

Efecto de las variables de proceso sobre el comportamiento a flexión de aleaciones Ti - 3% at. X (X = Nb, Ta) obtenidas por pulvimetalurgia^(*)

P. Franconetti*, J.J. Candel*, A. Vicente* y V. Amigó*

Resumen

El niobio y el tantalio se añaden al titanio para formar nuevas aleaciones beta con mayor biocompatibilidad para aplicaciones biomédicas. Ambos elementos tienen un elevado punto de fusión, por lo que su difusión en estado sólido es limitada. En este trabajo se han fabricado por pulvimetalurgia muestras de titanio con 3% atómico de niobio o tantalio. Se estudia el efecto de la presión de compactación, la temperatura y el tiempo de sinterizado sobre la resistencia, la elasticidad y la ductilidad a flexión. Los resultados muestran que ambos elementos se comportan de manera semejante: aumenta la resistencia entre 20-25%, la elasticidad entre 0-10% y la ductilidad en más de un 150%. Por tanto, la adición de estos elementos es beneficiosa para las propiedades mecánicas. El análisis estadístico muestra que el efecto de la temperatura y presión son importantes mientras que el efecto del tiempo es poco significativo e incluso perjudicial en estas aleaciones.

Palabras clave

Pulvimetalurgia; Aleaciones de titanio; Ti-Nb; Ti-Ta.

Effect of process variables on the flexural behavior of alloys Ti - 3% at. X (X = Nb, Ta) obtained by powder metallurgy

Abstract

Niobium and tantalum are added to titanium alloys to form new beta alloys with higher biocompatibility for biomedical applications. Both elements have a high melting point, that is the reason for their limited solid state diffusion. In this work samples of titanium with 3% at. niobium and tantalum have been manufactured by powder metallurgy. The effect of the compacting pressure, temperature and the sintering time on the strength, elasticity and ductility in bending has been studied. The results show that both elements behave similarly: flexural strength increases between 20-25%, elasticity between 0-10% and ductility over 150%. Therefore, the addition of these elements is beneficial to mechanical properties. Statistical analysis shows that the effect of temperature and pressure are important, while the effect of time is insignificant and even harmful in these alloys.

Keywords

Powder metallurgy; Titanium alloys; Ti-Nb; Ti-Ta

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de titanio son ampliamente utilizadas en el sector biomédico para la fabricación de implantes quirúrgicos debido a su gran resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y propiedades mecánicas. No obstante, existe un gran interés científico en desarrollar nuevas aleaciones de titanio que presenten menor módulo de elasticidad para evitar el apantallamiento de tensiones^[1].

Las aleaciones de titanio basadas en elementos como niobio y tantalio son las que poseen mejores propiedades para este tipo de aplicaciones^[1] debido

a su bajo módulo elástico, que empieza con valores cercanos a 100 GPa para las alfa más beta y llega a valores inferiores a 60 GPa para las aleaciones beta, así como su excelente biocompatibilidad en general^[2]. No obstante, la adición de elementos refractarios en cantidades elevadas como el niobio o tantalio complica la fabricación de estas aleaciones debido a la heterogeneidad en la composición y la implicación que tiene en las transformaciones de fase de la aleación^[3].

La pulvimetalurgia del titanio puede ser una alternativa interesante a la fusión en alto vacío ya que permite mayor productividad y la posibilidad de fabricar

^(*) Trabajo recibido el día 17 de octubre de 2012 y aceptado en su forma final el día 8 de julio de 2013.

* Universitat Politècnica de València, C/I. Vera s/n, Valencia, E-mail: patfraro@upv.es

piezas cercanas a la forma final. No obstante, la utilización de una temperatura más baja limita la difusión en estado sólido y puede ser un inconveniente importante para este tipo de aleaciones beta^[4-6].

En este trabajo se han fabricado por pulvimetalurgia muestras de titanio con 3% atómico de niobio o tantalio para comparar la difusión y efecto sobre la microestructura de estos elementos. Este trabajo completa un artículo anteriormente publicado donde se trabaja con altos contenidos en niobio y en el que se detecta una difusión limitada del niobio^[7]. Además, se estudia el efecto de los parámetros de procesado (presión de compactación, temperatura y tiempo de sinterizado) sobre las características mecánicas del componente tras el sinterizado (resistencia, elasticidad y ductilidad a flexión) mediante un diseño de experimentos factorial.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Fabricación de las muestras

Para fabricar las dos aleaciones binarias se ha utilizado polvo irregular de titanio obtenido por hidrurado-dehidrurado cuya composición corresponde al grado 2 según ASTM y con un tamaño de partícula inferior a 45 µm. Como elementos de aleación se ha utilizado polvo de niobio y tantalio, con un diámetro de partícula promedio de 3 µm. Todos los polvos fueron suministrados por Alfa Aesar. En la tabla I se resume la composición química de los polvos.

Se han fabricado muestras de tres materiales: Ti, Ti-3% at. Nb (3% atómico = 5,7% peso) y Ti-3% at. Ta (3% atómico = 10,5% peso). Para la mezcla de los polvos elementales se ha utilizado una turbula durante 30 min con los polvos directamente en el interior de contenedores sellados bajo atmósfera inerte. Se ha elegido el 3% atómico porque es una cantidad suficiente para obtener una estructura tipo lamelar de tipo $\alpha+\beta$ en la que resulta sencillo comparar la difusión para ambos elementos mediante la medida del tamaño de grano. Las probetas son rectangulares, de dimensiones 12x30x6 mm y se fabricaron mediante compactación uniaxial con matriz flotante de doble efecto y sinterizadas en alto vacío (10^{-4} mbar). Para estudiar la influencia de los parámetros de procesado se ha realizado un diseño de experimentos factorial de dos niveles, tomando como variables la temperatura, presión y tiempo de sinterizado y los valores considerados como alto/bajo por la experiencia anterior^[7]. En la tabla II se resumen las condiciones estudiadas para los tres materiales.

2.2. Caracterización de las muestras

En cada una de las muestras obtenidas se ha medido la densificación tras el sinterizado según norma ISO 2738:2000 y posteriormente se ha ensayado a flexión a tres puntos según norma ISO 3325:1996 y utilizando una velocidad de desplazamiento del

Tabla I. Composición de los polvos utilizados

Table I. Composition of the powders used

% Peso	Ti	Nb	Ta	Fe	Si	O	N	C
Ti	bal	-	-	0,029	0,006	0,254	0,010	0,001
Nb	0,005	bal	-	0,006	0,001	0,300	0,007	0,036
Ta	-	-	bal	0,003	0,001	0,350	0,005	0,042

Tabla II. Diseño de experimentos planteado

Table II. Experimental design raised

	1	2	3	4	5	6	7	8
Presión (MPa)	300	600	300	600	300	600	300	600
Temperatura (K)	1453	1453	1553	1553	1453	1453	1553	1553
Tiempo (ks)	7,2	7,2	7,2	7,2	10,8	10,8	10,8	10,8

travesaño de $0,02 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, considerando como material de referencia una muestra de chapa laminada en caliente de titanio grado 2. Se ha medido la resistencia a flexión, la elasticidad y la deformación permanente ya que serán la respuesta numérica para valorar el efecto de las variables en el diseño de experimentos.

Para representar gráficamente los ensayos se ha calculado la máxima tensión normal, la deformación y el módulo de flexión según las siguientes expresiones recogidas en la norma ASTM D790:

$$\delta = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot a^2} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{6 \cdot D \cdot a}{L^2} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{\text{Pendiente} \cdot L^3}{4 \cdot b \cdot a^3} \quad (3)$$

siendo F y D la fuerza y desplazamiento registrados, b y a la anchura y altura de la muestra y L la separación entre apoyos.

Se han realizado preparaciones metalográficas de la sección transversal de las muestras ensayadas a flexión y observado la microestructura con ayuda de un microscopio óptico Nikon LV100. Para el análisis en detalle de la microestructura y composición química

se ha utilizado un SEM Jeol 6300 equipado con microanálisis por Espectroscopía de la Energía Dispersiva de los Rayos X generados (EDS).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Influencia de los parámetros del procesado sobre la respuesta mecánica

Las muestras fabricadas por pulvimetalurgia presentan un menor módulo a flexión que el titanio grado 2 laminado debido al efecto de la porosidad. En la figura 1 se grafica la pendiente para el material laminado con trazo discontinuo y puede observarse una menor pendiente para los materiales sinterizados.

El titanio puro pulvimetalúrgico tiene un contenido en oxígeno mayor en comparación con la chapa de titanio grado 2, no solo por el contenido inicial del polvo sino por el incremento del oxígeno durante su procesado, por eso su tensión de rotura es mayor (Fig. 1, Ti frente a Ti-plate). No obstante, la porosidad inherente a la pulvimetalurgia del titanio y el efecto fragilizador del oxígeno hacen que la ductilidad o capacidad de deformación permanente sea muy inferior al material laminado. Sin embargo, para las condiciones mostradas en la figura 1, la adición de un 3% atómico de niobio (Fig. 1, Ti-3Nb)

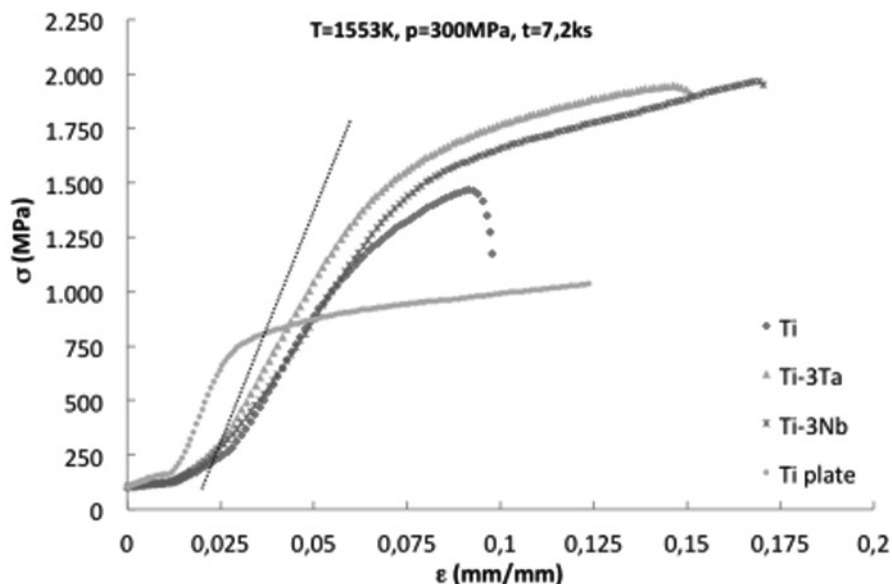


Figura 1. Representación gráfica de la tensión vs deformación calculada con las ecs. (1) y (2).

Figure 1. Graphical representation of stress vs deformation calculated with eqs. (1) and (2).

o tantalio (Fig. 1, Ti-3Ta) reduce este efecto pernicioso, produce un aumento en la resistencia a flexión y un fuerte incremento en la capacidad para deformar el material. Para cuantificar este efecto de la adición de Nb/Ta y determinar si está relacionado con los parámetros de procesado es necesario un diseño de experimentos.

En la tabla III se muestran los resultados del diseño de experimentos propuesto. La variable b_0 indica el efecto promedio para cada material de todas las experiencias realizadas. El mayor valor de b_0 en la resistencia a flexión (S_{tr}), elasticidad (E) y deformación permanente (ϵ_r) para Ti-3% at. Nb y Ti-3% at. Ta, comparado con el titanio, indica que la adición de los elementos de aleación es beneficiosa. Para las aleaciones estudiadas, el efecto individual de la temperatura de sinterizado (b_T) y de la presión de compactación (b_p) es positivo aunque es más significativo el efecto de la temperatura. Un valor positivo en la tabla, para estos efectos individuales, indica que el resultado está por encima del promedio (b_0) y negativo por debajo. Por tanto, la temperatura es crucial para activar la difusión de los elementos de aleación pero también puede engrosar el tamaño de grano en el caso del titanio puro^[5]. Sin embargo, el efecto del tiempo de sinterizado (b_t) es negativo y más pernicioso en las aleaciones. Una posible explicación es el aumento de la reacción del titanio con la bandeja soporte así como el aumento de la difusión del oxígeno en borde de grano. El efecto del oxígeno es más perjudicial en las aleaciones alfa más beta que en el titanio puro, por la mayor cantidad de bordes de grano generados durante la difusión del elemento betá-

geno^[6]. En cuanto a las interacciones cruzadas de varios factores, los valores negativos indican un efecto combinado perjudicial al combinar ambos factores. Por ejemplo, para el titanio puro, el valor de -8,25 en S_{tr} para la combinación de presión y temperatura (b_{pT}) sugiere que el material sufre una ligera disminución de resistencia debido al aumento de tamaño de grano. Este efecto cruzado es más pernicioso en la resistencia S_{tr} al combinar el tiempo de sinterizado y temperatura (b_{Tt}), en todos los materiales, lo cual refuerza la hipótesis de la reactividad con el molde o trazas de contaminación.

3.2. Microestructura

El aumento de la temperatura de sinterizado reduce la porosidad, pero también provoca un aumento del tamaño de grano, siendo este efecto más evidente para el titanio puro que llega a tamaños de grano superiores al tamaño inicial de partícula del polvo (Fig. 2 A) y 2 B)).

Tras realizar tres mediciones de tamaño de grano mediante el método de las interceptaciones lineales para microestructuras monofásicas equiaxiales, según norma ASTM E112, se ha obtenido un número de tamaño de grano de $5,5 \pm 0,5$ para la temperatura de 1453K y de $4 \pm 0,5$ para 1553K.

La adición de 3% atómico de niobio o tantalio produce la estabilización de una fracción de titanio beta, incluso con la temperatura más baja de sinterizado experimentada (1453K), formando una micro-

Tabla III. Efecto de los parámetros de proceso sobre las propiedades mecánicas de los sinterizados

Table III. Effect of process parameters on mechanical properties of sintered products

Ti	b_0	b_p	b_T	b_t	b_{p-T}	b_{p-t}	b_{T-t}	b_{p-T-t}
E (GPa)	28,37	3,56	3,47	2,44	-0,18	0,25	-2,20	0,45
S_{tr} (MPa)	1.434,88	70,75	3,75	-16,75	-8,25	-17,75	-60,75	-51,25
ϵ_r (%)	2,10	-0,13	-0,63	-0,33	0,10	-0,05	-0,15	0,58
Ti-3Ta								
E (GPa)	31,71	7,72	6,26	-0,15	2,07	-1,73	-2,41	-0,80
S_{tr} (MPa)	1.792,25	47,50	65,50	-190,00	-38,00	-165,50	-290,00	-177,00
ϵ_r (%)	5,36	0,18	0,33	-3,63	-0,53	-2,18	-1,93	-1,78
Ti-3Nb								
E (GPa)	28,06	3,53	2,28	3,97	1,67	-2,14	-1,21	1,40
S_{tr} (MPa)	1.751,63	30,75	44,75	-93,75	-29,75	-172,25	-271,25	-60,25
ϵ_r (%)	5,32	-0,33	0,43	-1,03	-1,83	-1,58	-3,53	-1,28

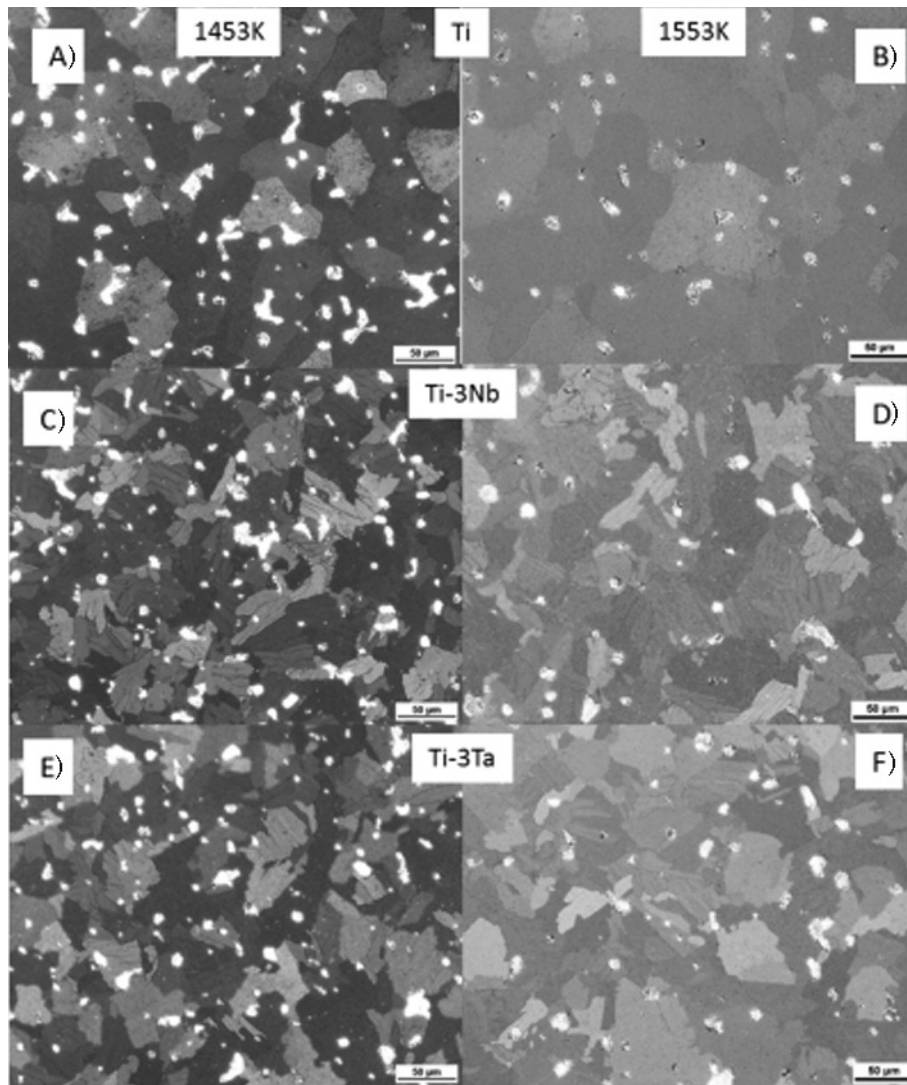


Figura 2. Imágenes de Microscopía óptica con luz polarizada que muestran el efecto de la temperatura de sinterizado sobre el tamaño de grano para los tres materiales.

Figure 2. Optical microscopy images with polarized light showing the effect of sintering temperature on the grain size of the three materials.

estructura lamelar típica del sinterizado en alto vacío (Fig. 2 C) y 2 E)). La proporción de fase alfa y beta estabilizada en las aleaciones de titanio depende del molibdeno equivalente y aluminio equivalente de cada aleación^[8].

El molibdeno equivalente puede calcularse a partir de la ecuación (4):

$$\begin{aligned}
 [\text{Mo}]_{\text{eq}} = & [\text{Mo}] + \frac{[\text{Ta}]}{5} + \frac{[\text{Nb}]}{3,6} + \frac{[\text{W}]}{2,5} + \frac{[\text{V}]}{1,5} + \\
 & 1,25 \cdot [\text{Cr}] + 1,25 \cdot [\text{Ni}] + 1,7 \cdot [\text{Mn}] + \quad (4) \\
 & 1,7 \cdot [\text{Co}] + 2,5 \cdot [\text{Fe}]
 \end{aligned}$$

Del mismo modo el aluminio equivalente viene dado por la ecuación (5):

$$[\text{Al}]_{\text{eq}} = [\text{Al}] + \frac{[\text{Zr}]}{6} + \frac{[\text{Sn}]}{3} + 10 \cdot [\text{O}] \quad (5)$$

En ambos casos las concentraciones son en porcentaje en peso

En el caso del tantalio un 3% atómico representa un molibdeno equivalente de 2,09 en peso y un 0,37 de aluminio equivalente. Para el niobio estos valores se reducen a un 1,58 y 0,17 respectivamente. Pero teniendo en cuenta el ratio aluminio/molibdeno equivalente, en el caso del tantalio resulta de un

17% frente a un 10% para la adición de niobio. Esta podría ser la causa de que la cantidad de fase beta retenida por el niobio sea mayor, tal y como sugiere la mayor cantidad de sub-granos formados dentro del grano de beta previo y que resulta en un tamaño de grano alfa menor para el Ti-3Nb, como se ve en la figura 2 D) y 2 F). No obstante, otros factores como la velocidad de difusión menor del tantalio también podrían haber influido en el aumento del tamaño de grano final. La constante de velocidad de los diferentes elementos de aleación en el titanio alfa viene dada por la ecuación (6) siendo D_0 el factor de frecuencia, Q la energía de activación y T la temperatura. Una primera aproximación para analizar la influencia del elemento que difunde dentro del titanio alfa para cualquier temperatura viene dada por la ecuación (7), siendo m_{Ti} , m_{Ta} las masas atómicas de cada elemento^[9]. Así pues, teniendo en cuenta que hay ligeras diferencias entre la energía de activación del tántalo y niobio, el factor predominante será el factor de frecuencia que depende de la masa atómica y por este motivo difunde en menor medida el tantalio para cualquier temperatura.

$$K(T) = D_0 \cdot \frac{Q}{RT} \quad (6)$$

$$\frac{D_0(Ta)}{D_0(Ti)} = \sqrt{\frac{m_{Ti}}{m_{Ta}}} \quad (7)$$

3.3. Examen de la microestructura mediante SEM

El punto de fusión del titanio es de 1941K mientras que el del niobio y tantalio es de 2751K y 3290K, respectivamente. Por tanto no se espera una elevada difusión de estos elementos de aleación a 1453K. Sin embargo, las imágenes de SEM en electrones retrodispersados de la muestra con menor nivel de parámetros de proceso (1453K, 300 MPa, 7,2 ks) ha permitido comprobar que sí se ha obtenido una microestructura homogénea para las dos aleaciones (Fig. 3).

Se han efectuado diez microanálisis generales por EDS en zonas como las marcadas en la figura 3, en diferentes puntos de ambas muestras. El resultado obtenido indica que el contenido atómico en niobio es de $3,23 \pm 0,57$ y el de tantalio de $3,02 \pm 0,39$, por tanto la aleación Ti-3% at. Ta presenta, incluso, una mayor homogeneidad composicional. Además, la medida de la densificación del material tras el sinterizado ha permitido comprobar que aunque la cantidad de fase beta es menor y el tamaño de grano alfa resultante es ligeramente mayor para el Ti-3% at. Ta, la aleación densifica en mayor medida que la de Ti-3% at. Nb para todas las condiciones analizadas (Fig. 4). Estos dos efectos beneficiosos son los causantes de unas propiedades mecánicas semejantes para ambas aleaciones tal y como queda reflejado en el valor promedio b_0 de la resistencia a flexión S_{tr} para Ti-3% at. Ta y Ti-3% at. Nb de la tabla III.

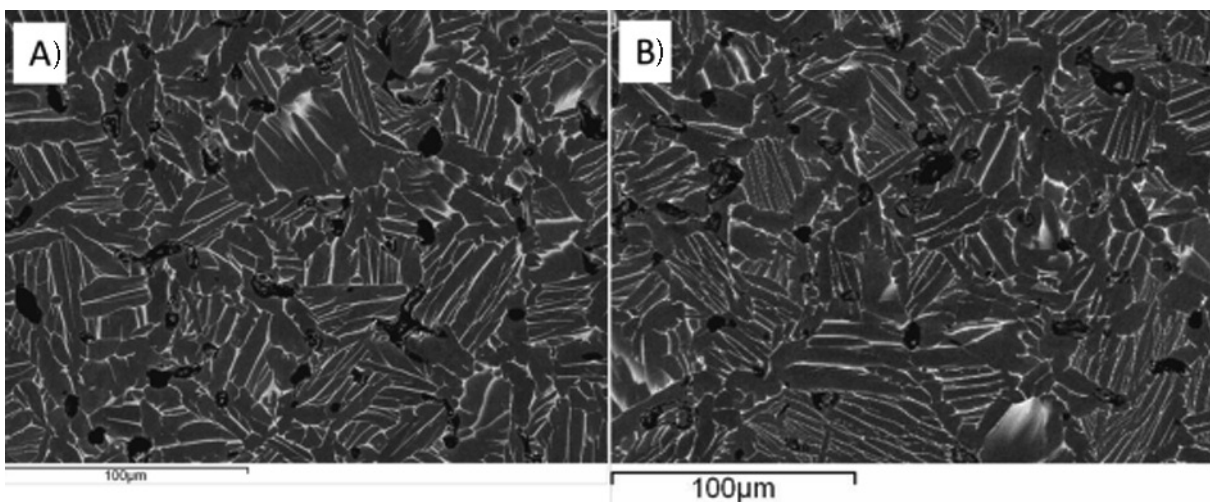


Figura 3. Imágenes de SEM de electrones retrodispersados de la aleación Ti-3% at. Nb (A) y Ti-3% at. Ta (B) con los siguientes parámetros: $T = 1453$ K, $p = 500$ MPa, $t = 7,2$ ks.

Figure 3. Backscattered electron SEM images of Ti-3% at. Nb (A) and Ti-3% at. Ta (B) with the following parameters: $T = 1453$ K, $p = 500$ MPa, $t = 7.2$ ks.

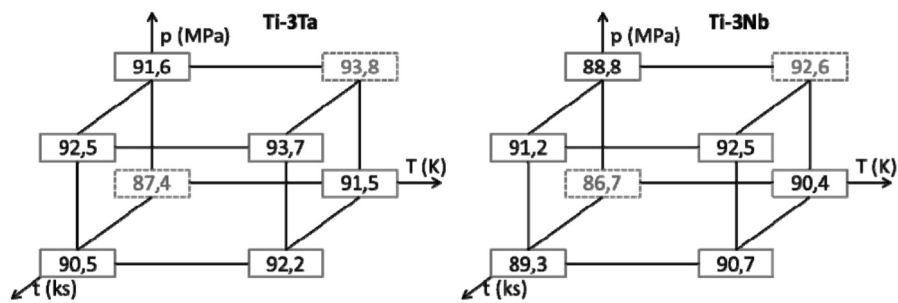


Figura 4. Representación gráfica de los resultados de densidad relativa tras el sinterizado.

Figure 4. Graphical representation of relative density results after sintering.

4. CONCLUSIONES

- La adición de 3% atómico de niobio o tantalio tiene un efecto positivo sobre la resistencia y ductilidad del titanio obtenido por pulvimetalurgia para todas las condiciones analizadas.
- La formación de una estructura lamelar de titanio alfa más beta, debida a la difusión de niobio y tántalo, reduce el crecimiento de grano durante la sinterización.
- El efecto de la temperatura de sinterizado es el más significativo, de entre las variables analizadas, porque aumenta la resistencia mecánica y la ductilidad, con un impacto mínimo sobre la rigidez a flexión.
- Es importante calcular el molibdeno y aluminio equivalente de cada elemento químico añadido al titanio ya que puede producir efectos perjudiciales sobre las propiedades mecánicas resultantes.
- Aunque el efecto beta estabilizador de un 3% atómico de tantalio es mayor que el del niobio, produce una menor cantidad de beta retenida debido al efecto aluminio equivalente del polvo de tantalio. No obstante, la mayor densificación y homogeneidad en la composición tras el sinterizado del Ti-3% at. Ta en comparación con el Ti-3% at. Nb compensan este efecto y se obtiene una resistencia a flexión y deformación permanente semejante.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO la financiación a través del programa de Formación de Personal Investigador con la ayuda BES-2009-013589 así como

a través del proyecto de investigación bilateral con Brasil PIB2010BZ-00448. Este trabajo se ha desarrollado en la Unidad de Tecnología de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia asociada al CSIC a través del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM). Por último, agradecer a la UE por la financiación recibida a través del FEDER en el proyecto UPOV08-3E-005 para la compra de equipamiento y a la Generalitat Valenciana por la ayuda ACOMP/2012/094.

REFERENCIAS

- [1] M. Long y H.J. Rack, *Biomaterials* 19 (1998) 1.621-1.639.
- [2] A. Biesiekierski, J. Wang, M.A. Gepreel y C. Wen, *Acta. Biomater.* 8 (2012) 1.661-1.669.
- [3] X. Tang X, T. Ahmed y H.J. Rack, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 1.805-1.811.
- [4] V.A.R. Henriques, E.T. Galvani, S.L.G. Petroni y T.G. Lemos. *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 5.844-5.850
- [5] P.G. Esteban, L. Bolzoni, E.M. Ruiz-Navas y E. Gordo, *Rev. Metal.* 47 (2011) 169-188.
- [6] O.M. Ivasishin, D. Eylon, V.I. Bondarchuk y D.G. Savvakín, *Defect. Diffus. Forum* 277 (2008) 177-185.
- [7] E. Benavente-Martínez, F. Devesa y V. Amigó, *Rev. Metal.* 46 (2010) 19-25.
- [8] R. Boyer, E.W. Collings y G. Welsch, *Materials properties handbook: Titanium alloys*, ASM International, Ohio, EE. UU., 1994, pp. 9-11.
- [9] R.A Pérez, F. Dymant, G. García y D. Abriola, *Appl. Phys. A* 76 (2003) 247-250.