

Influencia de la tasa de enfriamiento en la resistencia a corrosión de la aleación Ti6Al4V eli deformada en caliente

Influence of the rate of cooling in the resistance to corrosion of the alloy Ti6Al4V eli deformed in warm

L.C. Córdoba¹, S. Maya², A. Toro³

1,2,3. Grupo de Tribología y Superficies, Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Crr. 80 No. 65-223, Medellín, Colombia
E-mail: lccordob@unal.edu.co (Autor correspondiente)

Recibido 19/10/09, Aceptado 01/12/09,

RESUMEN

Este artículo pretende hacer un aporte específico relacionado con la posibilidad de obtener mediante forja en caliente componentes de Ti6Al4V ELI con la microestructura y propiedades aptas para aplicaciones biomédicas. Las muestras fueron sometidas inicialmente a un proceso de forja en caliente a dos niveles de temperatura seleccionadas dentro del intervalo bifásico de la aleación. Se empleó una velocidad de avance de la herramienta de 1.8 cm/s y tres medios de enfriamiento, agua, aire y arcilla, con el fin de determinar su influencia sobre la microestructura y la resistencia a corrosión. Para el análisis microestructural se emplearon las técnicas de microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) y microscopía electrónica de barrido (MEB). La resistencia a corrosión de la aleación fue evaluada mediante curvas de polarización cíclica en solución Ringer desaireada a temperatura corporal (37°C). Los resultados de resistencia a corrosión de las muestras deformadas fueron confrontados con los de la condición en el estado de entrega comercial, lo que permitió concluir sobre las condiciones de procesamiento del material con el fin de implementar un procedimiento adecuado de forja en caliente a nivel industrial para su uso como biomaterial.

Palabras clave: Aleación Ti6Al4V ELI, Microestructura, Resistencia a corrosión, Procesos termomecánicos.

ABSTRACT

The aim of this paper is to discuss the feasibility of manufacturing Ti6Al4V ELI components with proper microstructure and mechanical properties for biomedical applications. The samples were hot forged at two temperature levels, both of them within the dual phase field ($\alpha + \beta$). A constant strain rate of $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ was employed. The samples were cooled in three different cooling media (water, air and clay) and some correlations between cooling rate and microstructure and corrosion resistance were established. The microstructure was analyzed with the aid of light optical microscopy (LOM) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The corrosion resistance was determined by cyclic polarization tests in Ringer's solution at 37°C. Comparison between the results obtained for forged and commercial samples allowed concluding about some of the recommended manufacturing conditions of Ti6Al4V for biomedical applications.

Key words: ELI grade Ti6Al4V alloy, Microstructure, Corrosion resistance, Thermomechanic processes.

Introducción

En los últimos años la demanda por el uso de titanio y sus aleaciones en muchas áreas de aplicaciones militares y civiles se ha incrementado por la necesidad de reducir el peso de los componentes. Debido al alto costo del titanio el uso de procesos de manufactura como fundición o forja han sido de gran interés por brindar la posibilidad de obtener piezas con gran variedad de formas y buen control dimensional sin pérdida de material. Las principales dificultades en fundir titanio y aleaciones de titanio de alta calidad son: el alto punto de fusión y la extremadamente alta reactividad de la colada con sólidos, líquidos y gases a alta temperatura [1]. Por estas razones, la forja se ha popularizado como proceso de manufactura para estas aleaciones y viene siendo ampliamente estudiada como proceso termomecánico. Adicional al proceso de manufactura suele ser requerido un tratamiento térmico posterior para obtener la microestructura y propiedades requeridas para la aplicación final; en la forja los tratamientos térmicos juegan un papel importante al buscar mejorar propiedades a diferencia de la fundición donde estos aún son muy limitados.

Diversos estudios [2-6] han demostrado una marcada influencia de la microestructura en la respuesta plástica del material, así como la tasa de deformación y el porcentaje de deformación. Teniendo en cuenta que los implantes ortopédicos son principalmente fabricados por procesos termomecánicos, es entonces importante conocer la influencia de las variables involucradas en estos procesos en una de las propiedades más importante en un biomaterial, la resistencia a corrosión. Este artículo pretende entonces dar unos primeros indicios sobre la dependencia entre las variables temperatura y velocidad de enfriamiento posterior al proceso de deformación con la resistencia a corrosión de la aleación Ti6Al4V ELI de acuerdo a la microestructura obtenida.

Metodología

La aleación Ti6Al4V ELI fue suministrada por la empresa Polinsumos Médicos S.A., Medellín, Colombia, en forma de barras de 14.2 mm de diámetro. La composición química nominal según la norma ASTM F136 es mostrada en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química nominal de la aleación Ti6Al4V ELI (ASTM F136). (% en peso)

Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
6	4.1	0.25	0.08	0.13	0.05	0.012	Bal.

Las muestras fueron obtenidas del diámetro total de la barra (14.2 mm) y cortadas de 18 mm de longitud. El calentamiento se realizó en un horno eléctrico SOLO 9005 dotado con un controlador de temperatura CAL9900 y se escogieron 2 temperaturas: 900°C y 950°C [7]. Para evitar la presencia de una atmósfera oxidante y la posterior contaminación superficial de las muestras, el hogar del horno fue enriquecido con argón de alta pureza. Para la aplicación de carga se realizó un montaje de laboratorio en una prensa universal con accionamiento hidráulico con capacidad de 10 Ton (Figura 1). La matriz inferior fue precalentada alrededor de los 400°C con llama oxiacetilénica durante un tiempo aproximado de 15 minutos, realizando el control de la temperatura de la superficie mediante el uso de tizas térmicas. Para minimizar el tiempo de precalentamiento y al mismo tiempo evitar la pérdida continua de calor, la matriz inferior fue aislada térmicamente por las paredes exteriores con cemento refractario CONCRAX 1500.

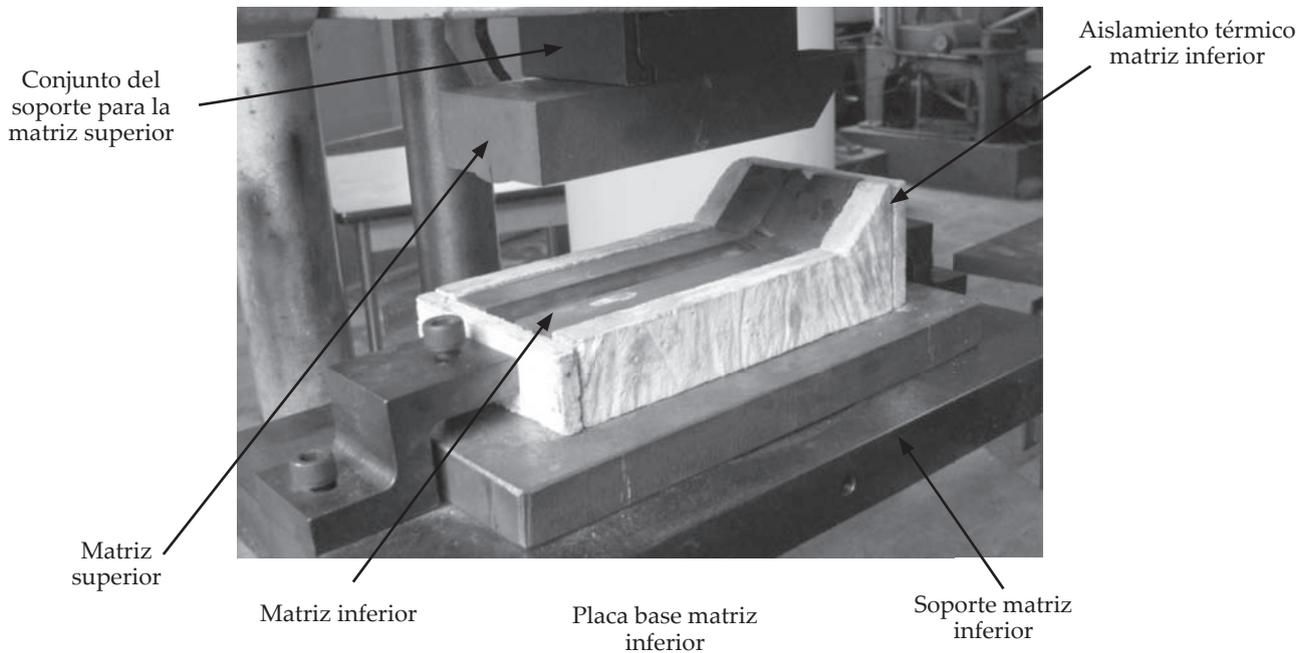
Las muestras se deformaron con una velocidad de avance constante de la herramienta de 1.8 mm/s. Posteriormente y para cada temperatura de trabajo, las muestras fueron enfriadas en tres medios diferentes, arcilla, agua y aire. La composición de la arcilla medida por fluorescencia de rayos-X es mostrada en la Tabla 2. Para el empleo de la arcilla como medio de enfriamiento se le realizó un secado a 150°C por 2 horas.

Para la caracterización microestructural de las muestras se emplearon las técnicas de Microscopía Óptica de Luz Reflejada (MOLR) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) dotado con microsonda EDS para microanálisis químico, operando a un voltaje de aceleración de 20 kV. El desbaste de las muestras se realizó mediante papeles abrasivos ASTM número 240, 320, 400, 600 y 1000. Posteriormente fueron pulidas en paño con partículas abrasivas de alúmina de 12.5 µm y paño de diamante con partículas de 1 µm. El acabado final fue dado con pulidora VIBROMET

Tabla 2. Composición química de la arcilla Amalia medida mediante Fluorecencia de rayos-X.

Composición en porcentaje (%)						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ² O
50.6-54.6	31.9-39.3	0.5 Máx.	1.8 Máx.	0.3 Máx.	0.2 Máx.	0.2 Máx.

Figura 1. Fotografía del montaje de las matrices en los cabezales de la prensa.



2 con suspensión de sílice coloidal de $0.06 \mu\text{m}$ de tamaño medio de partícula. El ataque químico fue realizado con el reactivo Kroll ($100 \text{ ml H}_2\text{O} + 6 \text{ ml HNO}_3 + 3 \text{ ml HF}$) por inmersión durante un tiempo aproximado de 15 segundos.

Para las pruebas de polarización cíclica se empleó una unidad de impedancia AUTOLAB PGSTAT12/30/302. Como electrolito se empleó solución Ringer a $37 \pm 1^\circ\text{C}$ simulando la temperatura interna corporal. La composición de la solución con un pH de 4.7 se muestra en la Tabla 3. La solución fue desaireada con nitrógeno gaseoso de alta pureza. Un electrodo de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl) fue usado como electrodo de referencia y una malla cilíndrica de platino como contraelectrodo. El potencial de circuito abierto fue monitoreado durante 30 min, tiempo durante el cual el potencial presentaba cambios menores a 1 mV cada 5 min. La polarización cíclica se realizó en un intervalo de 3.0 V, empezando 0.2 V por debajo del potencial de circuito abierto usando una velocidad de barrido de 1 mV/s. Los parámetros obtenidos de las curvas fueron: E_{corr} – potencial de corrosión, potencial en el cual la corriente tiende a cero, i_{corr} , densidad de corriente de corrosión, mínimo valor de densidad de corriente en la recta de Tafel trazada a partir del potencial de corrosión, E_p – potencial de pasivación, primer valor del potencial donde la densidad de corriente se vuelve constante, E_T – potencial transpaso, primer valor del potencial donde la corriente aumenta sin que se presente corrosión, ΔE_p – intervalo de potencial pasivo donde la corriente permanece constante, i_p – densidad de corriente de pasivación, valor de densidad de corriente constante.

Tabla 3. Composición de la solución Ringer (pH 4.7) por cada 100 mL de agua.

Componente	g/100 mL
NaCl	0.85
KCl	0.04
CaCl \cdot 2H $_2$ O	0.034

Resultados y discusión

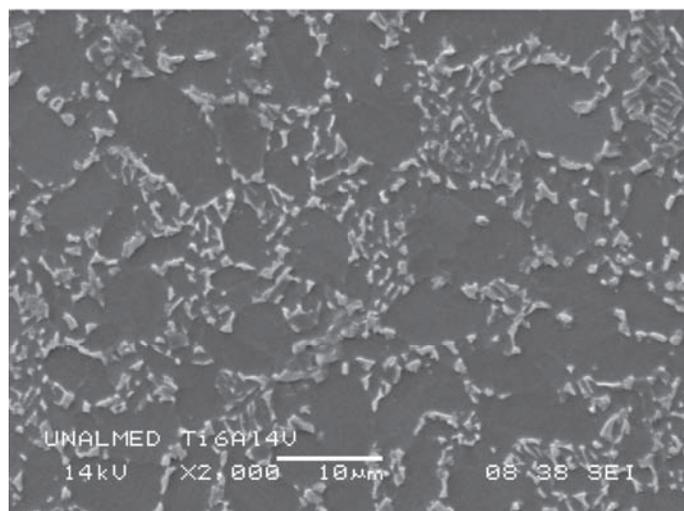
Caracterización microestructural

En la Figura 2 se muestra la microestructura del material en estado de entrega. Allí las regiones oscuras corresponden a la fase α mientras que las zonas claras corresponden a partículas de la fase β dispersas en la matriz de α . Esta microestructura es conocida como tipo mill-annealed [8].

En la Figura 3 se muestran las microestructuras resultantes para las 2 temperaturas de deformación y las 3 velocidades de enfriamiento empleadas, siendo agua el medio más severo, arcilla el medio más lento, y el aire una velocidad intermedia.

Para la condición forjada a 900°C se observa una microestructura de granos aislados de β en una matriz de α primaria. No se presenta una variación significativa del tamaño de las partículas de β en función de la condición

Figura 2. Micrografía de SEM donde se aprecia la microestructura de la aleación Ti6Al4V ELI en estado de entrega.



de enfriamiento, pero sí se aprecia en general un tamaño mayor con respecto al material en la condición de entrega comercial.

Para la condición forjada a 950°C la microestructura consta de granos aislados de α en una matriz bifásica compuesta por α laminar y β retenida. Las regiones bifásicas tienen morfología del tipo *Widmanstätten* compuesta por laminillas delgadas de α en una matriz de β retenida. Durante el proceso de enfriamiento la fase α primaria nuclea preferencialmente en los límites de grano de β formando una capa más o menos continua, pero transcurrido un tiempo comienzan a formarse laminillas de α que avanzan hacia el interior de los granos de β gracias a un crecimiento epitaxial a partir de la interfase entre α y β , dando lugar a la microestructura tipo *Widmanstätten* [9]. Las microestructuras bimodales son estructuras que presentan una alta fracción volumétrica de la fase α debido a que los granos de alfa primaria tienden a interconectarse durante la transformación. El espesor de las laminillas en la imagen para la muestra de 950°C enfriada en arcilla no es apreciable debido a que éstas son muy finas. El principal factor que gobierna la formación de las laminillas de α es la composición de la fase β , la cual depende de la fracción de volumen de β presente en la etapa inicial del material a partir de la cual se genera el calentamiento [10]. Se aprecia un aumento en el tamaño de las regiones bifásicas con el aumento de la velocidad de enfriamiento.

Pruebas de resistencia a corrosión

La Figura 4 muestra las curvas de polarización obtenidas para todas las condiciones. En general la aleación exhibe auto-pasivación con un amplio rango de potencial pasi-

vo, entre 0 y 1.5 V. En todos los experimentos se observó un aumento progresivo en la densidad de corriente por encima de 989 mV sin la aparición de picaduras en la superficie, lo cual se conoce como estado transpasivo. Este aumento puede deberse incremento en el espesor de la película de TiO_2 a costa de las pequeñas capas de sub-óxidos TiO y Ti_2O_3 que se encuentran en la intercara metal/óxido [11, 12].

En general las corrientes de pasivación de las muestras forjadas fueron más bajas que las del material en estado de entrega (Tabla 4), lo cual implica que la película pasiva que se forma en las muestras forjadas es más protectora y estable, probablemente como consecuencia de una cinética más rápida de oxidación que lleva a espesores de óxidos mayores. Esto es un aspecto benéfico del tratamiento termo-mecánico frente a la resistencia a la corrosión como biomaterial.

Adicionalmente, se puede apreciar que en comparación con las muestras forjadas, el material en estado de entrega presenta corrientes de reversa mayores, lo cual en algunos casos podría indicar una mayor susceptibilidad a corrosión por picadura [13].

En la Tabla 4 se puede apreciar como el aumento en la temperatura de forjado hace que los potenciales de corrosión (E_{corr}) se desplacen a valores más electropositivos, además se observa que a menores velocidades de enfriamiento se obtuvieron los potenciales de corrosión más nobles. Probablemente los tiempos de sostenimiento en el horno a estas temperaturas promovieron una mejor homogenización, lo cual favoreció la formación de una capa pasiva más estable.

La observación de las superficies ensayadas en corrosión mostró la formación de algunas sales, principalmente de sodio y cloro, medidas mediante microsonda EDS acoplada al MEB. Estas sales pudieron haberse formado y crecido durante el transcurso de la prueba. En la Figura 5 se muestra el aspecto típico de estas sales.

Para las muestras forjadas a 900°C se obtuvieron buenos comportamientos en solución Ringer a 37°C para los potenciales ensayados y las tres velocidades de enfriamiento, con amplias zonas pasivas y sin presencia de picos que revelarían corrosión por picadura. La variación entre los potenciales de corrosión (E_{corr}) fue aproximadamente de ± 50 mV, desplazándose a potenciales más electropositivos con la disminución de la velocidad de enfriamiento. Las corrientes de pasivación (i_p) de las muestras enfriadas en agua y aire son muy cercanas (4.6 y 4.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivamente), mientras que las muestras enfriadas en arcilla presentaron corrientes mayores. Esto puede atribuirse en primera instancia a la semejanza de la microestructura obtenida con la del material

Figura 3. Micrografías de SEM donde se aprecia la microestructura de las muestras deformadas a 900°C y 950°C enfriadas a tres velocidades diferentes.

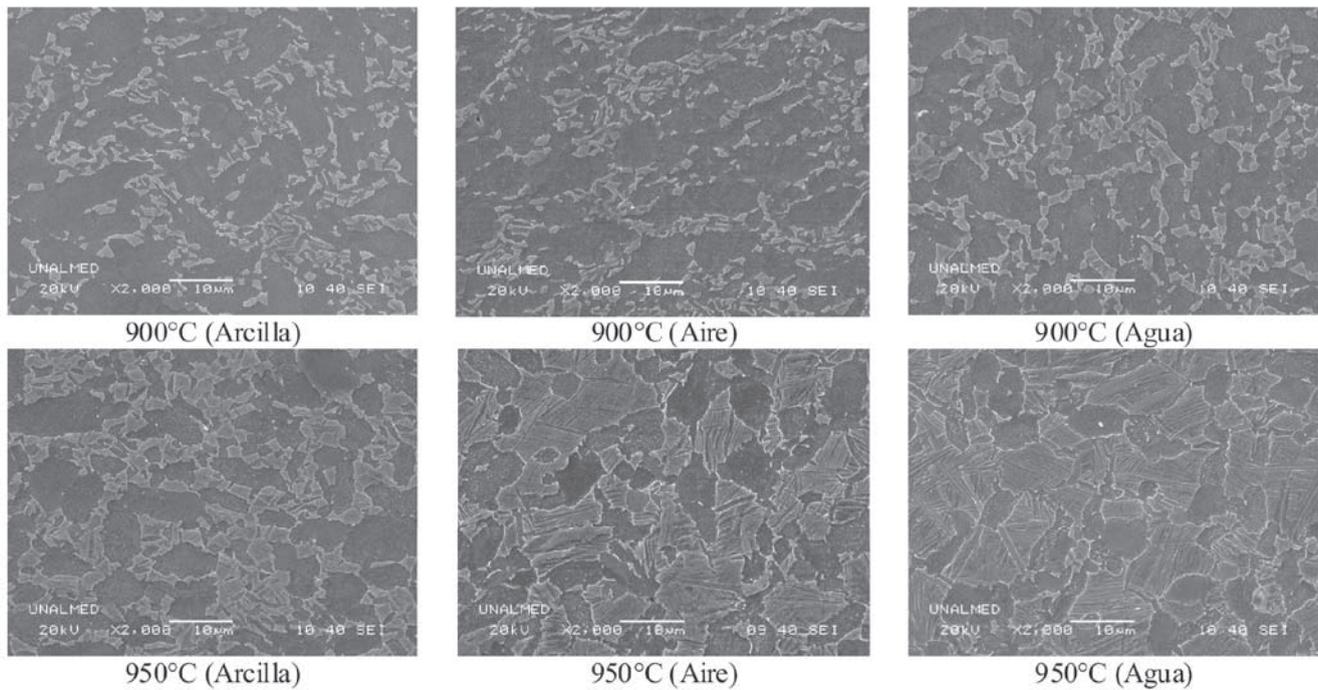
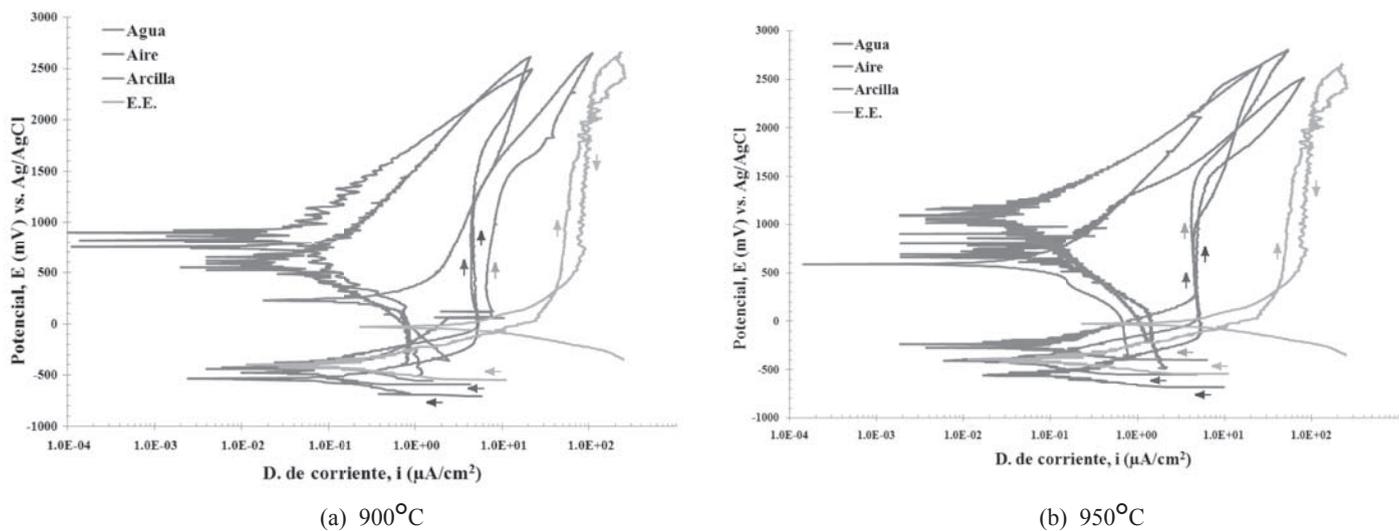


Figura 4. Curvas de polarización cíclica en solución Ringer a 37°C de Ti6Al4V ELI en estado de entrega (EE) y luego de sometido a forja en caliente y enfriado en 3 medios diferentes a (a) 900°C y (b) 950°C.



en estado de entrega (*mill-annealed*), la cual también presenta corrientes altas. En cuanto a la densidad de corriente de corrosión, se observó un aumento con la disminución de la velocidad de enfriamiento.

Para la condición de forjado a 950°C la variación de los potenciales de corrosión (E_{corr}) fue más marcada que a 900°C, sin embargo la tendencia fue similar, siendo las muestras

en arcilla las más electropositivas con -239 mV. Las corrientes de pasivación (i_p) para esta temperatura fueron muy cercanas en todas las muestras, siendo ligeramente menores para la velocidad de enfriamiento más baja. En cuanto a la densidad de corriente de corrosión, el comportamiento observado fue el opuesto al encontrado en las muestras forjadas a 900°C, es decir, la corriente se redujo con la disminución de la velocidad de enfriamiento.

Tabla 4. Principales parámetros electroquímicos medidos para la aleación en solución Ringer a 37°C.

Temperatura de Forjado	Medio de Enfriamiento	PCA (mV)	E_{corr} (mV)	E_p (mV)	ΔE_p (mV)	E_T (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
900°C	Arcilla	-358	-450	66	1310	1376	2.01E-01	7.9
	Aire	-393	-480	-16	1159	1143	1.00E-02	4.4
	Agua	-508	-505	-65	1590	1525	2.02E-03	4.6
950°C	Arcilla	-204	-239	324	1178	1502	1.88E-03	4.3
	Aire	-358	-411	52	937	989	5.94E-03	4.5
	Agua	-490	-563	-23	1258	1235	1.70E-02	4.9
Entrega		-349	-397	554	1050	1604	1.16E-02	47.3

A diferencia de lo encontrado en las muestras forjadas a 900°C, el enfriamiento en arcilla de las muestras forjadas a 950°C llevó a un mejor comportamiento de resistencia a corrosión, lo cual en primera instancia se asocia a los porcentajes de α y β presentes a estas temperaturas; mientras que a 900°C se está en la región de $\alpha + \beta$, a 950°C ya prácticamente todo el material ha transformado y se puede decir que la microestructura a deformar es principalmente β .

Conclusiones y recomendaciones

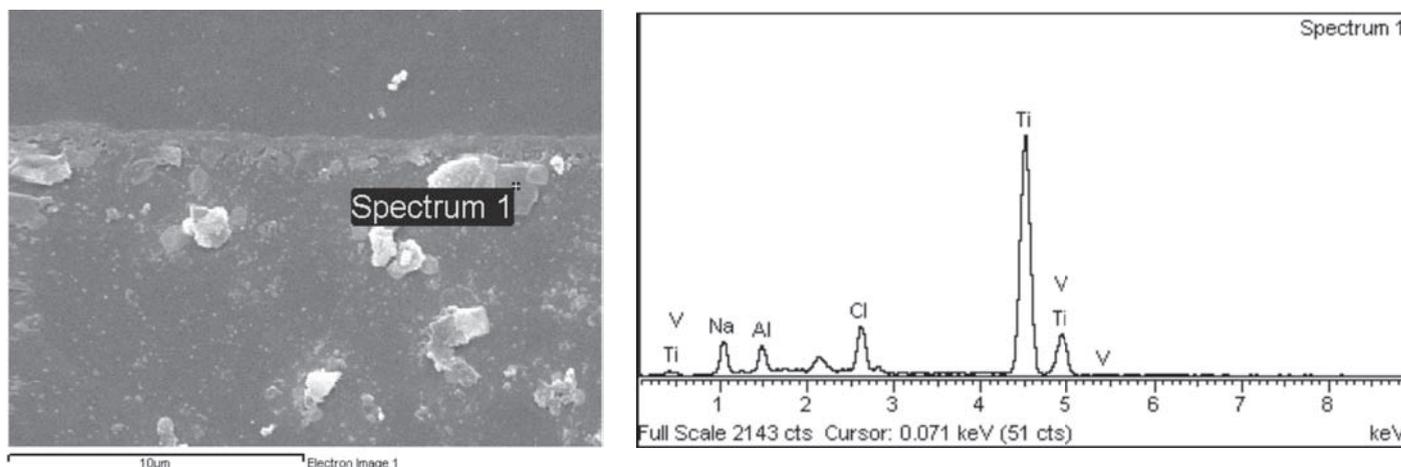
Para una temperatura de forjado de 900°C las variaciones estudiadas de la tasa de enfriamiento no influyeron significativamente en la microestructura de la aleación, mostrando únicamente un ligero incremento en el tamaño de las partículas de β respecto a la condición de entrega comercial. La microestructura obtenida es fundamentalmente una matriz de α primaria con partículas de β dispersas.

El uso de una temperatura de forjado de 950°C resultó en la formación de una microestructura bimodal con un incremento en el tamaño de las regiones bifásicas con el aumento de la velocidad de enfriamiento, así como un aumento en el espesor de las laminillas de α .

En general, la condición de forjado a 950°C enfriada en arcilla presentó las mejores propiedades de resistencia a corrosión de las muestras estudiadas, con los valores de E_{corr} mayores y de i_{corr} más bajos. Para las 2 temperaturas de forjado estudiadas, el incremento en la velocidad de enfriamiento desplazó el potencial de corrosión (E_{corr}) a valores más electropositivos.

Debido a que en las muestras ensayadas no se encontraron rastros de picaduras, se recomienda realizar nuevos ensayos a potenciales mayores y en soluciones más cercanas a las condiciones corporales como suelo bovino, entre otros.

Figura 5. Microanálisis químico puntual de las partículas encontradas en las superficies ensayadas en corrosión donde se muestra el espectro EDS obtenido.



Bibliografía

- [1] S. Banerjee and P. Mukhopadhyay, "Phase Transformations - Examples from Titanium and Zirconium Alloys" First Edition, Elsevier, Oxford UK, 2007.
- [2] M.T. Jovanović, S. Tadić, S. Zec, Z. Mišković, I. Bobić, The effect of annealing temperatures and cooling rates on microstructure and mechanical properties of investment cast Ti-6Al-4V alloy, *Materials and Design* 27 (2006) 192-199.
- [3] S. Bruschi, S. Poggio, F. Quadrini, M.E. Tata, Workability of Ti-6Al-4V alloy at high temperatures and strain rates, *Materials Letters* 58 (2004) 3622- 3629.
- [4] B.D. Venkatesh, D.L. Chen, S.D. Bhole, Effect of heat treatment on mechanical properties of Ti-6Al-4V ELI alloy, *Materials Science and Engineering A* 506 (2009) 117-124.
- [5] A. Majorell, S. Srivatsa, R.C. Picu, Mechanical behavior of Ti-6Al-4V at high and moderate temperatures-Part I: Experimental results, *Materials Science and Engineering A326* (2002) 297-305.
- [6] R.C. Picu, A.Majorell, Mechanical behavior of Ti-6Al-4V at high and moderate temperatures-Part II: Constitutive modeling, *Materials Science and Engineering A326* (2002) 306-316.
- [7] ASM Handbook, "Phase Diagrams", Nine Edition, 1988.
- [8] Daniel Rodríguez Rius, "Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas", Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, 1999.
- [9] L.C. Córdoba, "Relación entre microestructura y resistencia a corrosión de la aleación biocompatible Ti6Al4V deformada en caliente", Tesis de Maestría de la Escuela de Ingeniería de Materiales y Procesos de la Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2009.
- [10] G. Lütjering, *Engineering Materials and Process: Titanium*, New York, 2007, p. 203-250.
- [11] I. Milošev, M. Metikoš-Huković, H.H. Strehblow, Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photo electron spectroscopy, *Biomaterials* 21 (2000) 2103-2113.
- [12] Yoshiki Oshida, *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*, First Edition, Elsevier, Oxford UK, 2007.
- [13] E. Vasilescu et al., Effect of thermo-mechanical processing on the corrosion resistance of Ti6Al4V alloys in biofluids, *Corrosion Science* (2009).
- [14] Robert Wen-Wei Hsu, Chun-Chen Yang, Ching-An Huang, Yi-Sui Chen, Electrochemical corrosion properties of Ti-6Al-4V implant alloy in the biological environment, *Materials Science and Engineering A* 380 (2004) 100-109.
- [15] M.A. Khan, R.L. Williams and D.F. Williams, In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment, *Biomaterials* 17 (1996) 2117-2126.
- [16] Diana María López Ochoa, "Mecanismos de corrosión-erosión en aceros inoxidables - Influencia de variables hidrodinámicas y de la aplicación de recubrimientos de TiN", Tesis de Maestría de la Escuela de Ingeniería de Materiales y Procesos de la Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2004.
- [17] Woei-Shyan Lee, Ming-Tong Lin, The effects of strain rate and temperature on the compressive deformation behaviour of Ti-6Al-4V alloy, *Journal of Materials Processing Technology* 71 (1997) 235-246.