

TRATERMAT 2015

**XIV CONGRESO NACIONAL DE
TRATAMIENTOS TÉRMICOS Y DE
SUPERFICIE**

O Porriño, 30 septiembre y 01 de octubre



AIMEN CENTRO TECNOLÓGICO

Sede Central
Centro de Aplicaciones Láser
Polígono industrial de Cataboi
SUR-PI-2 (Sector 2), Parcela 3
E36418 O porriño (Pontevedra)
Telf.: +34 986 344 000

Sede Torneiros
Calle Relva 27A, Torneiros
36410 O Porriño (Pontevedra)
Telf.: +34 986 344 000

aimen@aimen.es
www.aimen.es

Editan:
Patricia Blanco García
Leticia Alarcón Sabarís

ISBN: 978-84-608-2190-8
Depósito Legal: VG 581-2015
Imprime: Tórculo Comunicación Gráfica, S.A.

Reservados todos los derechos de autor. No se permite reproducir, almacenar en sistemas de recuperación de la información, ni transmitir alguna parte de esta publicación, cualquiera que sea el medio empleado – electrónico, mecánico, fotocopia, grabación, etc. – sin el permiso previo de los titulares de la propiedad intelectual.

INDICE

CONFERENCIA PLENARIA

Enrique Otero Huerta

Aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA): un ejemplo de mejora de propiedades a través de tratamientos térmicos 9

SESIÓN 1: RECUBRIMIENTOS Y FABRICACIÓN ADITIVA

B. Torres, M. Campo, A.J López, S. García-Rodríguez, J. Rams

Recubrimientos de Ti fabricados por HVOF sobre sustratos de acero y acero inoxidable 19

C. Casas, I. Valls

Nuevos avances en el tratamiento térmico de los aceros de alta conductividad térmica para herramientas para los procesos de conformado en caliente 31

M. J. Tobar, J. M. Amado, E. Díaz, J. M. Montero, A. Yáñez

Desarrollo de aleaciones mediante deposición directa por láser: comparación entre uso de una aleación estándar y una mezcla de aleaciones de composición equivalente 37

A. M. Mancisidor, P. Álvarez

Efecto de las condiciones del tratamiento térmico en las propiedades mecánicas de piezas de Ti6Al4V fabricadas por Fusión Selectiva por Láser 43

J. Ureña, C. Mendoza, B. Ferrari, Y. Castro, S. Tsipas, A.J. Morales, E. Gordo

Modificación superficial de titanio pulvimetalúrgico mediante recubrimientos aplicados por técnicas coloidales y difusión 53

J. C. Pereira, J. C. Zambrano, M. J. Tobar, A. J. Yáñez, V. Amigó

Desarrollo y caracterización de recubrimientos láser MCrAlY para aplicaciones de barrera térmica 59

I. Fagoaga, G. Barykin, M. Parco

Deposición de materiales en fase sólida 67

E. Martínez, R. Niñerola, V. Petrovic, J. V. Haro

Evaluación de la aleación Ti6Al7Nb procesada con tecnologías de fabricación aditiva (EBM) para su aplicación en el sector biomédico 73

A. Riquelme, P. Rodríguez, M. D. Escalera-Rodríguez, J. Rams

Evaluación de los parámetros de control de láser cladding en recubrimientos AL/SiCp sobre AA6082 81

S. García-Rodríguez, B. Torres, A.J. López, J. Rams

Recubrimientos de acero inoxidable sobre la aleación ZE41 mediante HVOF 95

J. S. Pozo-Antonio, M. J. Tobar, J. M. Amado, A. Yáñez

Fabricación aditiva de AISI 316L mediante deposición directa por láser: diferencias en el comportamiento frente a corrosión respecto a fabricación convencional 103

Modificación superficial de titanio pulvimetalúrgico mediante recubrimientos aplicados por técnicas coloidales y difusión

J. Ureña ⁽¹⁾, C. Mendoza ⁽²⁾, B. Ferrari ⁽²⁾, Y. Castro ⁽²⁾, S. Tsipas ⁽¹⁾, A.J. Morales ⁽¹⁾, E. Gordo ⁽¹⁾

Resumen

El titanio y sus aleaciones son materiales conocidos por su atractiva combinación de propiedades. A pesar de ser los metales preferidos para aplicaciones biomédicas tales como prótesis o implantes para sustitución de tejido óseo, aún presentan aspectos mejorables para estas aplicaciones, como la baja resistencia al desgaste o el elevado módulo elástico. Otras potenciales aplicaciones como en automoción también requieren la mejora de la resistencia al desgaste de estas aleaciones. En este trabajo se aborda la modificación superficial de las aleaciones de titanio para mejorar estos aspectos, manteniendo la resistencia a corrosión y la biocompatibilidad. Los sustratos se han producido mediante prensado uniaxial y sinterización en vacío de polvos de titanio. Como materiales de recubrimiento se han seleccionado TiN, por sus conocidas propiedades frente al desgaste, y Mo, por ser un elemento de aleación betágeno del titanio, que reduce el módulo de elasticidad mediante la formación de fase beta, al tiempo que mejora la resistencia al desgaste. Tanto el TiN como el Mo son biocompatibles. Se han utilizado nanopartículas de TiN y partículas micrométricas de Mo para crear suspensiones acuosas estables que posteriormente se depositan sobre la superficie de los sustratos (en verde o sinterizados) bien mediante deposición electroforética (EPD) o bien mediante pulverización. Las estructuras superficiales finales se forman durante un tratamiento térmico posterior a la deposición de las partículas sobre los sustratos, gracias a la activación de fenómenos de difusión. Las superficies se han caracterizado mediante medida de dureza, difracción de rayos X (DRX) y microestructura mediante microscopía electrónica de barrido.

Palabras clave: Titanio, Modificación superficial, TiN, Mo, EPD, Difusión, Técnicas coloidales, Tecnología de polvos.

Abstract

Titanium and its alloys are well known for its outstanding combination of properties. Nowadays they are the preferred metallic materials for biomedical prosthesis for bone substitution but there are still some concerns related to the low wear resistance of titanium and the high elastic modulus compared to that of human bones. Other potential applications like automotive industry also require high wear resistance. In this work we propose the surface modification of titanium substrates by means of TiN deposition, recognised and used for wear applications, and Mo diffusion, which reduces the elastic modulus of titanium by creating beta phase in the surface. Both TiN and Mo are biocompatible. The substrates were produced by uniaxial pressing and vacuum sintering of titanium powders. TiN nanoparticles and Mo microsized powders were used to produce stable aqueous suspensions to be deposited onto the substrates (green or sintered) by electrophoretical deposition (EPD) or spraying. The consolidated structures are formed during a heat treatment of the deposited layers, thanks to the activation of diffusion processes. The surfaces were characterised by measuring hardness, X-ray diffraction and microstructural evaluation by scanning electron microscopy.

1. Introducción

El titanio y sus aleaciones son materiales conocidos por su atractiva combinación de propiedades. Si bien están considerados como los metales preferidos para las aplicaciones biomédicas, el rendimiento a largo plazo de los implantes quirúrgicos a menudo es restringido por sus propiedades superficiales. Las propiedades tribológicas que ofrece este metal conduce al problema de la reducción de la vida útil de los implantes. Sin embargo, este problema se puede superar en gran medida por medio de revestimientos adecuados [1]. La implantación de iones, el plasma spray, tratamientos superficiales químicos como la nitruración, la carburación y el boronizado; son las técnicas más utilizadas para mejorar la dureza de las superficies del titanio y sus aleaciones, entre otras propiedades [2].

El nitruro de titanio (TiN) fue el primer recubrimiento duro estudiado y comercializado debido a su carácter más noble que el de muchos metales base y a sus buenas propiedades, tales como la dureza, biocompatibilidad, propiedades eléctricas, resistencia a la corrosión y estabilidad térmica [3]. Los

¹ Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, IQMAAB, Universidad Carlos III de Madrid, Avda. Universidad, 30, 28911 Leganés.

jurena@pa.uc3m.es, stsipas@ing.uc3m.es, toni@ing.uc3m.es, elena.gordo@uc3m.es

² Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Campus de Cantoblanco, c/ Kelsen 5, 28049, Madrid.

cmendoza@icv.csic.es, castro@icv.csic.es, bferrari@icv.csic.es

recubrimientos superficiales son sus aplicaciones más relevantes, por ejemplo en herramientas quirúrgicas e implantes, entre otras [4]. Su procesado más relevante es a través de las técnicas PVD, CVD y nitruración. Sin embargo, estos procesos necesitan de condiciones extremadamente altas de presión y temperatura, y los costes son altos. En cambio, entre los métodos no costosos se encuentra la deposición electroforética, EPD; técnica rápida y ecológica capaz de producir revestimientos cerámicos densos, finos y gruesos, a la vez que reproduce la forma del sustrato [5].

Entre las propiedades deseables para el titanio, se encuentra la de un módulo de elasticidad menor, por lo que las aleaciones de titanio beta son ampliamente estudiadas. El molibdeno es un elemento de aleación estabilizador de la fase β del titanio, y su adición mejora el rendimiento mecánico de aleación del titanio, así como disminuye el módulo elástico y aumenta la resistencia a la corrosión [6].

El objetivo de este trabajo es modificar superficialmente, mediante diferentes técnicas y recubrimientos, sustratos de Ti producidos por pulvimetalurgia para mejorar propiedades como la dureza y la resistencia al desgaste mediante la formación de nuevas microestructuras superficiales.

2. Experimental

2.1 Preparación de los sustratos de titanio

Los sustratos se han fabricado a partir de polvo de titanio comercialmente puro (CPTi) de tamaño de partícula $<75\mu\text{m}$ suministrado por GfE Metalle und Materialien GmbH, Nurnberg, y producido por el método HDH (hidruado-dehidruado). En el estudio se han utilizado sustratos en verde y sinterizados, todos ellos preparados en el Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid, siguiendo una ruta establecida en trabajos previos [7], [8]. Para obtener los sustratos en verde se utilizó prensado uniaxial a 600 MPa empleando una matriz cilíndrica de 16 mm de diámetro cuyas paredes fueron lubricadas con estearato de zinc. Para los sustratos sinterizados además de la etapa de prensado, se realizó un ciclo de sinterización en alto vacío (10^{-5} mbar) tal y como se muestra en la Figura 1. Las dimensiones y densidad de los sustratos en verde y sinterizados se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Materiales sustratos. Estado, dimensiones y densidades relativas.

Material	Sustratos	Dimensiones	Densidad (g/cm^3)	Densidad relativa (%)
CPTi	Compactos en verde	$\text{Ø}16 \text{ mm} \times 2.6 \pm 0.1 \text{ mm}$ de espesor	3.8 ± 0.1	84
	Sinterizados	$\text{Ø}15.1 \text{ mm} \times 2.5 \pm 0.1 \text{ mm}$ de espesor	4.3 ± 0.1	95

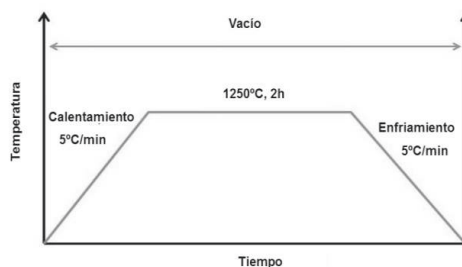


Figura 1. Ciclo de sinterización para la preparación de los sustratos sinterizados de titanio pulvimetalúrgico.

Las superficies de las muestras de Ti sinterizadas fueron preparadas metalográficamente para su posterior recubrimiento. Para ello, se sometieron a una etapa de desbaste con lijas de tamaño comprendido entre 180-1000 μm , seguido de un lavado mediante agua destilada, posterior baño de ultrasonido en etanol, para eliminar cualquier tipo de partícula que pudiera haberse quedado incrustada en los poros, y finalmente a un secado por medio de aire caliente. En cambio, las superficies de las muestras de los compactos de Ti en verde no necesitaron de esta preparación previa a la etapa de deposición del recubrimiento.

2.2 Deposición de los recubrimientos de TiN y Mo para la modificación superficial

Los recubrimientos de TiN se llevaron a cabo mediante deposición electroforética (EPD), de nanopartículas de TiN de tamaño de partícula 20 nm, suministradas por Hefei Kaier Nanometer Energy &

Technology, China; sobre sustratos de titanio sinterizados y pulidos (Figura 2). Para ello se preparó una suspensión en medio 2-propanol, a concentración 1 g/L de TiN y al 1.5% en peso de polietilenimina polímero catiónico empleado como dispersante [9]. La deposición tuvo lugar durante 5 y 10 minutos; proporcionando diferentes espesores de capa.



Figura 2. Deposición de TiN mediante EPD sobre sustratos sinterizados de titanio pulvimetalúrgico.

Por otro lado, se preparó una suspensión acuosa de polvo de Molibdeno de tamaño de partícula entre 1 y 2 micras suministrada por Sigma-Aldrich Chemie GmbH. La suspensión fue preparada en 20 mL al 10% en volumen con pH entre 9 y 10. La estabilidad de la suspensión fue medida por medio del potencial zeta a diferentes pH (2, 4, 6, 8, 10 y 12). Para ello, la cantidad de la suspensión no utilizada para pulverizar, se diluye en KCl 10^{-2} N para alcanzar una concentración de 0.1 g/L. El resto de la suspensión, tras haber permanecido dos horas en un molino para su homogenización, se empleó para pulverizar los sustratos de titanio en verde y/o sinterizados.

2.3 Proceso de difusión mediante tratamiento térmico

Las estructuras superficiales finales fueron obtenidas durante un tratamiento térmico posterior a la deposición de las partículas de TiN y Mo sobre los sustratos de titanio, gracias a la activación de fenómenos de difusión (Figura 3).

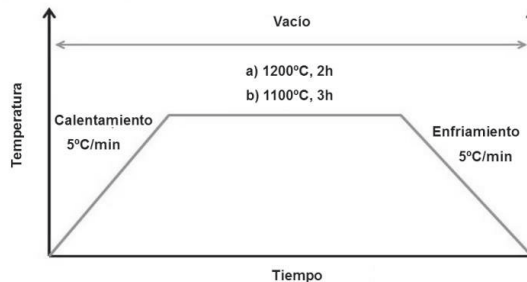


Figura 3. Ciclo de tratamiento térmico para el proceso de difusión de: a) TiN y b) Mo, en los sustratos de titanio pulvimetalúrgico.

2.4 Caracterización superficial y microestructural

Las superficies finales se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y dureza.

Para los análisis de difracción de rayos X, el equipo utilizado fue un difractómetro Philips X'PERT y los datos fueron adquiridos y tratados por medio del software HighScore. Se trabajó con una longitud de onda fija utilizando un haz de rayos X monocromado (radiación $K\alpha$ de Cu, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) y se midieron los ángulos de difracción (θ) en concordancia con la Ley de Bragg. Las medidas se realizaron en condiciones de tensión de 40 kV e intensidad de 40 mA, con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de 2,4s. Para la identificación de los máximos de difracción obtenidos, estos fueron comparados con los patrones de la base de datos PCPDFWIN.

La caracterización superficial de los sustratos modificados mediante deposición de TiN y Mo, y sin modificar, además de su caracterización microestructural, fueron llevadas a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Las imágenes fueron obtenidas a través de un microscopio Philips XL-30 de emisión termoiónica por filamento de Wolframio, empleando una potencia de acelerador de 10 KV. El equipo, provisto de un analizador EDAX DX-4 de espectroscopia de energía de Rayos X dispersados (EDS), permitió el análisis semi-cuantitativo de la composición química.

Los ensayos de nanoindentación se realizaron sobre los sustratos de titanio modificados con capa TiN depositada por EPD cinco minutos y sin modificar, con el fin de su comparación. Se empleó un nanoindentador CETR Bruker con punta de diamante Berkovich de radio 100 nm, incrementando la carga de 0 a 500 mN. Se llevaron a cabo 44 medidas del sustrato sin modificar y 60 medidas en el recubrimiento de TiN del sustrato modificado, a fin de que los resultados se consideraran fiables.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización superficial

La Figura 4 muestra el análisis mediante difracción de rayos X (DRX) de los sustratos de titanio pulvimetalúrgicos modificados con nitruro de titanio y con molibdeno. Los picos 36.5° y 42.5° , correspondiente al TiN (JCPDS No. 00-044-1294, No. 00-038-1420), indican la presencia de la capa depositada por la técnica EPD. Así, el pico 39° corresponde al titanio β (100) y los picos 40° , 58° y 74° corresponden al molibdeno (110, 334 y 211), respectivamente. Los resultados confirman que el Mo ha difundido creando fase β en la superficie de los sustratos de Ti.

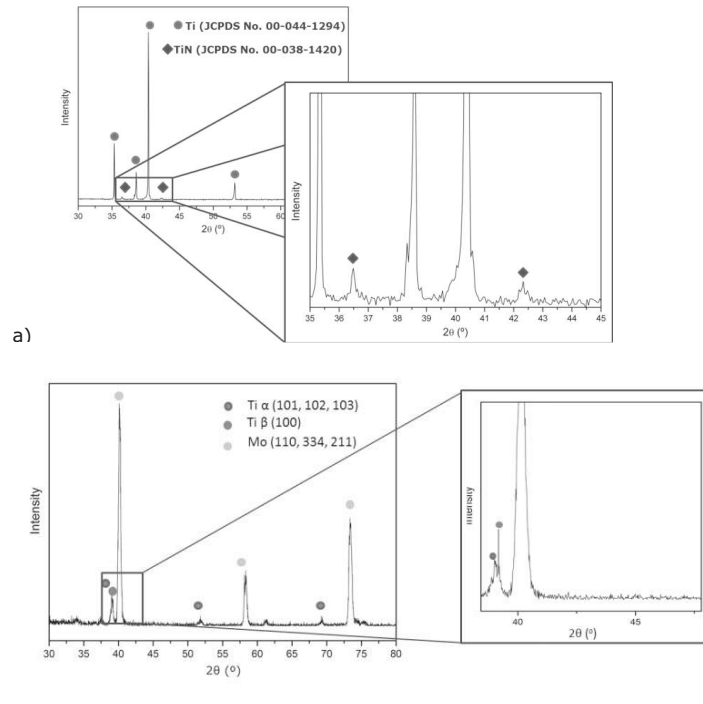


Figura 4. Difractogramas de rayos X de sustratos de Ti pulvimetalúrgico modificado mediante la deposición de capa de: a) TiN por EPD cinco minutos y b) Mo por pulverización.

La presencia de capa sinterizada de nitruro de titanio y de molibdeno se muestra en las imágenes de la Figura 5, ambas depositadas sobre sustrato de titanio sinterizado. Se compara con el material libre de recubrimiento.

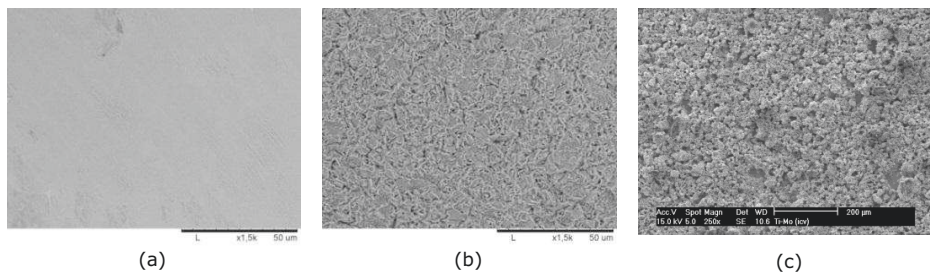


Figura 5. Imágenes de MEB de las superficies de los sustratos de Ti pulvimetalúrgico: a) sin capa, b) con capa TiN sinterizada depositada por EPD cinco minutos y c) con capa Mo depositada por pulverización y

Mediante la Tabla 2 se muestran los valores de dureza obtenidos para el sustrato de titanio con y sin capa. La profundidad de la huella encontrada para el sustrato de titanio fue de casi el doble que la encontrada en el sustrato con capa de TiN; no permitiendo ser observada esta última en el microscopio.

Tabla 2. Dureza y profundidad de huella para sustratos de Titanio pulvimetalúrgico con y sin capa de TiN.

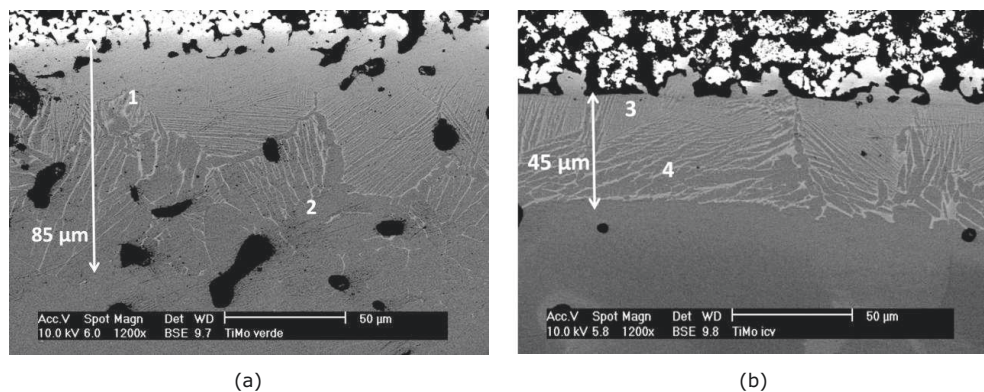
	Ti	Ti-TiN
Dureza	2.8-4.8 GPa	6.5-8.5 GPa
Profundidad de huella	2.7 μm	1.5 μm

3.2 Caracterización microestructural

Para observar las modificaciones microestructurales como resultado de los tratamientos superficiales, se realizaron cortes transversales de las probetas y se analizaron mediante MEB. En la Figura 6 se muestran imágenes y microanálisis de sustratos modificados mediante deposición de Mo. Se observa el gradiente de composición formado por la difusión del molibdeno durante el tratamiento térmico, creándose áreas de difusión de diferentes tamaños, entre 45 μm y 85 μm , dependiendo de si el sustrato se encontraba en verde (mayor espesor) o sinterizado (menor espesor y más uniforme). Mediante la introducción del molibdeno, se obtiene un cambio microestructural creando en el titanio monofásico, α , zonas bifásicas formadas por colonias de $\alpha+\beta$. La Figura 6 muestra la difusión en el compacto en verde y en el sinterizado. En este último, la zona creada es más estrecha pero a la vez más uniforme. Sin embargo, la difusión en el sustrato en verde, presenta mayor alcance que en el sustrato sinterizado debido a la mayor porosidad del primero, y obteniéndose por tanto el cambio microestructural en una sola etapa. El análisis EDS mostrado, realizado en los diferentes sustratos modificados, señala el contenido de molibdeno en varios puntos, confirmando la variación de composición y de microestructura desde la superficie hacia el interior. El trabajo se está completando mediante la medida de dureza y módulo de elasticidad en el corte transversal, así como estudios de corrosión, desgaste y tribocorrosión.

4. Conclusiones o Sumario

Se han obtenido modificaciones superficiales de sustratos de titanio pulvimetalúrgico, en verde y sinterizados, mediante diferentes elementos de difusión y distintas técnicas de deposición de recubrimiento. Así, las propiedades de los materiales han sido modificadas; aumentando la dureza para los sustratos de Ti modificados mediante nitruro de titanio y creando microestructuras $\alpha+\beta$ para los sustratos de Ti modificados con molibdeno. Para este último caso, se han creado gradientes de composición con claros cambios microestructurales en espesores entre 40 μm y 85 μm . Además, la difusión en el sustrato en verde ha sido de mayor alcance que denle el sustrato sinterizado, por lo que se ha obtenido el cambio microestructural en una sola etapa de tratamiento, sin necesidad de sinterización previa.



	1	2	3	4
Mo (wt %)	8.99	1.6	7	4.1
Ti (wt %)	91.11	98.4	93	95.9

Figura 6. Imágenes de MEB mostrando un corte transversal de los sustratos de Titanio pulvimetalúrgico modificados mediante deposición de Mo sobre: a) sustrato en verde y b) sustrato sinterizado; c) análisis EDS (porcentaje en masa) de los puntos indicados en las imágenes a) y b).

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida para la realización de este trabajo al MINECO (proyecto MAT2012-38650-C02-01 y 02) y a la Comunidad de Madrid por el programa MULTIMAT-CHALLENGE, ref. S2013/MIT-2862.

Referencias

- [1] M. Geetha, a. K. Singh, R. Asokamani, and a. K. Gogia, "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009.
- [2] X. Liu, P. K. Chu, and C. Ding, "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 47, no. 3–4, pp. 49–121, 2004.
- [3] D. A. Gomez Hernandez, P. Jurado Ortiz, J. De la Roche Yepes, A. Ruden Muñoz, J. M. Gonzales Carmona, and F. Sequeda Osorio, "Resistencia a la corrosión de recubrimientos a base de titanio y circonio producidos por magnetron Sputtering DC," *Inf. Técnico*, vol. 74, pp. 39–43, 2010.
- [4] N. Y. Kim, Y. B. Son, J. H. Oh, C. K. Hwangbo, and M. C. Park, "TiNx layer as an antireflection and antistatic coating for display," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 128–129, pp. 156–160, 2000.
- [5] L. Besra and M. Liu, "No Title," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 52, pp. 1–61, 2007.
- [6] J. Li, C. Xia, and Y. Gu, "Effect of temperature on microstructure of molybdenum diffusion coating on titanium substrate," *J. Cent. South Univ. Technol.*, vol. 11, no. 1, pp. 15–18, 2004.
- [7] L. Bolzoni, P. G. Esteban, E. M. Ruiz-Navas, and E. Gordo, "Mechanical behaviour of pressed and sintered titanium alloys obtained from master alloy addition powders," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 15, pp. 33–45, 2012.
- [8] L. Bolzoni, T. Weissgaerber, B. Kieback, E. M. Ruiz-Navas, and E. Gordo, "Mechanical behaviour of pressed and sintered CP Ti and Ti-6Al-7Nb alloy obtained from master alloy addition powder," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 20, pp. 149–161, 2013.
- [9] Y. C. and B. F. C. Mendoza, Z. González, "Dispersion and stabilization of TiN and TiC nanoparticles in organic suspensions," *Key Eng. Mater.*, vol. 654, pp. 203–207, 2015.