

COMPORTAMIENTO FRENTE A LA OXIDACIÓN DE ALEACIONES DE TITANIO $\alpha+\beta$

A. Vicente ^{1*}, A. Schlaht ², A. Amigó ¹, V. Amigó ¹

1: Instituto de Tecnología de Materiales. Universidad Politécnica de Valencia, España

2: Technische Universität Braunschweig, Alemania

*Contacto: avicente@mcm.upv.es

RESUMEN

Las aleaciones $\alpha+\beta$, presentan excelentes propiedades mecánicas y frente a la corrosión lo que las hace excelentes candidatas para su aplicación en la industria química y aeronáutica, pero es importante mejorar su comportamiento frente a elevadas temperaturas, sobre todo su oxidación a esas temperaturas.

En el presente trabajo se estudia la obtención de aleaciones $\alpha+\beta$ del tipo Ti-3%at. X (Nb, Mo, Ta) por vía pulvimetalúrgica a partir de mezcla elemental de polvos y su caracterización microestructural, con análisis específico de su resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas. La microestructura se caracteriza mediante microscopía óptica y electrónica. La resistencia mecánica de las aleaciones se obtiene mediante ensayos de flexión y análisis fractográfico. La resistencia frente a la oxidación se ha determinado mediante una termobalanza Q50 de TA Instruments a 900° durante 200 minutos. Los mecanismos de corrosión se han analizado a través de sus óxidos superficiales, caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

Todas las aleaciones investigadas presentan estructura $\alpha+\beta$ con densidades entre el 90 y 94%. Además, presentan elevada resistencia a flexión, alrededor de los 1750-1800 MPa de carga de rotura, y elevada dureza; con una resistencia a la oxidación sensiblemente mayor que la correspondiente al titanio puro comercial. La difracción de rayos-X (XRD) y espectroscopia Raman confirman la formación de óxidos de titanio como fase principal. En conclusión la adición de los elementos de aleación aumenta en dos veces su resistencia frente a la oxidación a elevadas temperaturas.

Palabras Clave: *Titanio, aleaciones $\alpha+\beta$, Oxidación, Microestructura*

ABSTRACT

$\alpha + \beta$ alloys, exhibit excellent mechanical properties and corrosion which makes them excellent candidates for use in the chemical and aircraft industry. However, it is important to improve their behavior at high temperatures, especially against oxidation at these temperatures.

In this paper we study the production of alloys of the type $\alpha + \beta$ Ti-3% at. X (Nb, Mo, Ta) by powder metallurgy from elemental powder mixture and microstructural characterization, with a specific analysis of its resistance to oxidation at elevated temperatures. The microstructure is characterized by light and electron microscopy. The mechanical strength of alloys is obtained by

bending tests, performing a fractographic study. The oxidation resistance was determined using a TA Instruments Q50 thermobalance at 900 °C for 200 minutes. Corrosion mechanisms, analyzed by the interruption of the tests used shorter time through the formation of its surface oxides, were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM).

All alloys investigated exhibit $\alpha + \beta$ microstructure with densities between 90 and 94%. Furthermore, they have high resistance to bending around 1750-1800 MPa of tensile strength, a high hardness and resistance to oxidation under these conditions, significantly better than the corresponding commercially pure titanium. The X-ray diffraction (XRD), and Raman spectroscopy confirm the formation of oxides of titanium as the main phase. In conclusion, the addition of alloying elements increases twice its resistance to oxidation at elevated temperatures.

Keywords: *Titanium, $\alpha+\beta$ alloys, Oxidation, Microstructure*

1 INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de titanio $\alpha+\beta$, presentan unas excelentes propiedades mecánicas específicas y elevada resistencia frente a la corrosión lo que las hace excelentes candidatas para su aplicación en la industria química. Y por su baja densidad, también en la industria aeronáutica. Sin embargo es importante mejorar su comportamiento frente a elevadas temperaturas, sobre todo frente a su oxidación a esas temperaturas.

Para ello, elementos refractarios como el tantalio, niobio o molibdeno, juegan un papel fundamental en la mejora de su resistencia a elevadas temperaturas. No obstante, la adición de estos elementos refractarios, en cantidades elevadas, complica la fabricación de estas aleaciones debido a la heterogeneidad en la composición y su implicación en las transformaciones de fase de la aleación [1].

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 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 [2, 3].

En el presente trabajo se estudia la obtención de aleaciones $\alpha+\beta$ del tipo Ti-3%at. X (Nb, Mo, Ta) por vía pulvimetalúrgica a partir de mezcla elemental de polvos y su caracterización microestructural, con un análisis específico de su resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas.

2 PARTE EXPERIMENTAL

Para fabricar las tres aleaciones binarias se ha utilizado polvo de titanio hidrurado-dehidrurado cuya composición corresponde al grado 2 según ASTM y con un tamaño de partícula inferior a 45 micras. Como elementos de aleación se ha utilizado polvo de niobio, molibdeno y tantalio, suministrados por Alfa Aesar, con un diámetro de partícula promedio de 3 micras, y pureza superior al 99,5%.

Se ha fabricado, mediante compactación uniaxial con matriz flotante y sinterización en alto vacío muestras rectangulares, de dimensiones 12x30x6 mm, de Ti, Ti-3Nb (5.7% peso), Ti-3Mo (5.8% peso) y Ti-3Ta (10.5% peso). La sinterización se ha realizado a 1280°C durante 2 horas.

Se ha medido la densificación de las muestras según norma ISO 2738:2000 y posteriormente se ha ensayado a flexión a tres puntos según norma ISO 3325:1996 de los materiales preparados, obteniéndose la máxima tensión, la deformación y el módulo de flexión.

Se ha realizado preparaciones metalográficas de la sección transversal de las muestras ensayadas a flexión y observado la microestructura mediante un microscopio óptico NIKON LV100, apoyándose en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM 6300 equipado con microanálisis por espectroscopia de la energía dispersiva de los Rayos X generados (EDS).

La resistencia frente a la oxidación se ha determinado mediante una termobalanza Q50 de TA Instruments a 900° durante 200 minutos. Los mecanismos de corrosión, analizados por la interrupción de los ensayos a menores tiempos se han analizado a través de la formación de sus óxidos superficiales, que se han caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM Veeco Multimode), lo que ha permitido obtener la relación de la rugosidad superficial y el tamaño de los cristales con las variables del proceso y los elementos de aleación.

Las fases se han determinado mediante difracción de rayos X (XRD) con un difractómetro CubiX pro PANalytical y los óxidos superficiales se han tipificado mediante espectroscopia Raman mediante el espectrómetro Renisaw 1000.

3 RESULTADOS

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

Las muestras fabricadas por pulvimetalurgia presentan una menor rigidez a flexión que el titanio grado 2 laminado debido al efecto de la porosidad, ver figura 1. No obstante, el oxígeno contenido en el polvo produce su endurecimiento y por tanto el aumento de la resistencia a flexión acompañado de una fuerte reducción de la ductilidad del titanio pulvimetalúrgico. La adición de un 3% atómico de Nb, Mo o Ta produce un aumento en la resistencia a flexión y un fuerte incremento en la capacidad para deformar del material, alcanzando prácticamente niveles semejantes a los del titanio de forja.

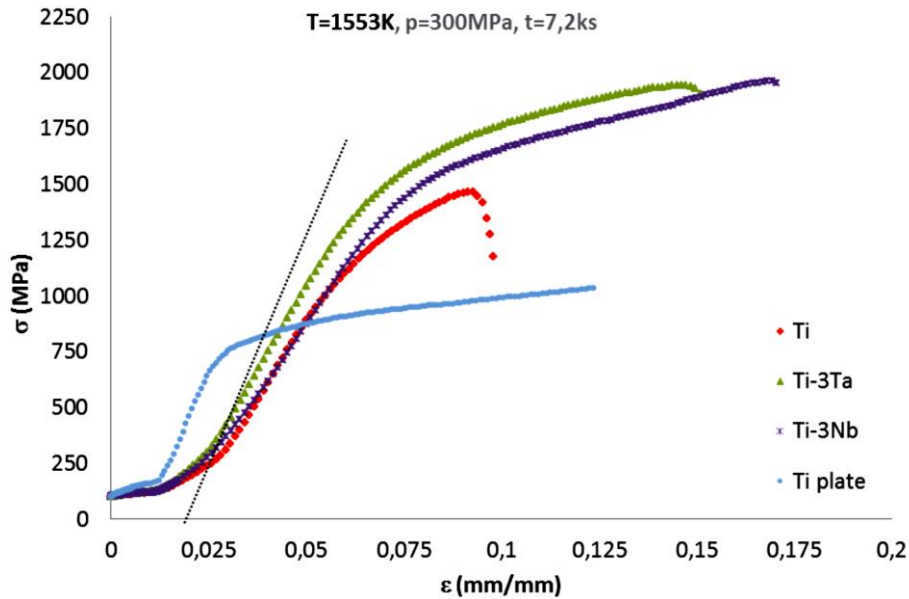


Figura 1. Gráfica tensión vs. Deformación obtenida en las aleaciones Ti-Nb y Ti-Ta, comparadas con la respuesta de Ti PM y Ti de forja.

Estas adiciones del 3% at de Nb, Mo o Ta producen la estabilización de una fracción de beta, formando una microestructura lamelar típica del sinterizado en alto vacío, ver figura 2A y 2B. La proporción de fase α y β estabilizada depende del molibdeno equivalente y aluminio equivalente de cada aleación. 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, para el tantalio es del 17% frente a un 10% para el niobio.

Esto podría ser la causa de que la cantidad de fase β retenida por el niobio sea mayor, tal y como sugiere la mayor cantidad de sub-granos formados dentro del grano de β previo y que resulta en un tamaño de grano α menor para el Ti-3Nb. No obstante, otros factores como la velocidad de difusión menor del tantalio o molibdeno también podrían haber influido en el aumento del tamaño de grano final. Debido a las diferencias importantes de las temperaturas de fusión entre el titanio y los elementos de aleación, no se esperaba una elevada difusión de estos elementos a los 1280°C. Sin embargo, las imágenes de SEM en electrones retrodispersados, de la figura 2, ha permitido comprobar que si se ha obtenido una microestructura dúplex homogénea para las tres aleaciones, con un tamaño de grano fino.

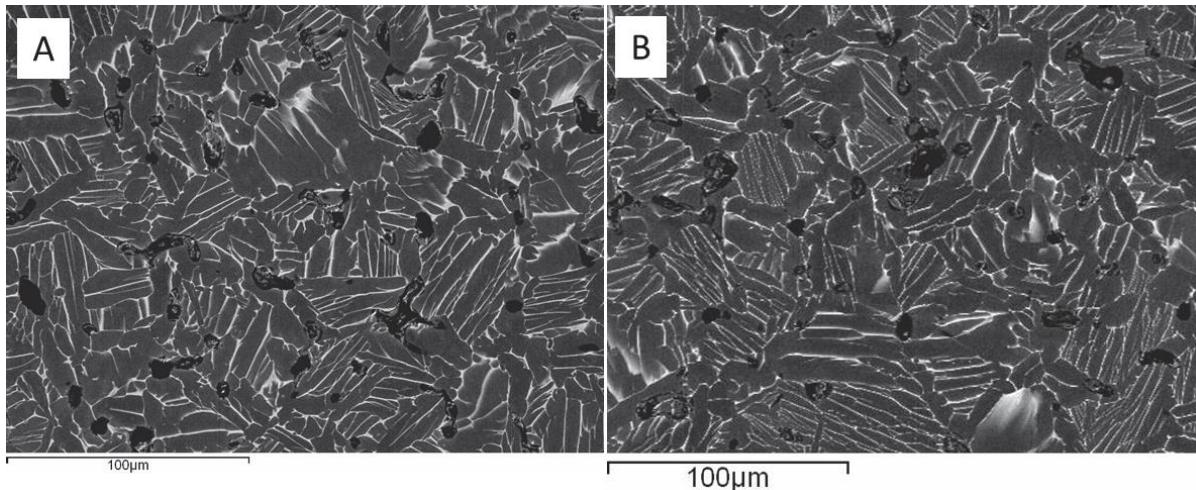


Figura 2. Imágenes de SEM de electrones retrodispersados de las aleaciones Ti-3Nb (A) y Ti-3Ta (B) sinterizadas a 1280°C durante 2 horas.

La oxidación realizada en la balanza termogravimétrica ha permitido realizar un seguimiento de la oxidación, obteniéndose velocidades de crecimiento de la capa de óxido a los 900°C de 0.0108 $\mu\text{m}/\text{min}$ para el titanio puro grado 2 y de 0.0059, 0.0058 y 0.0062 $\mu\text{m}/\text{min}$ para las aleaciones de Ti-3Nb, Ti-3Mo y Ti-3Ta respectivamente, que representa casi la mitad de la velocidad obtenida para el titanio.

La morfología 3D de la capa de oxidación obtenida por microscopía de fuerza atómica (AFM) presenta un crecimiento muy regular en el caso de las aleaciones de Ti-3Mo y Ti-3Ta, semejante al que presenta el Ti G2, figura 3, frente al aspecto presentado por la oxidación de la aleación Ti-3Nb, a pesar de que la velocidad de crecimiento de la capa ha resultado muy semejante.

Las principales fases obtenidas a los 200 minutos de permanencia a 900°C corresponden a TiO_2 con una pequeña proporción de Ti_2O_3 , de acuerdo a la determinación por difracción de rayos X, según lo que se esperaba del diagrama de equilibrio de fases. En la figura 4 se aprecia la aparición de estos óxidos en los DRX correspondientes a permanencias de 50 min a 900°C.

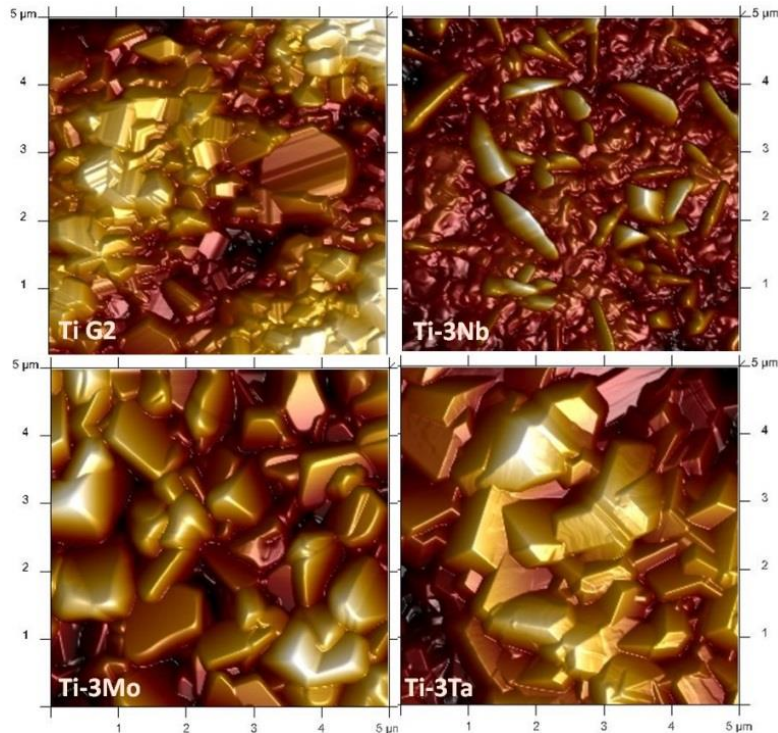


Figura 3. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de la superficie de oxidación de las aleaciones investigadas, tras exposición al aire a 900°C durante 200 minutos, junto a la obtenida en Ti G2 sinterizado en las mismas condiciones.

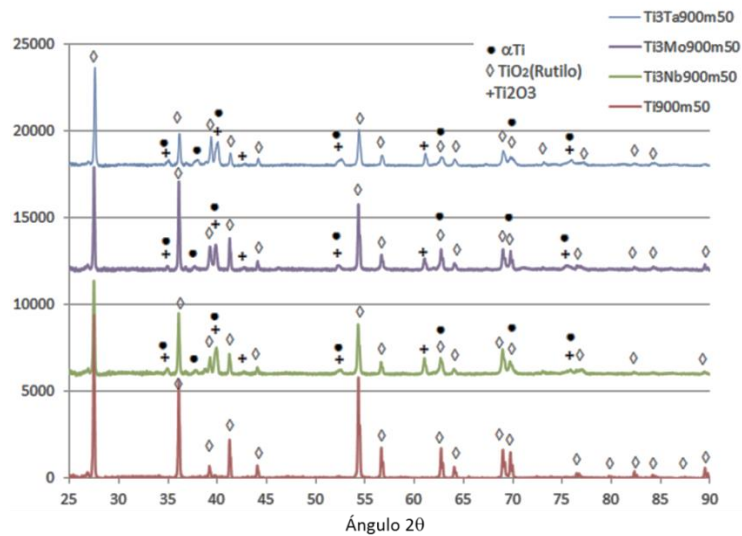


Figura 4. Difractogramas de las superficies oxidadas correspondientes a las tres aleaciones β de Ti-3Nb, Ti-3Mo y Ti-3Ta, tras su permanencia durante 50 minutos a 900°C.

La estructura de los óxidos formados, se ha determinado por espectroscopía Raman en la que se obtienen picos elevados correspondientes a rutilo (447 y 610 cm^{-1}) y dos picos bastante más pequeños correspondientes a la anatasa (154 y 250 cm^{-1}).

Todo ello viene a confirmar que la formación de fase β por parte de los elementos de aleación, al menos en la proporción utilizada, no interviene en la formación de otros óxidos distintos al rutilo y que entra por sustitución en la estructura del TiO_2 [4, 5]. No se han encontrado en los análisis de DRX, en ninguna de las aleaciones, picos correspondientes a óxidos de Nb, Mo o Ta.

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. De entre ellas, destaca el comportamiento del Niobio como elemento de aleación.

La formación de una estructura lamelar $\alpha + \beta$, debida a la difusión de Nb, Mo y Ta, reduce el crecimiento de grano durante la sinterización.

La oxidación a temperaturas de 900°C produce óxidos de titanio, en forma de rutilo principalmente, en todos los casos con una velocidad de crecimiento por parte de las aleaciones la mitad que la del titanio grado 2 sinterizado en las mismas condiciones.

El análisis por termogravimetría ha mostrado ser un excelente recurso para obtener la cinética de oxidación de aleaciones, en especial las de titanio, al permitir obtener las diferentes velocidades de aumento de masa en función del tiempo.

La difracción de rayos X ha permitido monitorizar el crecimiento de la capa y establecer las distintas fases al final del proceso, resultando TiO_2 y en una menor proporción Ti_2O_3 .

La espectroscopía Raman ha revelado una estructura principal correspondiente al rutilo con pequeñas cantidades de anatasa como los óxidos principales en todas las aleaciones investigadas.

5 AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al MINECO la financiación del proyecto de investigación bilateral con Brasil PIB2010BZ-00448, a la UE por la financiación FEDER UPOV08-3E-005 para la compra de equipamiento y a la Generalitat Valenciana por la ayuda ACOMP/2013/094.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Tang X., Ahmed T., Rack H.J. Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. *J. Mat. Sci.* 35, 1805–1811, 2000.
2. Henriques V.A.R., Galvani E.T., Petroni S.L.G., Lemos T.G. Production of Ti–13Nb–13Zr for surgical implants by PM. *J. Mat. Sci.* 45, 5844–5850, 2010.
3. Carman A., Zhang L.C., Ivasishin O.M., Savvakina D.G., Matviychuk M.V., Pereloma E.V. Role of alloying elements in microstructure evolution and alloying elements behaviour during sintering of a near- β titanium alloy. *Mat. Sci. Eng. A* 528, 1686–1693, 2011.
4. Yoshihara M., Miura K. Effects of Nb addition on oxidation behavior of TiAl. *Intermetallics*, 3, 357-363, 1995.
5. Jiang H-r., Wang Z-l., Ma W-s., Feng X-r., Dong Z-q., Zhang L., Liu Y. Effects of Nb and Si on high temperature oxidation of TiAl. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 18, 512-517, 2008.