



Escuela Técnica Superior de Ingenieros
Universidad de Sevilla

Memoria del Proyecto Fin de Carrera

Fabricación y caracterización de aleaciones de Ti-Ni con porosidad controlada

Alumno: Alvaro Pedro Linzoain Pontigas

Profesor Tutor: Dr. D. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

Departamento de Ingeniería Mecánica y de los Materiales

Titulación: Ingeniero Industrial

A mis padres, por su paciencia infinita.

RESUMEN

El siguiente trabajo tiene como objetivo estudiar el proceso de fabricación de aleaciones de Ni-Ti mediante un proceso pulvimetalúrgico, analizando la influencia de todos los factores que intervienen durante el proceso. Estas aleaciones presentan en su fase NiTi el efecto de memoria de forma asociado a la transformación martensítica termoelástica. Por tanto la presencia de la mayor fracción posible de dicha fase es el objetivo primordial.

Se ha introducido además un elemento formador de poros que actúa como *space-holder* o espaciador (NaCl). De esta manera se pretende controlar la porosidad para lograr que la aleación obtenida sea biocompatible y que pueda integrarse con el tejido óseo. Además, para que esta biocompatibilidad sea posible, se debe evitar la presencia de Ni puro, por su toxicidad.

Partiendo de polvos elementales de Ti y Ni, se procedió a alearlos mecánicamente bajo distintos parámetros: tiempo (4 y 8 horas), velocidad de giro (200 y 300 rpm), proporción de bolas en la vasija (10:1 y 20:1) y proporción de Agente Controlador del Proceso (0,25% y 0,50%). Combinando estos parámetros se obtuvieron diferentes polvos aleados mecánicamente, que fueron estudiados para observar su granulometría, composición, fases presentes, y mediante análisis calorimétrico (DSC). Se constató que para tiempos de 4 horas el aleado mecánico (AM) no fue completo, y que el aumento de la energía presente en el proceso aumentaba la reactividad con el hidrógeno de cara a formar hidruros de titanio, además de disminuir el tamaño de partícula.

Para compactar los polvos se empleó una presión de 1370 MPa para las probetas sin *space-holder*, y de 1200 MPa para las que sí estaban mezcladas con proporciones del 10%, 20% y 30% de NaCl. Las densidades relativas alcanzadas disminuyeron con la energía empleada en el AM, rondando el 60% en el caso de probetas con NaCl y el 70% para las probetas sin éste.

Se procedió a eliminar el *space-holder* mediante inmersión en agua destilada de las probetas, y se observó la eliminación del NaCl respecto al tiempo, perdiendo casi todo a las 10 horas, pero sin ser eliminado del todo hasta las 16 horas que duró la inmersión.

Las sinterizaciones se realizaron empleando alto vacío al inicio y cambiando a una atmósfera de argón durante la rampa de calentamiento. Se aplicaron temperaturas de 900, 920 y 940°C, durante 10 horas. Junto a las probetas se colocaron crisoles con hidruro de calcio, que actuó como desoxidante, resultando en general bastante útil, puesto que las probetas que evidenciaron

presencia de óxidos fueron aquellas en las que previamente se había observado oxígeno en el polvo tras el AM.

Tras sinterizar las muestras fueron analizadas mediante varios procedimientos (DRX, MEB, Método de Arquímedes) y se constató por un lado que a mayores energías durante el AM y mayor temperatura de sinterización, mayor es la cantidad de NiTi presente en las muestras, y por otro que las probetas en las que se empleó space-holder apenas mostraban cantidades de NiTi, siendo mayoritarias otras fases (Ni_2Ti , NiTi_3 , Ni_3Ti_4 , Ni metálico y $\text{TiH}_{0,66}$).

Finalmente se realizó un tratamiento térmico de envejecimiento y temple para conseguir una mayor proporción de NiTi y además eliminar la mayor cantidad posible de Ni puro. Estos tratamientos dieron como resultado el aumento en la cantidad de NiTi, sobre todo en las muestras compactadas con polvos aleados a menor energía, y apenas si se notó mejoría en las muestras con space-holder.

INDICE

1. INTRODUCCION	7
2. MARCO TEÓRICO	9
2.1. ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA (SMA)	9
2.1.1. Antecedentes históricos.....	9
2.1.2. El efecto de memoria de forma.....	10
2.1.3. La transformación martensítica termoelástica.	11
2.1.4. Propiedades termomecánicas de las SMA	13
2.2. ALEACIONES BASE NITI	18
2.2.1. Aplicaciones de las aleaciones Ni-Ti.	21
2.2.2. Aplicaciones Biomédicas	21
2.2.3. Las aleaciones de NiTi porosas.....	26
2.3. “STATE OF THE ART” DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DEL NiTi.	27
2.4. EL PROCESO DE FABRICACIÓN DEL NiTi MEDIANTE ALEADO	
MECANICO (AM).....	31
2.4.1. El equipo.....	31
2.4.2. El mecanismo del aleado mecánico [35]	32
2.4.3. Los parámetros del aleado mecánico	33
2.4.4. La sinterización.....	35
2.4.5. La formación del TiH ₂ por aleado mecánico	36
2.4.6. Reducción del oxígeno presente.....	37
2.5. METODOS DE ANALISIS EMPLEADOS.....	39
2.5.1. Análisis de Difracción de Rayos X (DRX)	39
2.5.2. Calorimetría diferencial de barrido o Differential Scanning	
Calorimetry (DSC)	40

2.5.3.	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	42
2.5.4.	Análisis de Energía Dispersiva de Rayos-X o Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS).....	43
2.5.5.	Granulometría Láser.....	44
2.6.	BIBLIOGRAFIA	45
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	49
3.1.	POLVOS INICIALES.	50
3.2.	ALEADO MECÁNICO	51
3.3.	PROBLEMAS ENCONTRADOS DURANTE EL ALEADO MECÁNICO 53	
3.4.	COMPACTACIÓN.....	53
3.5.	CORTE DE LAS PROBETAS.	55
3.6.	EXTRACCIÓN DEL SPACE-HOLDER.....	55
3.7.	SINTERIZACIÓN.....	56
3.8.	TRATAMIENTO TÉRMICO.	59
3.9.	CÁLCULO DE DENSIDADES, POROSIDAD Y GRAVEDAD ESPECÍFICA	60
3.10.	MICROSCOPIA ÓPTICA	61
3.11.	MICROSCOPIA ELECTRONICA.....	64
3.12.	ANÁLISIS MEDIANTE DRX.....	64
3.13.	BIBLIOGRAFIA	65
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	67
4.1.	CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS INICIALES TI, NI	67
4.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS ALEADOS MECÁNICAMENTE	68
4.2.1.	Caracterización morfológica y distribución del tamaño.....	68
4.2.2.	Evolución de las fases cristalinas	73
4.2.3.	Composición química de los polvos aleados mecánicamente.....	75

4.2.4.	Análisis mediante DSC de los polvos aleados mecánicamente. ..	77
4.3.	ESTUDIO DE LOS COMPACTOS CON SPACE-HOLDER	81
4.3.1.	Estudio de las compactaciones	82
4.3.2.	Extracción del space-holder (NaCl).	84
4.3.3.	Densidad y porosidad de las muestras sinterizadas.....	86
4.3.4.	Caracterización superficial mediante macrográficas ópticas.....	88
4.3.5.	Caracterización de las fases cristalinas presentes en las muestras sinterizadas mediante Difracción de Rayos X (DRX)	91
4.3.6.	Caracterización morfológica mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	95
4.4.	ESTUDIO DE LOS COMPACTOS SIN SPACE-HOLDER	98
4.4.1.	Estudio de las compactaciones	98
4.4.2.	Densidad y porosidad de las muestras sinterizadas.....	99
4.4.3.	Caracterización morfológica mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	101
4.4.4.	Caracterización de las fases cristalinas presentes en las muestras sinterizadas mediante Difracción de Rayos X (DRX)	106
4.4.5.	Caracterización de las fases cristalinas tras el tratamiento térmico de envejecimiento y temple, mediante Difracción de Rayos X (DRX).....	108
4.5.	BILIOGRAFIA.....	111
5.	CONCLUSIONES	113
5.1.	BIBLIOGRAFÍA	114

