sido totalmente opuestas para las adiciones del 1%, tendiendo a igualarse los datos para las adiciones del 2%, los datos referidos de estas aleaciones ternarias son equiparables a las obtenidas en los trabajos de la bibliografía consultada.

En general, las adiciones de Cr presentan un comportamiento distinto a las aleaciones con adiciones de Fe. En cuanto a la densidad en verde, con adiciones del 1%, en referencia a los datos de la aleación binaria Ti35Nb (78,2%), aumenta con el Fe (78,5%) mientras que disminuye con el Cr (77,3%) igualándose prácticamente con las adiciones del 2% (77,8%) y (77,6%) respectivamente.

Una vez sinterizadas las piezas, las piezas más densas han sufrido una menor variación que las restantes con una tendencia equiparable según los gráficos presentados. Frente a la variación del 15,20% de la aleación binaria Ti35Nb, la adición del 1% de Fe baja al 14% y se eleva al 16,10% con la adición del 1% de Cr, con las adiciones del 2% del Fe la variación del volumen es del 14,30% y con el 2% de Cr es del 15,20% tendiendo a igualarse.

Se observa que a pesar de la evolución de la porosidad, el tamaño de los poros y el tamaño de grano de la figura, con el aumento de los contenidos de Fe y Cr, la resistencia a flexión ha aumentado, en contra de lo previsto al revisar las fuentes bibliográficas.

Como se ha comprobado, al adicionar el Fe y el Cr la presencia de microestructura tipo β es mayor, incluso única, en relación a la microestructura lamelar $\alpha + \beta$.

Los datos obtenidos demuestran que la influencia de la microestructura es mucho mayor que la influencia de la porosidad, tamaño de poro y tamaño de grano ya que la aleación con mayores características resistentes es la Ti 35Nb, E(GPa). Los valores del módulo Elástico descienden más con las adiciones de Fe que con las de Cr pasando de los 82,20GPa de la aleación binaria Ti35Nb a los 76,60GPa de la aleación ternaria Ti35Nb2Fe.

Estos datos de Módulo Elástico se aproximan e incluso mejoran, al reducir, los presentados por las aleaciones comúnmente utilizadas en implantología, Ti6Al4V y Tidane ©, en la búsqueda de obtener valores cercanos a los del hueso para evitar los problemas de apantallamiento.

En base a los resultados obtenidos y a las conclusiones manifestadas, se entiende que, como posibles futuras vías de investigación, podrían mejorarse de forma notable las propiedades de los materiales, utilizando procesos pulvimetalúrgicos más complejos, como el procesado por prensado isostático tanto en frío como en caliente y controlando en el proceso de sinterizado, tanto la temperatura en función de los componentes de la aleación como la velocidad de enfriamiento en busca de una mayor homogeneidad y control de la porosidad así como de la evolución del tamaño de grano.

Igualmente, dada la singularidad de algunos de los datos obtenidos, podrían afinarse más los resultados finales ampliando el número de aleaciones con el incremento de los porcentajes de los elementos aleantes al 3% y 4% así como el número de probetas a ensayar juntamente con la complementación de algunos ensayos, principalmente a dureza. Esta no es una investigación excesivamente costosa, la metodología ha sido ampliamente estudiada y es completamente aplicable.