



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

***Análisis microestructural de aleaciones base Ti-Nb
producidas por metalurgia de polvos y por fundición
en horno de arco eléctrico.***

Tesis

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA

Sergio Ortiz Sánchez Lazo



CIUDAD DE MÉXICO, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

<i>PRESIDENTE:</i>	Profesor: Balbina Ojeda Ramírez
<i>VOCAL:</i>	Profesor: Ignacio Alejandro Figueroa Vargas
<i>SECRETARIO:</i>	Profesor: María Gabriela González Flores
<i>1er. SUPLENTE:</i>	Profesor: Juan Carlos Contreras Gúzman
<i>2° SUPLENTE:</i>	Profesor: Clara Saraid Flores Rosas

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

asesor del tema:

Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas

SUSTENTANTE (S):

Sergio Ortiz Sánchez Lazo

Resumen

En el presente trabajo se estudiaron 2 aleaciones Ti-35Nb-6Mo y Ti-35Nb-6Ta-10Zr (% at.), fabricadas por dos métodos de producción, es decir: metalurgia de polvos y fundición en un horno de arco eléctrico. Ambos procesos con una atmósfera inerte de argón, generando finalmente 4 diferentes piezas a evaluar.

Con objeto de conocer las propiedades mecánicas en cada pieza, así como, determinar las fases presentes y posibles diferencias generadas por el método de fabricación, se realizó la caracterización microestructural empleando los siguientes métodos: Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), análisis microestructural por microscopio óptico y obtención de propiedades mecánicas por determinación de microdureza Vickers (HV).

Los resultados mostraron que las piezas producidas por fundición en horno de arco eléctrico obtuvieron mayores propiedades mecánicas, así como una formación mayor de fase β Ti que las producidas por metalurgia de polvos. Sin embargo, debido a la alta velocidad de enfriamiento se encontró presencia de martensitas, fases metaestables desfavorables, debido a la fragilidad que les otorgan a las piezas.

Agradecimientos

Al proyecto UNAM-DGAPA-PAPIME- PE216518 por el apoyo otorgado durante la realización de esta Tesis de Licenciatura. Así como agradezco al proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT-IN102319 por el recurso económico para la compra de consumibles de materiales y el uso del equipo.

Índice

Resumen.....	i
Agradecimientos.....	ii
Índice de Figuras.....	vi
Índice de tablas.....	vii
1 Introducción, hipótesis y objetivos	10
1.1 Introducción.....	10
1.2 Hipótesis	11
1.3 Objetivos	11
1.3.1 Objetivo General.....	11
1.3.2 Objetivo Particular	11
2 Marco Teórico	12
2.1 Generalidades y propiedades físicas	12
2.2 Aplicaciones generales de titanio.....	15
2.3 Estructura cristalina y diagramas de fase.....	17
2.4 α y β Ti.	19
2.4.1 Aleaciones de α Ti.	19
2.4.2 Aleaciones de (α + β) Ti.....	19
2.4.3 Aleaciones de β Ti.	20
2.5 Aleaciones base Ti-Nb.	21
2.6 Producción de piezas por pulvimetalurgia.....	23
2.6.1 Métodos para obtención de polvos metálicos.	23
2.6.2 Acondicionamiento, compactación y sinterización.....	27
2.7 Producción de piezas por fundición.....	29
2.7.1 Estructura por fundición.....	32
2.8 Caracterización de piezas	34

2.8.1	Microscopía óptica.....	34
2.8.2	Difracción de Rayos X	35
2.8.3	Microdureza Vickers	36
3	Desarrollo Experimental	38
3.1	Obtención de piezas por pulvimetalurgia	38
3.2	Fundición en horno de arco eléctrico	40
3.3	Fluorescencia de Rayos X (FRX)	42
3.4	Difracción de Rayos X (DRX)	42
3.5	Evaluación metalográfica	43
3.6	Microdureza Vickers.....	44
4	Resultados y discusión	46
4.1	Fluorescencia de Rayos X (FRX)	46
4.2	Difracción de Rayos X (DRX)	48
4.2.1	Difractogramas de la aleación Ti-35Nb-6Mo.....	48
4.2.2	Difractogramas de la aleación Ti-35Nb-6Zr-10Ta.....	53
4.3	Análisis microestructural	55
4.3.1	Aleación Ti-35Nb-6Mo	55
4.3.2	Aleación Ti-35Nb-6Zr-10Ta	61
4.4	Microdureza Vickers.....	67
4.5	Análisis costo/beneficio	70
5	Conclusiones.....	72
	Trabajo futuro.....	68
	Referencias.....	69

Índice de Figuras

Figura 2.1 Estructuras cristalinas presentes del Ti (a) Ti α : estructura hexagonal compacta y (b) Ti β : estructura cúbica centrada en el cuerpo. ^[1]	17
Figura 2.2 Efecto de los elementos de aleación en el diagrama de fases del Ti: (a) estabilizador α , (b) estabilizador β isomorfo y (c) estabilizador β eutectoide. ^[1]	18
Figura 2.3 Microestructura de α Ti enfriada rápidamente. ^[8]	19
Figura 2.4 Diagrama de fase Niobio-Titanio. ^[12]	22
Figura 2.5 Métodos de prensado uniaxial a) por matriz simple; b) por matrices bidireccional; c) por matriz flotante. ^[19]	28
Figura 2.6 Comparación entre las etapas de procesado de Ti por el método convencional y el pulvimetalúrgico. ^[17]	31
Figura 2.7 Diagrama TTT de aleaciones de Ti ₂₉ -35.5Nb ₅ -12.5Ta ₇ Zr. WQ: Enfriamiento en agua, OQ: Enfriamiento en aceite, AC: Enfriamiento en aire, FC: Recocido. ^[13]	33
Figura 2.8 Micrografía de aleación Ti-35Nb-10Ta fabricada por pulvimetalurgia con 715 MPa de presión. ^[14]	34
Figura 2.9 a) Microestructura de aleación Ti-22Nb-22Ta-4Zr en un recocido; b) microestructura de aleación Ti-24Nb-22Ta-4.5Zr después de temple. ^[13]	35
Figura 2.10 a) Identificación de fases en aleación Ti(0-32)Nb(4-12)Mo y b) Ti-35Nb-7Zr-5Ta-O(0.06-0.68) . ^[11,13]	36
Figura 2.11 Valores de microdureza Vickers, HV de aleaciones de β Ti fabricadas por MP: Metalurgia de polvos por mezclado, AM: Metalurgia de polvos por aleado mecánico y FH: Por fundición y homogenización. ^[9,13,20]	37

Figura 3.1 Piezas recibidas de ambas aleaciones; a) Ti-35Nb-6Mo; b) Ti-45Nb-6Zr-10Ta.	40
Figura 3.2 Horno de arco eléctrico.	41
Figura 3.3 a) Fundición de la aleación y b) ejemplo de pieza obtenida.	41
Figura 3.4 Difractómetro de Rayos X.	42
Figura 3.5 a) Cortadora de disco con punta de diamante; b) baño ultrasónico.	44
Figura 3.6 Microdurómetro Vickers.	45
Figura 4.1 Difractogramas de rayos X para la aleación Ti-35Nb-6Mo a) por metalurgia de polvos; b) por fundición en horno de arco.	49
Figura 4.2 Diagramas de fase al equilibrio entre a) Mo-Nb; b) Mo-Ti. ^[12]	50
Figura 4.3 Diagrama de fase al equilibrio de Nb-Ti. Con líneas en composiciones de: a) 59 %at. de Ti y b) 49 % at. de Ti.	51
Figura 4.4 Difractogramas de rayos X para la aleación Ti-35Nb-6Zr-10Ta por ambos métodos de producción.	54
Figura 4.5 Micrografía de aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por pulvimetalurgia: a) orilla; b) centro sin revelado químico.	56
Figura 4.6 Micrografía de aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por pulvimetalurgia con 14 segundos de revelado con HF 5% + HNO ₃ 5%.	56
Figura 4.7 Análisis de un poro en la aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por pulvimetalurgia con 14 segundos de revelado con HF 5% + HNO ₃ 5%.	58
Figura 4.8 Microestructura de la pieza de aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por fundición sin revelado químico.	59

Figura 4.9 Microestructura en zona de menor espesor de la pieza de aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por fundición.	59
Figura 4.10 Martensitas formadas dentro del grano de aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por fundición, el revelado químico con HF 5% + HNO ₃ 5% por 8 segundos.....	60
Figura 4.11 Aleación Ti-35Nb-6Zr-10Ta fabricada por pulvimetalurgia: a) orilla; b) centro.	61
Figura 4.12 Pieza de aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por pulvimetalurgia con 4 segundos de revelado con HF 5% + HNO ₃ 5%.	62
Figura 4.13 Acercamiento de la pieza de aleación Ti-35Nb-6Zr-10Ta fabricada por pulvimetalurgia con 4 segundos de revelado con HF 5% + HNO ₃ 5%.	64
Figura 4.14 Aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por fundición con 196 segundos de revelado químico con HF 5% + HNO ₃ 5% en: a) orilla; b) centro.	65
Figura 4.15 Acercamiento de la pieza de aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por fundición con 196 segundos de revelado químico con HF 5% + HNO ₃ 5%.	66
Figura 4.16 Precipitados ω en la aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por fundición con 196 segundos de revelado químico con HF 5% + HNO ₃ 5%.	67
Figura 4.17 Comparación de durezas obtenidas por composición y procesamiento.	69
Figura 4.18 Fotografías de indentaciones en aleación Ti-35Nb-6Mo: a) por pulvimetalurgia; b) por fundición.....	70

Índice de tablas

Tabla 2.1 Características importantes de Ti y sus aleaciones comparados con otros materiales estructurales como Fe, Ni y Al. ^[1]	14
Tabla 2.2Resumen de tecnologías emergentes para la producción de Ti. ^[17]	26
Tabla 3.1Tamaño de partícula para fabricación de las aleaciones Ti-35Nb-6Mo y Ti-35Nb-6Zr-10Ta% at.....	39
Tabla 4.1Resultados de Fluorescencia de rayos X para composición teórica Ti-35Nb-6Mo.	47
Tabla 4.2Resultados de Fluorescencia de rayos X para composición teórica Ti-35Nb-6Zr-10Ta.....	48
Tabla 4.3Comparación de propiedades por reglas de Hume-Rothery en Ti-Mo y Nb-Mo.....	52
Tabla 4.4Resultados promedio de dureza HV y HRC.	68

Capítulo 1

1 Introducción, hipótesis y objetivos

1.1 Introducción

Dentro de los metales estructurales utilizados en la actualidad, el Ti tiene un gran interés ingenieril debido principalmente a su elevada resistencia a la corrosión, baja densidad, alta temperatura de trabajo y su biocompatibilidad, con el único problema de su elevado costo. ^[1,3]

Actualmente el método más utilizado para la producción de piezas de aleaciones de Ti es la fundición por horno de arco eléctrico bajo atmósferas controladas, pero es un proceso caro y con repetitivos tratamientos térmicos. Por ello, actualmente la metalurgia de polvos presenta un panorama interesante en el estudio y fabricación para las aleaciones de Ti, ya que este proceso ahorra dichos pasos repetitivos. ^[16]

La principal aplicación para las aleaciones base Ti se encuentra en el sector aeroespacial con la aleación Ti-6V-4Al en corazas de aviones y puentes de aterrizaje. ^[1] El segundo gran campo es como material biomédico, dentro de dicho sector el Ti CP (pureza comercial) se utiliza en pacientes parcial o totalmente desdentados en prótesis dentales. ^[5] Tanto el Ti CP, como la aleación Ti-6V-4Al, no pueden ser utilizados en implantes dentales individuales, debido a la baja resistencia a la fatiga en el Ti CP y a la degradación progresiva de V en el cuerpo humano para la aleación Ti-6V-4Al. ^[7]

Como alternativa para esta necesidad, actualmente se investigan aleaciones de β Ti que presentan buena resistencia a la fatiga, sumado a la biocompatibilidad y alta resistencia a la corrosión. Dichas aleaciones se estudian adicionando elementos como Nb, Ta, Zr y Mo por ser elementos que favorecen la formación de aleaciones β . ^[9]

1.2 Hipótesis

- Debido a la adición de elementos aleantes (Nb, Mo, Zr, Ta) se obtendrán aleaciones 100 % β Ti en las dos composiciones manejadas.
- Las aleaciones fundidas en horno de arco eléctrico presentarán mejores propiedades y mejor integración de fases que las realizadas por metalurgia de polvos.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

- Determinar las fases presentes en las piezas trabajadas por metalurgia de polvos y las fundidas en horno de arco eléctrico.

1.3.2 Objetivo Particular

- Observar y analizar microestructuralmente las aleaciones base Ti-Nb, así como comparar los resultados entre los métodos de producción.
- Determinar microdureza de las piezas trabajadas para observar el efecto del procesamiento en las propiedades mecánicas.
- Obtener aleaciones 100 % β Ti en todas las piezas para valorar la relación costo/beneficio entre los métodos de producción.

Capítulo 2

2 Marco Teórico

En este capítulo se describe a detalle la información actualizada en la cual se cimienta la importancia de las aleaciones de Ti, elementos aleantes que modifican su estructura cristalina y las fases de transición que se pueden presentar. Así mismo, se describen los procesos de manufactura por los que se pueden producir las piezas de Ti.

2.1 Generalidades y propiedades físicas

El Ti es el elemento químico con el símbolo Ti y número atómico 22, es un metal de transición plateado de baja densidad y alta dureza, con un gran interés ingenieril debido a su gran resistencia a la corrosión. Tiene un alto punto de fusión (1677 °C), es ligero, presenta una excelente biocompatibilidad y su elevada resistencia a la corrosión es debida a la protección generada por la delgada capa de óxido en la superficie. Es el tercer miembro del trío de metales ligeros, siendo por mucho el de precio más elevado de estos (3 veces el costo del aluminio). A pesar de ello, su uso está creciendo por sus notables propiedades.^[3]

El Ti tiene una abundancia aproximada de un 0.6% en la corteza terrestre por ello es el cuarto elemento estructural más abundante después del hierro, aluminio y magnesio. Los minerales más importantes para su obtención son ilmenita (FeTiO_3) y rutilo (TiO_2).

Fue descubierto en 1791 por William Gregor en muestras de ilmenita. Pero fue hasta 1795 que Julius Klaproth, un químico alemán, lo analizó y notó que era un elemento desconocido. Klaproth fue quien lo nombró *Titanio* por los titanes, los hijos

poderosos de la tierra, en la mitología griega. Sin embargo, fue hasta el siglo XX (1937-1940) ^[1] que se diseñó el proceso Kroll para obtención de Ti puro por cloración del rutilo para formar $TiCl_4$, que posteriormente se reducirá con Mg en una atmósfera de gas inerte. Al Ti resultante de este proceso se le conoce como *Titanio esponja*, debido a su apariencia porosa y esponjosa. ^[2]

Los pasos en los que se lleva a cabo el proceso Kroll son: ^[16]

1. Cloración del óxido para producir $TiCl_4$.
2. Destilación del $TiCl_4$ para su purificación.
3. Reducción del $TiCl_4$ con Mg para obtención de titanio metálico.
4. Purificación del titanio metálico (esponja) para eliminar los productos secundarios.
5. Trituración de la esponja para reducción de tamaño.

Es notable que la necesidad industrial de producir $TiCl_4$ existió antes del desarrollo tecnológico del Ti y es debido a que el $TiCl_4$ es la materia prima para producir TiO_2 de alta pureza que es empleado en pinturas. Hoy en día solo el 5% de $TiCl_4$ producido es para obtención del metal puro.

Algunas de las características básicas del Ti y sus aleaciones se encuentran listadas en la Tabla 2.1 y se comparan con otros de los materiales metálicos estructurales como Fe, Ni y Al. A pesar de presentar las mejores propiedades específicas (relación resistencia / densidad) sólo se utiliza en áreas muy específicas debido a su alto costo. Este elevado valor se debe principalmente a su reactividad con oxígeno, por lo que debe usarse una atmósfera inerte o al vacío tanto en la reducción del $TiCl_4$ como en la fundición de Titanio esponja.

Por otro lado, su alta reactividad con oxígeno provoca la inmediata formación de una película protectora de óxido estable y adherente cuando se expone al aire, resultando en una resistencia a la corrosión en diferentes tipos de medios agresivos, especialmente en medio ácido.

Tabla 2.1 Características importantes de Ti y sus aleaciones comparados con otros materiales estructurales como Fe, Ni y Al. ^[1]

	Ti	Fe	Ni	Al
Temperatura de fusión (°C)	1670	1538	1455	660
Transformación alotrópica (°C)	β - α (882)	γ - α (912)	-	-
Estructura cristalina	BCC - HCP	FCC - BCC	FCC	FCC
Módulo elástico (GPa)	115	215	200	72
Esfuerzo de cedencia (MPa)	1000	1000	1000	500
Densidad (g/cm³)	4.5	7.9	8.9	2.7
Resistencia a la corrosión (comparativa)	Muy alta	Baja	Media	Alta
Reactividad con oxígeno	Muy alta	Baja	Baja	Alta
Precio comparativo	Muy alta	Baja	Alta	Media

La ventaja principal que presenta el Ti con respecto al Al es debida a la temperatura máxima de trabajo, siendo 200 ° C para el Al y 500 °C para el Ti. La a valores mayores a 600 ° C, la difusión del O₂ en Ti sobre la película protectora se vuelve muy rápida, generando un crecimiento excesivo de la capa oxidada y provocando un agrietamiento en la interfase entre el metal y el óxido. ^[1]

2.2 Aplicaciones generales de titanio

El Ti ocupa un puesto destacado como material avanzado en aplicaciones aeroespaciales, biomédicas, electrónicas, en la industria química o en usos marinos, por su combinación de resistencia mecánica a temperaturas elevadas, resistencia a la corrosión y resistencia al desgaste. [4]

El Ti CP (pureza comercial) tiene una pureza de 99.9% y gracias a sus propiedades tiene dos campos principales de aplicación: el primero, es en implantes dentales implicados en el tratamiento de pacientes parcial y totalmente desdentados [5]; el segundo es en construcción e ingeniería estructural. En este nuevo campo se aplica el Ti tanto en paredes exteriores como en materiales para el techo, donde se utiliza Ti CP como material de construcción en diferentes edificios como el Domo Fukuoka en Japón, el monumento a Garagin en Moscú y el más famoso, el museo Guggenheim de Bilbao [6].

Por otro lado, la industria aeroespacial ha desarrollado diferentes aleaciones con objeto de mejorar sus propiedades mecánicas como dureza y resistencia a la fatiga, por lo que se diseñaron aleaciones como la Ti-6Al-4V, [1] que con la mejoría de dichas propiedades se pueden utilizar en corazas de aviones y en el puente de aterrizaje. Adiciones de elementos como Cr, Zr y Mo, junto con un apropiado tratamiento térmico se mejora la resistencia a la fatiga y la ductilidad alcanzando las propiedades de algunos aceros.

Otro campo de interés es donde el Ti utilizado en aleaciones que forman compuestos intermetálicos (aleaciones en principio binarias) como TiAl y NiTi, cuyo éxito radica en una elevada resistencia mecánica a temperatura de hasta 600 °C, gran resistencia a la corrosión y oxidación y su baja densidad, que permite su empleo en componentes aeroespaciales (motores) o en turbinas.

Variaciones composicionales de estas aleaciones muestran buenos resultados para la industria energética. Por ejemplo, en aprovechamiento de la energía geotérmica de géiseres, aleaciones de Ti-Al-Ru son usadas debido a la capacidad de trabajar en condiciones de salmuera sin que se produzca ataque por corrosión. [4]

Debido a la excelente biocompatibilidad de las aleaciones de Ti, el sector biomédico es una rama importante de aplicación, dentro de los sectores a los que está dirigido es en prótesis osteoarticulares (con aleaciones de Ti-Mo-Zr-Fe o Ti-Nb-Ta-Zr).

Dichas prótesis metálicas necesitan disponer de una compatibilidad mecánica con el hueso que sustituye, por la problemática del apantallamiento de tensiones que genera pérdida de masa ósea.

Otro sector es en implantes dentales individuales, piezas que presentan una problemática ya que, debido a la geometría de éste, no se puede utilizar Ti CP (pureza comercial) por su baja resistencia a la fatiga. Como alternativa se buscó utilizar la aleación Ti-6V-4Al, pero no es factible por la liberación gradual de iones de vanadio, que generan reacciones locales adversas en la piel y respuestas inmunológicas. [7] A causa de los problemas de toxicidad a largo plazo que puede presentar el vanadio, a partir de los años 90 empezaron a desarrollarse gran variedad de aleaciones β Ti. [14]

Además, algunas de estas aleaciones poseen una cualidad excepcional: la memoria de forma. Esta propiedad hace que la aleación sea capaz de recuperar la forma inicial mediante la aplicación de temperatura o corriente eléctrica, lo que permite su uso en una multitud de aplicaciones, desde actuadores industriales a implantes biomédicos como los conocidos “stents coronarios”, que permiten mantener abiertos vasos del organismo que de lo contrario no funcionarían en forma correcta. [4]

Otras industrias en las que se observa un crecimiento en el uso del Ti son: en el consumo cotidiano, tal como en corazas para espectáculos, cámaras, relojes,

joyería y en componentes para diferentes tipos de deportes. La aplicación más grande en el área deportiva es en palos de golf, aunque otros ejemplos en los que se utiliza son en raquetas de tenis, corazas de bicicletas, picos en calzado para atletismo (*spikes*), etc. [1]

2.3 Estructura cristalina y diagramas de fase.

El Ti puro presenta una transformación de fase alotrópica a 882 °C, cambiando de una estructura hexagonal compacta denominada α Ti (HCP por sus siglas en inglés) a una cúbica centrada en el cuerpo y denominada como β Ti (BCC). La temperatura exacta de la transformación está fuertemente influenciada por los elementos intersticiales y sustitucionales, por lo tanto, la transformación está estrechamente relacionada con la pureza del metal. En la Figura 2.1 se pueden observar ambas estructuras cristalinas.

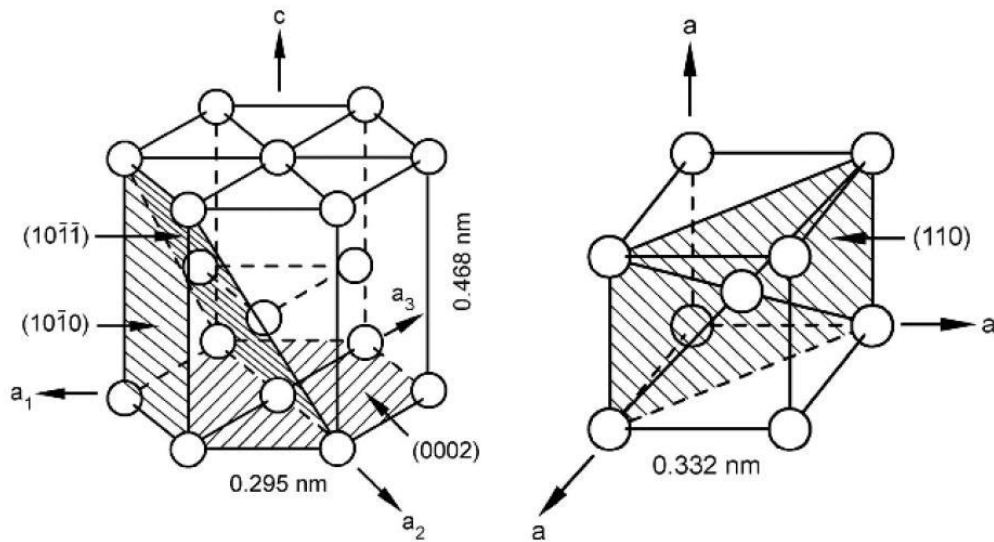


Figura 2.1 Estructuras cristalinas presentes del Ti (a)Ti α : estructura hexagonal compacta y (b) Ti β : estructura cúbica centrada en el cuerpo. [1]

Los elementos aleantes en el Ti se clasifican usualmente con base en la estructura cristalina que estabilizan, dependiendo de si favorecen o inhiben la transformación α/β dada a 882 °C.

Elementos como Al, O, N y C son fuertes estabilizadores de la fase α Ti, dado que incrementan la temperatura de transición *líquidus* conforme aumenta el contenido de dichos elementos. Siendo el más utilizado el Al debido a su baja densidad. [1] Por su parte, los estabilizadores de la fase β Ti se encuentran divididos en dos ramas: la primera, son los elementos β -isomorfos (V, Mo, Nb, Ta), donde la adición de un alto porcentaje de estos elementos reduce la temperatura de transformación α/β permitiendo estabilizar la fase β Ti a temperatura ambiente. Mientras que la segunda, son los elementos β -eutectoides (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si) que reducen la temperatura de transformación α/β de forma similar a los β -isomorfos sin suprimir por completo la fase α Ti, por lo que la estructura a temperatura ambiente es bifásica. En la Figura 2.2 se observa el efecto de los 3 tipos de elementos estabilizadores mencionados. [8]

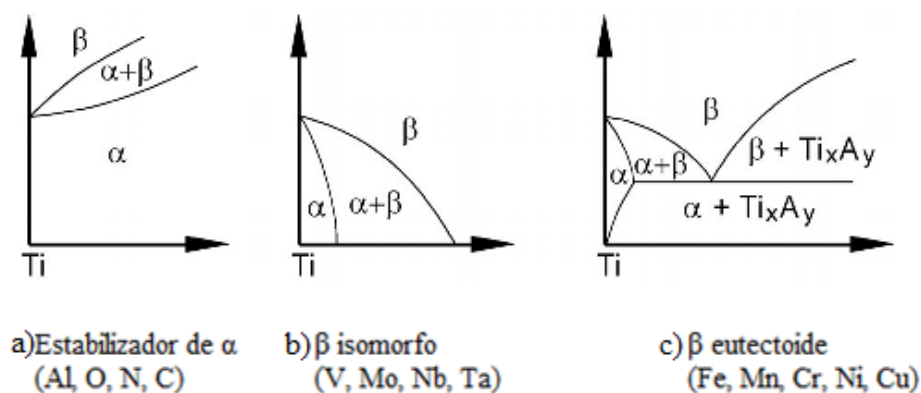


Figura 2.2 Efecto de los elementos de aleación en el diagrama de fases del Ti: (a) estabilizador α , (b) estabilizador β isomorfo y (c) estabilizador β eutectoide. [1]

2.4 α y β Ti.

2.4.1 Aleaciones de α Ti.

Las aleaciones totalmente en fase α Ti presentan estructura hexagonal compacta a bajas temperaturas. Las más comunes contienen aproximadamente 5% Al y 2.5 % Sn; estos metales proporcionan endurecimiento por solución sólida. Esta clase de aleaciones se recuecen a altas temperaturas en la región β Ti. Donde un enfriamiento rápido provoca estructura de grano α acicular o Widmanstätten con buena resistencia a la fatiga que se presenta en la Figura 2.3. [8]

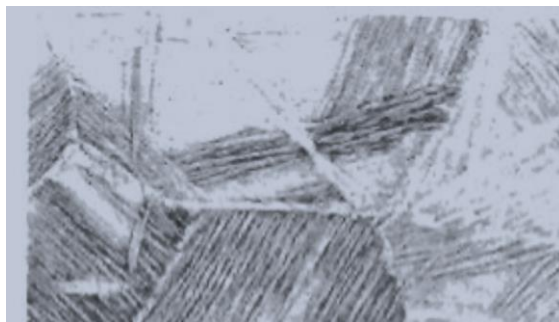


Figura 2.3 Microestructura de α Ti enfriada rápidamente. [8]

2.4.2 Aleaciones de (α + β) Ti.

Con un adecuado balanceo de estabilizadores se produce una mezcla de fases α Ti y β Ti a temperatura ambiente. La aleación Ti-6V-4Al, es un ejemplo de este procedimiento al ser la más común de todas las aleaciones de Ti con un 45 % de la producción total de Ti.

Debido a que contienen dos fases, se pueden usar tratamientos térmicos para controlar sus microestructuras y propiedades. Un recocido logra una combinación de alta ductilidad, propiedades uniformes y buena resistencia mecánica. Para obtener estas propiedades, la aleación se calienta justo por debajo de la

temperatura de transición (880 °C aproximadamente), permitiendo que quede una pequeña cantidad de α , y así impidiendo el crecimiento de grano. Un enfriamiento lento causa la formación de granos equiaxiales de α Ti; esta estructura proporciona buena ductilidad y conformabilidad, mientras que uno más rápido produce una fase α Ti acicular, provocando una buena tenacidad a la fractura y buena resistencia a la termofluencia.

2.4.3 Aleaciones de β Ti.

Las adiciones de elementos como V y Mo permiten la obtención de estructuras completamente β Ti a temperatura ambiente. No obstante, estas aleaciones son tan ricas en β -estabilizadores, que un enfriamiento rápido produce transformaciones de fase metaestables en una matriz totalmente β Ti. El endurecimiento se obtiene debido a la gran cantidad de elementos aleantes endurecedores por solución sólida y también por envejecimiento de la estructura β Ti metaestable, para permitir que se precipite α Ti. [8]

Debido a su estructura, son aleaciones que se procesan muy bien mediante el conformado mecánico, permitiendo deformarse en frío mucho mejor que aleaciones de tipo α Ti y ($\alpha + \beta$) Ti. [9] Las aleaciones de β Ti son las más versátiles dentro de las aleaciones de Ti, destacando principalmente por su alta resistencia específica y la combinación de resistencia, tenacidad y resistencia a la fatiga. Además, por su bajo módulo elástico y buena resistencia a la corrosión, constituyen un material muy apropiado para aplicaciones concretas en el campo biomédico evitando el apantallamiento de tensiones en prótesis osteoarticulares y en aplicaciones aeroespaciales en corazas de aviones. [10]

2.5 Aleaciones base Ti-Nb.

Las aleaciones base Ti-Nb son parte importante de la familia de las aleaciones β Ti ya que, el Niobio es un elemento estabilizador de la fase β , ya que disminuye la temperatura de transición α - β y favorece la estructura BCC. En general, la temperatura de transformación se ve fuertemente influenciada con la presencia de elementos β -estabilizadores, consiguiendo en algunos casos obtener estructura β a temperatura ambiente. ^[9]

La estructura resultante de las aleaciones binarias Ti-Nb dependen del contenido de Niobio. La Figura 2.5 muestra el diagrama de fases al equilibrio del sistema de Nb-Ti. Se puede observar que para obtener aleaciones totalmente de tipo β Ti, es necesario alcanzar porcentajes de Nb mayores a 55 por ciento en peso aproximadamente. Por el contrario, experimentalmente se ha observado que adiciones hasta un 15% en peso de Nb presentan una estructura hexagonal α' siendo la fase dominante, para valores entre 15-30 % peso de Nb se reporta una fase α'' con estructura ortorrómbica y para valores superiores a 30% de Nb se encuentra una estructura casi completamente BCC (β Ti). En la práctica, es común que para garantizar una fase completamente β Ti, se agreguen contenidos de Mo, por ser otro gran estabilizador de dicha fase.^[11]

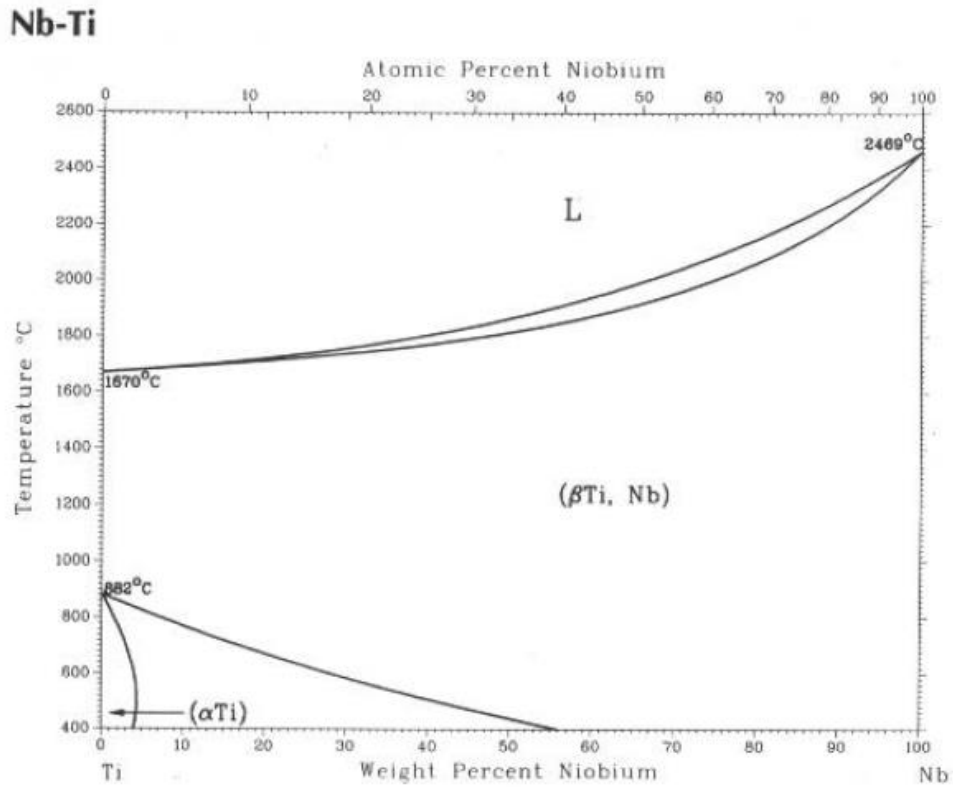


Figura 2.4 Diagrama de fase Niobio-Titanio. [12]

Para dichas aleaciones enfriadas fuera del equilibrio se han observado transformaciones de fase debidas a la composición y a la velocidad de enfriamiento. Donde en aleaciones ternarias como Ti (13-26) Nb-(22-38) Ta se forman martensitas ortorrómbicas (α'') en una matriz retenida de β Ti + ω (precipitado de transición hexagonal). Este tipo de solidificación indeseable se puede suprimir aumentando el contenido de Nb + Ta. Adiciones de elementos estabilizadores de la fase β como Zr disminuyen la temperatura de inicio de transformación martensítica (M_s) y suprimen la formación de la fase ω . [13]

2.6 Producción de piezas por pulvimetalurgia.

La metalurgia de polvos o pulvimetalurgia es otra de las tecnologías factibles para la producción de piezas base Ti ya que; por su fabricación nos permite obtener geometrías complejas y piezas cercanas a su forma final. Esta técnica reduce hasta en un 50 % el costo de fabricación por el ahorro de maquinaria, de rectificado y disminuye el tiempo de producción. [9]

Se le conoce como metalurgia de polvos a los procesos de manufactura para metales, metaloides, aleaciones o compuestos, que abarcan desde la producción de los polvos hasta la obtención del producto terminado, sin necesidad de fundir los componentes principales de éste. Es usualmente utilizado en la fabricación de piezas que no se logran conseguir mediante otros procesos de manufactura debido principalmente al alto punto de fusión del material y este método puede ser aplicado en polvos de prácticamente todos los metales.

Las técnicas de producción de polvos metálicos se utilizan para fabricar un amplio espectro de estos. Existe una gran variedad de procesos para producir polvos metálicos en los cuales el tamaño de las partículas varía desde 0.1 hasta los 1000 μm . Estos métodos se pueden clasificar como químicos y mecánicos. Este proceso de producción permite un control preciso de composición química y de formas complejas.

2.6.1 Métodos para obtención de polvos metálicos.

La fabricación por el método químico, en la mayoría de los casos parte de un cuerpo sólido esponjoso o poroso, del material correspondiente. Mediante este método se reducen los polvos metálicos, partiendo desde la forma oxidada. Los metales obtenidos son la mayoría de los metales pesados debido a que presentan elevado

punto de fusión (cobre, hierro, níquel, cobalto, wolframio, molibdeno). ^[15] Las diferentes técnicas englobadas dentro del método químico son:

- Obtención por reducción: se basa en eliminar óxidos metálicos mediante un agente reductor. Se obtiene un polvo esponjoso e irregular.
- Obtención a partir de carbonilo: se basa en la descomposición térmica de metales al reaccionar con el CO₂ formando carbonilos metálicos. Se obtienen polvos muy finos y de alta pureza.
- Proceso de pirólisis: consiste en la condensación de carbonilos metálicos en estado vapor. El carbonilo se descompone en el polvo del metal y carbono gaseoso obteniendo polvos esféricos.
- Obtención por hidruración/deshidruración: se introduce un alto nivel de H₂ a alta temperatura para que reaccione con el metal deseado. Posteriormente a temperatura ambiente se muelen los hidruros para formar polvos. Finalmente, se calientan a alto vacío para reducir dichos hidruros y obtener polvos metálicos. Se obtienen polvos muy angulares, adecuados para compactación en frío.
- Obtención por precipitación: consiste en la precipitación del material desde estado acuoso o gaseoso. Se obtienen polvos de aspecto plumoso y frágiles. ^[14]
- Obtención electrolítica: consiste en la producción de polvo a partir de un depósito electrolítico el cual está sujeto a un conjunto de condiciones específicas. Este método depende especialmente de la densidad de corriente. ^[15]

El método mecánico, consiste en la trituración directa de bloques metálicos fundidos o a partir del metal en forma laminada. Gran parte de este método consiste en introducir cualquier tipo de desperdicio de fabricación y hacerlo pasar por máquinas trituradoras y molinos para posteriormente hacer uso de tamices y ejercer una fuerza de compresión sobre estos con el fin de reducir el tamaño de partícula. [15]

Dentro del método mecánico se encuentran los siguientes procesos:

- Atomización con gas: se funde el metal y una vez líquido se deja caer en una cámara de gas inerte a alta presión, que provoca que el flujo de metal líquido se interrumpa y forme gotas que solidifican rápidamente. Se obtienen polvos esféricos.
- Atomización por agua: similar al proceso anterior, con la diferencia que el material fundido pasa por chorros de agua. Se obtienen polvos angulares oxidados y se debe eliminar dicha oxidación.
- Atomización por plasma: a partir de un plasma de He producido por un arco eléctrico, se gira un lingote en contacto con el plasma provocando fusión del lingote, la fuerza centrípeta provoca que gotas del material se desprendan y solidifiquen en forma de polvo. La geometría es de polvos esféricos.
- Condensación: se produce la sublimación de un metal para posteriormente condensarlo en estado sólido. El polvo resultante es muy fino y es esférico.
- Proceso de liofilización: Se congela rápidamente una solución líquida de los elementos metálicos. Posteriormente, se elimina el disolvente por sublimación.

El polvo de Ti esponja proviene de la molienda de la esponja fabricada por el proceso Kroll (apartado 2.1). Sin embargo, las partículas de polvo obtenidas por dicho método tienen una morfología irregular, aptas para prensado en frío. La desventaja que tienen es que presentan sales residuales (provenientes de los

cloruros) que inhiben la densificación del material por la generación de porosidad interna. Por ello se acondicionan para modificar su pureza y su geometría. ^[18]

Para la obtención de polvos de Ti de pureza comercial se utilizan principalmente, los métodos de atomización por gas, atomización centrífuga e hidruración/deshidruración.^[14] Por su parte, en la Tabla 2.2 se presenta un resumen de tecnologías emergentes para la producción de Ti por pulvimetalurgia, haciendo mención de la organización que diseñó dicho proceso.

Tabla 2.2 Resumen de tecnologías emergentes para la producción de Ti. ^[17]

Nombre/Organización	Proceso	Producto(s)
FFC/Cambridge Univ. Qinetiq/TIMET	Reducción electrolítica de electrodo parcialmente sinterizado de TiO ₂ en CaCl ₂ Fundido	Bloque de polvo
Armstrong /Internacional Titanium Powder (ITP)	Reducción líquida de vapor de TiCl ₄ con Na.	Polvo
MER Corporation	Reducción de TiO ₂ , transporte a través del electrolito y deposición en cátodo.	Polvo, escamas, bloque sólido
SRI International	Reducción del haluro de Ti en lecho fluidizado.	Polvo, gránulos
Idaho Titanium Technologies	Reducción de plasma de TiCl ₄ con hidrógeno.	Polvo
GTT SRL. (ginatta)	Reducción electrolítica de vapor de TiCl ₄ disuelto en electrolito fundido.	Ti líquido o solidificado en barra.

2.6.2 Acondicionamiento, compactación y sinterización.

Posterior a cualquiera de los métodos de producción mencionados anteriormente, los polvos pueden ser llevados a molienda y mezclado de acuerdo con las condiciones requeridas. Los molinos que se emplean pueden ser de bolas ya sea rotatorios o vibratorios, donde el impacto y desgaste producen la molienda del polvo. Así mismo, se utilizan mezcladores centrífugos de turbulencia, en forma de V o de cono para conseguir una homogenización ideal. Gracias al proceso de molienda se pueden conseguir polvos homogéneos que presentan: ^[14]

- Tamaño de partícula promedio
- Forma determinada de polvo
- Mezclado o unión de dos o más materiales
- Aleación mecánica

El método más utilizado es la compactación en prensas uniaxiales, por ser el método más sencillo. Dentro de los tipos de prensas se encuentran las siguientes:

- Compactación por matriz simple: consiste en aplicar una carga a un punzón provocando su movimiento relativo, la matriz por su parte queda fija. Este proceso se utiliza para piezas simples.
- Por matrices bidireccional: la carga se aplica simultáneamente a través de un punzón superior y uno inferior obteniendo una distribución de esfuerzo más uniforme.
- Por matriz flotante: la carga se aplica en el punzón, pero la matriz al no estar fija acompaña el movimiento del punzón. Obteniendo un gradiente de esfuerzo menor. Dichas matrices se encuentran representadas en la Figura 2.5. ^[14]

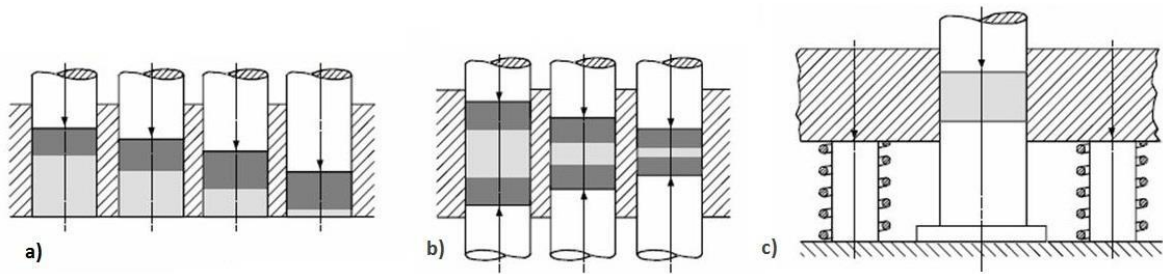


Figura 2.5 Métodos de prensado uniaxial a) por matriz simple; b) por matrices bidireccionales; c) por matriz flotante. [19]

Otros métodos de compactación utilizados en pulvimetalurgia son:

- El prensado isostático que consiste en utilizar un líquido o un gas para ejercer la presión sin necesidad de una matriz y un punzón. Puede realizarse en frío (PIF) o en caliente (PIC).
- Moldeo por inyección: se mezcla el polvo con un polímero y se inyecta en una prensa a alta presión en un molde precalentado a temperatura mayor a la temperatura de fusión del polímero. [16]

Posteriormente se obtiene piezas con la forma deseada, pero al estar solo compactadas, dichas piezas se desmoronan fácilmente, a estas piezas se les conoce como "pieza en verde". Así, la secuencia para la consolidación de piezas es llevar dicha pieza a un sinterizado. El proceso consiste en calentar la pieza a altas temperaturas antes del punto de fusión del metal o de la aleación para lograr la consolidación de la pieza, así como mejorar sus propiedades mecánicas.

El sinterizado se lleva a cabo bajo una atmósfera controlada y durante un tiempo determinado. La temperatura de trabajo debe ser menor a la temperatura de fusión de la fase en mayor proporción y de forma convencional se encuentra entre 0.7-0.9

de la temperatura de fusión, con lo cual se promueve la difusión de partículas. Es un proceso lento, pero espontáneo se puede dividir en 3 etapas.

- a) La primera etapa es el crecimiento de puentes de enlace, donde se da la difusión superficial generando la unión de partículas y disminuyendo el área superficial. En esta etapa los granos pequeños coalescen mientras que los granos más grandes crecen, se forman áreas de contacto entre partículas adheridas. Los poros, así como, las dimensiones de la pieza disminuyen y la resistencia mecánica aumenta.
- b) La segunda etapa se conoce como densificación y crecimiento de grano; en esta etapa se da un encogimiento rápido. Donde las áreas de contacto las partículas iniciales pierden su identidad. Se forma una red formada por poros mientras se da el crecimiento de una nueva microestructura. Los límites de grano se extienden de poro a poro. Generando que en esta etapa se da la reducción máxima dimensional.
- c) La tercera etapa conocida como la formación de poros aislados, en donde se produce la coalescencia de partículas por efecto de los esfuerzos generados entre los granos. Los poros pequeños desaparecen, mientras que los grandes se redondean. En esta etapa el cambio en densidad y dimensiones de la pieza es despreciable. ^[19]

2.7 Producción de piezas por fundición

Como se mencionó en el apartado 2.6, la fabricación de productos de Ti por fundición en condiciones óptimas es posible de obtener, con el inconveniente de ser un proceso mucho más costoso, en comparación con el proceso de metalurgia de polvos.

Debido a la alta reactividad del Ti, existe una gran dificultad para su procesado a altas temperaturas especialmente en las fundiciones, dado que el metal fundido tiende a reaccionar con moldes cerámicos. Por ello durante la fusión, así como, durante el conformado mecánico en caliente se trabaja con atmósferas controladas, para evitar la entrada de impurezas al material.

El Ti puede contaminarse debido a los elementos presentes en la atmósfera de trabajo, generado por la alta solubilidad de nitrógeno y oxígeno en dicho metal. El Ti reacciona con moléculas gaseosas comúnmente encontradas en el ambiente como O₂, H₂O, CO₂, H₂ y N₂, por lo que adicional al empleo de técnicas especiales de fusión, debe efectuarse una adecuada limpieza y secado de las superficies.

Debe tenerse cuidado al trabajar en atmósferas no controladas debido a que elementos como oxígeno y nitrógeno, son elementos conocidos por ser fuertemente estabilizadores de la fase α Ti. Estos elementos difunden intersticialmente y contribuyen a un endurecimiento por solución sólida. Esto genera la necesidad de utilizar técnicas de fusión especiales como fusión con arco eléctrico o fusión por inducción, ambas en atmósferas inertes.^[16]

El proceso que se lleva a cabo para la producción de piezas por fundición se puede observar en la Figura 2.6. La cual muestra la comparativa de los pasos requeridos para obtener piezas finales por fundición en contraste con las piezas fabricadas por metalurgia de polvos. En general, el procesado primario de Ti tiene etapas costosas y reiteradas fusiones del material (representados como X pasos), elevando así, el costo de producción. Es importante señalar que actualmente la fabricación de piezas por pulvimetalurgia es tan estudiada, ya que representa una reducción en el costo de producción al ser un proceso más sencillo.

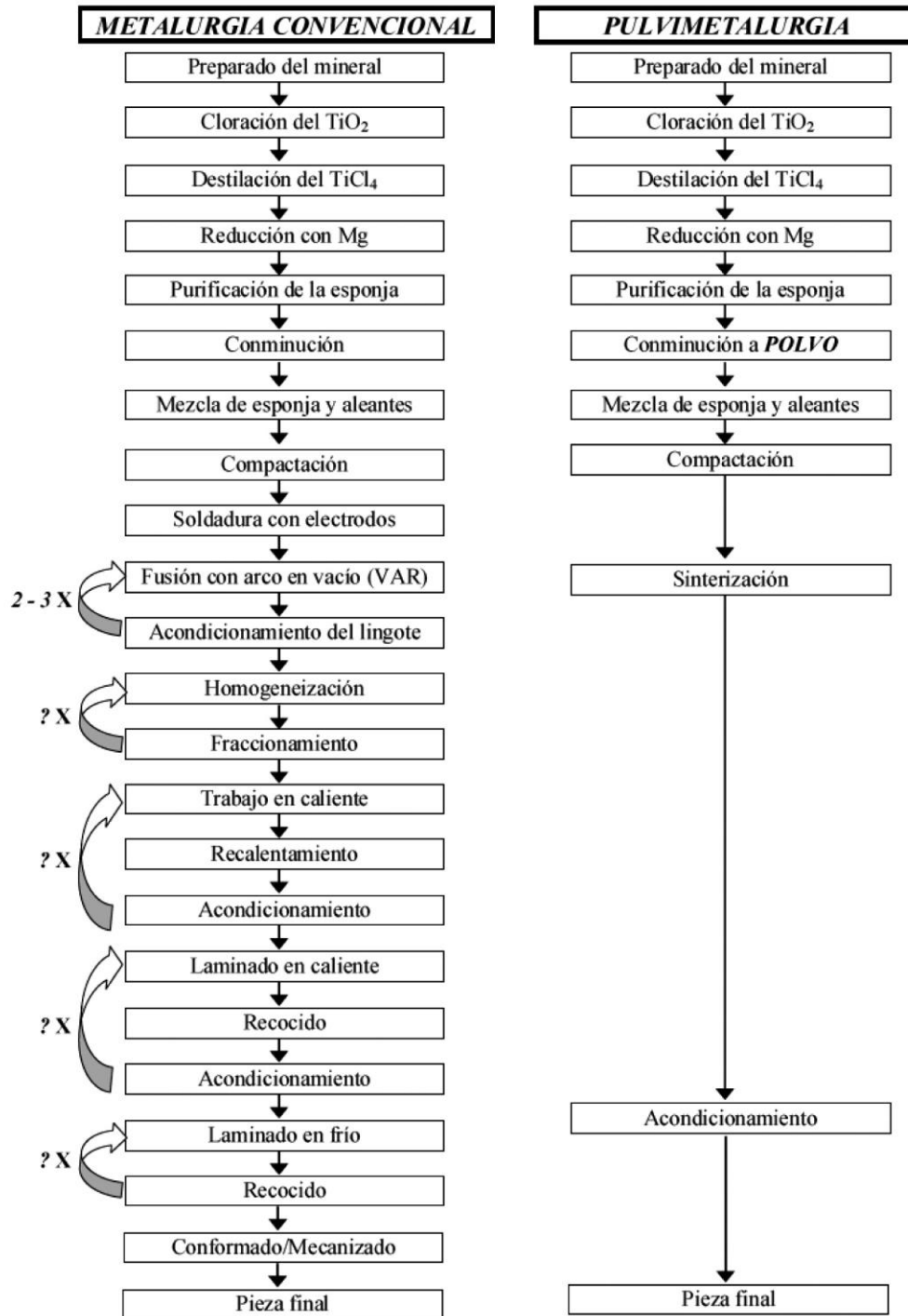


Figura 2.6 Comparación entre las etapas de procesado de Ti por el método convencional y el pulvimetalúrgico. [17]

2.7.1 Estructura por fundición

La microestructura resultante de la solidificación de metales y aleaciones depende en gran parte de la velocidad de enfriamiento a la que se someten las piezas, si esta velocidad es muy baja se dice que la solidificación será al equilibrio y se espera obtener la microestructura monofásica o bifásica predicha a partir de su diagrama de fases al equilibrio. Sin embargo, en la práctica esta condición no es común de encontrar, ya que el enfriamiento de piezas suele llevarse a cabo a altas velocidades de enfriamiento, generando cambios microestructurales debidos a:

- Macrosegregación y microsegregación
- Transformaciones de fase metaestables y fases de transición

La segregación se da cuando el enfriamiento es demasiado rápido para que los átomos difundan y se produzcan las condiciones de equilibrio, provocando una microestructura de composición química no uniforme. La microsegregación, también conocida como segregación interdendrítica es la presencia de diferencias en la concentración de un material en distancias cortas provocando la solidificación con morfología dendrítica. [8]

Las transformaciones de fase se dan en aleaciones que al ser enfriadas presentan cambios en su estructura cristalina y pueden ser difusivas o adifusivas. Las aleaciones Ti-Nb presentan 3 cambios de fase como me mencionó en el apartado 2.5 que son:

- Formación de martensitas α' con estructura cristalina HCP.
- Formación de martensitas α'' con estructura ortorrómbica.
- Precipitados ω con estructura cristalina HCP.

La adición de elementos refractarios en cantidades elevadas como el niobio y tántalo complica la fabricación de las aleaciones por fundición debido a heterogeneidad composicional y las posibles transformaciones metaestables que se pueden dar en la aleación. Como lo reportó X. Tang et al. para aleaciones de β Ti con composiciones de Ti(29-35.5)Nb(5-12.5)Ta(7Zr), debido al enfriamiento rápido se pueden obtener precipitados ω atérmicos y precipitados ω isotérmicos.

En la Figura 2.7 se observa un diagrama TTT donde se notan las posibles transformaciones y el medio de enfriamiento utilizado para la obtención de dichas fases metaestables.

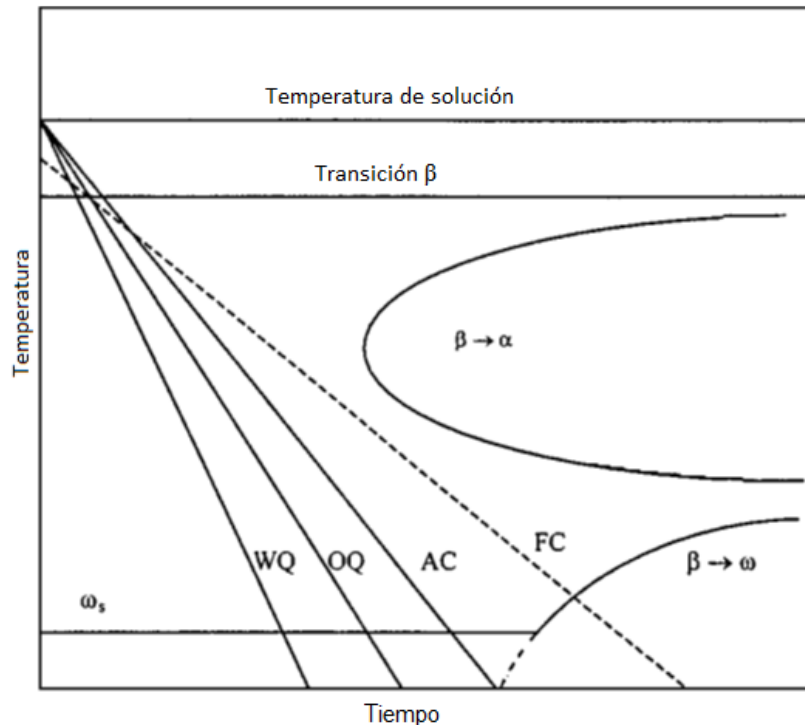


Figura 2.7 Diagrama TTT de aleaciones de Ti29-35.5Nb5-12.5Ta7Zr. WQ: Enfriamiento en agua, OQ: Enfriamiento en aceite, AC: Enfriamiento en aire, FC: Recocido. [13]

2.8 Caracterización de piezas

2.8.1 Microscopía óptica

Debido a que las aleaciones base Ti-Nb actualmente se encuentran bajo estudio, los resultados reportados presentan diferencias microestructurales importantes debidas a dos motivos: a) la variación composicional que se utiliza en busca de obtener las mejores propiedades y b) el método de producción ya sea por fundición o por pulvimetalurgia. En la Figura 2.8 se observa uno de los resultados presentados por J. Lario et al. [14] para la aleación Ti-35Nb-10Ta fabricada por pulvimetalurgia, donde evaluaron la influencia de las condiciones de prensado y observaron colonias de granos de β Ti rodeando granos de α Ti y ($\alpha + \beta$) Ti en menor proporción.

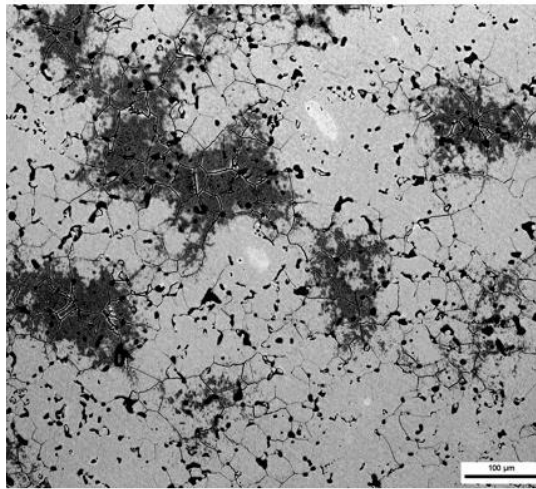


Figura 2.8 Micrografía de aleación Ti-35Nb-10Ta fabricada por pulvimetalurgia con 715 MPa de presión. [14]

En la Figura 2.9 se presentan dos micrografías donde se muestran las fases metaestables mencionadas en la sección 2.7.1. En la Figura 2.9 a) se presenta la micrografía de la aleación Ti-22Nb-22Ta-4Zr donde se observan precipitados ω isotérmicos después de un tratamiento de solubilización y un enfriamiento lento. Los precipitados ω se encuentran principalmente en el límite de grano y de subgrano,

no obstante, también se encuentra dentro del grano. Por su parte, en la Figura 2.9 b) se muestran martensitas en la aleación Ti-24Nb-22Ta después de un tratamiento de solubilización con posterior enfriamiento con agua.

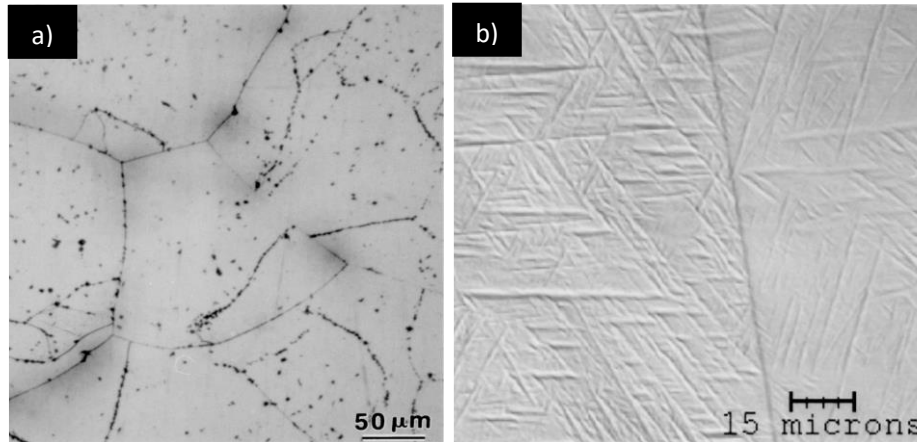


Figura 2.9 a) Microestructura de aleación Ti-22Nb-22Ta-4Zr en un recocido; b) microestructura de aleación Ti-24Nb-22Ta-4.5Zr después de temple. ^[13]

2.8.2 Difracción de Rayos X

En las aleaciones base Ti-Nb como se ha visto a lo largo de las secciones anteriores se pueden encontrar dos fases principales en la microestructura: las fases α Ti y β Ti junto con fases metaestables indeseables debidas al enfriamiento. R Cherilua et al. [11] reportaron resultados de fase 100 % β Ti con presencia de precipitados ω al estudiar el efecto de la adición de Mo y Nb en la aleación Ti(0-32)Nb(4-12)Mo. En la Figura 2.10 a) se puede notar que la adición de Nb en la aleación de Ti-Mo suprime la formación de precipitados ω . Mientras que en la Figura 2.10 b) J.I. Qazi et al. [13] al caracterizar una aleación de Ti-35Nb-7Zr-5Ta notaron el efecto del oxígeno (0.06–0.68) en la formación de precipitados de ω .

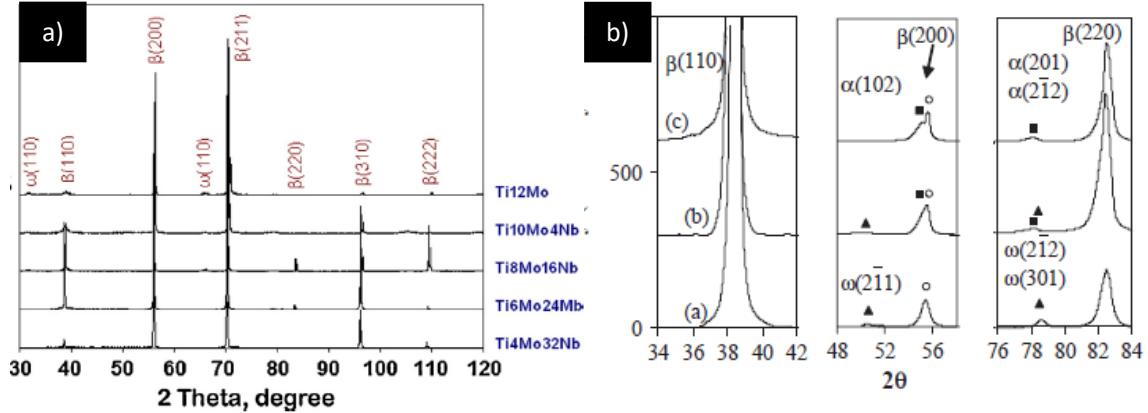


Figura 2.10a) Identificación de fases en aleación Ti(0-32)Nb(4-12)Mo y b) Ti-35Nb-7Zr-5Ta-O(0.06–0.68) . [11,13]

2.8.3 Microdureza Vickers

La dureza se conoce como la oposición que presenta un material a ser penetrado por otro cuerpo sólido y es por ello, una de las formas más convenientes para la descripción de las propiedades mecánicas de un material metálico. Dentro de los diferentes métodos para la obtención de la dureza, la microdureza Vickers es ampliamente utilizada debido a que se puede llevar a cabo en piezas pequeñas de manera rápida y porque permite evaluar la dureza de las fases presentes. Las aleaciones de Ti en la literatura abarcan desde 180 hasta 550 HV, su variación depende de los elementos aleantes, el tratamiento térmico aplicado, el proceso de fabricación y de los parámetros bajo los cuales fue fabricado.

Las piezas de Ti CP fundidas tienen una dureza entre 155-165 HV; mientras que la aleación más utilizada Ti-6V-4Al presenta una dureza desde 300 HV para piezas fabricadas por pulvimetalurgia, y por otro lado un valor de 400 HV para una pieza por fundición a la que se realizó un temple y un revenido. En la Figura 2.11 se

observan los valores de dureza de 11 diferentes aleaciones de β Ti fabricadas por pulvimetalurgia y por fundición.

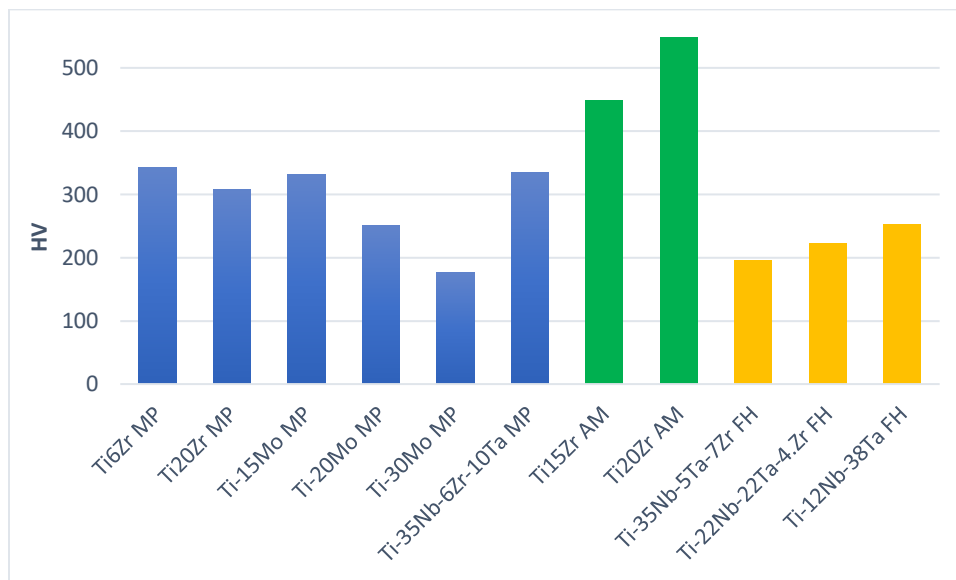


Figura 2.11 Valores de microdureza Vickers, HV de aleaciones de β Ti fabricadas por MP: Metalurgia de polvos por mezclado, AM: Metalurgia de polvos por aleado mecánico y FH: Por fundición y homogenización. [9,13,20]

Capítulo 3

3 Desarrollo Experimental

En este capítulo se describe a detalle la metodología que se llevó a cabo para la producción de las piezas trabajadas, su preparación para análisis metalográfico, así como los ensayos con los que se caracterizaron las piezas.

3.1 Obtención de piezas por pulvimetalurgia

Las piezas de metalurgia de polvos se fabricaron en la Universitat Politècnica de València/Instituto de Tecnología de Materiales y fueron proporcionadas por el catedrático Vicente Amigó Borrás. Dichas piezas se obtuvieron en forma de prismas rectangulares con dimensiones aproximadas de 3 cm x 1cm x 0.5 cm y fueron destinadas para realizar ensayos de flexión. Estas piezas se fabricaron conforme al método que se explicará a continuación:

Para fabricar las aleaciones de Ti-35Nb-6Mo y Ti-35Nb-6Zr-10Ta (% at.) se partió del mezclado de polvos elementales en proporciones estequiométricas. Para la aleación primera se utilizaron polvos elementales de Ti, Nb, y Mo. Mientras que para la segunda se utilizaron polvos elementales de Ti, Nb, Ta, mientras que el Zr se obtuvo en forma de hidruro (ZrH_2). El rango en el que se encuentra el tamaño de partícula utilizado está descrito en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Tamaño de partícula para fabricación de las aleaciones Ti-35Nb-6Mo y Ti-35Nb-6Zr-10Ta% at.

Polvo del elemento	Rango de tamaño de partícula (µm)
Ti	11.1 – 55
Nb	2.5 – 35
Mo	5 – 54
Ta	2.1 – 35
ZrH₂	4.8 - 30.4

Con objeto de evitar la pérdida de material, así como para favorecer el estudio de la influencia atmosférica sobre las propiedades de las aleaciones, las muestras fueron pesadas y preparadas en una campana de extracción con atmósfera controlada de Ar. Los polvos se mezclaron en una túbula (Inversina 2L de Bioengineering) durante aproximadamente media hora con un valor de 50 rpm de velocidad de agitación, para asegurar una homogeneidad composicional y evitando así la presencia de aglomerados o elementos segregados.

Las probetas se compactaron en frío dentro de una prensa hidráulica uniaxial con matriz flotante. La pieza en verde obtenida se llevó al sinterizado, éste se realizó en un horno de alto vacío con un vacío menor a 10^{-4} bares de presión. Trabajando a una temperatura entre 1300 y 1350 ° C y a una presión de compactación de 700 MPa. En la Figura 3.1 se muestran las piezas que se obtenidas.

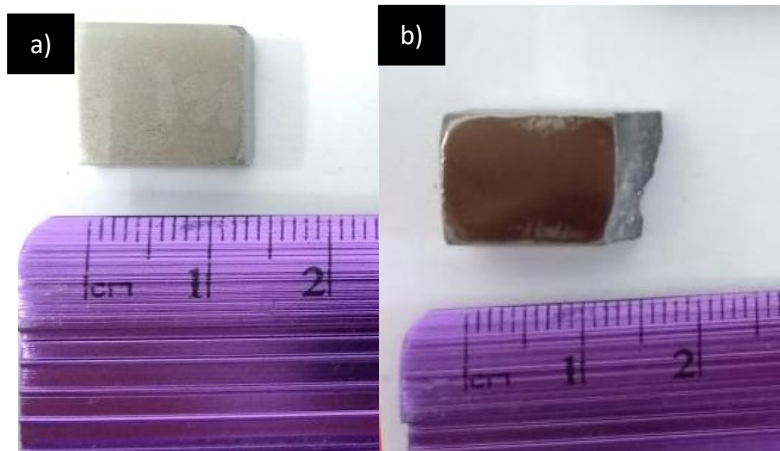


Figura 3.1 Piezas recibidas de ambas aleaciones; a) Ti-35Nb-6Mo; b) Ti-45Nb-6Zr-10Ta.

3.2 Fundición en horno de arco eléctrico

Las piezas fundidas se fabricaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales, en el laboratorio de materiales metálicos y cerámicos de la UNAM. Para la obtención de las aleaciones fundidas Ti35Nb6Mo y Ti35Nb6Zr10Ta (% at.) se colocaron respectivamente 7 piezas de las fabricadas por metalurgia de polvos en un horno de arco eléctrico al alto vacío (Arc Melter Am marca Edmun Bühler GmbH) con enfriamiento por recirculación de agua en un plato de cobre. En la Figura 3.2 se observa el equipo utilizado.



Figura 3.2 Horno de arco eléctrico.

Para realizar la fundición de las muestras, el equipo se sometió a un pre-vacío por una bomba mecánica llegando hasta una presión de 0.055 torr; posteriormente, a partir de una bomba difusora, se consiguió en la cámara una presión aproximada de 4.3×10^{-5} torr, con objeto de generar una atmósfera inerte y libre de impurezas.

A continuación, se fundió 5 veces un lingote de Ti puro y se realizó una purga con gas argón de alta pureza (99.99%) para asegurar la eliminación del oxígeno remanente. Se fundieron ambas aleaciones por separado en forma de una barra como se observa en la Figura 3.3.

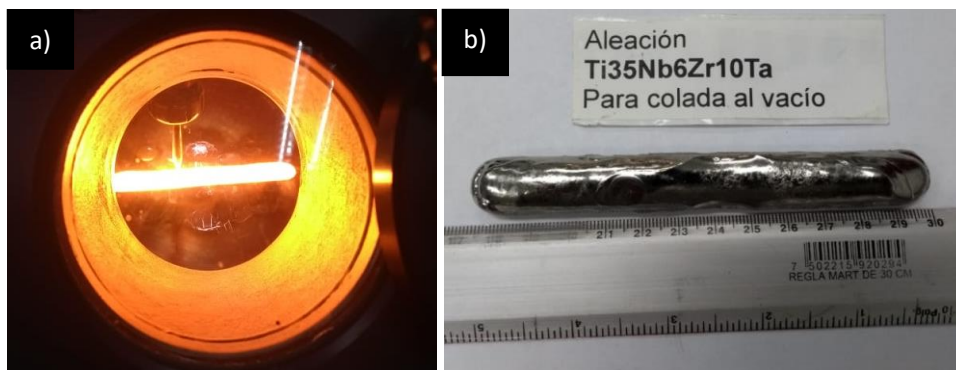


Figura 3.3 a) Fundición de la aleación y b) ejemplo de pieza obtenida.

3.3 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Para analizar la composición química, las piezas se llevaron a Análisis Químico Elemental en un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X y se utilizó el método de análisis "*Titanium alloy*". El ensayo de Fluorescencia de Rayos X es un método de análisis semicuantitativo debido a que su penetración se encuentra en un rango entre 10-15 μm . Al no analizar por completo la pieza, esto genera un porcentaje de error entre 1-3 % at.

3.4 Difracción de Rayos X (DRX)

Para la identificación de las fases presentes, se realizó el ensayo de Difracción de Rayos X en un equipo Bruker AXS D8 advance (Figura 3.5). Este ensayo es un método de análisis semicuantitativo donde para identificar una fase debe estar presente en un porcentaje mínimo de 5 % at. para ser detectado por el equipo. Para el ensayo se utilizó una lámpara de Cobre, usando un rango de 2θ de 20° - 120° . Para la indexación de cada patrón se utilizó un software Evaluation.



Figura 3.4 Difractómetro de Rayos X.

3.5 Evaluación metalográfica

A fin de caracterizar el material, a las muestras se les realizó una preparación metalográfica. Con objeto de obtener muestras representativas de cada uno de los métodos analizados, posterior a la fundición de las piezas se realizaron dos cortes: uno longitudinal y uno transversal, dicho corte se hizo con una cortadora de disco con punta de diamante lubricada con agua, a una velocidad entre 300 y 400 rpm (Figura 3.4). Una vez obtenidas las piezas a trabajar se montaron en frío con resina “pp cristal”, con un catalizador K-2000.

El ensayo metalográfico se les realizó con el mismo procedimiento estándar para ambas piezas:

1. Se desbastaron con lijas de agua de SiC (220, 320, 400, 600, 1000) rotando 90 ° cada cambio de lija.
2. Se pulieron manualmente a espejo en un paño fino con alúmina de 1 μm y agua.
3. Se sumergieron en baño ultrasónico de la marca Cole-Parmer con alcohol etílico (96%) durante un tiempo de 20 minutos con objeto de evitar oxidación causada por agua retenida en los poros.
4. Para el revelado químico se prepararon 100 mL de una solución con 5 % volumen de HNO_3 + 5 % de HF. Las piezas se revelaron por el método de inmersión y se sumergieron en un rango de tiempo de 4 a 195 segundos.

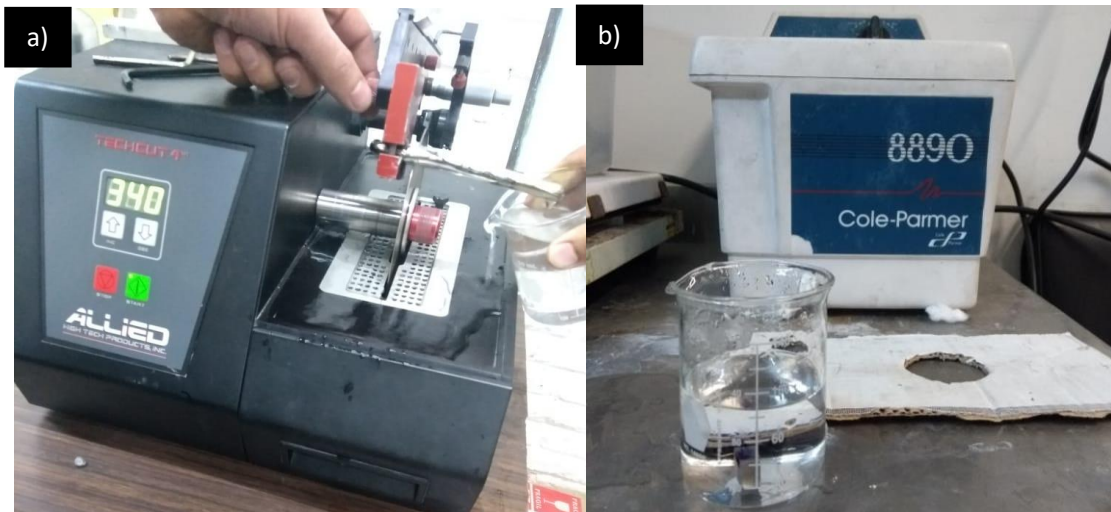


Figura 3.5 a) Cortadora de disco con punta de diamante; b) baño ultrasónico.

3.6 Microdureza Vickers

Se evaluaron las propiedades mecánicas de las piezas a través del ensayo de dureza Vickers en el equipo Shimadzu HMV-G (Figura 3.6), y para ello se midieron las piezas con un calibrador Vernier para garantizar superficies completamente paralelas; la diferencia máxima de espesor se estableció en 1 milímetro.

Cada pieza se sometió un barrido longitudinal realizando al menos 15 indentaciones para asegurar la homogeneidad a lo largo de ésta. Los parámetros utilizados para este ensayo fueron 15 segundos de permanencia y 1 kg de carga (9.8 N), se buscó analizar una gran área para no tener desviación de resultados por la porosidad de las piezas realizadas por metalurgia de polvos.

Adicionalmente, a las piezas fundidas de la aleación Ti-35Nb-6Mo se les realizaron 30 indentaciones de microdureza para caracterizar las propiedades mecánicas individuales de las fases presentes. Para este ensayo se utilizaron 0.025 kg de carga (245.2 mN) y 15 segundos de permanencia.



Figura 3.6 Microdurómetro Vickers.

Capítulo 4

4 Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de análisis químico elemental por FRX, la identificación de fases por DRX, el análisis microestructural y la caracterización de propiedades mecánicas por microdureza Vickers.

4.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

A fin de conocer la composición química de las piezas de la aleación 59Ti-35Nb-6Mo % atómico las piezas se llevaron a FRX (Tabla 4.1). Los resultados muestran que las piezas fabricadas por metalurgia de polvos obtienen valores muy cercanos a la composición teórica. Mientras que las piezas fabricadas por fundición en horno de arco eléctrico se encuentra una pequeña variación en la composición de Ti. No obstante, al comparar las composiciones promedio por pulvimetalurgia y por fundición, se nota que la caída no es considerable para decir que se encuentra fuera de composición química. Con objeto de evaluar la diferencia en composición, se tomó la pieza con mayor disparidad en composición de Ti y se calculó una diferencia porcentual empleando la fórmula que se presenta (Ec. 1). El resultado indica que la composición química de la aleación por fundición se encuentra dentro de composición deseada, ya que la diferencia no es significativa.

La caída en composición química de Ti se puede explicar por un posible remanente de oxígeno después del alto vacío. El Ti al ser muy reactivo con el oxígeno reaccionó formando en forma de una capa superficial de óxido que fue retirada al limpiar la pieza después de la fundición.

$$\% \text{ diferencia} = \frac{59 - 55.56}{59} \times 100 = 5.83 \% \dots (\text{Ec. 1})$$

Tabla 4.1 Resultados de Fluorescencia de rayos X para composición teórica Ti-35Nb-6Mo.

Pieza	%at Ti	%at Nb	%at Mo	%at impurezas
Pulvimetalurgia longitudinal	59.28	33.27	5.97	1.18
Pulvimetalurgia transversal	57.74	34.26	6.26	1.74
Promedio por pulvimetalurgia	58.51	33.76	6.11	1.46
Fundición longitudinal	57.92	34.69	6.22	1.17
Fundición Transversal	55.56	36.57	6.59	1.28
Promedio por fundición	56.74	35.63	6.41	1.23

De igual manera, en la Tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos para las piezas de aleación 49Ti-35Nb-10Zr-6Ta % at. En estos resultados se observa un efecto similar al descrito para la aleación 59Ti-35Nb-6Mo en la Tabla 4.1. En ella se nota que el porcentaje de Ti obtenido después de la fundición presenta una disminución con respecto a la composición obtenida para las piezas por pulvimetalurgia. Nuevamente la composición de Ti, así como para los elementos aleantes, se encuentra en valores muy próximos a la composición teórica, presentando una diferencia menor a 1%

Tabla 4.2 Resultados de Fluorescencia de rayos X para composición teórica Ti-35Nb-6Zr-10Ta.

Pieza	%at Ti	%at Nb	%at Zr	%at Ta	%at impurezas
Pulvimetalurgia longitudinal	49.75	34.01	5.48	9.78	0.98
Pulvimetalurgia transversal	50.37	33.19	5.45	10.05	0.94
Promedio por pulvimetalurgia	50.06	33.6	5.47	9.92	0.96
Fundición longitudinal	47.90	36.02	5.68	9.41	0.99
Fundición Transversal	48.56	35.16	5.65	9.52	1.11
Promedio por fundición	48.23	35.59	5.67	9.58	1.05

4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

4.2.1 Difractogramas de la aleación Ti-35Nb-6Mo

Los difractogramas de las piezas de la aleación Ti-35Nb-6Mo fabricadas por ambos métodos de producción se observan en la Figura 4.1. En estos, se identificaron tres fases distintas definidas por el programa como: la solución sólida α Ti (HCP), la solución sólida Ti-Nb (β Ti) y una solución sólida de Nb.

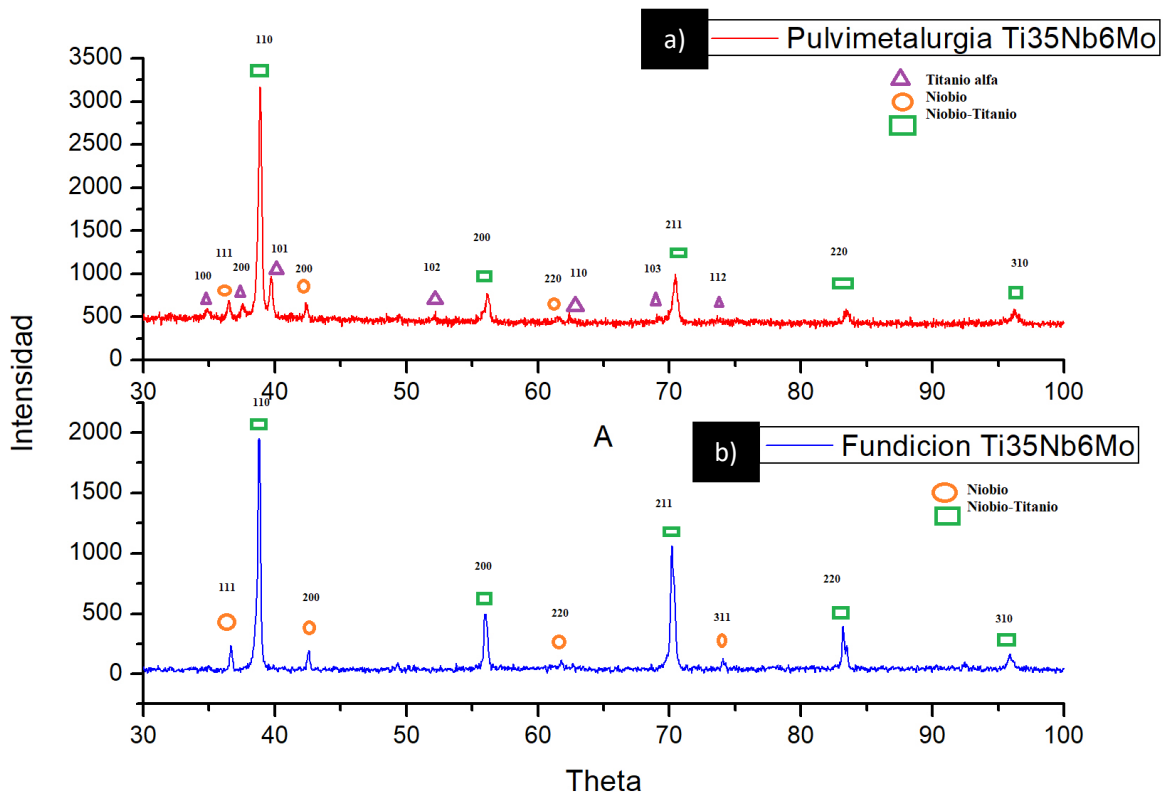


Figura 4.1 Difractogramas de rayos X para la aleación Ti-35Nb-6Mo a) por metalurgia de polvos; b) por fundición en horno de arco.

En los difractogramas no se encuentra ningún pico característico de Mo, elemento conocido por ser un buen β -estabilizador. Su ausencia indica que este elemento entró en solución con alguna de las fases mencionadas. Para determinar la fase en la que se encuentra el Mo, se analizó la solubilidad de Mo en Ti y Nb respectivamente. De acuerdo con los diagramas de fase al equilibrio entre Mo-Ti y Mo-Nb (Figura 4.2), la fase más probable en la que se encuentre el Mo es en la fase identificada como solución sólida de Nb, ya que la solubilidad de Mo en Nb es completa. Por su parte, al observar el diagrama de fases para el sistema Mo-Ti se puede apreciar la presencia de zonas bifásicas y fases intermedias debidas a la transformación de fase en estado sólido. Esta comparación indica que

termodinámicamente es más fácil que el Mo entre en solución sólida con el Nb que con Ti. Con ello, se puede decir que la fase identificada como solución sólida de Nb es en realidad la solución sólida de Nb-Mo indicada en la Figura 4.2 a).

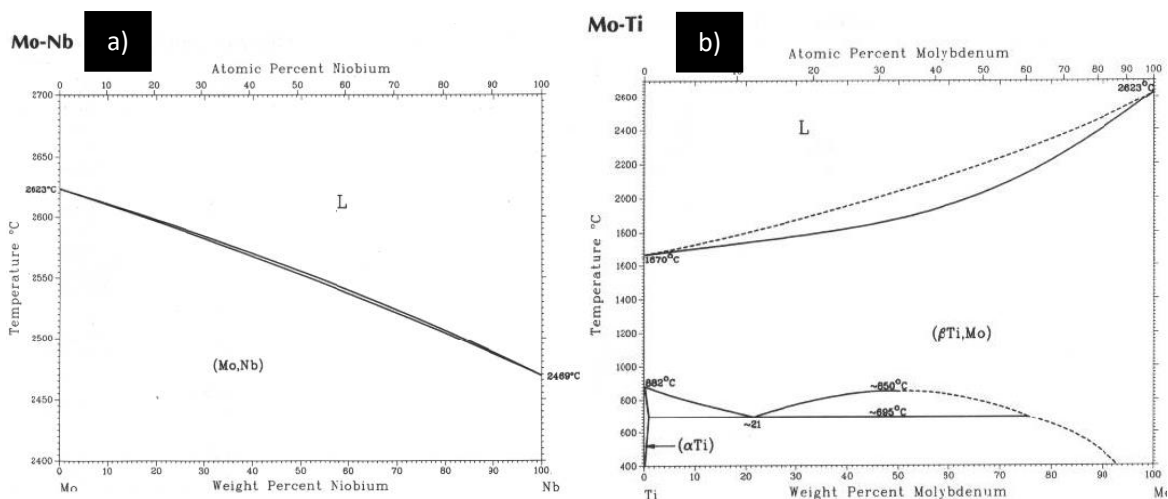


Figura 4.2 Diagramas de fase al equilibrio entre a) Mo-Nb; b) Mo-Ti. [12]

De acuerdo con el diagrama de fases al equilibrio de Nb-Ti, para una composición de 59 % at. de Ti (Figura 4.3), la única fase presente debería ser la solución sólida de Nb-Ti (β Ti). No obstante, en la identificación de fases se caracterizaron tres fases.

La presencia de α Ti se explica debido a que, durante el proceso de sinterización de las piezas, la difusión atómica permitió el reacomodo cristalino, favoreciendo así la transformación de α Ti a β Ti. Esto se observa en los picos de la Figura 4.1 a), donde la fase en mayor proporción corresponde a la solución sólida de Ti-Nb (β Ti).

Este parámetro indica, que las condiciones utilizadas (tiempo y temperatura de sinterización) permitieron que la mayor parte del α Ti de la pieza entrara en solución

sólida con el Nb produciendo la fase mayoritaria Ti-Nb. A pesar de ello, el tiempo de sinterización no fue suficiente para que todo el α Ti se transformara en β Ti. Por su parte, la presencia de la fase Nb-Mo, se debe a que dicha fase no entró en solución sólida con el Nb-Ti.

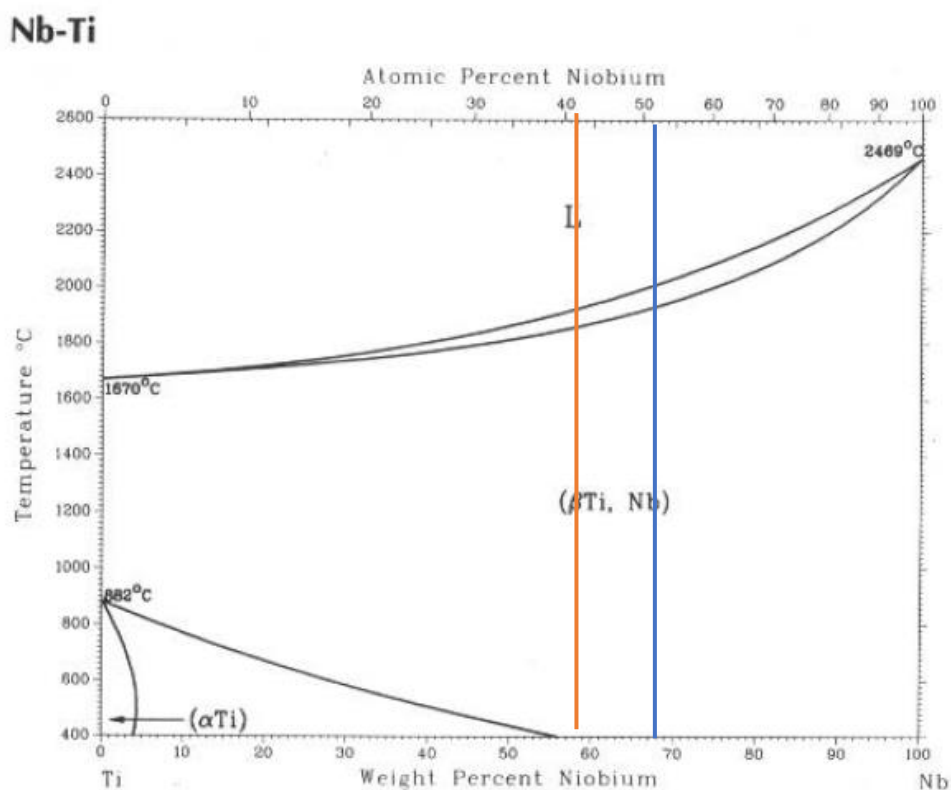


Figura 4.3 Diagrama de fase al equilibrio de Nb-Ti. Con líneas en composiciones de: a) 59 %at. de Ti y b) 49 % at. de Ti.

Por su parte, en la Figura 4.1 b) se encuentra el difractograma correspondiente a la aleación fundida en horno de arco eléctrico, donde se identificaron 2 fases: la solución sólida de Ti-Nb y la solución sólida Nb-Mo. La desaparición de una de las fases con respecto a las piezas de pulvimetalurgia indica que, al fundir la pieza,

debido a que la difusión es mayor en estado líquido, el α Ti remanente entró en solución sólida con el Ti-Nb. Presentando una ventaja con respecto a la pieza producida por pulvimetalurgia.

La presencia de la segunda fase Nb se explica con el diagrama de fases al equilibrio en la Figura 4.3 Aquí se observa en la parte superior del diagrama una pequeña zona bifásica que, al comenzar la solidificación, se formaron núcleos de Nb-Mo + líquido y al pasar la línea *solidus* se formó la solución sólida de Nb-Ti.

Dado que actualmente no se han realizado estudios de solidificación enfocados en la distribución de Mo en aleaciones base Ti-Nb en forma de corroboración en la Tabla 4.3 se encuentran las propiedades de los metales y en paréntesis las reglas descritas por Hume-Rothery para Ti-Mo y Nb-Mo. Se observa que en general sistema Nb-Mo cumplen mejor las reglas de Hume-Rothery a pesar de tener electronegatividad diferente.

Tabla 4.3 Comparación de propiedades por reglas de Hume-Rothery en Ti-Mo y Nb-Mo.

Elementos	Diferencia de radio at. (pm)	Estructura cristalina (igual)	Electronegatividad Pauling (similar)	Valencia (igual)	Cumple/no cumple reglas de H-R
Ti-Mo	5.8	HCP-BCC	1.54-2.16	4-6	No
Nb-Mo	7.0	BCC-BCC	1.60-2.16	5-6	No

4.2.2 Difractogramas de la aleación Ti-35Nb-6Zr-10Ta

Los difractogramas de las piezas de la aleación Ti-35Nb-6Zr-10 Ta fabricadas por ambos métodos de producción se observan en la Figura 4.4. En estos, se identificaron dos fases definidas por el programa como: la solución sólida α Ti (HCP), la solución sólida Ti-Nb (β Ti).

En los difractogramas no se presentan picos característicos de los elementos β -estabilizadores Ta y Zr. De forma similar a la aleación Ti-35Nb-6Mo, la ausencia de dichos picos indica que ambos elementos entraron en solución sólida con alguna de las fases caracterizadas. De acuerdo con los difractogramas presentados en la Figura 4.4, la fase en mayor proporción es la solución sólida de Ti-Nb. Por ello, al ser Ta y Zr elementos β -estabilizadores, se puede intuir que dichos elementos entraron en solución con la fase Ti-Nb.

Para las piezas fabricadas por pulvimetalurgia la ausencia de picos característicos de Ta y Zr, así como la disminución de intensidad para los picos de α Ti con respecto a la aleación Ti-35Nb-6Mo, indican que esta pieza presentó una buena integración.

De acuerdo con el diagrama de fases al equilibrio de Nb-Ti, para una composición de 49 % at. de Ti (Figura 4.3), la única fase presente debería ser la solución sólida Nb-Ti (β Ti). A pesar de ello, en el difractograma se muestra la fase α Ti debido a que el tiempo de sinterización no fue suficiente para transformar por completo la estructura cristalina.

Para la aleación Ti-35Nb-6Zr-10Ta fabricada por fundición en horno de arco eléctrico, se detectó una sola fase en el difractograma: la solución sólida de Nb. Ésta, de acuerdo con el diagrama de fases al equilibrio Nb-Ti, es la solución sólida Nb-Ti. No obstante, el motivo por el cual fue identificado como Nb se debe a que al

fundir la aleación y comenzar la solidificación, la red cristalina en la que solidificó, se deformó de manera similar a la red de una solución sólida de Nb. Esto es entendible, debido a que, en proporción, los elementos β -estabilizadores están en un contenido de aproximadamente 51 % at. de la muestra.

Al observar la Figura 4.4 se nota que los picos característicos en ambos difractogramas se encuentran prácticamente en la misma posición. Por ello podría decirse que la aleación Ti-35Nb-6Zr-10Ta fundida fue la única en obtener una estructura 100 % β Ti.

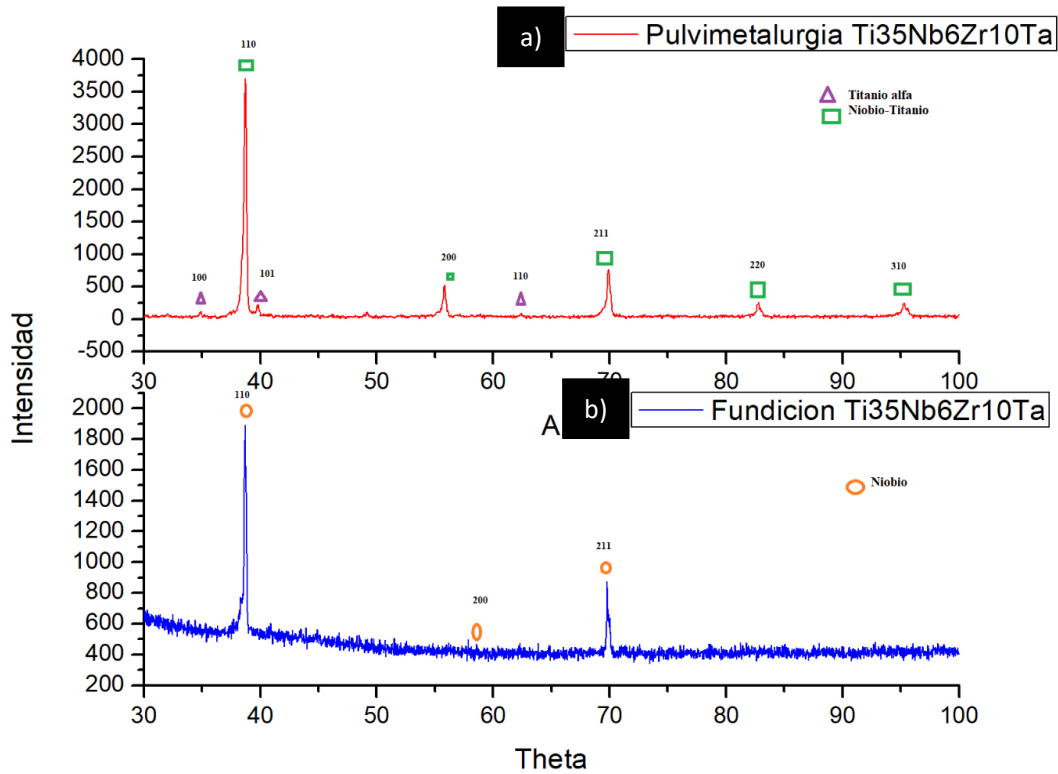


Figura 4.4 Difractogramas de rayos X para la aleación Ti-35Nb-6Zr-10Ta por ambos métodos de producción.

4.3 Análisis microestructural

4.3.1 Aleación Ti-35Nb-6Mo

Con objeto de analizar la microestructura en las aleaciones, en la Figura 4.5 se observa una comparación entre la orilla y el centro de la aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por pulvimetalurgia. En ella encontramos 3 microestructuras distintas: la primera es blanca con morfología de grano equiaxial, la segunda es gris igualmente con forma de granos en una proporción igual a la microestructura blanca y la tercera son áreas negras de menor tamaño. Esta última es un defecto común de encontrar en piezas fabricadas por metalurgia de polvos: la porosidad.

La distribución de poros a lo largo de la pieza es heterogénea, teniendo mayor concentración de estos en la orilla de la pieza, con respecto al centro de la pieza, donde el número de poros disminuye considerablemente. Esta heterogeneidad se debe a que la matriz en la que se fabricaron las piezas es de carga uniaxial. En este tipo de matriz, en las paredes internas el movimiento del polvo tiene un mayor impedimento con respecto al centro de la pieza, provocando que no haya una compactación homogénea en la pieza.

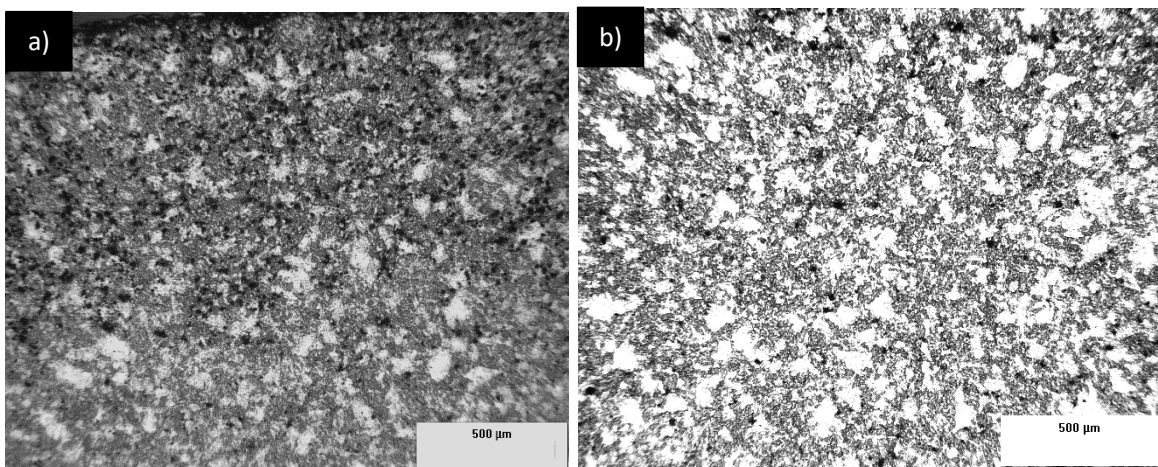


Figura 4.5 Micrografía de aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por pulvimetalurgia: a) orilla; b) centro sin revelado químico.

Debido a que las micrografías que conforman la Figura 4.5 no permiten hacer una caracterización adecuada de las zonas claras y oscuras. En la Figura 4.6 se observa un acercamiento de estas. En Figura 4.6 se notan las mismas zonas claras y oscuras en la misma proporción, donde en las zonas claras se notan fácilmente límites de grano. De acuerdo con Mata et al. [20] esta morfología corresponde a granos de β Ti, teniendo un tamaño aproximado de 25-30 μm .

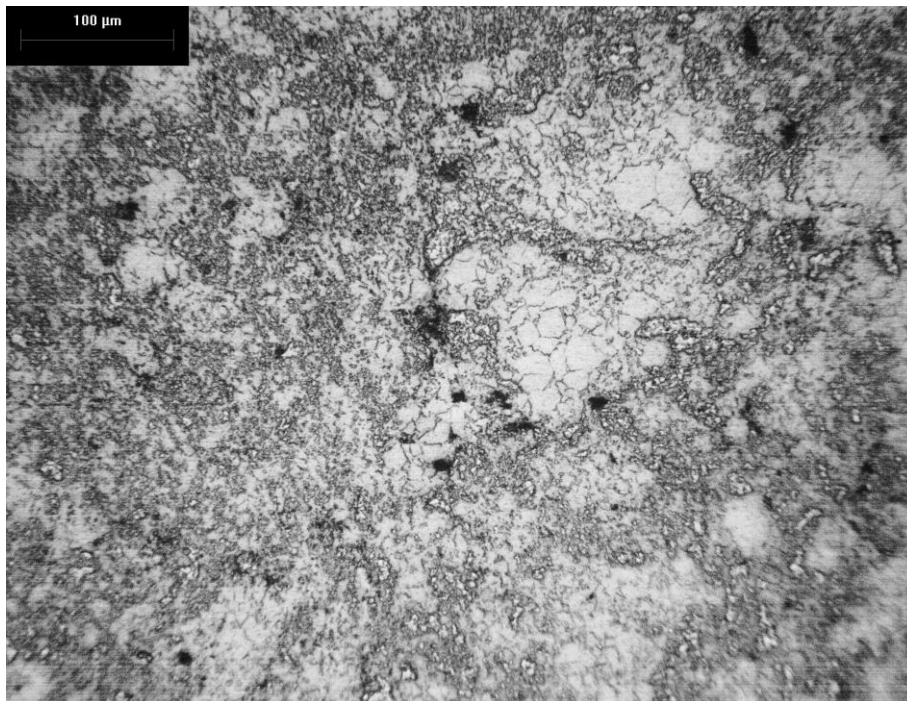


Figura 4.6 Micrografía de aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por pulvimetalurgia con 14 segundos de revelado con HF 5% + HNO₃ 5%.

De acuerdo con el difractograma de esta pieza, presentado en la Figura 4.1 a), debería existir una fase en mayor proporción con respecto a las otras dos y esto no

ocurre. Para analizar este hecho, en la Figura 4.7, se observa la microestructura a mayores aumentos. En ella, se nota que la zona más oscura está compuesta de granos pequeños, iguales a los observados en las zonas claras, es decir, son granos de β Ti. La diferencia radica en el tamaño de grano, ésta provoca que tener ser granos tan pequeños juntos, los límites de grano se observen como zonas oscuras a mayores aumentos.

En el apartado 4.2 debido a la presencia de α Ti se sospechó que el tiempo de sinterización fue insuficiente para que todo el α Ti entrara en solución con la fase Nb-Ti. En la micrografía de la Figura 4.7 se encuentra encerrado en un círculo rojo un poro alargado delimitando un grano. La presencia de esta morfología se encuentra comúnmente en piezas con sinterización incompleta. Ya que, en el proceso de sinterización, cuando ésta se hace por completo, los poros en los límites de grano son aniquilados por el crecimiento de grano. Dicho poro refuerza que la idea que para las piezas de Ti-35Nb-6Mo el tiempo de sinterización no fue suficiente.

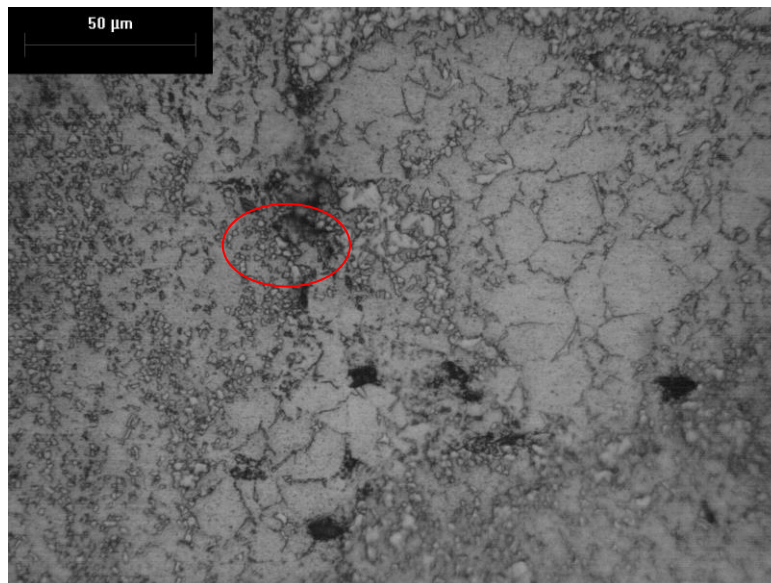


Figura 4.7 Análisis de un poro en la aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por pulvimetalurgia con 14 segundos de revelado con HF 5% + HNO₃ 5%.

En la Figura 4.8 se presenta la microestructura sin revelado químico obtenida por el proceso de fundición; se puede apreciar que la microestructura está formada por dos fases: la primera granular y la segunda dendrítica.

De acuerdo con el difractograma presentado en la Figura 4.1, la fase en mayor proporción (granos equiaxiales) corresponde a la solución sólida de Ti-Nb con un tamaño de grano entre 60-80 μm . Por su parte, la fase en menor proporción (dendrítica equiaxial) se asocia a la solución sólida de Nb-Mo con longitud entre 10-100 μm .

De acuerdo con el diagrama de fases al equilibrio Ti-Nb (Figura 4.3) para una composición de Ti-59% y Nb-41 % la única fase presente debería ser la solución sólida Nb-Ti. No obstante, la microestructura, así como el difractograma, revelan dos fases. La presencia de dichas fases se explica durante la solidificación. Al pasar la línea *líquidus*, el primer líquido en solidificar es la solución Nb-Mo. Entrando a la zona bifásica (Nb-Mo + L) los núcleos de Nb-Mo solidificados crecieron en forma dendrítica. Al pasar la línea *solidus*, el líquido restante solidificó como solución sólida de Ti-Nb en forma granular.

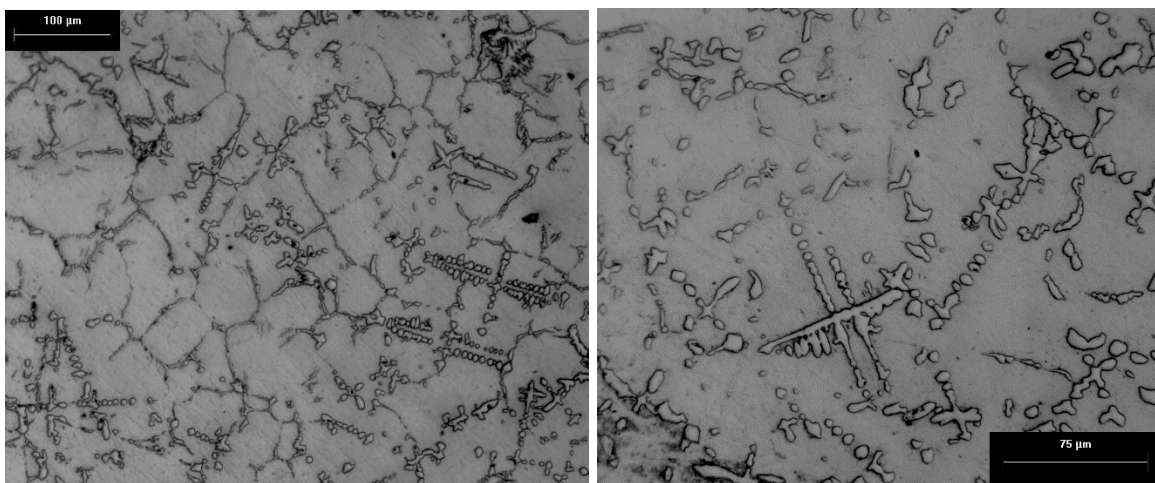


Figura 4.8 Microestructura de la pieza de aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por fundición sin revelado químico.

En una de las orillas de la pieza, se presentó una sección con espesor menor al de la pieza en general. Dicha sección solidificó con una mayor velocidad de enfriamiento y el efecto se presenta en las micrografías de la Figura 4.9. Se observa en la parte inferior izquierda un refinamiento de grano y una disminución del radio de las dendritas. Debido a la velocidad de enfriamiento, en las dendritas se observa un cambio morfológico. Éstas presentan una morfología circular debida a que, durante su crecimiento, se dio una ruptura de brazos dendríticos secundarios, generando dendritas pequeñas y esferoidizadas.

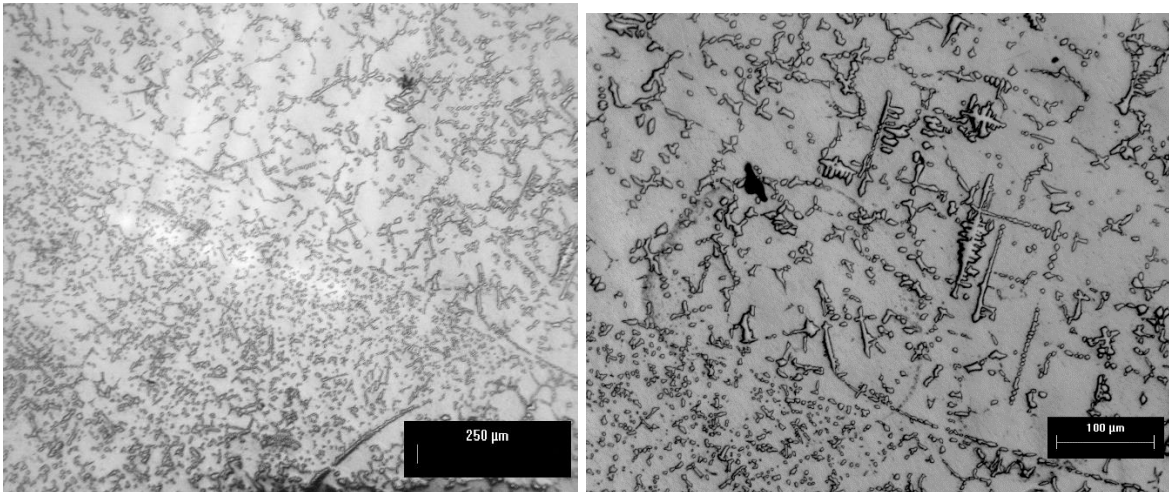


Figura 4.9 Microestructura en zona de menor espesor de la pieza de aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por fundición.

Posterior al revelado químico y a más aumentos, se analizaron las piezas y se observó la presencia de martensitas dentro de los granos de solución sólida de Ti-Nb (Figura 4.10). La formación de martensitas es debido a la deformación de la red

cristalina provocada por un súbito enfriamiento. Las martensitas son una fase metaestable que endurece a los materiales, pero los fragiliza debido a su morfología acicular y puntiaguda, que funciona como un concentrador de esfuerzos. A pesar de la presencia de martensitas en granos de la solución sólida de Ti-Nb, esta martensita solo se encontró en las zonas más próximas a la orilla de la pieza al ser las zonas que tuvieron mayor velocidad de enfriamiento.

De acuerdo con X. Tang et al [13], en su estudio de transformaciones de fase en aleaciones Ti-Nb-Ta-Zr, las martensitas que encontraron tienen una estructura cristalina ortorrómbica (α''). Con este estudio, podemos intuir que las martensitas observadas en la Figura 4.10 tienen una estructura ortorrómbica. Un método para comprobar dicha estructura sería realizarles a las muestras un análisis puntual de difracción de rayos X (SAD por sus siglas en inglés).

Es importante mencionar que estas martensitas no fueron encontradas a través del ensayo de DRX debido a que el difractómetro tiene una sensibilidad de 5 % volumen, es decir, si la muestra que colocamos no tiene al menos 5 % en volumen de una fase, el difractómetro no lo identificará.

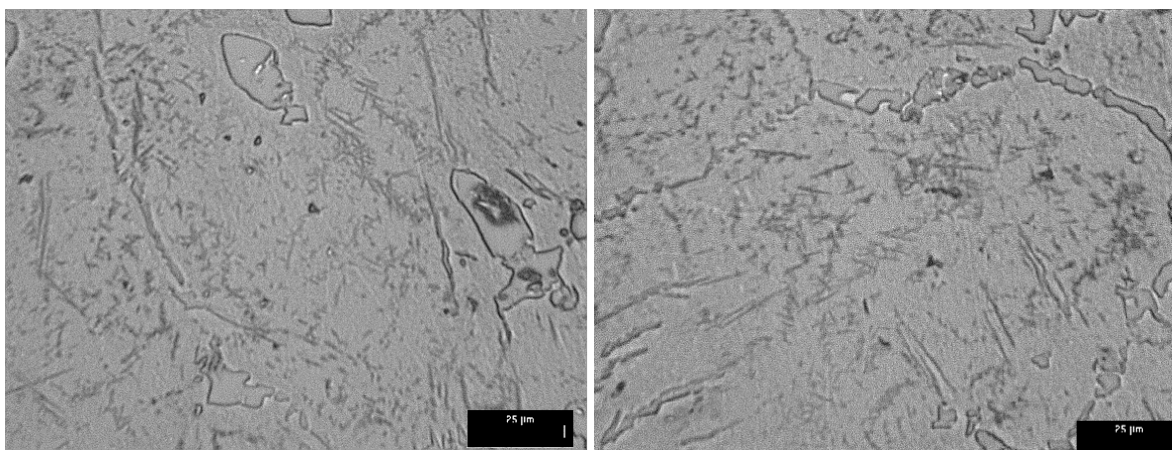


Figura 4.10 Martensitas formadas dentro del grano de aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por fundición, el revelado químico con HF 5% + HNO₃ 5% por 8 segundos.

4.3.2 Aleación Ti-35Nb-6Zr-10Ta

En la Figura 4.11 se observa la pieza sin revelado químico de la aleación Ti-35Nb-6Zr-10Ta fabricada por pulvimetalurgia, en ella de igual forma que en la pieza de la aleación Ti-35Nb-6Mo, se observa que la orilla transversal de la pieza tiene una porosidad mayor con respecto a la parte central de la pieza, esto es debido al tipo de matriz utilizada. Sin embargo, esta pieza no permite analizar su microestructura sin revelado químico.

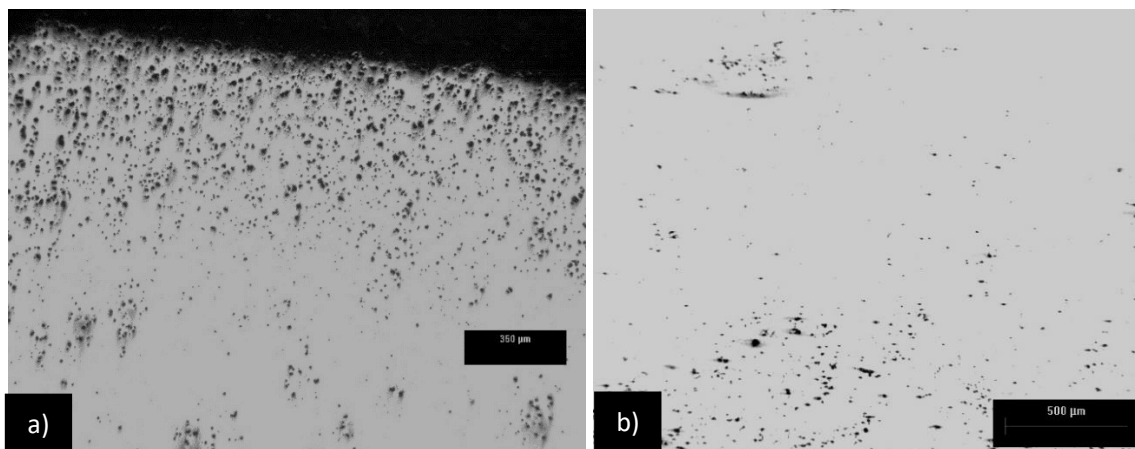


Figura 4.11 Aleación Ti-35Nb-6Zr-10Ta fabricada por pulvimetalurgia:
a) orilla; b) centro.

Al revelar químicamente la microestructura (Figura 4.12) se observa a lo largo de la micrografía colonias conformadas de granos equiaxiales con tamaño entre 15-40 µm. Dentro de las colonias mencionadas se aprecian grandes áreas claras posiblemente no reveladas. Sin embargo, J. Lario et al ^[14] ha reportado microestructuras similares al estudiar la aleación Ti-35Nb-10Ta fabricada por el

mismo método. En ese trabajo, al caracterizar sus muestras, observaron que las colonias pertenecían a granos de β Ti, mientras que las zonas claras que no revelaron su microestructura son de α Ti. Esta propuesta se corrobora con la presencia de α Ti del difractograma de la Figura 4.4. Lo anterior es válido en este trabajo debido a que se realizaron por el mismo método de producción y tienen una composición similar.

La presencia de granos equiaxiales homogéneos en esta aleación seguramente se debe a que, esta pieza se sometió a un tiempo de sinterizado suficiente para llevar a cabo el crecimiento de grano. Al analizar la morfología de los poros se nota que son esféricos, corroborando que la pieza tuvo una mejor sinterización que la aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por pulvimetalurgia.

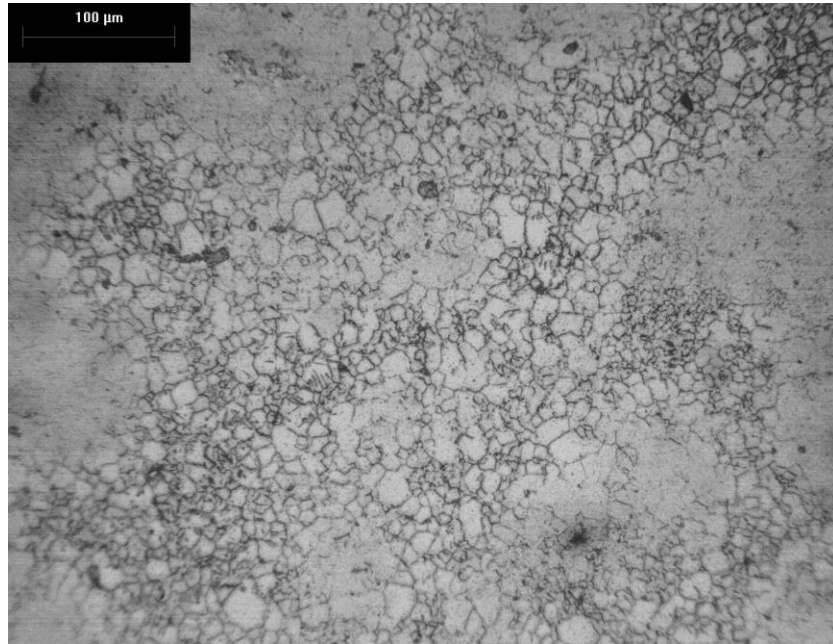


Figura 4.12 Pieza de aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por pulvimetalurgia con 4 segundos de revelado con HF 5% + HNO₃ 5%.

En la Figura 4.13 se encierra en círculos rojos una fase con morfología distinta a los granos de Nb-Ti. Esta fase corresponde a granos de α Ti que no entraron en solución sólida con la solución de Nb-Ti. La morfología de grano alargada es característica del α Ti. En el círculo de mayor tamaño se observa que el grano alargado está en una zona aparentemente no revelada; anteriormente se mencionó que estas zonas sin límites de grano (encontradas entre las colonias de granos β Ti) se trataban fracciones α Ti no transformadas. Con la presencia de esta el grano alargado se comprueba que las colonias de β Ti rodean el α Ti no transformado.

Por su parte en el círculo de menor tamaño se observa la morfología de grano alargada pero dentro de un grano de β Ti, esto indica que durante el sinterizado los granos de α Ti se transformaron incompletamente en β Ti. Al no terminar la transformación, se encuentran ambas fases: α y β .

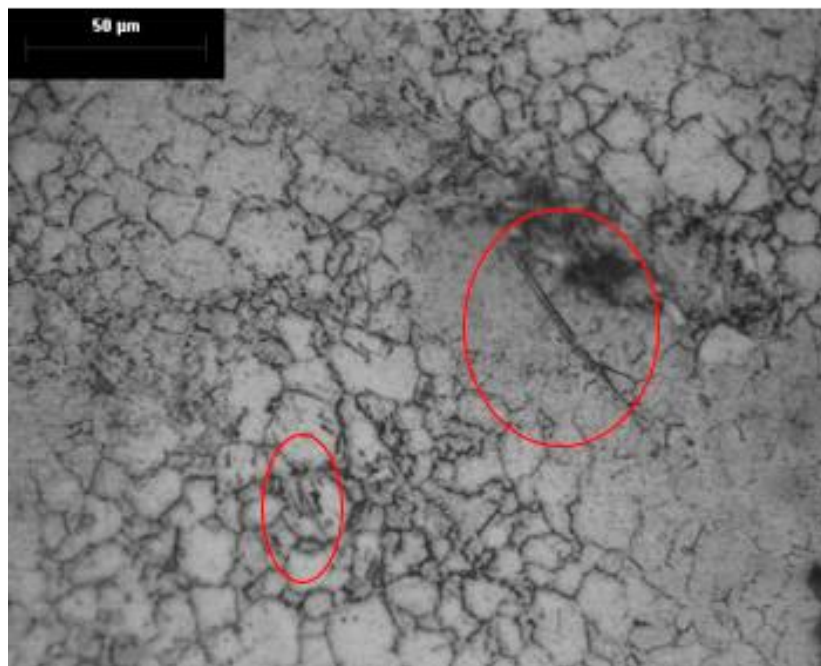


Figura 4.13 Acercamiento de la pieza de aleación Ti-35Nb-6Zr-10Ta fabricada por pulvimetalurgia con 4 segundos de revelado con HF 5% + HNO₃ 5%.

Por su parte en la Figura 4.14 se presenta la microestructura de la aleación Ti-35Nb-6Zr-10Ta después de la fundición. La Figura 4.14 a) es una fotografía tomada en la orilla de la pieza, observándose una gran cantidad de poros y algunos micro rechupes. Por su parte, en la Figura 4.14 b) tomada más cercana al centro, y hay una disminución en las porosidades, pero un aumento en los micro rechupes.

En ambas fotografías de la Figura 4.14 se aprecia que la pieza solidificó en forma de granos equiaxiales con un tamaño entre 200-400 μm . En ella, se notan dendritas columnares largas dentro los granos. Las dendritas se orientaron desde el exterior de la pieza hacia al interior de ésta ya que crecieron en sentido contrario a la extracción de calor. Por este motivo, en la Figura 4.14 b) se observan las dendritas mucho menos definidas, ya que que en el centro la velocidad de enfriamiento fue menor.

En este caso, la velocidad de enfriamiento generó una solidificación dendrítica, sin embargo, la segunda fase no se aprecia posiblemente ya que el nivel de segregación no es elevado y no es detectable por difracción de rayos X. Esto nos permite aseverar que el nivel de segregación no es significativo. Por ello, se observa que para esta aleación el líquido al pasar la línea de *líquidus* solidificó en una solución sólida completa.

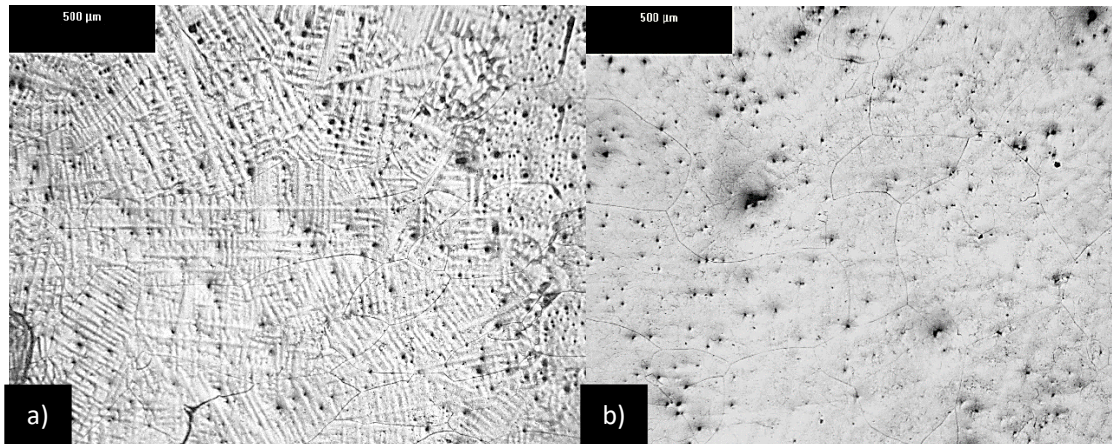


Figura 4.14 Aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por fundición con 196 segundos de revelado químico con HF 5% + HNO₃ 5% en: a) orilla; b) centro.

En la Figura 4.15, con objeto de analizar más a fondo la estructura dendrítica, así como su comportamiento en relación con los granos se hizo un acercamiento y se encontró que las dendritas observadas están formadas por subgranos dentro de los granos de β Ti. La presencia de granos de bajo ángulo o también llamados subgranos se da por una baja diferencia (menor a 15 °) en la orientación del grano.

La microestructura confirma lo indicado en el difractómetro de la Figura 4.4, la única fase presente es la solución sólida, conformada por granos equiaxiales y subgranos de β Ti. La microestructura con subgranos en aleaciones de β Ti se debe a las adiciones en bajo contenido de Ta, como explica Franconetti et al ^[21] ya que la baja difusión del Ta retiene la transformación de α/β .

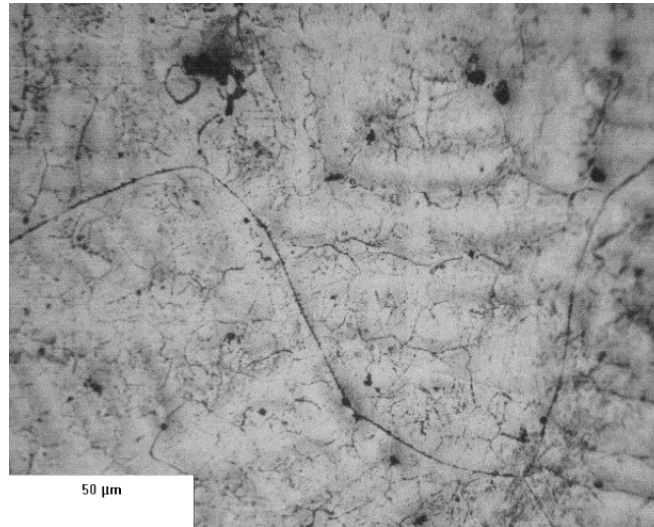


Figura 4.15 Acercamiento de la pieza de aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por fundición con 196 segundos de revelado químico con HF 5% + HNO₃ 5%.

Finalmente, en la Figura 4.16 a mayores aumentos, se observan subgranos dentro de la matriz del grano y se notan precipitados en el límite de grano y dentro de éste. X. Tang et al ^[13] reportaron precipitados similares, que caracterizaron y clasificaron como precipitados ω isotérmicos. Como se trabajó una aleación similar, esos resultados son válidos para este estudio. De forma similar a las martensitas de la aleación Ti-35Nb-6Mo, estos precipitados ω no se identificaron al hacer DRX pues se encuentran en un porcentaje menor al 5 % mínimo que requiere el difractómetro para caracterizar una fase.

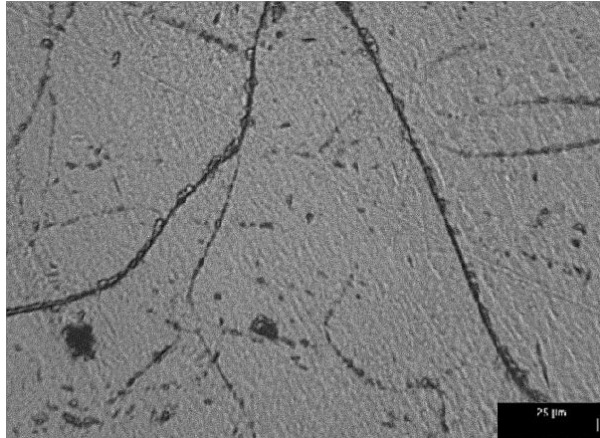


Figura 4.16 Precipitados ω en la aleación Ti-35Nb-6Mo fabricada por fundición con 196 segundos de revelado químico con HF 5% + HNO₃ 5%.

4.4 Microdureza Vickers

En la Tabla 4.4 se encuentran los resultados del promedio de la dureza Vickers y su conversión a dureza Rockwell C. En ella, se puede observar que para piezas con la misma composición y procesamiento el efecto del área en que se midió la dureza es mínimo y puede decirse que las propiedades son homogéneas a lo largo de la pieza.

Tabla 4.4 Resultados promedio de dureza HV y HRC.

Pieza	HV	HRC
Longitudinal por polvos Ti-35Nb-6Mo	278.2 ± 20	26.8 ± 1.9
Transversal por polvos Ti-35Nb-6Mo	282.5 ± 28	27.4 ± 2.6
Longitudinal por fundición Ti-35Nb-6Mo	512.7 ± 17	49.9 ± 1.5
Transversal por fundición Ti-35Nb-6Mo	511.7 ± 18	49.9 ± 1.6
Longitudinal por polvos Ti-35Nb-6Zr-10Ta	342.7 ± 25	34.7 ± 2.2
Transversal por polvos Ti-35Nb-6Zr-10Ta	335.7 ± 18	33.9 ± 1.6
Longitudinal por fundición Ti-35Nb-6Zr-10Ta	370.9 ± 21	38.2 ± 1.9
Transversal por fundición Ti-35Nb-6Zr-10Ta	374.3 ± 22	37.8 ± 1.9

Por su parte, al comparar el método de procesamiento para las aleaciones de la misma composición se encontró, como se planteó en la hipótesis, que las piezas fabricadas por fundición en horno de arco tienen mayores propiedades mecánicas que las fabricadas por pulvimetalurgia. En la ecuación (2) se presenta un ejemplo del cálculo utilizado para obtener el aumento en porcentaje de propiedades mecánicas que se encontró en ambas aleaciones fundidas, siendo 82.6 % para la aleación Ti-35Nb-6Mo y 9.8 % para la aleación Ti-35Nb-6Zr-10Ta.

$$\% = \frac{HV \text{ fundición} - HV \text{ polvos}}{HV \text{ polvos}} * 100 = \frac{512.2 - 280.4}{280.4} * 100 = 82.6 \% \dots (\text{Ecuación 2})$$

En la Figura 4.17 se presenta un gráfico ilustrativo donde se ve la diferencia promedio obtenida por aleación y método de procesamiento. Como es notorio, la aleación de Ti-35Nb-6Mo presentó un aumento muy considerable en su dureza, esta se debe a dos motivos: el endurecimiento por segunda fase que se observó en la microestructura y por la transformación metaestable a martensita. Por su parte, la aleación de TiNb-6Zr-10Ta también tuvo un aumento en su dureza, sin embargo, éste fue menor debido a que los elementos aleantes entraron en solución sólida.



Figura 4.17 Comparación de durezas obtenidas por composición y procesamiento.

En la Figura 4.18 se presentan dos indentaciones para caracterizar las propiedades en general de la pieza, utilizando las condiciones descritas en el desarrollo experimental. En esta imagen se puede apreciar que para la misma aleación Ti-35Nb-6Mo el rombo generado por la indentación tiene un tamaño diferente porque la pieza por fundición provocó una mayor oposición que la pieza fabricada por polvos.

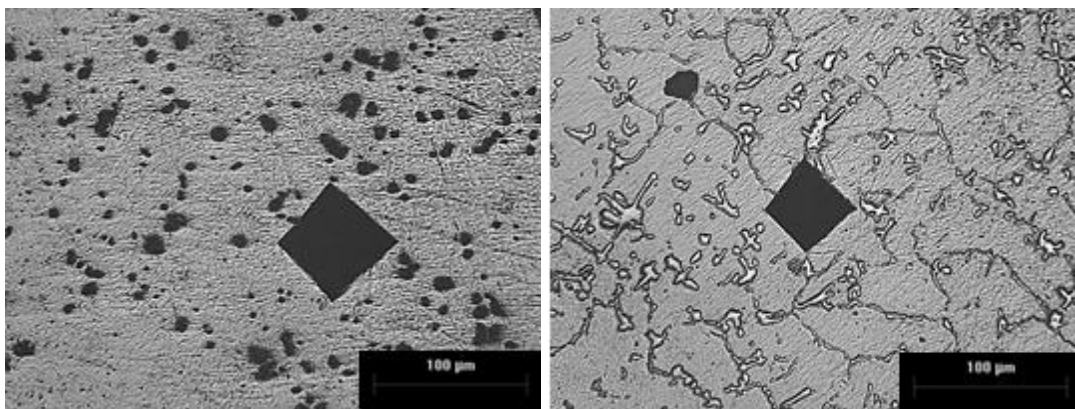


Figura 4.18 Fotografías de indentaciones en aleación Ti-35Nb-6Mo: a) por pulvimetalurgia; b) por fundición.

4.5 Análisis costo/beneficio

Finalmente, un objetivo de este estudio es comparar los resultados obtenidos por dos métodos de producción: metalurgia de polvos y fundición en horno de arco eléctrico.

La metalurgia de polvos se estudia en aleaciones de Ti como propuesta para sustituir la producción de piezas por fundición en horno de arco por su alto costo. Debido a que el proceso de fundición requiere de repetidos pasos de conformado mecánico y tratamiento térmico en cámaras de alto vacío (Figura 2.6), el tiempo y costo de producción de piezas acabadas de Ti se ve incrementado. Por su parte, la

pulvimetalurgia solo requiere de alto vacío en el proceso compactación y sinterización.

Una de las condiciones necesarias para la aplicación de estas piezas como implantes dentales, es que la microestructura obtenida sea 100 % β Ti. No obstante, en el desarrollo de este estudio se notó que las piezas por metalurgia de polvos de ambas composiciones trabajadas no obtuvieron la microestructura deseada y por tanto, el estudio de fabricación de estas piezas debe continuarse.

Capítulo 5

5 Conclusiones

- Las aleaciones fabricadas por pulvimetalurgia no permitieron la obtención de microestructuras 100 % β debido a la falta de tiempo de sinterización, que provocó el hallazgo de α Ti.
- Las aleaciones fabricadas por fundición favorecen y especialmente la aleación Ti-35Nb-6Zr-10Ta la formación de una sola fase. Presentando ésta casi un 100% fase β Ti, siendo el restante la fracción transformada en precipitados ω .
- Las piezas fabricadas por fundición en horno de arco eléctrico obtuvieron mayor dureza a las fabricadas por pulvimetalurgia, presentando una mejora del 82.6 para la aleación Ti-35Nb-6Mo y un 9.8 % para la aleación Ti-35Nb-6Zr-10Ta.
- De los casos estudiados, la aleación Ti-35Nb-6Mo fundida en horno de arco eléctrico presentó la mayor resistencia a la penetración con una dureza promedio de 512 HV debida a la presencia de una segunda fase y a la transformación martensítica.
- Se probó que las aleaciones de Ti β pueden ser fabricadas por ambos métodos de producción: fundición en horno de arco y por pulvimetalurgia, sin embargo, en ambos casos debe estudiarse las condiciones óptimas para obtener aleaciones 100 % β .

Trabajo Futuro

- Realizar tratamientos térmicos a las piezas fundidas en horno de arco para evitar la formación de fases metaestables.
- Hacer un análisis puntual de las fases metaestables y un análisis elemental de las 2 fases obtenidas en la aleación Ti-35Nb-6Mo por fundición en horno de arco.
- Someter las piezas de pulvimetalurgia a un mayor tiempo de sinterización.

Referencias

- [1] Lütjering, G., & Williams, J. C. (2007). Titanium. Springer Science & Business Media. Págs. 2,9,15,23,24.
- [2] Kroll, W. J. (1965). A contribution to the history of ductile titanium and zirconium. *Journal of the less common metals*, 8(6), 361-367.
- [3] CES EduPack 2018- Universo Materiales; Metales y aleaciones; No férreas; titanio y aleaciones.
- [4] Bartolomé, F., Damborenea, J. D., García Fierro, J. L., Figueras, A., González de la Campa, J., Hernando, A., ... & Zaldo, C. (2007). Nuevos materiales en la sociedad del siglo XXI. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (España). Págs. 28-29
- [5] Niinomi, M., & Boehlert, C. J. (2015). Titanium alloys for biomedical applications. In *Advances in Metallic Biomaterials* (pp. 179-213). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [6] Blenkinsop, P. A., Evans, W. J., & Flower, H. M. (Eds.). (1996). *Titanium'95: science and technology: proceedings of the Eighth World Conference on Titanium held at the International Convention Centre, Birmingham, UK, 22-26 October 1995* (Vol. 3). Institute of Materials.
- [7] Li, Y., Wong, C., Xiong, J., Hodgson, P., & Wen, C. (2010). Cytotoxicity of titanium and titanium alloying elements. *Journal of dental research*, 89(5), 493-497.
- [8] Askeland, D. R. (1998). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. International Thomson. Págs. 245-247, 389-391.
- [9] Devesa Albeza, F. (2011). Estudio de las propiedades microestructurales y mecánicas de aleaciones de Ti-Mo obtenidas por pulvimetalurgia. Págs 20-25, 39, 121.
- [10] He, G., & Hagiwara, M. (2006). Ti alloy design strategy for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 26(1), 14-19.

- [11] Chelariu, R., Bolat, G., Izquierdo, J., Mareci, D., Gordin, D. M., Gloriant, T., & Souto, R. M. (2014). Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution. *Electrochimica Acta*, 137, 280-289.
- [12] Hugh Baker. (1996). *ASM handbook: Alloy phase diagrams, Volumen 3*. Virginia University: ASM International, 1992.
- [13] Tang, X., Ahmed, T., & Rack, H. J. (2000). Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. *Journal of Materials Science*, 35(7), 1805-1811.
- [14] Lario, J., Haro, M., Viera, M., Amigó, A., & Amigó, V. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PROCESADO PULVIMETALÚRGICO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS ALEACIONES Ti-35Nb-10Ta.
- [15] Skaupy, F. (1955). *Cerámica de los metales*. Reverte. Págs. 31-61
- [16] Esteban, P. G., Bolzoni, L., Ruiz-Navas, E. M., & Gordo, E. (2011). Introducción al procesamiento pulvimetalúrgico del titanio. *Revista de metalurgia*, 47(2), 169-187.
- [17] Kraft, E. H. (2004). Summary of emerging titanium cost reduction technologies. *EHK Technologies*.
- [18] Ma, M., Wang, D., Wang, W., Hu, X., Jin, X., & Chen, G. Z. (2006). Extraction of titanium from different titania precursors by the FFC Cambridge process. *Journal of Alloys and Compounds*, 420(1-2), 37-45.
- [19] Drápala, J., & Kurša, M. (2013). Regional Materials Science and Technology Centre in Ostrava. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 5(6), 628-631.
- [20] Mata, A. A., Gerardin, G., Rodriguez, M. H., Escuder, Á. V., & Borrás, V. A. DESARROLLO DE ALEACIONES Ti-Zr POR PULVIMETALURGIA PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS.
- [21] Franconetti Rodríguez, P., Candel Bou, J. J., Vicente-Escuder, Á., & Amigó Borrás, V. (2013). Efecto de las variables de proceso sobre el comportamiento a flexión de aleaciones Ti-3% at. X (X= Nb, Ta) obtenidas por pulvimetalurgia. *reVIsTa de meTalUrgla*, 49(6), 416-422.