

**NITRURACIÓN GASEOSA DE LA ALEACIÓN DE TiNbZr (TIADYNE®) PARA  
SU USO EN APLICACIONES BIOMÉDICAS**

**ARNULFO DIAZ SOTO  
EMERSON RAUL VEGA RAMIREZ**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN BIOMATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2009**

**NITRURACIÓN GASEOSA DE LA ALEACIÓN DE TiNbZr (TIADYNE®) PARA  
SU USO EN APLICACIONES BIOMÉDICAS**

**ARNULFO DIAZ SOTO  
EMERSON RAUL VEGA RAMIREZ**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de  
Ingeniero Metalúrgico**

**Director  
Ph.D.C, M.Sc, Ing. LUIS EMILIO FORERO GÓMEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN BIOMATERIALES  
BUCARAMANGA  
2009**

## **AGRADECIMIENTOS**

Difícilmente podríamos nombrar las personas que contribuyeron con la realización de este proyecto, sin embargo, agradecemos a continuación a todas aquellas personas que hicieron parte no solo de este proyecto sino también en nuestra formación profesional:

A nuestro director de proyecto, el Doctor Luis Emilio Forero Gómez, por brindarnos su conocimiento y apoyo incondicional; además, por darnos su confianza y animo para culminar exitosamente esta etapa de nuestras vidas.

Al centro de biomateriales por su valiosa ayuda y contribución.

A los técnicos de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales: Ambrosio Carrillo, Mario Navarrete, Daniel Garavito y Wilson Vesga por su paciencia y ayuda a lo largo de nuestra carrera universitaria y realización del proyecto.

Al laboratorio de Difracción de Rayos X, en especial al profesor Henao y a los Químico José Luis y Andelfo, por su interés y contribución en la realización de las pruebas.

A la empresa Transejes y en especial a la ingeniera Diana Caserta por su colaboración con las pruebas de microdureza.

A Esteban Correa del laboratorio de superficies de la universidad de Antioquia por su colaboración desinteresada en las pruebas de SEM.

A la Doctora Ana María Saavedra, por su invaluable colaboración con el préstamo oportuno de su equipo portátil

A todos los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, por brindarnos sus conocimientos durante toda la carrera, y contribuir en nuestro desarrollo personal y profesional.

Finalmente, a todos nuestros amigos, con quienes hemos compartido alegrías y tristezas durante toda la carrera; gracias por brindarnos SU AMISTAD... no olviden que es el regalo más perdurable y valioso que conservaremos siempre en nuestros corazones.

*A Dios, por permitirme escalar hasta esta etapa y aunque se que todavía faltan muchos escalones por subir, se que con la ayuda de Él no hay nada imposible. Gracias Señor, has estado siempre ahí, me has convertido en un profesional, me has dado sabiduría, disciplina y valor para culminar este sueño; perdóname si te he ofendido, espero no defraudarte y que me des fuerzas para levantarme siempre que halla un tropiezo. Sé que tienes grandes cosas para mí y para mis seres queridos y lo único que quiero es que no dejes que la fe, la luz y la esperanza se desvanezcan en los momentos más difíciles...*

*Un triunfo dedicado a mis padres Henry Vega y Beatriz Ramírez por sus esfuerzos insaciables por brindarme lo mejor y por acompañarme siempre en cada momento y en cada lugar: por brindarme todo su amor, su apoyo incondicional y sobre todo por inculcar en mí esos grandes valores que me han permitido llegar hasta esta etapa de la vida. Padres estoy orgulloso de ustedes y se que ustedes lo están de mí, además, este triunfo no es solo mío, es de ustedes también, los amo con toda mi alma...*

*A mi hermano Henry Alexander, por estar siempre conmigo dándome aliento, gracias por su apoyo, su cariño, por sus ganas de verme triunfar. Alex, nunca dejaré de agradecer todo lo que haz hecho por mí; has sido esa mano que siempre esta dispuesta a servir, has sido ese hombro que me ha servido de apoyo, espero que este lazo de amor y amistad permanezca siempre unido para poder recompensar a nuestros padres que se merecen lo mejor...*

*Arnulfo, unas palabras de un amigo, compañero, confidente que aunque a veces un poco rebelde, sabe que nunca pero nunca va a dejar de agradecerle a Dios por haberle cruzado en su camino a ese ser tan especial como es usted. Hermano, amigo, gracias por estar ahí conmigo, usted sabe que este triunfo no sería nada sin usted; usted sabe que quizás, es el gran artífice de esta obra maestra... Usted es de esas personas que uno siempre espera encontrarse en la vida, usted es de esos pocos, pero pocos amigos que sólo dan buenos consejos, no tengo mas adjetivos para calificarlo, sólo se que en mi corazón hay un inmenso cariño y agradecimiento para con usted. Espero no sea el final de una gran amistad, espero que en el largo camino de la vida estemos ahí apoyándonos y sobre todo cosechando esa gran amistad, que con esfuerzo y muchos altibajos hemos logrado mantener...*

*Profesor Luis Emilio, si hay alguien con valor y endereza, ése es usted... En mí permanece una gran admiración y un profundo respeto hacia usted. Gracias profe, me ha enseñado el valor de la vida y ha sido mi guía para culminar esta gran etapa. Usted es ejemplo de experiencia, superación, y valentía. Me gustaría en unos cuantos años llegar a ser como usted y espero muy pronto poderle demostrar que sus esfuerzos no han sido en vano...*

*Tal vez nunca lea estas palabras... no lo sé, pero lo cierto es que estuvo conmigo gran parte de mi vida, lo cierto es que aún existe un cariño muy grande que me permiten agradecerle por haberme apoyado en los momentos que estuvo conmigo, y aunque sé que ella me desea lo mejor, Dios sabe que el sentimiento es recíproco. A ella... muchas gracias...*

*Dios, es un momento muy feliz en mi vida, he realizado uno de mis mayores sueños y no tengo mas palabras sino de agradecimiento para todas esas personas que estuvieron conmigo en las buenas y en las malas, todas esas personas con las que reí, lloré, sufrí y gocé, gracias amigos, gracias compañeros sin ustedes jamás hubiera llegado hasta acá y si me permiten quisiera dar algunos nombres:*

*A mi amigo Pitu, por ser como es, un irremplazable amigo, a George un amigo incondicional, mi segundo hermano que siempre ha estado dispuesto a extender su mano, a Nancy, gracias por todo ese cariño T. Z. M., a Zula que no podía faltar, a mi amigo Rafa muy especial, Katy mi gordis, a Laura que me ha demostrado mucho, a mi amigo Pequititas, a Cristian, Oscar García, al Negro, Samuelito, el abuelo, Ariane, Gustavo, Janeth, Diego Hernández, Janid, Levin a mi primita Xiomara y en general a todos aquellos que han compartido conmigo y que en estos momentos se me escapan, muchas Gracias...*

*Emerson Raúl Vega Ramírez...*

*Quiero dedicar este trabajo a DIOS, primero por darme la vida y por acompañarme en cada una de mis etapas dándome la fortaleza y fé necesaria para continuar luchando día tras día venciendo todas las dificultades.*

*A mi madre ISABEL por demostrarme su cariño, su amor incondicional y de quien realmente me siento orgulloso por su esfuerzo para que hoy yo pueda ser un hombre honesto y de bien.*

*A mi padre LUIS ARMILLO, por su nobleza y de quien siempre recibí sus buenos consejos para que el camino de mi vida sea todo un éxito.*

*A mi hermano JON ANDERSON, a quien aprecio mucho y en quien confió plenamente será un gran hombre. "Querido JOE no importa lo difícil que es el camino, siempre debes luchar para cumplir tus sueños"*

*A mis abuelas ALICIA Y ROSITA, por brindarme su cariño y su amor especial a lo largo de mi vida.*

*A mi abuelo ARMILLO y mi prima LINA, quienes desde el cielo me quilaron y estoy seguro en este momento están orgullosos de mí.*

*A mi tía LILA, por estar dispuesta a apoyarme en todo momento.*

*A mi novia ZULAY, de quien espero que todos nuestros más hermosos sueños se cumplan, y podamos seguir construyendo este sentimiento tan especial.*

*A la familia JAMES: JANE MARK, COCO, ELIA, por la confianza y el apoyo brindado en el trabajo a lo largo de mi carrera universitaria.*

*Finalmente quiero agradecer a mis tíos, tías, primos, primas y amistades los cuales siempre estuvieron presentes para darme esa alegría que a todos nos caracteriza.*

*ARMILLO DIAZ*

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	1
1. OBJETIVOS .....	2
1.1 OBJETO GENERAL .....	2
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS .....	2
2. MARCO DE REFERENCIA .....	3
2.1 ESTADO DEL ARTE .....	3
2.2 ALEACIONES DE TITANIO.....	6
2.3 APLICACIONES BIOMÉDICAS .....	8
2.4 TIADYNE® 3510 .....	9
2.4.1 Descripción.....	9
2.4.2 Características [27] .....	10
2.4.3 Aplicaciones potenciales.....	12
2.4.4 Ensayos de energía de impacto .....	12
2.5 TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS.....	13
2.5.1 Oxidación Versus Nitruración.....	13
2.5.2 Proceso de nitruración gaseosa .....	14
2.5.2.1 Mecanismo de difusión.....	16
2.5.2.2 Fases presentes en el material tratado .....	17
2.6 CINÉTICA DE LA NITRURACIÓN GASEOSA EN TITANIO .....	20
2.7 MÉTODOS DE ANÁLISIS DE SUPERFICIES .....	24
2.7.1 Microscopía óptica .....	24
2.7.2 Análisis por energías dispersivas de rayos X .....	25

2.8	MICRODUREZA.....	26
2.8.1	Deducción de la fórmula de cálculo del área A de la impronta piramidal.....	27
3.	METODOLOGÍA.....	28
3.1	DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y EVALUACIÓN INICIAL DEL TIADYNE.....	29
3.2	ADECUACIÓN Y PUESTA A PUNTO DEL EQUIPO.....	30
3.2.1	Nitrógeno.....	32
3.3	PREPARACIÓN DEL MATERIAL.....	33
3.4	NITRURACIÓN GASEOSA.....	34
3.4.1	Procedimiento de purga.....	34
3.4.2	Introducción de las muestras al horno.....	35
3.4.3	Enfriamiento de la muestra.....	36
3.5	ENSAYO A LAS PROBETAS NITRURADAS.....	37
3.5.1	Microscopía Óptica.....	38
3.5.2	Ensayo de microdureza.....	39
3.5.3	Difracción de rayos- X.....	40
3.5.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).....	41
4.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	43
4.1	ASPECTO DE LAS MUESTRAS NITRURADAS DE TIADYNE.....	43
4.2	ANÁLISIS DE MICRODUREZA.....	44
4.3	ANÁLISIS METALOGRÁFICO.....	54
4.3.1	Tamaño de grano.....	74
4.4	ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.....	76
4.5	ANÁLISIS EN EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM-EDS).....	79
	CONCLUSIONES.....	82

RECOMENDACIONES .....	84
BIBLIOGRAFÍA.....	85
ANEXOS.....	88

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Diagrama de equilibrio del titanio, a) con un elemento $\alpha$ -estabilizante; b) con un elemento $\beta$ -estabilizante; c) con un elemento $\beta$ -eutectoide .....	6
<b>Figura 2.</b> Sistema de fijación de un implante dental .....	8
<b>Figura 3.</b> Aleación Tiadyne®. atacado con reactivo Kroll's. Granos Beta equiaxiales, 280X .....	9
<b>Figura 4.</b> Gráfica de ensayo de energía de impacto Charpy V-notch.....	12
<b>Figura 5.</b> Diagrama de fases del sistema binario Titanio-Nitrógeno .....	15
<b>Figura 6.</b> Diagrama de estabilidad de Kellog del sistema Nb-N-O .....	18
<b>Figura 7.</b> Diagrama de estabilidad de Kellog del sistema Ti-N-O.....	18
<b>Figura 8.</b> Diagrama de estabilidad de Kellog del sistema Zr-N-O .....	19
<b>Figura 9.</b> Difusión intersticial .....	20
<b>Figura 10.</b> Proceso de difusión. a) Gradiente de concentración en una difusión; b) Esquema del proceso difusivo en presencia de una capa de nitruros. ....	21
<b>Figura 11.</b> Representación esquemática de la cinética de formación y el crecimiento de capas superficiales durante la nitruración de titanio.....	23
<b>Figura 12.</b> Impronta e indentador piramidal de dureza Vickers. ....	26
<b>Figura 13.</b> Esquema general de la metodología del proyecto.....	28
<b>Figura 14.</b> Horno cilíndrico vertical utilizado en el proceso de nitruración. ....	31
<b>Figura 15.</b> Flujómetro de bajo caudal.....	32
<b>Figura 16.</b> Montaje completo para la realización de la nitruración gaseosa.....	33
<b>Figura 17.</b> Material TiNbZr (Tiadyne®) sin tratamiento termoquímico.....	34
<b>Figura 18.</b> Protocolo de purga para la realización de los tratamientos. ....	35
<b>Figura 19.</b> Diseño del tratamiento termoquímico para dos horas de nitruración. ....	36
<b>Figura 20.</b> Diseño del tratamiento termoquímico para cuatro horas de nitruración.....	37
<b>Figura 21.</b> Cortadora de disco convencional marca Metaserv.....	37

<b>Figura 22.</b> Muestra de Tiadyne en resina autopolimerizante con protección de borde .....	38
<b>Figura 23.</b> Microscopio digital Hyrox KH 7700.....	39
<b>Figura 24.</b> Microdumetro Zwick/roell ZHV .....	40
<b>Figura 25.</b> Equipo de difracción de rayos- X.....	40
<b>Figura 26.</b> Microscopio electrónico de barrido SEM-EDS.....	42
<b>Figura 27.</b> Blanco y muestras nitruradas termoquímicamente.....	43
<b>Figura 28.</b> Perfil de microdureza obtenido en función de la distancia a la superficie, y su conversión a HRC, para la muestra 750_2.....	46
<b>Figura 29.</b> Perfil de microdureza obtenido en función de la distancia a la superficie, y su conversión a HRC, para la muestra 750_4.....	47
<b>Figura 30.</b> Perfil de microdureza obtenido en función de la distancia a la superficie, y su conversión a HRC, para la muestra 850_2.....	47
<b>Figura 31.</b> Perfil de microdureza obtenido en función de la distancia a la superficie, y su conversión a HRC, para la muestra 850_4. ....	48
<b>Figura 32.</b> Perfil de microdureza obtenido en función de la distancia a la superficie, y su conversión a HRC, para la muestra 950_2.....	49
<b>Figura 33.</b> Perfil de microdureza obtenido en función de la distancia a la superficie, y su conversión a HRC, para la muestra 950_4.....	49
<b>Figura 34.</b> Variación de la dureza a (2) horas de tratamiento.....	51
<b>Figura 35.</b> Variación de la dureza a (4) horas de tratamiento.....	51
<b>Figura 36.</b> Variación de la dureza a (750° C).....	52
<b>Figura 37.</b> Variación de la dureza a (850° C).....	53
<b>Figura 38.</b> Variación de la dureza a (950° C).....	53
<b>Figura 39.</b> Variación de la dureza de todos los tratamientos.....	54
<b>Figura 40.</b> Microestructura de la aleación Tiadyne® sin tratamiento termoquímico140X. .55	
<b>Figura 41.</b> Nitruración 750_2, zona matriz; a) sin ataque químico a 3500X. Precipitados formados durante el tratamiento se muestran marcados en círculos rojos.;b) atacada kroll`s durante 10 S, 3500X. ....	56

<b>Figura 42.</b> Nitruración 750_2 zona superficial; a) sin ataque químico a 560X, b) Fragilidad capa de óxidos (marcada con rojo). Atacada kroll`s durante 10 S, a 560X. ....	57
<b>Figura 43.</b> Nitruración 750_4, zona matriz; a) sin ataque químico a 560x; b) atacada kroll`s durante 15 S, a 560x .....	59
<b>Figura 44.</b> Nitruración 750_4; a) zona superficial con 560x; b) Borde a 560X; atacadas con kroll`s durante 15 s, a 560X.....	60
<b>Figura 45.</b> Nitruración 850_2, zona matriz; a) sin ataque químico a 560X, b) atacada kroll`s durante 20 S, a 560X. ....	62
<b>Figura 46.</b> Nitruración 850_2 zona superficial; a) sin ataque químico a 560X, b) atacada kroll`s durante 20 S, a 560X. ....	63
<b>Figura 47.</b> Nitruración 850_4, zona matriz; a) sin ataque químico a 560x, b) atacada kroll`s durante 25 S, a 560X. ....	65
<b>Figura 48.</b> Nitruración 850_4 zona superficial; a) sin ataque químico a 560X, b) atacada kroll`s durante 25 S, a 560X. ....	66
<b>Figura 49.</b> Nitruración 950_2; a) zona de difusión sin ataque químico a 560X, b) zona matriz atacada kroll`s durante 30 S, a 560X. ....	68
<b>Figura 50.</b> Nitruración 950_2 zona superficial; a) sin ataque químico a 560X, b) atacada kroll`s durante 30 S, a 560X. ....	69
<b>Figura 51.</b> Nitruración 950_4, zona matriz; a) sin ataque químico a 560X, b) atacada kroll`s durante 30 S, a 560X. ....	70
<b>Figura 52.</b> Nitruración 950_4 zona superficial; a) sin ataque químico a 560X, b) atacada kroll`s durante 30 S, a 560X. ....	71
<b>Figura 53.</b> Capas nitruradas a; a) 950-2 y b) 950-4.....	73
<b>Figura 54.</b> Tamaño de grano de las muestras tratadas. ....	75
<b>Figura 55.</b> Superposición de reflexiones de 850_2, 850_4 y el blanco. ....	77
<b>Figura 56.</b> Diagrama de ellingham * comparativo para $TiO_2$ y $ZrO_2$ .....	78
<b>Figura 57.</b> Microscopia electrónica de barrido para la muestra 950-4.....	79
<b>Figura 58.</b> Morfología de granos pertenecientes a la capa nitrurada; a) capa nitrurada; b) Zona de la capa marcada en el círculo .....	80

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Influencia de los diferentes elementos de aleación .....	7
<b>Tabla 2.</b> Composición química de la aleación Tiadyne®3510.....	10
<b>Tabla 3.</b> Propiedades mecánicas del Tiadyne® 3510 - esfuerzo de tensión (T° ambiente) .....	11
<b>Tabla 4.</b> Propiedades típicas del Tiadyne®3510 a diferentes temperaturas .....	11
<b>Tabla 5.</b> Propiedades de los nitruros de titanio.....	15
<b>Tabla 6.</b> Distribución de probetas para el diseño del experimento.....	30
<b>Tabla 7.</b> Condiciones de operación en el equipo de difracción de rayos X.....	41
<b>Tabla 8.</b> Valores de dureza Rockwell C y su equivalencia en Vickers de la muestra sin tratar. ....	45
<b>Tabla 9.</b> Valores de microdureza promedio obtenidos para 750_2.....	46
<b>Tabla 10.</b> Valores de microdureza promedio obtenidos para 750_4.....	46
<b>Tabla 11.</b> Valores de microdureza promedio obtenidos para 850_2.....	47
<b>Tabla 12.</b> Valores de microdureza promedio obtenidos para 850_4.....	48
<b>Tabla 13.</b> Valores de microdureza promedio obtenidos para 950_2.....	48
<b>Tabla 14.</b> Valores de microdureza promedio obtenidos para 950_4.....	49
<b>Tabla 15.</b> Determinación del tamaño de grano en las muestras nitruradas.....	74
<b>Tabla 16.</b> Identificación cualitativa de la muestra 850_2.....	76
<b>Tabla 17.</b> Identificación cualitativa de la muestra 850_4.....	76

## LISTA DE ANEXOS

<b>ANEXO A.</b> FICHA DE SEGURIDAD DEL NITRÓGENO.....	89
<b>ANEXO B.</b> CALIBRACIÓN DEL HORNO DE TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS.....	90
<b>ANEXO C.</b> GRÁFICA DE VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO DEL HORNO DE TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO .....	92

## RESUMEN

TÍTULO: NITRURACIÓN GASEOSA DE LA ALEACIÓN TiNbZr (TIADYNE®) PARA SU USO EN APLICACIONES BIOMEDICAS\*

AUTORES: DIAZ SOTO ARNULFO, VEGA RAMIREZ EMERSON RAUL\*\*

PALABRAS CLAVES: Aleaciones de titanio, Tiadyne®, nitruración gaseosa, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, microdureza Vickers, Difracción rayos X, implante dental.

DESCRIPCIÓN: Muestras de una aleación de titanio Tiadyne® 3510, fueron tratadas termoquímicamente mediante el diseño y aplicación del proceso de nitruración gaseosa; a 750, 850, y 950° C, durante 2 y 4 horas, adecuando y empleando un horno cilindro vertical de atmósfera controlada con nitrógeno de ultra alta pureza.

Técnicas como difracción de rayos X fueron empleadas para determinar la composición química cualitativa en la superficie de las muestras tratadas, además, perfiles de microdureza fueron obtenidos en la sección transversal; Microestructuras fueron analizadas empleando microscopía óptica y SEM.

Se pudo observar una evolución microestructural a medida que aumentaban las temperaturas y los tiempos de tratamiento. La zona enriquecida con nitrógeno aumentaba el espesor y su dureza promedio al aumentar estos parámetros. El tamaño de grano de la matriz aumentaba con la temperatura y el tiempo de tratamiento. La microestructura esta compuesta por granos de fase  $\beta$  rodeados de una microestructura acicular  $\alpha$  secundaria, producto del enfriamiento rápido. Esto fue una constante para todos los tratamientos.

Las conclusiones del estudio fue la obtención de un incremento de dureza en todas las muestras nitruradas, sin embargo, se determina que el mejor tratamiento fue a 950° C, durante 4h, donde se obtuvo una capa de nitruros cuantificable de aproximadamente 13.6 $\mu$ m y una dureza de hasta 1566 HV, la cual, le confiere excelentes propiedades superficiales a la aleación Tiadyne® que minimizan los problemas de desgaste durante la fijación de implantes dentales.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ph.D.,M.Sc, Ing. LUIS EMILIO FORERO GÓMEZ.

## ABSTRACT

**TITLE:** GAS NITRIDING OF THE TiNbZr (TIDYNE®) ALLOY FOR ITS USAGE IN BIOMEDICAL APPLICATIONS\*

**AUTHORS:** DIAZ SOTO ARNULFO, VEGA RAMIREZ EMERSON RAUL\*\*

**KEY WORDS:** Titanium alloys, Tiadyne®, Gas nitriding, Optic microscopy, Scanning Electronic Microscopy (SEM), Vickers microhardness, X rays diffraction, Dental implant.

**DESCRIPTION:** Samples Tiadyne 3510® titanium alloy where treated thermochemically through the design and application of the gas nitriding process; to 750, 850 and 950° C during 2 and 4 hours, adapting and applying a vertical cylindrical furnace of controlled atmosphere with nitrogen of ultra high purity.

Techniques like X- rays diffraction were used to determine the qualitative chemical composition in the surface of the treated samples; besides, profiles of microhardness were obtained in the cross-sectional; Microstructures were analyzed by applying optic microscopy and SEM.

A microstructural evolution was observed at the time the temperature and treatment were increasing. The nitrogen-enriched zone was increasing the thickness and hardness average when increasing these parameters. The grain size of the matrix was increasing with the temperature and the treatment time. The microstructure is composed by grains in phase  $\beta$  surrounded by a secondary needle microstructure  $\alpha$ . This was a constant for all treatments.

The study conclusion is an increase of hardening in all the nitrated samples. However, it is determined that the best treatment is to 950°C during 4 hours where a quantitative layer of nitrides of 1566 HV<sub>0.1</sub> which gives the alloy Tiadyne® excellent superficial properties that minimize the problems of wear during fixing of dental implants-

---

\* Research Work

\*\* Physical Chemistry Engineer School, Metallurgical Engineer and Materials Science College. Director: Luis Emilio Forero Gómez

## INTRODUCCIÓN

El proceso de nitruración gaseosa es una técnica industrial que ha sido utilizada para obtener un endurecimiento superficial en diferentes aleaciones, mediante la formación de una capa dura por absorción y difusión de nitrógeno, confiriéndole a la superficie del material excelentes propiedades tribológicas que amplían su potencial de aplicaciones.

Para el caso de las aleaciones de titanio, esta técnica representa una alternativa viable para endurecer la superficie del material, comparada con técnicas como CVD, PVD, nitruración por láser o nitruración iónica, con la ventaja de ser una técnica más sencilla, económica y adaptable a la geometría de las piezas a tratar.

Dentro de las aleaciones de titanio, la aleación más empleada actualmente en la fabricación de implantes es la Ti6Al4V; sin embargo, esta presenta problemas en su composición, debido a que sus elementos aleantes pueden ser nocivos para la salud. Una nueva alternativa para reemplazar la aleación mencionada, es el *TIADYNE®* (TiNbZr), el cual posee un gran potencial en aplicaciones biomédicas debido a su excelente biocompatibilidad y resistencia a la corrosión, pero su baja dureza superficial (253 HV) trae consigo una susceptibilidad al desgaste lo cual podría limitar sus aplicaciones en éste campo.

Para mejorar propiedades como la dureza superficial y la resistencia al desgaste en el *TIADYNE®*, se realizó la presente investigación, donde se diseña el tratamiento termoquímico de nitruración gaseosa, determinando su dureza superficial, evaluando metalográficamente el espesor de la capa nitrurada y la microestructura formada con el fin de presentar el *Tiadyne®* como una alternativa viable para la elaboración de implantes dentales e instrumental quirúrgico.

## 1. OBJETIVOS

### 1.1 OBJETO GENERAL

- ❖ Mejorar la dureza superficial de una aleación de titanio, TiNbZr (*TIADYNE*®), mediante el diseño y aplicación de un tratamiento termoquímico de nitruración gaseosa.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ❖ Adecuar un horno de tratamientos térmicos, que permita realizar nitruración gaseosa y controlar los parámetros de operación del proceso.
- ❖ Diseñar y realizar un tratamiento termoquímico de nitruración gaseosa, para la aleación TiNbZr (*TIADYNE*®).
- ❖ Determinar la dureza superficial de la aleación TiNbZr (*TIADYNE*), tratada y no tratada termoquímicamente.
- ❖ Evaluar metalográficamente el espesor de la capa nitrurada y la microestructura formada.

## **2. MARCO DE REFERENCIA**

### **2.1 ESTADO DEL ARTE**

Hanzel R.W. en 1954[1], realizó los primeros estudios para obtener un endurecimiento superficial del titanio mediante tratamientos termoquímicos, los cuales mostraron la posibilidad de aumentar la dureza superficial por medio de difusión de carbono o de otros elementos intersticiales como el boro, el oxígeno y el nitrógeno. Los resultados obtenidos en esa época mostraron incrementos de dureza muy significativos, sin embargo también se observó una elevada fragilidad de las capas creadas por oxidación del titanio, así como una baja adherencia de las capas de carburos de titanio.

Por otra parte, para los tratamientos termoquímicos con nitrógeno se utilizó una atmósfera de amoníaco como se evidenció en los estudios realizados por Wyatt J.L y Grant N.J en 1954[1]. Sin embargo la complejidad del uso del amoníaco como agente portador de nitrógeno, asociado a su velocidad de descomposición, ocasionaba la formación de poros por debajo de la capa obtenida. Lo anterior, llevó al uso de nitrógeno puro como agente de difusión, pero el grado de pureza requerido era difícilmente alcanzable en esa época.

Este hecho se constató en un trabajo dedicado al estudio del tratamiento termoquímico en atmósfera de nitrógeno de elevada pureza, con presiones y flujos variables desarrollado por Mitchell E y Brotherton P.J (1964-65)[1]. Las conclusiones del estudio fueron la obtención de capas superficiales de nitruros endurecidos, donde el espesor y la dureza no se veían afectadas por variaciones en la presión y el flujo de trabajo. Por el contrario, el incremento de la temperatura y el tiempo de tratamiento aumentaban el espesor de la capa y la dureza. No se

midieron los efectos apreciables del tratamiento en las propiedades mecánicas del material tratado.

Los autores catalogaron de poco útil este tratamiento, debido a la necesidad de usar gases muy puros y equipamiento muy especializado, así como los efectos secundarios producidos en las piezas a causa de las altas temperaturas de tratamiento. Estas conclusiones dieron lugar a un cierto abandono de los estudios en este campo.

En los años ochenta, surge nuevamente con fuerza el estudio de la nitruración del titanio, debido al éxito que había tenido la nitruración en los aceros mediante deposición por plasma, además de la aparición de la tecnología moderna para la realización de tratamientos termoquímicos, según Bell T y Bergmann H.W (1986)[1]. Ensayos de nitruración mediante deposición por plasma fueron comparados con los resultados obtenidos de nitruración gaseosa a baja presión de titanio comercialmente puro (cp); donde Rolinski E en 1988[1] demostró que el espesor de la capa nitrurada era similar en ambos tratamientos, aunque el acabado superficial en la nitruración gaseosa era mucho mejor, probablemente porque allí no se presentaba el efecto sputtering de los iones acelerados tal y como sucedía en la nitruración por plasma.

A partir de estos resultados, se registraron comercialmente tratamientos termoquímicos de titanio basados en la nitruración gaseosa con amoníaco a altas presiones ( $5 \cdot 10^6$  Pa) y temperaturas ( $850^\circ\text{C}$ ), como el Tidunit®, con obtención de capas nitruradas con buenos resultados de endurecimiento superficial y resistencia al desgaste como lo evidencia Preisser F. y Minarski P. (1991-93) [1].

En 1990 Vaccari J. A. [1] realizó ensayos de nitruración del titanio y del Ti6Al4V a alta presión con una atmósfera de nitrógeno de alta pureza mostrando que la velocidad de reacción y difusión del nitrógeno en el titanio era mucho mayor que

en el acero. Esto permitió realizar tratamientos termoquímicos de las aleaciones de titanio sin la necesidad de usar un portador reactivo como el amoníaco en el tratamiento de los aceros. A partir de estos datos fue posible evitar el uso de compuestos que liberen hidrogeno, el cual, al incorporarse al titanio, se difunde con gran facilidad, formando hidruros de titanio que fragilizan de forma notable el material.

A mediados de los 90 se publicaron las primeras aplicaciones de los tratamientos termoquímicos de nitruración del titanio en el campo de los biomateriales. En dicho año se presentaron dos patentes por parte de dos empresas del sector de la ingeniería biomédica [1]. Zimmer, Inc. Patentó un método de endurecimiento superficial de implantes ortopédicos mediante un tratamiento termoquímico de nitruración gaseosa entre los 400° y los 720°C y tiempos de tratamiento del orden de las ocho horas en una atmósfera de nitrógeno de alta pureza como se demostró en la patente "*Method of surface hardening orthopedic implant device*" en 1994. Estos parámetros dan lugar a la formación de una capa de oxinitruros, en lugar de una capa de nitruros. Los oxinitruros, si bien presentan una elevada dureza, también son más frágiles, lo que impide el uso de este método en aplicaciones con fricción.

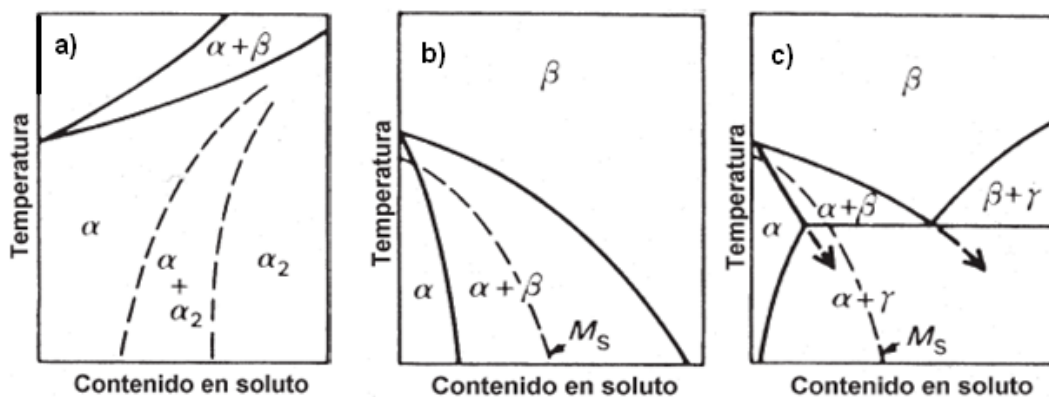
Del mismo modo, Tisurf International AB[1], patentó otro método para la producción de una capa de nitruros en aleaciones de titanio, para elementos implantables mediante tratamiento en atmósfera de nitrógeno de extremada pureza según Johansson E. Westberg H. En este caso, los parámetros de tratamiento publicados fueron más amplios, dando valores de temperatura entre 650°C y 1000°C, presiones inferiores a la atmosférica, y tiempos de tratamiento comprendidos entre las 3 y las 16 horas. Con estos parámetros se obtuvieron capas de nitruros con durezas superficiales de hasta 2000 HV.

En la actualidad sigue existiendo este interés en la posible aplicación de la nitruración termoquímica del titanio y sus aleaciones para aplicaciones biomédicas, siendo prueba de ello la presente investigación; en la cual, se toma una aleación de TiNbZr, cuyas aplicaciones hoy en día, solo se limitan al área aeroespacial, pretendiendo ampliar su uso en la biomedicina, inicialmente en la implantología dental y su instrumentación quirúrgica.

## 2.2 ALEACIONES DE TITANIO

El titanio puro presenta una estructura hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ) a temperatura ambiente; Además, presenta una transformación alotrópica a  $882^\circ\text{C}$ , pasando a una microestructura cúbica centrada en el cuerpo (fase  $\beta$ ) [2]. A temperaturas menores a  $882^\circ\text{C}$  la estructura  $\beta$  es inestable, descomponiéndose de nuevo en la fase  $\alpha$  al enfriar por debajo de la temperatura de transición. Esta transformación ofrece la posibilidad de obtener aleaciones con microestructuras de tipo  $\alpha$ ,  $\beta$  ó  $\alpha/\beta$ , dependiendo de los elementos aleantes que estabilizan una u otra fase, como se muestra en la Figura 1.

**Figura 1.** Diagrama de equilibrio del titanio, a) con un elemento  $\alpha$ -estabilizante; b) con un elemento  $\beta$ -estabilizante; c) con un elemento  $\beta$ -eutectoide



Fuente [3]

La clasificación anterior se justifica por el diferente comportamiento mecánico de ambas fases. La fase  $\alpha$  presenta poca ductilidad, pero buen comportamiento a fluencia, mientras que la fase  $\beta$  tiene buena resistencia en frío y buena conformabilidad. La adición de diferentes elementos aleantes y la realización de procesos termoquímicos permiten obtener un amplio rango de aleaciones de titanio con diferentes propiedades. La tabla 1 muestra la influencia de los diferentes elementos de aleación en las propiedades del material.

**Tabla 1.** Influencia de los diferentes elementos de aleación

Elementos $\alpha$ – estabilizantes		Elementos Neutros		Elementos $\beta$ – estabilizantes	
Aluminio		Circonio		Molibdeno	Cobre
Galio		Estaño		Volframio	Manganeso
Oxígeno		Silicio		Vanadio	Cromo
Carbono				Tántalo	Hierro
Nitrógeno				Niobio	Cobalto
					Níquel
					Hidrógeno
Tipo de aleación					
$\alpha$	Casi $\alpha$	$\alpha + \beta$	Casi $\beta$	B	
Densidad $\longrightarrow$ Respuesta al tratamiento térmico $\longrightarrow$ Resistencia a la tracción $\longrightarrow$ Conformabilidad $\longrightarrow$ $\longleftarrow$ Comportamiento a la fluencia $\longleftarrow$ Resistencia a la corrosión $\longleftarrow$ Soldabilidad					

Fuente [3]

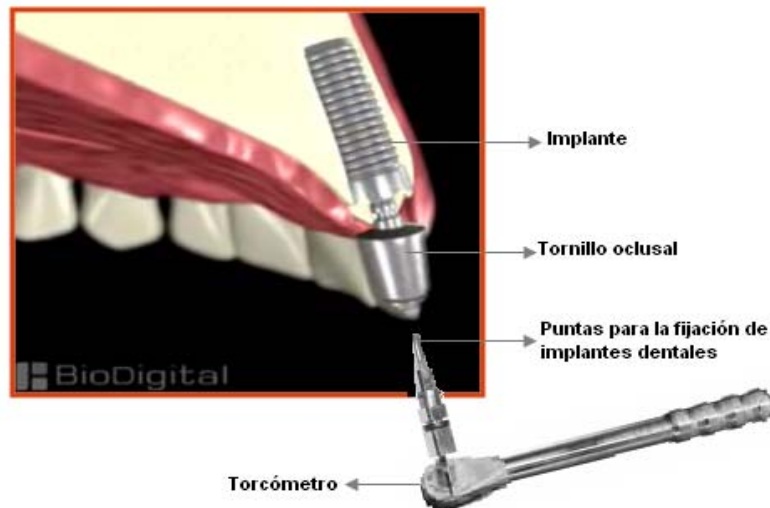
### 2.3 APLICACIONES BIOMÉDICAS

La principal aplicación de los biomateriales es reparar o reconstruir las partes del cuerpo dañadas o perdidas, procurando mitigar el sufrimiento, restituir las funciones y prolongar la vida [4].

Existen diversas aplicaciones biomédicas, dependiendo del tipo de biomaterial, según el uso, ubicación, función, tejido u órgano a reemplazar o reparar. En el caso de las aleaciones de titanio, estas son utilizadas básicamente en la fabricación de implantes, fijaciones ortopédicas e instrumentación quirúrgica.

A pesar de las atractivas propiedades que presentan estas aleaciones, su uso generalizado en aplicaciones de ingeniería se ha visto impedido por su baja dureza superficial y baja resistencia al desgaste [25].

**Figura 2.** Sistema de fijación de un implante dental



Fuente [26]

Por ejemplo, en el área de la implantología dental, tanto el implante como el instrumental quirúrgico, están sometidos a esfuerzos que producen desgaste del material en el momento de su fijación (figura 2). Adicional a esto, las partículas liberadas durante la fricción producida en el contacto metal-metal, podrían actuar

como abrasivos desgastando mas rápido el material y disminuyendo su vida útil [25].

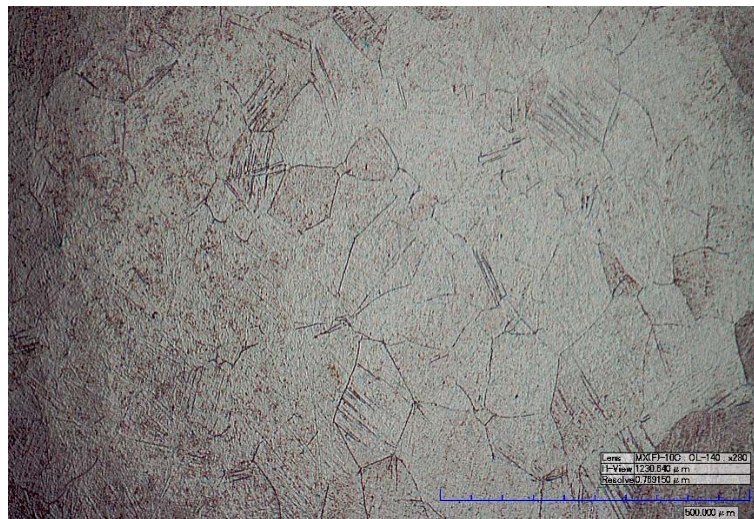
Dada la excelente biocompatibilidad de las aleaciones de titanio, el presente trabajo se basa en el estudio del mejoramiento de una aleación de Ti-Nb-Zr (Tiadyne® 3510), mediante la aplicación de un tratamiento superficial de nitruración gaseosa que evite los problemas anteriormente mencionados.

## 2.4 TIADYNE® 3510

### 2.4.1 Descripción

La aleación de titanio Tiadyne® 3510 esta enmarcada dentro de las aleaciones  $\beta$ , la cual posee atractivas propiedades para una amplia gama de aplicaciones; presenta una estructura acicular semejante a la martensita a temperatura ambiente, después de ser enfriada desde los 850 °C. (Temperatura de transición a la fase beta 635 °C) (Figura 3)[27].

**Figura 3.** Aleación Tiadyne®. atacado con reactivo Kroll's. Granos Beta equiaxiales, 280X



Fuente: [12]

#### 2.4.2 Características [27]

Una extraordinaria característica de la aleación Tiadyne® 3510 es la capacidad de ser endurecida superficialmente, para producir una elevada resistencia a la fricción. Las capas endurecidas son altamente adherentes prestando un excelente servicio en el campo de la implantología. Los elementos primarios en esta aleación, titanio, zirconio y niobio son todos no tóxicos y no cancerígenos. (Tabla 2).

Después de un envejecimiento entre 425 °C y 550 °C, la tensión y la resistencia a la deformación se incrementan significativamente. También muestra un bajo modulo de elasticidad, excelente colabilidad y superplasticidad a temperaturas elevadas. Es soldable, fácilmente mecanizable antes y después del endurecimiento. En las tablas 3 y 4, se muestran las propiedades típicas de ésta aleación a diferentes temperaturas.

**Tabla 2.** Composición química de la aleación Tiadyne® 3510

Elemento	% en peso
Zirconio	34.0 – 36.0
Niobio	10.7 – 11.7
Oxígeno	0.07 – 0.13
Titanio	Balance
Carbono	≤ 0.0120
Hidrógeno	≤ 0.0025
Nitrógeno	≤ 0.0100

Fuente [27]

**Tabla 3.** Propiedades mecánicas del Tiadyne® 3510 – esfuerzo de tensión (T° ambiente)

CONDICIÓN	UTS	0.2 YS	% ELONGACIÓN	E <sub>0</sub> , psi
Totalmente Endurecido	160 ksi	150 ksi	12	10.4*10 <sup>6</sup>
Templado en fase β	120 ksi	50 ksi	23	9.20*10 <sup>6</sup>

Fuente [27]

**Tabla 4.** Propiedades típicas del Tiadyne®3510 a diferentes temperaturas

Propiedad	Unidades	23 °C	100 °C	500 °C
Coefficiente de Expansión térmica	in/in * C <sup>-1</sup>		7.6*10 <sup>-6</sup>	1.3*10 <sup>-5</sup>
Difusividad Térmica	cm <sup>2</sup> /s	0.033	26	0.058
Conductividad térmica	W/cm*k <sup>-1</sup>	0.0758		0.1807
Capacidad calorífica	W*s/g*k <sup>-1</sup>	0.423		0.584
Dureza Vickers	HV(200g wgl)	253		
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	5.25		

Fuente [27]

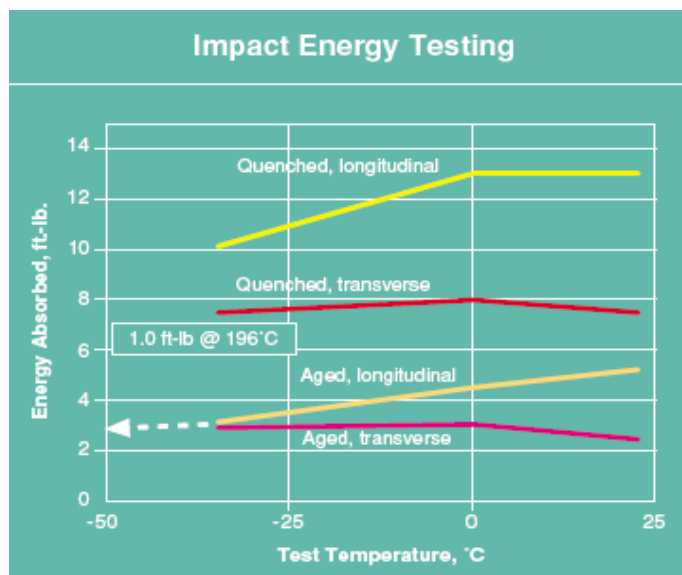
### 2.4.3 Aplicaciones potenciales

Aunque esta aleación exhibe excelentes características para usos biomecánicos como prótesis, ha tenido un potencial distinto en otras áreas, tales como piezas de alto impacto donde el peso, esfuerzo y resistencia al desgaste son importantes. Es por esto que esta aleación tiene baja rigidez. Otro uso potencial de esta aleación es en gran parte la fabricación de herramientas, las cuales son unos 40% más ligeras que las fabricadas en acero. El costo inicial sería mayor, pero el endurecimiento superficial del Tiadyne® 3510 extiende la vida útil del material.

### 2.4.4 Ensayos de energía de impacto

Los resultados de los ensayos de la energía de impacto (Charpy V—notch), están representados en la figura 4. Las curvas indican que no existe transición dúctil-frágil. El Microscopio electrónico de barrido muestra fractura dúctil a todas las temperaturas hasta 196 °C.

**Figura 4.** Gráfica de ensayo de energía de impacto Charpy V-notch



Fuente [27]

## 2.5 TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS

Algunas propiedades de los materiales experimentan alteraciones y mejoras como consecuencia de los procesos que implican difusión atómica. Para realizar estos tratamientos en un tiempo razonable (del orden de horas) normalmente se trabaja a elevada temperatura, a fin de que la velocidad de difusión sea relativamente rápida. Estos procedimientos a elevada temperatura se denominan tratamientos térmicos, sin embargo, cuando el procedimiento implica la adición o incorporación de elementos aleantes al material tratado, con el fin de formar una capa superficial endurecida y con mejores propiedades tribológicas, se denomina un *tratamiento termoquímico*. [18]

### 2.5.1 Oxidación Versus Nitruración [7]

Es bien conocido que los óxidos de metales de transición constituye un grupo de compuestos enormemente investigados debido a la gran variedad de composiciones, estructuras cristalinas y propiedades físicas que presentan y son generalmente muy estables termodinámicamente.

Los nitruros son termodinámicamente mucho menos estables que los óxidos debido a la elevada energía de enlace  $N\equiv N$  y a la afinidad electrónica desfavorable para formar el anión  $N^{3-}$ . Por lo cual, la formación de nitruros metálicos no es un proceso sencillo, debido a que se requieren elevadas temperaturas y en algunos casos tiempos de tratamiento muy largos.

Esta desventaja aparente tiene como consecuencia inmediata que los materiales nitrurados están mucho menos investigados que los materiales oxidados. Sin embargo, el nitrógeno presenta propiedades electrónicas como polarizabilidad y electronegatividad, así como características cristaloquímicas, radios iónicos, índices de coordinación muy próximas a las del oxígeno. Ello permite que ambos

aniones puedan sustituirse mutuamente en las mismas posiciones cristalográficas, formando disoluciones sólidas, y en general que los nitruros y oxinitruros complejos puedan presentar los mismos tipos estructurales que los óxidos, con diferencias significativas en sus propiedades, lo cual hace atractivo el estudio de la nitruración para los investigadores.

### **2.5.2 Proceso de nitruración gaseosa**

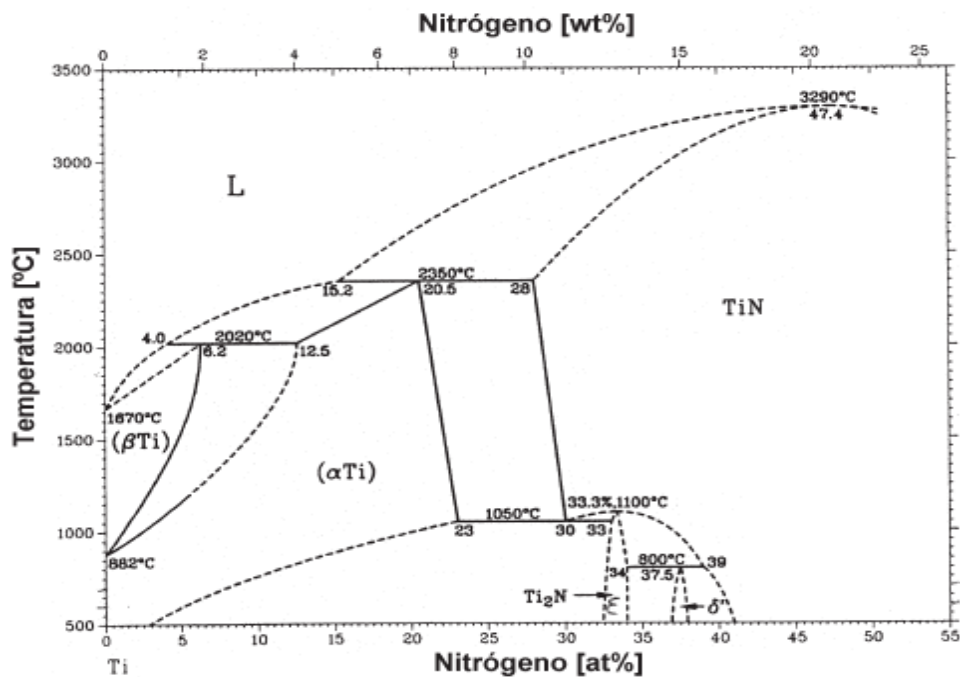
Entre los procesos termoquímicos desarrollados en los últimos años para el mejoramiento de las propiedades superficiales de los materiales, la nitruración gaseosa se convierte en una de las alternativas más viables por su sencillez y economía. El proceso consiste en emplear nitrógeno como elemento de aporte o para la formación de compuestos, dentro de un horno o reactor con una atmósfera apropiada (sin presencia de oxígeno), constituida por una mezcla en proporciones adecuadas de gas amoníaco y amoníaco disociado, o como en la presente investigación, con un flujo de nitrógeno gaseoso de ultra alta pureza, a temperaturas y tiempos de tratamientos que van a depender del tipo de material a nitrurar. La efectividad del proceso depende de la formación de nitruros con el material base, obteniéndose consigo un incremento en la dureza superficial, elevada resistencia al desgaste y baja tendencia a la formación de ralladuras, alto límite de fatiga y alta resistencia a la corrosión. [6]

Los factores básicos que afectan el espesor de la capa formada con el tratamiento, su dureza superficial y su resistencia al desgaste son: la presión, la temperatura, el tiempo de tratamiento y el mecanismo portador del elemento aleante, para el caso de la presente investigación el nitrógeno.

En el titanio cp. y sus aleaciones, al realizar los tratamientos a temperaturas inferiores a 1050 °C, con contenidos de nitrógeno situados entre 35 hasta valores superiores al 54% atom., se forman nitruros  $\delta$  (TiN), y en contenidos de nitrógeno

situados en un estrecho rango alrededor del 33% se forman nitruros  $\xi$  ( $Ti_2N$ ), tal y como puede observarse en el diagrama de fases binario del Ti – N, figura 5. [1]

**Figura 5.** Diagrama de fases del sistema binario Titanio-Nitrógeno



Fuente [3]

La microestructura de estos nitruros difiere de la del titanio. El nitruro  $\delta$  ( $TiN$ ) tiene una microestructura cúbica centrada en las caras (FCC), mientras que el nitruro  $\xi$  ( $Ti_2N$ ) presenta una microestructura tetragonal centrada en el cuerpo. Los parámetros y las propiedades de estos nitruros se muestran en la tabla 5.

**Tabla 5.** Propiedades de los nitruros de titanio.

	COMPOSICIÓN (at%N)	MICROESTRUC TURA	PARÁMETROS DE RED		DUREZA (HV)
			a	b	
TiN	35-54	FCC	0.4241	----	3000 - 3200
Ti <sub>2</sub> N	33	Tetragonal	0.4943	0.3036	2000 - 2500

Fuente [1]

En general, las capas nitruradas presentan las siguientes características:

- ❖ Elevada dureza
- ❖ Retención de la dureza a elevadas temperaturas
- ❖ Gran resistencia al desgaste
- ❖ Elevada resistencia a la corrosión
- ❖ Bajo coeficiente de fricción
- ❖ La resistencia a la fatiga disminuye ligeramente
- ❖ Buena compatibilidad.

Dadas estas características, la mayoría de los tratamientos superficiales del titanio y sus aleaciones se basan en el uso de nitrógeno como elemento de aporte. [1]

#### **2.5.2.1 Mecanismo de difusión**

El mecanismo de nitruración se basa en el hecho de que; si bien, el nitrógeno suministrado en estado molecular es muy estable, la superficie del titanio absorbe las moléculas de nitrógeno, que por disociación térmica y por efecto catalizador de la superficie del titanio rompen el enlace, creándose nitrógeno atómico, el cual se difunde en el titanio [19].

Además de dar lugar a la formación de nitruros de titanio en la zona más superficial al reaccionar con el material base, el nitrógeno penetra por difusión en el titanio, formando una capa de titanio enriquecida con nitrógeno, de fase  $\alpha$ , debido al efecto alfégeno del nitrógeno, de 20-200  $\mu\text{m}$  de espesor [1].

Es bien conocido que el carbono, el oxígeno y el nitrógeno son elementos alfégenos que se pueden situar en los intersticios de la red cristalina de la fase  $\alpha$ , enriqueciéndola considerablemente. El endurecimiento de la capa formada se debe a la presencia de una elevada cantidad de nitrógeno intersticial en la

estructura hexagonal compacta de la fase  $\alpha$ , el cual produce distorsiones en los parámetros de red del titanio  $\alpha$ , que pueden arrojar durezas superficiales superiores a los 700 HV [1].

Con este tratamiento se obtiene generalmente dos capas de nitruros de titanio. La primera es una capa muy delgada de TiN, con un color dorado característico de los procesos de nitruración del titanio. Por debajo de ésta capa, se halla una capa más espesa de  $Ti_2N$ , con un color plateado ligeramente amarillento, con una buena adhesión tanto con la capa superficial del nitruro  $\delta$ , como con la capa interna enriquecida de titanio de titanio  $\alpha$ , la cual puede presentar un espesor entre 5-10  $\mu m$  [14].

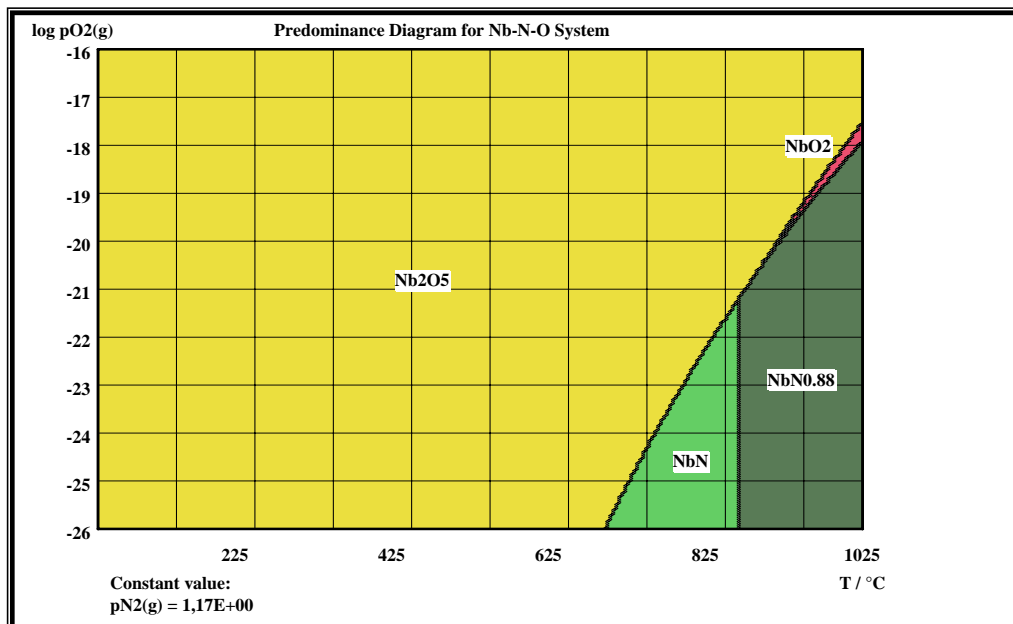
#### **2.5.2.2 Fases presentes en el material tratado**

En el Tiadyne no solo se encontrará titanio; sino también, otros elementos metálicos como el niobio y el zirconio en proporciones considerables, los cuales podrán reaccionar con el nitrógeno y formar sus respectivos nitruros, dependiendo de la estabilidad de ellos a las condiciones a las cuales se lleva a cabo el proceso.

Termodinámicamente, la estabilidad de estos nitruros depende de la presencia de oxígeno en el proceso a diferentes temperaturas, el cual actúa como un contaminante, debido a la estabilidad de los óxidos anteriormente mencionada.

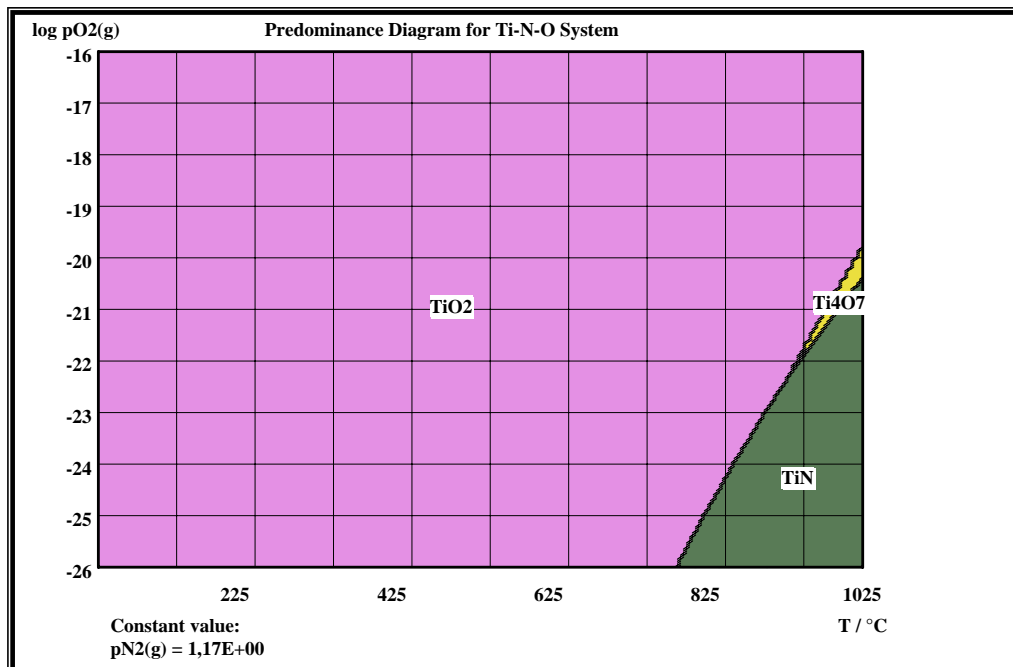
Esto se puede observar en los diagramas de Kellogg's presentados a continuación en las figuras 6, 7,8 donde se representan tres sistemas diferentes Nb-N-O, Ti-N-O y Zr-N-O respectivamente, y se observan las diferentes fases presentes dependiendo del contenido de oxígeno, a diferentes temperaturas y con una presión parcial constante de nitrógeno.

**Figura 6.** Diagrama de estabilidad de Kellog del sistema Nb-N-O



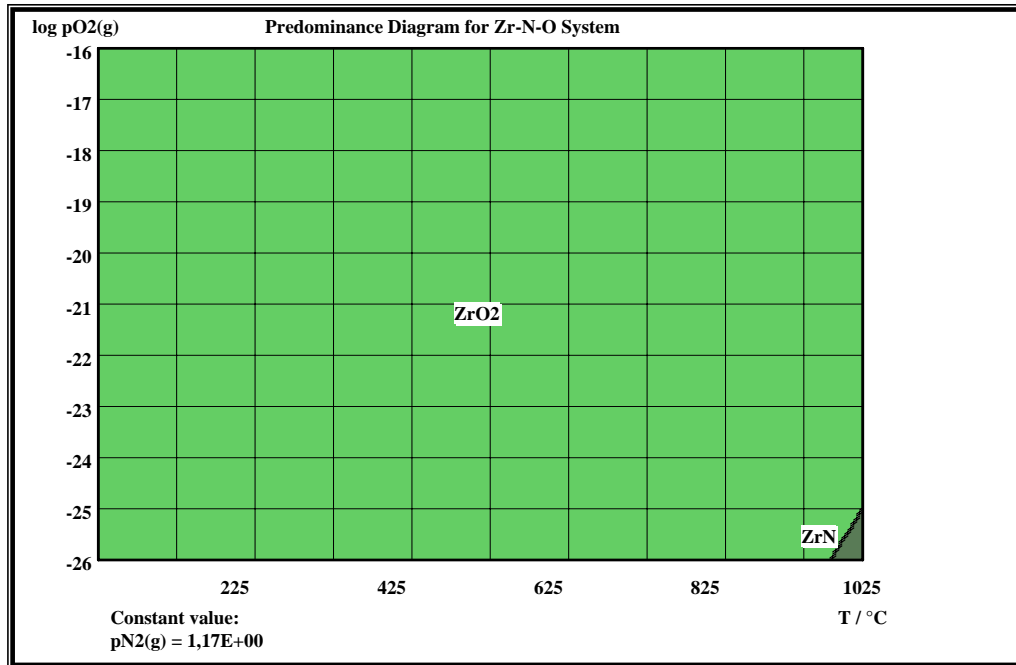
Fuente disponible: Software HSC por los autores

**Figura 7.** Diagrama de estabilidad de Kellog del sistema Ti-N-O



Fuente disponible: Software HSC por los autores

**Figura 8.** Diagrama de estabilidad de Kellog del sistema Zr-N-O



Fuente disponible: Software HSC por los autores

Con ayuda de estos diagramas, se puede observar teóricamente, que pueden existir formación de nitruros, pero no solo nitruros de titanio, sino además, nitruros de niobio y de zirconio, los cuales también presentan propiedades similares a los nitruros de titanio.

**Nitruros de Niobio:** Los nitruros de Niobio son candidatos potenciales para su uso en diversas aplicaciones, que van desde recubrimientos hasta dispositivos criogénicos de alta resolución de rayos X y detectores de radiación electromagnética. Además, su alta dureza (1200 HV - 2400 HV) [23], su notable resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, así como su buena estabilidad química a alta temperatura, explica que estos compuestos se utilizan a menudo como películas protectoras en ambientes activos, motores de turbina y aplicaciones aeroespaciales [13].

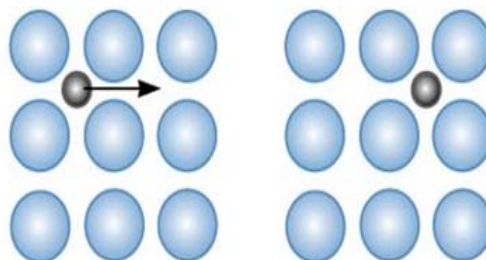
**Nitruros de Circonio:** Los nitruros de circonio vienen en varias formas. Este es un material cerámico duro, similar a los nitruros de titanio y es usado como cemento en materiales refractarios. Cuando se aplica por medio de la técnica PVD, es comúnmente utilizado en dispositivos médicos, piezas industriales, componentes aeroespaciales y otras aplicaciones con alto grado de desgaste y ambientes corrosivos [28].

## 2.6 CINÉTICA DE LA NITRURACIÓN GASEOSA EN TITANIO

Antes de mencionar la cinética de este proceso, primero es necesario recordar el concepto de difusión y todo lo que ello implica. La difusión es uno de los procesos más importantes que ocurren en un sólido ya que juega un papel fundamental en los mecanismos de acercamiento al equilibrio, llegando a ser determinante en algunos de ellos. La última razón para que ocurra difusión será por tanto, la tendencia de todo sistema a disminuir su energía libre, alcanzando un mínimo siempre que sea posible. En otras palabras, la difusión es el mecanismo por el cual la materia es transportada a través de la materia.

Existen dos mecanismos principales de difusión, por vacantes y la difusión intersticial, siendo ésta última la de mayor interés en la presente investigación (Figura 8).

**Figura 9.** Difusión intersticial



Fuente Disponible en [9]

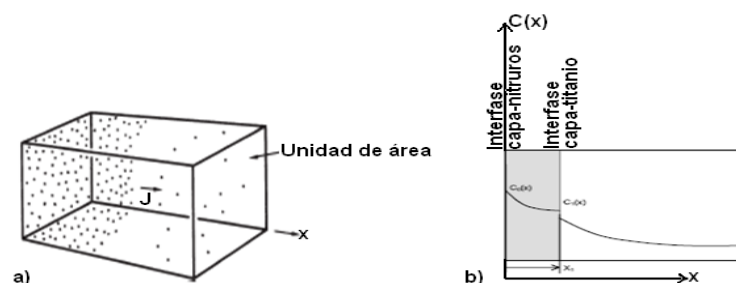
En la difusión intersticial, es necesario que el tamaño de los átomos que van a ocupar los intersticios sea pequeño, como es el caso del H, O, C y N; es por esto, que el nitrógeno al tener un radio atómico de 0.071 nm, puede difundir en la superficie del titanio, introduciéndose en los intersticios de la red cristalina hexagonal característica de la fase  $\alpha$ , produciendo deformaciones en la red, dando lugar a la formación de dislocaciones y endureciendo el material. Sin embargo, aunque el Tiadyne sea una aleación mayormente fase  $\beta$ , el carácter alfégeno (estabilizador de la fase  $\alpha$ ) del nitrógeno produce como consecuencia, la inmediata desaparición de la fase  $\beta$  de la zona enriquecida con nitrógeno [1]

Según lo anterior, la formación de nitruros en la aleación de tiadyne, esta gobernado por un proceso difusivo; para lo cual se toma la expresión de Fick (ec. 1) correspondiente a su segunda ley:

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} = D_N \frac{\partial^2 C_N}{\partial x^2} \quad (1)$$

Donde  $C_N$  es la concentración de nitrógeno por unidad de volumen del titanio,  $x$  la distancia desde el origen de coordenadas (la superficie) y  $D$  es el coeficiente de difusión del titanio [1]

**Figura 10.** Proceso de difusión. a) Gradiente de concentración en una difusión; b) Esquema del proceso difusivo en presencia de una capa de nitruros.



Fuente [14]

Sin embargo, una vez formada la capa de nitruros se debe cambiar la descripción del modelo difusivo, debido al control ahora existente generado por dicha capa, además de una segunda difusión en el resto de material (figura 10).

Para la descripción del modelo difusivo es necesario tener en cuenta ciertas hipótesis:

- ❖ La existencia de equilibrio termodinámico en la interfaz y la no variabilidad del coeficiente de difusión en una fase con la concentración.
- ❖ Antes de la difusión todos los átomos del material base están uniformemente distribuidos en el sólido a una concentración de nitrógeno  $N_0$ .
- ❖ El valor de  $x$  en la superficie es cero y aumenta con la distancia dentro del sólido.
- ❖ El tiempo se toma igual a cero en el instante inmediatamente antes de empezar la difusión

Para  $t = 0$                        $N = N_0$             a  $0 \leq X \leq \alpha$   
 Para  $t > 0$                        $N = N_s$             la concentración superficial es constante  
      $N = N_0$             a  $X = \alpha$

Donde  $N$ , es la concentración de nitrógeno. La ecuación encontrada (2), que describe la difusión del nitrógeno, es una solución analítica comúnmente utilizada en estos casos:

$$C = C_s - (C_s - C_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2)$$

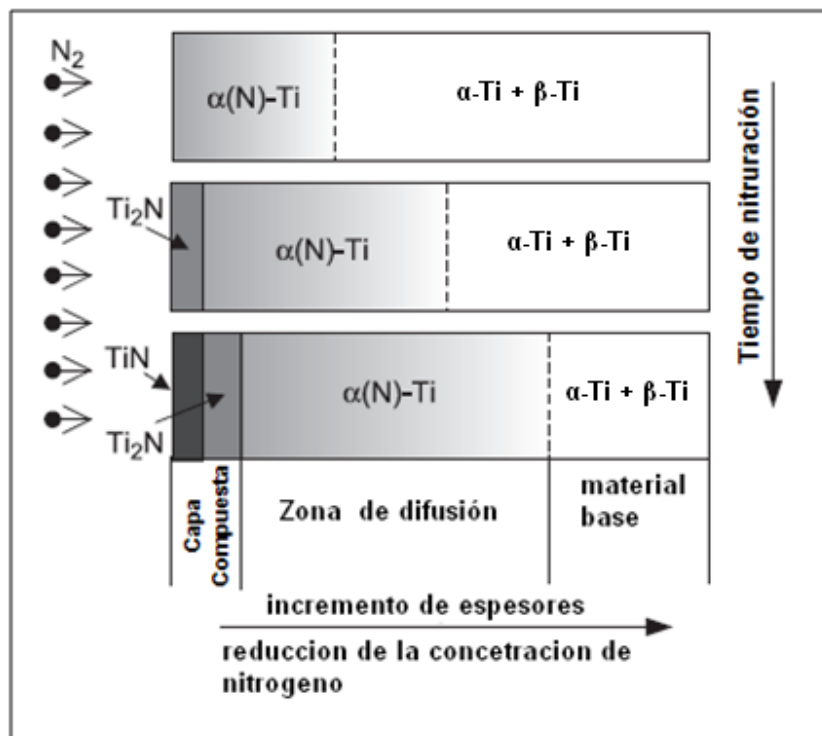
Siendo  $C_s$  la concentración de nitrógeno para  $x=0$ ,  $C_0$  la concentración de nitrógeno en  $x=\alpha$ ,  $x$  la distancia al origen en metros,  $t$  el tiempo en segundos y  $D$  la

constante de difusión en  $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ . La función *erf* (ec. 3) representa la función estadística de error definida por la ecuación:

$$\text{Erf}(z) = \frac{2}{\pi} \int_0^z \exp(-y^2) dy \quad (3)$$

La formación de la capa de nitruros en las aleaciones de titanio es un proceso complejo y comprende varias reacciones teniendo lugar simultáneamente en la frontera entre el gas, el metal y dentro del sustrato [19].

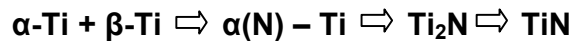
**Figura 11.** Representación esquemática de la cinética de formación y el crecimiento de capas superficiales durante la nitruración de titanio.



Fuente disponible en [8]

En la figura 11, se sugiere un modelo simplificado para la formación y el crecimiento de las capas durante el proceso de nitruración gaseosa en el titanio.

Si el titanio se encuentra en un ambiente activo que contiene nitrógeno a altas temperaturas, se produce la transferencia de masa de nitrógeno atómico hacia el sólido, formando estructuras cristalinas diferentes a las del substrato, en el siguiente orden:



La evolución de la capa superficial durante la nitruración se presenta esquemáticamente en la figura 11. El modelo físico para formación de capas nitruradas, descrito anteriormente, se desarrolla suponiendo la difusión de nitrógeno en titanio puro, y se puede inferir a partir de la aplicación de las normas de la reacción de la difusión del sistema binario Ti-N según el diagrama de fases mostrado en la figura 5. [8]

## **2.7 MÉTODOS DE ANÁLISIS DE SUPERFICIES [5]**

Para la caracterización de una superficie es necesario una serie de datos tanto morfológicos como analíticos que pocas veces proporciona una sola técnica. En la actualidad, hay más de cincuenta técnicas que se han usado para caracterizar superficies a escala microscópica; esto, sin mencionar las técnicas macroscópicas que incluyen el análisis visual. Sin embargo, para la resolución de un problema concreto rara vez es necesario recurrir a más de tres o cuatro técnicas.

### **2.7.1 Microscopía óptica [18]**

Con el microscopio óptico se utiliza la luz, sistemas ópticos y de iluminación para estudiar la microestructura. Las distintas regiones de la microestructura originan diferencias en la reflexión y estas producen contrastes en la imagen; para revelar los detalles importantes de la microestructura es necesario, generalmente, preparar cuidadosamente las superficies. Esta condición se consigue con papeles abrasivos y polvos con granulometría cada vez más finas. Se revela la

microestructura tratando la superficie con un reactivo químico apropiado en un procedimiento denominado *ataque*.

La reactividad química de los granos de un material monofásico depende de la orientación cristalográfica. Por consiguiente, en una probeta policristalina, las características del ataque varían de un grano a otro.

### **2.7.2 Análisis por energías dispersivas de rayos X**

La interacción de un haz de electrones con la superficie puede originar rayos X que son característicos del elemento involucrado. Si se detectan estos rayos X fluorescentes, se puede obtener por tanto, la composición elemental de la muestra. Además, los análisis elemental y morfológico se pueden realizar de manera conjunta obteniéndose mapas de distribución de los elementos presentes en la superficie y también, perfiles de concentración de cada elemento [5].

En general, la técnica de microscopía de barrido con microsonda EDX es el procedimiento analítico que aporta más información, y que cuenta con más posibilidades de uso. Tiene, no obstante dos limitaciones importantes: es un método “ex-situ” y en el análisis de elementos ligeros como el C, N y O presenta serias dificultades.

Además, existen otras técnicas para el análisis de superficies; pero en general, proporcionan información muy específica, y su alto costo y complejidad instrumental las sitúan fuera de los objetivos científicos y del alcance económico de la mayoría de laboratorios.

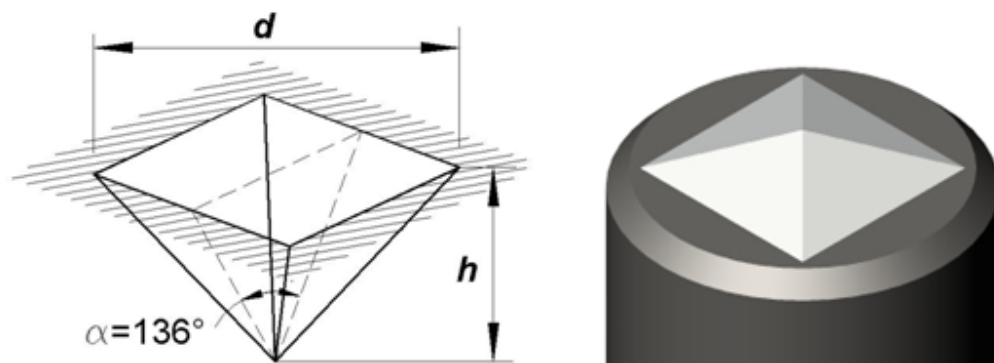
## 2.8 MICRODUREZA

La norma ASTM E 384-05<sup>a</sup> [20], define la dureza Vickers como un método de ensayo por indentación; por el cual, con el uso de una máquina calibrada, se fuerza un indentador piramidal de base cuadrada que tiene un ángulo de caras específico (figura 12), bajo una carga predeterminada contra la superficie del material a ser ensayado, midiendo así la diagonal resultante de la impresión luego de remover la carga.

La utilización de una pirámide de diamante tiene las siguientes ventajas [17]:

- ❖ Las improntas resultan bien perfiladas, cómodas para la medición.
- ❖ La forma de las improntas es geoméricamente semejante, por lo cual la dureza para un mismo material es constante, independientemente de la magnitud de la carga.
- ❖ Este método es aplicable para los materiales blandos y duros; y principalmente, para ensayos de probetas delgadas y capas superficiales.

**Figura 12.** Impronta e indentador piramidal de dureza Vickers.



Fuente disponible en [17]

La magnitud de HV es un esfuerzo convencional medio, en la zona de contacto del indentador, y suele caracterizar la resistencia del material a la deformación plástica considerable. Con base en esto:

$$HV = \frac{P}{A} = \frac{P}{\frac{d^2}{2 \operatorname{sen} \alpha / 2}} = \frac{2P \operatorname{sen} \alpha / 2}{d^2} \quad (4)$$

Donde  $d$  es la media aritmética de las diagonales  $d_1$  y  $d_2$ .

### 2.8.1 Deducción de la fórmula de cálculo del área $A$ de la impronta piramidal

Debido a que el valor del ángulo  $\alpha$  es constante e igual a  $136^\circ$ , en la práctica se usa la siguiente fórmula de trabajo:

$$HV = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (5)$$

El método estándar se realiza bajo las siguientes condiciones:

- Identador                                      pirámide de diamante  $\alpha = 136^\circ$
- Carga (P):                                      1...120 Kgf
- Duración de la carga                      10...15 s.

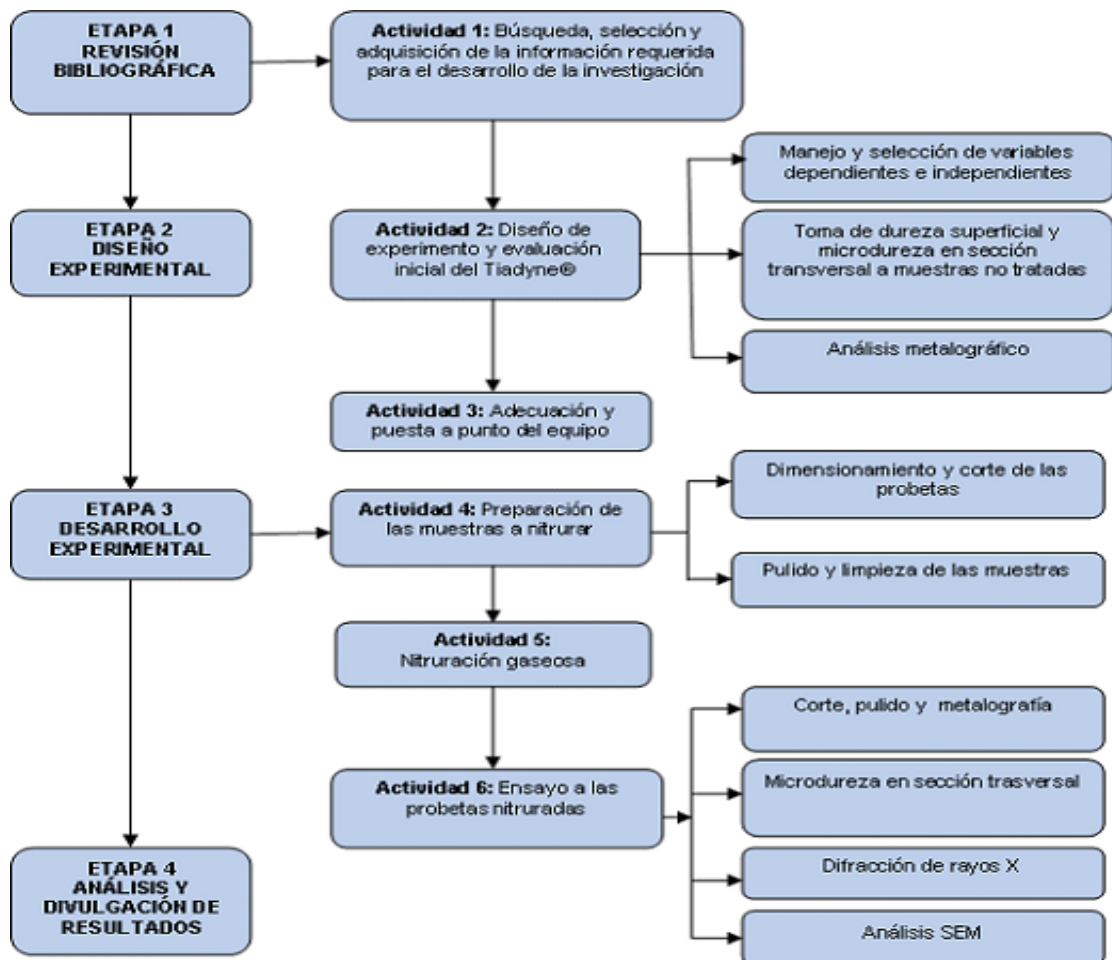
El método Vickers posee semejanza geométrica interna y en un principio es indiferente de la carga aplicada. Sin embargo, para la escogencia de la magnitud de la carga, es necesario tener en cuenta ciertos criterios de conveniencia, ya que una carga muy alta (dependiendo del tipo de material a ensayar), puede causar que el indentador penetre más allá de la capa superficial a la que se desee medir la dureza; por otra parte, una impronta muy pequeña es difícil de medir y las imperfecciones geométricas de la pirámide influyen en la precisión del método.

### 3. METODOLOGÍA

Este capítulo muestra todos los parámetros para llevar a cabo el tratamiento termoquímico de nitruración gaseosa del Tiadyne®, además, se revisan los aspectos prácticos del tratamiento, así como la selección de variables de proceso en donde se realiza un análisis cualitativo y cuantitativo basado en el incremento de la dureza superficial lograda con la nitruración.

En la figura 13 se hace una descripción general de la secuencia que se llevó a cabo para el desarrollo de esta investigación:

Figura 13. Esquema general de la metodología del proyecto.



### 3.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y EVALUACIÓN INICIAL DEL TIADYNE

Para el estudio del proceso de nitruración gaseosa, se estableció un diseño de experimentos, basado en las dos únicas variables a tener en cuenta en el proceso; La temperatura y el tiempo de tratamiento, dando como resultado un sistema de  $2^2$  con repeticiones al centro, esto con el fin de disminuir el número de ensayos a realizar, a un número manejable. Parámetros como la presión, el flujo del gas, la velocidad de calentamiento y la velocidad de enfriamiento de la muestra se mantuvieron constantes dentro del proceso.

Inicialmente, se mantuvo constante el tiempo y se varió la temperatura; De igual modo, se hizo con la otra variable; se mantuvo la temperatura constante y se varió el tiempo de tratamiento. Así, se puede inferir que la variable respuesta cambia únicamente por los parámetros que fueron variados.

Se establecieron temperaturas de 750, 850 y 950 °C, teniendo en cuenta el diagrama de fases del sistema binario Titanio-Nitrógeno mostrado en la figura 5, sección 2.5.2; en el cual, a dichas temperaturas se observa teóricamente la formación de nitruros de titanio.

Además, se tomaron tiempos de tratamiento de (2) dos y (4) cuatro horas para permitir una incorporación apreciable de nitrógeno en el Tiadyne, los cuales fueron escogidos con base en pruebas preliminares, donde se tomó como primera opción un tiempo constante de tres horas de tratamiento, variando la temperatura y obteniendo valores de dureza superficial conformes a lo esperado por la literatura.

Se realizaron ensayos de microdureza y análisis metalográfico a tres blancos (probetas), con el fin de determinar el estado inicial del material. A continuación, se presenta en la tabla 6, la forma como se distribuyeron las probetas para la realización de las pruebas.

**Tabla 6.** Distribución de probetas para el diseño del experimento

Muestras	Microdureza, metalografía y espesor de capa				
	Tiempo 1 (2 h)		Tiempo 2 (4 h)		Total
Temperatura 1 (750 °C)	M	C	M	C	<b>4</b>
Temperatura 2 (850 °C)	M	C	M	C	<b>4</b>
Temperatura 3 (950 °C)	M	C	M	C	<b>4</b>
<b>Total</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>12</b>

Las únicas excepciones en cuanto al uso del diseño de experimentos para la determinación del número de muestras a ensayar en el presente trabajo, fueron los análisis de difracción de rayos X y SEM, los cuales, debido a problemas técnicos, fueron reducidos teniendo en cuenta aquellos resultados de mayor interés para el desarrollo de la investigación.

### **3.2 ADECUACIÓN Y PUESTA A PUNTO DEL EQUIPO**

El Centro de Biomateriales de la Universidad Industrial de Santander cuenta con un horno tubular vertical (figura 14), con una potencia de 3300 W, cuyo rango de temperatura de operación es de 24° a 1100° C, conectado a un control de temperatura, que permite incrementar o mantener la temperatura dentro del horno. Además, en la parte superior del horno, se encuentra un vacuómetro de bajo vacío, que permite establecer la presión en psi, a la cual se está operando el proceso.

**Figura 14.** Horno cilíndrico vertical utilizado en el proceso de nitruración.

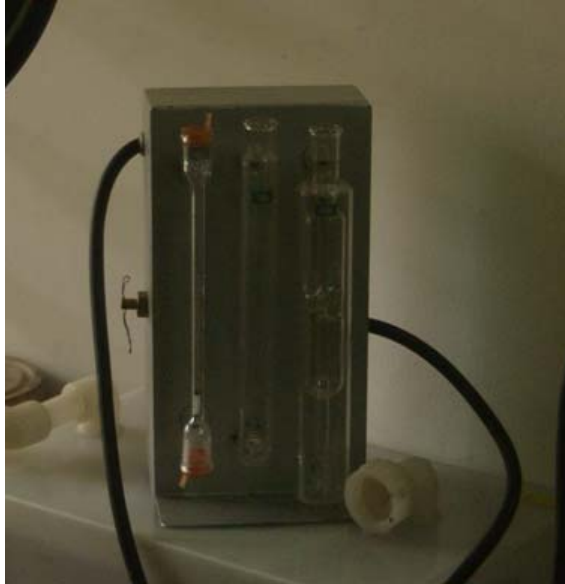


Una característica importante de éste horno, es que permite controlar la atmósfera dentro de la recámara para evitar en éste caso la presencia de oxígeno, el cual, actúa como el principal contaminante del proceso. Para ello, existe un sistema de vacío conectado por la parte inferior del horno.

Este horno de tratamientos siempre fue usado en periodos cortos de tiempo, pero, para la realización de los tratamientos termoquímicos establecidos, los cuales fluctúan entre 1 y 5 horas fue necesario la búsqueda de un empaque más resistente, que en el comercio común es denominado o-ring de vitón.

Además, para controlar la entrada de nitrógeno en el horno, fue necesario la adaptación de un flujómetro de bajo caudal cuyo rango se encuentra desde 0.5 a 2.5 Lpm (Litros por minuto) (figura 15); aspecto importante en el manejo de los parámetros de operación y también por que sirve de ayuda para controlar el consumo de gas utilizado.

**Figura 15.** Fluviómetro de bajo caudal



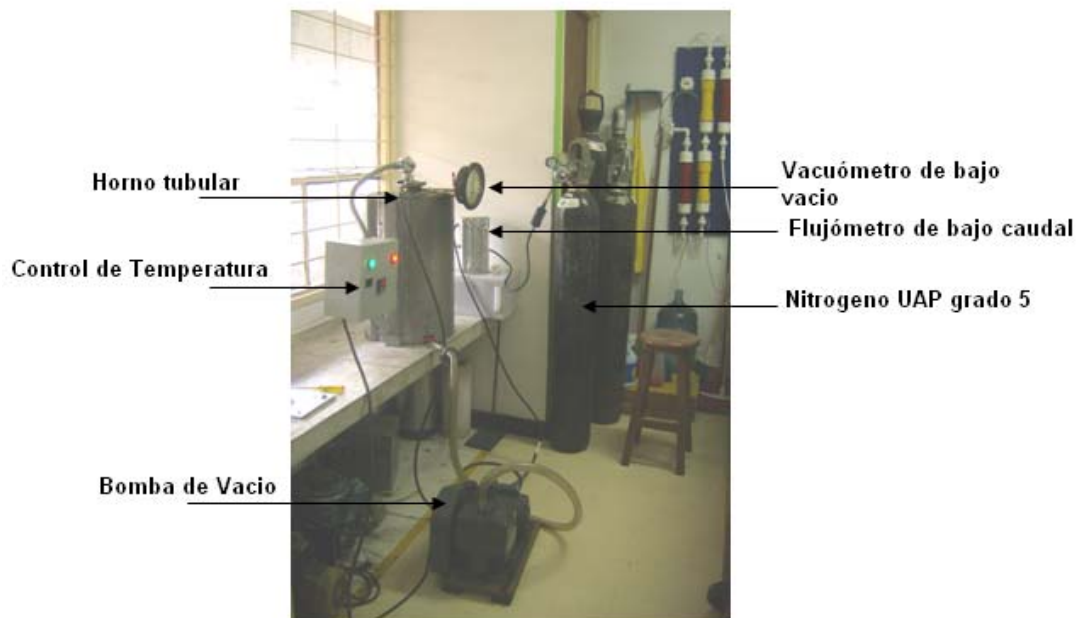
Fuente: autores

### **3.2.1 Nitrógeno**

El gas utilizado durante la realización de todos los tratamientos fue Nitrógeno UAP (ultra alta pureza) de grado 5 UN 1066, cuya composición es de 99.999% de  $N_2$  gaseoso.

Todos los tratamientos fueron realizados con los elementos anteriormente mencionados, manteniendo en lo posible el control de la atmósfera de nitrógeno con un flujo de gas el cual oscilaba entre 0.8 y 1.5 Lpm (Litros por minuto), con una sobrepresión de 1.3 Psi. Asegurando una atmósfera controlada de nitrógeno en el interior del horno, esto con el fin de evitar la entrada de otros gases que pudieran contaminar la muestra. Todo el proceso se desarrolla en un sistema que en conjunto se visualiza en la figura 16.

**Figura 16.** Montaje completo para la realización de la nitruración gaseosa.



Fuente: autores

### 3.3 PREPARACIÓN DEL MATERIAL

El material utilizado en la presente investigación, fue suministrado por la empresa americana ATI Wah Chang y fué recibido en forma de barra cilíndrica de 29 mm de diámetro y 100 mm de largo, el cual fue cortado y mecanizado en forma de cuartos de discos (perforados) de 14.5 mm de radio y 5 mm de espesor (figura 17).

Posteriormente, las probetas fueron pulidas con papel abrasivo SiC de tamaño de grano decreciente desde: 80 hasta 1000, seguido de pulido fino con suspensiones de alúmina desde 5 hasta 0.05  $\mu\text{m}$ , con el fin de obtener un buen acabado superficial, favoreciendo la difusión durante el proceso de nitruración. Al final de la preparación inicial, las muestras, se ubicaron dentro de un desecador para evitar absorber humedad, polvo o grasa en su manipulación posterior.

**Figura 17.** Material TiNbZr (Tiadyne®) sin tratamiento termoquímico.



Fuente: autores

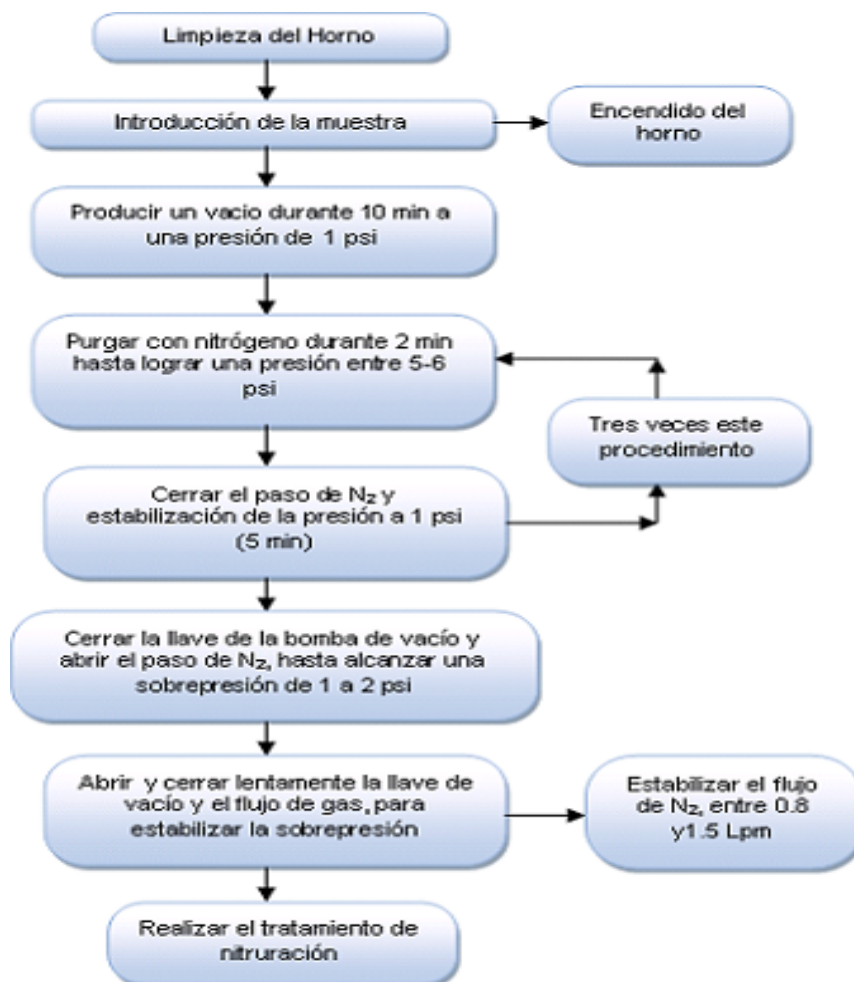
### **3.4 NITRURACIÓN GASEOSA**

El proceso de nitruración gaseosa se realizó, siguiendo las pautas mencionadas a continuación:

#### **3.4.1 Procedimiento de purga**

En la figura 18 se muestra el protocolo seguido para purgar el horno durante todos los tratamientos realizados.

**Figura 18.** Protocolo de purga para la realización de los tratamientos.



### 3.4.2 Introducción de las muestras al horno

Antes de encender el horno, las muestras se extrajeron del desecador, se adaptaron a un dispositivo de alambre de acero inoxidable y se suspendieron dentro de la recámara del horno, a igual altura para obtener las mismas condiciones de temperatura tanto para muestra y contramuestra.

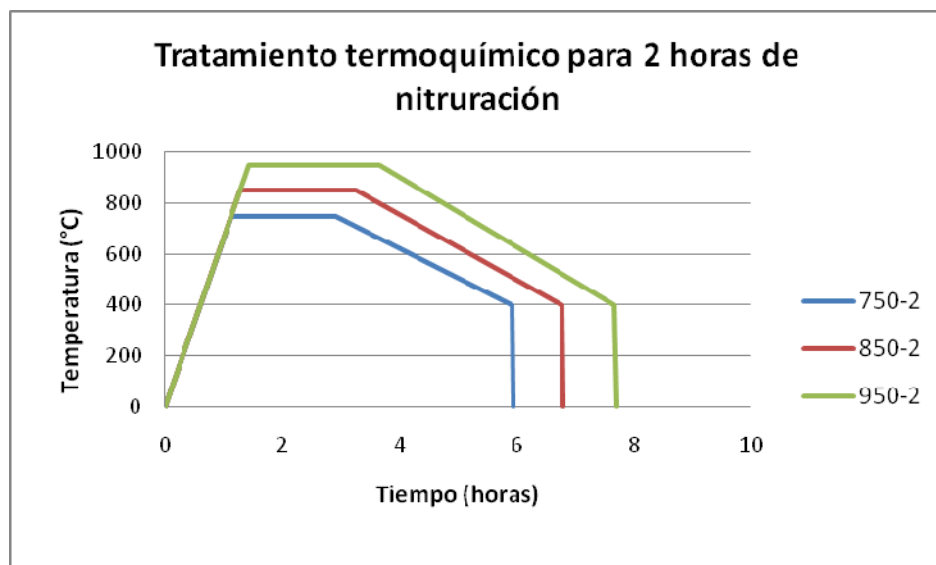
Las muestras, fueron calentadas lentamente, durante el tiempo que tardaba el horno en alcanzar la temperatura de operación, la cual, se muestra en el anexo E; justo en ese momento empieza a contar el tiempo de nitruración.

### 3.4.3 Enfriamiento de la muestra

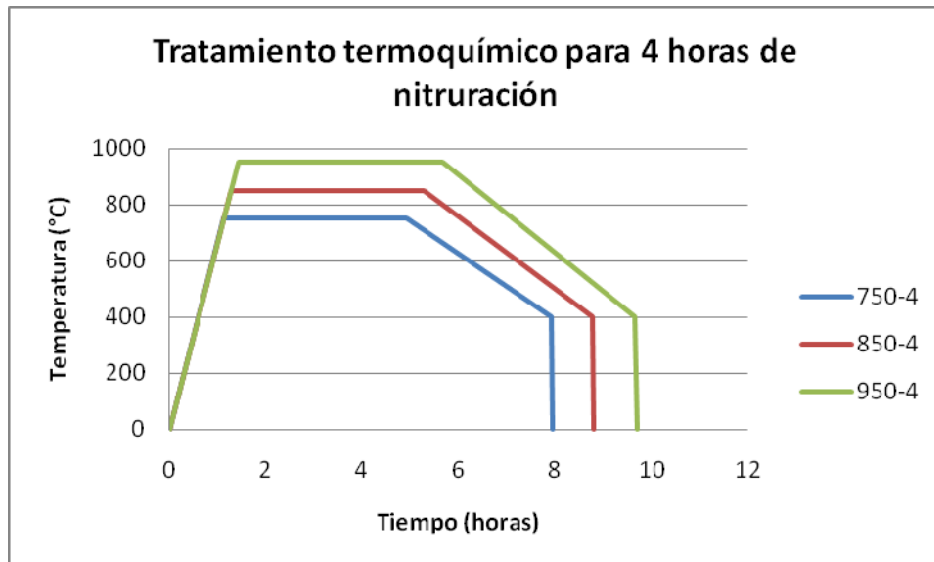
Al transcurrir el tiempo de tratamiento, el horno se apaga inmediatamente manteniendo siempre la atmósfera con el flujo de nitrógeno constante para evitar oxidación. Cuando la temperatura dentro del horno disminuye hasta aproximadamente 400° C, se abre el horno rápidamente, se aumenta el flujo de gas abruptamente y se extraen las muestras para inmediatamente enfriarlas en agua.

Este procedimiento fue realizado en repetidas ocasiones, con el fin de determinar la mejor forma de enfriar la muestra evitando el proceso de oxidación. Finalmente, el esquema de los diseños para los tratamientos termoquímicos realizados a dos y cuatro horas se muestra en la figura 19 y 20.

**Figura 19.** Diseño del tratamiento termoquímico para dos horas de nitruración.



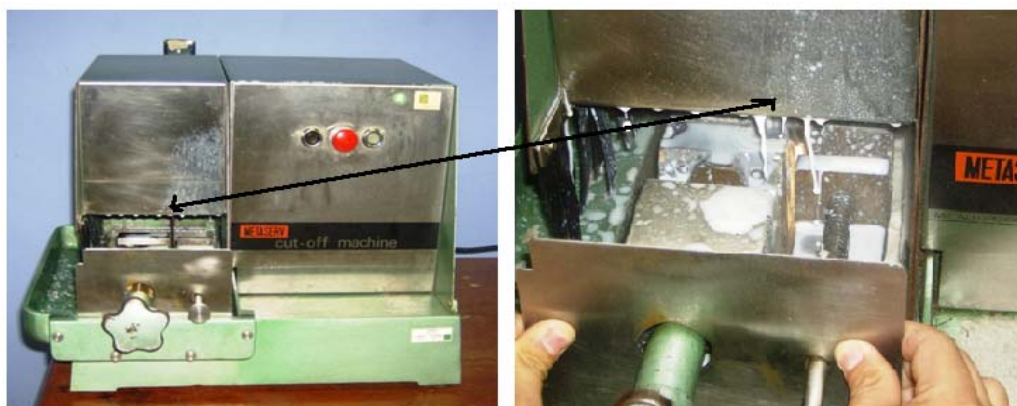
**Figura 20.** Diseño del tratamiento termoquímico para cuatro horas de nitruración.



### 3.5 ENSAYO A LAS PROBETAS NITRURADAS

Después de ser extraídas y enfriadas las muestras fueron cortadas transversalmente, en una cortadora de disco de titanio figura 21.

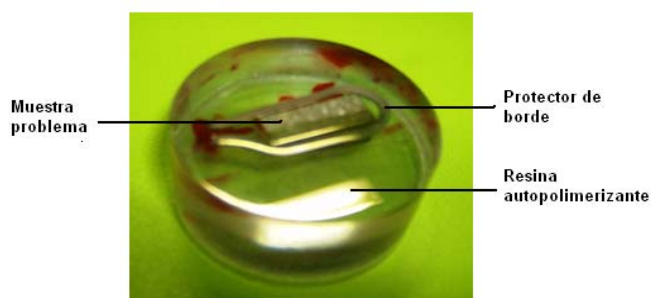
**Figura 21.** Cortadora de disco convencional marca Metaserv.



Fuente: autores

Posteriormente, las muestras fueron montadas en una resina autopolimerizante. En el momento del montaje, alrededor de las muestras se adaptó un protector de borde (figura 22), el cual, consiste en un pequeño alambre (acero en este caso), de dureza mayor al de las muestras, con el fin de evitar que los bordes se redondearan, limitando el posterior análisis de la capa superficial. Además, estas muestras fueron preparadas superficialmente, como ya se enunció en el apartado 3.3 y atacadas entre 10 y 30 segundos con reactivo Krolls (compuesto de 100 ml de agua destilada, 5 ml de  $\text{HNO}_3$  y 3 ml de HF), adecuado para revelar la microestructura de la aleación estudiada.

**Figura 22.** Muestra de Tiadyne en resina autopolimerizante con protección de borde



### 3.5.1 Microscopía Óptica

Se realizó la metalografía a las muestras nitruradas con el fin de determinar su tamaño de grano, sus fases presentes, el espesor de la capa nitrurada y la microestructura formada. Este análisis metalográfico, se realizó según los requerimientos de la norma ASTM E 3-01 [21].

Este procedimiento se llevo a cabo con un microscopio digital KH-hirox 7700, con una magnificación de la imagen que se varió desde 140x hasta 3500x. (Figura 23)

**Figura 23.** Microscopio digital Hyrox KH 7700



### **3.5.2 Ensayo de microdureza**

Se realizaron ensayos de microdureza basados en la norma ASTM E 384-05<sup>a</sup> [20], para evaluar el cambio en la dureza superficial del material debido al tratamiento termoquímico.

La realización de los ensayos se ha llevado a cabo mediante un microdurómetro marca Zwick/roell ZHV, provisto de un penetrador Vickers (figura 24), utilizando una carga de 100 gramos-fuerza con un tiempo de aplicación de 10 segundos, escogido con base en pruebas preliminares. Se han realizado medidas de microdureza para diferentes distancias, tomando como referencia la superficie de la muestra

**Figura 24.** Microdumetro Zwick/roell ZHV



Fuente: autores

### **3.5.3 Difracción de rayos- X**

Cada una de las muestras tratadas y el blanco fueron analizadas por la técnica de difracción de rayos-X cualitativa, lo cual se realizó en el laboratorio de difracción de rayos- X adscrito a la escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander. Estos ensayos se obtuvieron en un difractómetro marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB (figura 25) bajo las condiciones mostradas en la tabla 7:

**Figura 25.** Equipo de difracción de rayos- X



**Tabla 7.** Condiciones de operación en el equipo de difracción de rayos X

Voltaje	40 kV
Corriente	30 mA
Rendijas (slits)	
DS	1.0°
RS	0.3 mm
SS	1.0°
Muestreo	0.02° 2theta
Rango de Medición	2°-70° y 10°-80° valores de 2theta
Radiación	CuK $\alpha$ 1
Monocromador	Grafito
Tipo de barrido	A pasos
Tiempo de muestreo	1 segundo
Detector	centelleo

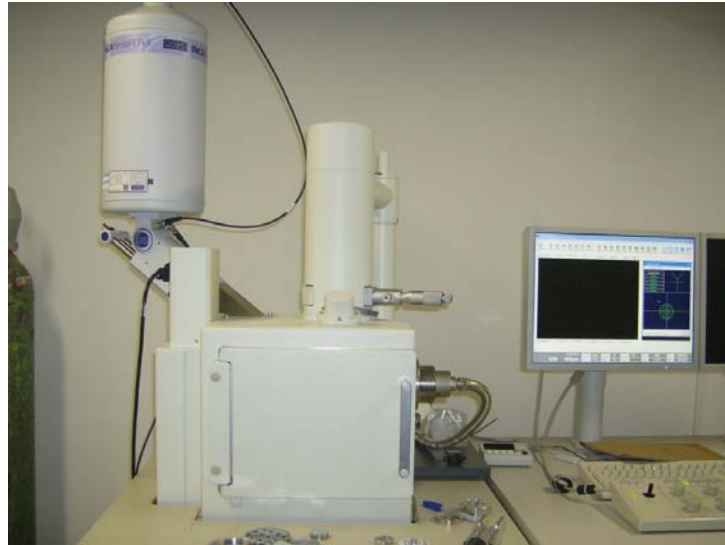
Los difractogramas del material tratado y el blanco, fueron comparados con fichas cristalográficas del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), estableciendo las diferencias en la intensidad de los picos mas altos con el material no tratado y prediciendo la posible formación de nuevos compuestos debidos al proceso de nitruración gaseosa.

#### **3.5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)**

Se estudió la microestructura de la aleación, además de realizar un mapeo puntual sobre la zona nitrurada con el fin de establecer la composición y la posible formación de nitruros en la superficie del material; ya que esta zona (capa superficial) es la responsable de otorgarle nuevas propiedades tribológicas a la aleación que favorecen su comportamiento en el area de la implantología dental.

Los ensayos fueron realizados empleando el *Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6490LV* (figura 26), del laboratorio de análisis Microestructural adscrito a la Universidad de Antioquia

**Figura 26.** Microscopio electrónico de barrido SEM-EDS



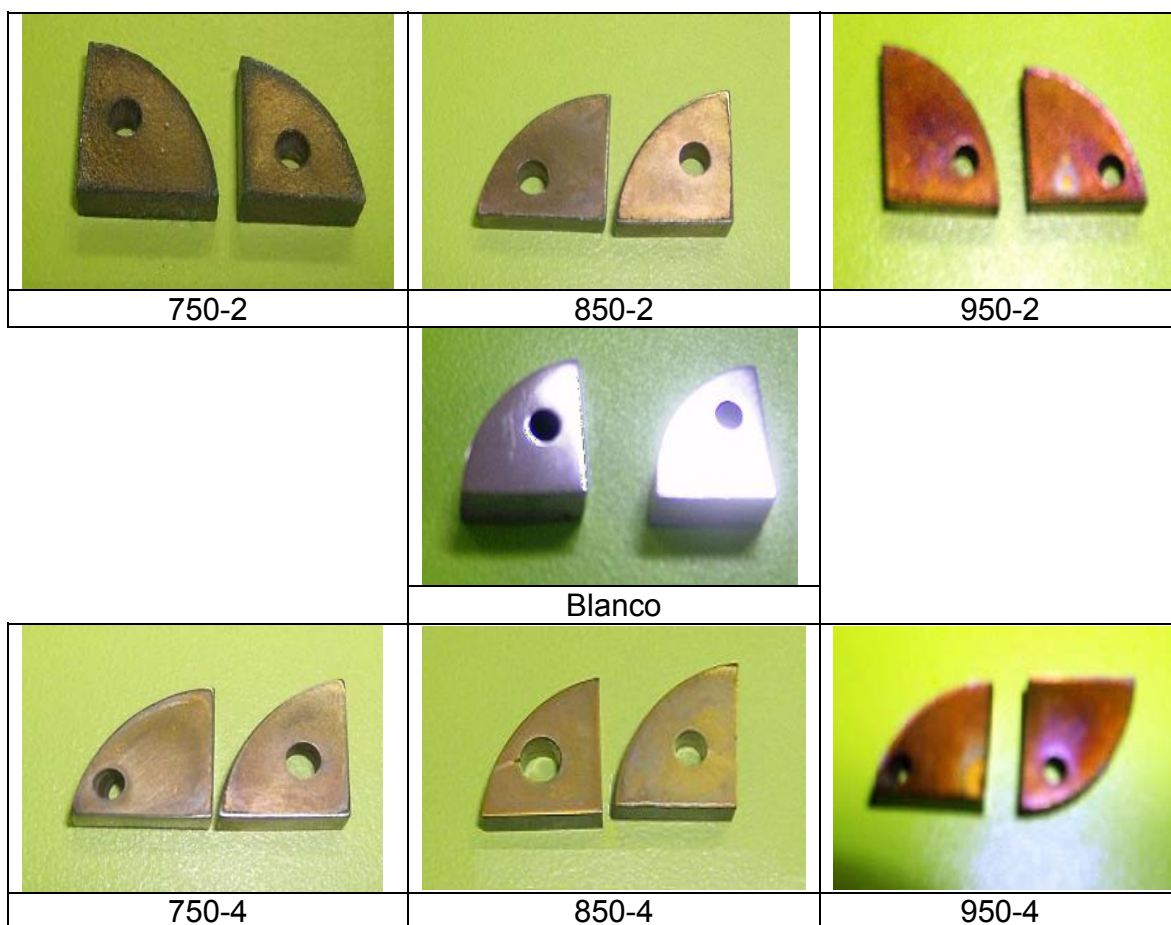
Fuente: autores

## 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 4.1 ASPECTO DE LAS MUESTRAS NITRURADAS DE TIADYNE

Para identificar las probetas en la investigación, se usó la siguiente notación dependiendo del tiempo y la temperatura de tratamiento (figura 27); las primeras tres cifras indican la temperatura de tratamiento y el número final indica el tiempo de nitruración; por ejemplo, 750-2, corresponde a la muestra nitrurada termoquímicamente a 750 °C durante un tiempo de 2 horas, mientras que la notación “Blanco”, corresponde a la muestra sin tratamiento termoquímico.

**Figura 27.** Blanco y muestras nitruradas termoquímicamente



Una forma de garantizar la efectividad del tratamiento termoquímico, es observando el estado final de las probetas, el cual, deberá tener una tonalidad dorada característica de los nitruros de titanio.

Además, no se debe olvidar que la formación de nitruros de zirconio también exhibe una coloración amarilla. El color es una variable respuesta en esta investigación, dado que, al obtener superficies negras en el Tiadyne, estas indican oxidación. Sin embargo, la oxidación es un proceso difícilmente eliminable, por lo tanto, en el momento de aceptar un tratamiento como exitoso, ciertas coloraciones moradas son aceptadas, ya que son fáciles de eliminar con un ligero pulido.

## **4.2 ANÁLISIS DE MICRODUREZA**

En las siguientes gráficas se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de microdureza Vickers  $HV_{0,1}$  para la muestra sin tratar y para los diferentes tratamientos de nitruración, junto con su equivalencia en Rockwell C.

Para la muestra sin tratar, se tomaron diferentes valores de dureza [HRC] en línea recta desde el borde hasta el centro de la probeta y luego se obtuvo el valor medio con el fin de compararlo con las muestras nitruradas (tabla 8).

**Tabla 8.** Valores de dureza Rockwell C y su equivalencia en Vickers de la muestra sin tratar.

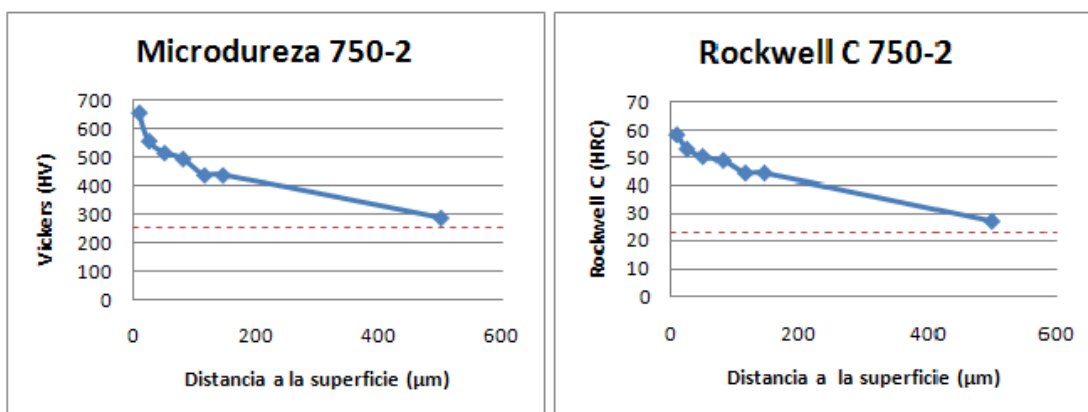
Rocwell C [HRC]		Vickers [HV <sub>0.1</sub> ]
20,0		238
23,5		269
20,0		238
22,0		248
24,0		261
25,5		269
21,0		243
21,0		243
22,0		248
25,5		269
Valor medio	<b>22,7</b>	<b>253</b>

En todos los casos, la profundidad de nitruración, se manifestó con un aumento de la dureza desde la superficie al interior de la probeta, comparado con la dureza media del material sin tratar (líneas a trazos rojos). A medida que aumentaban el tiempo y la temperatura de tratamiento, la dureza de las muestras tratadas, cada vez se alejaba del valor obtenido con el material sin tratar, en la zona superficial de la probeta. Por ejemplo, si se comparan las figuras 28 y 29 con las figuras 32 y 33, se observa que en las primeras (tratamiento a 750 °C) la dureza obtenida a 500 µm de la superficie es muy similar a la del sustrato; en cambio en las dos últimas (tratamiento a 950 °C), la dureza a esta distancia es muy superior a la del material sin tratar. Ahora bien, las muestras tratadas a 850 °C (figuras 30 y 31), solo revelan un ligero incremento en la dureza superficial, con respecto a los ensayos hechos con una temperatura de 750 °C. Este aumento de la dureza debido a estos parámetros, se da como consecuencia de la evolución del proceso de difusión del nitrógeno a través del sustrato.

**Tabla 9.** Valores de microdureza promedio obtenidos para 750\_2.

H (μm)	Vickers (HV)	Rockwell C (HRC)
9	658	58,3
25	558	53,1
50	516	50,4
80	495	49,0
115	437	44,4
145	437	44,4
500	286	27,4

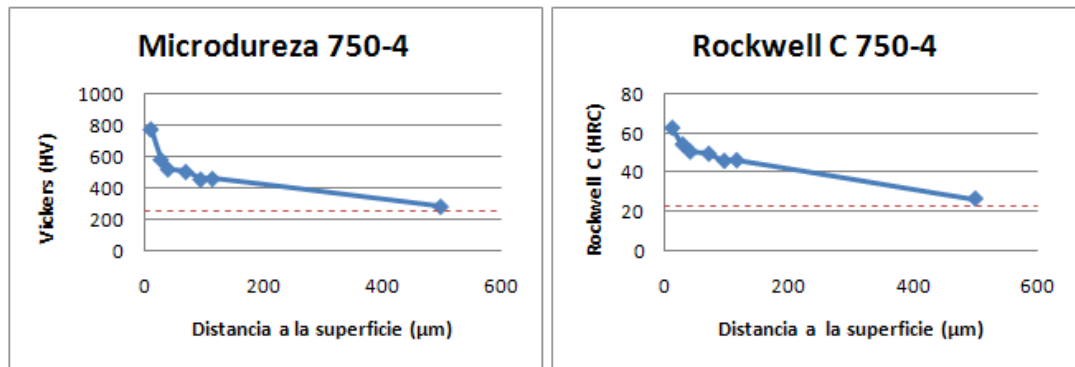
**Figura 28.** Perfil de microdureza obtenido en función de la distancia a la superficie, y su conversión a HRC, para la muestra 750\_2.



**Tabla 10.** Valores de microdureza promedio obtenidos para 750\_4.

H (μm)	Vickers (HV)	Rockwell C (HRC)
11	779	63,0
28	583	54,5
40	522	50,8
70	505	49,7
95	456	46,0
115	460	46,3
500	280	26,5

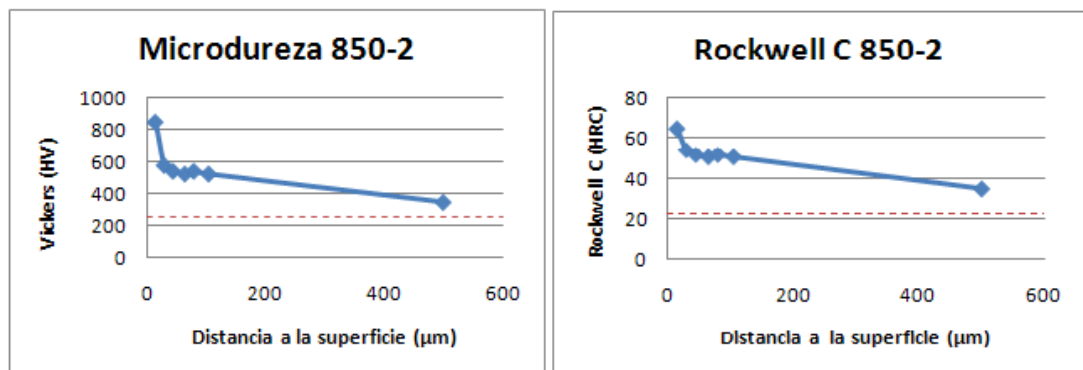
**Figura 29.** Perfil de microdureza obtenido en función de la distancia a la superficie, y su conversión a HRC, para la muestra 750\_4.



**Tabla 11.** Valores de microdureza promedio obtenidos para 850\_2.

H (µm)	Vickers (HV)	Rockwell C (HRC)
15	847	65,0
30	577	54,2
45	539	51,9
65	522	50,8
80	539	51,9
105	522	50,8
500	343	35,0

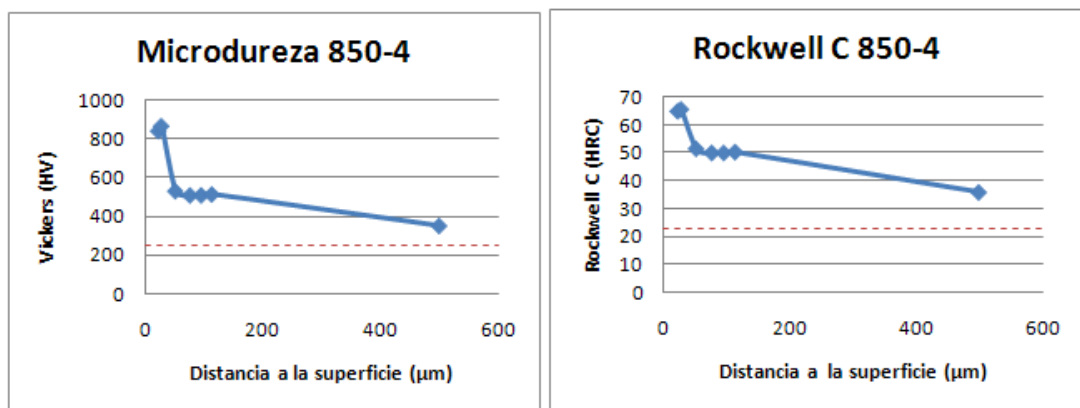
**Figura 30.** Perfil de microdureza obtenido en función de la distancia a la superficie, y su conversión a HRC, para la muestra 850\_2.



**Tabla 12.** Valores de microdureza promedio obtenidos para 850\_4.

H ( $\mu\text{m}$ )	Vickers (HV)	Rockwell C (HRC)
22	846	65,0
27	871	65,6
51	533	51,6
76	511	50,1
95	511	50,1
113	516	50,4
500	352	36,0

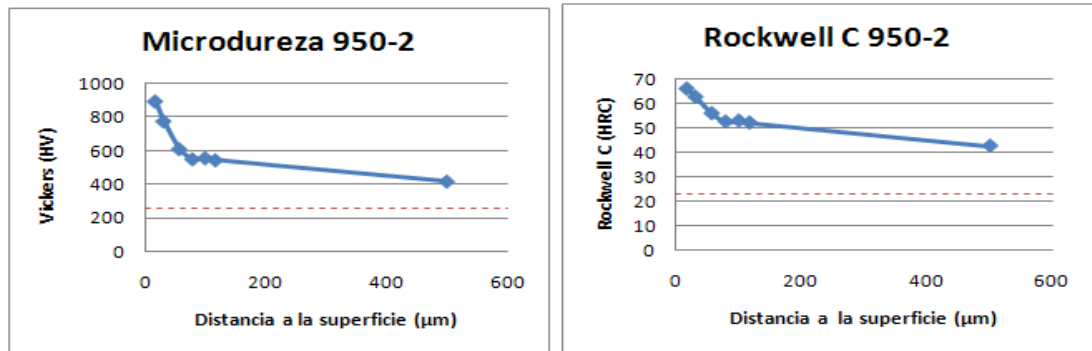
**Figura 31.** Perfil de microdureza obtenido en función de la distancia a la superficie, y su conversión a HRC, para la muestra 850\_4.



**Tabla 13.** Valores de microdureza promedio obtenidos para 950\_2.

H ( $\mu\text{m}$ )	Vickers (HV)	Rockwell C (HRC)
17	897	66,3
31	778	62,9
57	612	56,1
79	551	52,7
100	558	53,1
117	545	52,3
500	418	42,7

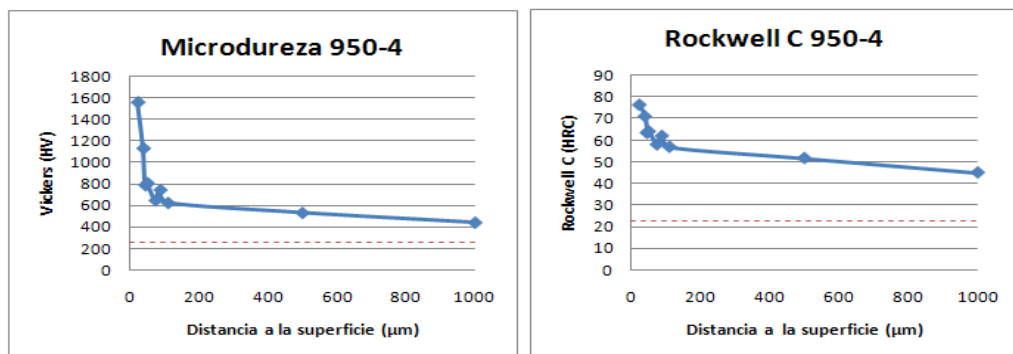
**Figura 32.** Perfil de microdureza obtenido en función de la distancia a la superficie, y su conversión a HRC, para la muestra 950\_2.



**Tabla 14.** Valores de microdureza promedio obtenidos para 950\_4.

H (µm)	Vickers (HV)	Rockwell C (HRC)
24	1566	76,3
40	1136	71,0
46	790	63,3
51	812	64,0
75	650	57,9
89	748	61,9
111	626	56,8
500	533	51,6
1000	442	44,9

**Figura 33.** Perfil de microdureza obtenido en función de la distancia a la superficie, y su conversión a HRC, para la muestra 950\_4.



En las figuras 34 y 35 se hace una comparación teniendo en cuenta solo las temperaturas de nitruración, a cada tiempo de tratamiento, con el fin de observar la influencia que este parámetro tiene sobre el proceso de nitruración.

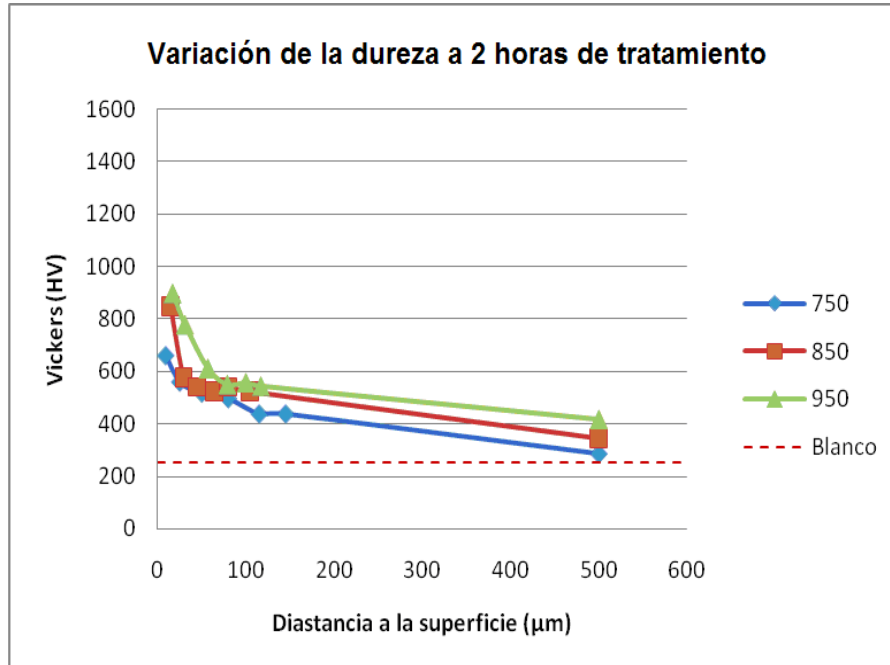
Además, la influencia de la temperatura sobre la dureza del material tratado en su zona superficial, fue mayor a medida que la temperatura se incrementaba, obteniéndose los mejores resultados en la muestra 950\_4.

También, la temperatura aumenta el grado de penetración de la dureza o de difusión en las muestras tratadas. Este evento se explica debido a que los procesos difusivos en sólidos, son procesos que dependen de la temperatura y del tiempo.

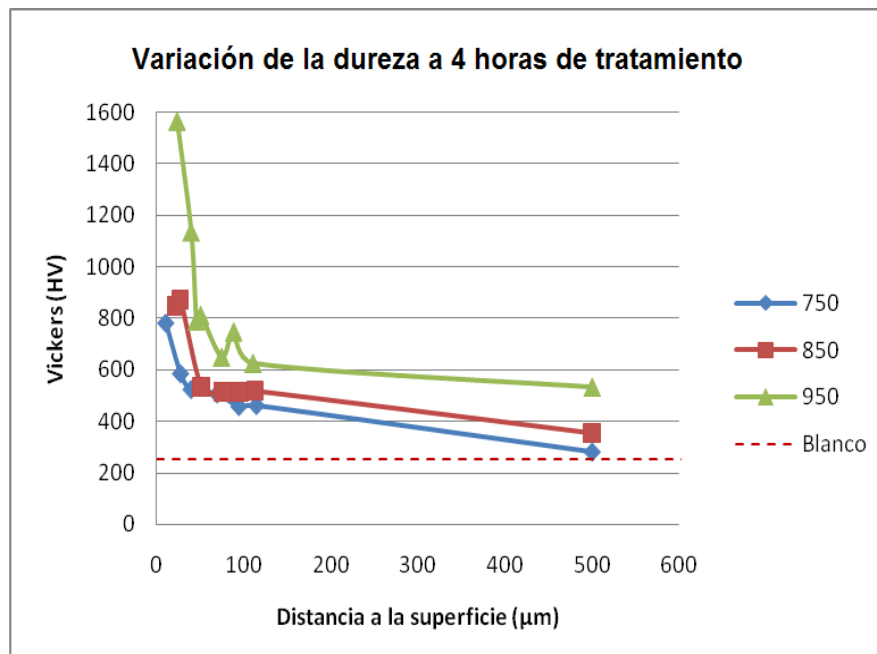
El cambio de dureza entre la zona superficial y subsuperficial es mayor en las muestras que presentaron las mayores temperaturas y los mayores tiempos de tratamiento. Esta disminución considerable de la dureza entre los puntos mas cercanos a la superficie, presentaron valores de hasta 430 HV<sub>0,1</sub> de diferencia entre dos puntos situados aproximadamente a 16µm, para el caso de la muestra de 950-4.

Este hecho se explica por la transición existente entre la capa nitrurada (TiN) con altos valores de dureza y la zona enriquecida con nitrógeno con una dureza proporcional a la difusión del nitrógeno. Sin embargo, debido a la baja resolución espacial de las mediciones con microdurómetro, se dificulta establecer si realmente existe una disminución gradual de la dureza desde la superficie hasta el sustrato, o por el contrario, se produce un cambio brusco de la dureza en la interface de dichas zonas.

**Figura 34.** Variación de la dureza a (2) horas de tratamiento.



**Figura 35.** Variación de la dureza a (4) horas de tratamiento.

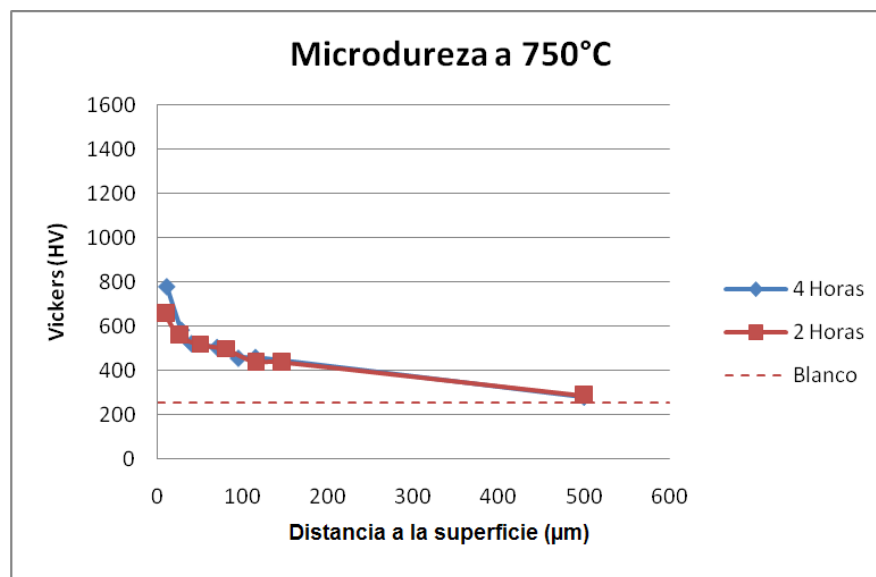


De igual manera, en las figuras 36, 37 y 38 se realiza la comparación del incremento de dureza con cada tiempo de nitruración, para cada temperatura de tratamiento.

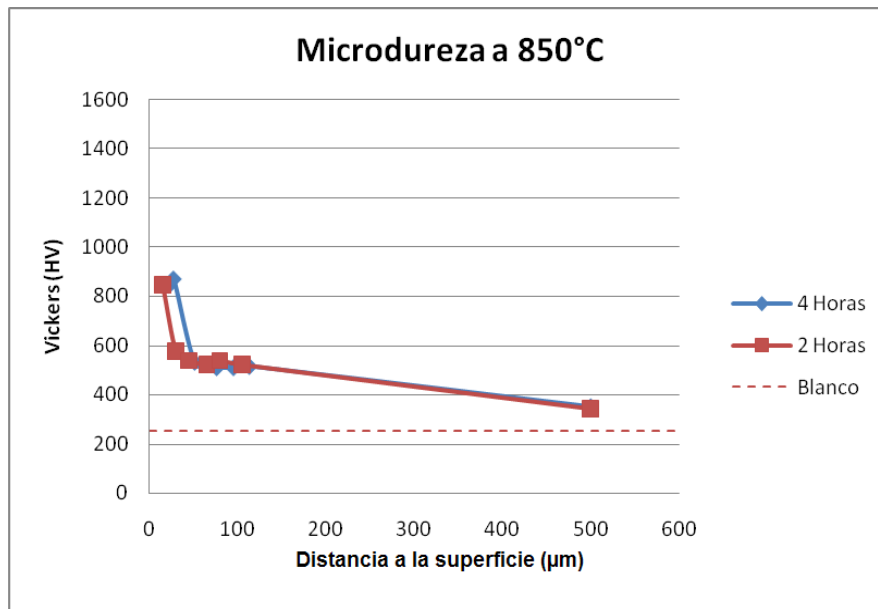
En la figura 36 y 37 donde se muestra la comparación de microdurezas a diferentes tiempos de tratamiento, en las temperaturas 750 y 850 °C se presenta un comportamiento similar en la zona enriquecida con nitrógeno, por que no se observa el efecto del tiempo de nitruración sobre el endurecimiento de las muestras. Para ambos tiempos (2 y 4 horas), la dureza a una distancia aproximada de 100 micras de la superficie, era semejante para cada temperatura siendo de 459.4 HV<sub>0,1</sub> para el tratamiento a 750° C y 519 HV<sub>0,1</sub> para la temperatura de 850 °C.

Caso contrario ocurre en la figura 38, con las muestras tratadas a 950° C, donde se observa una influencia notable del tiempo en el grado de penetración de la dureza. Además, el mayor valor de dureza obtenido fue 1566 HV<sub>0,1</sub>, valor relativamente alto en comparación con los demás tratamientos.

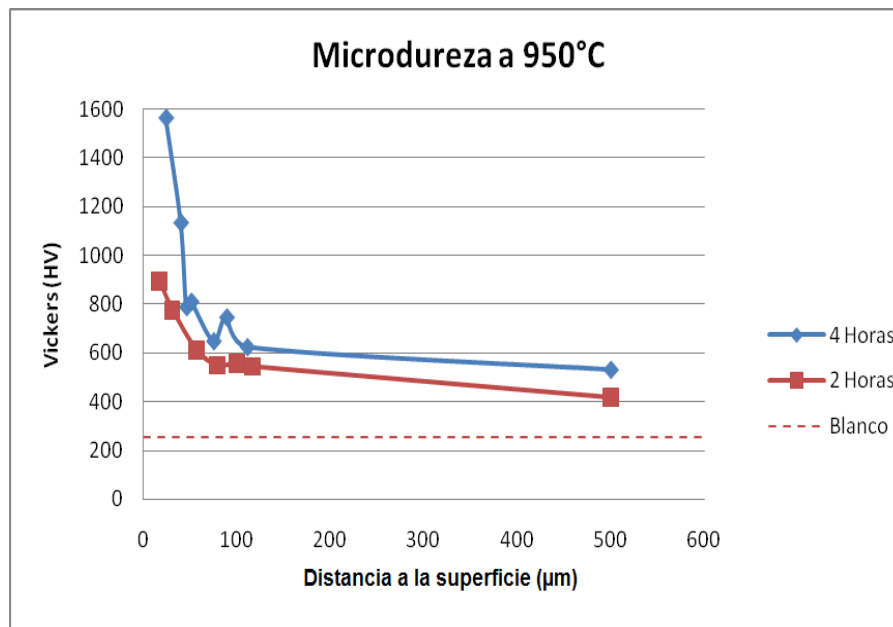
**Figura 36.** Variación de la dureza a (750° C).



**Figura 37.** Variación de la dureza a (850° C).



**Figura 38.** Variación de la dureza a (950° C).

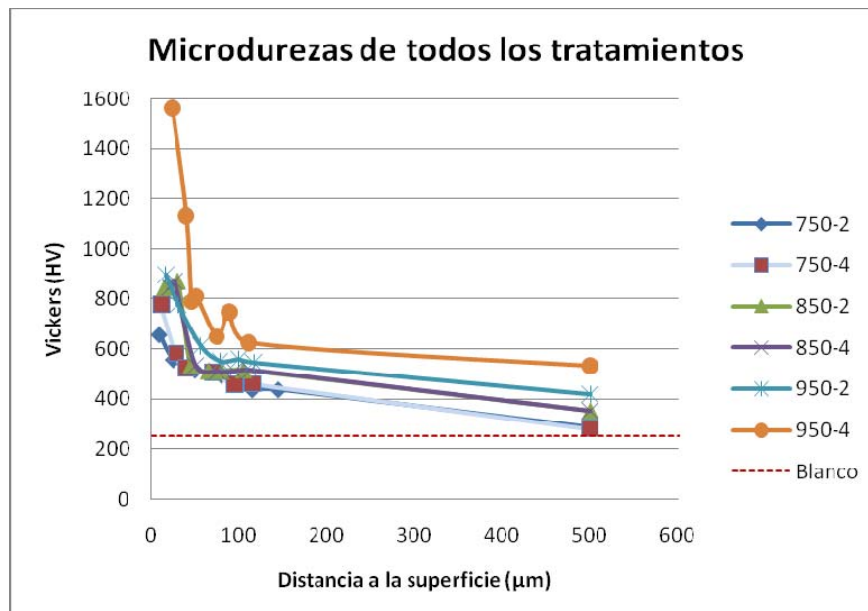


Finalmente, en la figura 39 se muestra una gráfica comparativa de todos los tratamientos termoquímicos y los tiempos de nitruración realizados.

Es evidente el incremento de la dureza en las muestras tratadas termoquímicamente, sin embargo, todos los tratamientos exhiben un comportamiento decreciente de la dureza a medida que se avanza hacia el interior de la muestra con respecto al material sin tratar.

Cabe resaltar, que en los tratamientos inferiores a 950 °C, existe una mayor influencia de la temperatura que del tiempo de nitruración sobre la dureza de las muestras.

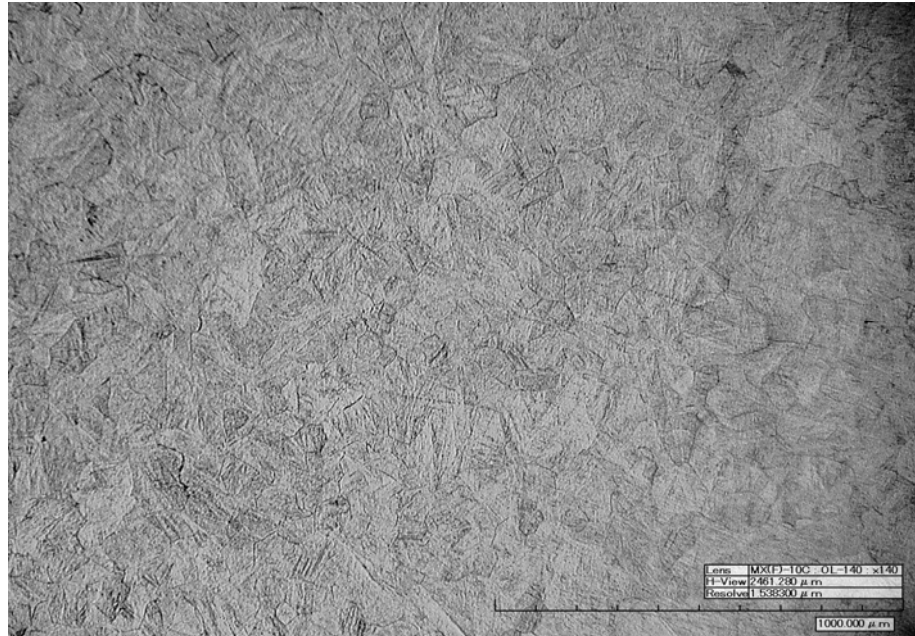
**Figura 39.** Variación de la dureza de todos los tratamientos.



### 4.3 ANÁLISIS METALOGRAFICO

Inicialmente, se tomaron micrografías al material sin tratar (figura 40), con el fin de establecer un punto de referencia con respecto a las muestras tratadas. El blanco presentó una microestructura que consta de granos  $\beta$  equiaxiales en la matriz, con precipitados de fase  $\alpha$  en forma de laminas finas e irregulares.

**Figura 40.** Microestructura de la aleación Tiadyne® sin tratamiento termoquímico140X.



En la figura 41a se observa pequeños puntos aparentemente de color negro (encerrados en círculos rojos), sin embargo, al realizar un acercamiento; estos puntos presentaban diferentes tonalidades las cuales pueden variar según la velocidad de enfriamiento. Este hecho se confirma gracias a las pruebas preliminares realizadas a lo largo del presente proyecto, donde, al usar, diferentes medios de enfriamiento después de realizar el proceso de nitruración, la formación de estos precipitados presentaba diferentes coloraciones.

En la figura 41b, se logra observar la formación de una estructura acicular, la cual, proviene del enfriamiento que tiene lugar antes de realizar el temple en la muestra desde los 400 ° C en agua. Estas agujas aparecen rodeando los granos de fase  $\beta$ , los cuales tienen un diámetro medio de 97.75  $\mu\text{m}$  (tamaño de grano No. 3 [10]). Sección 4.3.1. Además, se notan pequeñas zonas opacas cuyas características morfológicas hacen suponer que podrían ser óxidos.

En la figura 42a se presenta la morfología del material en la superficie después de realizar el tratamiento de nitruración llevado a cabo a una temperatura de 750 °C, durante 2 horas, seguido de un enfriamiento en el horno hasta 400 ° C y finalmente el temple en agua desde dicha temperatura.

Al realizar un análisis del borde de las muestras, estas, presentan una pequeña capa superficial del orden de micras (5µm) producto del tratamiento termoquímico. Sin embargo, en la figura 42b, se revela un problema superficial, el cual, consiste en la formación de una capa de óxidos muy frágil (zona marcada). Posiblemente, estas capas pueden corresponder a óxidos de circonio, como se muestra en análisis de difracción de rayos X realizados a las muestras 850-2 y 850-4.

En ocasiones, se ha encontrado que los valores de la dureza de estos óxidos podría superar los 74 HRC [15], pero como se observa en la micrografía anterior (figura 31b), además de ser frágil, es poco adherente al sustrato, hecho que se evidencia en el momento de realizar el pulido de las muestras.

**Figura 41.** Nitruración 750\_2, zona matriz; a) sin ataque químico a 3500X. Precipitados formados durante el tratamiento se muestran marcados en círculos rojos.;b) atacada kroll's durante 10 S, 3500X.

a)

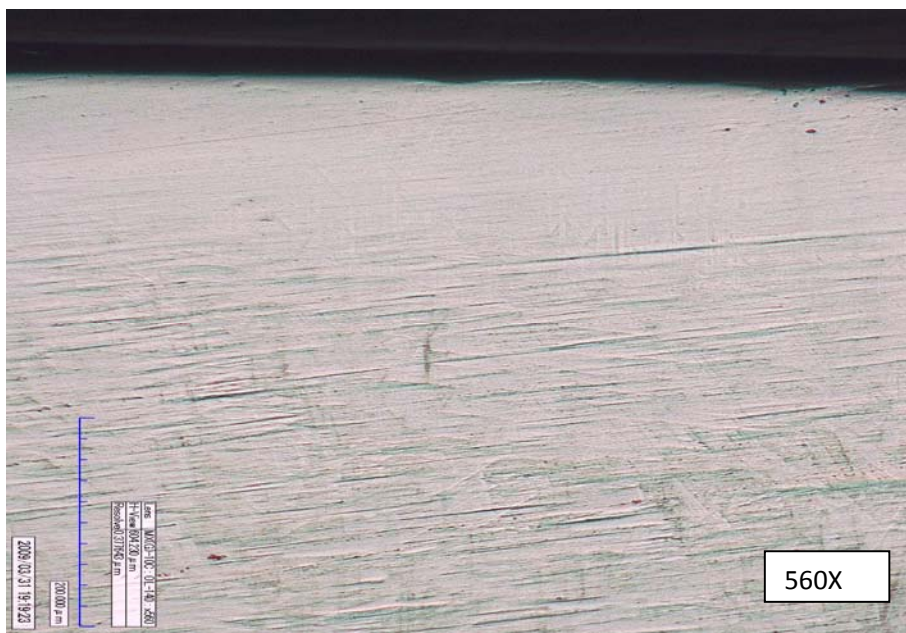


b)



**Figura 42.** Nitruración 750\_2 zona superficial; a) sin ataque químico a 560X,b) Fragilidad capa de óxidos (marcada con rojo). Atacada kroll's durante 10 S, a 560X.

a)



b)



En la figura 43 y 44 se observa la morfología y microestructura de la muestra tratada con una temperatura de 750 °C, durante cuatro (4) horas seguida del enfriamiento mostrado en la figura 20.

La constante de todas estas microestructuras en su matriz, es observar agujas de  $\alpha$ , los cuales se nuclean a partir de las fases metaestables  $\beta'$  y  $\omega$ , rodeando los bordes de grano de fase  $\beta$  [11]. Las muestras tratadas a 750 °C durante cuatro horas, presentaron un diámetro promedio de grano 116.6  $\mu\text{m}$  (tamaño de grano N° 3[20]). Sección 4.3.1.

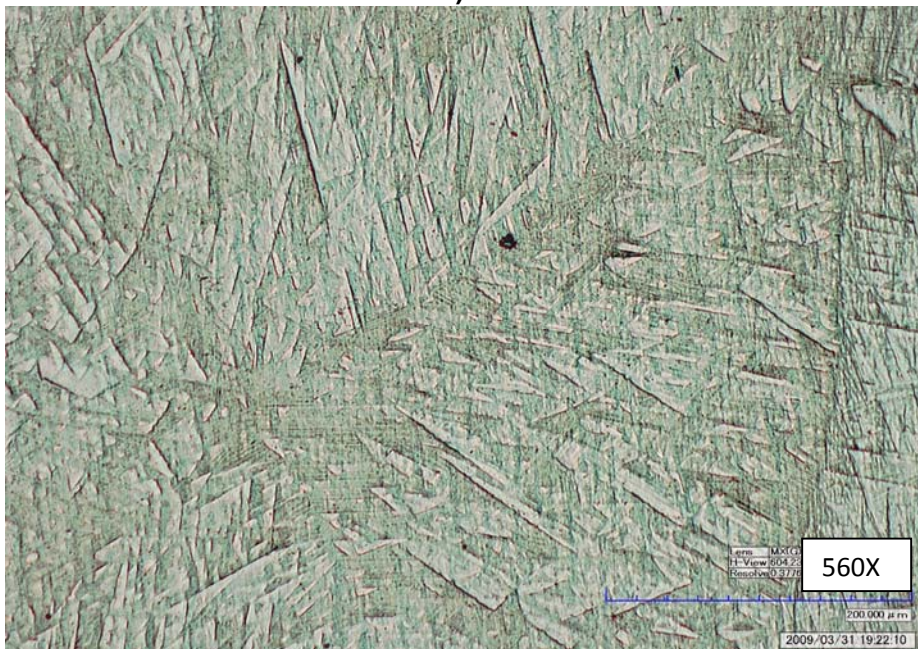
El efecto del tamaño de grano en las aleaciones de titanio tipo  $\beta$ , sirve para la comprensión de ciertos comportamientos como la resistencia a la tensión y a la fatiga, los cuales varían directamente con el tamaño de grano [11].

A partir de este tratamiento, empieza a observarse un cambio en la morfología de la zona subsuperficial de las muestras (figura 44a), el cual, varía desde la

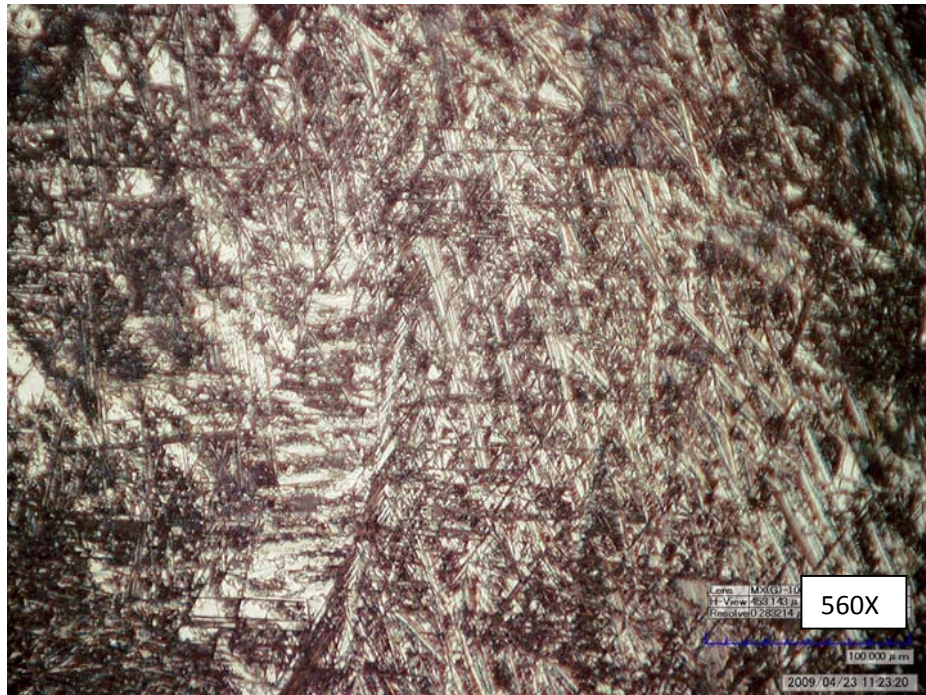
superficie hasta una profundidad de aproximadamente 123.51  $\mu\text{m}$ . La figura 44b, muestra una pequeña capa de tonalidad gris (óxidos) de un espesor aproximado de 5.62  $\mu\text{m}$ , seguida de la zona enriquecida con nitrógeno, que si bien, no tiene la mismas propiedades que se obtienen con la capa de nitruros, los valores de dureza promedio obtenidos alcanzan los 51.7 HRC, los cuales, son mas altos en comparación con el material sin tratar (22.7 HRC).

**Figura 43.** Nitruración 750\_4, zona matriz; a) sin ataque químico a 560x; b) atacada kroll's durante 15 S, a 560x

a)



b)

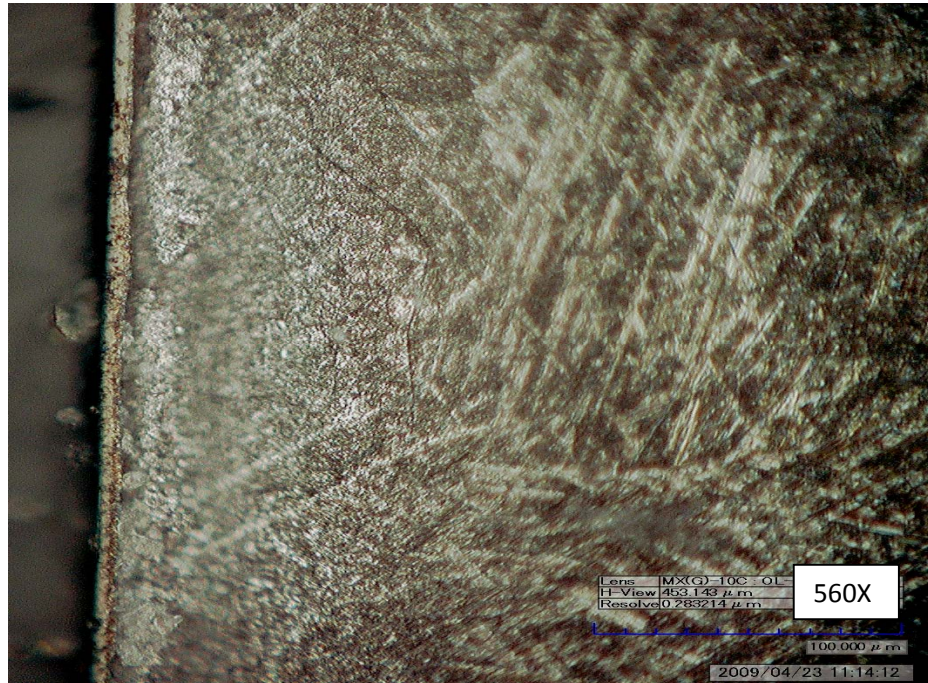


**Figura 44.** Nitruración 750\_4; a) zona superficial con 560x; b) Borde a 560X; atacadas con kroll's durante 15 s, a 560X.

a)



b)



En la figura 45a, tratamiento realizado a 850 °C, durante 2 horas, presenta una deformación en la matriz del material (zona blanda) durante el pulido, esto se debe a la susceptibilidad de la aleación (Tiadyne) de formar estructuras falsas durante su preparación metalográfica.

Se observa, en la figura 45b, una falta de contraste entre la matriz y los bordes de grano; esto puede atribuirse a la dependencia de la temperatura y el tiempo de tratamiento con el tiempo de ataque. Entre mayor sea el tiempo y la temperatura de nitruración, mayor será el tiempo de ataque.

Sin embargo, con ayuda del microscopio óptico se tomaron líneas horizontales y la cantidad de granos que atravesaban dichas líneas, con el fin de reportar un diámetro promedio de granos fase  $\beta$  de 368.6  $\mu\text{m}$  (tamaño de grano 0 [10]).

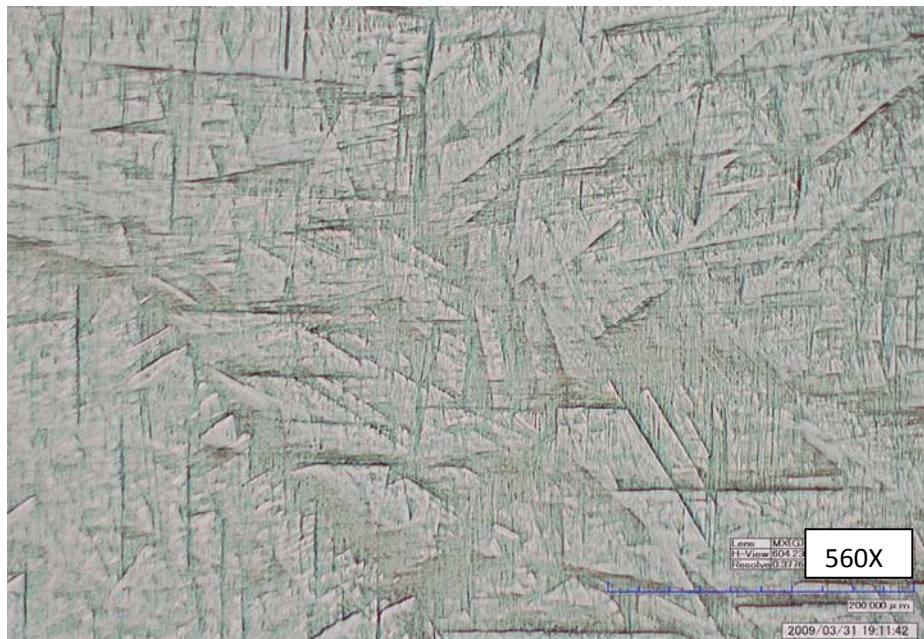
Sección 4.3.1

Al realizar un análisis de los bordes, figura 46a y 46b en las muestras tratadas a 850° C durante 2 horas, no se aprecia la formación de una capa, sin embargo, se observa con facilidad como varia la morfología desde el borde hasta el centro en la muestra (figura 46a).

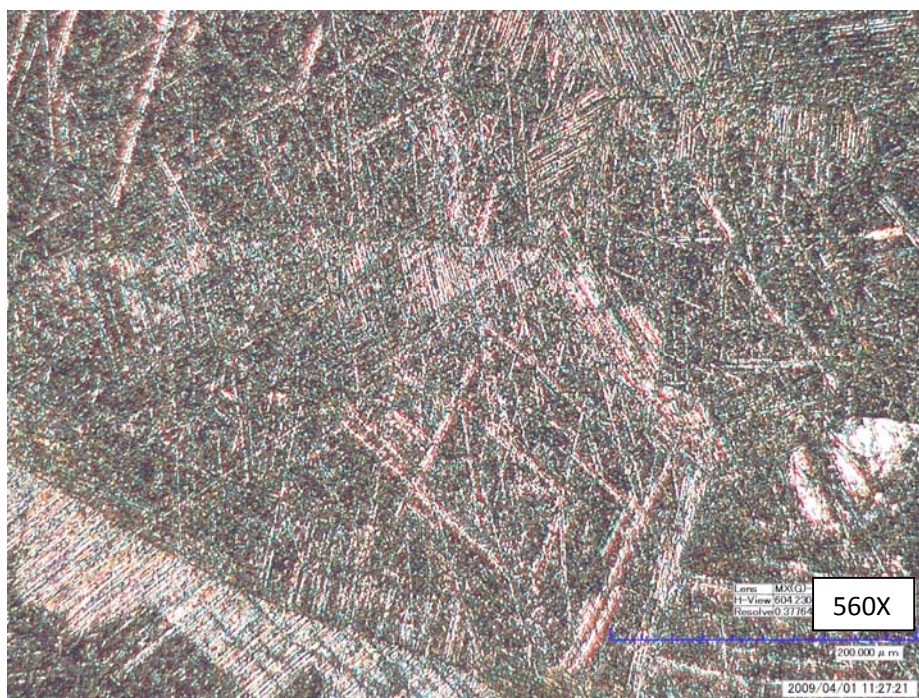
A medida que aumentan tanto la temperatura como el tiempo de tratamiento, la zona enriquecida con nitrógeno se hace mas notoria, (espesor de 100.1  $\mu\text{m}$ ), debido a un mayor oscurecimiento. Este hecho fue una constante a lo largo de esta investigación, debido a que, pudo constatarse con base en ensayos preliminares que la zona superficial reacciona con el reactivo de ataque empleado (kroll`s), ocasionando el oscurecimiento de ella.

**Figura 45.** Nitruración 850\_2, zona matriz; a) sin ataque químico a 560X,b) atacada kroll`s durante 20 S, a 560X.

a)

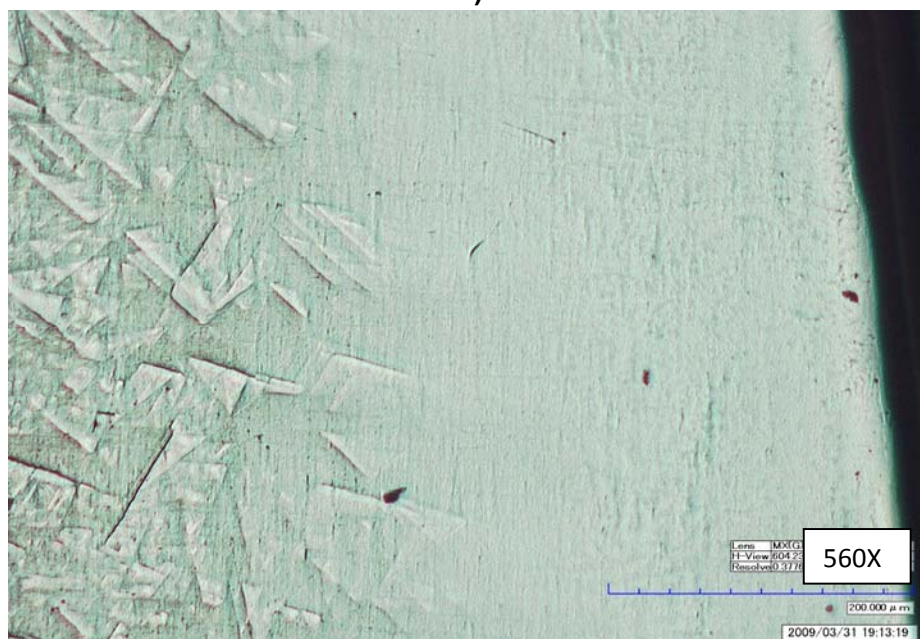


b)

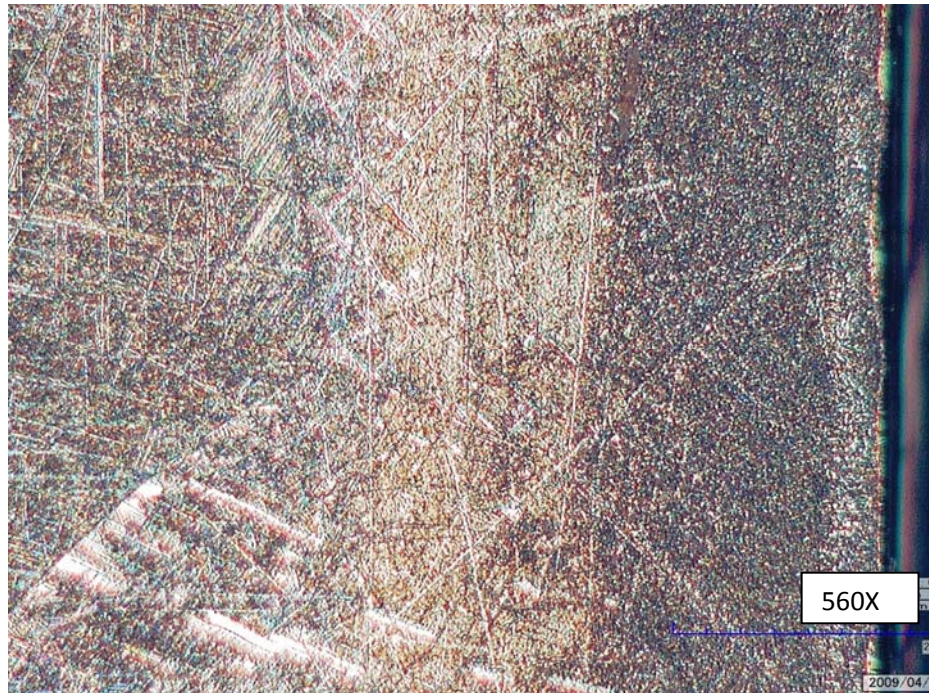


**Figura 46.** Nitruración 850\_2 zona superficial; a) sin ataque químico a 560X, b) atacada kroll's durante 20 S, a 560X.

a)



b)



El origen de cada una de las microestructuras mostradas radica en las condiciones del tratamiento termoquímico, en este caso, la figura 47a muestra un comportamiento similar al mostrado en la mayoría de las probetas sin ataque; sin embargo, en la figura 47b se observa la formación de ciertas agujas, las cuales, nacen del borde de grano y crecen de una forma paralela y desordenada.

Esta fase formada es la fase  $\alpha$  secundaria, la cual, crece usando puntos de nucleación a partir de fases metaestables como  $\omega$  y  $\beta'$  no deseadas para este tipo de aleaciones, debido a que impiden el movimiento de las dislocaciones, anclan la nucleación y presentan una fractura frágil. [11].

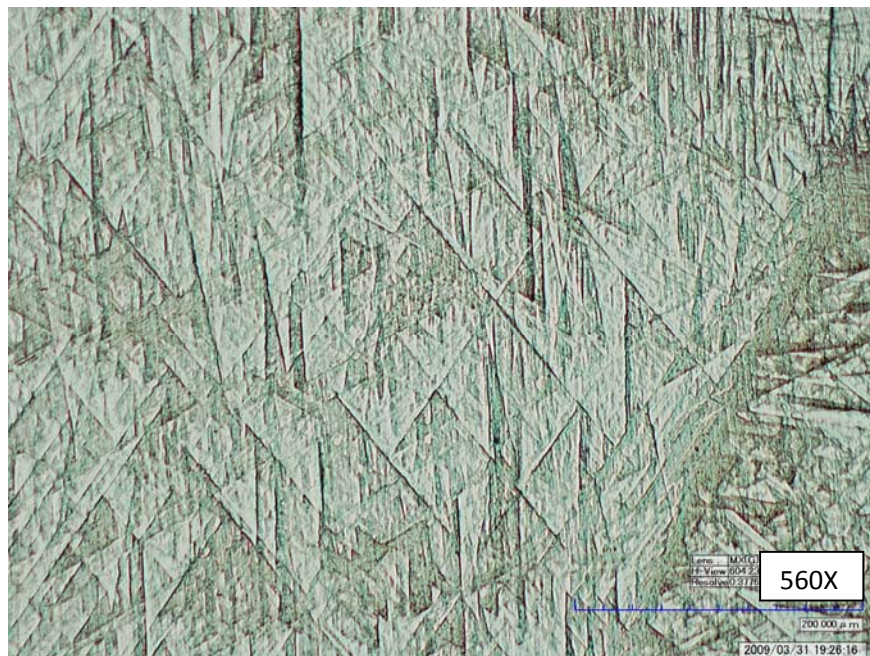
Igual que las figuras 42a, 42b, 44a y 44b de los tratamientos anteriores, en el borde, las micrografías (figura 46a y 46b), no presentan la formación de una capa de nitruros, sino la zona enriquecida con nitrógeno. Esto se puede observar en ambas figuras; en la primera, sin ataque se observa la superficie lisa y un cambio

de morfología a medida que se avanza hacia el interior de la muestra; y en la muestra atacada, se observa el oscurecimiento de la zona superficial. Para este tratamiento, el espesor de esta zona es de aproximadamente  $133.7\mu\text{m}$ , mayor en comparación con los tratamientos anteriores, debido a que los procesos difusivos son favorecidos por la temperatura y el tiempo de tratamiento. Así como aumenta el espesor de la zona enriquecida con nitrógeno, la dureza promedio también se incrementa hasta valores de 64 HRC.

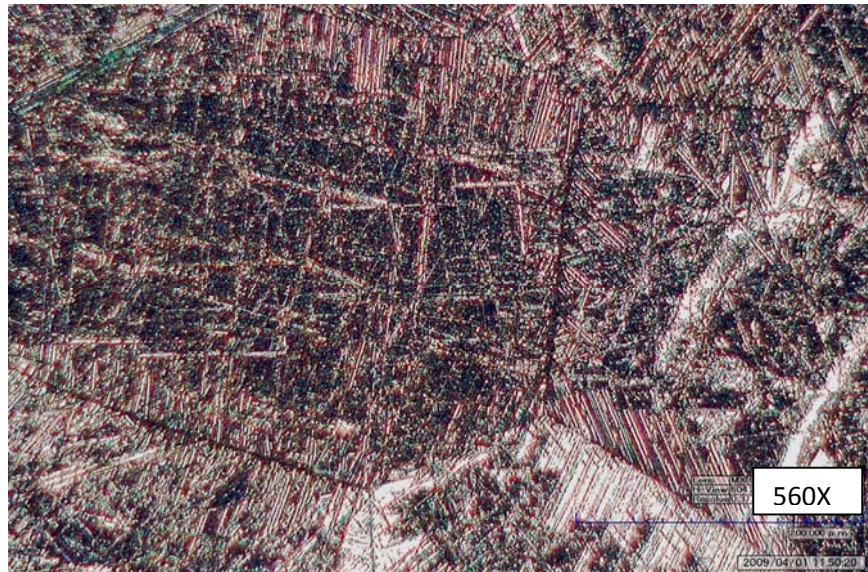
Cabe resaltar que los tratamientos donde no se obtuvo capa apreciable, se hizo necesario el estudio de estas muestras (850-2 y 850-4) en el análisis de difracción de rayos X, para observar el comportamiento de la capa enriquecida con nitrógeno a partir de su composición cualitativa.

**Figura 47.** Nitruración 850\_4, zona matriz; a) sin ataque químico a 560x,b) atacada kroll's durante 25 S, a 560X.

a)

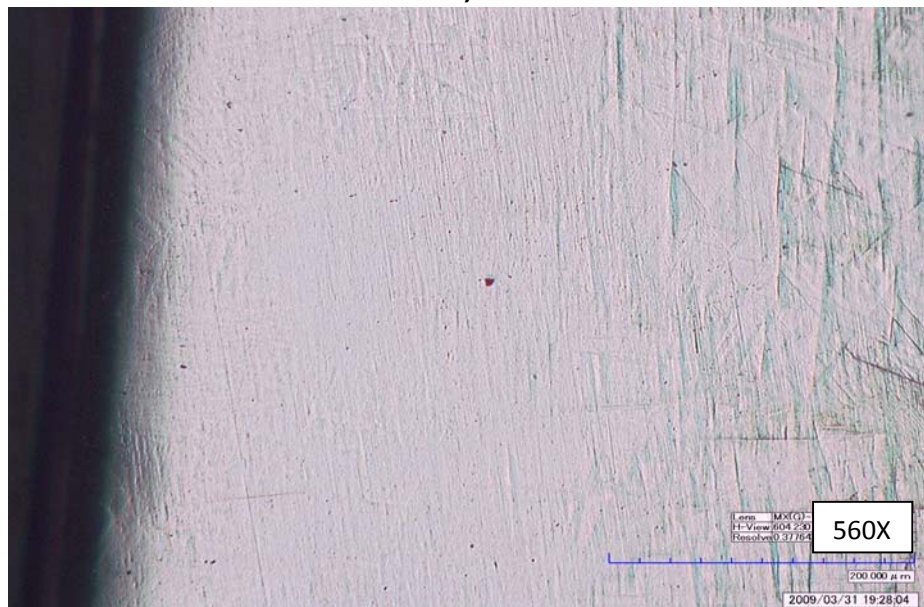


b)

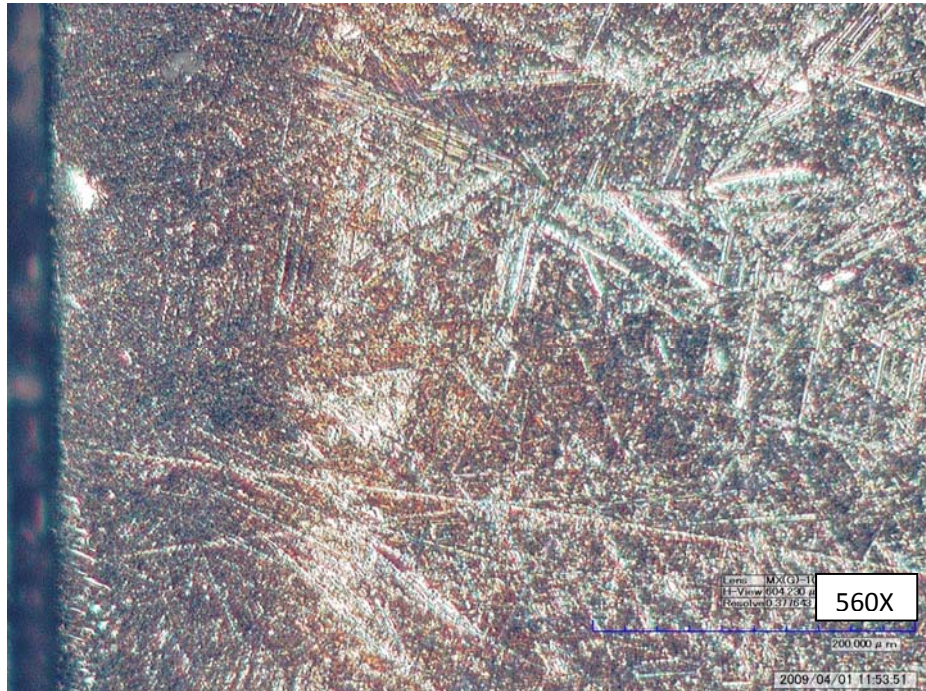


**Figura 48.** Nitruración 850\_4 zona superficial; a) sin ataque químico a 560X,b) atacada kroll's durante 25 S, a 560X.

a)



b)



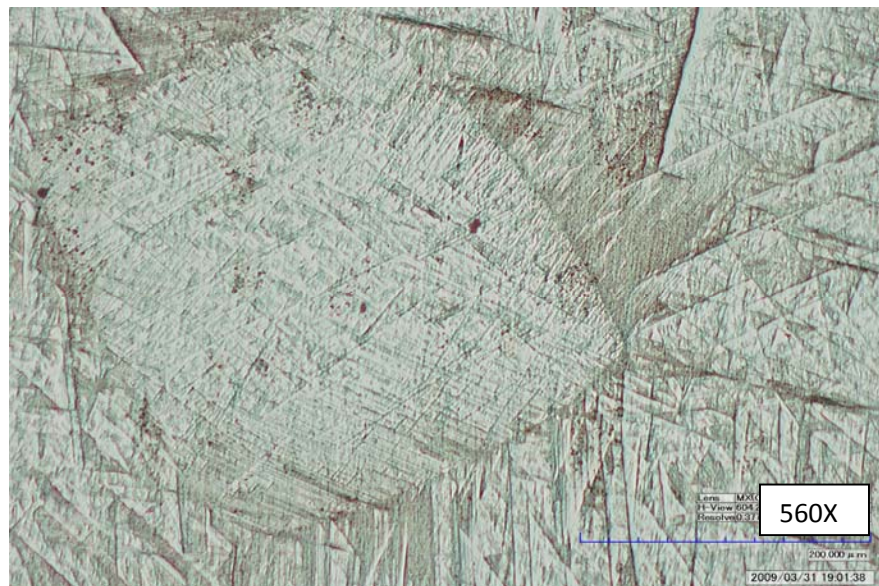
En la muestra tratada a 950°C, durante 2 horas figura 48a y 48b se infiere que así como aumenta la zona de difusión del nitrógeno con la temperatura de tratamiento, es posible observar un crecimiento notable en el tamaño de grano de la matriz (Tamaño de grano N° 0[10], con respecto al material sin tratar (tamaño de grano N° 3[12]), el cual, no ha sido afectado por la nitruración, y sus cambios solo obedecen a las transformaciones otorgadas por simples tratamientos térmicos de calentamiento y enfriamiento del material.

La zona superficial de la muestra tratada a 950°C, durante 2 horas, se observa en la figura 49a sin ataque químico, la cual, al momento de realizar el ataque (figura 49b), se confirma la gran susceptibilidad que tiene tanto la capa superficial como la zona de difusión, con el reactivo empleado en el ataque, el cual, oscurece completamente dichas zonas. Comportamiento que se explica porque el ataque químico corresponde a un proceso de corrosión selectivo, exponiendo las zonas de mayor energía, siendo la zona enriquecida con nitrógeno una de ellas, debido a

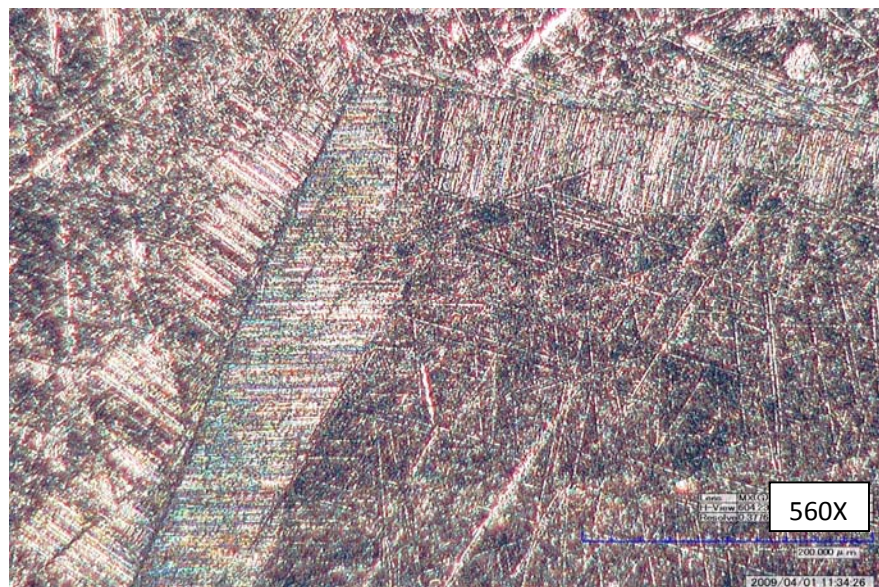
los procesos difusivos que allí se presentan. Adicional a esto, se sigue observando un aumento en el espesor de dicha zona, llegando hasta  $177.8\ \mu\text{m}$  aproximadamente y con un valor de dureza promedio cercano a 57.2 HRC.

**Figura 49.** Nitruración 950\_2; a) zona de difusión sin ataque químico a 560X, b) zona matriz atacada kroll's durante 30 S, a 560X.

a)

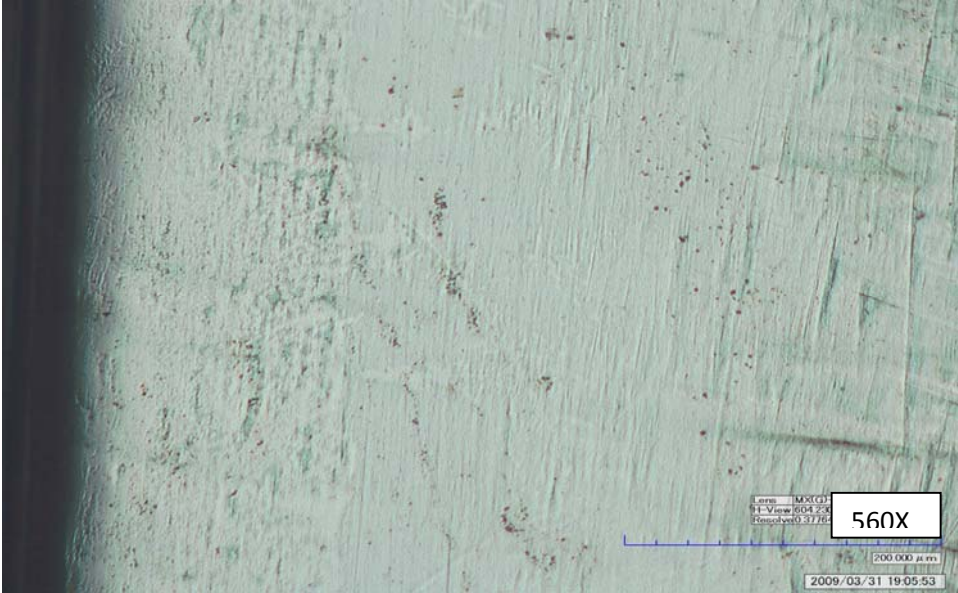


b)

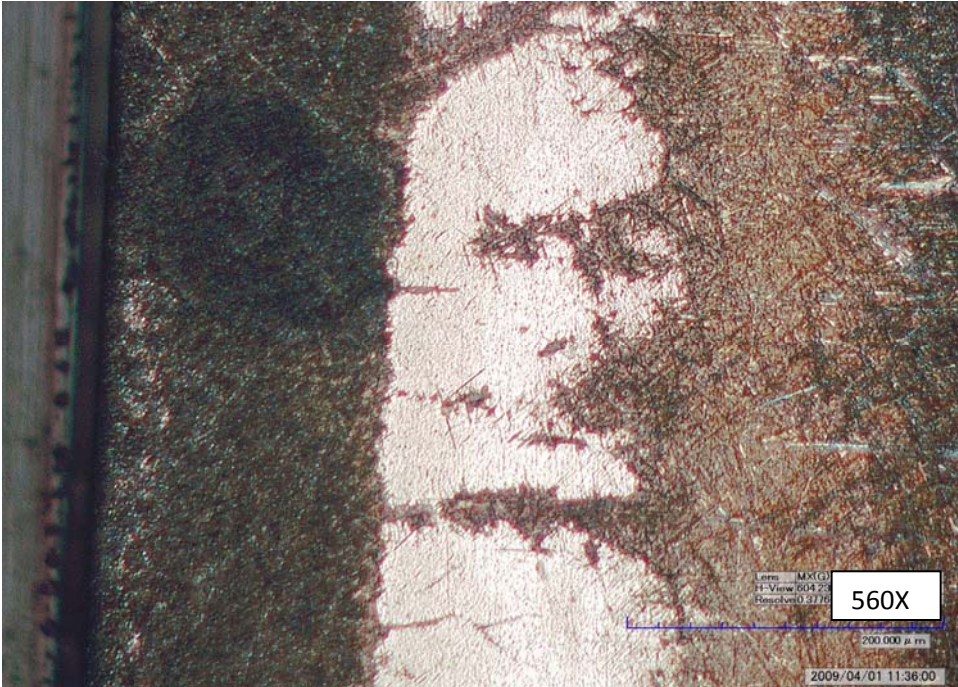


**Figura 50.** Nitruración 950\_2 zona superficial; a) sin ataque químico a 560X, b) atacada kroll's durante 30 S, a 560X.

a)



b)



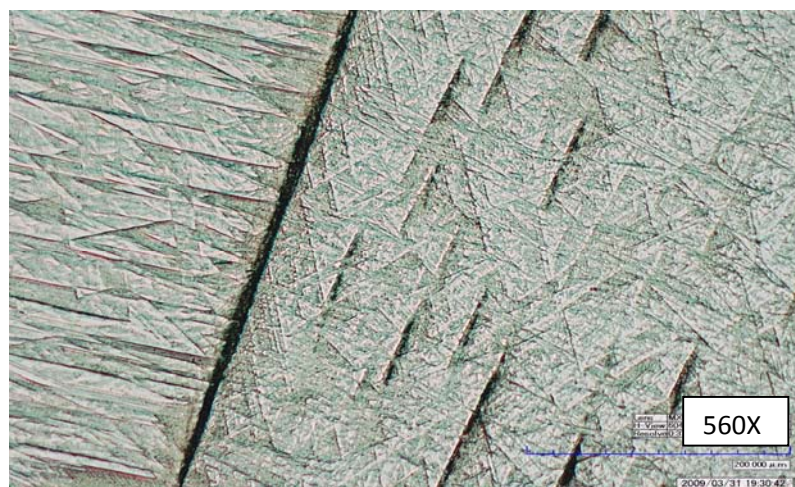
Dado que las figuras 51a y 51b corresponden al mismo aumento y a la misma zona de la matriz, se pueden comparar antes y después del ataque químico. Obsérvese las estructuras falsas formadas en la muestra sin ataque y el contraste que presenta la microestructura revelada después de pulidos y ataques sucesivos. Esta estructura real, presenta un comportamiento acicular (láminas de  $\alpha$  [11]) rodeando los bordes de grano  $\beta$ , como se ha visto a lo largo de esta investigación, por tanto, se infiere que en todas las ocasiones como se enfriaban las muestras, estas, representan un proceso repetitivo y confiable.

El tamaño de grano para en el tratamiento realizado a  $950^{\circ}\text{C}$ , durante 4 horas, aumentó considerablemente, alcanzando el mayor valor (No. 00), obtenido según norma, el cual tiene un diámetro promedio de  $484,4\ \mu\text{m}$ . Sección 4.3.1.

Las figura 52a y 52b, tratamiento realizado a  $950^{\circ}\text{C}$ , durante 4 horas, presentan un comportamiento similar a los tratamientos realizados a  $750$  y  $850^{\circ}\text{C}$ , con la diferencia, que para este caso (950-4), el espesor de la capa enriquecida con nitrógeno aumentó considerablemente alcanzando valores mayores a las  $500\ \mu\text{m}$ , con una dureza promedio de 61 HRC.

**Figura 51.** Nitruración 950\_4, zona matriz; a) sin ataque químico a 560X, b) atacada kroll's durante 30 S, a 560X.

a)



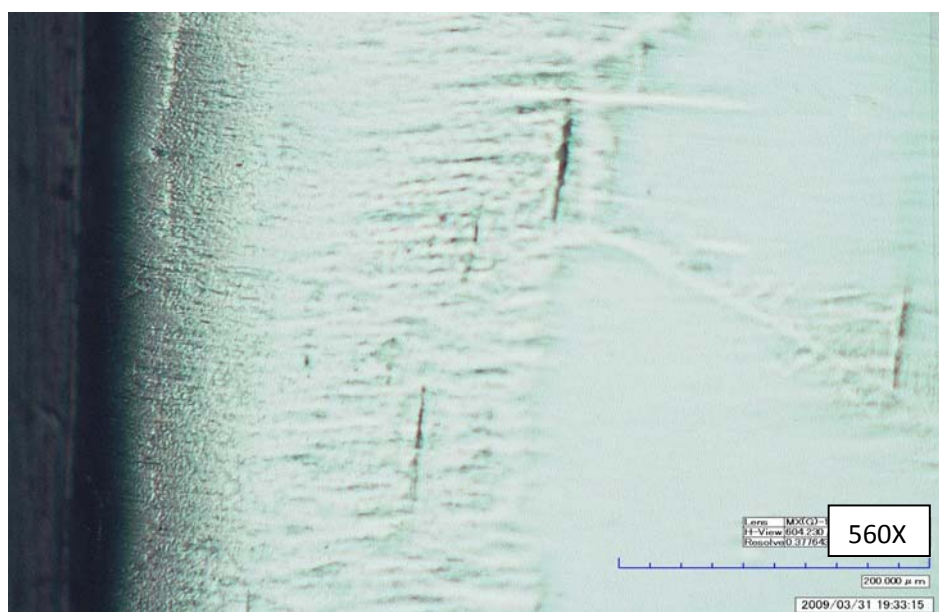
70

b)



**Figura 52.** Nitruración 950\_4 zona superficial; a) sin ataque químico a 560X, b) atacada kroll's durante 30 S, a 560X.

a)



b)



En la figura 53a y 53b, se observan claramente los perfiles de difusión. Las muestras con temperaturas de nitruración de 950 °C a dos y cuatro horas, son las únicas que presentaron estos perfiles. La formación de esta capa nitrurada de TiN, es la responsable de otorgar los altos valores de dureza, los cuales se analizaron en la sección 4.2.

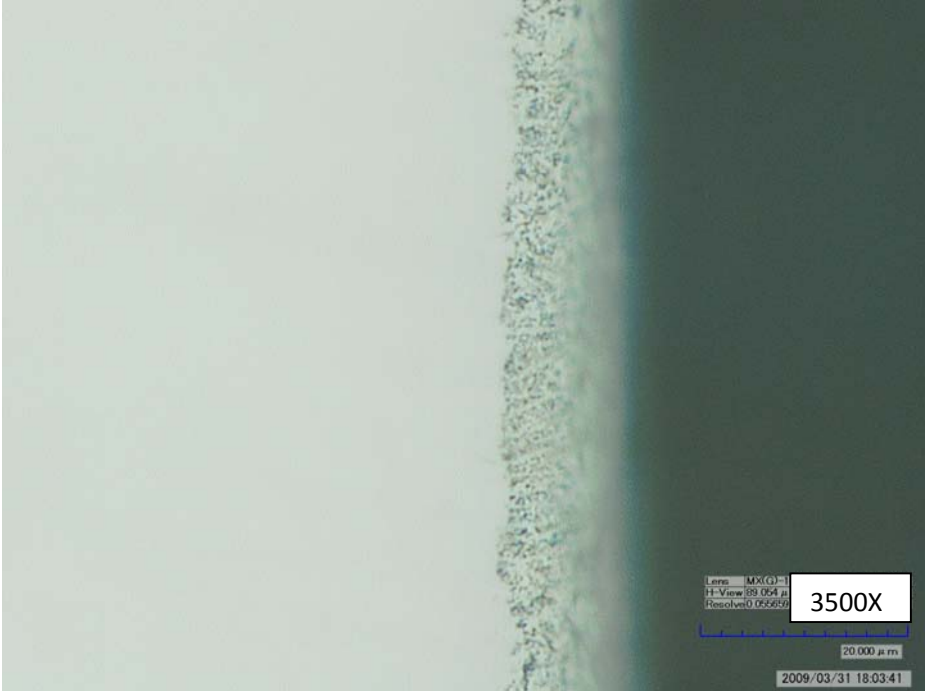
La selección de las muestras para el análisis SEM-EDS, fue llevada a cabo con base en la comparación de las figuras anteriores, donde se concluyó que el mejor resultado se obtuvo en 950-4, debido a sus altos valores de dureza y homogeneidad de la capa obtenida.

**Figura 53.** Capas nitruradas a; a) 950-2 y b) 950-4

**a)**



**b)**



### 4.3.1 Tamaño de grano

La determinación del tamaño de grano se estableció con base en la norma ASTM E 112-96 [10], se reportan en la tabla 15 y ya fueron discutidos en la sección 4.3:

**Tabla 15.** Determinación del tamaño de grano en las muestras nitruradas.

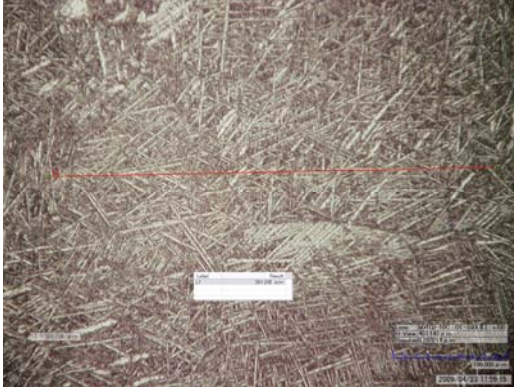
TRATAMIENTO	TAMAÑO DE GRANO(ASTM)
750-2	3
850-2	3
950-2	0
750-4	0
850-4	0
950-4	00

En la figura 54, se presentan las microestructuras de todos los tratamientos a 140 aumentos, con el fin de determinar su tamaño de grano. Sin embargo, en los tratamientos realizados a 750 °C, se dificultó medir el tamaño de grano con estos aumentos, por lo cual, fue necesario medirlos a 700 aumentos; cabe resaltar que el equipo se encuentra calibrado para realizar esta medición sin alterar los resultados.

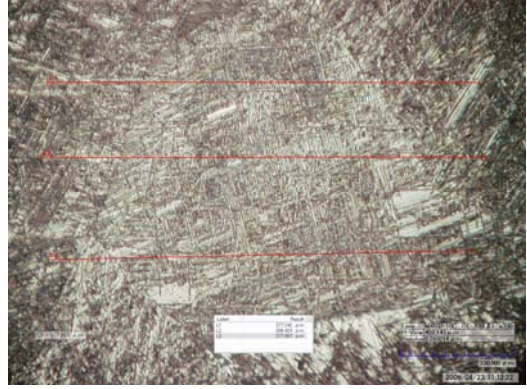
Obsérvese en la figura 54, que el tamaño de grano crece, con el aumento de las temperaturas y los tiempos de tratamiento, hasta dispararse a su máximo valor en los ensayos a 950°C. Este comportamiento era previsible, debido a que el tamaño de grano del material sin tratar es grande (No. 3 [12]), y los cambios en la matriz solo obedecen a cambios microestructurales a causa de simples tratamientos térmicos.

**Figura 54.** Tamaño de grano de las muestras tratadas.

750-2



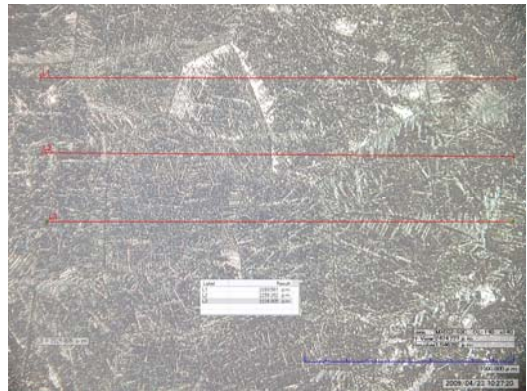
750-4



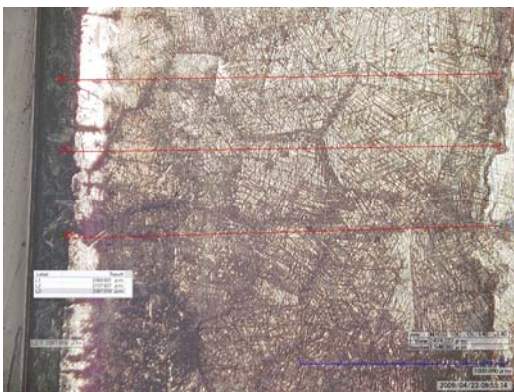
850-2



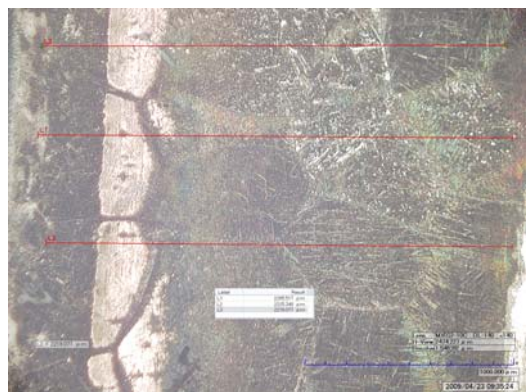
850-4



950-2



950-4



#### 4.4 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Debido a los resultados obtenidos por la microscopía óptica, en las muestras 850\_2 y 850\_4, las cuales no se observó la formación de una capa de nitruros cuantificable durante el proceso de nitruración, se hizo necesario el estudio de estas muestras mediante el análisis de difracción de rayos-X, para determinar las posibles especies encontradas en la zona enriquecida con nitrógeno. Los resultados se muestran en las tablas 8 y 9 a continuación:

**Tabla 16.** Identificación cualitativa de la muestra 850\_2

FASE		Nº DE TARJETA PDF-2	NOMBRE
CRISTALINOS	Ti N	000-38-1420	Osbornita
	Ti	000-44-1288	Titanio
	Zr O <sub>2</sub>	000-37-1484	Baddeleyita
	Zr O <sub>2.12</sub>	010-81-1550	Oxido de Circonio

**Tabla 17.** Identificación cualitativa de la muestra 850\_4

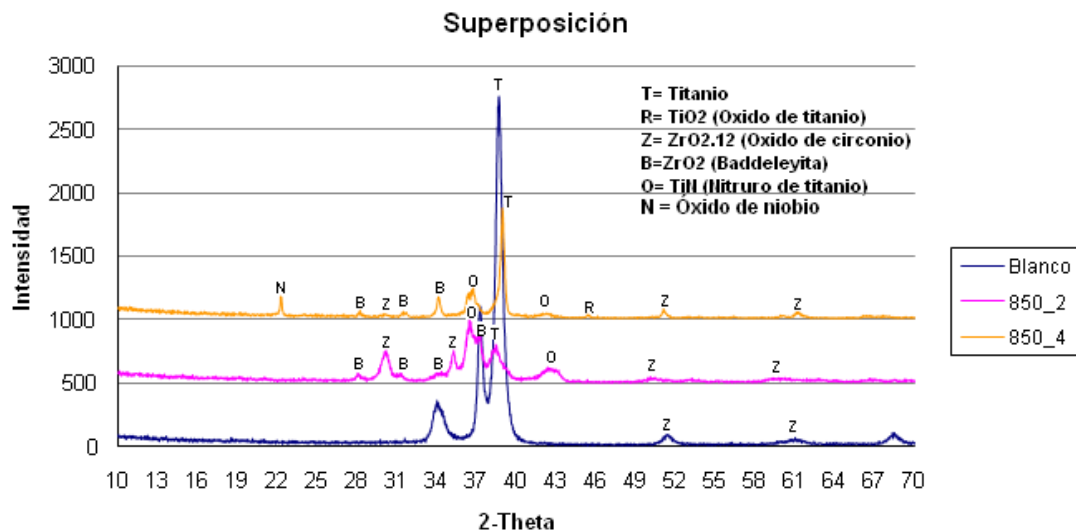
FASE		Nº DE TARJETA PDF-2	NOMBRE
CRISTALINOS	Ti N	010-87-0629	Osbornita
	Ti	010-71-3947	Titanio
	Zr O <sub>2</sub>	010-89-9066	Baddeleyita
	Ti O <sub>2</sub>	010-79-1640	Oxido de Titanio
	Zr O <sub>2</sub>	010-79-1770	Oxido de Circonio

#### Observaciones:

- La identificación de las fases presentes en las muestras se realizó con base en aquellas reflexiones diferentes a las encontradas en la matriz.
- En el perfil de difracción de la muestra **850\_4** se observa una reflexión en 22.27° (valores de 2θ) que posiblemente corresponda a Oxido de Niobio.

La superposición de las reflexiones de las muestras nitruradas y el la muestra sin tratar (blanco) se muestra en la figura 42.

**Figura 55.** Superposición de reflexiones de 850\_2, 850\_4 y el blanco.



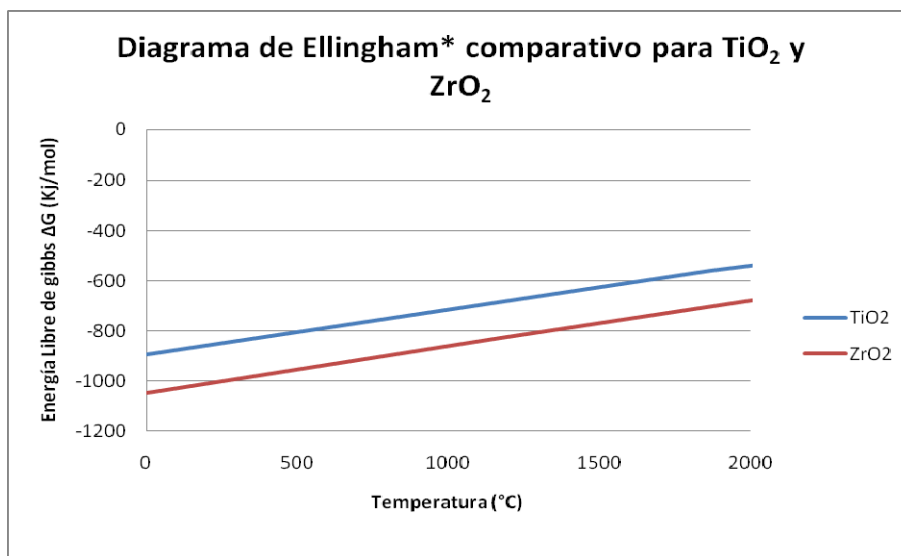
Los resultados cualitativos obtenidos en el análisis de difracción de rayos-X (figura 55), muestran la formación del nitruro de titanio (TiN- $\delta$ ), de gran importancia en la zona superficial, por que estos; son los encargados de incrementar la dureza superficial del material confiriéndole mejores propiedades tribológicas que aumentan la versatilidad del material para diferentes aplicaciones. Sin embargo, no se observa la presencia de picos correspondientes al Ti<sub>2</sub>N- $\epsilon$ ; presumiblemente por que el rango de estabilidad de esta fase, es muy estrecho si se observa el diagrama de fases binario Ti- N (figura 5), y según investigaciones recientes se puede encontrar la formación de esta fase cuando los tratamientos alcanzan los 1100° C [14].

También, se observa la presencia de los óxidos de circonio ZrO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2.12</sub>, tanto en la muestra sin tratar como en las muestras nitruradas, debido a varios factores; primero, el alto contenido de circonio en la aleación de tiadyne (35% en peso)

favorece la formación de estos óxidos, además, la presencia inevitable de pequeñas trazas de oxígeno dentro del horno o, con el contacto directo entre la muestra nitrurada y la atmósfera al momento de realizar el enfriamiento rápido, produjo la formación de estas fases, como consecuencia de la mayor estabilidad que presentan en comparación con los nitruros, hecho que se puede observar en los diagramas termodinámicos mostrados en la sección 2.5.2.2 figura 8.

Además, se presenta la formación de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en la muestra 850\_4; sin embargo, este óxido se encontró en muy pequeñas proporciones en comparación con los óxidos de circonio mencionados anteriormente.

**Figura 56.** Diagrama de Ellingham\* comparativo para  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$



\*Datos obtenidos del software HSC versión 5.1

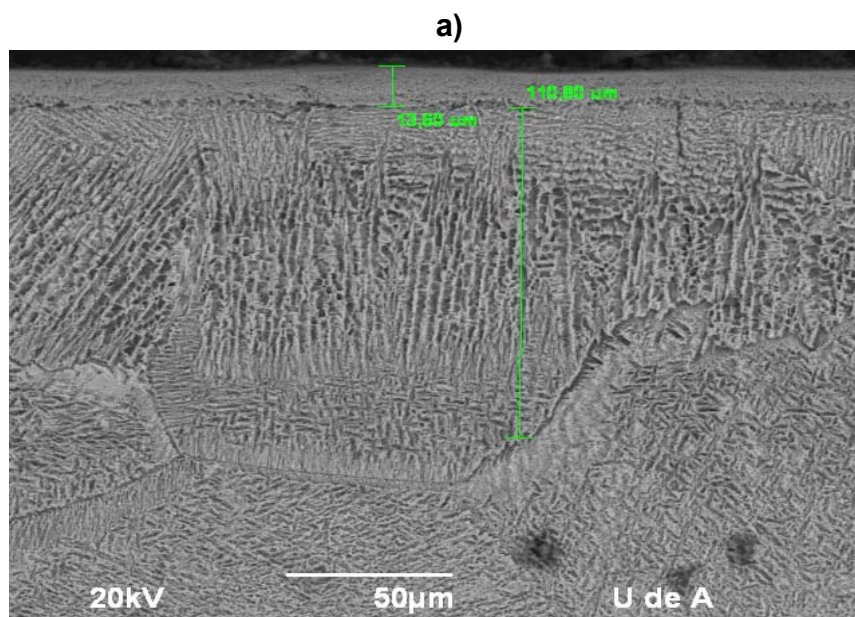
Este hecho se explica observando el diagrama de Ellingham (figura 56), donde el óxido de circonio  $\text{ZrO}_2$  muestra una mayor estabilidad en presencia de oxígeno, a cualquier temperatura entre 0 y 2000 °C, ya que posee una menor energía libre ( $\Delta G$ ) con respecto al óxido de titanio  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.5 ANÁLISIS EN EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM-EDS)

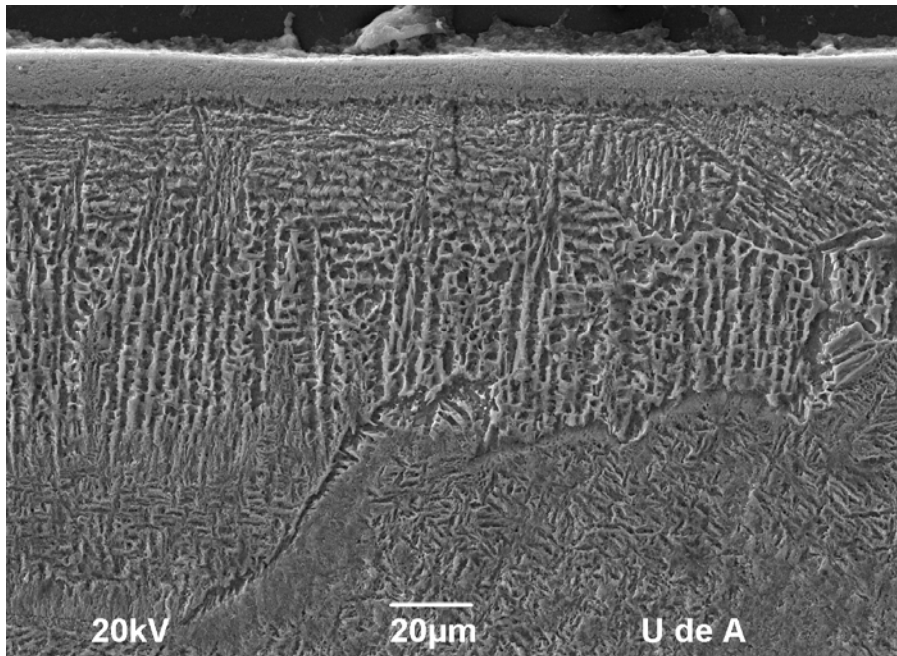
Para el análisis SEM-EDS, se optó por seleccionar la muestra que presentaba los mejores resultados en cuanto al incremento de dureza y espesor de capa formada. Resultados obtenidos en la muestra a 950 °C y un tiempo de 4 horas de nitruración (950-4).

En el análisis realizado por microscopía electrónica de barrido figura 57a y 57b, se puede observar la formación de tres zonas en la parte superficial y subsuperficial de la sección transversal de la muestra. Se observa de arriba hacia abajo, una capa de aproximadamente 13.6 $\mu\text{m}$  que corresponde a la capa de TiN, con valores de dureza que alcanzan los 1566 HV; seguidamente se observa la zona enriquecida con nitrógeno, la cual, presentó una coloración oscura como se evidenció en los análisis realizados con microscopía óptica; por último se observa una zona donde se hacen notorios los bordes de grano  $\beta$ , rodeados pequeñas estructuras aciculares de  $\alpha$  secundaria o  $\beta$  transformada producto del enfriamiento de la muestra.

**Figura 57.** Microscopía electrónica de barrido para la muestra 950-4

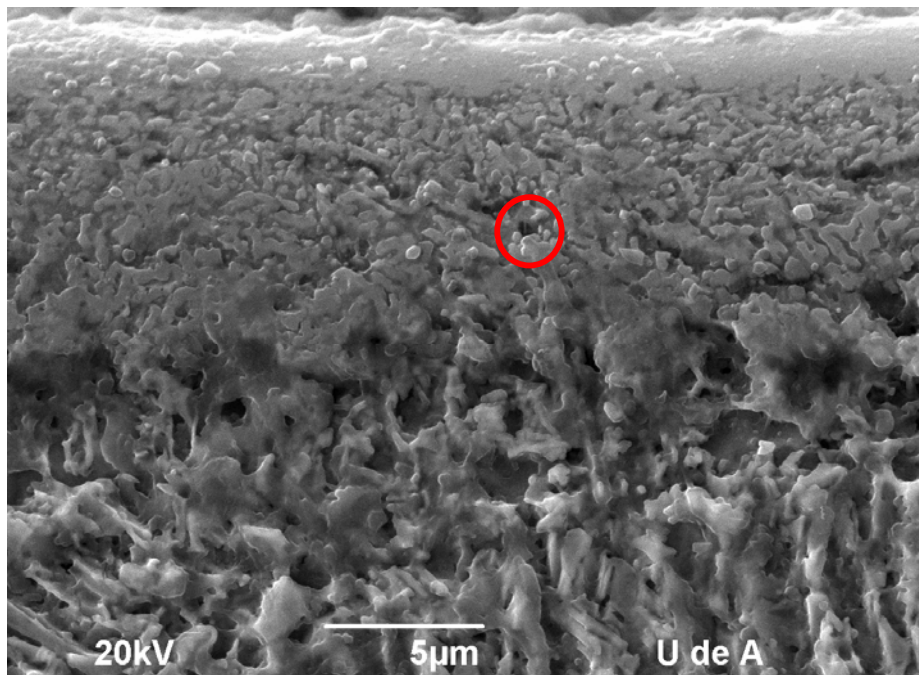


b)

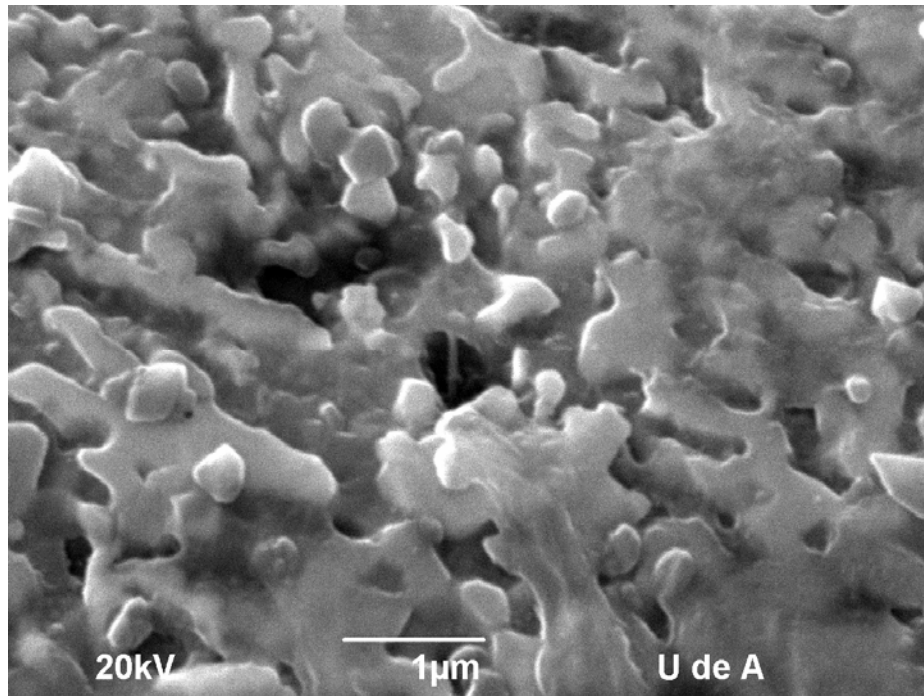


**Figura 58.** Morfología de granos pertenecientes a la capa nitrurada; a) capa nitrurada; b) Zona de la capa marcada en el círculo

a)



b)



En la figura 58a y 58b, se observa mas detalladamente la capa nitrurada con el fin de estudiar la morfología de los granos presentes en ella, los cuales tienen una forma redondeada.

La composición química de las partículas, determinadas por microanálisis mediante espectrómetro EDS en microscopio electrónico de barrido, no arrojó resultados confiables, ya que al incidir el haz, existe un volumen de interacción en la muestra, el cual, puede llegar a ser lo suficientemente grande para abarcar otras zonas que no son de interés. Este volumen de interacción depende directamente del voltaje de trabajo y del número atómico de la muestra. Por lo tanto, a pesar que se determinó la composición de las partículas de mayor tamaño no se detecta la presencia de nitrógeno, por que el EDS no detecta elementos con numero atómico menor al elemento 6.

## CONCLUSIONES

- ✓ Las microestructuras reveladas en la matriz del material, presentaron una forma acicular de  $\alpha$  secundaria, los cuales se nuclean rodeando los bordes de grano de fase  $\beta$ , favoreciendo la resistencia a la tensión de la aleación.
- ✓ Las microestructuras mostradas en la zona superficial (borde) de las probetas evidencian la formación de zonas enriquecidas con nitrógeno, responsables del endurecimiento del Tiadyne®, al realizar el tratamiento térmico de nitruración.
- ✓ Los análisis de difracción de rayos X para las muestras 850-2 y 850-4 arrojaron la formación de nitruros de titanio de la forma TiN, capaces de otorgarle al material excelentes propiedades tribológicas; Sin embargo, los resultados también mostraron la presencia de óxidos de circonio en las formas  $ZrO_2$  y  $ZrO_{2.12}$  y óxido de titanio como  $TiO_2$ , éste último en menores proporciones.
- ✓ Los ensayos de microdureza evidencian un incremento de dureza desde la matriz hacia la superficie de las muestras, en comparación con el material sin tratar.
- ✓ En la muestras tratadas a 750 y 850° C respectivamente, no se aprecia un efecto marcado del tiempo de nitruración sobre el endurecimiento de las muestras.
- ✓ La capa nitrurada en 950-4 tiene un espesor 13.6 $\mu$ m y revela una morfología de granos redondeados.

- ✓ La tonalidad dorada mostrada en las probetas tratadas; es un indicio de la efectividad del tratamiento, sin embargo, una alta afinidad del Tiadyne por el oxígeno ocasiona en muchos casos el ennegrecimiento superficial del material.
  
- ✓ Se determina que el mejor tratamiento de nitruración para endurecer superficialmente la aleación de Tiadyne® fue la realizada a 950° C, durante 4h de nitruración donde se obtuvo una capa nitruros cuantificable de aprox.13.6µm y una dureza máxima de 1566 HV; la cual, le confiere excelentes propiedades superficiales a la aleación Tiadyne minimizando los problemas de desgaste durante la fijación de implantes dentales.

## RECOMENDACIONES

- ✓ Realizar estudios de comportamiento al desgaste, debido a los esfuerzos de fricción a los cuales estarán sometidos los implantes y el instrumental quirúrgico durante su fijación.
- ✓ Diseñar un sistema de precarga en el interior del horno, en el cual, la velocidad de enfriamiento y calentamiento de las muestras pueda ser controlada, evitando la oxidación del material.
- ✓ Adecuar un sistema de control en el interior del horno que minimice la presencia de gases contaminantes en el proceso de nitruración.
- ✓ Efectuar un pulido electroquímico en la preparación metalográfica de las muestras para evitar la deformación a la cual es susceptible esta aleación. No se efectuó por que la universidad no cuenta este equipo.
- ✓ Llevar a cabo tratamientos a mayores temperaturas para observar el comportamiento de la capa de nitruros y la posible formación de la capa  $Ti_2N$ .
- ✓ Evaluar mediante otras técnicas de análisis composicionales como DRX rasante, TEM, AFM y Auger, que permitan cualificar y cuantificar la capa de nitruros más exactamente.
- ✓ Nanoidenticiones son recomendables con el fin de obtener resultados más precisos al caracterizar la capa nitrurada.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Rodríguez, D., (1999). Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas, Universidad Politécnica de Catalunya, España.
- [2] Welsh G., Boyer R., Collins E.W., (1994). Handbook of Material Properties: Titanium alloys, ASM, Ohio, USA.
- [3] Picas, J., (2000). Caracterización y optimización de la aleación Ti-0.2Pd para aplicaciones clínicas, Universidad Politécnica de Catalunya, España.
- [4] Valdez B., Shorr W., Valdez E., Carrillo M. Biomateriales para la rehabilitación del cuerpo humano. Ciencia y desarrollo en internet. México, diciembre 2005.
- [5] Sociedad de Ingenieros Metalúrgicos de la Universidad de Antioquia, (1995). Primer encuentro nacional sobre ciencia y tecnología de superficies: acabados y recubrimientos, SIMEDUA, Medellín, Colombia.
- [6] Córdova, V.S., (2003). Proceso de nitruración gaseosa en los aceros SAE 4340, SAE 4140, SAE 0-1, SAE 1045. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima, Perú.
- [7] Rossell, G., (2004). Nuevos oxinitruros laminares de Niobio y Tántalo y sistemas relacionados, Universidad Autónoma de Barcelona, España.

- [8] Zhechevaa, A., Wei, S., Malinob, S., (2004). Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods, School of Civil Engineering, The Queen's University of Belfast, Belfast.
- [9] Askeland D. (2004) Ciencia e ingeniería de los materiales, University of Missouri, cuarta edición pag 185
- [10] ASTM E 112 – 96, (2004) Standard Test Methods for Determining Average Grain Size1
- [11] G. Lutjering. *Titanium*(2007), ISBN: 978-3-540-71397-5. Ed. Springer.
- [12] Farfán, E., Estevez, D., (2008). Caracterización de una aleación Ti-Nb-Zr para la fabricación de implantes dentales, Scientia et technica, Universidad Tecnológica de Pereira.
- [13] Olaya, J.J., Rodil, S.E., Muhl, S., (2008). Comparative study of niobium nitride coatings deposited by unbalanced and balanced magnetron sputtering, Universidad Nacional de Colombia, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [14] Wei Sha (2008), Gas nitriding of titanium alloy Timetal 205.
- [15] Zardiackas D (2009) titanium, niobium, zirconium and tantalum for medical and surgical applications
- [16] Fernández S. P., Difusión. 1ª Ley de Fick. Departamento de Física de Materiales, Físicas, UCM.
- [17] Dureza. Ensayos de Materiales. Área de Mecánica. Escuelas Técnicas RAGGIO.

[18] Callister, W. D., Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Ed. Reverte. 1ª Edición. Barcelona. España. 1997. pag 107

[19] Liu, L., (2005). Surface Hardening of titanium alloys by gas phase under Kinetic control. Case Western Reserve University. Cleveland, Ohio. USA

[20] ASTM. Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. E 384 – 05a (2005).

[21] ASTM. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. E 3-01 (Reapproved 2007).

[22] <http://www.argensold.com/viton.php3> (propiedades del viton)

[23] <http://www.emsdiasum.com/microscopy/technical/datasheet/1232.aspx>

[24] [http://www.aga.com.co/international/web/lg/co/likelgagaco.nsf/repositorybyalias/pdf\\_msds\\_n/\\$file/Nitrogen.pdf](http://www.aga.com.co/international/web/lg/co/likelgagaco.nsf/repositorybyalias/pdf_msds_n/$file/Nitrogen.pdf)

[25] [www.sic.gov.co/Articulos\\_pagina\\_principal/Noticias/2005/Vigilancia\\_implantes.php](http://www.sic.gov.co/Articulos_pagina_principal/Noticias/2005/Vigilancia_implantes.php)

[26] [http://www.metacafe.com/wath/yt\\_zLms9455d\\_l/3d\\_medical\\_animation\\_of\\_a\\_dental\\_implant](http://www.metacafe.com/wath/yt_zLms9455d_l/3d_medical_animation_of_a_dental_implant).

[27] [http://www.wahchang.com/page/outlook/html/bkissues/20\\_04.htm](http://www.wahchang.com/page/outlook/html/bkissues/20_04.htm)

[28] <http://www.espimetals.com/msds's/zirconiumnitride.pdf>

# **ANEXOS**

## ANEXO A. FICHA DE SEGURIDAD DEL NITRÓGENO

Nombre del producto: Nitrógeno

Familia química: Gas inerte

Nombre químico: Nitrógeno

Fórmula: N<sub>2</sub>

Usos : Protección contra el fuego y explosiones, industria química y metalúrgica, procesamiento de aceites y grasas vegetales, mantenimiento de ambientes en atmósferas inertes para ciertos propósitos, fabricación de lámparas, secado y prueba de tuberías, manipulación de soluciones para revelar películas de color, embalaje y almacenaje de productos susceptibles a pérdidas de calidad.

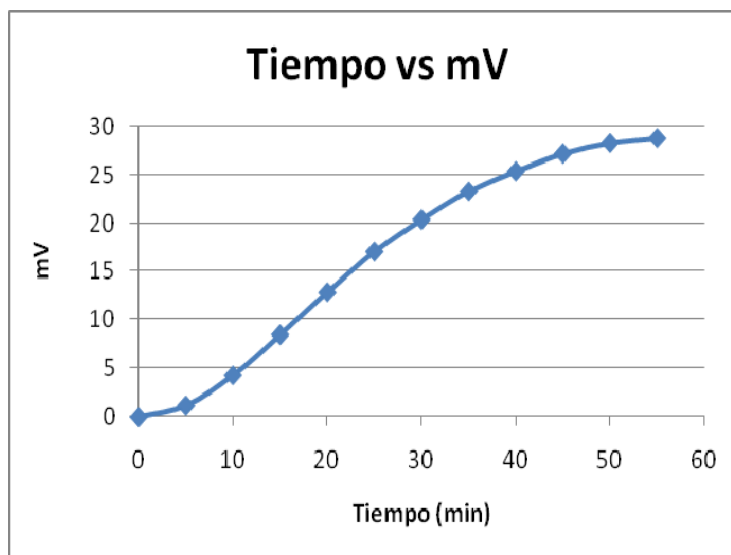
### COMPOSICIÓN / INFORMACIÓN SOBRE LOS COMPONENTES

Componente	% Molar	Número CAS	Limites de exposición
Nitrógeno	99.9 - 99.999	7727 – 37 - 9	TLV : Gas asfixiante simple

Mayor información consultar MSDS

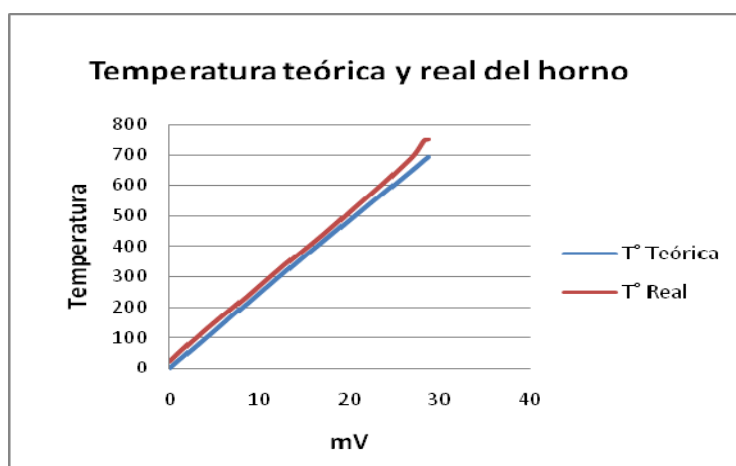
## ANEXO B. CALIBRACIÓN DEL HORNO DE TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS

t (min)	mV
0	0
5	1,2
10	4,3
15	8,5
20	12,9
25	17,1
30	20,4
35	23,3
40	25,4
45	27,2
50	28,3
55	28,8



La calibración del horno, se hizo con base en tablas de calibración para termocuplas tipo k (níquel-cromo vs níquel- aluminio), según la referencia IPTS 68, donde se tomaron cada 5 minutos, diferentes valores de milivoltage medidos en la termocupla, hasta alcanzar las diferentes temperaturas a las cuales se realizaron los tratamientos.

mV	Tª teórica (°C)	Tª Real (°C)
0	0	24,7
1,2	30	57,8
4,3	105	135,6
8,5	209	235
12,9	317	343
17,1	417	440
20,4	495	523,5
23,3	563	595
25,4	612	650
27,2	654	700
28,3	681	745,3
28,8	692	750

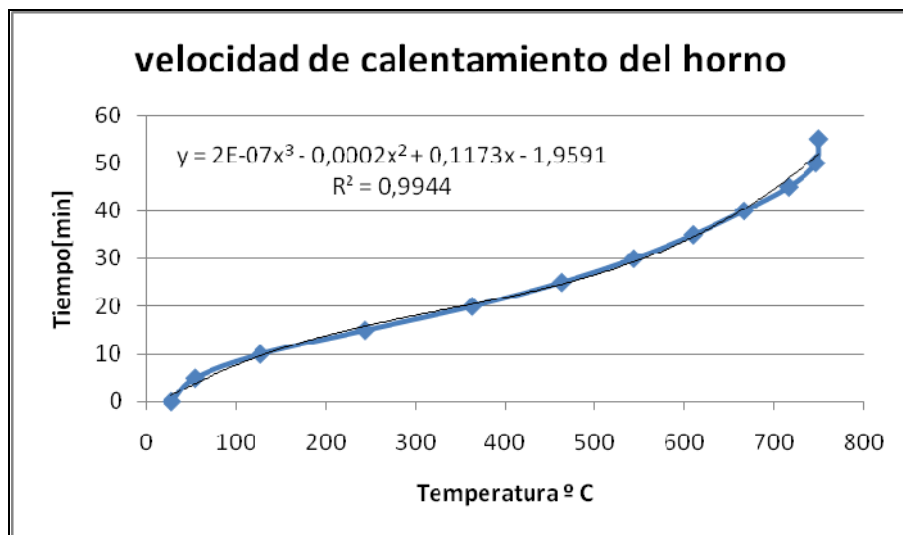


En la grafica anterior se muestra la diferencia que existe entre la temperatura real del horno y la temperatura teórica a la que debería operar el horno; esta diferencia se atribuye a una reparación, debido a que, la resistencia que se encontraba empotrada en el ladrillo aislante, sufrió una fusión parcial, la cual impedía el cierre del circuito y por lo tanto el calentamiento del horno.

En la grafica se puede apreciar que la temperatura real del horno, siempre opera por encima de lo que teóricamente debería funcionar, ya que al disminuir la longitud de resistencia eléctrica, haciendo pasar el mismo potencial, la resistencia sufre un sobrecalentamiento.

Sin embargo, promediando las diferencias entre las temperaturas (teórica y real), eliminando valores extremos se obtiene una diferencia promedio de  $33.76^{\circ}\text{C}$ , por tanto, esta diferencia no constituye un error significativo, ya que no supera el 5% de la temperatura mínima de trabajo.

**ANEXO C. GRÁFICA DE VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO DEL HORNO DE TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO**



**TIEMPOS DE CALENTAMIENTO**

- A 750 °C..... 55 min
- A 850 °C..... 76.07 min
- A 950 °C..... 100.45 min

