

Capítulo

2

Tratamientos térmicos

2.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: TRANSFORMACIONES DE FASE

La presencia en el Titanio y en la mayoría de sus aleaciones de dos estructuras cristalinas diferentes en función de la temperatura, implica la existencia de una transformación alotrópica, la cual posibilita la realización de tratamientos térmicos de temple. La transformación de fase originada en el temple presenta las características específicas de una transformación martensítica.

Estos tratamientos térmicos tienen como finalidad optimizar las propiedades del material, si bien el efecto endurecedor de la fase martensítica obtenida es mucho menor en comparación con los aceros. Por otra parte, la templabilidad de las aleaciones de titanio puede ser particularmente crítica debido a su bajo coeficiente de conductividad térmica.

En este apartado se ha llevado a cabo un estudio de la influencia de los tratamientos térmicos de temple en la microestructura de la aleación Ti-0.2Pd, prestando especial atención a la transformación de fase $\alpha\mu\beta$ que experimenta el material.

2.1.1 Método experimental

En el presente estudio se ha empleado una aleación Ti-0,2Pd, suministrada por la empresa Tecnalloy, en forma de plancha de 1,5 mm de grosor, la cual ha sido obtenida por un proceso de deformación en frío, seguido de un tratamiento térmico de recocido a una temperatura de 675 °C y enfriada al aire. En la tabla 2-1 se indica la composición química de la aleación.

Tabla 2-1

<i>Hierro</i>	<i>Paladio</i>	<i>Oxígeno</i>	<i>Nitrógeno</i>	<i>Carbono</i>	<i>Otros</i>	
					<i>Cada uno</i>	<i>Total</i>
<i>0,05</i>	<i>0,18</i>	<i>0,15</i>	<i>0,007</i>	<i><0,08</i>	<i><0,1</i>	<i><0,4</i>

La caracterización microestructural de la aleación se ha llevado a cabo mediante microscopía óptica y electrónica (SEM y TEM), estudiando las diferentes fases que presenta el material así como su forma y distribución. Se ha realizado un análisis minucioso de la transformación de fase que sufre la aleación con la temperatura (transformación $\alpha \div \beta$) para lo cual se han realizado diferentes tratamientos térmicos. Mediante las técnicas de difracción de R.X. y de electrones se han determinado los parámetros reticulares de las fases presentes a temperatura ambiente.

Para la realización de los tratamientos térmicos se han introducido diferentes muestras en un horno tubular (marca Hobersal), manteniéndolas a temperaturas de 700, 750, 800, 850, 900, 1000 y 1100 °C con tiempos de permanencia de 5, 10, 15, 30, 60 y 120 minutos. Para evitar su posible oxidación se mantuvo dentro del horno una atmósfera controlada de argón. Posteriormente, las muestras fueron templadas en un baño de agua a temperatura ambiente.

Apartado 2.1 Caracterización estructural: transformación de fase

Una vez realizado el tratamiento térmico, las muestras fueron desbastadas con papel abrasivo de SiC con diferentes granulometrías (320, 400, 600, 1200 y 4000) y pulidas con una suspensión de pasta de diamante de un tamaño de $1\mu\text{m}$.

Para la observación de las muestras por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM, figura 2-1) fueron atacadas a temperatura ambiente con una mezcla de 5 ml de HF, 35 ml de HNO_3 y 60 ml de H_2O durante un tiempo entre 60 y 90 segundos.



Figura 2.1: Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Para la observación por microscopía electrónica de transmisión (TEM) las muestras fueron desbastadas con papel abrasivo de SiC con granulometría 320, hasta obtener una lámina de unos 0,2 mm de grosor la cual fue troquelada en forma de discos de 3 mm de diámetro, que posteriormente fueron rebajados mediante la técnica de electro-pulido con un equipo Tenupol 2 marca Struers, utilizando como electrolito una solución formada por 360 ml de butilglicol, 45 ml de

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

ácido perclórico y 600 ml de metanol. El proceso se realizó a un voltaje de 25 voltios y a una temperatura aproximada de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Debido a que el ataque químico es muy rápido es necesario trabajar a bajas temperaturas, refrigerando el equipo con nitrógeno líquido y utilizando un disolvente orgánico (butilglícol), el cual tiene la función de ralentizar el proceso y permitir la obtención de un ataque más controlado y uniforme. Finalmente para eliminar posibles impurezas de la superficie del material, las muestras se limpiaron con un equipo de ultrasonidos, utilizando etanol como disolvente.

En la tabla 2-2 se indican las características de los equipos utilizados para el estudio microscópico de la aleación.

Tabla 2-2

Tipo de microscopía	Equipo
Óptica	Nikon epiphot 200 Leica MEF4M
Electrónica de barrido (SEM)	Scanning Microscope JSM-5600. Marca: JEOL, dotado de análisis EDS (espectrómetro de energía dispersada de R.X.), modelo Oxford ISIS L300.
Electrónica de transmisión (TEM)	JEM-1200EX II. JEOL ELECTRON MICROSCOPE.

2.1.2 Transformaciones de fase α β

2.1.2.1 Muestras sin tratar térmicamente

El material sin tratar presenta, como consecuencia del recocido de recristalización que ha experimentado el material después del proceso de deformación en frío, una estructura formada totalmente por granos equiaxiales de fase α (figura 2-2).

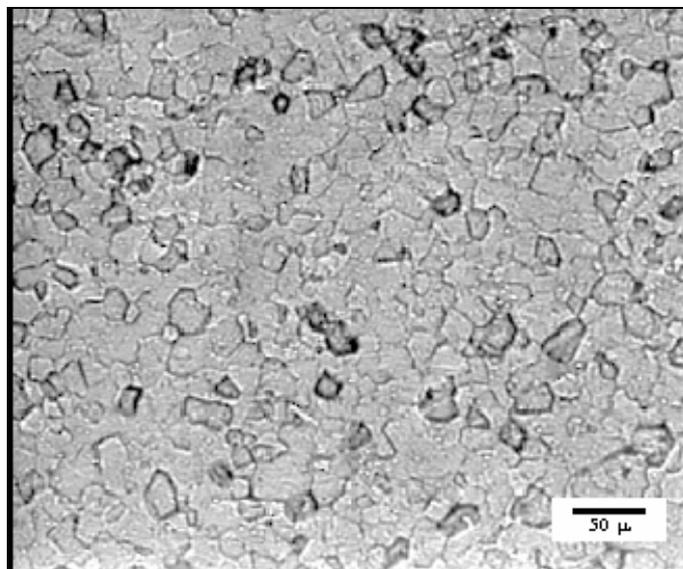


Figura 2-2: Micrografía de la muestra sin tratar térmicamente, la cual presenta una microestructura formada por granos equiaxiales de fase α . (Microsc. óptica).

2.1.2.2 Muestras tratadas a 700 °C.

Después de 120 minutos de tratamiento no se ha observado la formación de fase β , siguiendo la microestructura formada por granos equiaxiales de fase α . Por otra parte podemos observar como el tratamiento térmico realizado a esta temperatura con un tiempo de permanencia de 120 minutos ha provocado un ligero aumento del tamaño de grano (figura 2-3).

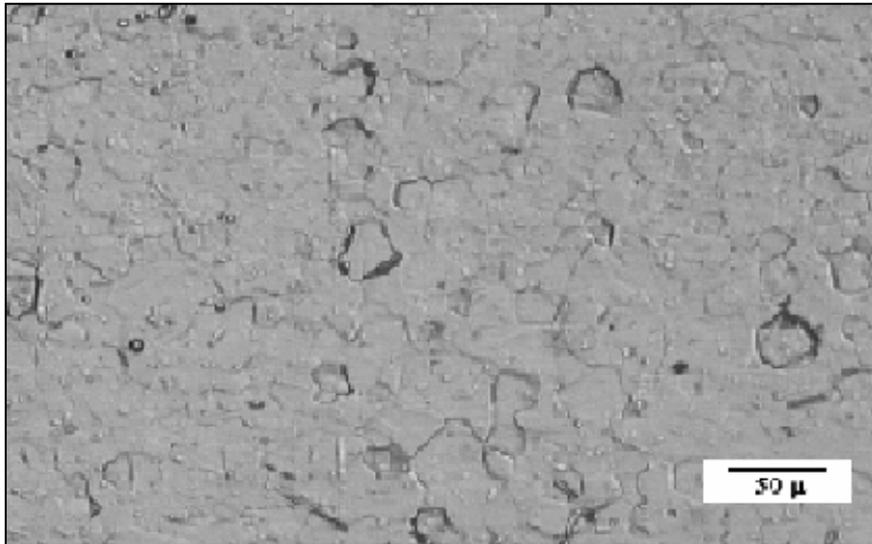


Figura 2-3: Muestra tratada a 700 °C durante 120 minutos, con una microestructura formada por granos de fase α . (microscopía óptica).

2.1.2.3 Muestras tratadas a 750 °C.

A 750 °C el material se encuentra en la región $\alpha + \beta$, es decir, la fase α experimenta un cambio alotrópico con la temperatura transformándose la estructura cristalina del titanio de una estructura hexagonal compacta a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase β). En las micrografías 2-4 y 2-5 se observa cómo la formación de la fase β original se produce con un crecimiento de tipo acicular; dicha fase solo es estable a alta temperatura y se transforma al realizarse el tratamiento de temple dando la fase martensítica α' .

A esta temperatura los procesos de difusión son relativamente lentos y se producen muchos núcleos de fase β que crecen lentamente. Se requieren tiempos de tratamiento entre 15 y 30 minutos para que aparezca un número significativo de agujas de dicha fase.

Apartado 2.1 Caracterización estructural: transformación de fase

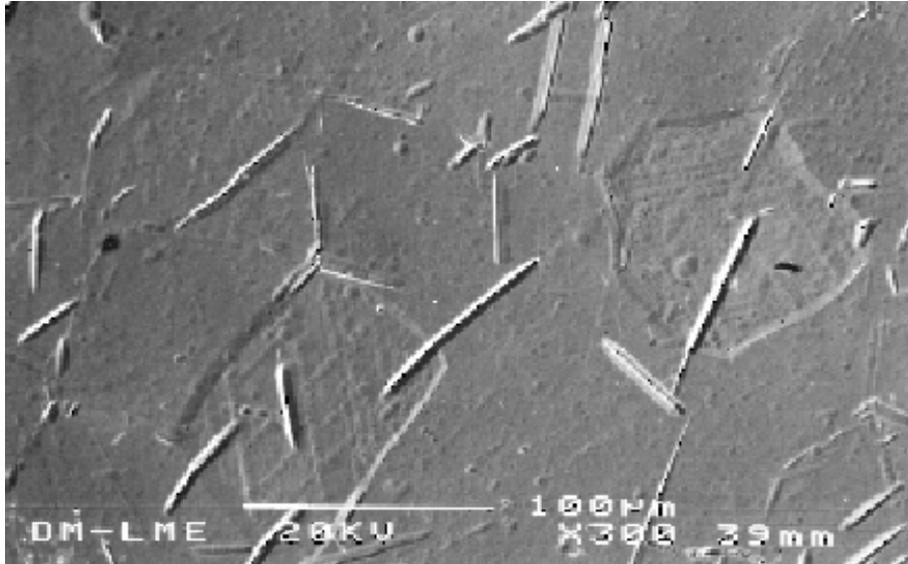


Figura 2-4: Muestra tratada a 750 °C durante 30 minutos. Nucleación de la fase β con un crecimiento de tipo acicular. Al templar el material dicha fase se transforma en martensita. Microscopía SEM.

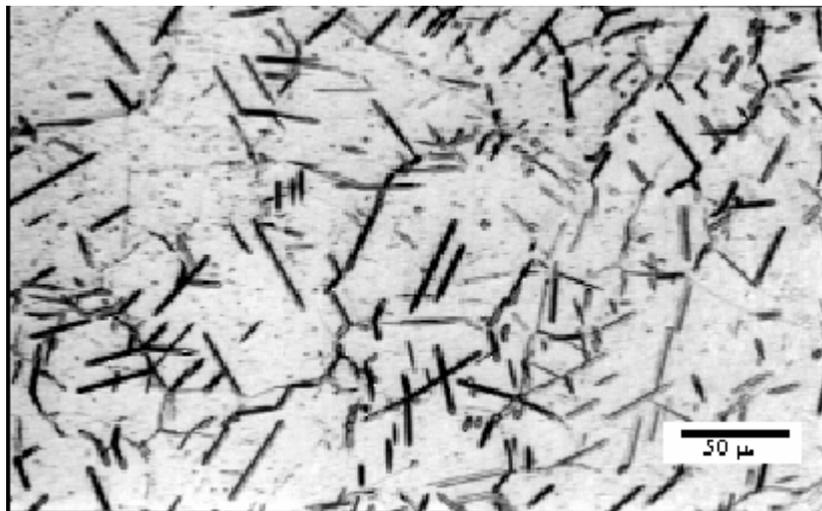


Figura 2-5: Muestra tratada a 750 °C durante 60 minutos. Incremento del porcentaje de fase α . Microscopía óptica.

En la micrografía 2-6 puede verse como después del temple dichas agujas parecen transformarse en una única placa de martensita.

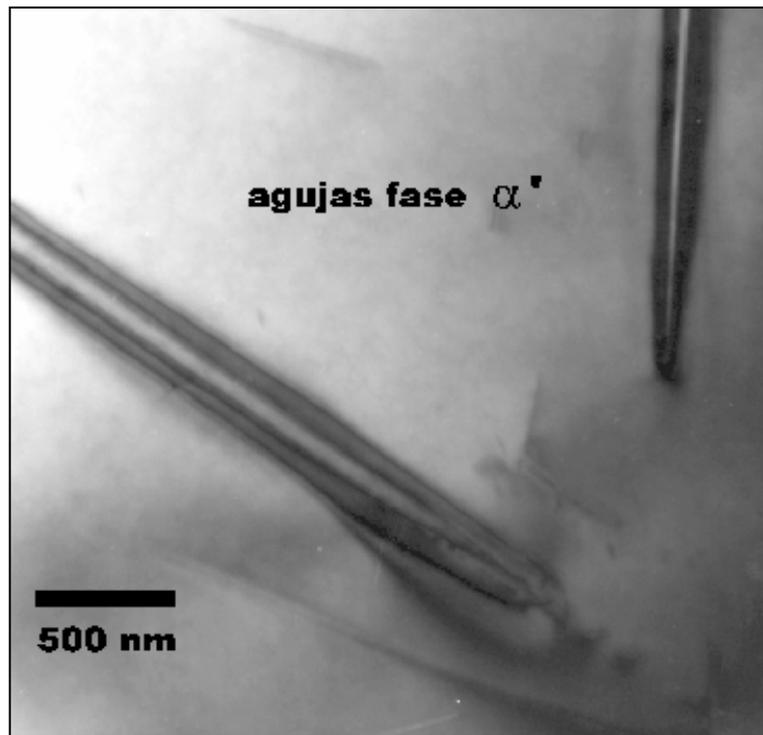


Figura 2-6: Muestra tratada a 750 °C durante 120 minutos. Detalle de las agujas donde se observa que la fase β se transforma en una sola placa α' . Microscopía TEM.

En la micrografía 2-7 se puede ver cómo la transformación de fase en forma acicular provoca la formación de dislocaciones en la fase α (h.c.) como consecuencia de la tensión generada en la punta de la aguja. Estas tensiones pueden haberse provocado o bien en la nucleación de la fase β (c.c.), o bien en el posterior tratamiento de temple como consecuencia de la formación de la fase martensítica α' (h.c.). Mediante la técnica de difracción de electrones se ha determinado que la estructura cristalina de la fase acicular es del tipo hexagonal, descartándose la posibilidad de que fuese fase β (c.c.) retenida.

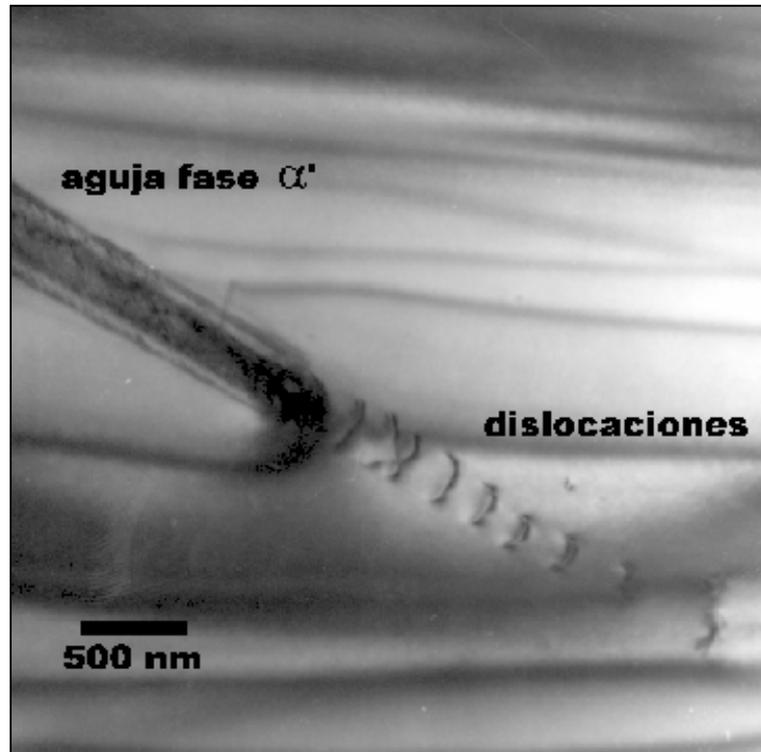


Figura 2-7: Muestra tratada a 750 °C durante 120 minutos. Generación de dislocaciones en la punta de una aguja de martensita. Microscopía TEM.

2.1.2.4 Muestras tratadas a 800 °C.

A una temperatura de 800 °C la forma de nucleación es similar a la que se produce a 750 °C si bien se empieza a producir a tiempos más cortos (entre 5 y 10 minutos) y con una mayor cantidad de agujas de fase β (figura 2-8).

En la figura 2-9 puede observarse cómo la nucleación de dicha fase se produce con un crecimiento del tipo Widmanstätten, originándose tanto en las fronteras de grano como dentro de los granos de fase α , observándose claramente tres direcciones cristalográficas de crecimiento, las cuales pueden corresponder a los planos prismáticos de la estructura cristalográfica de la fase α original, en la cual se produce la nucleación de la fase β .

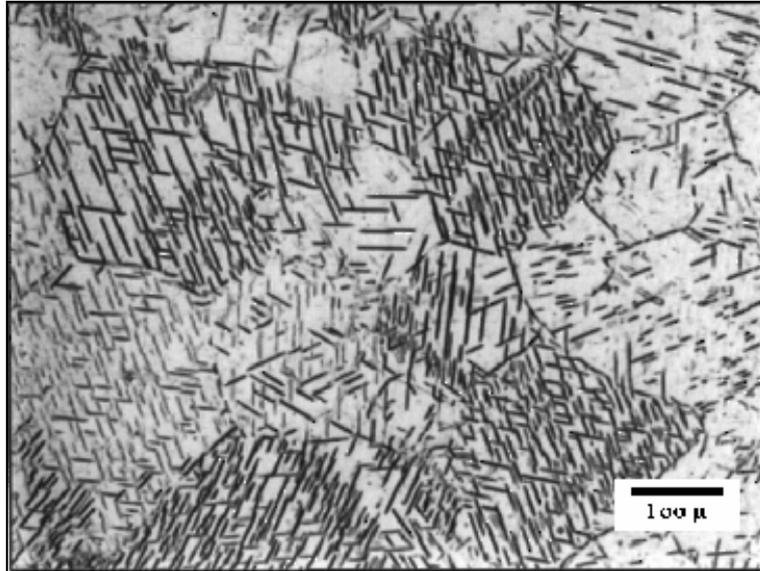


Figura 2-8: Muestra tratada a 800 °C durante 60 minutos. Formación de agujas de fase α aumentando el porcentaje de dicha fase en comparación con la presente a 750 °C. Microscopía óptica.

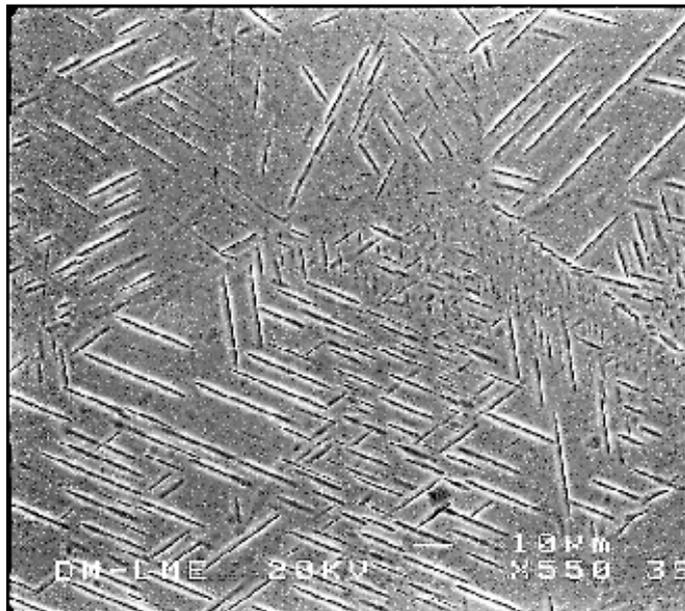


Figura 2-9: Muestra tratada a 800 °C durante 60 minutos. Detalle en que se pueden observar las tres direcciones de crecimiento de la fase β original, la cual después del temple, se transforma en martensita. Microscopía SEM.

Apartado 2.1 Caracterización estructural: transformación de fase

En la figura 2-10 se puede observar, mediante microscopía electrónica de transición (TEM), un detalle de la microestructura obtenida tras el temple de la muestra desde 800 °C.

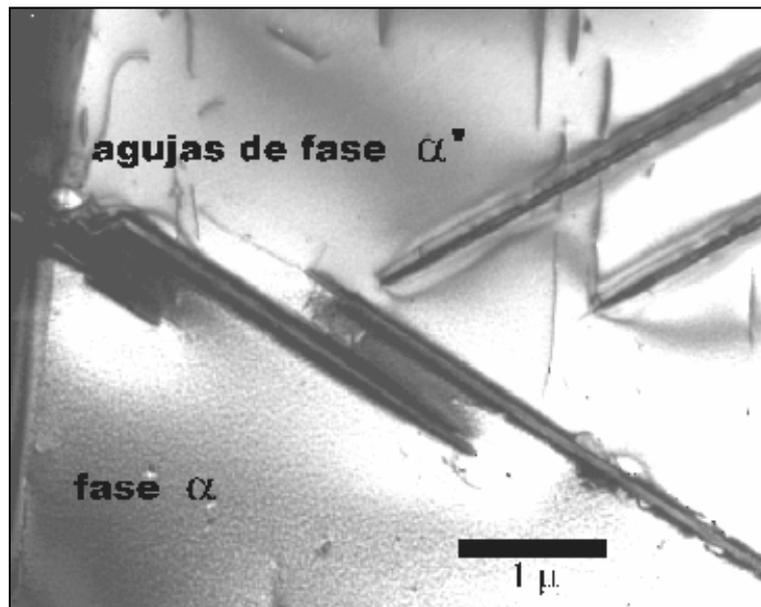


Figura 2-10: Muestra tratada a 800 °C durante 60 minutos. Agujas de fase martensítica (α'). Microscopía TEM.

2.1.2.5 Muestras tratadas a 850 °C.

En las muestras tratadas a 850 °C se produce un cambio en la manera de realizarse la transformación de fase. El aumento de la temperatura respecto a las muestras anteriores favorece el proceso de difusión y la nucleación de la fase β se produce de forma más rápida en la frontera de grano, resiguiendo los límites originales de la fase α (figura 2-11).

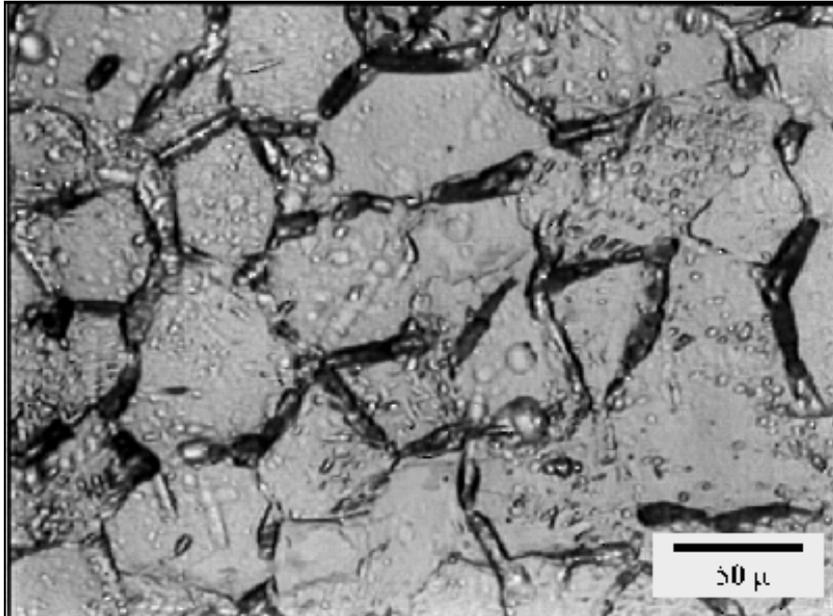
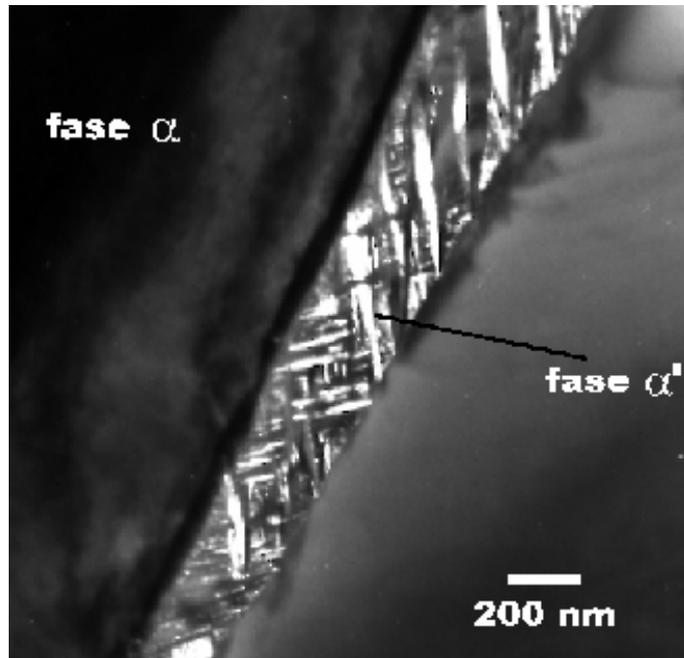


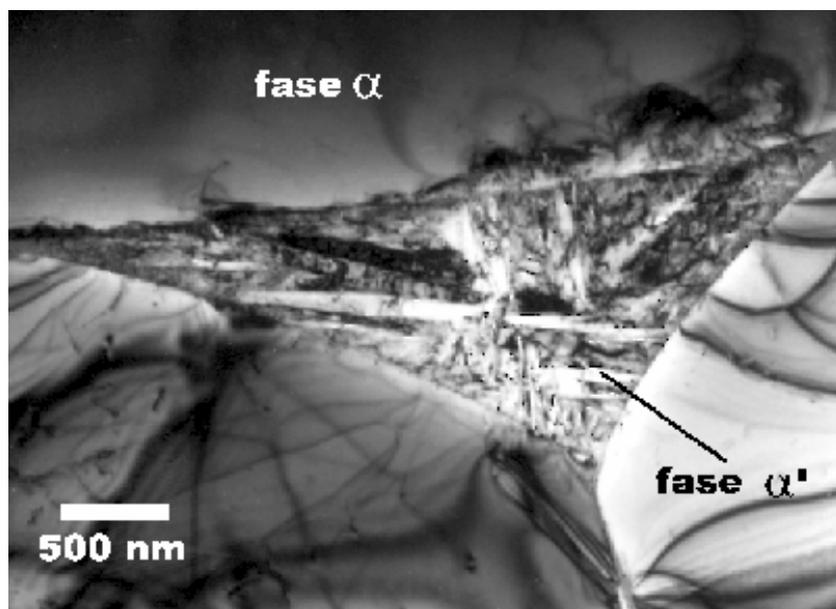
Figura 2-11: Muestra tratada a 850 °C durante 30 minutos. Nucleación de β en la frontera de grano de la fase matriz α , la cual después del temple se transforma en α' . Microscopía óptica.

Las zonas más oscuras de la micrografía anterior corresponden realmente al área que inicialmente ocupaba la fase martensítica, la cual se ha disuelto de forma selectiva en el ataque con el reactivo utilizado para revelar la microestructura del material (mezcla HF y HNO₃). La observación por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las regiones adyacentes a los granos de fase α , técnica que no requiere de un ataque químico previo, denota claramente la microestructura martensítica de dichas zonas. En la figura 2-12 pueden verse dos micrografías en las que se puede observar cómo el temple de la fase β conduce a una estructura martensítica formada por placas entrecruzadas de fase α' .

Apartado 2.1 Caracterización estructural: transformación de fase



(a)



(b)

Figura 2-12: Muestra tratada a 850 °C durante 120 minutos. (a) Transformación martensítica en la frontera de grano de la fase α , con una estructura de placas entrecruzadas (microscopía TEM campo oscuro). (b) Estructura martensítica formada en la frontera de tres granos de fase α original (microscopía TEM).

2.1.2.6 Estudio cuantitativo del proceso de nucleación y crecimiento de la fase β en la región bifásica $\alpha + \beta$

Mediante la técnica de Análisis de Imagen, empleando el programa informático CUE-2, se ha realizado un estudio del proceso de nucleación y crecimiento de la fase β en las muestras que han sido tratadas térmicamente en la región bifásica $\alpha + \beta$.

Para ello dichas muestras se han pulido y atacado químicamente, desarrollándose posteriormente un programa de análisis de imagen, constituido por una serie de filtros informáticos y un tratamiento de la imagen, que ha permitido discriminar eficazmente el área ocupada por la fase martensítica α' (de color más oscuro después de atacar químicamente la muestra) respecto a la fase matriz α de color más claro. Dicha fase martensítica α' se ha formado a partir del temple de la fase originaria β . Una vez diferenciadas las dos fases que componen la microestructura de la aleación, se ha realizado el proceso de binarización de las imágenes captadas y así poder realizar un análisis cuantitativo, con el objetivo de evaluar el porcentaje de fase β (α' en las muestras) presente en los diferentes campos estudiados.

En la tabla 2-3 se indican los valores obtenidos en las muestras tratadas térmicamente a 750, 800 y 850 °C con diferentes tiempos de permanencia, representándose gráficamente en la figura 2-13. Cada uno de estos valores corresponde al valor medio del porcentaje de área evaluada después de realizar el estudio en 20 campos diferentes de cada muestra.

Apartado 2.1 Caracterización estructural: transformación de fase

Tabla 2-3: Valores de % de área ocupada de fase α' en función del tiempo de permanencia (minutos) a cada temperatura.

	5=	10=	15=	30=	60=	120=	240=	480=
750 °C	0	0,6	1,8	2,4	2,5	2,8	3,6	---
800 °C	0,1	0,8	1,6	2,4	3,3	5,5	6,2	---
850 °C	1,7	2,9	4,6	5,8	7,7	11,9	21	21,3

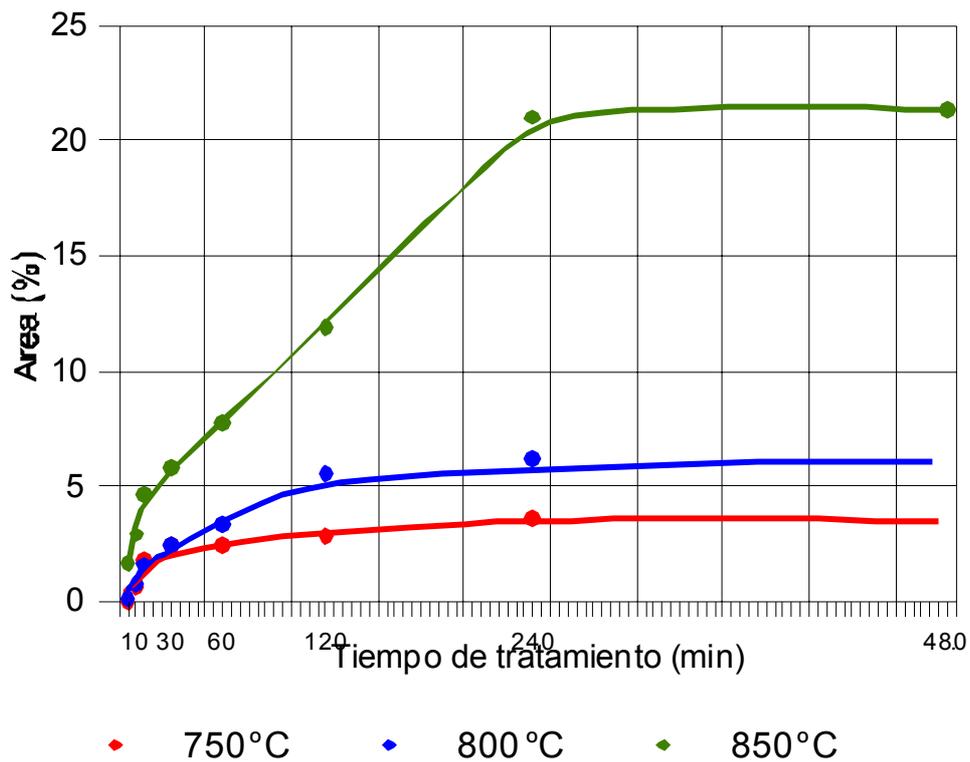


Figura 2-13: Evolución del porcentaje de fase α' con la temperatura y el tiempo de tratamiento en las muestras tratadas térmicamente en la región bifásica $\alpha + \beta$.

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

Analizando los resultados anteriores podemos ver cómo el proceso de transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$, además de producirse con diferentes formas de nucleación (de forma acicular a 750 °C y a 800 °C o con una nucleación preferente en la frontera de grano de la fase matriz α a 850 °C), se lleva a cabo con diferentes velocidades de crecimiento dependiendo de la temperatura a que se ha calentado el material.

A 750 °C el proceso de crecimiento es bastante lento y hasta los 10 minutos de tratamiento no se puede observar la aparición de los primeros indicios de formación de agujas correspondientes a la fase β , desarrollándose dicho proceso de forma gradual en el intervalo entre 15 y 240 minutos, tiempo para el cual parece estabilizarse su crecimiento.

A 800 °C el proceso es parecido al de la temperatura anterior, si bien a 5 minutos ya puede detectarse una pequeña cantidad de fase β , aumentando paulatinamente su proporción con el tiempo de permanencia a dicha temperatura y estabilizándose para tiempos de 240 minutos de tratamiento.

Finalmente a 850 °C la nucleación de la fase β se produce mayoritariamente en la frontera de grano de la fase α con una velocidad de crecimiento en las etapas iniciales (entre 5 y 30 minutos) netamente superior en comparación con las dos temperaturas anteriores. En este caso se ha realizado un tratamiento térmico con tiempos de permanencia de 480 minutos para confirmar que la estabilización en el crecimiento de la fase β ocurre, igual que en los dos casos anteriores, a partir de los 240 minutos de permanencia. También cabe destacar cómo a partir de los 240 minutos de tratamiento junto con el proceso de crecimiento de la fase β en la frontera de grano, también se produce un proceso de nucleación de dicha fase en forma acicular en el interior de los granos de la fase α (figura 2-14). Esto es debido a que la nucleación a temperaturas elevadas es relativamente lenta y se produce en primer lugar en los límites de grano.

Apartado 2.1 Caracterización estructural: transformación de fase

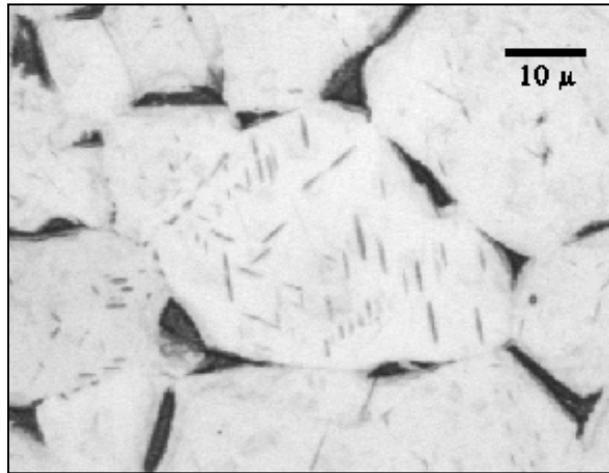


Figura 2-14: Muestra tratada a 850 °C durante 480 minutos, en la cual puede observarse cómo la nucleación de la fase β se produce principalmente en la frontera de grano pero también en su interior. Microscopía óptica.

2.1.2.7 Muestras tratadas a 900 °C.

A 900 °C el material se encuentra cerca de la temperatura β -transus, por lo cual la mayor parte de la microestructura está constituida por granos de fase $\alpha_{\bar{\tau}}$ si bien quedan aun pequeñas regiones de fase α sin transformar (figuras 2-15 y 2-16).

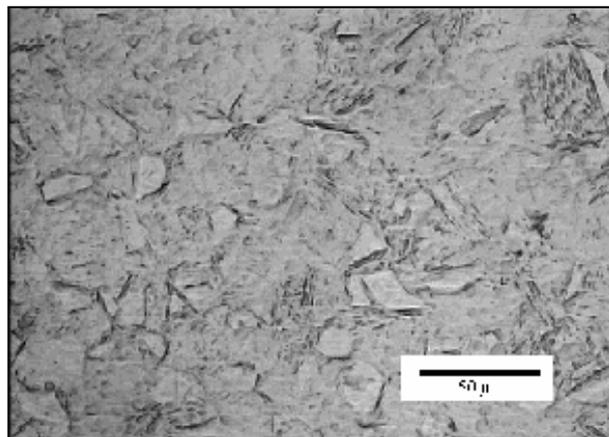


Figura 2-15: Muestra tratada a 900 °C durante 60 minutos. Material constituido mayoritariamente por fase $\alpha_{\bar{\tau}}$ observándose pequeñas zonas de fase α sin transformar.

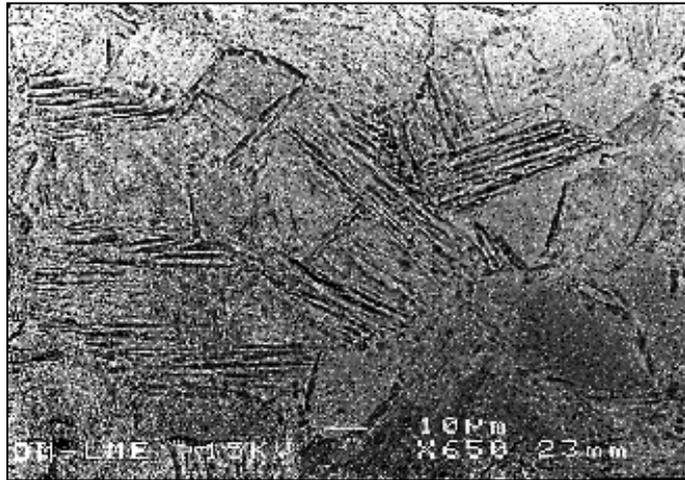


Figura 2-16: Muestra tratada a 900 °C durante 60 minutos. Micrografía obtenida por electrones retrodispersados (microscopía SEM).

El crecimiento de la fase martensítica es del tipo masiva, caracterizada por la formación de placas paralelas de dicha fase. En la figura 2-17 puede verse un grano de fase α' limitado por un grano de fase α .

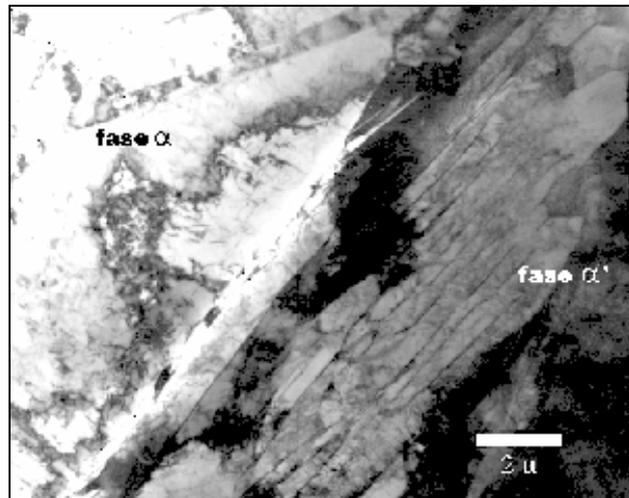


Figura 2-17: Muestra tratada a 900 °C durante 120 minutos. Grano de fase α' formado por placas paralelas de martensita masiva, limitado por un grano de α sin transformar. Microscopía TEM.

2.1.2.8 Muestras tratadas a 1000 y 1100 °C.

A estas temperaturas el material se encuentra plenamente en la región de fase β , con lo cual al realizar el temple las muestras presentan una estructura formada totalmente por granos de fase martensítica α' =(figura 2-18). Es de destacar el notable aumento que se produce en el tamaño de grano del material en las muestras tratadas en la región de fase β (c.c.) muy superior en comparación con las muestras tratadas en la región de fase α (h.c.), como consecuencia de la diferente estructura cristalina adoptada por cada fase. En la figura 2-19 puede verse cómo la microestructura martensítica está formada por placas paralelas tal como ya sucedía en las muestras tratadas a 900 °C.

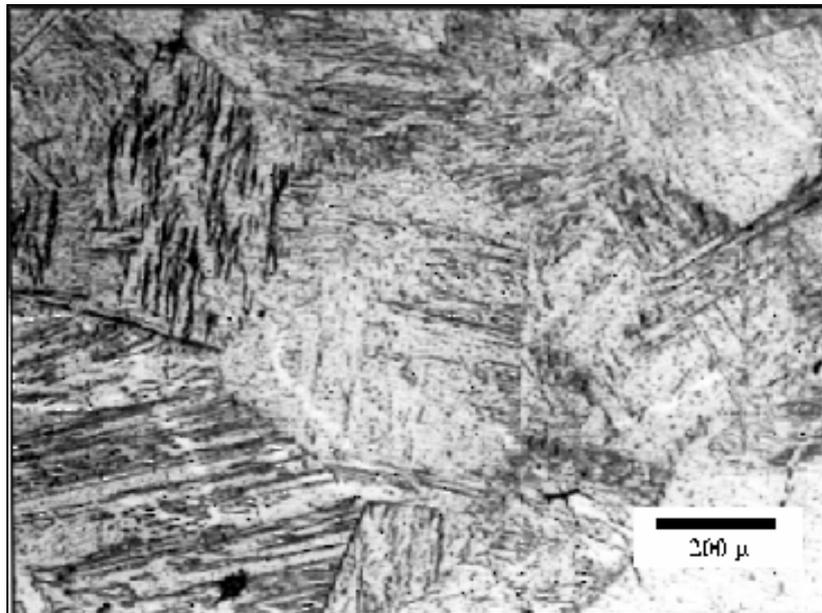


Figura 2-18: Muestra tratada a 1000 °C durante 30 minutos. Microestructura formada por fase martensítica en los antiguos granos β . Microscopía óptica.

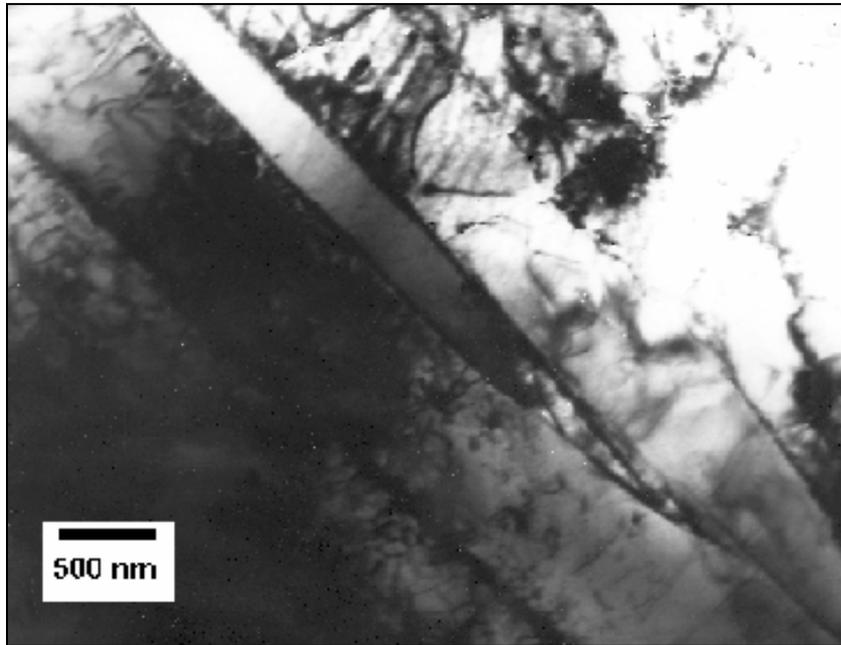


Figura 2-19: Muestra anterior observada mediante microscopia TEM. Fase α = caracterizada por placas paralelas de martensita masiva.

2.1.3 Determinación de los parámetros reticulares

2.1.3.1 Difracción de R.X.

Mediante la técnica de difracción de R.X. se han determinado los parámetros reticulares de las fases α y α' . Las muestras a estudiar se desbastaron y posteriormente se pulieron con pasta de diamante hasta alcanzar una superficie especular.

Dicho estudio se ha llevado a cabo mediante un difractómetro Siemens D-500 empleando una radiación K_{α} del cobre con una longitud de onda de $1,5418 \text{ \AA}$, bajo unas condiciones del tubo acelerador de 40 kV y 30 mA , con monocromador de grafito y con un step scan de 0.05° de 2θ y un tiempo de conteo de 3 segundos en un barrido entre 4 y $70^{\circ} 2\theta$. En la figura 2-20 se muestra un esquema del proceso de difracción.

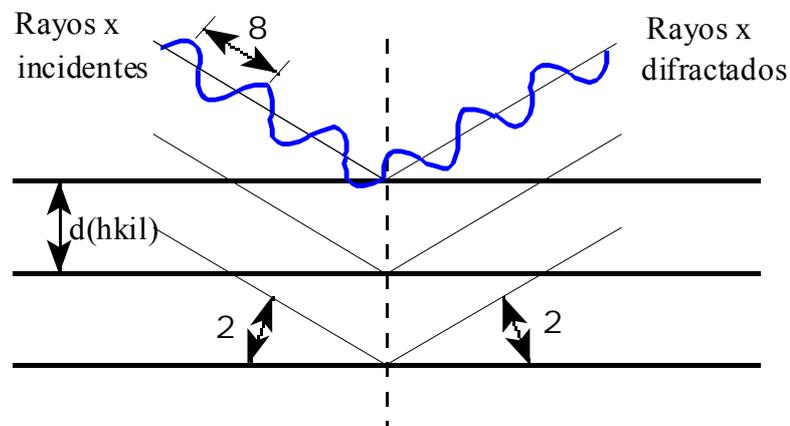


Figura 2.20: difracción de un haz de rayos X en los planos cristalográficos (hkl)

Conociendo los índices de Miller-Bravais de los planos que dan lugar a la difracción del haz de R.X y aplicando la ecuación de Bragg (2.1), se determinaron las correspondientes distancias interplanares calculadas a partir del ángulo de difracción.

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

$$d_{(hki\bar{l})} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.1)$$

donde λ es la longitud de onda del haz incidente, en nuestro caso 1,5418 D y θ es el ángulo de difracción.

En la figura 2-21 se muestran los espectros de difracción de las fases α y α' , indicándose los planos cristalográficos responsables de la difracción (sistema hexagonal). Ambos espectros presentan una gran similitud entre ellos, lo cual hace imposible caracterizar mediante difracción de R.X. las muestras que presentan simultáneamente ambas fases.

En la tabla 2-4 se indica, para cada uno de los planos indicados en la figura 2-21, el ángulo de difracción 2θ (en grados) y la correspondiente distancia interplanar d (en D), calculada aplicando la ecuación 2.1.

Tabla 2-4

		(01 $\bar{1}$ 0)	(0002)	(01 $\bar{1}\bar{1}$)	(0 $\bar{1}$ 12)	(1 $\bar{2}$ 10)
α	2θ	35.013	38.336	40.093	52.900	62.855
	$d_{\{hki\bar{l}\}}$ (Å)	2.5607	2.3460	2.2472	1.7294	1.4773
α'	2θ	35.049	----	40.086	52.915	62.920
	$d_{\{hki\bar{l}\}}$ (Å)	2.5582	----	2.2476	1.7289	1.4760

Apartado 2.1 Caracterización estructural: transformación de fase

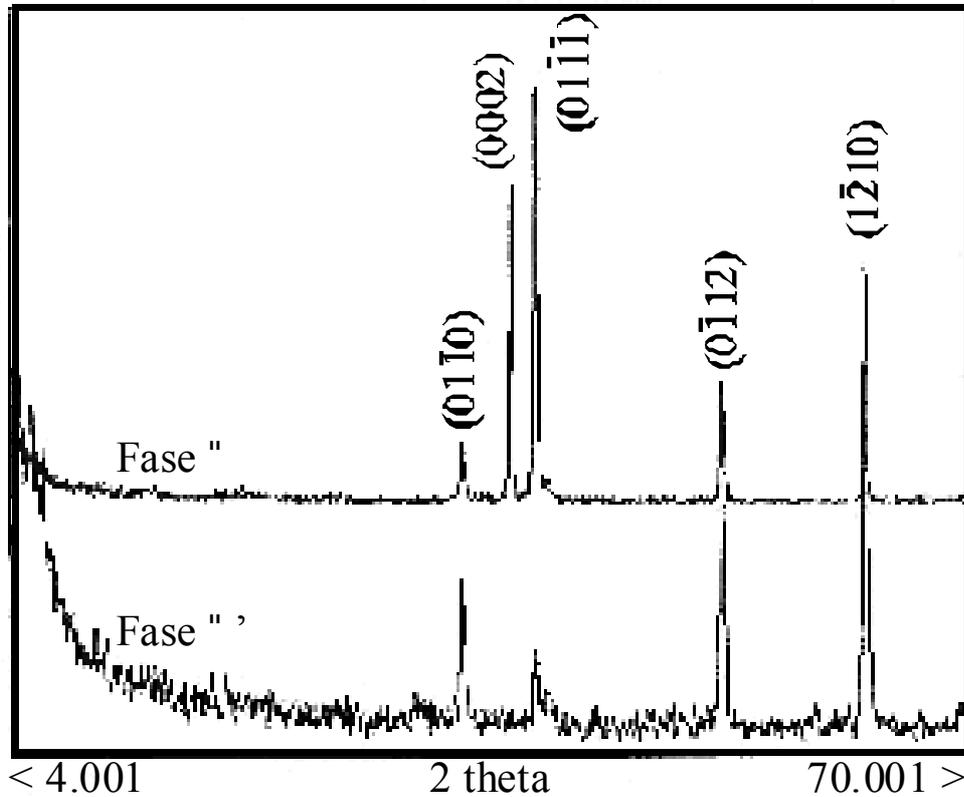


Figura 2-21: espectros de difracción de la fase α original y de la fase martensítica α' obtenida después de la realización de un temple.

En el sistema hexagonal la distancia interplanar entre planos $\{hkil\}$ esta relacionada con los parámetros cristalográficos a y c , según la ecuación (2.2) [120],

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.2)$$

Aplicando esta ecuación se han determinado los parámetros cristalográficos para cada una de las fases (tabla 2-5).

Tabla 2-5

fase α	a: 2.956	c: 4.692	c/a: 1,587
fase martensítica α'	a: 2.953	c: 4.701	c/a: 1,592

si comparamos dichos valores con los mencionados en la bibliografía para el titanio puro (99,9%) [5], podemos ver cómo el paladio ha provocado una ligera variación en las dimensiones de la celda unitaria del titanio (tabla 2-6), si bien sigue manteniéndose constante la relación c/a .

Tabla 2-6

fase α (Ti _{puro})	a: 2,950	c: 4,683	c/a: 1,587
fase α (Ti-0.2Pd)	a: 2.956	c: 4.692	c/a: 1,587

2.1.3.2 Difracción de electrones.

Los parámetros cristalográficos del material también se han determinado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Esta técnica se basa en el hecho de que al incidir un haz de electrones sobre los diferentes planos cristalográficos de una muestra cristalina, se produce un proceso de difracción, con lo cual se puede aplicar la ley de Bragg.

La difracción del haz de electrones da lugar a un diagrama de difracción, en el cual cada punto corresponde a la difracción producida en una familia de planos, los cuales son casi paralelos al haz de electrones incidente (haz primario). En cristalografía estos planos que contienen una dirección común se denominan planos de zona y dicha dirección es el eje de zona (B) (figura 2-22). La difracción se produce únicamente en aquellas familias de planos en los que el haz primario coincide con el eje de zona [120].

Apartado 2.1 Caracterización estructural: transformación de fase

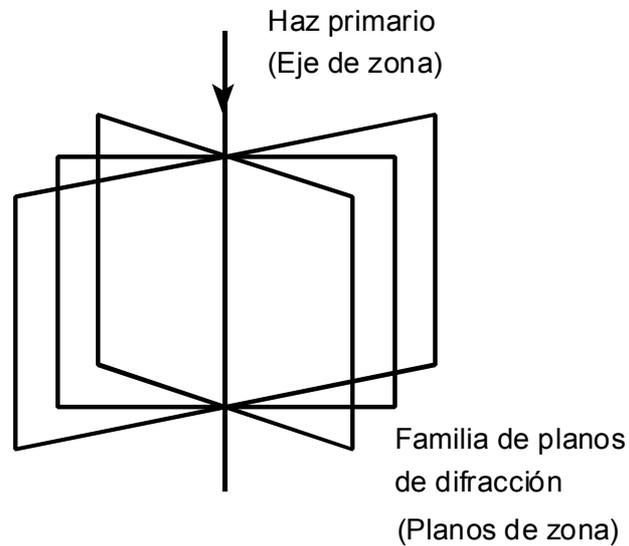


Figura 2-22: Haz primario como eje de zona

Una característica importante de la difracción de electrones es el pequeño ángulo de difracción obtenido, lo cual es consecuencia de la pequeña longitud de onda de los electrones. Este hecho hace posible que en la ecuación de Bragg la función $\text{sen } \theta$ se pueda sustituir por θ .

En la figura 2-23 se puede ver un esquema del proceso de difracción, en el cual se indica el haz primario, el haz difractado, la muestra responsable de la difracción, la placa fotográfica y los ángulos de Bragg θ y de difracción 2θ . L es la distancia entre la muestra y la placa fotográfica, normalmente conocida como longitud de cámara, y R es la distancia en la placa entre el haz transmitido y el punto de difracción.

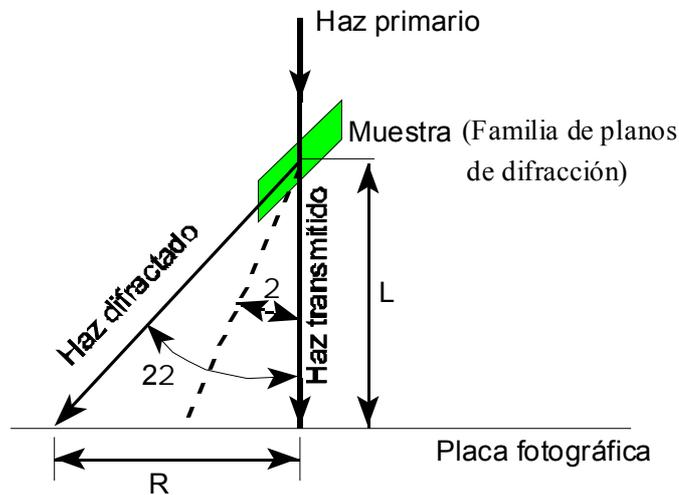


Figura 2-23: Esquema del proceso de difracción de electrones [120].

De la figura anterior se puede deducir que el ángulo de Bragg θ es igual a $R/2L$ y la ecuación de Bragg puede ser planteada como:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta = 2 d \theta = \frac{2 d R}{2 L} \quad (2.3)$$

considerando que n siempre es igual a 1, la ecuación anterior será,

$$\lambda L = R d \quad (2.4)$$

Para los electrones monoenergéticos usados en microscopía electrónica, el producto λL es una constante, la cual se denomina constante de difracción o constante de cámara.

Apartado 2.1 Caracterización estructural: transformación de fase

Para determinar la constante de cámara del microscopio se ha de utilizar una sustancia patrón, la cual ha de ser químicamente estable, inalterable al haz de electrones, fácil de preparar por microscopía electrónica y de la que se conozca perfectamente su estructura cristalográfica. Conociendo el tipo de estructura cristalina y sus parámetros cristalográficos se pueden determinar los espaciados interplanares ($d_{(hkl)}$).

En nuestro caso se ha utilizado una muestra policristalina de TlCl, sustancia que presenta una estructura cristalográfica cúbica del tipo CsCl, con una constante reticular de 0.3841 nm.

El diagrama de difracción de electrones de esta muestra está constituido por anillos concéntricos (figura 2-24), de forma que conociendo las distancias interplanares (d_1, d_2, d_3, \dots), midiendo los radios de los anillos (R_1, R_2, R_3, \dots) y aplicando la ecuación de Bragg, se puede determinar la constante de cámara independientemente para cada anillo, de forma que la constante de cámara del microscopio se obtendrá a partir del valor medio de todas las constantes de cámara obtenidas para los diferentes anillos. En la tabla 2-7 se indican los resultados de la calibración para una longitud de cámara de 100 cm.

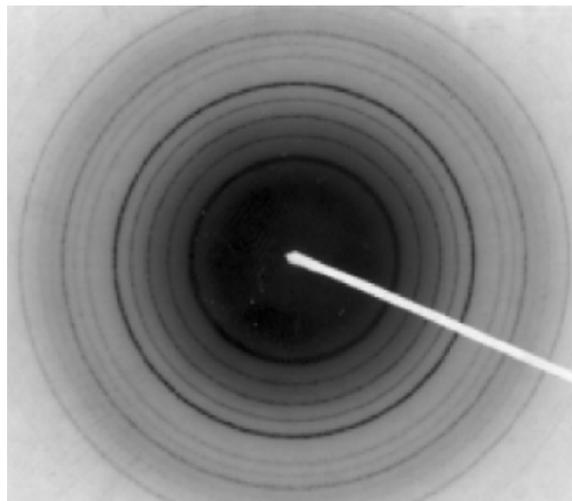


Figura 2-24: Diagrama de difracción de electrones de una muestra policristalina de TlCl, para una longitud de cámara de 100 cm.

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

Tabla 2-7

n° de anillo	Radio del anillo (mm)	Planos de difracción	Distancia interplanar (nm)	R.d = $\lambda.L$ (mm x nm)
1	8.5	(100)	0.384	3.264
2	11.7	(110)	0.272	3.182
3	14.4	(111)	0.222	3.197
4	16.8	(200)	0.192	3.226
5	18.7	(210)	0.172	3.216
6	20.6	(211)	0.157	3.226

En la tabla 2-8 se muestran los valores medios de la constante de cámara utilizados en este estudio,

Tabla 2-8.

Longitud de cámara (cm)	Potencial acelerador (kV)	Constante de cámara (mm x nm)
80	120	2.606
100	120	3.235

Una vez conocemos la constante de cámara del microscopio, podemos analizar los diagramas de difracción correspondientes a la aleación a estudiar. En nuestro caso la aleación Ti-0.2Pd presenta una estructura cristalina hexagonal compacta, de manera que el primer paso consiste en identificar el eje de zona del diagrama de difracción, a partir de su comparación con los diagramas teóricos de difracción para el sistema hexagonal [120] (figura 2-25).

Apartado 2.1 Caracterización estructural: transformación de fase

Midiendo la distancia de separación entre los puntos de difracción (R) correspondientes a los planos cristalográficos (hkl) y aplicando la ecuación de Bragg podremos determinar las distancias interplanares $d_{(hkl)}$,

$$d (hkl) = \frac{\lambda L}{R} \quad (2.5)$$

y a partir de los valores de distancias interplanares podremos determinar los parámetros cristalográficos a y c del material,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.6)$$

La distancia R se debe medir cogiendo el máximo de puntos posibles, con la finalidad de minimizar el error de medida, y posteriormente dividir por el número de veces que se repite la distancia R .

En las figuras 2-26 y 2-27 se muestran dos diagramas de difracción de electrones obtenidos para la muestra sin tratar térmicamente (fase α) y en las tablas 2-9 y 2-10 se indican los valores medios de R calculados junto con el plano responsable de la difracción,

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

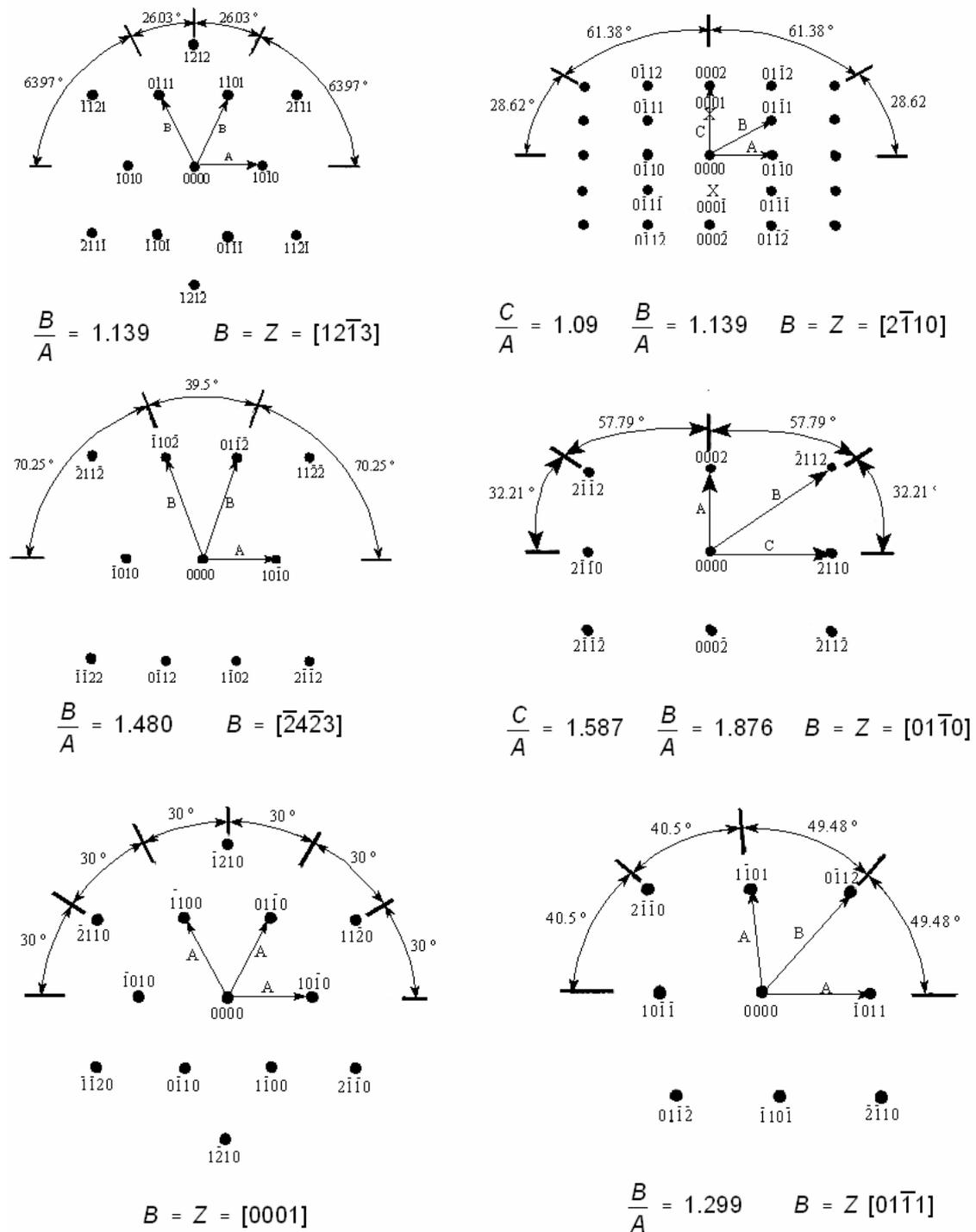


Figura 2-25: Patrones de difracción de electrones para la estructura cristalina h.c [120].

Apartado 2.1 Caracterización estructural: transformación de fase

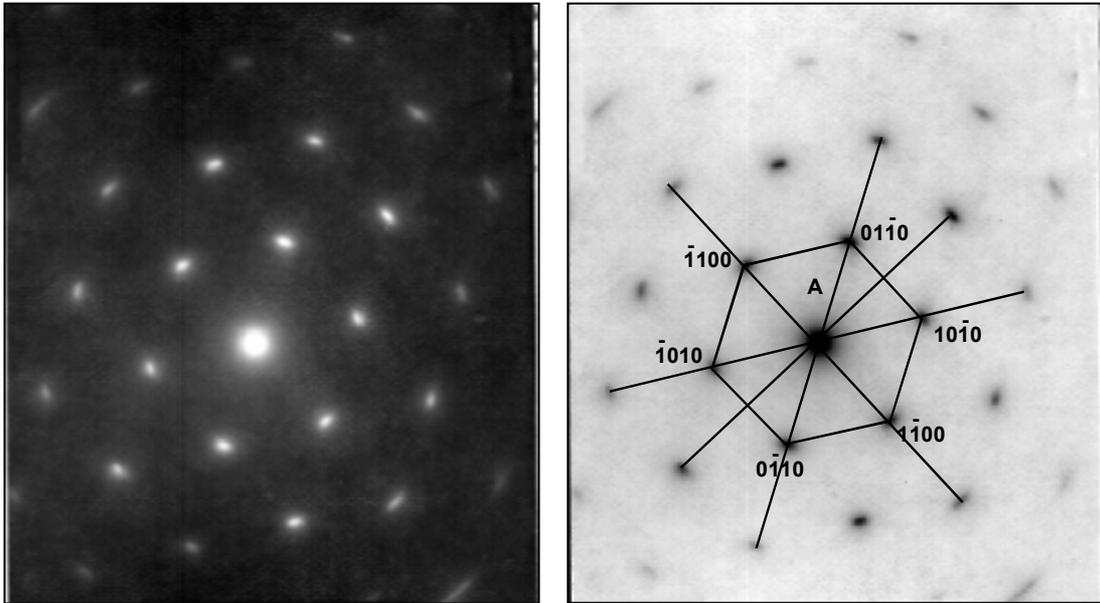


Figura 2-26: Diagrama de difracción de electrones para la fase α . Eje de zona B = [0001].

Tabla 2-9

Eje de zona (B)	Plano de difracción	\bar{R} (mm)	L (cm)	$Rd=\lambda.L$ (mm x nm)	$d = \lambda L/R$ (nm)
[0001]	(01 $\bar{1}$ 0)	14.1	100	3.235	2.294

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

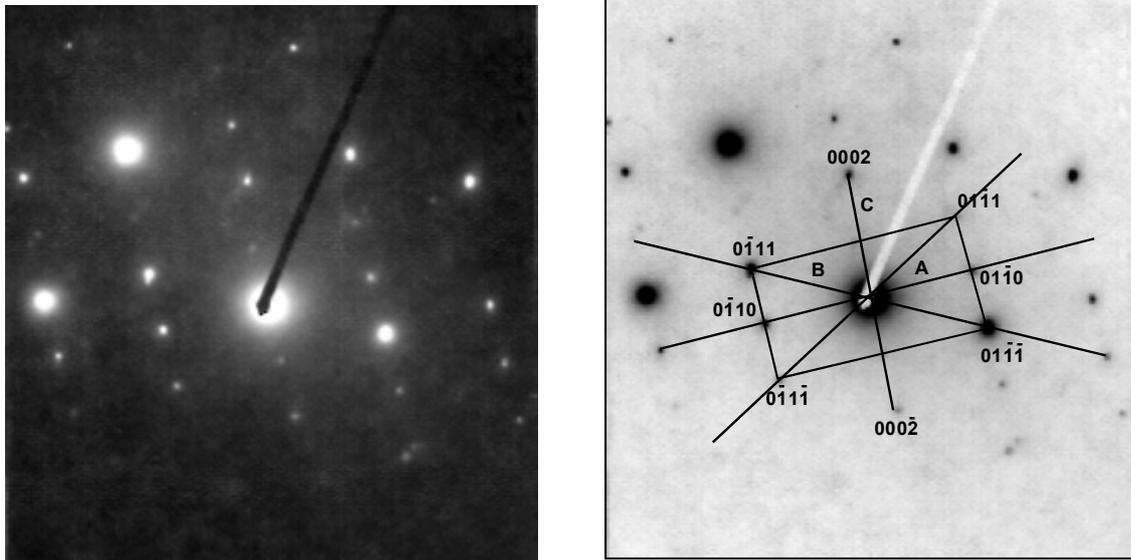


Figura 2-27: Diagrama de difracción de electrones para la fase α . Eje de zona B = $[2\bar{1}10]$.

Tabla 2-10

Eje de zona (B)	Plano de difracción	\bar{R} (mm)	L (cm)	$Rd = \lambda \cdot L$ (mm x nm)	$d = \lambda L/R$ (nm)
$[2\bar{1}10]$	(0002)	14.35	100	3.235	2.254

A partir de la distancia interplanar y aplicando la ecuación 2.6 podremos calcular el valor de los parámetros reticulares para la estructura hexagonal correspondiente a la fase α . En la tabla 2-11 se indican los valores calculados.

Tabla 2-11

Fase	Eje de zona (B)	$d_{(hkl)}$ (nm)	Parámetros reticulares (nm)
α	[0001]	2.294	$a = 0.293$
α	$[2\bar{1}10]$	2.254	$c = 0.459$

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

Tabla 2-12

Eje de zona (B)	Plano de difracción	\bar{R} (mm)	L (cm)	$Rd = \lambda \cdot L$ (mm x nm)	$d = \lambda L/R$ (nm)
[0001]	(1 $\bar{1}$ 10)	12.75	80	2.606	2.542
[01 $\bar{1}$ 1]	($\bar{1}$ 011)	14.3	100	3.235	2.262

Aplicando la ecuación 2.6 podemos calcular el valor de los parámetros reticulares para la estructura hexagonal correspondiente a la fase martensítica α' . En la tabla 2-13 se indican los valores calculados.

Tabla 2-13

Fase	Eje de zona (B)	$d_{(hkil)}$ (nm)	Parámetros reticulares (nm)
α'	[0001]	2.542	$a = 0.294$
α'	[01 $\bar{1}$ 1]	2.262	$c = 0.494$

Los valores calculados para ambas fases difieren ligeramente de los obtenidos por difracción de rayos X (tabla 2-5), lo cual es consecuencia del mayor error de medida realizado mediante este método al determinar manualmente, sobre los diagramas de difracción de electrones, los valores de R.

2.1.4 Análisis de resultados

Igual que el titanio c.p., a temperatura ambiente la aleación de Ti-0,2Pd presenta una microestructura constituida por una única fase, denominada fase α . Al aumentar la temperatura, ambos materiales experimentan una transformación de fase α (h.c.) μ β (c.c.). A diferencia del titanio c.p. en que esta transformación se produce a una temperatura constante de 882,5 °C [5], la aleación Ti-0,2Pd presenta un intervalo de transición, el cual parece iniciarse a una temperatura cercana a los 750 °C y finalizar un poco por encima de 900 °C (β -transus).

En función de la temperatura, varían tanto la forma de nucleación de la fase β como la cinética del proceso de transformación. Al someter el material a un tratamiento de temple, la fase β experimenta una transformación martensítica, con lo cual a temperatura ambiente veremos la correspondiente fase α' . En la figura 2-30 se muestra esquemáticamente el diagrama de equilibrio del titanio con un 0,2% en peso de paladio, mostrando las micrografías correspondientes a las diferentes microestructuras obtenidas para las distintas temperaturas de tratamiento térmico.

A 750 y 800 °C la nucleación se produce tanto en el interior como en las fronteras de los granos de fase α , con un crecimiento del tipo Widmanstätten. A 750 °C el proceso de crecimiento de la fase β es bastante lento y hasta los 10 minutos de tratamiento no se puede observar la aparición de agujas, mientras que a 800 °C, a los 5 minutos, ya puede detectarse una pequeña cantidad de dicha fase. En ambos casos el crecimiento de fase β se estabiliza a los 240 minutos de tratamiento.

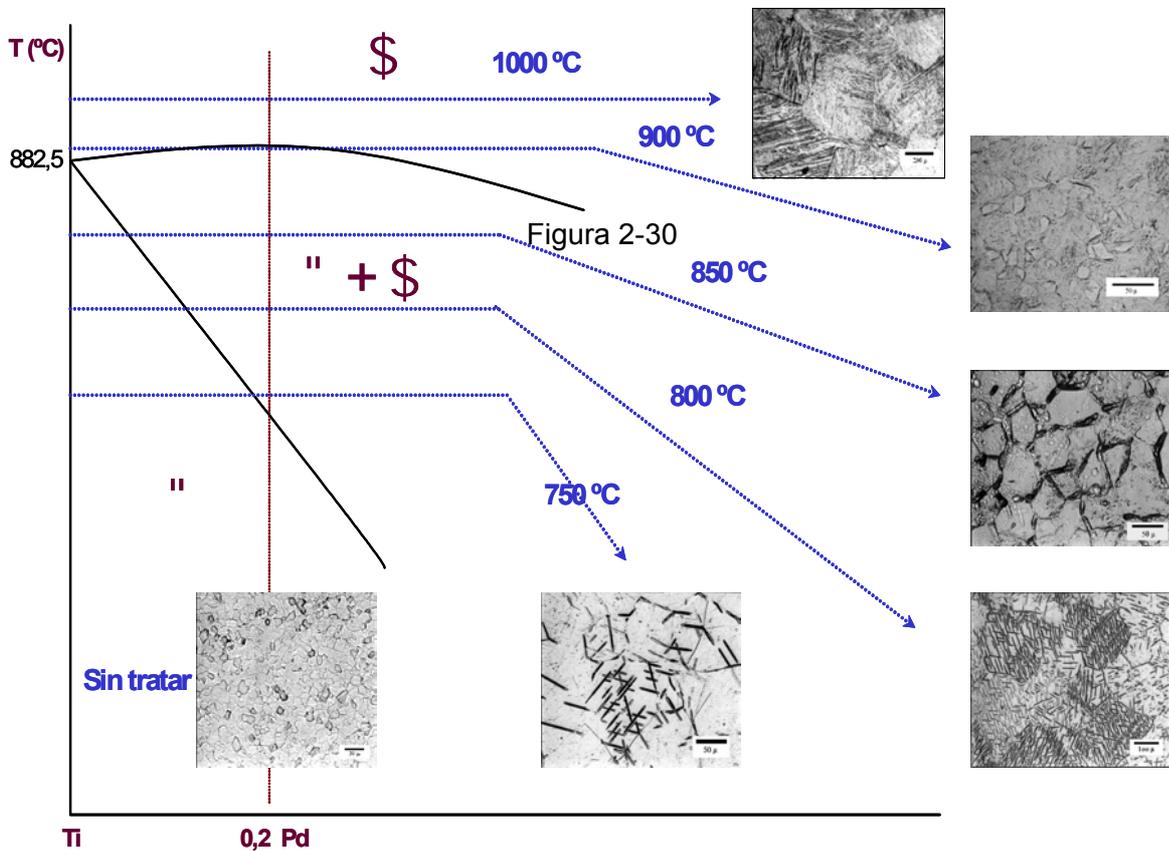


Figura 2-30

A 850 °C la nucleación de la fase β se produce mayoritariamente en la frontera de grano de la fase α , con una velocidad de crecimiento en las etapas iniciales (entre 5 y 30 minutos) netamente superior en comparación con las dos temperaturas anteriores. La estabilización en el crecimiento de la fase β ocurre a partir de los 240 minutos de permanencia.

A 900 °C el material está cerca de la temperatura β -transus, por lo cual la mayor parte está constituido por fase β , si bien quedan aun pequeñas regiones de fase α sin transformar, mientras que, a temperaturas de 1000 y 1100 °C, el material se encuentra ya totalmente dentro de la región monofásica β .

Apartado 2.1 Caracterización estructural: transformación de fase

Al someter el material a un tratamiento de temple, la fase β experimenta una transformación martensítica, dando diferentes tipos de crecimiento en función de la temperatura a la cual se había calentado el material. Así a temperaturas entre 750 y 800 °C de las agujas de fase β parece obtenerse una única placa de fase martensita $\alpha_{\bar{y}}$ a 850 °C de la fase β se obtienen placas entrecruzadas de fase $\alpha_{\bar{y}}$ y a partir de 900 °C se forman granos de fase $\alpha_{\bar{c}}$ con un crecimiento martensítico de tipo masivo.

Mediante difracción de R.X. y difracción de electrones se han obtenido los parámetros reticulares de la fase α (a: 0.2956 nm; c: 0.4692 nm) y de la fase martensítica $\alpha_{\bar{c}}$ (a: 0.2953 nm; c: 0.4701 nm). Ambas fases presentan una estructura cristalina hexagonal compacta, no observándose diferencias significativas entre sus parámetros reticulares, si bien, en comparación con el Titanio c.p. (fase α : a: 0.2950 nm; c: 0.4683 nm), el Paladio provoca una pequeña distorsión de la estructura cristalina del Titanio.

2.2 ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE GRANO

La importancia tecnológica del proceso de crecimiento de grano en un material policristalino deriva de la variación de las propiedades del material en función del tamaño de grano. La microestructura de los materiales policristalinos es un factor clave en su tecnología y determina un amplio rango de propiedades incluyendo la resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, dureza, conductividad eléctrica y susceptibilidad magnética. En materiales para aplicaciones estructurales a baja temperatura, para optimizar las propiedades mecánicas, normalmente se requiere un tamaño de grano pequeño. Por lo tanto, entender el proceso de crecimiento de grano es un pre-requisito necesario, no tan sólo por su interés intrínseco, sino también por su importancia en el control de la microestructura y de las propiedades de los materiales metálicos.

La fuerza impulsora de este proceso resulta de la disminución de la energía libre, como consecuencia de la reducción del área de la frontera de grano. El crecimiento de grano se produce por difusión cuando la temperatura es suficientemente elevada y el tiempo de tratamiento térmico suficientemente largo. De esta manera, al disminuir el número de granos por unidad de volumen, el tamaño de los granos aumenta y comporta una reducción del área de la frontera de grano por unidad de volumen, así como una disminución de la energía almacenada por unidad de volumen, que lleva a que el material alcance un estado de elevada estabilidad termodinámica.

El proceso de crecimiento de grano puede ocurrir mediante dos mecanismos distintos: crecimiento de grano normal y crecimiento de grano anormal o recristalización secundaria. Durante el crecimiento de grano normal, la microestructura cambia de manera bastante uniforme, dando un estrecho rango

Apartado 2.2 Estudio de la cinética de crecimiento de grano

de formas y tamaños de grano, independientes del tiempo de tratamiento. Durante el crecimiento de grano anormal, únicamente unos pocos granos de la microestructura crecen dando lugar a una distribución bimodal del tamaño de grano.

2.2.1 Método experimental

Para la realización del estudio sobre el proceso de crecimiento de grano con la temperatura en la aleación Ti-0.2Pd, el material se ha cortado en muestras de 1,3x1,3 cm las cuales se someten a diversos tratamientos térmicos. Se han utilizado dos muestras como referencia y las otras se han sometido a tratamientos térmicos a: 700, 750, 800 y 850 °C para el estudio de la cinética de crecimiento de grano en la regiones α y $\alpha + \beta$, y a temperaturas de 1000 y 1100 °C para el estudio de la cinética de crecimiento de grano en la región β . Para cada temperatura se han hecho diferentes ensayos con tiempos de mantenimiento de 5, 10, 15, 30, 60 y 120 minutos.

Para la realización de los tratamientos térmicos se introdujeron las muestras dentro de un horno tubular, manteniéndolas a dichas temperaturas y durante los tiempos especificados. Para evitar su posible oxidación se mantuvo dentro del horno una atmósfera controlada de argón. Posteriormente se realizó un temple de las muestras enfriándolas en un baño de agua a temperatura ambiente.

Una vez realizado el tratamiento térmico, las diferentes muestras fueron embutidas en una resina plástica, desbastadas y pulidas metalográficamente con pasta de diamante. Finalmente se atacaron con una mezcla de HF, HNO₃ y H₂O. La observación metalográfica se realizó mediante microscopía óptica. El área de los granos y su diámetro equivalente se obtuvieron a partir del estudio de las

muestras mediante la técnica de Análisis de Imagen empleando el programa informático CUE-2 (figura 2-31).



Figura 2-31: Sistema de análisis de imagen

2.2.2 Crecimiento de grano en las regiones α y $\alpha + \beta$.

En la tabla 2-14 se muestran los resultados del estudio sobre la variación del tamaño de grano con el tiempo y la temperatura del tratamiento térmico para la fase α . Estos valores se representan gráficamente en la figura 2-32. Los valores indicados corresponden al valor medio obtenido después de haber analizado 20 campos diferentes de cada muestra.

Tabla 2-14: Valor medio del diámetro equivalente ($m\mu$) para diferentes tiempos y temperaturas (región de fase α y fase $\alpha + \beta$).

	0'	5'	10'	15'	30'	60'	120'
700 °C	20	19	25	26	24	30	46
750 °C	20	25	28	29	32	57	103
800 °C	20	23	26	35	87	101	143
850 °C	20	27	51	50	45	50	51

Apartado 2.2 Estudio de la cinética de crecimiento de grano

El tamaño de grano se incrementa cuando aumenta la temperatura del tratamiento térmico y el tiempo de permanencia a esa temperatura. Partiendo de un valor medio inicial del tamaño de grano de la aleación que representa un área de $326 \mu\text{m}^2$, este valor se incrementa después de 120 minutos de tratamiento térmico hasta $1.776 \mu\text{m}^2$ para una temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$, hasta $8.911 \mu\text{m}^2$ para $750 \text{ }^\circ\text{C}$ y hasta $17.179 \mu\text{m}^2$ para $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la figura 2-33 pueden verse las micrografías de dos muestras tratadas a una temperatura de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ y con tiempos de permanencia de 30 y 120 minutos, observándose el crecimiento producido en los granos de fase α .

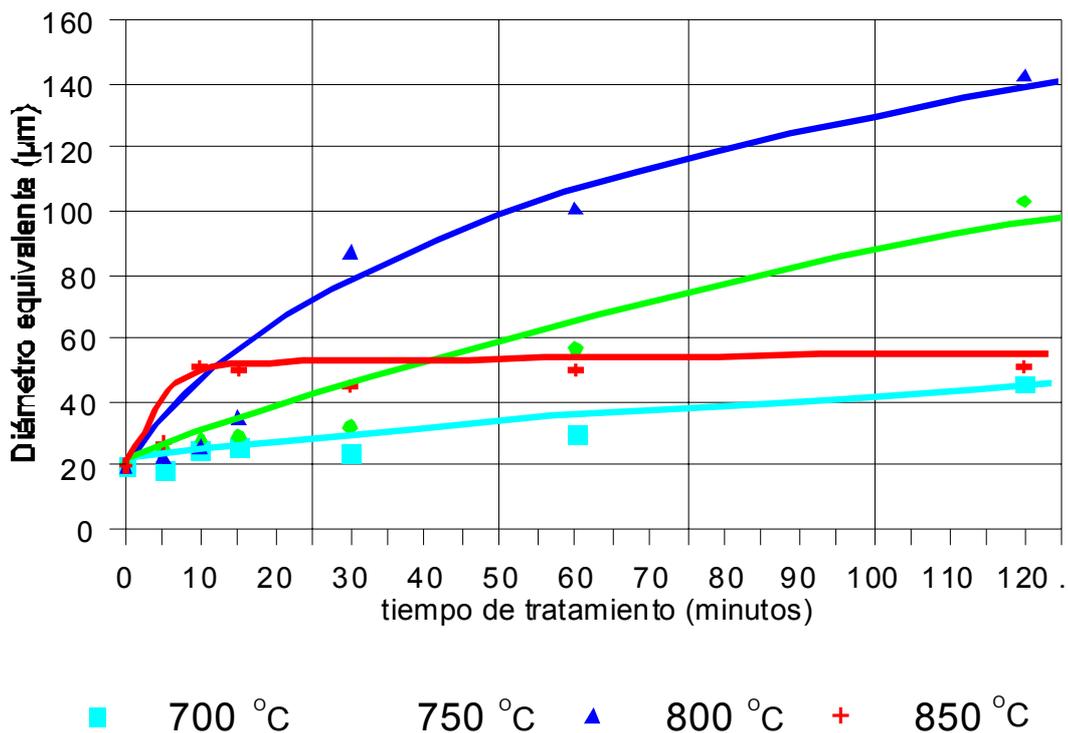


Figura 2-32: Variación del tamaño de grano con la temperatura y el tiempo de tratamiento en las regiones de fase α y fase $\alpha + \beta$.

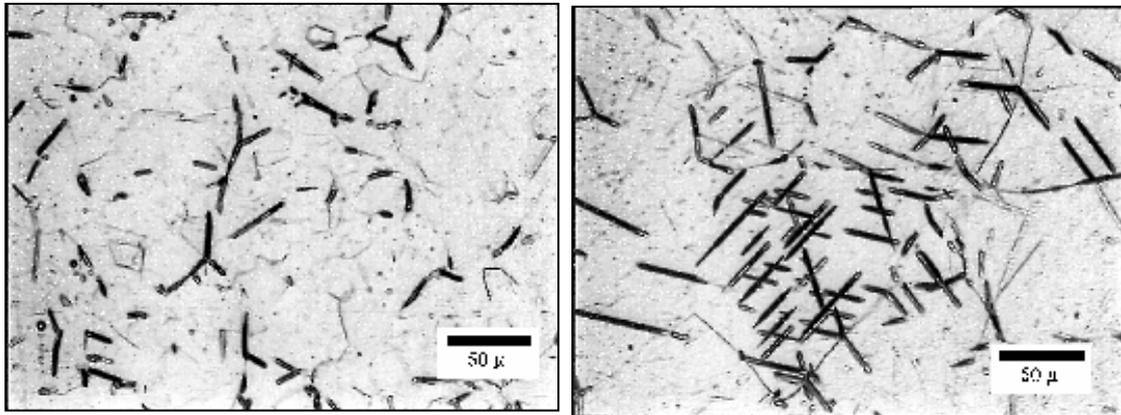


Figura 2-33: Muestras tratadas térmicamente a 750 °C: (a) 30 minutos y (b) 120 minutos. Crecimiento del tamaño de grano de la fase α . Microscopía óptica.

En las muestras tratadas a 850 °C no se observó un gran aumento en el área de los granos de fase α , debido a que cuando se produce la nucleación de la fase β , ésta se realiza preferentemente en las fronteras de grano de la fase α , impidiendo de esta manera que el proceso de difusión, que conduce al crecimiento de los granos, se pueda producir y por tanto se bloquea su crecimiento. Para tiempos cortos (5 minutos), en los que la nucleación de la fase β no es importante, el área media de los granos crece hasta valores de 2081 μm^2 , valor que posteriormente se mantiene prácticamente constante con el tiempo, debido al efecto de la nucleación de la fase β en el límite de grano.

2.2.4 Estudio del crecimiento de grano en la región β .

En la tabla 2-15 se muestran los resultados del estudio sobre la variación del tamaño de grano con el tiempo y la temperatura del tratamiento térmico para la fase β . Estos valores se representan gráficamente en la figura 2-34.

Apartado 2.2 Estudio de la cinética de crecimiento de grano

Tabla 2.15: Valor medio del diámetro equivalente ($m\mu$) para diferentes tiempos y temperaturas (fase β).

	0'	5'	10'	15'	30'	60'	120'
1000 °C	20	425	476	437	673	949	1016
1100 °C	20	651	769	971	1004	1207	1211

En la región de fase β el aumento del tamaño de grano es mucho más notable que en la fase α , llegando el valor medio del área de los granos después de 120 minutos de tratamiento térmico hasta valores de $879.599 \mu\text{m}^2$ para una temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, y hasta $1.232.882 \mu\text{m}^2$ para las muestras calentadas a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

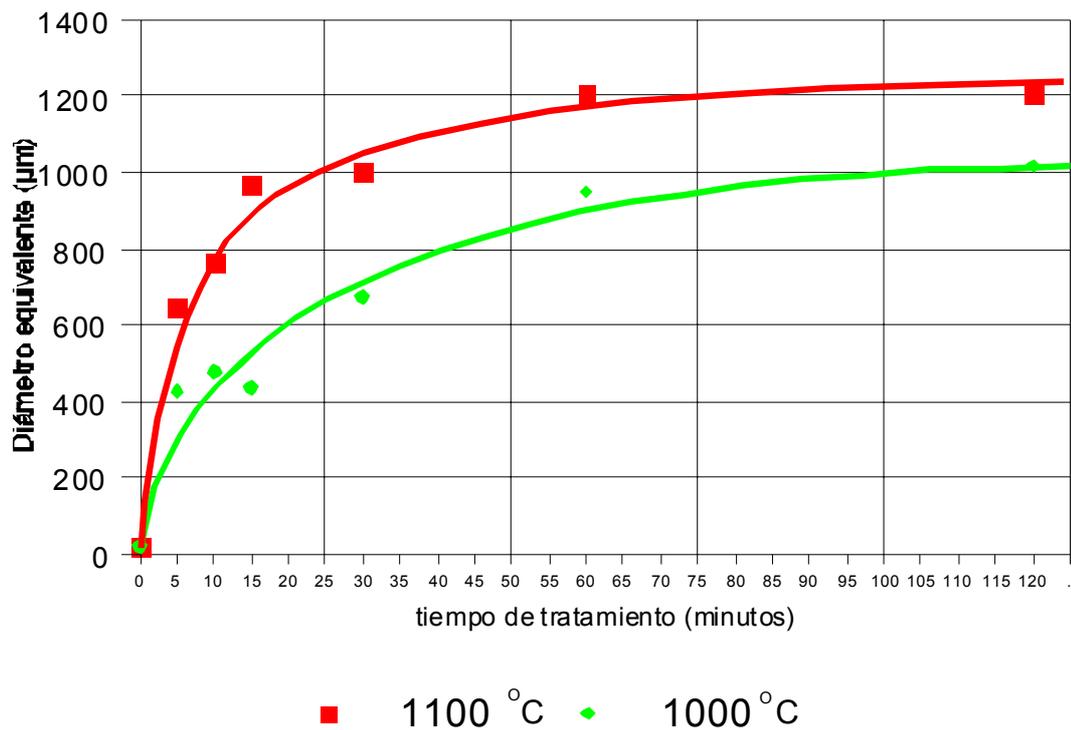


Figura 2-34: Variación del tamaño de grano con la temperatura y el tiempo de tratamiento en la región de fase β .

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

En las figura 2-32 y 2-34 puede observarse cómo el tamaño de grano crece de manera asintótica, disminuyendo la velocidad de crecimiento de grano para tiempos elevados. Esta disminución puede atribuirse al hecho de que al aumentar el tamaño de grano disminuye el área de la frontera de grano por unidad de volumen, lo cual implica una menor energía de la intercara por unidad de volumen, y consecuentemente la fuerza para el crecimiento de grano es menor.

La figura 2-35 corresponde a las muestras tratadas térmicamente a una temperatura de 1000 °C durante 10 y 60 minutos donde se puede observar el considerable aumento del tamaño de los granos, así como su diferente microestructura, la cual corresponde a la fase martensítica α' con una morfología de tipo acicular, consecuencia de la realización del temple desde la región de fase β .

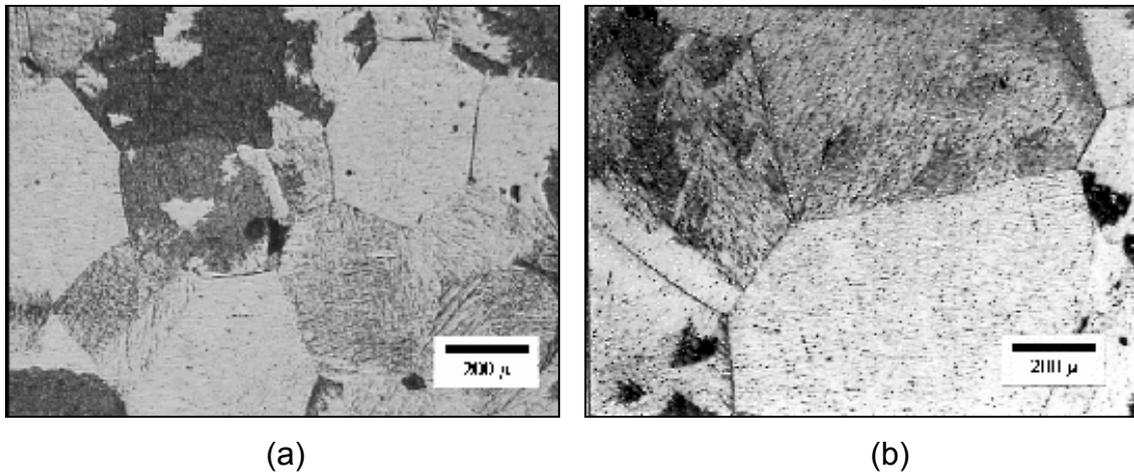


Figura 2-35: Muestra tratadas térmicamente a una temperatura de 1000 °C con tiempos de permanencia de (a) 10 minutos y (b) 60 minutos. Crecimiento notable del tamaño de grano de fase β . Microscopía óptica.

2.2.4 Cálculo del orden de crecimiento y la energía de activación

En el proceso de crecimiento de grano se consideran básicamente dos fuerzas impulsoras: por una parte la correspondiente a la energía almacenada debido al trabajo en frío y por otra la energía asociada a la curvatura del límite de grano.

Cuando se realiza un trabajo mecánico en frío en un material, se introduce una alta densidad de defectos en su red, principalmente dislocaciones, las cuales incrementan su energía. En nuestro caso dicha energía puede considerarse despreciable al haberse efectuado sobre el material un tratamiento térmico de recocido.

Por otra parte, las intercaras poseen una tensión superficial ya que una superficie curva debe tener una fuerza actuando normalmente a ella para vencer la tensión superficial que tiende a mantenerla plana. Bajo la acción de esta fuerza, los átomos tienen tendencia a moverse hacia el lado convexo y el crecimiento inducido por curvatura mueve el límite de grano hacia el lado cóncavo, por lo cual la curvatura del límite de grano da una fuerza impulsora al crecimiento de los granos, que tiene como resultado que los granos pequeños reducen su tamaño y los grandes lo aumentan.

En estas circunstancias la variación del tamaño de grano para granos esféricos debe seguir la ecuación polinómica propuesta por Hu y Rath [121] (2.8),

$$D - D_0 = K t^n \quad (2.8)$$

donde D es el tamaño de grano (μm), D_0 es el tamaño de grano inicial (μm , tiempo cero), k es un factor dependiente de la temperatura, t es el tiempo de

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

tratamiento (minutos) y n el exponente que afecta al tiempo, el cual generalmente es menor que 0,5. Únicamente es igual a 0,5 para metales de muy alta pureza y a altas temperaturas; dicho exponente se ve afectado por diferentes parámetros como son la presencia de impurezas, dislocaciones, textura del material y heterogeneidades en general. La ecuación anterior presenta un límite de validez cuando el grano deja de ser esférico, factor que podrá ser de importancia cuando el tamaño de grano se iguale al grueso de la chapa.

Representando gráficamente el $\log (D-D_0)$ frente el $\log t$, se obtiene una línea recta, de la cual puede calcularse $\log k$ para $t=0$ y n a partir del valor de la pendiente (tabla 2-16). En la figura 2-36 se representa dicha gráfica para el crecimiento de grano en la región de fase β .

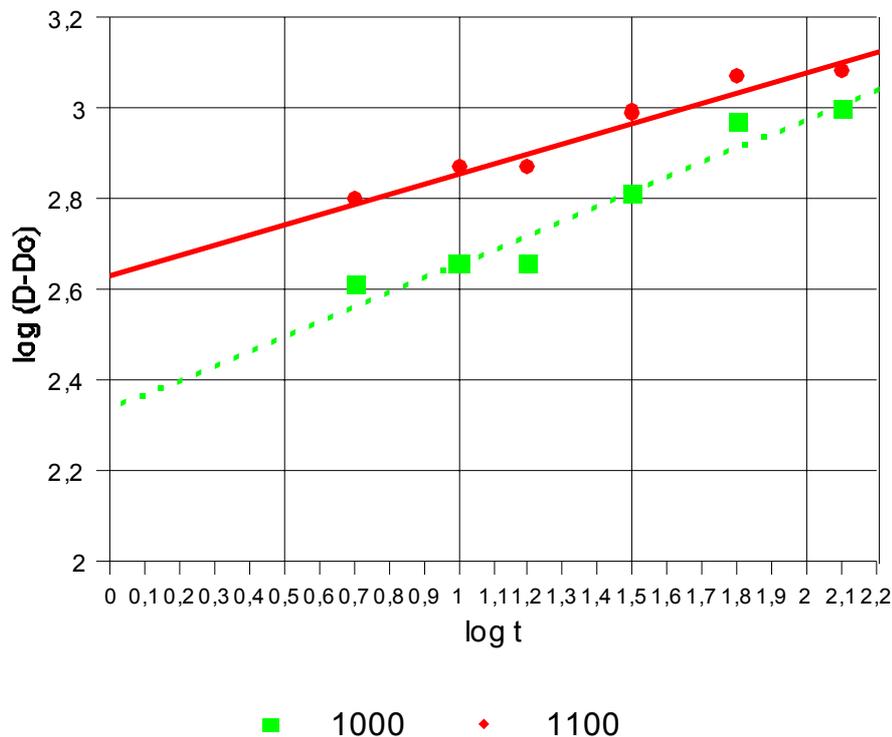


Figura 2-36: Representación gráfica del $\log (D-D_0)$ frente al $\log t$ para las muestras tratadas a temperaturas de 1000 y 1100 °C.

Apartado 2.2 Estudio de la cinética de crecimiento de grano

Tabla 2-16

Temperatura	log k	n
700 °C	0.05	0.15
750 °C	0.20	0.16
800 °C	1.10	0.05
1000 °C	2,35	0,30
1100 °C	2,65	0,25

Si comparamos los parámetros de la cinética de crecimiento de grano de la aleación Ti-0.2Pd con el titanio puro (Tabla 2-17), podemos observar cómo la presencia de Paladio frena el mecanismo de crecimiento de grano, siendo los valores de orden de crecimiento (n) significativamente inferiores respecto al titanio sin alear.

Tabla 2-17

Temperatura (°C)	Ti-0.2Pd		Ti _{puro} [122]	
	log k	n	log k	n
700	0.05	0.15	0.03	0.30
750	0.20	0.16	0.98	0.35
800	1.10	0.05	0.98	0.50
1000	2.35	0.30	3.41	0.60
1100	2.65	0.25	4.2	0.50

Esto puede atribuirse al hecho de que el Paladio se concentra en la frontera de grano de la fase α , reduciendo su movilidad. Debido a la segregación de límite de grano, una concentración de Paladio muy baja dentro del volumen de los granos da lugar a un contenido significativo dentro de la frontera de grano. Mediante la

realización de microanálisis EDS se han determinado las diferencias de concentración de Paladio existentes entre la frontera de grano y la matriz de la aleación. En la figura 2-37 se puede ver como el contenido de paladio en la frontera de grano es aproximadamente de 1,1 % disminuyendo rápidamente a valores de 0,1% en la matriz [123]. Por consiguiente, conforme se mueva el límite de grano, tenderá a arrastrar dichos átomos, por lo cual la fuerza de arrastre reducirá en gran medida la movilidad del límite de grano.

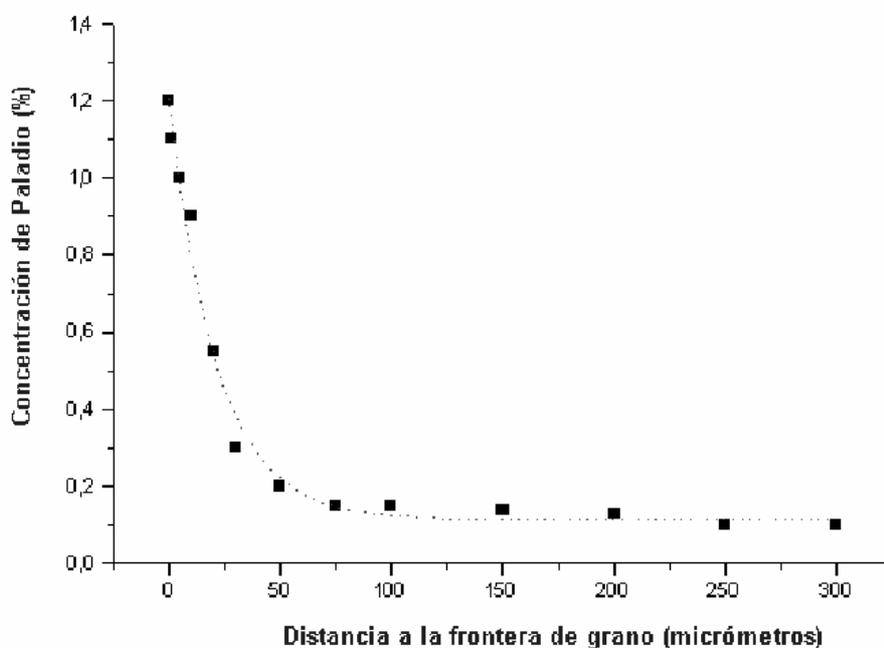


Figura 2-37: Evolución de la concentración de Paladio en función de la distancia a la frontera de grano de la fase α .

Por otra parte, considerando que la difusión atómica a través del límite de grano es un proceso activado, y que n es independiente de la temperatura, la constante k podrá expresarse como una función que seguirá una ecuación análoga a la de Arrhenius,

Apartado 2.2 Estudio de la cinética de crecimiento de grano

$$K = K_0 e^{\frac{-E_a}{R T}} \quad (2.9)$$

donde E_a es la energía de activación, T es la temperatura en grados Kelvin, K_0 es una constante y R es la constante de los gases. Substituyendo esta expresión en la ecuación de Hu y Rath y representando gráficamente $\ln (D-D_0)$ frente a $1/T$ obtendremos una línea recta, la pendiente de la cual será $-E_a/R$.

Los valores de energía de activación calculados para el crecimiento de grano como consecuencia de los tratamientos térmicos realizados son: 133 kJ/mol para la fase α y 56 kJ/mol para la fase β . La notable diferencia entre los dos valores puede atribuirse a la diferente estructura cristalina que presenta cada fase. La fase α tiene una estructura hexagonal pseudocompacta mientras que la fase β tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo. Esta última estructura es más abierta que la hexagonal, lo cual favorece el proceso de difusión y por consiguiente presenta una menor energía de activación y una mayor velocidad de crecimiento.

La adición de elementos de aleación que formen solución sólida con el titanio provoca una disminución en la velocidad de crecimiento de grano, como consecuencia de una mayor energía de activación. En la tabla 2-18 se indican los valores de energía de activación en la región de fase β calculados por diferentes autores para el Titanio puro y para distintas aleaciones.

Tabla 2-18

Aleación	Ti puro [122]	Ti-0,2Pd	Ti-6Al-4V [122]	Ti-6Al-5Zr- 0,5Mo-0,25Si [124]	Ti-5,6Al- 3,5Zr-1Nb- 0,25Mo-0,3Si [124]
E _a (kJ/mol)	20	56	95	203	211

2.2.5 Análisis de resultados

El estudio realizado en la aleación Ti-0,2Pd sobre la evolución del tamaño de grano de las fases α y β en función de la temperatura, muestra que el tamaño de grano se incrementa al aumentar la temperatura del tratamiento y el tiempo de permanencia a cada temperatura, si bien, en las muestras tratadas en la región bifásica $\alpha + \beta$, la morfología de la nucleación de la fase β influye en el crecimiento de la fase α .

A 750 y 800 °C la nucleación en forma acicular de la fase β no impide el crecimiento de los granos de la fase α , el cual se produce de forma uniforme siguiendo un crecimiento de tipo asintótico en función del tiempo, de acuerdo con la ecuación propuesta por Hu y Rath [121].

En las muestras tratadas a 850 °C, la transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$ influye de forma significativa en el crecimiento de grano de la fase α , ya que la nucleación de β , en las fronteras de grano de la fase α original, comporta el bloqueo del proceso de crecimiento, permaneciendo el tamaño de grano prácticamente constante después de un tiempo de 10 minutos.

Apartado 2.2 Estudio de la cinética de crecimiento de grano

En las muestras tratadas en la región de fase β (1000 y 1100 °C) la cinética de crecimiento de grano es mucho más rápida que en la región α , obteniéndose valores de orden de crecimiento alrededor de 0,25 y 0,15 respectivamente. Este diferente comportamiento cabe atribuirlo a la diferente estructura cristalina de ambas fases, presentando la fase β una estructura c.c. menos compacta y más abierta en comparación con la estructura hexagonal compacta correspondiente a la fase α .

A partir del estudio de la evolución del diámetro equivalente de los granos en función del tiempo de tratamiento, se han podido calcular las energías de activación para el proceso de crecimiento de grano correspondientes a la fase α ($E_a = 133 \text{ kJ.mol}^{-1}$) y a la fase β ($E_a = 56 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

En comparación con la cinética de crecimiento de grano para el Titanio c.p., la adición de Paladio frena el aumento del tamaño de grano, obteniéndose valores del 50% en el orden de crecimiento y una energía de activación de aproximadamente el doble que la del Titanio c.p. (Tablas 2-17 y 2-18). Este hecho puede atribuirse a la segregación del paladio existente en las proximidades de la frontera de grano la cual provocará una disminución de su movilidad.

2.3 PROPIEDADES MECÁNICAS

El estudio de las propiedades mecánicas de los materiales es un aspecto importante a considerar ya que puede determinar la correcta utilización de una determinada aleación para una aplicación concreta. En los apartados anteriores se ha visto el efecto que produce la variación de temperatura y la realización de tratamientos térmicos en los cambios microestructurales que experimenta la aleación Ti-0,2Pd, así como la influencia de la temperatura en el proceso de crecimiento de grano. Ambas características pueden tener influencia en las propiedades mecánicas del material por lo cual, el objetivo de este capítulo es estudiar su efecto y establecer la relación existente entre tratamientos térmicos, microestructura y propiedades mecánicas, y así poder optimizar dichas propiedades.

La determinación de las propiedades mecánicas de la aleación Ti-0,2Pd se ha llevado a cabo a partir de la realización de ensayos uniaxiales de tracción y ensayos de dureza sobre muestras que previamente han sido tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. Por otra parte también se ha realizado un estudio de la influencia de los tratamientos térmicos en las propiedades tribomecánicas del material.

2.3.1 Ensayos de tracción uniaxial

2.3.1.1 Método experimental

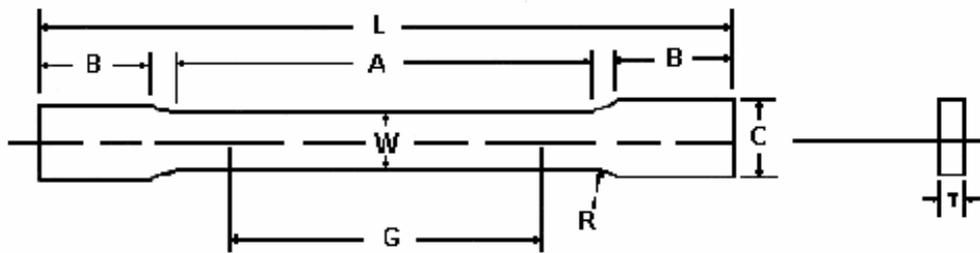
Para la realización de los ensayos de tracción uniaxial se han mecanizado probetas planas de acuerdo con la norma ASTM E 8M-90a, las cuales posteriormente han sido tratadas térmicamente. Los ensayos se han realizado utilizando una maquina marca Zwick modelo Z100 de 10 KN de capacidad y provista de extensometría modelo Zwick 066550.02 (figura 2-38).



Figura 2-38: Máquina de tracción Zwick Z100

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

La velocidad de desplazamiento de las mordazas fue de $5 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$ y el módulo elástico se ha determinado mediante el método de la secante entre valores de $1/6$ y $3/6$ del límite elástico. En la figura 2-39 se representan las dimensiones de la probeta utilizada.



$G = 25,0 \text{ " } 0,1 \text{ mm}$	$R = 6$	$A = 32 \text{ mm}$	$C = 10 \text{ mm}$
$W = 6,0 \text{ " } 0,1 \text{ mm}$	$L = 100 \text{ mm}$	$B = 30 \text{ mm}$	$T = 1,5 \text{ mm}$

Figura 2.39: Dimensiones de la probeta plana de acuerdo con la norma ASTM E 8M-90a.

Las muestras a ensayar, después de ser mecanizadas, se trataron térmicamente en un horno tubular, manteniéndolas a temperaturas de 750, 800, 850 y 900 °C (región $\alpha + \beta$) con un tiempo de permanencia de 120 minutos y a 1000 °C (región β) con un tiempo de permanencia de 30 minutos. Para evitar su posible oxidación se mantuvo dentro del horno una atmósfera controlada de argón. Posteriormente las muestras fueron templadas en un baño de agua a temperatura ambiente.

En las siguientes figuras se representan gráficamente las curvas obtenidas en los ensayos de tracción realizados, así como los resultados correspondientes.

Apartado 2.3 Propiedades mecánicas

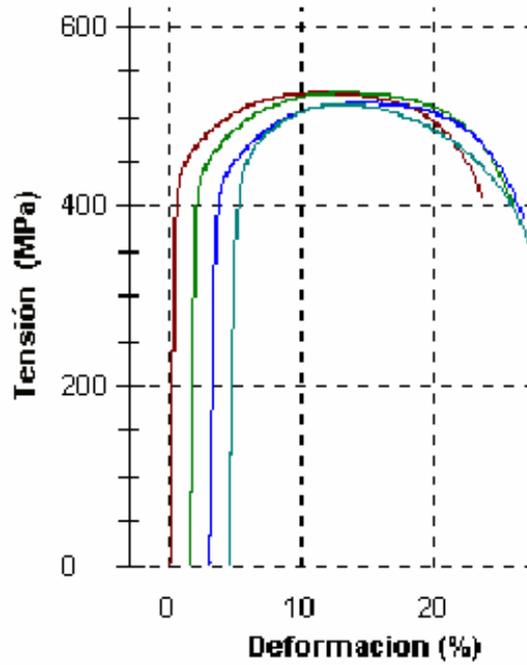


Figura 2-40: Curvas tensión-deformación correspondiente a las muestras sin tratamiento térmico (microestructura: fase α).

Tabla 2-19

N1 probeta	Módulo de Elasticidad GPa	Límite Elástico R_p 0.2 MPa	Resistencia a la tracción, R_m MPa	Deformación ϵ (%)
1	116,72	412,36	526,67	23,76
2	108,08	413,34	526,75	24,49
3	110,12	399,46	516,06	23,81
4	112,23	394,23	514,03	22,86
Media	111,78	404,85	520,88	23,73

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

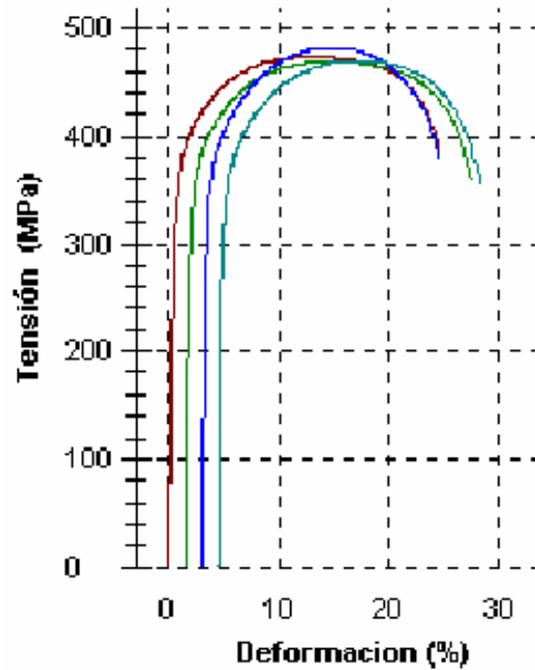


Figura 2-41: Curvas tensión-deformación correspondiente a las muestras tratadas térmicamente a 750 °C durante 120 minutos (microestructura: fases $\alpha + \alpha$ -acicular).

Tabla 2-20

N1 probeta	Módulo de Elasticidad GPa	Límite Elástico $R_p 0.2$ MPa	Resistencia a la tracción, R_m MPa	Deformación ϵ (%)
1	100,62	318,30	473,58	24,77
2	104,59	317,67	468,68	25,97
3	113,54	325,00	475,65	22,63
4	116,72	320,39	469,75	23,85
Media	108,86	320,34	471,92	24,30

Apartado 2.3 Propiedades mecánicas

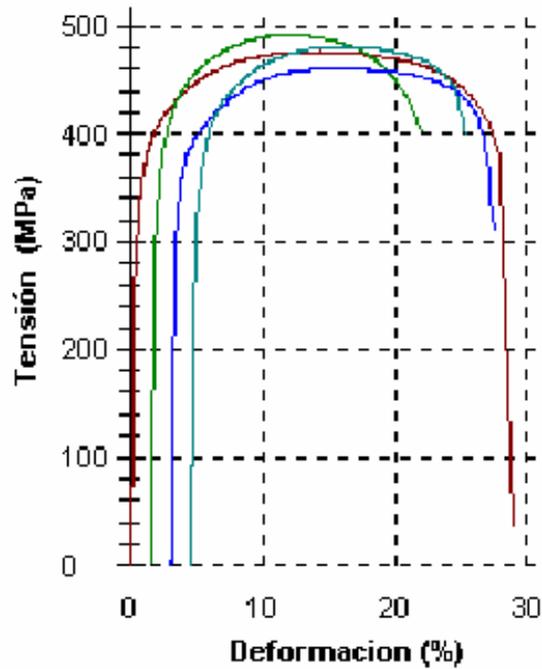


Figura 2-42: Curvas tensión-deformación correspondiente a las muestras tratadas térmicamente a 800 °C durante 120 minutos (microestructura: fase $\alpha + \alpha$ -acicular).

Tabla 2-21

N1 probeta	Módulo de Elasticidad GPa	Límite Elástico $R_p 0.2$ MPa	Resistencia a la tracción, R_m MPa	Deformación ϵ (%)
1	113,83	318,21	476,24	25,90
2	112,23	330,26	487,44	20,44
3	107,56	326,47	470,73	24,58
4	108,08	321,18	480,82	20,83
Media	110,42	324,03	478,81	22,93

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

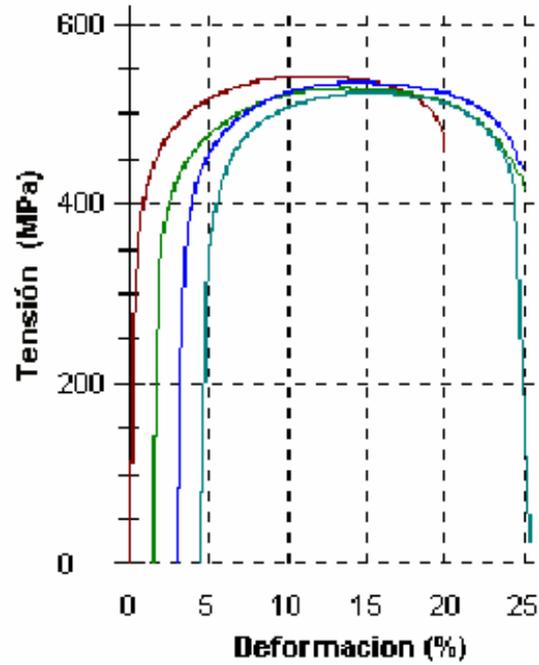


Figura 2-43: Curvas tensión-deformación correspondientes a las muestras tratadas térmicamente a 850 °C durante 120 minutos (microestructura: fase $\alpha + \alpha$ =frontera de grano).

Tabla 2-22

N1 probeta	Módulo de Elasticidad Gpa	Límite Elástico $R_p 0.2$ MPa	Resistencia a la tracción, R_m MPa	Deformación ϵ (%)
1	100,62	353,34	535,03	19,96
2	115,62	348,76	528,65	23,49
3	104,49	350,51	534,62	21,82
4	103,27	349,07	523,05	20,75
Media	106,00	350,42	530,34	21,51

Apartado 2.3 Propiedades mecánicas

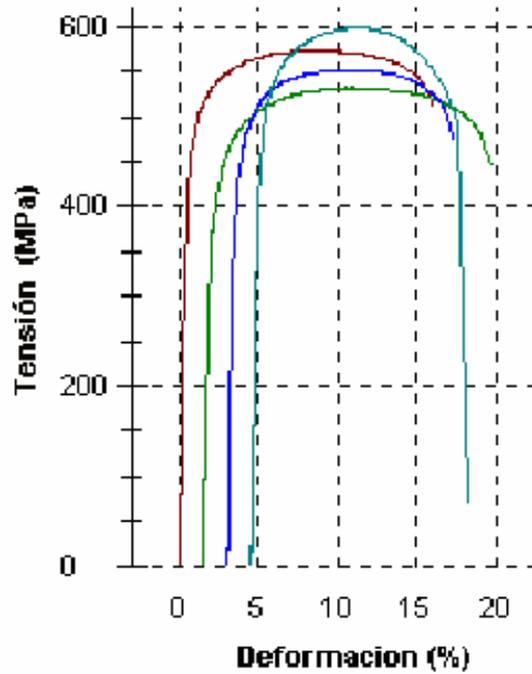


Figura 2-44: Curvas tensión-deformación correspondientes a las muestras tratadas térmicamente a 900 °C durante 120 minutos (microestructura: fase α =con pequeñas regiones de α).

Tabla 2-23

N1 probeta	Módulo de Elasticidad GPa	Límite Elástico R_p 0.2 MPa	Resistencia a la tracción, R_m MPa	Deformación ϵ (%)
1	110,23	431,76	573,66	15,99
2	105,22	412,64	551,86	16,12
3	106,22	419,31	561,90	14,18
4	108,08	451,65	598,91	13,80
Media	107,59	428,84	571,58	15,02

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

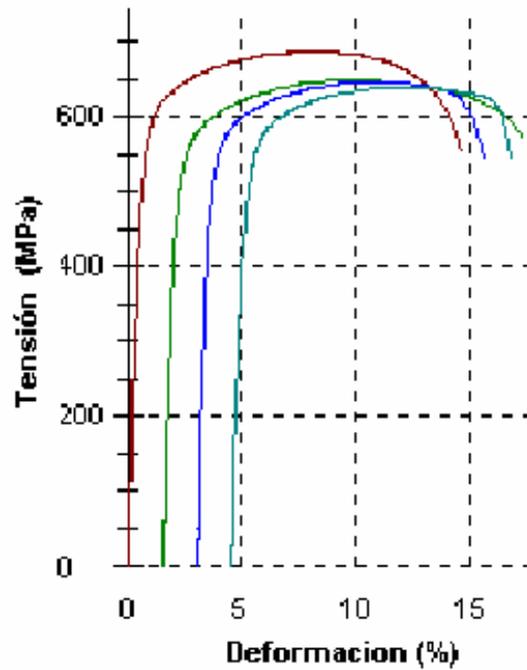


Figura 2-45: Curvas tensión-deformación correspondientes a las muestras tratadas térmicamente a 1000 °C durante 30 minutos (microestructura: fase α).

Tabla 2-24

N1 probeta	Módulo de Elasticidad GPa	Límite Elástico $R_p 0.2$ MPa	Resistencia a la tracción, R_m MPa	Deformación ϵ (%)
1	126,87	490,45	667,03	14,59
2	118,08	477,27	649,04	14,83
3	125,90	457,36	645,98	12,59
4	126,87	451,99	639,24	12,32
Media	124,43	469,27	650,32	13,58

En la gráfica 2-46 se representan los valores promedio de resistencia a la tracción (R_m), límite elástico ($R_p 0.2$) y la deformación (ϵ) obtenidos en los ensayos de tracción.

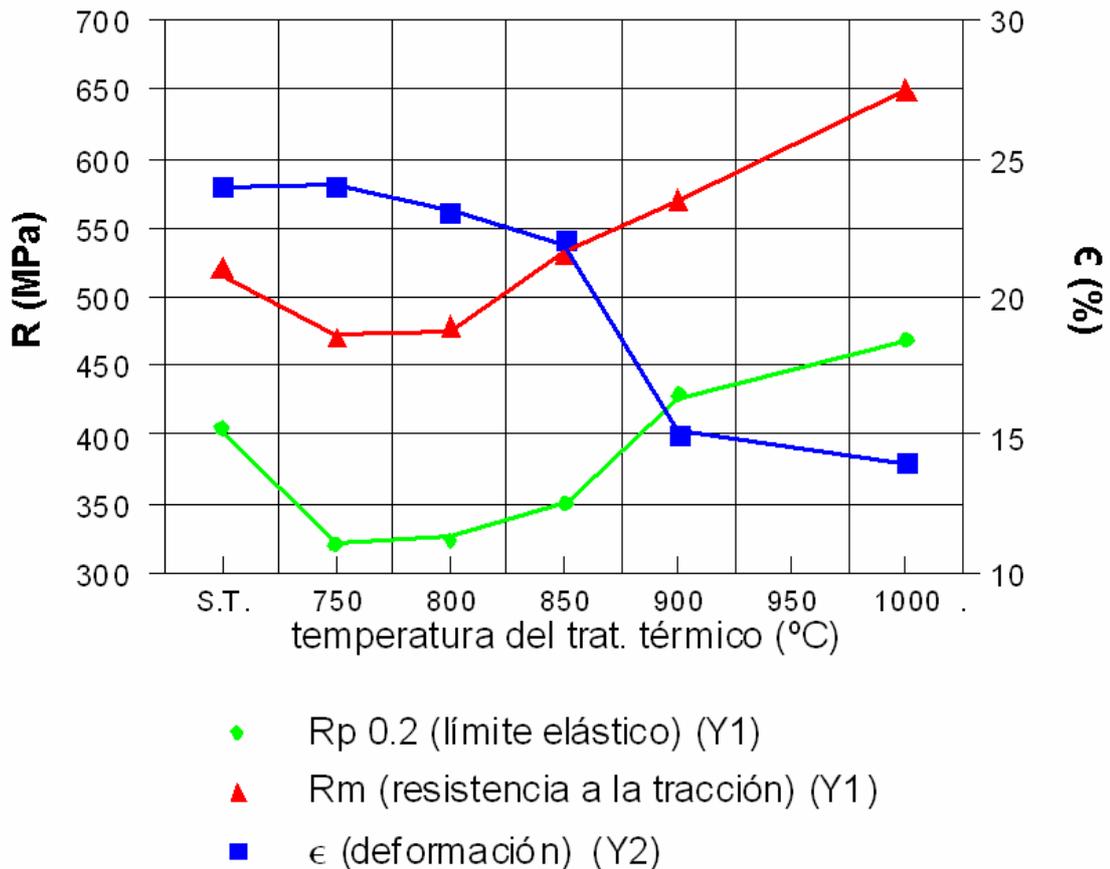


Figura 2-46: Evolución de las propiedades mecánicas en función de la temperatura del tratamiento térmico.

En la figura anterior puede observarse cómo las propiedades mecánicas evolucionan en función de la temperatura de tratamiento térmico. Los valores máximos de resistencia a la tracción corresponden a las muestras tratadas térmicamente en el campo de fase β y que dan lugar, al templear el material, a una estructura formada totalmente por granos de fase martensítica (α').

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

En las muestras templadas desde la región $\alpha + \beta$ (750 y 800 °C) se produce, en comparación con la muestra sin tratar, una disminución de las propiedades mecánicas (R_p y R_m), mientras que en las muestras templadas a partir de 850 °C se produce un aumento progresivo de dichas propiedades.

Esta disminución inicial cabe atribuirle al hecho de que a estas temperaturas se producen dos fenómenos simultáneamente: por una parte empieza a producirse el cambio de fase $\alpha \rightarrow \beta$ que comportaría un aumento de las propiedades mecánicas y por otra hay un sustancial crecimiento del tamaño de los granos de fase α , lo que implica una bajada de las mismas.

En la figura 2-47 se representa el diámetro equivalente, calculado mediante técnicas de análisis de imagen (capítulo 2.2) y la resistencia a la tracción de las muestras sin tratar y tratadas a 750, 800 y 850 °C (tiempo de tratamiento: 120 minutos).

A 750 °C se produce un notable crecimiento del tamaño de grano, lo cual justifica la pérdida de las propiedades mecánicas ya que a esta temperatura hay un bajo porcentaje de martensita.

Si bien a 800 °C el tamaño de grano es algo superior que a 750 °C, la recuperación de las propiedades mecánicas cabe atribuirle a la mayor presencia de agujas de martensita.

Finalmente a 850 °C podemos observar como el crecimiento de los granos de fase α es mucho menor, como consecuencia que la nucleación de la fase β se produce preferentemente en el borde de grano α y bloquea su crecimiento. A esta temperatura el tamaño de grano es aproximadamente el doble que en las muestras sin tratar, pero la presencia de martensita en el borde de grano provoca un aumento de las propiedades mecánicas.

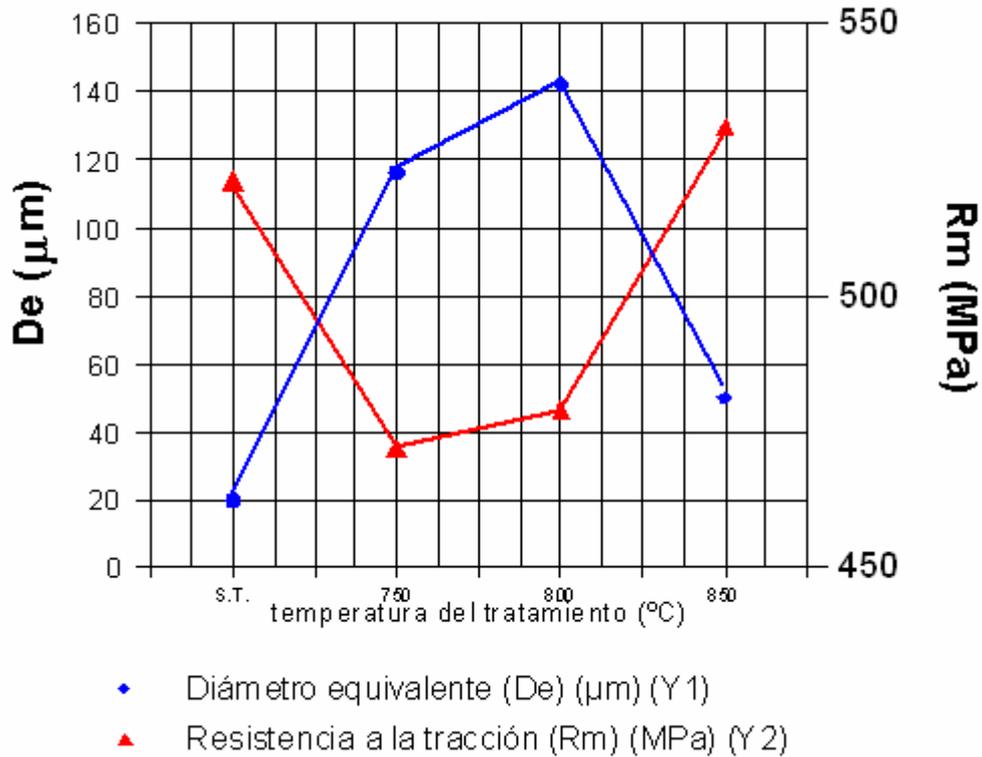


Figura 2-47: Evolución del diámetro equivalente (De) y de la resistencia a la tracción (Rm) en función de la temperatura de tratamiento térmico.

En las muestras tratadas a 900 °C se produce un incremento del porcentaje de fase martensítica y, en consecuencia, de las propiedades mecánicas. Las muestras tratadas a 1000 °C presentan una estructura formada totalmente por granos de fase $\alpha_{\bar{r}}$ con los valores máximos de resistencia a la tracción y límite elástico y una disminución de la ductilidad del material.

Cabe señalar que a 1000 °C el material se encuentra en la región monofásica β (c.c.), en la cual se produce un gran aumento del tamaño de grano: el diámetro equivalente en las muestras tratadas durante 30 minutos es del orden de 600 μm .

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

A pesar de este elevado tamaño de grano, con respecto a las muestras sin tratar (diámetro equivalente: $20\ \mu\text{m}$), la presencia de fase martensítica provoca un considerable aumento de las propiedades mecánicas (R_m y R_p).

Por otra parte también es de remarcar que el Módulo de Elasticidad o Módulo de Young (E) no experimenta una variación tan notable, manteniéndose prácticamente constante en función de la temperatura de tratamiento térmico, a excepción de las muestras tratadas desde la región de fase β , las cuales presentan un aumento del mismo (figura 2-48).

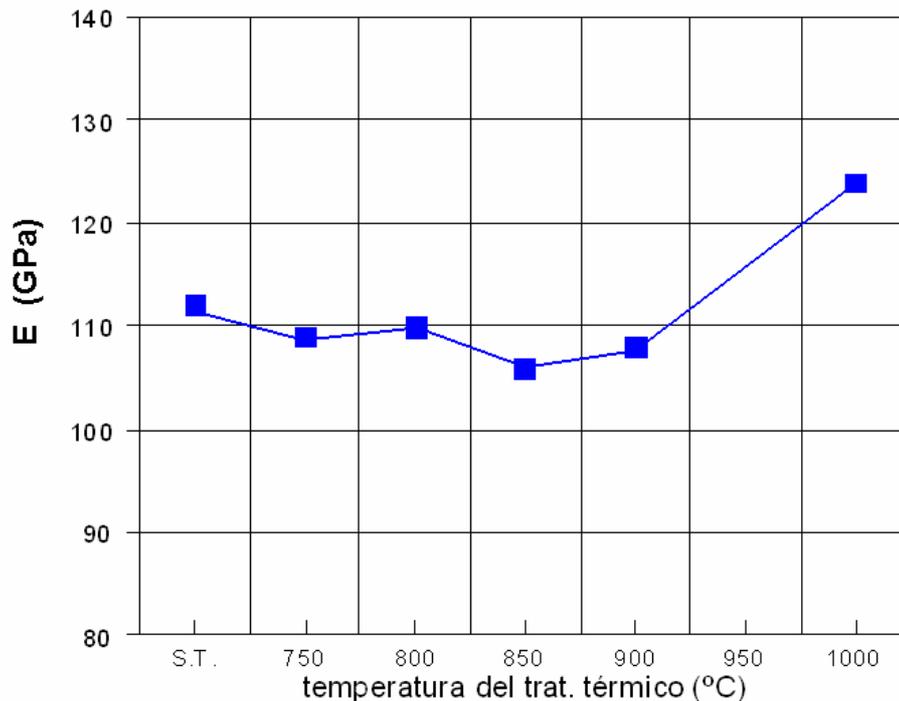


Figura 2-48: Variación del módulo de elasticidad con la temperatura de tratamiento térmico.

2.3.1.2 Estudio fractográfico

Mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se ha llevado a cabo un estudio fractográfico de la superficie de fractura de las probetas empleadas en el ensayo de tracción uniaxial. En todos los casos la fractura ha sido de naturaleza dúctil, produciéndose la rotura de la probeta ensayada en la forma característica copa-cono. En la la figura 2-49 se puede observar la macrografía de una muestra tratada térmicamente a 1000 °C durante 30 minutos, en la cual se puede ver la zona de rotura de la probeta, así como el considerable tamaño de grano que presenta el material.

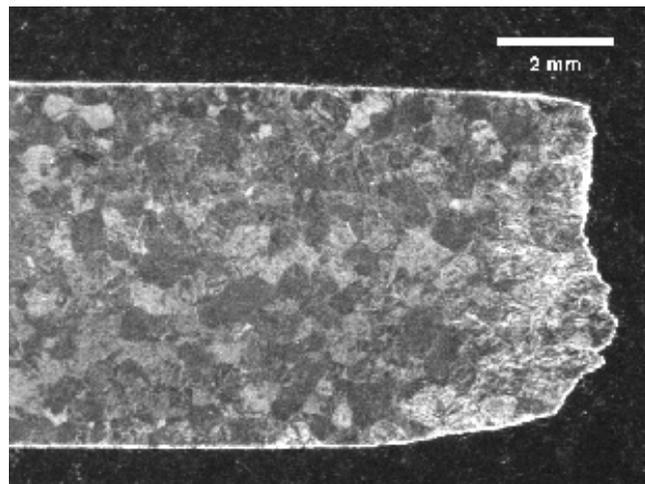


Figura 2-49: Probeta de tracción tratada térmicamente 30 minutos a 1000 °C.

En las figuras 2-50 y 2-51 podemos apreciar las fractografías, correspondientes a la muestra sin tratar térmicamente y a la muestra tratada a 750 °C, caracterizadas por una distribución uniforme de regiones con cúpulas, observándose estrías de clivaje en las paredes de las mismas. En estos dos casos la fractura ha sido de naturaleza dúctil originada por un mecanismo de coalescencia de las microcúpulas.

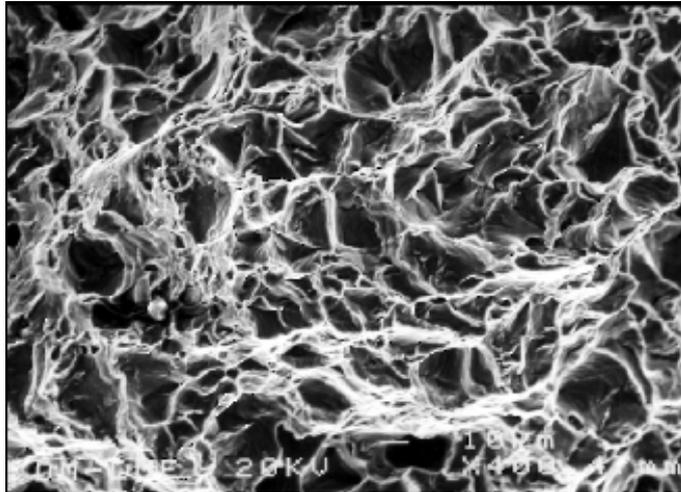


Figura 2-50: Fractografía de la muestra sin tratar térmicamente.

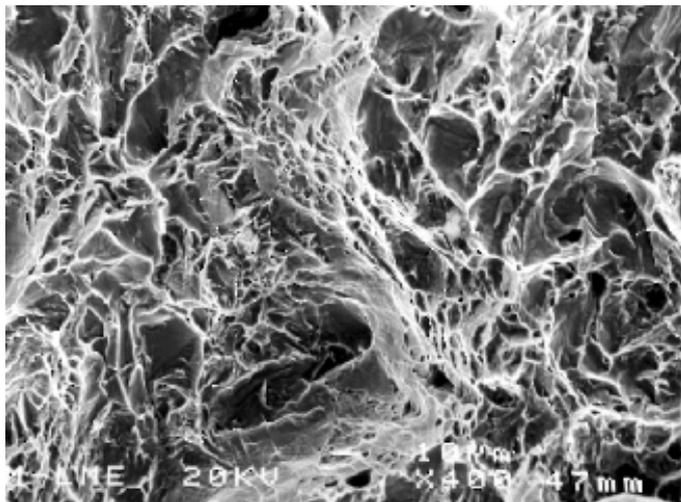


Figura 2-51: Fractografía de la muestra tratada térmicamente a 750 °C.

Las figuras 2-52 y 2-53 corresponden a las muestras tratadas térmicamente a 800 y 850 °C respectivamente, en las que se aprecia que si bien el proceso de fractura sigue siendo de naturaleza dúctil, se pueden observar zonas en las que el mecanismo de fractura ha sido por clivaje, presentando zonas mixtas de fractura intergranular y transgranular.

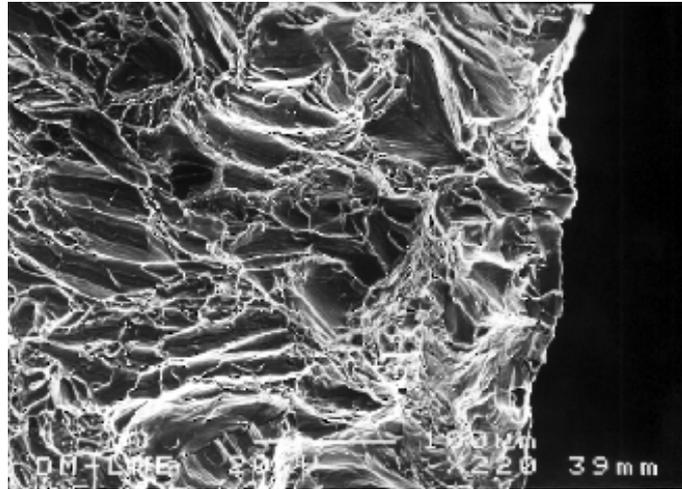


Figura 2-52: Fractografía de la muestra tratada térmicamente a 800 °C.

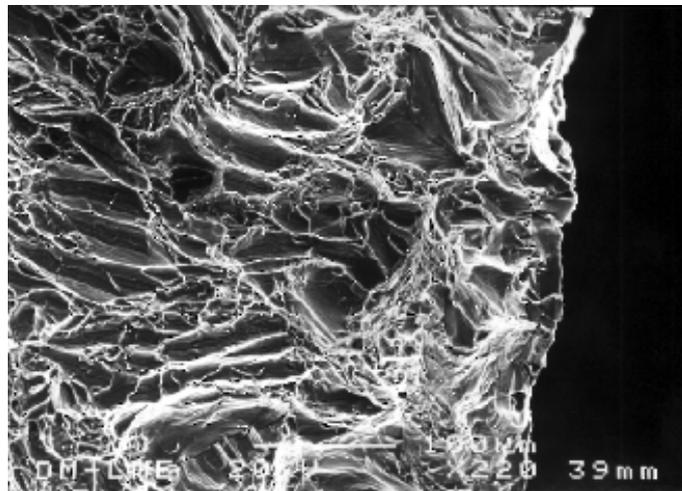


Figura 2-53: Fractografía de la muestra tratada térmicamente a 850 °C.

Finalmente las figuras 2-54 y 2-55 corresponden a las muestras tratadas a 900 °C y 1000 °C caracterizadas por una fractura dúctil con un aspecto más homogéneo en comparación con las fractografías anteriores.

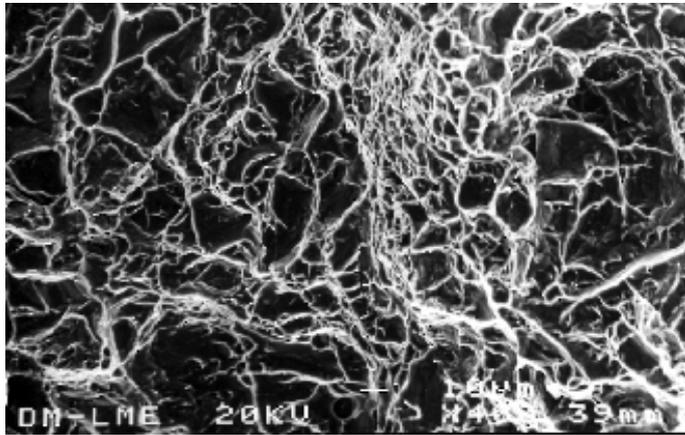


Figura 2-54: Fractografía de la muestra tratada térmicamente a 900 °C.

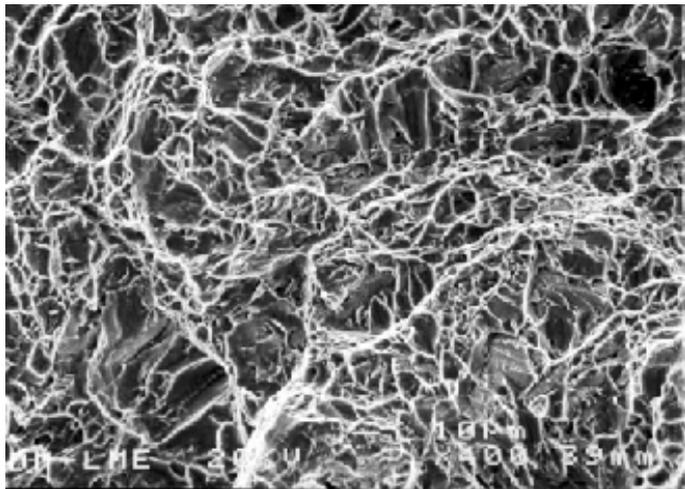


Figura 2-55: Fractografía de la muestra tratada térmicamente a 1000 °C.

A partir de la observación de las fractografías anteriores se puede concluir que en todos los casos la rotura de las probetas de tracción uniaxial se ha producido por un mecanismo de fractura dúctil, observándose pequeñas diferencias entre aquellas muestras que están constituidas en su totalidad o casi totalmente por una

sola fase y las muestras que se han tratado en la región bifásica $\alpha + \beta$, las cuales después del temple presentan una microestructura formada por granos de fase α junto con la presencia de una segunda fase martensítica α' .

Las fractografías correspondientes a las muestras constituidas por una sola fase presentan un aspecto homogéneo, con una distribución uniforme de cúpulas, característica de una fractura de naturaleza totalmente dúctil, siendo su aspecto similar al observado en el titanio c.p. [125].

Por otra parte, en las muestras constituidas por dos fases aparecen zonas con cúpulas pero también zonas en las que el proceso de fractura se ha producido por un mecanismo de clivaje. Este comportamiento podría atribuirse al hecho de que la presencia en la aleación de dos fases simultáneas, una fase matriz α y una segunda fase α' en forma acicular o concentrada en la frontera de grano, comporta la existencia de una intercara de separación entre ambas, la cual dificultará el mecanismo de deformación por desplazamiento de dislocaciones y por consiguiente originará la existencia de zonas en que el proceso de deformación se produzca mediante un mecanismo de clivaje.

2.3.2 Ensayos de dureza

2.3.2.1 Determinación de la microdureza Vickers (HV)

El ensayo de microdureza Vickers (método especificado en la norma ASTM 384-89), emplea, como cuerpo penetrador, un diamante con forma de pirámide equilátera con ángulo diedro de 136° , el cual es presionado sobre el material bajo una determinada carga (valores entre 25 y 1000 gramos-fuerza), definiéndose la dureza Vickers (HV) como el cociente de la carga, F (N), y el área superficial, A (mm^2), de la huella permanente dejada por el penetrador, una vez retirada la carga. El área se determina a partir de la medición por microscopía óptica de las diagonales de la huella ($A = d^2/2 \sin 68$), calculándose la dureza mediante la ecuación,

$$HV = \frac{F}{A} = 0,1891 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (2.11)$$

La dureza Vickers HV ha de considerarse como una dureza plástica ya que se ha determinado a partir de la huella permanente o residual, es decir sobre la deformación plástica, obtenida en la superficie del material después de la penetración. La ecuación 2.11 supone que la huella permanente mantiene exactamente la misma geometría que la punta de penetrador Vickers que la ha creado. Esta hipótesis no supone un excesivo error cuando la carga aplicada es relativamente grande (por encima de 10 gramos-fuerza) y cuando los materiales medidos sean poco elásticos. En otros casos, debido a fenómenos de fluencia plástica y elástica de los materiales, la huella residual sufre pequeñas deformaciones en comparación con la geometría del penetrador.

Los ensayos de dureza Vickers se han realizado sobre las muestras tratadas térmicamente, las cuales se han pulido superficialmente hasta un acabado especular con pasta de diamante de $1\mu\text{m}$. La realización de los ensayos se ha

Apartado 2.3 Propiedades mecánicas

llevado a cabo mediante un microdurómetro marca Shimadzu, provisto de un penetrador Vickers, utilizando una carga de 500 gramos-fuerza con un tiempo de aplicación de 30 segundos.

En la figura 2-56 se representan gráficamente los valores medios de microdureza Vickers obtenidos a partir de las medidas realizadas en las muestras sometidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

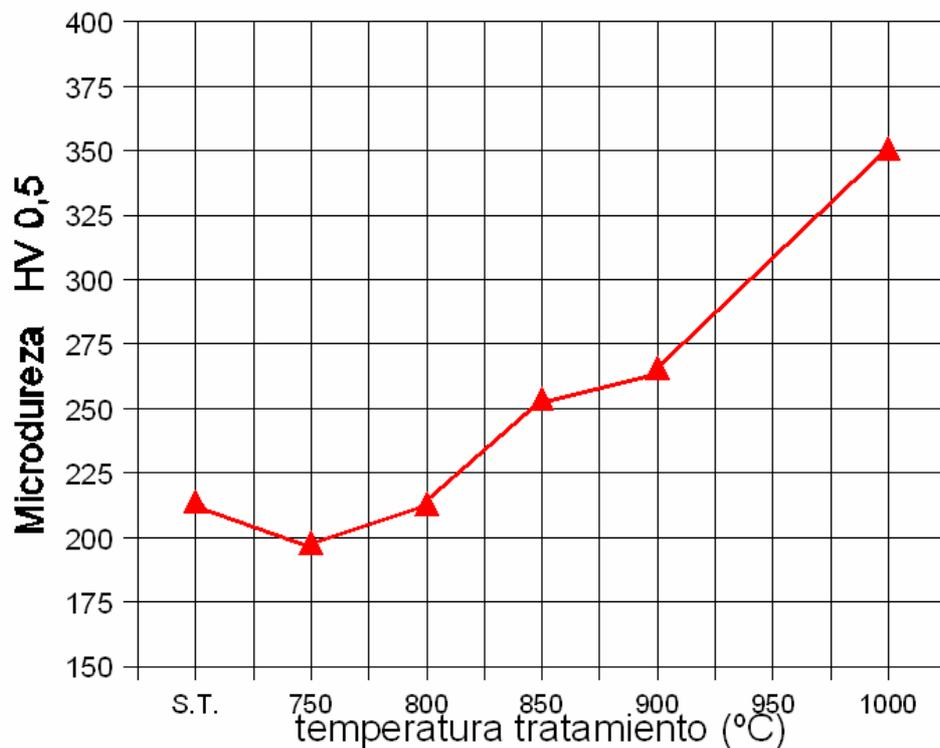


Figura 2-56: Evolución de la microdureza en función de la temperatura de tratamiento térmico

En la figura anterior puede observarse como la microdureza Vickers evoluciona en función de la temperatura de tratamiento térmico, alcanzándose los máximos valores en las muestras tratadas térmicamente en el campo de fase γ y que

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

posteriormente al temple el material presenta una estructura constituida totalmente por fase martensítica (α').

En las muestras tratadas a 750 y 800 °C la variación de la dureza en comparación con la muestra sin tratar es pequeña. A estas temperaturas se ha de evaluar tanto el aumento del tamaño de grano como el inicio de la transformación de fase que supone la existencia en la microestructura de la muestra de una pequeña proporción de fase martensítica α' . A 850 y 900 °C se produce un paulatino aumento de la dureza, el cual puede relacionarse con el aumento del porcentaje de fase martensítica presente en el material, a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico.

2.3.2.2 Determinación de la Dureza Universal (HU)

La denominada Dureza Universal (HU) o Dureza bajo carga HVL ("Hardness Vickers Under Load") es un método relativamente nuevo de determinación de durezas, basado en la determinación de la dureza a partir de la relación entre la carga aplicada y el área superficial de la huella obtenida bajo una fuerza activa, es decir, mientras se está aplicando la carga, con lo cual la huella incluye, conjuntamente con la deformación plástica, la deformación elástica. La dureza se determina en una situación en la que la carga aplicada y la resistencia opuesta por el material alcanzan el estado de equilibrio, cumpliéndose así correctamente con la definición de dureza mecánica.

En este ensayo se emplea como cuerpo penetrador una pirámide Vickers, determinándose el área de la huella a partir de la profundidad de penetración h , alcanzada bajo la carga activa F . Teniendo en cuenta la geometría de la pirámide se puede obtener una relación entre el área y la profundidad y así calcular la dureza según la ecuación,

$$HU = \frac{F}{A} = \frac{F}{26,43 \cdot h^2} \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2} \quad (2.12)$$

La Dureza Universal se indica en $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ para distinguirla de la Dureza Vickers, ya que los valores numéricos de ambos métodos pueden diferir notablemente. La designación Dureza Universal se ha escogido debido a que este método puede ser aplicado sobre cualquier tipo de material (metales, plásticos o cerámicos).

En general, la diferencia entre la dureza Vickers convencional (HV) y la dureza Universal (HU) es función de la magnitud de la componente elástica de la deformación total, la cual depende del módulo de elasticidad y del límite elástico del material ensayado. Por otra parte, este segundo método trabaja con cargas aplicadas mucho más pequeñas (mN), con lo cual la dureza corresponde a un volumen de material más reducido, por lo que toman importancia los fenómenos de superficie: tensiones superficiales, rugosidad, homogeneidad de las fases presentes, etc.

Por tanto, es imposible establecer una fórmula general de conversión entre ambos métodos, y la única posibilidad es la comparación entre los resultados empíricos obtenidos para un material determinado y para unas condiciones de ensayo específicas.

A partir de la medición constante del recorrido de penetración y de la carga efectiva aplicada durante el ensayo, desde cero hasta la carga nominal máxima seguido del proceso de descarga, se puede obtener una gráfica profundidad-carga aplicada, la cual proporciona información adicional sobre el comportamiento elástico-plástico del material (figura 2-57).

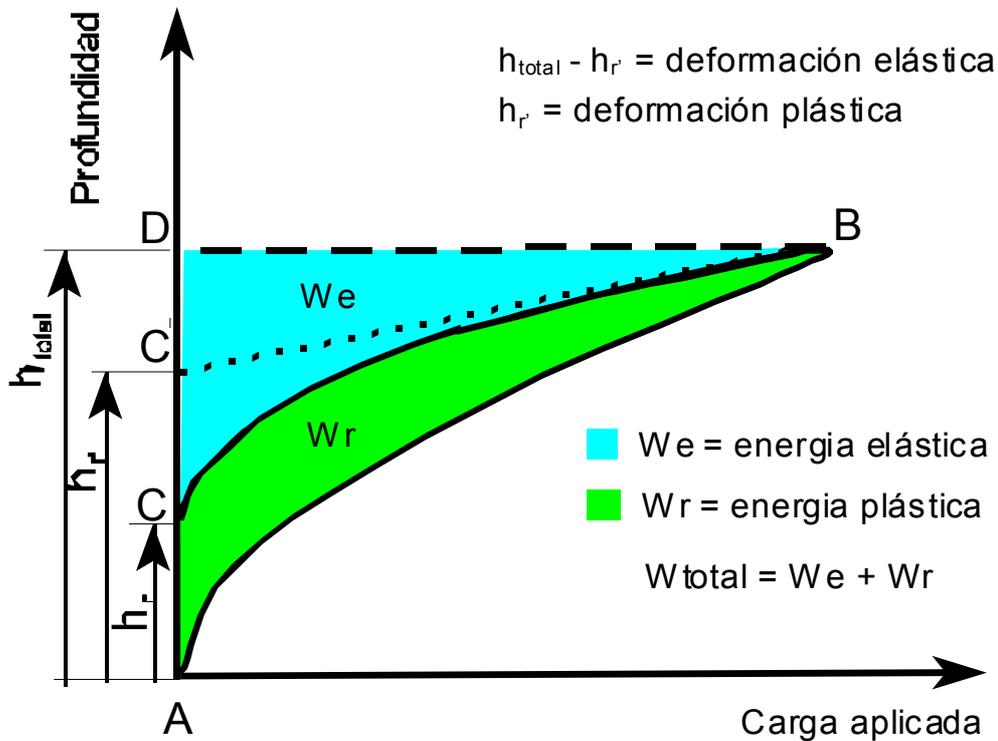


Figura 2-57: Curva profundidad de penetración-carga aplicada para un ensayo dinámico de indentación.

El área existente entre las curvas correspondientes al proceso de carga (A-B) y de descarga (B-C-A) representa el trabajo mecánico consumido para la deformación plástica, y representa la energía remanente en el material después del ensayo (W_r). W_e es la energía liberada en el proceso de recuperación elástica que experimenta el material durante la de reducción de carga (curva de descarga). En general la relación entre W_r/W_t es una constante característica de cada material.

La forma de la curva "profundidad de penetración-incremento de carga" viene determinada por las propiedades plásticas y elásticas del material. Sin embargo, la forma de la curva "profundidad de penetración-disminución de carga" está principalmente determinada por las propiedades elásticas del material, por lo que de estos datos se pueden obtener conclusiones sobre dichas propiedades, lo que permite realizar un cálculo aproximado del Módulo Elástico o Módulo de Young.

En el proceso de reducción de carga (descarga), la relación carga/profundidad no es lineal, es decir, el área de contacto del penetrador con la muestra no es constante durante la reducción de carga. La profundidad de la punta del penetrador en el proceso de retirada de la carga varía en mayor proporción que el tamaño del área proyectada por el penetrador (longitud de la diagonal).

Para la mayoría de materiales, la curva "profundidad-carga" en el proceso de descarga es esencialmente lineal para el valor máximo de carga del ensayo. En este caso el área de contacto penetrador/muestra es constante. En los estados iniciales de reducción de carga, la gráfica de "profundidad de penetración" puede ser explicada por la "teoría elástica del punzón plano" planteada por Sneddon [126]. Según esta teoría, para el proceso de penetración de una forma axisimétrica y rígida en un cuerpo elástico y semi-infinito, Sneddon propone la siguiente ecuación,

$$P = \frac{2 E}{(1 - \nu^2)} \cdot r \cdot f \cdot \quad (2.13)$$

donde P es la carga aplicada, r el radio del punzón, E el Módulo Elástico (Módulo de Young), ν el coeficiente de Poisson y f una variable que depende de la forma de la huella.

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

Para un punzón cilíndrico plano, la ecuación 2.13 puede aproximarse a la ecuación,

$$P = \frac{2 E}{(1 - \nu^2)} \cdot r \cdot h_e \quad (2.14)$$

donde h_e es la profundidad de penetración del punzón en el cuerpo semi-infinito. Asumiendo que esta relación es también aplicable para materiales elastoplásticos y para penetradores de forma piramidal, como plantea el modelo de Loubet [127], el área circular del punzón cilíndrico se puede igualar con el área proyectada por el penetrador piramidal, siendo el área de contacto en la carga máxima del ensayo la correspondiente a la deformación plástica.

El modelo de Loubet descompone la deformación elastoplástica en dos componentes separadas: la deformación plástica y la elástica. En la figura 2-58, el dibujo (c) representa la deformación real del material penetrado por un indentador Vickers, mientras que los dibujos (a) y (b) representan el desdoblamiento de la deformación puramente plástica y puramente elástica. En el dibujo (c) el círculo que rodea la parte inferior de la punta del penetrador corresponde a la zona del material afectada por la deformación plástica, y el modelo de Loubet supone que esta zona no presenta ninguna alteración durante el proceso de descarga y por esto, en el dibujo (a), la zona plástica está representada con las mismas dimensiones. Entonces, la deformación plástica permanente esta caracterizada por la profundidad h_p (profundidad de penetración plástica). Por otra parte, la penetración elástica se ha representado en (c) considerando que toda la deformación elástica, caracterizada por h_e (profundidad de recuperación elástica), se produce en la zona de recuperación existente en la periferia del área de contacto del penetrador. Si sustituimos el penetrador piramidal por un hipotético penetrador plano (b), con una área de la base de igual magnitud al área de contacto plástica proyectada sobre el plano horizontal, entonces el modelo

considera que durante la descarga del penetrador piramidal tiene lugar exclusivamente la recuperación elástica ocasionada por la descarga del penetrador plano equivalente.

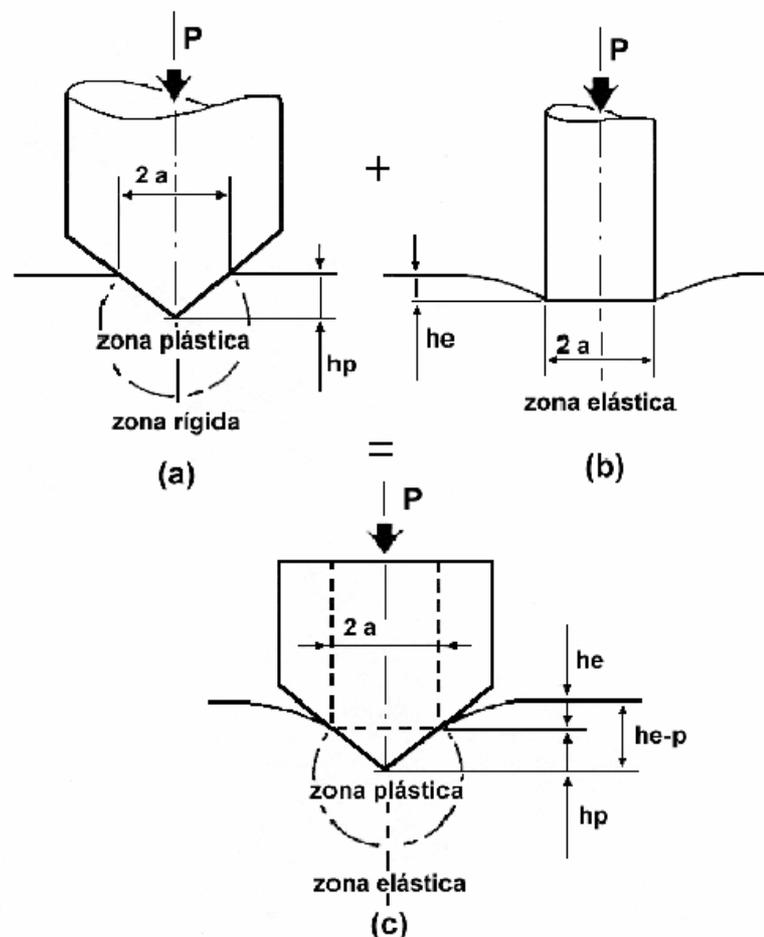


Figura 2-58: Correspondencia entre el área de un punzón cilíndrico y un penetrador piramidal [127].

Por tanto, el área circular del punzón cilíndrico del modelo de Sneddon se puede igualar con el área de la huella de un penetrador piramidal, con lo cual, el área de contacto producida por la penetración elástica deberá ser,

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

$$\pi r^2 = \frac{D^2}{2} \rightarrow r = \frac{D}{(2 \cdot \pi)^{1/2}} \quad (2.15)$$

siendo D la diagonal de la huella Vickers. Por otra parte, aplicando la teoría del punzón plano, h_e puede calcularse como,

$$h_e = h_t - h_r' \quad (2.16)$$

donde h_r' se obtiene trazando una tangente a la curva profundidad/disminución de carga para el valor máximo de carga (ver gráfica 2-57).

Por tanto, el Módulo de Young podrá determinarse a partir de la ecuación,

$$\frac{E}{1 - \nu^2} = \frac{P_{\max} (2 \pi)^{1/2}}{2 D (h_t - h_r')} \quad (2.17)$$

Finalmente, asumiendo la validez de las teorías anteriormente utilizadas para el cálculo del Módulo de Elasticidad, el análisis de la curva "profundidad/carga aplicada" permite también determinar la denominada Dureza Plástica, la determinación de la cual se realiza considerando la profundidad h_r' conjuntamente con la máxima carga aplicada.

Los valores de Dureza Plástica (H_{plas}) se aproximarán mucho más a los de Dureza Vickers tradicional (HV), en comparación con los valores de Dureza Universal (HU), especialmente en aquellos materiales que presenten una gran componente elástica W_e .

Apartado 2.3 Propiedades mecánicas

Para la determinación de la Dureza Universal, así como para realizar el estudio de las propiedades elasto-plásticas del material, se ha utilizado un ultramicrodurómetro Fischerscope H100, el cual consta de un cabezal de medida que dispone de un indentador Vickers y de un sistema de medición de distancia para la determinación de la profundidad de penetración (con un error de 2 nm). El equipo está controlado por un ordenador con el software correspondiente, pudiendo trabajar con valores de carga aplicada desde 0,4mN hasta 1000 mN (figura 2-58), siendo la velocidad de aproximación del cabezal sobre la muestra de 1µm/segundo. Estos ensayos se rigen de acuerdo con el proyecto de norma ISO, en preparación, VDI/VDE 2616.

El sistema de medida consta de las siguientes etapas: inicialmente se aproxima el extremo del penetrador Vickers hasta la superficie de la muestra, a una velocidad controlada hasta que detecta el instante inicial de contacto; a partir de este punto se aplican fuerzas de intensidad creciente haciendo entrar el penetrador dentro de la superficie de la muestra. Simultáneamente, se mide la profundidad de penetración del extremo del penetrador, tomando como referencia su posición en el instante inicial de contacto. Finalmente se retira de forma gradual la carga aplicada, controlando la recuperación de la deformación producida en el material.

En la figura 2-59 se muestra el equipo empleado, en el cual el penetrador está sujetado con fijaciones elásticas a un eje móvil, el cual se desplaza verticalmente accionado por un elemento piezoeléctrico. Dos transductores de desplazamiento, de tipo inductivo, miden la posición del penetrador respecto a la muestra y respecto al eje móvil. En el momento de contacto la señal obtenida por el primer transductor sirve para medir la penetración del penetrador en la superficie de la muestra, mientras que la señal obtenida por el segundo transductor sirve para medir la fuerza que hace el penetrador sobre la muestra. En el momento inicial de contacto la fuerza inicial medida es de 0,02 mN. Este equipo requiere trabajar sobre un sistema antivibratorio, ya que si no las vibraciones harían inviable la medida de las fuerzas y de las posiciones con la resolución necesaria.



Figura 2-59: Ultra-microdurómetro Fischerscope H100

En primer lugar se ha realizado el estudio de las muestras sin tratar térmicamente (fase α), para lo cual se han llevado a cabo 15 indentaciones diferentes. La carga final ha sido en todos los casos de 1000 mN, la cual ha sido aplicada gradualmente en 30 pasos, con un tiempo de reposo entre dos niveles de carga de 1 segundo.

En la figura 2-60a se muestran las curvas correspondientes a la variación de la profundidad de penetración en función de la carga aplicada para los diferentes ensayos realizados, representándose en la figura 2-60b el valor medio de las mismas. A partir de la gráfica anterior se han calculado las características elasto-plásticas de la fase alfa las cuales se indican en la tabla 2-25.

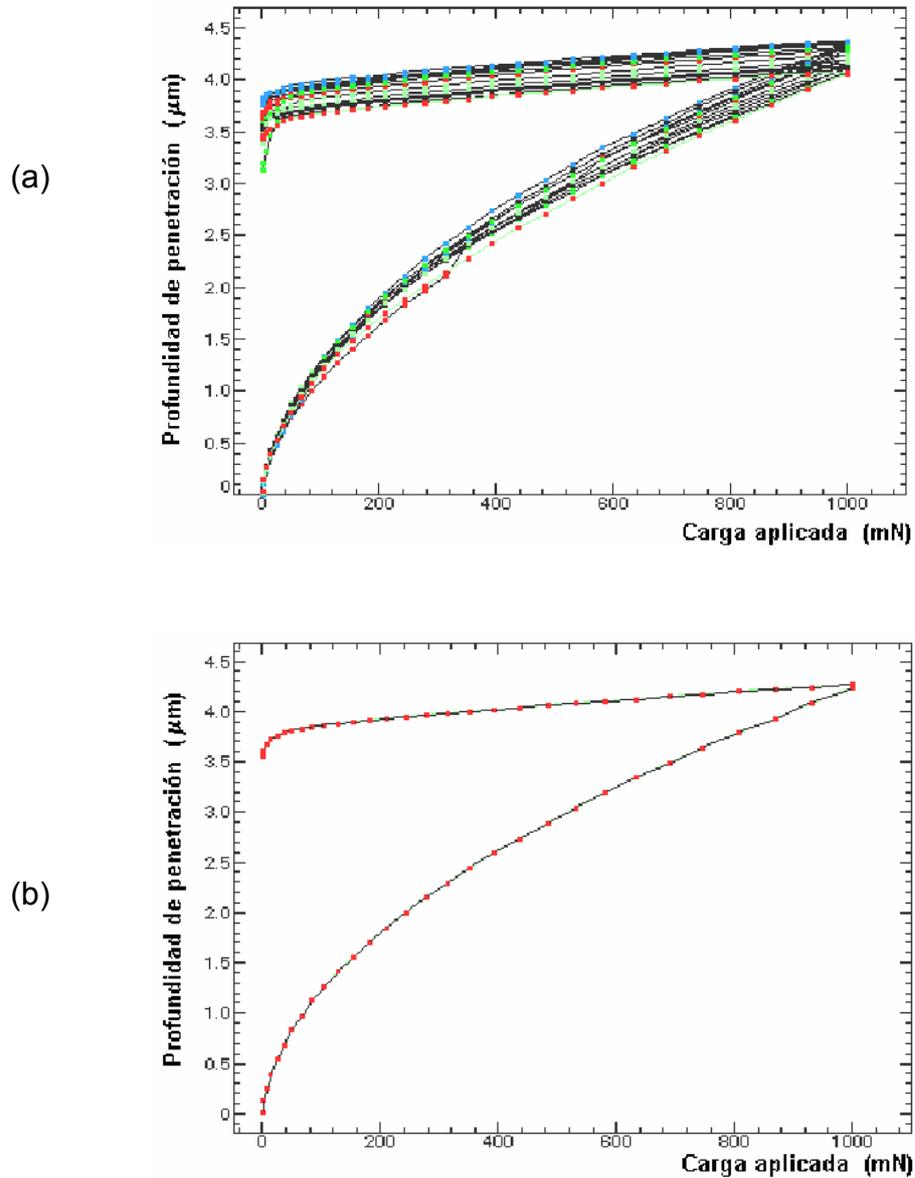


Figura 2-60: Curvas profundidad-carga aplicada para las muestras sin tratamiento térmico (fase α).

Se han repetido los ensayos, con las mismas características anteriores, sobre las muestras tratadas térmicamente en la región de fase β , es decir que han sido templadas desde 1000 °C, los cuales permiten obtener las características de la

fase martensítica α' . En la figura 2-61a se muestran las curvas correspondientes a los 15 ensayos realizados, representándose gráficamente en la figura 2-61b el valor medio de las mismas. A partir de la gráfica anterior se han calculado las características elasto-plásticas de la fase martensítica, las cuales se indican en la tabla 2-25.

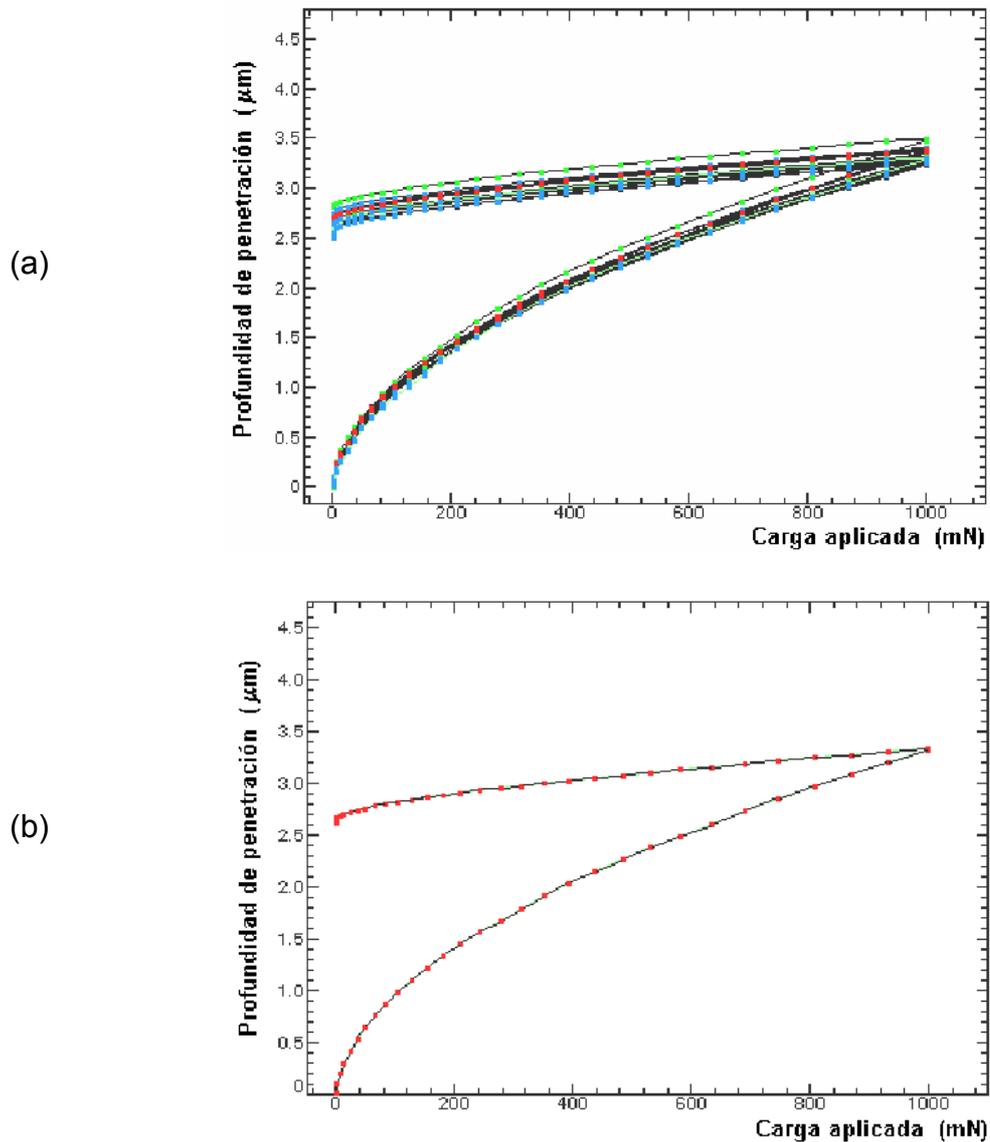


Figura 2-61: Curvas profundidad-carga aplicada para las muestras tratadas térmicamente en la región de fase β , y que después del temple, presentan una estructura constituida por fase martensítica (α').

Tabla 2-25

Fase	HU N/mm ²	H _{plas} N/mm ²	E GPa	W _t nJ	W _e nJ	W _r nJ
α (sin tratar)	1867	2232	113,55	1523,72	220,89 (14,5%)	1302,84 (85,5%)
α' (Temple a 1000 °C)	3013	4077	124,42	1194,19	275,55 (23,1%)	918,64 (76,9%)

A partir de los resultados indicados en la tabla anterior podemos observar cómo la fase martensítica α' es más dura y presenta una componente elástica mayor en comparación con la fase original (mayor energía elástica y mayor módulo de elasticidad), valores que concuerdan con los obtenidos en los estudios presentados anteriormente.

En los estudios realizados mediante ensayos de tracción se obtuvieron valores del módulo de elasticidad de 108 y 127 GPa para la fase α y α' respectivamente.

Por otra parte, como se ha indicado anteriormente, la dureza plástica se puede asimilar a la dureza Vickers tradicional, por lo cual, a partir del valor de la h_{plas} podemos calcular el área de la huella permanente dejada por el indentador y calcular la diagonal de la misma, y así realizar un cálculo estimado del valor de dureza Vickers equivalente,

$$H_{plas} = \frac{F}{A} = \frac{F}{\frac{d^2}{2 \sin 68}} \rightarrow d^2 = \frac{1,854 F}{H_{plas}} \quad (2.18)$$

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

substituyendo el valor de d^2 en la ecuación 2-11, obtendremos una relación entre la dureza Vickers y la dureza plástica,

$$HV = 0,1891 \frac{F}{d^2} = 0,1891 \frac{F}{1,854 \frac{F}{H_{plas}}} = 0,102 H_{plas} \quad (2.19)$$

En la tabla 2-26 se indican los valores de dureza Vickers equivalente, calculados aplicando la ecuación anterior, junto con los valores de dureza Vickers obtenidos experimentalmente (apartado 2.3.3.1),

Tabla 2-26

Fase	H_{plas} (N/mm ²)	HV _{equivalente}	HV _{experimental}	Diferencia (%)
α	2232	227	214	5,7
α'	4077	412	351	14,8

De la tabla anterior podemos ver cómo la relación de durezas se mantiene, presentando la fase martensítica una dureza superior en comparación con la fase alfa. La diferencia entre ambos valores de dureza Vickers puede atribuirse en primer lugar a que la microdureza Vickers se ha obtenido con una carga aplicada de 500 gramos es decir de 4,9 N, mientras que los valores de ultramicrodureza se han obtenido aplicando una carga máxima de 1N. Esto puede alterar la comparación entre ambos valores de dureza ya que la dureza y las características elasto-plásticas de los materiales pueden depender del valor de la carga aplicada.

Por otra parte, cuanto menor es el tamaño de la huella mayor es el error en la medición óptica de las diagonales de la misma y ,finalmente, ha de tenerse presente que tanto el valor del módulo de elasticidad como el de dureza plástica se han calculado a partir de la profundidad h_r' (4,117 y 3,047 μm para la fase β y α' respectivamente), valores que se obtienen a partir de la intersección con el eje de profundidad de la tangente trazada en el punto de aplicación de la carga máxima (figura 2-57). Por lo tanto, dependiendo del grado de elasticidad que presente el material, la profundidad plástica (h_r') podrá diferir más o menos del valor real de penetración permanente en el material. La fase martensítica α' presenta una mayor componente elástica y también un menor tamaño de la huella por lo cual la diferencia entre ambos valores de dureza Vickers es mayor en comparación con la fase α .

Además de la ventaja de poder obtener valores de las características elasto-plásticas del material, la utilización del ultra-microdurómetro permite la aplicación de valores de carga mucho menores (desde 0,4mN hasta 1000 mN) en comparación con los microdurómetros convencionales, lo cual posibilita la realización de indentaciones de muy poca profundidad y tamaño y permite estudiar las propiedades de una determinada fase presente en un material multifásico.

Como aplicación de lo anterior se ha llevado a cabo el estudio de las características de las fases presentes en la muestras tratadas térmicamente a una temperatura de 850 °C, las cuales presentan simultáneamente, la fase β y la fase martensítica (α') (ver figuras 2-11 y 2-12). Para ello se han realizado 15 indentaciones diferentes, en la fase α y 15 en la fase martensítica, usando una carga final de 30 mN, la cual ha sido aplicada gradualmente en 20 pasos, con un tiempo de reposo entre dos niveles de carga de 1 segundo. Para estos valores de carga la profundidad máxima alcanzada es del orden de 0,5 μm .

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

Dado que los valores de dureza y las características elasto-plásticas del material pueden depender del valor de la carga aplicada, de forma más acusada a medida que disminuye el valor de la carga, se han realizado también los ensayos en las muestras sin tratar térmicamente y tratadas a 1000 °C con una carga final de 30 mN, y así poder hacer un análisis comparativo con los resultados obtenidos en las muestras tratadas a 850 °C.

En la figura 2-62 se muestran las curvas correspondientes a los valores medios obtenidos en las diferentes muestras estudiadas, indicándose en la tabla 2-27 los valores correspondientes.

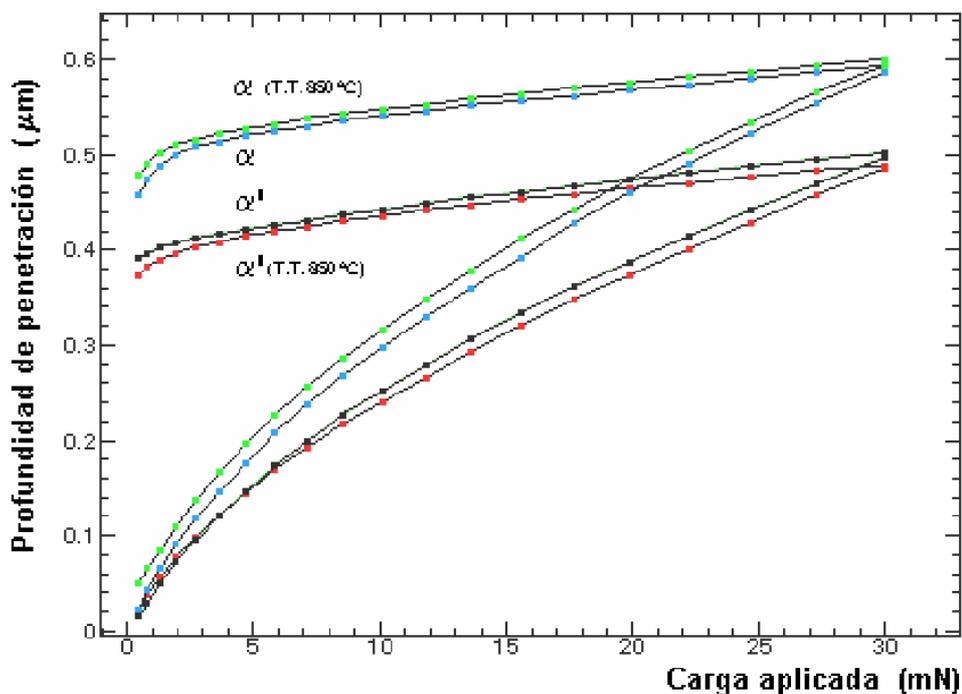


Figura 2-62: Curvas "profundidad-carga aplicada" para las muestras tratadas térmicamente a 850 °C (fase α y α') junto con la muestra sin tratar (fase α) y la tratada a 1000 °C (fase α') .

Tabla 2-27

Fase	Tratamiento térmico	HU N/mm ²	H _{plas} N/mm ²	E GPa	W _t nJ	W _e nJ	W _r nJ
α	sin tratar	2261	2807	117,24	7,26	1,34 (18,5%)	5,92 (84,5%)
α	850 °C ($\alpha + \alpha'$)	2206	2739	115,88	6,97	1,31 (18,8%)	5,67 (81,2%)
α'	850 °C ($\alpha + \alpha'$)	3132	4131	139,71	6,18	1,35 (21,8%)	4,83 (78,2%)
α'	1000 °C	3001	4059	124,95	6,26	1,44 (23,0%)	4,82 (77%)

De los resultados anteriores podemos concluir que la fase α en las muestras tratadas a 850 °C, tienen una menor dureza, tanto Universal como Plástica y un menor módulo de elasticidad, en comparación con la fase α presente en las muestras sin tratar térmicamente, mientras que la fase martensítica (α') tiene un comportamiento inverso, es decir, la fase α' en las muestras tratadas a 850 °C, tiene valores superiores de HU, H_{plas} y módulo de elasticidad en comparación con la fase α' presente en las muestras tratadas a 1000 °C.

Por otra parte, comparando los resultados correspondientes a las fases α (sin tratar) y α' (temple a 1000 °C) indicados en la tabla anterior (carga aplicada: 30 mN) con los mostrados en la tabla 2-25 (carga aplicada: 1000 mN), podemos ver cómo los valores de dureza y las características elasto-plásticas dependen del valor de la carga aplicada. Este efecto es mucho mas acusado en la fase menos dura (fase α), mientras que en la fase más dura (α') los valores son más aproximados.

2.3.3 Propiedades tribomecánicas

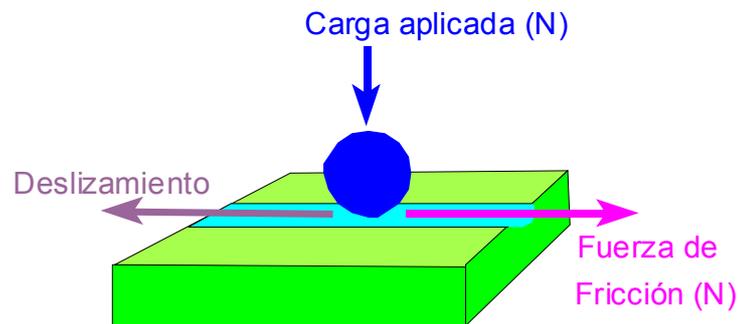
Las fuerzas de fricción son de gran importancia en el comportamiento mecánico de los materiales, al permitir la transmisión de movimiento y pares de fuerza entre las piezas en contacto. Una consecuencia directa del proceso de fricción es el desgaste que se produce en la superficie de los materiales, el cual se puede definir como el cambio dimensional producido por la eliminación gradual de materia de las superficies en contacto y en movimiento relativo. Los procesos de desgaste constituyen un mecanismo de fallo comparable en importancia con otros como la fractura frágil, la fatiga o la corrosión.

El mecanismo de desgaste no es un proceso sencillo ya que depende de factores muy variados como pueden ser la temperatura, la velocidad de las partes en contacto, grado de humedad, existencia de una atmósfera corrosiva, tipo y magnitud de las cargas aplicadas, acabado superficial, existencia de lubricación, etc.

Los mecanismos de desgaste son variados, siendo los dos más importantes el desgaste adhesivo, que tiene lugar entre las superficies en deslizamiento, y el desgaste abrasivo, el cual es producido por las partículas sueltas que quedan atrapadas entre las superficies en movimiento. En la práctica, los diferentes tipos de desgaste no actúan aislados, sino que puede haber varios de ellos actuando simultáneamente, produciendo una gran complejidad del fenómeno de desgaste.

En general, el proceso de desgaste puede disminuirse bien mediante la utilización de lubricantes o bien aumentando la dureza superficial del material. En principio una mayor resistencia al desgaste está asociada a una mayor dureza y un menor módulo de elasticidad, ya que de esta forma la energía elástica superficial es mayor.

La fricción se determina mediante el denominado coeficiente de fricción, μ , tal como viene definido en la figura 2-63. Cuanto más elevado sea este coeficiente, mayor será el gasto energético para conseguir el desplazamiento relativo entre los distintos elementos.



Coeficiente de fricción: μ (adimensional)

$$\mu = \frac{\text{Fuerza de fricción (N)}}{\text{Carga aplicada (N)}}$$

Figura 2-63: definición del coeficiente de fricción.

Con la finalidad de analizar si el coeficiente de fricción del material ha evolucionado en función de la temperatura a que se han efectuado los tratamientos térmicos, se han realizado ensayos de desgaste utilizando un tribómetro Pin on Disc, de acuerdo con la norma ASTM G99-95a ("Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus"). Este equipo consiste en una máquina que mide la resistencia (fuerza de fricción) que experimenta un pin (en nuestro caso de forma esférica), sometido a una determinada carga, aplicado sobre un disco que gira a una velocidad lineal constante.

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

En la figura 2-64 se muestra el tribómetro empleado, fabricado por CSEM, al cual se le ha acoplado un sistema externo de control de temperatura y humedad.



Figura 2-64: Tribómetro Pino n Disc

Los ensayos se han realizado a temperatura ambiente (25 °C) y con una humedad relativa de un 50%, empleando una carga aplicada de 5 N y una velocidad lineal de 5 cm/s. Como pin se ha empleado una bola de WC-6%Co de 6 milímetros de diámetro con una tolerancia de $\pm 1.0 \mu\text{m}$ y con una rugosidad superficial R_a de $0,02 \mu\text{m}$. Se ha usado este material por su elevada dureza ($HV_{0,3} = 1600$), de forma que se puede despreciar el posible desgaste de la bola durante el ensayo de fricción.

En las figuras 2-65, 2-66 y 2-67 se muestran ejemplos de las gráficas obtenidas en el ensayo Pin on Disc, las cuales indican la evolución del coeficiente de fricción a lo largo del ensayo realizado. Estas gráficas pueden expresarse a partir de la

Apartado 2.3 Propiedades mecánicas

distancia en metros recorrida por el pin o bien en función del número de vueltas que ha durado el ensayo. Como en nuestro caso el pin no experimenta desgaste, se ha optado por hacer un estudio comparativo en función del número de vueltas, el cual indicará el número de veces que el pin ha pasado por la misma posición en la superficie, permitiendo por tanto, comparar de una manera más precisa el desgaste experimentado por el material.

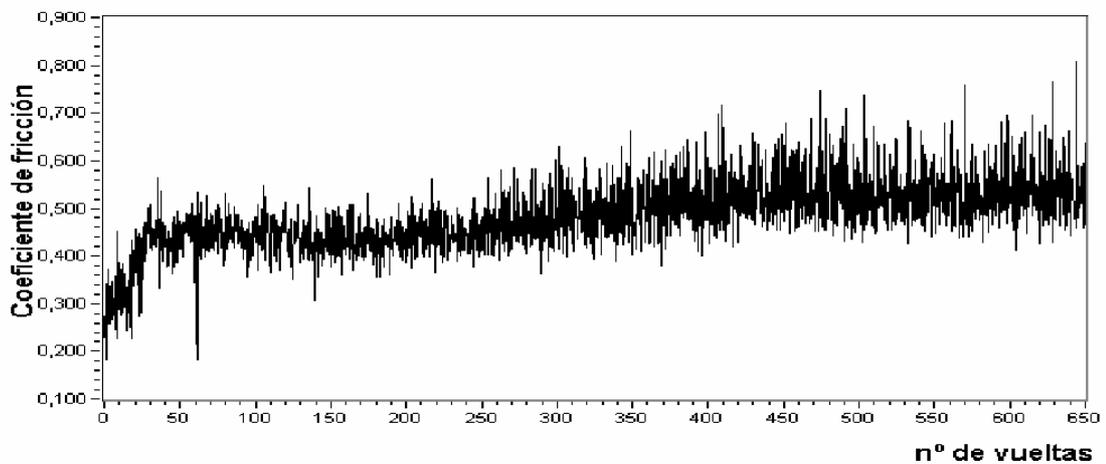


Figura 2-65: Variación del coeficiente de fricción en función del número de vueltas en una muestra sin tratamiento térmico.

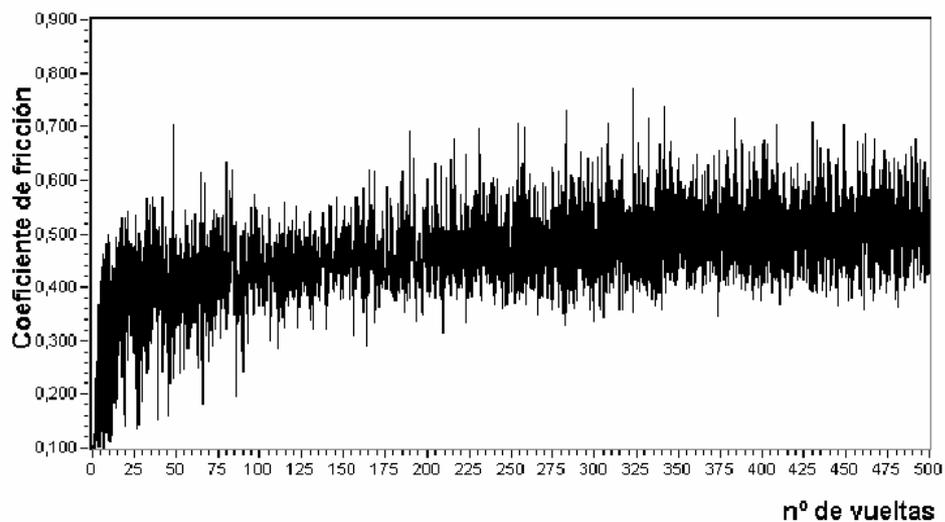


Figura 2-66: Variación del coeficiente de fricción en función del número de vueltas en una muestra tratada térmicamente a una temperatura de 850 °C.

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

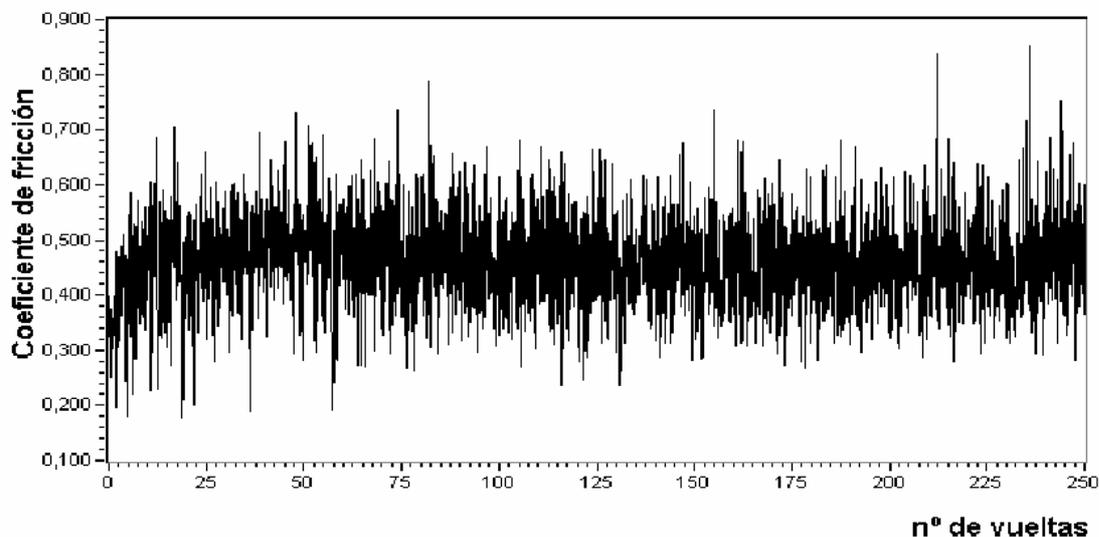


Figura 2-67: Variación del coeficiente de fricción en función del número de vueltas en una muestra tratada térmicamente a 1000 °C.

En la tabla 2-28 se indican los valores medios del coeficiente de fricción correspondientes a los ensayos realizados en las muestras sin tratar térmicamente y las muestras tratadas térmicamente a temperaturas de 750, 800, 850, 900 y 1000 °C.

Tabla 2-28: Valores medios del coeficiente de fricción de las muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

	Sin tratar	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C	1000 °C
Coeficiente de fricción	0,4868	0,4604	0,4675	0,4629	0,4605	0,4607

Como se puede apreciar en la tabla anterior, los valores del coeficiente de fricción para las diferentes muestras ensayadas no presentan una variación significativa.

Para mejorar el comportamiento frente al desgaste de esta aleación no es suficiente con la realización de un tratamiento térmico, que pueda aumentar las propiedades mecánicas, sino que será necesario la realización de tratamientos de endurecimiento superficial para alcanzar durezas más elevadas que comporten una disminución más acusada del coeficiente de fricción.

2.3.4 Análisis de resultados

En las muestras tratadas térmicamente en la región bifásica $\alpha + \beta$ (entre 750 y 900 °C), al aumentar la temperatura del tratamiento térmico se produce un incremento del porcentaje de fase martensítica α_T el cual se traduce en un aumento de la resistencia a la tracción, el límite elástico y una disminución de la correspondiente deformación plástica (figura 2-46).

Ahora bien, en las muestras tratadas térmicamente a 750 y 800 °C dichos valores son inferiores en comparación con la aleación sin tratar térmicamente (fase α), lo cual puede justificarse por el hecho de que a estas temperaturas el incremento del tamaño de grano experimentado por la fase α tiene una mayor incidencia en las propiedades mecánicas de la aleación que la existencia de un pequeño porcentaje de fase α -en forma acicular. Esta circunstancia no se presenta en las muestras tratadas a temperatura superiores, en las cuales el crecimiento de la fase β se produce preferentemente en la frontera de grano de la fase α , con lo cual, el tamaño de grano alcanzado después del tratamiento térmico es relativamente pequeño (figura 2-32) y por otra parte, el porcentaje de fase martensítica presente en la aleación es mayor (figura 2-13).

Los valores máximos de resistencia a la tracción y límite elástico se obtienen en las muestras templadas desde la región de fase β , las cuales presentan una estructura totalmente formada por granos de fase martensítica (α_T).

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

En la tabla 2-29 se muestran los resultados de las propiedades mecánicas obtenidos en la aleación Ti-0,2Pd sin tratar y templada a 900 y 1000 °C en comparación con los correspondientes con los del Titanio c.p. y la aleación Ti-6Al-4V [6].

Tabla 2-29

Material	Resistencia a la tracción (MPa)	Límite Elástico (MPa)	Deformación (%)
Ti-0,2Pd			
Sin tratamiento térm.	521	405	24
Templada 900 °C/2 h.	572	429	15
Templada 1000 °C/30=	650	469	14
Titanio c.p.			
grado 1	240	170	28
grado 2	340	280	25
grado 3	450	380	20
grado 4	550	480	15
Ti-6Al-4V			
Recocida a 700 1C	990	925	14
Puesta en solución y envejecida a 500 1C	1170	1100	10

En la tabla anterior podemos ver como la aleación Ti-0,2Pd tratada térmicamente presenta unas propiedades mecánicas superiores en comparación con el titanio c.p., si bien son sensiblemente inferiores respecto a las de la aleación Ti-6Al-4V. Con lo cual, la aleación Ti-0,2Pd tratada térmicamente podrá ser una alternativa al titanio c.p. empleado como biomaterial, no siendo tan evidente su capacidad para sustituir a la aleación Ti-6Al-4V.

Por otra parte, también ha de considerarse que si bien el aumento del porcentaje de impurezas presente en el titanio c.p. (grados 1 - 4) supone un incremento de sus propiedades mecánicas, asimismo comportará un efecto acelerador de los procesos de corrosión, especialmente con elementos como el hierro o el azufre [34].

El estudio fractográfico de las muestras ensayadas por tracción uniaxial, indica que, en todos los casos, la fractura se ha producido por un mecanismo de naturaleza dúctil, similar al que presenta el titanio c.p. [125], observándose un aspecto más homogéneo en las muestras constituidas únicamente por una sola fase (muestras sin tratar térmicamente o tratadas a 1000 °C).

La dureza (HV) de la aleación aumenta en función de la temperatura de tratamiento térmico (figura 2-56), alcanzándose los máximos valores en las muestras tratadas térmicamente en la región β y que posteriormente al templar el material presenta una estructura constituida totalmente por fase martensítica (α'). No obstante, este incremento de dureza no tiene efectos significativos en los valores de coeficiente de fricción obtenidos en los ensayos tribológicos realizados (μ . 0,5).

Mediante el empleo de un ultra-microdurometro se ha confirmado el efecto del tratamiento térmico en las propiedades mecánicas de la aleación. Estos ensayos muestran que la fase martensítica α' presenta una dureza y unas propiedades elásticas (módulo de elasticidad y componente elástica de la deformación) superiores a las correspondientes a la fase α (tabla 2-25).

También es de remarcar cómo los valores de dureza correspondientes a las fases α y α' presentes en las muestras tratadas a 850 °C, presentan diferencias significativas en comparación con las muestras sin tratar (fase α) y templadas desde 1000 °C (fase α') (tabla 2-27). Este distinto comportamiento entre ambas fases puede atribuirse al contenido de Paladio presente en cada fase, es decir, a

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

una temperatura de 850 °C, de acuerdo con el diagrama de equilibrio, el contenido de Paladio presente en la fase β (después del temple $\alpha \rightarrow$) debe ser superior al de la fase α y mayor en relación con la composición química de la aleación, mientras que en la fase α sucede totalmente lo contrario. Este mayor contenido de Paladio comportará un incremento de la dureza debido a una superior distorsión de la estructura cristalina del Titanio.

2.4 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN MEDIOS SALINOS

Tal como se indico en el apartado 1.3.2, el desarrollo de las aleaciones Ti-0,2Pd se remonta a la década de los años 1960 [14, 15], realizándose posteriormente diferentes estudios sobre la resistencia a la corrosión que presenta esta aleación en diferentes medios [35-40]. En estos estudios se estudian aleaciones Titanio-Paladio, con cantidades variables de Paladio, demostrándose en todos los casos el efecto beneficioso de la adición de Paladio, en comparación con la resistencia a la corrosión del Titanio c.p..

En todos los trabajos realizados se ha utilizado el material sin tratar térmicamente, por lo que el objetivo de este apartado es el de estudiar el efecto sobre la resistencia a la corrosión que pueden tener los cambios microestructurales que experimenta la aleación Ti-0,2Pd, como consecuencia de los diferentes tratamientos térmicos realizados. Para ello se han llevado a cabo estudios potenciodinámicos y de liberación de iones en medios salinos, de las muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

2.4.1 Estudios potenciodinámicos

En el presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio comparativo del proceso de pasivación en el titanio c.p. de grado 3 (composición indicada en la tabla 1-2) y en las aleaciones Ti-0.2Pd (tabla 2-1), sometidas a diferentes tratamientos térmicos, para lo cual se ha empleado un potencióstato-galvanostato Solartron 1287, controlado por un software de corrosión electroquímica CorrWare en entorno Windows (versión 1.2).

Los experimentos electroquímicos fueron realizados en una célula convencional de tres electrodos, a 25 °C, introduciéndose las muestras en una solución acuosa de NaCl al 1%. En la figura 2-68 se muestra de forma esquemática la distribución de los diferentes elementos básicos que componen la célula de polarización.

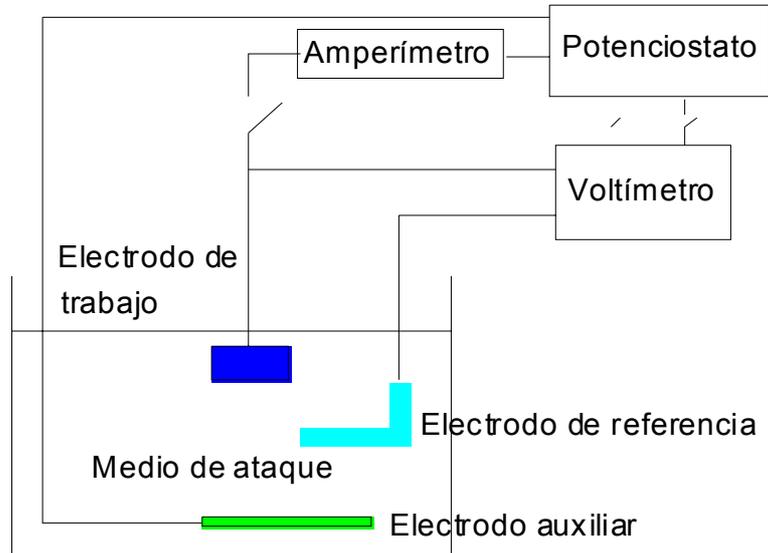


Figura 2-68: Esquema de los componentes del equipo potencioestático.

El dispositivo potencioestático utilizado consta de los siguientes componentes:

- < Una célula de polarización que contiene la muestra a estudiar (electrodo de trabajo), junto con un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar, el cual tiene como función el de completar el circuito a través de la célula. Los tres electrodos están sumergidos en la solución de ataque (solución acuosa de NaCl al 1%).
- < Un voltímetro que detecta la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el de trabajo.
- < Un Potenciostato, equipo que es básicamente un dispositivo electrónico, que dispone de un potencial de referencia interno que sirve para ajustar el potencial al que debe someterse el electrodo de trabajo.

- < Un amperímetro que permite medir la corriente que atraviesa la interfase del electrodo de trabajo.

En el ensayo potencioestático, el potencial eléctrico del electrodo de trabajo se mide respecto al electrodo de referencia, y la respuesta a los cambios de dicho potencial, controlados por el circuito potencioestático, se mide como un flujo de corriente entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar.

Como electrodo auxiliar se ha utilizado un electrodo de alambre de Platino y uno de Ag/AgCl/KCl ($3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) como electrodo de referencia. Todos los potenciales de estudio toman como referencia éste último electrodo.

Cuando los interruptores entre la célula y el voltímetro al potencioestato están abiertos, el voltímetro se emplea para medir el potencial de circuito abierto (OCP: Open circuit potential) o potencial de corrosión del electrodo de trabajo.

Los electrodos de trabajo empleados se han obtenido a partir de muestras de Titanio puro y Ti-0,2Pd sometidas a diferentes tratamientos térmicos:

- | | | |
|---------------------|---|---|
| Titanio c.p. | < | Sin tratar térmicamente |
| | < | Tratamiento térmico a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos y posterior temple en agua. |
| Ti-0,2Pd | < | Sin tratar térmicamente |
| | < | Tratamiento térmico a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas y posterior temple en agua |
| | < | Tratamiento térmico a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas y posterior temple en agua |
| | < | Tratamiento térmico a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas y posterior temple en agua |

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

- < Tratamiento térmico a 1000 °C durante 30 minutos y posterior temple en agua.

Mediante un proceso de troquelación de las muestras anteriores se han obtenido discos de 6 mm de diámetro, dando una superficie constante de trabajo de 28,27 mm², sobre los cuales posteriormente se ha realizado la soldadura de un alambre de cobre en una de las caras de los discos, embutiéndose el conjunto en una resina plástica, según el esquema adjunto (figura 2-69).

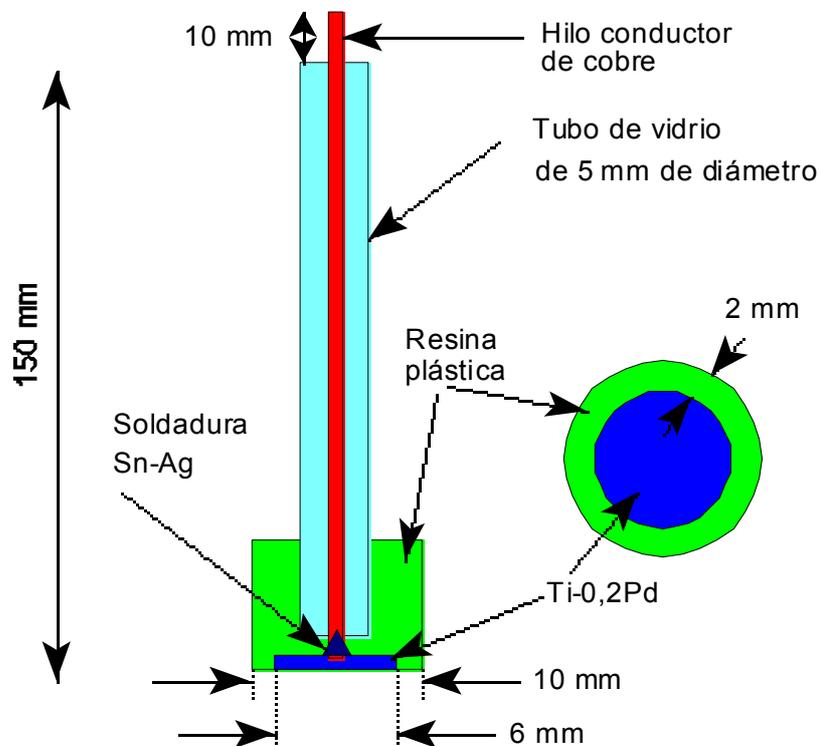


Figura 2-69: Esquema del montaje de las muestras para ser usadas en la realización de los estudios potenciodinámicos.

Previamente a la realización de los experimentos potenciodinámicos, la cara opuesta a la conectada eléctricamente fue desbastada y posteriormente pulida con pasta de diamante de 1µm hasta obtener un acabado especular.

Apartado 2.4 Resistencia a la corrosión

Los ensayos electroquímicos se han realizado en una solución acuosa de NaCl al 1%, desaireado por burbujeo de Argón y con agitación. Durante la toma de medidas, se paso Argón por encima de la disolución. El potencial de circuito abierto del electrodo de trabajo fue medido con el tiempo y, cuando se obtuvo un valor cuasi-estacionario, se escaneó el voltaje desde el OCP hasta los diferentes límites anódicos con velocidades de barrido de 0.2 y 0.5 mV.s⁻¹.

En la figura 2-70 se muestran las curvas de polarización correspondientes a las diferentes muestras en el rango desde OCP hasta 5 V, obtenida con una velocidad de barrido de 0.2 mV.s⁻¹, la cuales indican la dependencia entre la velocidad de disolución de la aleación y el potencial electroquímico.

Todas las curvas presentan una meseta inicial seguida de un súbito incremento de la densidad de corriente, el cual empieza alrededor de 2.7 V, llegando en todos los casos a la aparición de un valor anódico máximo en la curva de j frente E para valores de unos 4 V, el cual corresponde con la formación de óxido de titanio en la superficie del material (pasivación). Posteriormente disminuye de manera significativa la corriente anódica debido al carácter protector de la capa de óxido formada. Los valores de densidad de corriente han sido en todos los casos inferiores a 3.5 mA.cm⁻².

El proceso de pasivación comporta un aumento del espesor de la capa protectora de óxido, con lo cual, para valores superiores del potencial aplicado, la densidad de corriente permanece relativamente constante.

En estas curvas se observan incrementos puntuales de densidad de corriente, principalmente en los picos mayores, debido probablemente a la evolución de gas, posiblemente O₂ y Cl₂, que se produce en los defectos existentes en la capa de óxido de Titanio, dando un súbito incremento de la densidad de corriente como consecuencia de la separación de la superficie del electrodo de las burbujas de dichos gases.

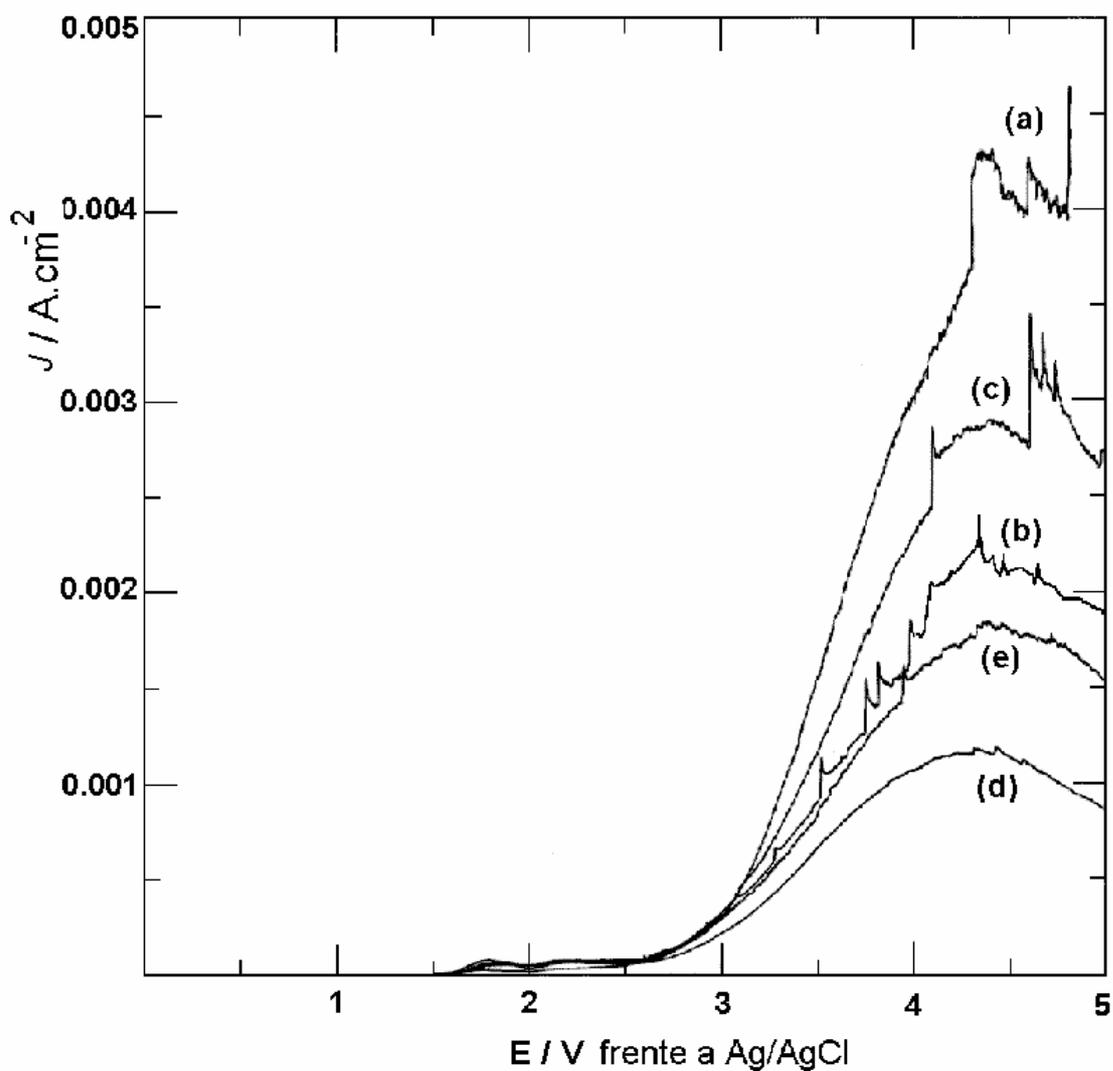


Figura 2-70: Curvas de polarización anódica para las muestras siguientes,
Ti c.p.: (a) sin tratamiento térmico; (b) T.T. a 1000 °C.
Ti-0,2Pd: (c) Sin tratamiento térmico; (d) T.T. a 800 °C;
y (e) T.T. a 1000 °C.

Apartado 2.4 Resistencia a la corrosión

Se han observado diferencias cuantitativas entre las diferentes muestras en el intervalo desde 3 a 5 V. Como era de prever la adición del Paladio facilita el proceso de pasivación, dando la aleación Ti-0.2Pd un menor valor del pico de la curva con respecto al Titanio c.p.

Por otra parte, el tratamiento térmico de temple produce tanto para el Titanio c.p. como para la aleación Ti-0.2Pd un disminución del máximo de la curva j frente E . En la aleación Ti-0.2Pd la disminución del valor máximo es mayor en las muestras tratadas en la región bifásica $\alpha + \beta$ (estructura $\alpha + \alpha\prime$) con respecto a la muestra tratada desde región β (estructura totalmente martensítica), lo cual parece indicar que la presencia de martensita favorece el proceso de pasivación en la superficie del material.

En la figura 2-71 se muestran más detalladamente las curvas de polarización correspondientes al comportamiento de la aleación Ti-0,2Pd para los diferentes tratamientos térmicos. En esta gráfica podemos ver como las muestras tratadas térmicamente en la región bifásica $\alpha + \beta$ son las que presentan un menor incremento de la densidad de corriente, lo cual significa una mayor eficiencia del proceso de pasivación producido en la superficie del material.

Las muestras polarizadas a valores superiores a 5 V se colorearon superficialmente de amarillo a violeta, lo cual fue posiblemente debido únicamente a interferencias de colores. La observación de la superficie mediante microscopía óptica y electrónica (SEM) no ha revelado la aparición de picaduras (A *pitting*), si bien la superficie apareció un poco rugosa.

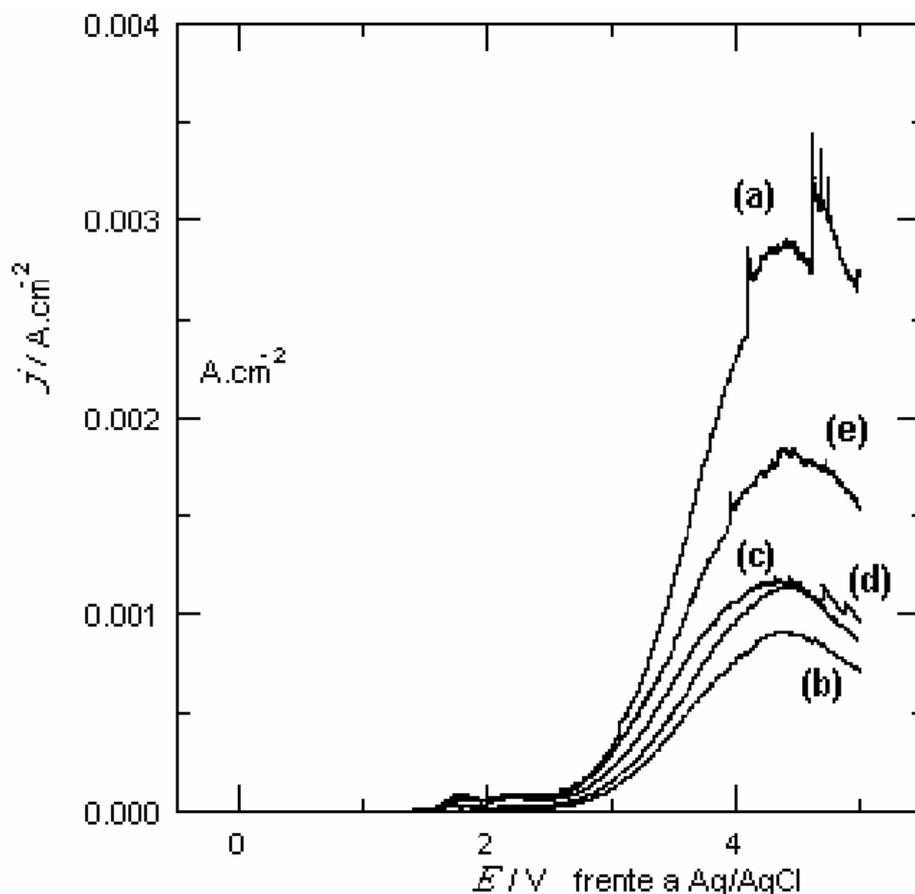


Figura 2-71: Curvas de polarización anódica para la aleación Ti-0,2Pd: (a) sin tratamiento térmico; (b) T.T. a 750 °C, (c) T.T. a 800 °C, (d) T.T. a 850 °C y (e) T.T. a 1000 °C.

En la figura 2-72 se puede observar una micrografía SEM correspondiente a la superficie de la muestra tratada térmicamente a una temperatura de 850 °C, la cual posteriormente fue oxidada hasta valores de 5 V. En ella se observa la formación superficial de una capa de óxido, notándose un ataque preferente de la fase martensítica presente inicialmente en las fronteras de grano. La observación de la sección de dicha muestra indica que el ataque no prosperó hacia el interior de la misma, probablemente debido a la discontinuidad de dicha fase martensítica.

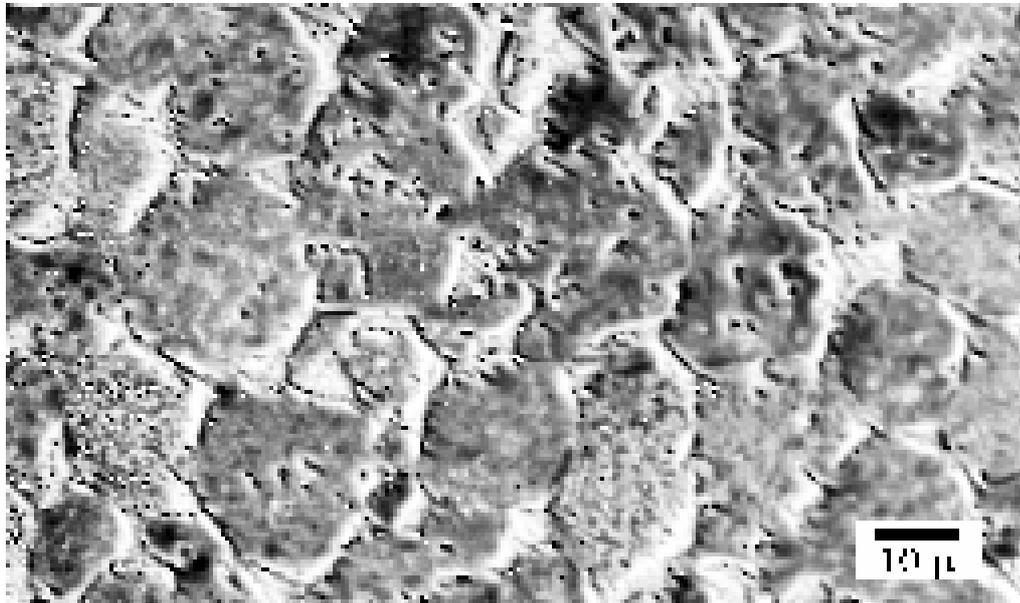


Figura 2-72: Micrografía SEM de la aleación Ti-0,2Pd tratada térmicamente a 850 °C y posteriormente oxidada a 5 V, mostrando un ataque preferencial de la fase martensítica presente en la frontera de grano.

Por otra parte se han realizado estudios potenciodinámicos aplicando valores superiores de voltaje, utilizando una velocidad de barrido de $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. En estas muestras, para potenciales superiores a 9.5 V, se observó la aparición de picaduras, correspondientes a la rotura de la capa protectora de óxido, dando lugar a un ataque localizado (figura 2-73). Estos valores de potencial de picadura (pitting potential) son concordantes con los valores previos mostrados en la bibliografía para el potencial de picadura del titanio puro [128].

En la figura 2-74 se muestran las curvas j frente a E para potenciales elevados. En las regiones de potencial cercanas al potencial de picadura, alrededor de los 8.3 V, la densidad de corriente presenta súbitos y frecuentes picos de poco tiempo de duración, los cuales pueden ser debidos a la existencia de defectos en la capa de óxido, que no fueron suficientes para permitir la nucleación y la propagación de la picadura, y que fueron rápidamente reparados.

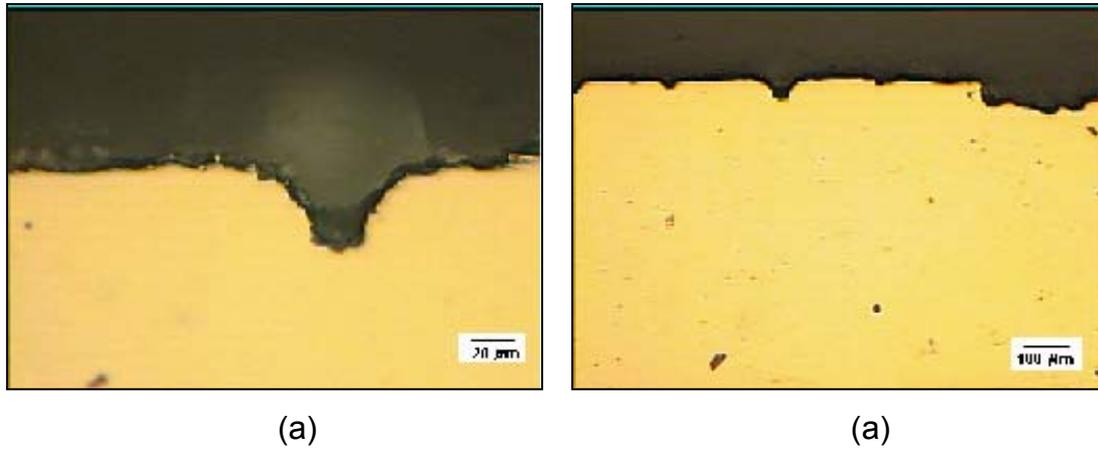


Figura 2-73: Micrografía óptica de la muestra de Ti-0,2Pd tratada a 800 °C, después del estudio potenciodinámico realizado para valores superiores a 10V: (a) visión general de la región con picaduras, (b) detalle de una picadura (100 x).

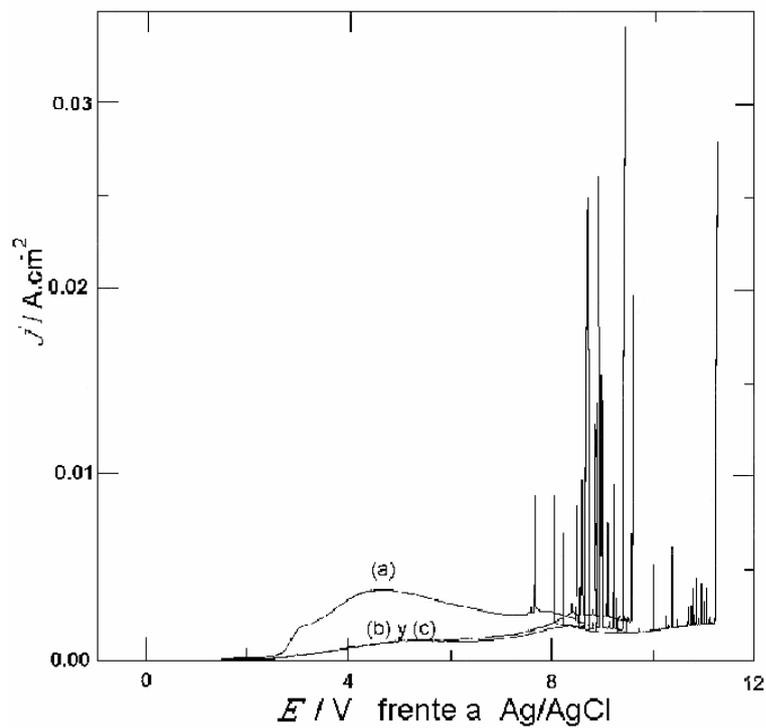


Figura 2-74: Curvas de polarización anódica para las diferentes muestras de la aleación Ti-0,2Pd, hasta potencial de picadura: (a) sin tratamiento térmico, (b) T.T. a 800 °C y (c) T.T. a 1000 °C.

Apartado 2.4 Resistencia a la corrosión

Tanto el Titanio como la aleación Ti-0,2Pd presentan una notable resistencia al proceso de ataque por picaduras en soluciones de cloruros, siendo importante destacar que no se aprecian diferencias significativas entre las muestras de Ti-0,2Pd sometidas a diferentes tratamientos térmicos. Este hecho puede justificarse por la transformación microestructural que experimenta el material como consecuencia al proceso de difusión de Oxígeno hacia el interior del material.

En las siguientes figuras se pueden observar diferentes micrográficas SEM correspondientes a la sección de la muestra tratada a 850 °C y posteriormente sometida a un proceso de oxidación anódica hasta potenciales de 11.25 V. En la figura 2-75 puede verse la presencia de diferentes capas (marcadas de la 1 al la 4) paralelas a la superficie.

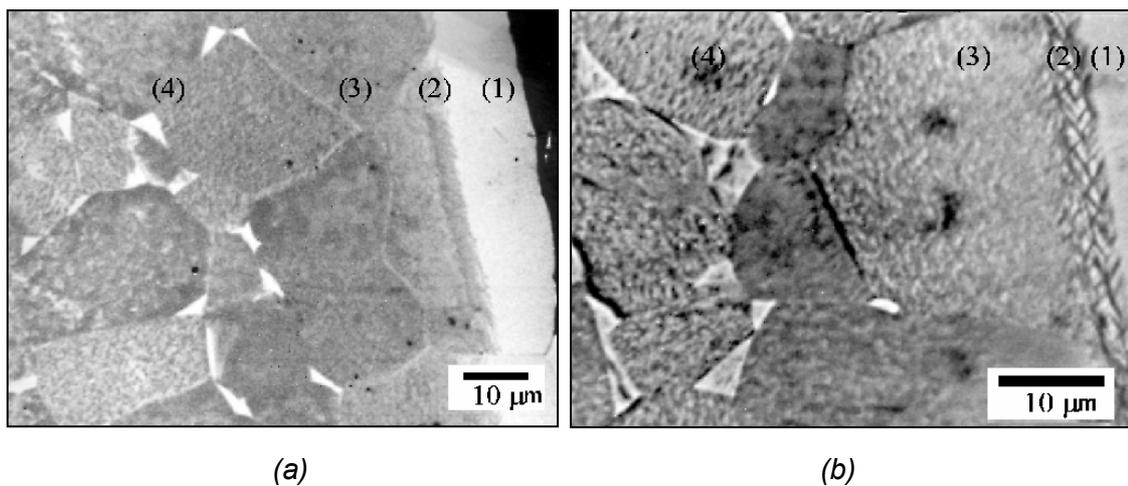


Figura 2-75: Muestra tratada térmicamente a 850 °C y posterior oxidación anódica aproximadamente a 11V, mostrando la morfología de las diferentes capas.

En las micrográficas anteriores podemos ver que existen tres capas bien diferenciadas paralelas a la superficie. La capa más externa (1) tiene un color más blanquecino, una segunda capa (2) de transición con una estructura acicular y una tercera capa más interior la cual presenta una estructura formada por granos monofásicos. Finalmente en el interior del material (zona 4) puede verse la

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

microestructura bifásica característica de las muestras tratadas térmicamente a 850 °C (fases α y fase α' en la frontera de grano).

La realización de microanálisis EDS permitió establecer que el contenido de Oxígeno decrecía con la distancia a la superficie de la aleación, siendo la región (1) la más rica en contenido de Oxígeno. Esta información se complementó con la realización de microdurezas en las diferentes regiones relacionando los valores mayores de microdureza con un mayor contenido en oxígeno. En la figura 2-76 se representan gráficamente los valores de microdureza en función de la distancia a la superficie del material.

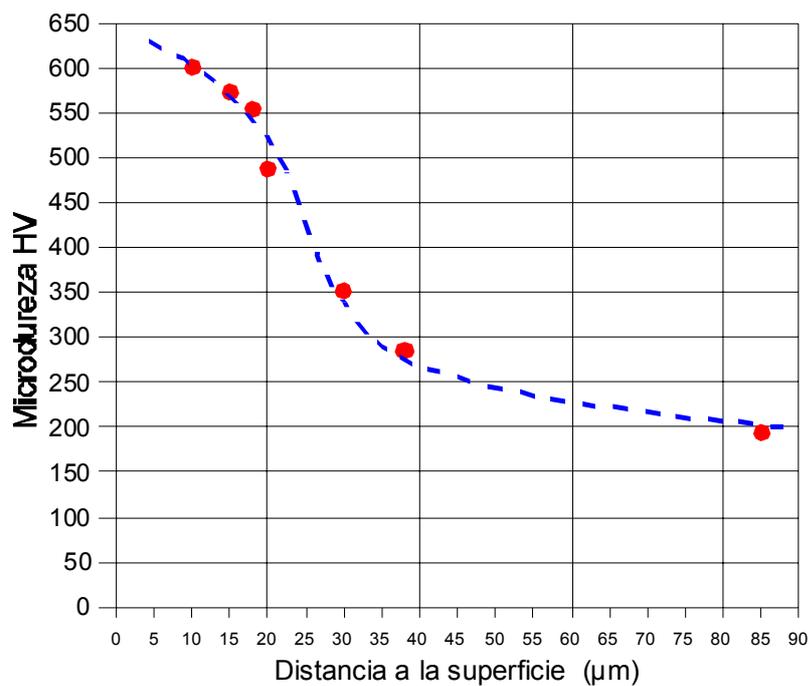


Figura 2-76: Variación de la microdureza ($HV_{0,1}$) en función de la distancia a la superficie de la muestra.

De acuerdo con el diagrama de equilibrio Ti-O (figura 2-77) las diferentes capas pueden asignarse a la presencia de diferentes estequiometrias de óxidos. Correspondiendo la capa más rica en oxígeno (región 1) a la formación de TiO_2 .

Apartado 2.4 Resistencia a la corrosión

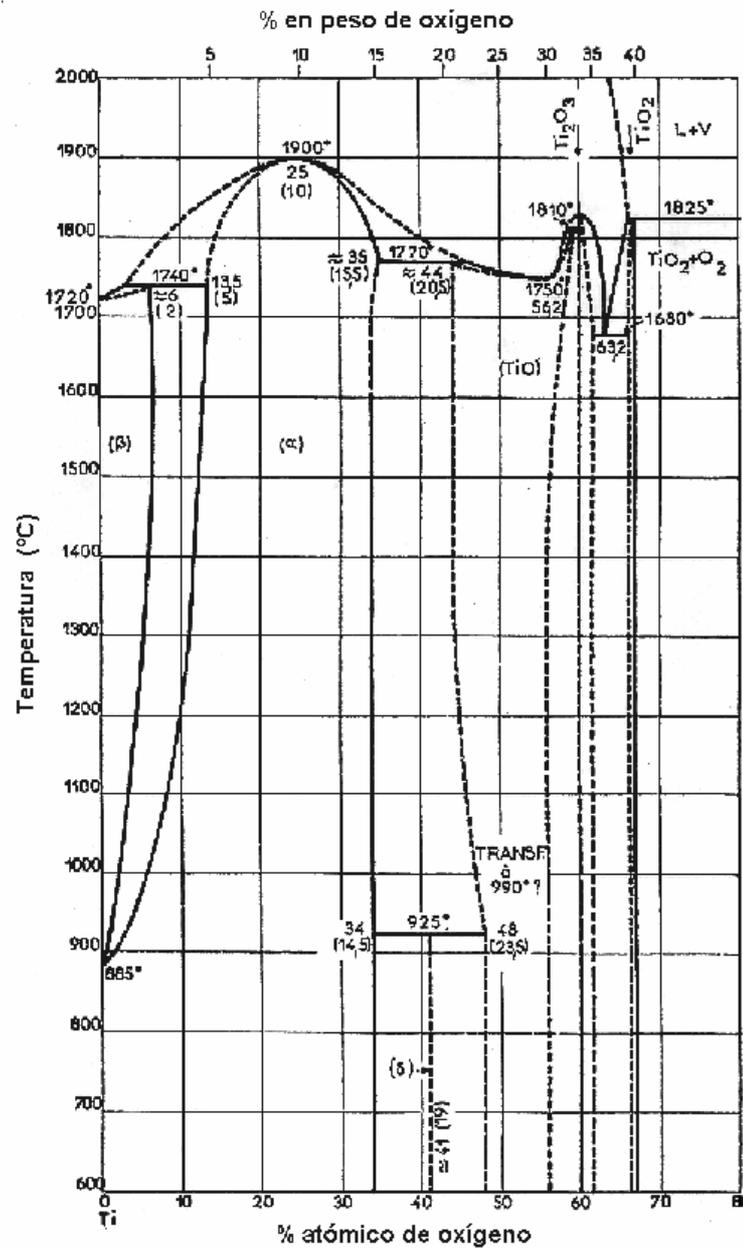


Figura 2-77: Diagrama de equilibrio titanio-oxígeno [129].

Es de destacar que el proceso de difusión de oxígeno produce un notable cambio en la microestructura del material, observándose la eliminación de la fase martensítica de las regiones 1-3, con lo cual, la variación microestructural que experimenta el material en función de los diferentes tratamientos térmicos

realizados, queda minimizado por la difusión de Oxígeno, que conduce a la formación de diferentes capas homogéneas de óxido paralelas a la superficie del material. La microestructura interna del material no tiene una importancia apreciable en la resistencia a la corrosión por picaduras que presenta la aleación Ti-0.2Pd en la superficie.

2.4.2 Liberación de iones en medios salinos

Como ya se ha indicado, la elevada resistencia a la corrosión del Titanio y sus aleaciones proviene de la existencia de una capa protectora en la superficie del metal. Por otra parte, se considera el Titanio como un material inerte lo cual permite su utilización en el campo de los biomateriales, siendo adecuado su uso en la fabricación de implantes ya que no debería provocar inflamaciones, infecciones o irritaciones.

Sin embargo, a pesar la existencia en la superficie del material de dicha capa de óxido, se han publicado numerosos artículos sobre la presencia de un cierto contenido de iones de Titanio en los tejidos que rodean los implantes. Ferguson [130] detectó niveles elevados de Titanio en los tejidos musculares que rodeaban los implantes colocados en conejos así como en los pulmones de los mismos. Meachim y Williams [131] encontraron Titanio en los tejidos adyacentes a los implantes de titanio, no observándose ningún proceso de corrosión, desgaste o fractura. Asimismo, la liberación de iones en los implantes dentales puede ser uno de los principales problemas de salud en los pacientes ya que los iones metálicos son tóxicos y pueden causar inflamaciones, alergias o cáncer [132]. Por otra parte, la liberación de Titanio también se puede producir alrededor de las prótesis usadas en articulaciones como consecuencia de un proceso de desgaste [133-134].

El análisis de los tejidos y fluidos del cuerpo humano puede proporcionar cierta información sobre los mecanismos por los cuales se produce la liberación de

iones. Así por ejemplo, si dicha liberación es consecuencia de un proceso mecánico de desgaste y partículas del material se sitúan en los tejidos circundantes, las concentraciones obtenidas del análisis químico de los tejidos presentarán la misma proporción de elementos que tenía la aleación empleada en la fabricación del implante [133]. Si la concentración en el tejido no corresponde con la proporción de la aleación, entonces la liberación puede ser debida a un proceso de disolución pasiva [135], por corrosión del implante o por corrosión de las partículas producidas en el desgaste.

En situaciones en las cuales se pueden producir micromovimientos entre diferentes componentes, el proceso de corrosión y de liberación de iones puede atribuirse a un mecanismo de corrosión por desgaste ("fretting corrosión") [136]. Este mecanismo puede darse cuando las oscilaciones se producen en un rango entre 10 y 300 μm bajo cargas alrededor de 0,01N, transformándose en un proceso de desgaste por deslizamiento para movimientos más macroscópicos [137]. La corrosión por desgaste es consecuencia de la ruptura de la capa de óxido presente en la superficie del metal, con lo cual trozos de óxido son eliminados y el metal puede sufrir un proceso de corrosión y reoxidarse [17].

Además, la reoxidación de la superficie metálica puede comportar el consumo del Oxígeno existente alrededor del implante, con lo cual el desgaste puede propiciar el inicio de un proceso de corrosión por resquicios ("crevice corrosión") conjuntamente con una disminución local del pH [136].

En la mayoría de casos el proceso de corrosión metálica es la principal causa de la liberación de iones, y una disminución en la resistencia a la corrosión del material comporta un aumento de la liberación de iones en el medio que rodea el implante [138]. Por otra parte, el uso de aleaciones con elementos tóxicos como por ejemplo el Vanadio [67] puede comportar que los implantes fabricados con estos materiales puedan ser perjudiciales a largo plazo, como consecuencia del proceso de liberación de los iones de dichos elementos. Esta claro que una reducción del proceso de liberación de iones, será beneficioso para el paciente y

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

puede aumentar la duración del implante, eliminando la necesidad de posibles revisiones quirúrgicas.

El objetivo de este capítulo es el de realizar un estudio de la influencia de los diferentes tratamientos térmicos realizados en la aleación Ti-0,2Pd en el proceso de liberación de iones, para lo cual se han estudiado diferentes muestras sumergidas en una solución salina de NaCl (0,9%) a una temperatura de 37 °C durante diferentes períodos de tiempo.

2.4.2.1 Método experimental

Para la realización de este estudio se han cortado diferentes muestras de la aleación Ti-0,2Pd las cuales han sido tratadas térmicamente a temperaturas de 750, 800, 850 y 900 °C con tiempos de permanencia a estas temperaturas de 2 horas y a 1000 °C con un tiempo de permanencia de 30 minutos. Posteriormente se han templado en un baño de agua a temperatura ambiente, obteniéndose diferentes microestructuras como ya se ha indicado en capítulos anteriores. También se ha estudiado la aleación sin tratar térmicamente.

Después del tratamiento térmico se ha procedido al desbaste de las muestras finalizando con un proceso de pulido con pasta de diamante de 1 μm hasta obtener un acabado especular, con la finalidad de eliminar la existencia de posibles defectos superficiales y así obtener la misma calidad superficial en todas ellas. Se han llevado a cabo estudios de rugosidad superficial obteniéndose en todas las muestras parámetros de rugosidad similares, con valores de R_a entre 0,01 y 0,02 μm . Después del pulido, las muestras se han limpiado con acetona en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos y posteriormente se han secado con aire caliente.

Todas las muestras presentan la misma geometría rectangular, y se han medido sus dimensiones con un Pie de Rey para obtener el área superficial con la máxima exactitud posible.

Apartado 2.4 Resistencia a la corrosión

Cada una de las muestras se ha introducido en un recipiente de plástico el cual se ha llenado con 500 ml de solución acuosa de NaCl al 0,9% en peso (9 gr de NaCl por litro de agua destilada) y se ha cerrado cada recipiente para prevenir cualquier posible impurificación ambiental.

De cada recipiente se han extraído muestras de 10 mililitros en intervalos de tiempo de 5, 15, 30, 60 y 120 días, las cuales se han guardado en recipientes de plástico de 12 ml de capacidad para ser posteriormente analizados. Después de cada extracción se han rellenado los recipientes con la misma cantidad de solución salina extraída con la finalidad de mantener el volumen total de solución constante durante todo el estudio. También se ha realizado la misma sistemática en un recipiente que contiene únicamente la solución acuosa de NaCl para así poder hacer una prueba en blanco para cada uno de los periodos mencionados y poder así descartar cualquier influencia o contaminación del recipiente de plástico en los análisis posteriores.

La cuantificación del proceso de liberación de iones se ha llevado a cabo mediante la técnica ICP-MS ("Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry"). Este equipo consta de una fuente de plasma acoplada inductivamente a un espectrómetro de masas de tipo cuadrúpulo, capaz de detectar y cuantificar la casi totalidad de los elementos de la tabla periódica. Esta técnica de Espectroscopia de Masas permite la cuantificación de pequeñas cantidades de elementos químicos presentes en disolución, pudiendo apreciar la presencia de partes por billón de dichos elementos. Esta considerable sensibilidad es debida a que el sistema de inyección del líquido se realiza a través de un sistema de vaporización electrotérmica mediante la utilización de Plasma de Argón, el cual trabaja a temperaturas entre 8000 y 9000 °C, lo que comporta la completa ionización de casi todos los elementos.

En la tabla 2-30 se indican las diferentes muestras estudiadas, además de una prueba en blanco, de cada una de las cuales se han extraído 10 ml de disolución

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

en 5 periodos de tiempo diferentes, con lo cual se han analizado químicamente un total de 35 disoluciones.

Tabla 2-30

Muestra	Microestructura	dimensiones muestras (mm)	área superficial (mm ²)
Sin tratar	fase α	15,12 x 33,86	511,96
T.T. 750 °C	fase $\alpha + \alpha'$ =acicular	15,19 x 33,78	513,12
T.T. 800 °C	fase $\alpha + \alpha'$ =acicular	15,17 x 33,81	512,90
T.T. 850 °C	fase $\alpha + \alpha'$ =en la frontera de grano	15,20 x 33,59	510,57
T.T. 900 °C	fase α' =con pequeñas zonas de fase α	15,11 x 33,74	509,81
T.T. 1000 °C	fase α' =	15,15 x 33,71	510,71

En cada una de las diferentes disoluciones se ha llevado a cabo el estudio de liberación de iones a partir del análisis cuantitativo de los iones de Titanio y Paladio presentes en solución. Considerando el volumen total de la disolución (500 ml) y el área superficial de cada muestra se obtienen los iones liberados en la solución en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (tabla 2-31 y 2-32). En la figura 2-78 se muestran los análisis, obtenidos mediante la técnica ICP-MS, de los iones Titanio disueltos en la solución y en la figura 2-79 los correspondientes a los iones de Paladio para los diferentes tratamientos térmicos a que se ha sometido la aleación.

Apartado 2.4 Resistencia a la corrosión

Tabla 2-31: Liberación de iones de Titanio ($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \times 10^{-3}$).

Tiempo (días)	Sin trat. térmico	T.T. 750 °C	T.T. 800 °C	T.T. 850 °C	T.T. 900 °C	T.T. 1000 °C
5	6.31	4.58	5.73	5.61	5.87	4.93
15	7.09	4.91	5.80	5.93	6.23	5.10
30	8.11	5.74	6.40	6.20	6.50	5.82
60	9.02	6.18	6.60	7.02	8.21	6.71
120	9.23	8.18	7.92	7.30	8.79	7.43

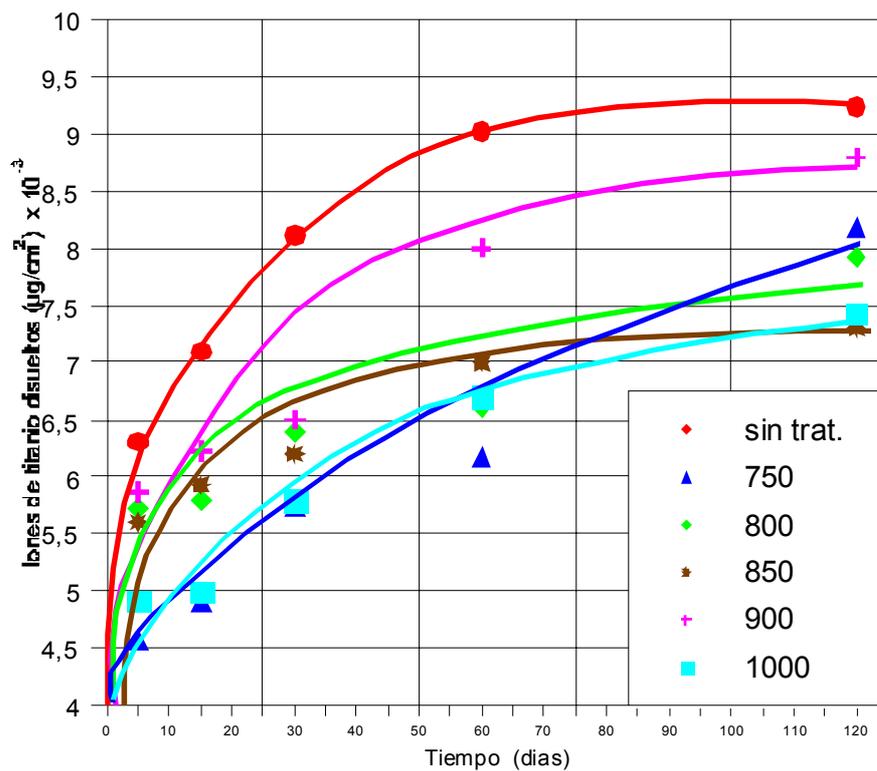


Figura 2-79: Proceso de acumulación de iones de Titanio en una disolución acuosa de NaCl (0,9%).

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

Tabla 2-32: Liberación de iones de Paladio ($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \times 10^{-3}$).

Tiempo (días)	Sin trat. térmico	T.T. 750 °C	T.T. 800 °C	T.T. 850 °C	T.T. 900 °C	T.T. 1000 °C
5	0.74	0.74	0.74	0.75	0.75	0.75
15	0.74	0.76	0.75	0.79	0.76	0.75
30	0.75	0.79	0.74	0.83	0.74	0.75
60	0.77	0.86	0.78	0.98	0.78	0.77
120	0.76	0.87	0.81	1.06	0.79	0.76

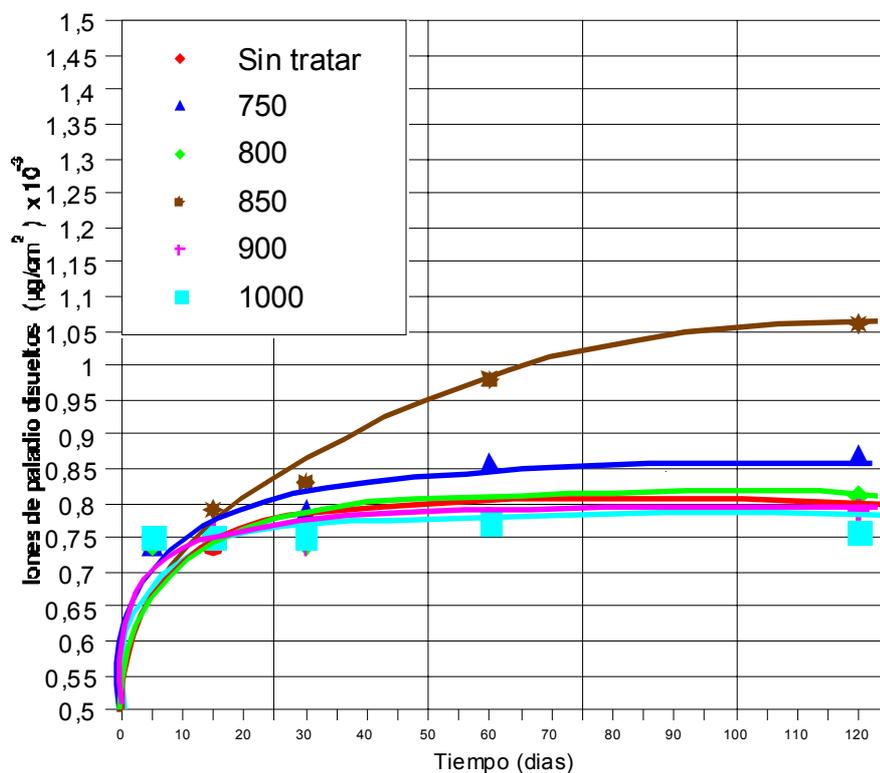


Figura 2-79: Proceso de acumulación de iones de Paladio en una disolución acuosa de NaCl (0,9%).

Apartado 2.4 Resistencia a la corrosión

En la figura 2-78 podemos ver cómo el Titanio presenta una elevada velocidad inicial de disolución de iones, la cual se reduce con el tiempo. No obstante, existen pequeñas variaciones en función del tratamiento térmico realizado.

En todos los casos el tratamiento térmico produce una disminución del proceso de liberación de iones titanio, lo cual concuerda con los estudios potenciodinámicos realizados (apartado 2.4.1), en los cuales se observa como el tratamiento térmico aumenta la resistencia a la corrosión de la aleación en comparación con la muestra sin tratar térmicamente.

Los resultados obtenidos siguen el mismo comportamiento que los presentados en los estudios realizados por Browne y Gregson [139] sobre el proceso de liberación de iones de Titanio en la aleación Ti-6Al-4V sumergida en suero fisiológico. En la figura 2-80 puede observarse la variación de la concentración de iones de Titanio con el tiempo de permanencia en la solución, en la que se puede ver la existencia de una elevada velocidad inicial de disolución, la cual se reduce con el tiempo.

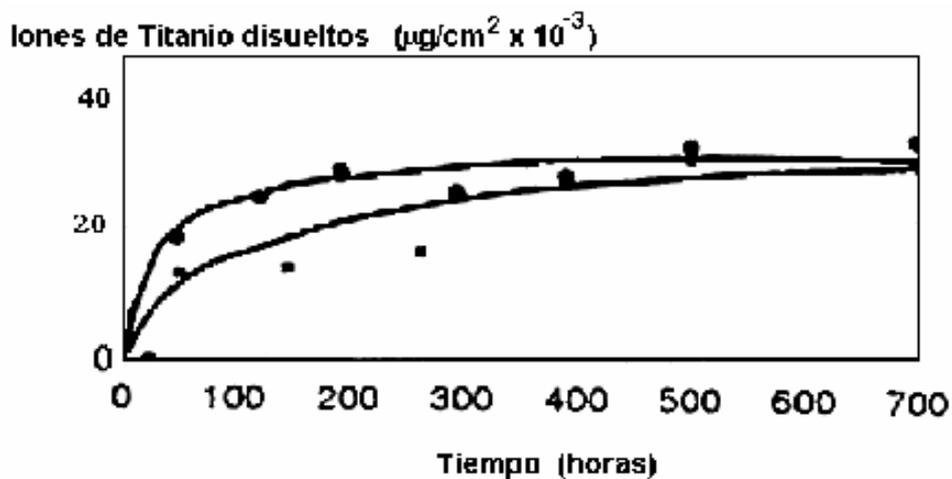


Figura 2-80: Disolución de iones Titanio de la aleación Ti-6Al-4V sumergida en suero fisiológico [139]: muestras tratadas térmicamente a 400 °C; tratadas con ácido nítrico al 30%.

Capítulo 2 Tratamientos térmicos

Los resultados mostrados en la gráfica anterior son ligeramente superiores a los obtenidos para la aleación Ti-0,2Pd, lo cual puede justificarse por la mejor resistencia a la corrosión que presenta esta aleación en comparación con la aleación Ti-6Al-4V. Por otra parte, en los estudios de liberación de iones también puede tener una influencia significativa el acabado superficial de las muestras, es decir, el grado de rugosidad presente en la superficie, siendo en dicho estudio superior ($R_a = 1 \mu\text{m}$) en comparación con las muestras empleadas de la aleación Ti-0,2Pd ($R_a = 0,02 \mu\text{m}$).

El comportamiento químico de la aleación, y por lo tanto el proceso de liberación de iones, vendrán determinados por la creación de una capa de óxido superficial (pasivación de la superficie) y la interacción de esta capa con el medio salino.

Cuando una muestra de la aleación se sumerge en una disolución acuosa se producen una serie de procesos, cada uno de los cuales puede tener una eventual influencia en la disolución del titanio y del paladio (figura 2-81) [139].

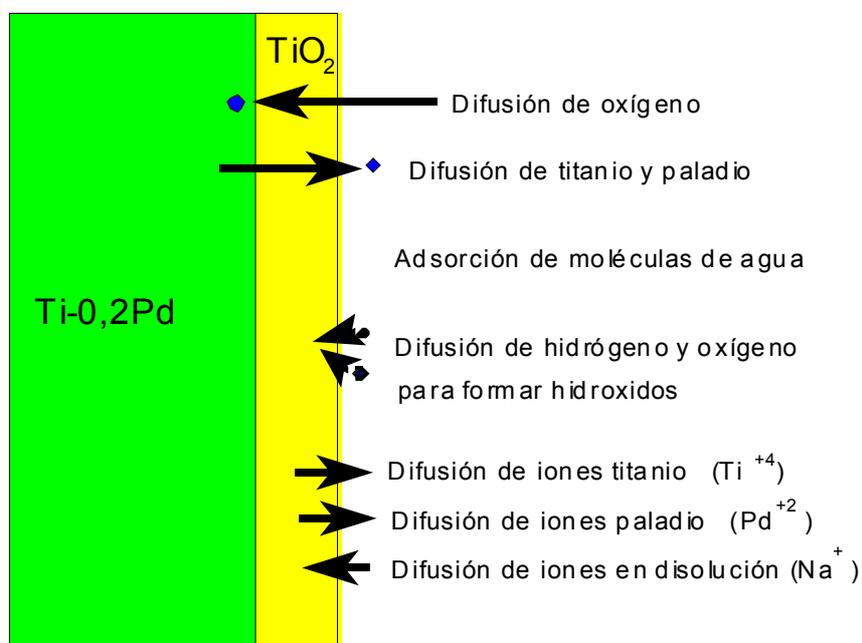


Figura 2-81: Procesos que se producen en la interfase óxido-disolución [139].

Junto con el proceso de oxidación se produce un mecanismo de difusión del Titanio desde la interfase titanio-óxido hacia la interfase óxido-disolución. Este mecanismo puede estar controlado por diferentes factores,

- < Por la naturaleza y la fuerza de los enlaces titanio-óxido.
- < Por el espesor de la capa superficial de óxido.
- < Por la existencia de defectos estructurales en el óxido (vacantes, elementos intersticiales, etc.), así como por el grado de ordenamiento de la estructura cristalina del mismo.

Por otra parte, como consecuencia de la fuerte polaridad de la capa de óxido [140], las moléculas de agua se ven atraídas hacia la superficie del material, lo cual comporta la creación en la superficie de grupos hidroxilo [141]. Tanto el proceso de oxidación como el de disolución estarán favorecidos por la existencia del campo eléctrico, establecido como resultado del potencial generado a través de la capa de óxido consecuencia de la absorción superficial de H_2O , O^{2-} y OH^- .

A medida que aumenta el espesor de la capa de óxido, la diferencia de potencial a través de dicha capa disminuye, con lo cual la fuerza de difusión decrece. Esto puede justificar la mejora en la resistencia a la disolución que presentan las muestras tratadas térmicamente, en las cuales el proceso de pasivación, es decir el aumento del espesor de la capa de óxido, se produce más rápidamente.

En cuanto al proceso de liberación de iones de Paladio (figura 2-79), podemos observar como la concentración de paladio en solución es mucho más pequeña que la de Titanio, si bien las muestras tratadas térmicamente a 850 °C son las que presentan un mayor proceso de liberación de iones de paladio. Estas muestras presentan una estructura bifásica, constituida por granos de fase alfa y en la frontera de grano fase martensítica (α') la cual presenta una mayor proporción de Paladio. Esta superior concentración de Paladio localizada en la frontera de grano,

podría favorecer el proceso de difusión del mismo a través de la capa superficial de óxido y así justificar la mayor presencia de iones de Paladio en disolución. En las otras muestras se observa un aumento inicial de la concentración de Paladio en disolución, el cual posteriormente apenas aumenta con el tiempo, con lo cual una vez se ha obtenido un determinado espesor de la capa superficial de óxido, el proceso de difusión de paladio a través de ella es prácticamente insignificante.

2.4.3 Análisis de resultados

En los ensayos potenciodinámicos realizados en el intervalo entre 3 y 5 V sobre muestras de Titanio puro y de la aleación Ti-0,2Pd, se ha comprobado como la adición de Paladio facilita el proceso de pasivación respecto al Titanio sin alear, observándose además que el tratamiento térmico de temple favorece en ambos casos la pasivación del material.

En la aleación Ti-0.2Pd, se han obtenido diferencias cuantitativas entre las muestras que han sido tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. Las mejores propiedades corresponden a las muestras tratadas en la región bifásica $\alpha + \beta$ (estructura $\alpha + \alpha'$), en las cuales la presencia de fase martensítica parece favorecer el proceso de pasivación en la superficie del material.

En los estudios realizados a voltajes superiores (hasta 9,5 V) se observa como la aleación Ti-0,2Pd presenta una notable resistencia al proceso de ataque por picaduras en soluciones de cloruros (potencial de picadura aproximado de 8,3 V), si bien, no se aprecian diferencias significativas en las muestras de Ti-0,2Pd sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

La obtención de potenciales de picadura similares en todas las muestras, puede justificarse por la transformación microestructural que experimenta la superficie de la aleación durante el ensayo. Es decir, como consecuencia del proceso de difusión de Oxígeno hacia el interior del material, se produce la estabilización de la

fase α y por consiguiente, al llegar a valores de potenciales elevados todas las muestras presentan la misma microestructura superficial.

En los estudios llevados a cabo sobre el proceso de liberación de iones, se observa como en todos los casos el tratamiento térmico produce una disminución del proceso de liberación de iones Titanio, lo cual concuerda con los estudios potenciodinámicos realizados. Por otra parte, la concentración de Paladio en solución es lógicamente mucho menor, si bien, respecto con la proporción presente en la aleación (0,18%), parece que el proceso de disolución del Paladio esté más favorecido en comparación con el del Titanio (99,82%). Los valores más elevados corresponden a las muestras tratadas a 850 °C, en las cuales el paladio se encuentra concentrado en la fase martensítica presente en la frontera de grano, lo cual podría favorecer su disolución. En todos los casos la concentración de iones Titanio y Paladio liberados son muy inferiores en comparación con los niveles considerados tóxicos citados en la bibliografía [142-143].