UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN

METALURGIA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA, NO DESTRUCTIVA Y DE RESISTENCIA AL DESGASTE DE UNA ALEACIÓN Ti-6Al-4V ENVEJECIDA TÉRMICAMENTE

Tesis que para obtener el Grado de

Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta:

ING. CYNTHIA JEMIMAH ÁLVAREZ DÍAZ

Director de Tesis

DR. ALBERTO RUIZ MARINES

Codirector de Tesis

DR. JORGE ANTONIO GONZÁLEZ SÁNCHEZ

Morelia, Michoacán, febrero de 2021

HOJA DE TÍTULO

OFICIO DE ASIGNACIÓN SINODALES

AGRADECIMIENTO

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-México) le agradezco la oportunidad de haber sido beneficiaria de una beca durante mis estudios de maestría y financiamiento para llevar a cabo este proyecto de investigación.

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales (IIMM-UMSNH), a su personal académico y técnico por el apoyo constante en las actividades requeridas, así como a los doctores-investigadores de los cuales tuve el privilegio de aprender, por permitirme desarrollar personal y académicamente.

Al Centro de Investigación en Corrosión (CICCOR-UAC) por ser cede de una estancia académica y por el uso de sus instalaciones.

A mi director de tesis Dr. Alberto Ruíz Marines por la oportunidad y la confianza de trabajar con él, por el apoyo económico para llevar a cabo el proyecto y la estancia académica, por su constante motivación, por los consejos y las enseñanzas durante este proyecto.

A mi co-director de tesis Dr. Jorge Antonio González Sánchez por la confianza, el apoyo tanto económico como personal, los consejos y la paciencia; por involucrarse de lleno y comprometerse con este proyecto.

A los sinodales revisores de tesis: Dr. José Egberto Bedolla Becerril, Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde, Dr. Héctor Guillermo Carreón Garcidueñas y Dra. Noemí Ortíz Lara por sus observaciones y recomendaciones, las cuales siempre enriquecieron este trabajo.

A Dr. Luis Román Dzib Pérez y Dr. Ildefonso Esteban Pech Pech, investigadores del cuerpo académico consolidado: Ciencia e Ingeniería de Corrosión (UNACAM-CA-10) por el apoyo y las facilidades para el uso de microscopía electrónica de LANCIC (Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del patrimonio cultural).

A Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde, Dr. Francisco Vapeani Guerra López, Ing. Simón Valdes Medina e Ing. Maricruz Velázquez Ramos por el apoyo en la realización de los ensayos de desgaste y la facilitación de los equipos pertenecientes al Laboratorio de Fundición y Tribología del IIMM.

A Ing. Francisco Solorio González, M.C. José Antonio Rodríguez López e Ing. Fernando León por el apoyo y ayuda a este proyecto.

DEDICATORIAS

"*We are an impossibility in an impossible universe*"
– Ray Bradbury

Y dentro de lo imposible, me fue posible conocer a mi fan número uno, te dedico esta tesis a ti, porque tus ánimos me llenaron de fuerza y me motivaron a seguir, gracias por recorrer parte del camino conmigo. Un abrazo hasta el infinito abuelita María Palma.

A mis padres, Cande y Marcos, por proveer los medios para desarrollarme profesionalmente, por escucharme, aconsejarme y apoyarme en cada uno de los proyectos que he emprendido en la vida. Por el amor incondicional y paciencia con que me criaron, los valores inculcados y el ejemplo de esfuerzo y superación que me han dado.

A mis abuelos Susana y Heliodoro por ser parte fundamental en mi vida, por ser apoyo y fuente inagotable de amor. A mi familia por avivar mis ánimos y soportar mis ausencias.

A mis amigos del IIMM, todos y cada uno de ustedes fueron parte clave de mi proyecto en el que ayudaron a renovar ideas, a distraerme cuando fuera necesario o a concentrarme cuando más lo necesitaba, además de todo lo que pude aprender de ustedes que me permitió crecer como profesionista y como persona.

A mis amigos de CICORR por la hospitalidad con la que me recibieron, los momentos de convivencia y diversión así como la oportunidad de conocerlos.

ÍNDICE GENERAL

HOJA DE TÍTULO ii
OFICIO DE ASIGNACIÓN SINODALES iii
AGRADECIMIENTO iv
DEDICATORIAS v
ÍNDICE GENERAL vi
ÍNDICE DE FIGURAS ix
ÍNDICE DE TABLAS xiii
LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS xiv
RESUMEN xvi
ABSTRACT xvii
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN 1
1.1 Objetivos 1
1.1.1 Objetivo general 1
1.1.2 Objetivos particulares 2
1.2 Justificación 2
1.3 Hipótesis 3
1.4 Meta científica 3
Capítulo 2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA 4
2.1 Titanio 4
2.1.1 Clasificación por fases 5
2.1.1.1 Aleaciones alfa (α) 5
2.1.1.2 Aleaciones casi alfa 5
2.1.1.3 Aleaciones α + β 5
2.1.1.4 Aleaciones β metaestable 5
2.1.1.5 Aleaciones β 6
2.1.1.6 Aluminuros de titanio 6
2.1.2 Clasificación microestructural por morfología de granos 6
2.1.2.1 Equiaxial 6
2.1.2.2 Laminar 7
2.1.2.3 Bimodal 8
2.1.3 Ti-6Al-4V 8
2.1.3.1 Propiedades 8

2.1.4 Tratamientos térmicos 9
2.1.4.1 Envejecido 10
2.2 Ensayos no destructivos 12
2.2.1 Potencial termoeléctrico o coeficiente de Seebeck (CS) 13
2.2.2 Coeficiente de Seebeck en aleaciones de titanio. 14
2.3 Corrosión 15
2.3.1 La cinética de la corrosión electroquímica 16
2.3.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica 16
2.3.3 *Corrosión de titanio y sus aleaciones* 18
2.4 Desgaste 23
2.4.1 Desgaste adhesivo 24
2.4.2 Desgaste abrasivo 24
2.4.3 Desgaste por fatiga 24
2.4.4 Desgate químico (corrosivo) 24
2.4.5 Desgaste en titanio y sus aleaciones 25
Capítulo 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL 28
3.1 Preparación de muestras 28
3.2 Tratamiento térmico de envejecimiento 28
3.3 Caracterización de probetas envejecidas. 29
3.3.1 Microdureza Vickers 29
3.3.2 Microscopía electrónica de barrido 29
3.3.3 Difracción de Rayos-X 30
3.4 Ensayos no destructivos 30
3.4.1 Potencial termoeléctrico 30
3.4.1.1 Equipo 30
3.4.1.2 Preparación de la muestra 30
3.4.1.3 Calibración 30
3.4.1.4 Mediciones 31
3.5 Caracterización electroquímica 32
3.5.1 Electrolito 32
3.5.2 Preparación de muestras 32
3.5.3 Celda y equipo. 32
3.5.4 Polarización potenciodinámica 33

3.5.5 Espectroscopía de impedancia electroquímica 33
3.5.6 Velocidad de corrosión 33
3.6 Desgaste 34
3.6.1 Preparación de muestras 34
3.6.2 Prueba de desgaste 34
3.6.3 Perfilometría 35
Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 36
4.1 Análisis microestructural. 36
4.1.1 Microscopía electrónica de barrido 36
4.2 Microdureza Vickers 41
4.3 Coeficiente de Seebeck (*CS*) 43
4.4 Caracterización electroquímica 44
4.4.1 Polarización Potenciodinámica 44
4.4.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) 53
4.5 Desgaste 59
4.5.1 Coeficiente de fricción 59
4.5.2 Caracterización de huellas de desgaste y residuos de desgaste 61
4.5.3 Volumen desgastado y tasa de desgaste 71
Capítulo 5 CONCLUSIONES 74
Recomendaciones y trabajo futuro. 76
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Estructura cristalina HCP y BCC del titanio [2]. 4

Figura 2.2 Micrografía de estructura equiaxial de Ti-6Al-4V obtenida por tratamiento de sobreenvejecido [13]..... 7

Figura 2.3 Micrografía de microestructura laminar de Ti-6Al-4V (β recocido) [14]. 7

Figura 2.4 Micrografía de microestructura bimodal de Ti-6Al-4V (por tratamiento de solubilizado y sobreenvejecido) [14]..... 8

Figura 2.5 Micrografías de microestructura de Ti-6Al-4V con sobreenvejecido mostrando precipitados α_2 (Ti_3Al) distribuidos homogéneamente en la fase α (a) equiaxial y (b) bimodal [10]..... 11

Figura 2.6 Variación de la dureza Vickers en función del tiempo de sobreenvejecido [10]. 12

Figura 2.7 Diagrama esquemático del método de medición de coeficiente de Seebeck mediante la técnica de punta caliente [26]..... 13

Figura 2.8 Mediciones de CS por técnica de punta caliente en una aleación de Ti-6Al-4V con microestructura equiaxial y Widmanstätten sobreenvejecida a diferentes temperaturas y diferentes tiempos de envejecido [27]. 14

Figura 2.9 Efecto del tiempo de envejecido en microdureza Vickers y CS causado por el tratamiento térmico de envejecido a 545 °C [26]. 15

Figura 2.10 Celda electroquímica convencional de 5 bocas con 3 electrodos, entrada para termómetro y entrada para flujo de gases [30]. 17

Figura 2.11 Modelo de circuito eléctrico equivalente de corrosión de interfase metal/electrolito simple [29]..... 17

Figura 2.12 Curvas de polarización potenciodinámica de las muestras C90, C40, C10 y C0 en NaCl al 0.9% a 37 °C [32]. 19

Figura 2.13 Curvas de polarización potenciodinámica de las muestras C90, C40, C10 y C0 en HCl 1.5M a 37 °C [32]. 19

Figura 2.14 Pérdida de masa contra tiempo de exposición de las muestras C90, C40, C10 y C0 en HCl 3.5M a 36 °C [32]..... 20

Figura 2.15 Micrografías de picaduras por corrosión en la aleación Ti-6Al-4V en microestructura bimodal [32]. 21

Figura 2.16 Micrografía de picadura por corrosión en Ti-6Al-4V [36]. 22
Figura 2.17 Diagrama de Nyquist para aleación Ti-6Al-4V ELI tratada térmicamente en solución Ringer a 25 °C [38]. 23
Figura 2.18 Resultados de los ensayos de desgaste de Ti-6Al-4V [45]. 25
Figura 2.19 Superficies desgastadas de muestras probadas a 100 N y (a) 0.3 m/s y (b) 0.8 m/s [45]. 26
Figura 2.20 Velocidad de desgaste en función de la velocidad de deslizamiento en aleaciones de titanio [46] 27
Figura 3.1 Distribución de probetas para ensayos de corrosión y desgaste. 28
Figura 3.2 Diagrama temperatura contra tiempo del tratamiento de envejecimiento [11]. . 29
Figura 3.3 Curva de calibración del equipo del coeficiente de Seebeck. 31
Figura 3.4 Equipo para pruebas de desgaste por deslizamiento con geometría pin-on-ring. 34
Figura 4.1 Micrografías de microestructura bimodal a diferentes tiempos de envejecimiento: a) 0 h (metal base, MB), b) 100 h, c) 200 h, d) 480 h, e) 720 h, 2000x. 36
Figura 4.2 Gráfica de variación de fracción volumétrica de fase α y fase β con respecto al tiempo de envejecimiento. 38
Figura 4.3 Micrografía mediante MEB de a) MB con análisis químico elemental de b) Al y c) V, micrografía a d) 200 h de envejecimiento y análisis químico elemental de e) Al y f) V. 38
Figura 4.4 Análisis químico de perfil lineal a través de granos de fase α y fase $\alpha+\beta$ del a) MB y b) 480 h de envejecimiento. 39
Figura 4.5 a) Imagen mediante MEB a 4000x de 480 h de tratamiento de envejecimiento y b) análisis químico elemental de vanadio. 40
Figura 4.6 Micrografías mediante MEB de partículas de precipitados de Ti_3Al (α_2) en muestra con tratamiento térmico de envejecimiento de a) 100 h, b) 200, c) 480 y d) 720 h. 41
Figura 4.7 Variación de la microdureza con respecto al tiempo de envejecimiento. 42
Figura 4.8 Coeficiente de Seebeck en función del tiempo de envejecimiento. 43

Figura 4.9 Curvas de polarización potenciodinámica de Ti-6Al-4V a 0 (metal base, MB), 100, 200, 480 y 720 h de envejecimiento en solución de plasma sintético sin oxígeno disuelto a 25 °C. 45
Figura 4.10 Variación de la densidad de corriente de corrosión con respecto al tiempo de envejecimiento en plasma sintético sin oxígeno disuelto a 25 °C. 46
Figura 4.11 Curvas de polarización potenciodinámica de Ti-6Al-4V a 0, 100, 200, 480 y 720 h de envejecimiento en solución de plasma sintético a 25 °C. 47
Figura 4.12 Variación de la densidad de corriente de corrosión con respecto al tiempo de envejecimiento en solución de plasma sintético a 25 °C. 49
Figura 4.13 Curvas de polarización potenciodinámica de Ti-6Al-4V a 0, 100, 200, 480 y 720 h de envejecimiento en solución de plasma sintético a 37 °C. 50
Figura 4.14 Variación de la densidad de corriente de corrosión con respecto al tiempo de envejecimiento en solución de plasma sintético a 37 °C. 51
Figura 4.15 Variación en la velocidad de corrosión en mm/año con respecto al tiempo de envejecimiento. 53
Figura 4.16 Resultados de impedancia (Diagrama de Nyquist) de las muestras en la solución de plasma artificial con oxígeno a 37 °C después de 0, 100, 200, 480 y 720 h de envejecimiento. 54
Figura 4.17 Circuito eléctrico equivalente que simula el comportamiento de la interfase electrificada Ti-6Al4V – electrolito [60]. 55
Figura 4.18 Diagrama de Bode, de variación de la impedancia absoluta y el ángulo de fase con respecto a la frecuencia para las muestras en la solución de plasma artificial con oxígeno a 37 °C después de 0, 100, 200, 480 y 720 h de envejecimiento 56
Figura 4.19 Variaciones de la resistencia a la polarización 1 con respecto al envejecimiento. 57
Figura 4.20 Variaciones de la resistencia a la polarización 2 con respecto al tiempo de envejecimiento. 58
Figura 4.21 Coeficiente de fricción del MB en desgaste a 0.2 y 0.7 m/s de velocidad de deslizamiento. 59

Figura 4.22 Coeficiente de fricción de la condición a a) 100 h, b) 200 h, c) 480 h y d) 720 h de tratamiento de envejecimiento en desgaste a 0.2 y 0.7 m/s de velocidad de deslizamiento. 60
Figura 4.23 Micrografía de a) huella de desgaste del MB a 0.2 m/s con análisis químico elemental de b) titanio, c) aluminio, d) vanadio, e) oxígeno y f) hierro a 1000x. 62
Figura 4.24 Imagen mediante MEB de la huella de desgaste de la aleación a 100 h de tratamiento térmico con a) 0.2 m/s, b) 0.7 m/s de velocidad de deslizamiento a 500x. 63
Figura 4.25 Microanálisis de la a) huella de desgaste con 0.2 m/s de velocidad de deslizamiento en Ti-6Al-4V con 200 h de envejecimiento, b) EDS del punto 1, c) EDS del punto 2 y d) EDS del punto 3. 64
Figura 4.26 Micrografía de a) huella de desgaste con velocidad de deslizamiento de 0.7 m/s en Ti-6Al-4V envejecido por 480 h con análisis químico elemental de b) titanio, c) aluminio, d) vanadio, e) oxígeno y f) hierro. 65
Figura 4.27 Imagen mediante MEB de la huella de desgaste a 720 h de tratamiento térmico con a) 0.2 m/s y b) 0.7 m/s de velocidad de deslizamiento a 500x. 66
Figura 4.28 Imagen mediante MEB de los residuos de desgaste del MB. 67
Figura 4.29 Imágenes mediante MEB de los residuos de desgaste de la condición metalúrgica con velocidades de deslizamiento variadas: a) 100 h a 0.2 m/s, b) 200 h a 0.7 m/s, c) 480 h a 0.2 m/s y d) 720 h a 0.7 m/s. 68
Figura 4.30 a) Análisis químico elemental de los residuos de desgaste del tratamiento térmico a 100 h de elementos b) titanio, c) aluminio, d) cromo, e) hierro y f) oxígeno a 250x. 69
Figura 4.31 Difractograma de residuos de desgaste. 70
Figura 4.32 Tasa de desgaste por condición metalúrgica con respecto a la velocidad de deslizamiento del ensayo. 73

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Composición química Ti-6Al-4V (%peso) [11]. 9
Tabla 2.2 Propiedades físicas de Ti-6Al-4V [2]. 9
Tabla 2.3 Propiedades mecánicas de Ti-6Al-4V [2]. 9
Tabla 2.4 Tratamientos térmicos para aleaciones de titanio $\alpha+\beta$ [16]. 10
Tabla 2.5 Tratamiento de sobreenvejecido para Ti-6Al-4V [16]. 11
Tabla 3.1 Valores de potencial termoeléctrico y microvoltaje para calibración de equipo. 30
Tabla 3.2 Contenido de sales para solución de plasma artificial [48]. 32
Tabla 4.1 Fracción volumétrica de fase α y fase β con respecto al tiempo de envejecimiento. 37
Tabla 4.2 Mediciones de microdureza a distintos tiempos de tratamiento térmico. 42
Tabla 4.3 Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión con respecto del tiempo de envejecimiento en condiciones de electrolito sin oxígeno disuelto a 25 °C. 45
Tabla 4.4 Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión con respecto al tiempo de envejecimiento en solución de plasma sintético a 25 °C. 48
Tabla 4.5 Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión con respecto al tiempo de envejecimiento en solución de plasma sintético a 37 °C. 51
Tabla 4.6 Velocidades de corrosión en diferentes condiciones de electrolito. 52
Tabla 4.7 Parámetros de impedancia para los distintos tiempos de tratamiento térmico en plasma sintético a 37 °C. 56
Tabla 4.8 Coeficiente de fricción a velocidad baja y alta con relación al tiempo de envejecimiento de la probeta. 61
Tabla 4.9 Volumen desgastado por velocidad de deslizamiento y condición metalúrgica. 71
Tabla 4.10 Cálculo de tasa de desgaste para velocidad de deslizamiento bajo y alto, con respecto al tiempo de envejecimiento. 72

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

°C	Grados Celsius
$\|Z\|$	Impedancia absoluta
A	Amperio
ASM	American Society of Metals
ASTM	Sociedad Americana para pruebas y Materiales (American Society for Testing and Materials)
BCC	Cúbica centrada en las caras (Body-Centered Cubic)
C	Capacitancia
C	Coulomb
CA	Corriente alterna
CD	Corriente directa
cm	Centímetros
cm^2	Centímetro cuadrado
cm^3	Centímetro cúbico
d	Distancia
DRX	Difracción de Rayos-X
E	Potencial
E_{corr}	Potencial de corrosión
EDS	Espectroscopía de Energía Dispersada (Energy Dispersive Spectroscopy)
EFC	Elemento de Fase Constante
EIE	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
ELI	Intersticiales extra bajos (Extra Low Interstitials)
F	Constante de Faraday
F	Faradio
FRA	Analizador de respuesta de frecuencia (Frequency Response Analyzer)
g	Gramos
GPa	Gigapascal
h	Hora
HCP	Hexagonal compacta (Hexagonal Close-Packed)
HV	Microdureza Vickers
Hz	Hertz
I	Inductancia
i_{corr}	Densidad de corriente de corrosión
ISO	Organización Internacional de Normalización o Estandarización (International Organization for Standardization)
J	Joule
K	Kelvin
Kg	Kilogramos
L	Litros
m	Metros
M	Mol
MB	Metal base

MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
min	Minuto
mm	Milímetro
MPa	Megapascal
mV	Milivoltio
N	Newton
n	Número de electrones
nm	Nanómetro
pH	Potencial de hidrógeno
PM	Peso molecular
PTE	Potencial termoeléctrico
R	Resistencia
S	Coeficiente de Seebeck
s	Segundo
SCE	Electrodo de referencia de calomel (Saturated Calomel Electrode)
T_β	Temperatura de transición
V	Voltaje
v_{corr}	Velocidad de corrosión
vol_p	Volumen perdido
vol.	Volumen
W	Watt
Z'	Impedancia real
Z''	Impedancia imaginaria
α_2	Precipitado de composición estequiométrica Ti_3Al
ΔV	Diferencial de voltaje
ΔT	Diferencial de temperatura
ρ	Densidad
μA	Microamperio
μm	Micrómetro
μV	Microvoltio
μ_r	Coeficiente de fricción
Ω	Ohm

RESUMEN

La aleación Ti-6Al-4V se destaca por tener bajo peso, alta resistencia mecánica y a la corrosión. En las aplicaciones biomédicas como implantes ortopédicos, éstas estarán sometidos a diferentes solicitaciones estáticas o dinámicas. Para aplicaciones biomédicas, la resistencia a la corrosión y al desgaste son características importantes para seleccionar el tipo de implante y la aleación de la que será hecho. Por lo que es necesario optimizar las propiedades mecánicas, mediante tratamientos térmicos para modificar la microestructura. La precipitación de nanopartículas (α_2) con composición Ti_3Al durante un tratamiento térmico de envejecimiento en un rango de temperaturas de 500 a 600 °C contribuye a un aumento en la dureza de la aleación.

En el presente trabajo se investigó el efecto de la precipitación de α_2 en una aleación Ti-6Al-4V con microestructura bimodal la cual fue envejecida por diferentes tiempos y sometida a ensayos de resistencia a la corrosión en plasma sintético a temperatura ambiente y corporal, así como desgaste sin lubricación por deslizamiento. También se investigó a la técnica no destructiva de potencial termoeléctrico (PTE) para determinar el coeficiente de Seebeck (CS) de las muestras como una alternativa para detectar los cambios microestructurales causados por un envejecimiento térmico en la aleación Ti-6Al-4V en forma no destructiva.

El resultado del análisis microestructural mostró diferencias en la cantidad de precipitados α_2 por grano, esto se reflejó en la microdureza, de tal forma que a mayor cantidad de precipitados mayor dureza (a 200 h), en este tiempo se dio el mayor CS lo que indica que las mediciones de PTE son sensibles a la precipitación. Del análisis de mediciones de polarización potenciodinámica e impedancia electroquímica se encontró que la cantidad de fase α y β afecta las propiedades de la capa pasiva siendo el tiempo de 480 h la condición con mayor resistencia a la corrosión tanto a 25 °C como 37 °C. En el caso de los estudios tribológicos se encontró que el principal mecanismo de desgaste es el oxidativo, el cual se refleja en la disminución de coeficiente de fricción y disminución de la tasa de desgaste con el aumento de la velocidad de deslizamiento, así también la caracterización de los residuos de desgaste comprobó la formación de óxidos y desprendimiento de partículas metálicas.

Palabras clave: Ti-6Al-4V, PTE, resistencia a la corrosión, resistencia al desgate.

ABSTRACT

Ti-6Al-4V alloy stands out for having a low weight, its high mechanical and corrosion resistance. In biomedical applications such as orthopedic implants, which implies the alloy will be subjected to different static or dynamic stresses. For biomedical applications, corrosion and wear resistance are important characteristics in selecting the type of implant and the alloy from which it will be made. Therefore, it is necessary to optimize the mechanical properties, through heat treatments to modify the microstructure. The α_2 nanoparticle precipitation with a Ti_3Al composition produced by an aging heat treatment in a temperature range from 500 to 600 °C contributes to an increase in the hardness of the alloy.

In the present work, the effect of α_2 precipitation in a Ti-6Al-4V alloy with bimodal microstructure was investigated after being aged after different holding times and subjected to corrosion resistance tests in artificial plasma at room and body temperature, as well as the wear behavior under dry condition. The non-destructive technique of thermoelectric potential (TEP) was also investigated to determine the Seebeck coefficient (SC) of the samples as an alternative to detect the microstructural changes caused by thermal aging in the Ti-6Al-4V alloy in a non-destructive way.

The microstructural analysis showed differences in the number of precipitates α_2 per grain, this was reflected in the microhardness, in such a way that the greater the number of precipitates, the greater the hardness (at 200 h), at this time the higher the SC which indicates that TEP measurements are sensitive to precipitation. From the analysis of potentiodynamic polarization measurements and electrochemical impedance spectroscopy, it was found that the amount of α and β phase affects the properties of the passive layer, after aging 480 h the corrosion resistance peaked both at 25 °C and 37 °C. In tribological studies it was found that the main wear mechanism is oxidative, which is reflected in the decrease in coefficient of friction and as a decrease in the wear rate with the increase in the sliding speed, thus the debris characterization demonstrated the formation of oxides and the detachment of metallic particles.

Keywords: Ti-6Al-4V, TPE, corrosion resistance, wear resistance.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

El titanio fue descubierto por William Gregor en 1917 en la arena negra magnética ilmenita. Es el cuarto metal más abundante en la tierra, conforma cerca del 0.63% de la corteza terrestre. Las principales características que convierten al titanio y sus aleaciones en un material atractivo para diferentes aplicaciones en la ingeniería son: baja densidad, alta resistencia mecánica, buena resistencia a la corrosión y erosión en diferentes medios, buena resistencia a la oxidación, y una resistencia moderada a altas temperaturas [1-3].

Tanto el titanio como sus aleaciones son también usados en el campo biomédico por sus propiedades y sobre todo por la biocompatibilidad mostrada [4, 5]. Es sabido que la respuesta del cuerpo a cualquier tipo de material biocompatible es el de un rechazo, porque lo reconoce como un material extraño [6]. La aceptación biológica de estos materiales extraños por parte de los tejidos vivos es esencialmente controlada por la interfase formada por el material y los fluidos corporales; en el caso de un metal se genera espontáneamente una doble capa eléctrica con los electrolitos corporales [7, 8]. La superficie no es solo el término de una sustancia, sino una zona límite en contacto con otras sustancias. La actividad de la superficie puede variar por efecto de acciones mecánicas, químicas (decoloración, contaminación, corrosión, oxidación, etc.), mecano-químicas, termo-mecánicas, tribológicas y biotribológicas (desgaste y toxicidad por residuos de desgaste, fricción, etc.) hasta físicas y biofísicas [9].

Ya que las aleaciones empleadas comúnmente para fabricar prótesis siguen bajo estudio y constante búsqueda de la mejora de sus propiedades, en el presente trabajo se pretende aumentar la resistencia al desgaste de la aleación Ti-6Al-4V sin comprometer su alta resistencia a la corrosión, esto por medio de un envejecimiento que precipita partículas de Ti_3Al (α_2) asociadas al aumento de la dureza de la aleación.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Estudiar el efecto en una aleación de Ti-6Al-4V causado por la precipitación de partículas α_2 (Ti_3Al) ocasionada por un tratamiento térmico de envejecimiento a una temperatura de 545 °C en las propiedades físicas, mecánicas y comportamiento electroquímico entre las que se tienen resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, coeficiente de Seebeck y dureza.

1.1.2 Objetivos particulares

- Caracterizar por medio de microscopía electrónica de barrido las probetas envejecidas en los diferentes tiempos.
- Caracterizar cambios microestructurales a través de mediciones del coeficiente de Seebeck mediante mediciones de potencial termoeléctrico.
- Determinar el efecto de los precipitados α_2 (Ti_3Al) en el comportamiento electroquímico de la aleación usando una solución de plasma artificial y una metodología experimental de acuerdo con la norma ISO 10993-15:2001.
- Determinar el efecto de los precipitados α_2 (Ti_3Al) en la aleación Ti-6Al-4V en la resistencia al desgaste por deslizamiento no-lubricado usando la técnica pin-on-ring. Caracterizar por microscopía electrónica de barrido, difracción de Rayos X y perfilometría los productos de desgaste y las características de las superficies desgastadas.

1.2 Justificación

En años recientes, se ha estudiado el efecto de los tratamientos térmicos realizados en la aleación Ti-6Al-4V y se ha encontrado la formación de precipitados de α_2 (Ti_3Al) dentro de la fase α y en forma coherente con ella, Lee y col. [10] encontraron la formación de este tipo de precipitados cuando realizó un envejecimiento a una temperatura de 545 °C y un tiempo de permanencia de 200 h. Los autores observaron una mejora ligera en el rendimiento balístico de la aleación, los autores atribuyeron esto a la mejora de la resistencia a la tensión y esfuerzo cortante dinámico.

Barajas [11] siguiendo la metodología de Lee y colaboradores para precipitar la fase α_2 en una aleación de Ti-6Al-4V en forma de placa con arreglos microestructurales diferentes, equiaxiado y bimodal; como consecuencia de esto, obtuvo un aumento en la dureza del material, sin embargo, de las pruebas de tensión cuasi estática, el autor reporta que la aleación se fragilizó ya que la ductilidad de la aleación disminuyó considerablemente.

Lee y col. [12] también analizaron las propiedades mecánicas y la capacidad de amortiguación como consecuencia de la precipitación de α_2 (Ti_3Al), los autores encontraron

una disminución en la tenacidad a la fractura. Sin embargo, la precipitación hasta en un 42% para las microestructuras Widmanstätten y equiaxial mejoró hasta en un 42% la capacidad de amortiguamiento de la aleación. Esta mejora en la capacidad de amortiguamiento es sumamente importante en la compatibilidad hueso/implante. Los autores refieren la importancia que tiene la precipitación de la partícula α_2 (Ti_3Al) en la aleación lo cual podría usarse como una alternativa de uso como implante, sin embargo, se cuestionan los efectos de esta precipitación en la resistencia a la corrosión y la resistencia al desgaste, por lo que se necesitan más estudios en la línea de investigación del efecto de esta precipitación en estas propiedades.

1.3 Hipótesis

La aleación Ti-6Al-4V presenta endurecimiento por solución sólida y por precipitación. El aumento de la cantidad de precipitados α_2 producidos por envejecimiento está asociado a un endurecimiento sustancial de la aleación y a cierta variación en las fases.

Por esto se considera que se obtendrá una mayor resistencia al desgaste en virtud de un aumento en la dureza derivado de la precipitación de α_2 y el aumento de la resistencia a la corrosión por efecto del aumento de porcentaje de la fase α.

1.4 Meta científica

- Relacionar los diferentes parámetros estudiados como densidad de corriente de corrosión, coeficiente de fricción, pérdida de volumen por desgaste, Coeficiente de Seebeck y microdureza a la precipitación de partículas de α_2 (Ti_3Al).
- Mejorar las propiedades tribológicas de la aleación al disminuir en un 10% el volumen perdido por efecto de desgaste.
- Mantener o mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación.
- Determinar si el coeficiente de Seebeck puede ser usado para monitorear los cambios microestructurales por efecto de la precipitación de partículas α_2 (Ti_3Al).

CAPÍTULO 2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Titanio

Desde el descubrimiento de este elemento ha tenido un aumento en su uso en diversas industrias. Sus propiedades físicas, mecánicas, químicas y biológicas lo hacen destacar y lo posicionan como uno de los metales más usados en el planeta. Su alta sensibilidad a impurezas ha propiciado una amplia gama de aleaciones con base en titanio, esto debido a sus características microestructurales.

El titanio presenta dos estructuras cristalinas elementales: cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y hexagonal compacta (HCP) mostradas en la Figura 2.1 con los parámetros de red: para HCP a = 0.295 nm, c = 0.468 nm y para BCC a = 0.332 nm [2, 3]. Existe en dos modificaciones alotrópicas, a altas temperaturas β (BCC) es estable entre 882 °C hasta su punto de fusión de 1668 °C. La modificación α (HCP) existe a temperaturas por debajo de 882 °C [1].

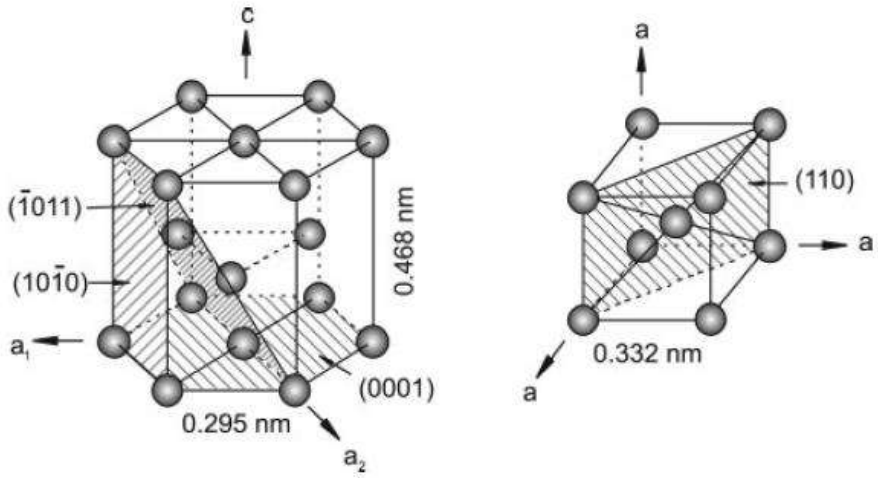

Figura 2.1 Estructura cristalina HCP y BCC del titanio [2].

Al tener dos estructuras elementales tan diferentes, le confiere propiedades distintas por zonas dependiendo de la microestructura presente en la zona estudiada. Como propiedades principales tiene la baja densidad, alta dureza, además se conoce la formación de una capa pasiva característica de óxido de titanio, la cual está asociada a la alta resistencia a la corrosión.

Algunas de estas características son necesarias para ciertas aplicaciones, así las principales industrias que han aprovechado éstas propiedades del titanio y a sus aleaciones son la industria química y de procesos, biomédica, aeronáutica, automotriz, entre otras [1].

2.1.1 Clasificación por fases

La clasificación tanto del titanio como de sus aleaciones es con base en las adiciones de elementos aleantes y las fases presentes, Joshi [1] propone la siguiente clasificación:

2.1.1.1 Aleaciones alfa (α)

Aleaciones de fase única, en solución sólida endurecida por estabilizadores α o elementos aleantes neutros. Presentan buena estabilidad y buenas propiedades a altas temperaturas. No son apropiadas para modificaciones microestructurales por tratamiento térmico.

2.1.1.2 Aleaciones casi alfa

Pequeñas adiciones de estabilizadores β (1-2%) mejoran dureza y manipulación, teniendo alta dureza como las aleaciones α+β y la resistencia al creep de las aleaciones α.

2.1.1.3 Aleaciones α + β

Estas aleaciones contienen estabilizadores β (4-6%). Aleaciones β pueden ser tratadas térmicamente para desarrollar microestructuras diferentes con propiedades mecánicas variadas. La aleación Ti-6Al-4V, pertenece a esta clase, siendo la aleación base titanio más usada.

2.1.1.4 Aleaciones β metaestable

Aleaciones que contienen de 10 a 15% de estabilizador de fase β, esta fase se encuentra retenida a temperatura ambiente en condición metaestable. Conservan alta dureza, tenacidad, entre otras propiedades en un rango alto de temperatura. Contienen pequeñas cantidades de estabilizadores α como elementos de endurecimiento.

2.1.1.5 Aleaciones β

Aleaciones con gran adición de estabilizadores β (30%) resultando en retención de β estable a temperatura ambiente. Tienen alta densidad y poca ductilidad.

2.1.1.6 Aluminuros de titanio

Diferentes aleaciones intermetálicas se han desarrollado con buenas propiedades como buena ductilidad y resistencia. Como base tienen los compuestos intermetálicos Ti_3Al (α_2) y TiAl (γ). Las aleaciones con base en Ti_3Al (α_2) normalmente contienen grandes cantidades de Nb y adiciones de estabilizadores β. TiAl también se alea con estabilizadores β en cantidades limitadas. Poseen excelentes propiedades a altas temperaturas y buena resistencia a la oxidación, pero presentan baja ductilidad y resistencia a la fractura.

2.1.2 Clasificación microestructural por morfología de granos

Dependiendo de la estructura de α, la fabricación, tratamiento térmico o mecanizado del titanio y sus aleaciones será el tipo de morfología o morfologías que presente. Éstas tendrán un alto impacto en el comportamiento mecánico de la aleación.

En el caso del titanio y sus aleaciones las microestructuras principales son [9]:

- Bimodal,
- Equiaxial fina,
- Laminar fina,
- Equiaxial gruesa y
- Laminar gruesa

2.1.2.1 Equiaxial

Microestructura equiaxial normalmente tendrá alta ductilidad, así como buena resistencia a la fatiga y son preferencialmente usados para deformación superelástica [2]. Se muestra micrografía de la microestructura equiaxial en la Figura 2.2.

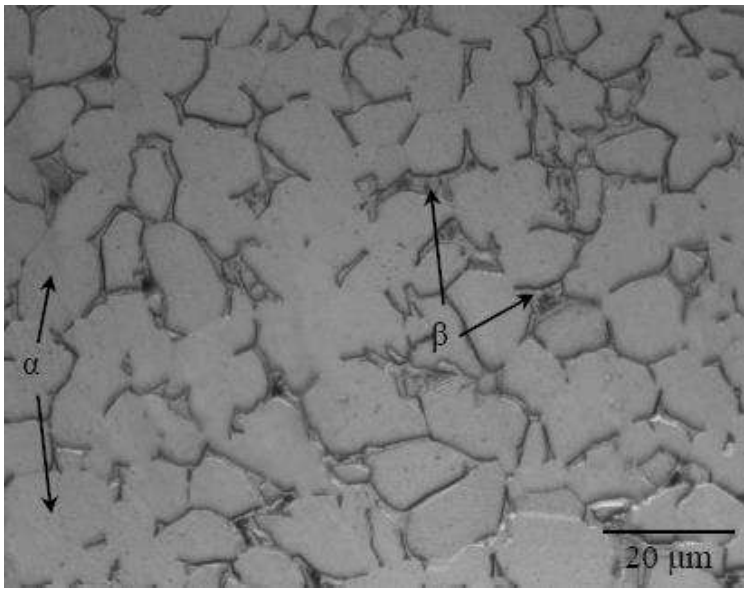

Figura 2.2 Micrografía de estructura equiaxial de Ti-6Al-4V obtenida por tratamiento de sobreenvejecido [13].

2.1.2.2 Laminar

La microestructura laminar se caracteriza por alta resistencia a la fractura y presenta superioridad en resistencia al creep y crecimiento de grieta por fatiga [2]. Se muestra una micrografía de la estructura laminar en la Figura 2.3.

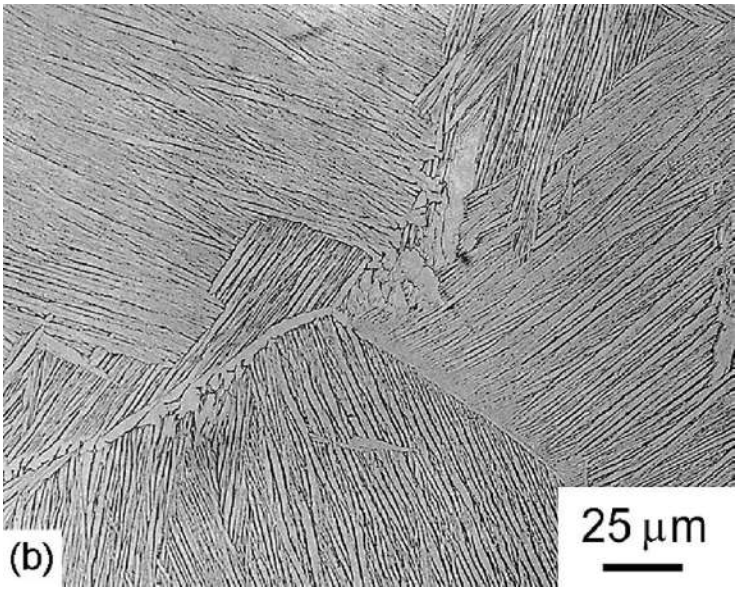

Figura 2.3 Micrografía de microestructura laminar de Ti-6Al-4V (β recocido) [14].

2.1.2.3 Bimodal

Se puede considerar una combinación de la microestructura laminar y equiaxial como se muestra en la Figura 2.4, por esto, sus propiedades resultan ser la sumatoria de las ventajas de ambas microestructuras, por lo que exhiben un perfil de propiedades bien balanceado [2].

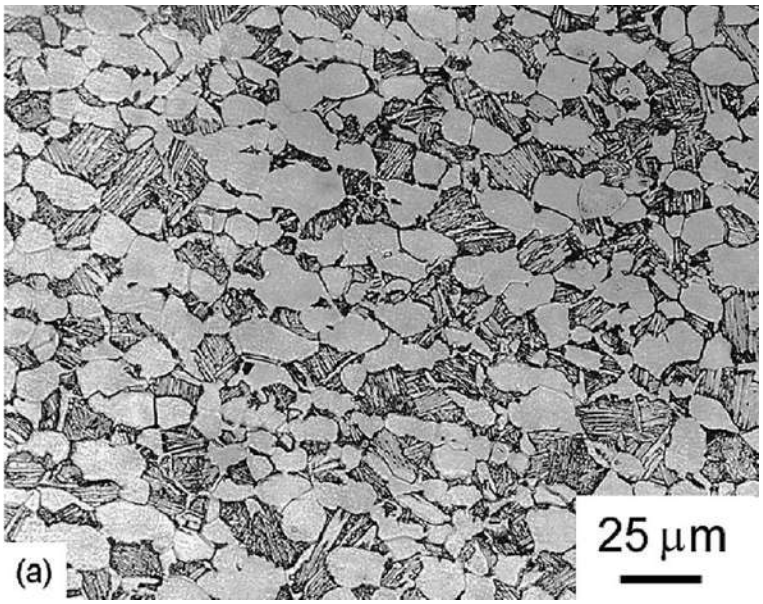

Figura 2.4 Micrografía de microestructura bimodal de Ti-6Al-4V (por tratamiento de solubilizado y sobreenvejecido) [14].

2.1.3 Ti-6Al-4V

Aleación perteneciente a la clase α+β, que dependiendo de la aplicación será la formulación química. El contenido de oxígeno puede variar de 0.08 a 0.2% en peso, el nitrógeno puede ser ajustado hasta 0.05%, el contenido de aluminio puede alcanzar hasta 6.75% y el vanadio hasta 4.5%. Existe una relación entre contenido de elementos aleantes y la resistencia, particularmente el oxígeno y nitrógeno a mayor concentración, mayor resistencia. Por lo tanto, a menores adiciones de aluminio, oxígeno y nitrógeno se da una mejora en la ductilidad, dureza, resistencia a la corrosión y resistencia al crecimiento de grieta [15].

2.1.3.1 Propiedades

Las propiedades de esta aleación son específicas principalmente dadas por la microestructura que tiene por efecto de tratamiento térmico y de acuerdo con la composición de la aleación (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Composición química Ti-6Al-4V (%peso) [11].

Al	V	Fe	H	N	O	C	Y	Ti
6.48	4.15	0.18	0.001	0.004	0.180	0.004	<0.001	Balance

Algunas de sus propiedades físicas y mecánicas se encuentran en la Tabla 2.2 y Tabla 2.3 respectivamente.

Tabla 2.2 Propiedades físicas de Ti-6Al-4V [2].

Densidad [g/cm^3]	Punto de fusión [°C]	Calor específico [J/Kg · cm]	Resistencia eléctrica [Ohm · cm]	Conductividad térmica [W/m · K]
4.42	1649	560	170	7.2

Tabla 2.3 Propiedades mecánicas de Ti-6Al-4V [2].

Esfuerzo de fluencia [MPa]	Esfuerzo de tensión [MPa]	Elongación [%]	Módulo elástico [GPa]	Dureza [HV]
800-1100	900-1200	13-16	110-140	300-400

Presenta buenas propiedades de resistencia a la corrosión y baja toxicidad por su poca liberación de iones, gracias a la formación de una densa capa pasiva (mayormente de TiO_2) [13].

2.1.4 Tratamientos térmicos

La microestructura de la aleación Ti-6Al-4V se ha mostrado altamente sensible a variaciones de temperatura, resultando en una variedad de microestructuras y combinaciones de éstas y sus fases. Como ejemplo de esto la temperatura del tratamiento térmico de solubilizado y la velocidad de enfriamiento pueden modificar la fracción de α en la aleación.

Al pertenecer a la clase α + β, que es clasificada como la más común y versátil de las clases de titanio, hay tratamientos térmico típicos con base en la microestructura que se desea obtener como los mostrados en la tabla 2.4 validados por ASM [16].

Tabla 2.4 Tratamientos térmicos para aleaciones de titanio α+β [16].

Tratamiento térmico	Ciclo	Microestructura
Recocido dúplex	Solubilizado a 50-75 °C por debajo de T_β, enfriado al aire y envejecido por 2 a 8 h y de 540 a 675 °C	α, regiones Widmanstätten α+β.
Solubilizado y envejecido	Solubilizado a ~40 °C por debajo de T_β, enfriado con agua y envejecido de 2 a 8 h de 535 a 675 °C.	α, α' o una mezcla α+β
Recocido beta	Solubilizado a ~15 °C por encima de T_β, enfriado al aire y estabilizado de 650 a 760 °C por 2 h.	Colonias de Widmanstätten α+β
Beta templada	Solubilizado a ~15 °C por encima de T_β, enfriado con agua y templado de 650 a 760 °C por 2 h.	α' templada
Recocido de recristalización	A 945 °C por 4 h, enfriado a 50 °C/h hasta 760 °C, enfriado al aire.	α equiaxial con β en los puntos triples de límites de grano.
Laminado recocido	Deformación en caliente de fase α+β más recocido a 705 °C desde 30 min hasta varias horas y enfriado al aire.	Recristalización incompleta en α con fracciones de pequeñas partículas β.

Al llevar la aleación a una temperatura un poco por debajo de la temperatura de transición de β y después enfriarla de forma rápida se asegura una retención de la fase β que estará en condición metaestable. Generalmente estas aleaciones son termodinámicamente inestables sin embargo esta inestabilidad puede usarse a ventaja al permitir ciertas reacciones de descomposición durante tratamientos de envejecido como lo es la precipitación de α [9].

2.1.4.1 Envejecido

El tratamiento de envejecido causa la descomposición de la fase β sobresaturada retenida en el enfriamiento. La combinación de temperatura y tiempo a elegir depende de la dureza requerida. El envejecido cerca de la temperatura de recocido resulta en un sobreenvejecido. Esta condición llamada tratamiento de solubilizado y sobreenvejecido se usa algunas veces para obtener un modesto incremento en la resistencia manteniendo valores satisfactorios de dureza y estabilidad dimensional. Las condiciones de este tratamiento de endurecido por sobreenvejecido se encuentran en la Tabla 2.5 [16].

Tabla 2.5 Tratamiento de sobreenvejecido para Ti-6Al-4V [16].

Aleación	Temperatura de solubilizado	Tiempo de solubilizado	Modo de enfriamiento	Temperatura de envejecido	Tiempo de envejecido
Ti-6Al-4V	955-970 °C	1 h	Agua	480-600 °C	2-4 h

Con un tratamiento de sobreenvejecido Lee y col. [10] analizaron el efecto de los precipitados α_2 (Ti_3Al) de tamaño nanométrico en una aleación Ti-6Al-4V de microestructura bimodal y equiaxial, micrografías de ambas microestructuras se muestran en la Figura 2.5. En ambos casos la formación de precipitados ocurrió en los granos de fase α distribuidos de manera uniforme.

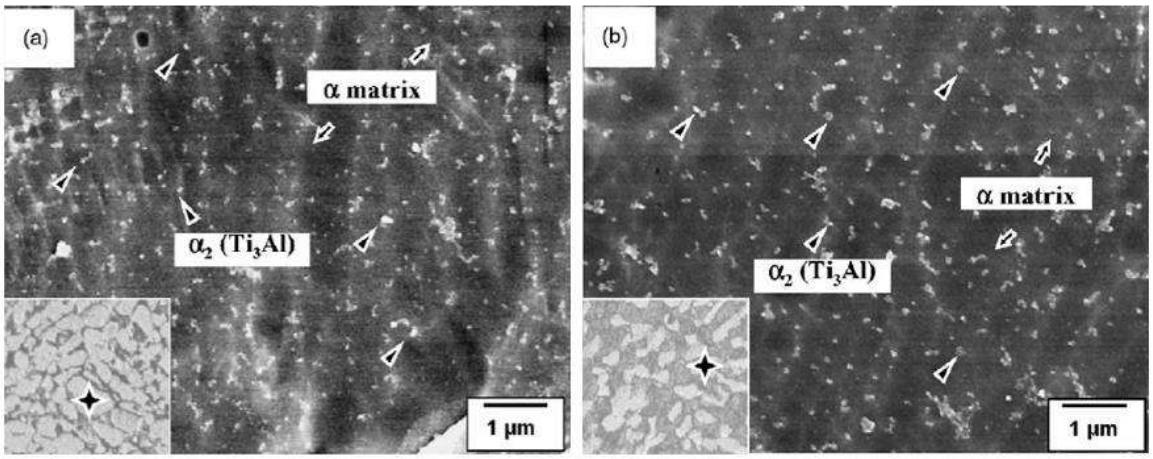

Figura 2.5 Micrografías de microestructura de Ti-6Al-4V con sobreenvejecido mostrando precipitados α_2 (Ti_3Al) distribuidos homogéneamente en la fase α (a) equiaxial y (b) bimodal [10].

El efecto de los precipitados se estudió con respecto a propiedades aplicables a la balística, encontrando que, en el caso de la dureza del material, los precipitados mejoraron los resultados conforme aumentó el tiempo del envejecido como se muestra en la Figura 2.6.

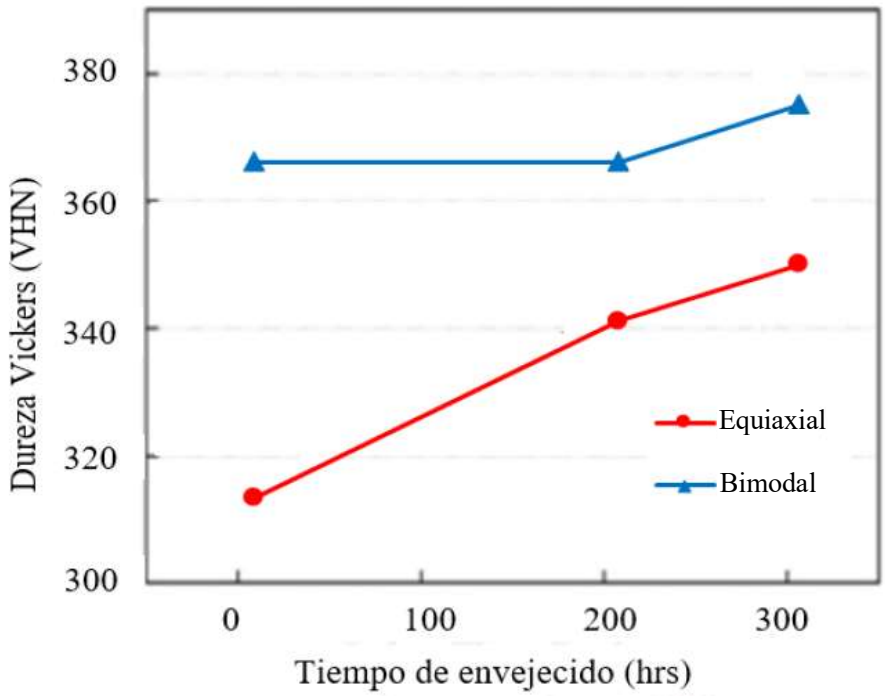

Figura 2.6 Variación de la dureza Vickers en función del tiempo de sobreenvejecido [10].

2.2 Ensayos no destructivos

Como disciplina, los ensayos no destructivos se enfocan en la calidad o integridad de los materiales y estructuras sin causar daños al mismo [17, 18]. Se hace uso de fenómenos físicos que puedan interactuar y sean influenciados por el tipo de material analizado sin necesidad de alterar las funciones del espécimen, revelando así propiedades y discontinuidades difíciles de observar en una inspección visual [18].

Es un área altamente ligada a ingeniería aeroespacial, civil, eléctrica, de materiales, mecánica nuclear y petrolera. Actualmente existen múltiples métodos y técnicas de ensayos no destructivos en uso, como lo son: inspección visual, emisión acústica, partículas magnéticas, corrientes de Eddy, líquidos penetrantes, rayos X, potencial termoeléctrico, ultrasonido, entre otras. Siendo ultrasonido el más usado por capacidad, flexibilidad de manejo y efectividad [19]. La correcta aplicación de los ensayos no destructivos puede tener un dramático efecto en el costo y confiabilidad de los productos. Pueden ser usados para evaluar diseños de prototipos durante la etapa de desarrollo, así como para proporcionar información durante el proceso de manufactura, y como método de inspección previo al uso final que se le destinó.

Finalmente una de las mayores ventajas es el uso mientras el objeto de estudio está en pleno funcionamiento con el fin de determinar cuándo reparar o reemplazar el mismo [17].

2.2.1 Potencial termoeléctrico o coeficiente de Seebeck (CS)

Los materiales termoeléctricos tienen la capacidad de convertir calor en electricidad gracias al efecto Seebeck, el cual puede ser medido como el coeficiente Seebeck, así si se mantienen variaciones de temperatura pequeñas ($\Delta T = T_2 - T_1$) se define matemáticamente como la variación de voltaje con respecto a la variación de temperatura representado en la siguiente ecuación (2.1):

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \tag{2.1}$$

Donde el coeficiente de Seebeck S es igual a la diferencia de voltaje medido ΔV por la diferencia de temperatura ΔT [20, 21]. El coeficiente de Seebeck (S) o potencial termoeléctrico (PTE) es la magnitud de un voltaje termoeléctrico inducido en respuesta a una diferencia de temperatura en un material [22]. El coeficiente de Seebeck (CS para uso en este trabajo) es influenciado por la microestructura presente en el material, en el caso de los metales se verá afectado por cambios en la estructura electrónica del material producidos por cambios en composición, procesos mecánicos, y diversos fenómenos metalúrgicos como la presencia de átomos de solutos y precipitados, lo que lo hace una excelente técnica para la caracterización de la evolución microestructural de las aleaciones [21-25].

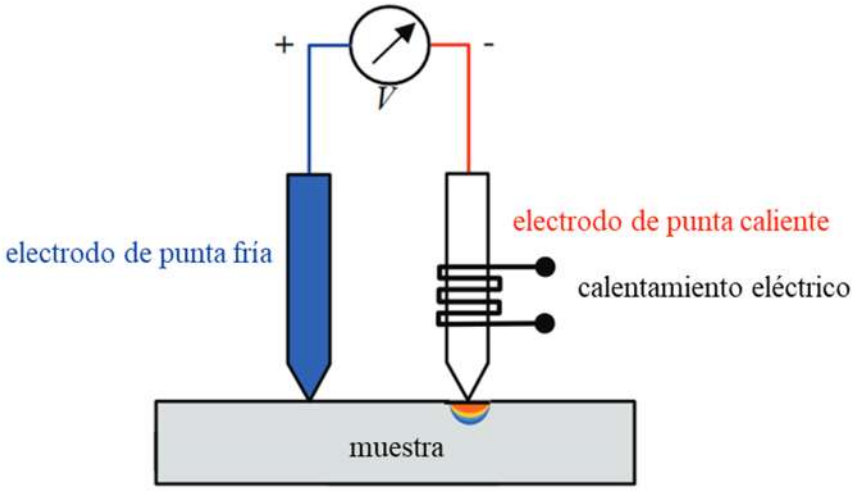

Figura 2.7 Diagrama esquemático del método de medición de coeficiente de Seebeck mediante la técnica de punta caliente [26].

El método para medición del coeficiente de Seebeck de punta caliente usa dos electrodos de materiales iguales o distintos, manteniendo uno a temperatura ambiente y calentando el otro a una temperatura superior a la temperatura ambiente para crear el diferencial de temperatura, se hace pasar una corriente, la cual interactúa con la microestructura para obtener finalmente una lectura de voltaje final, ambas puntas se sitúan sobre la superficie de la muestra cómo se ilustra en la Figura 2.7.

2.2.2 Coeficiente de Seebeck en aleaciones de titanio.

Carreon y col. [27] analizaron los cambios microestructurales por efecto de un tratamiento térmico de sobreenvejecido a diferentes temperaturas y tiempos de envejecido en dos microestructuras distintas de Ti-6Al-4V (equiaxial y Widmanstätten). Usando la técnica de punta caliente obtuvieron resultados para *CS* (potencial termoeléctrico) con respecto al tiempo de envejecido mostrados en la Figura 2.8, las variaciones por efecto del tiempo de envejecido para la misma temperatura las atribuyen a las variaciones de fracción volumétrica de la fase α_2 y por la presencia de precipitados nanométricos de Ti_3Al, sugiere que los ensayos a tiempos cortos de envejecimiento el *CS* podría ser influenciado por el enriquecimiento de vanadio en la fase β, y a tiempos largos podría ser provocado por la incoherencia de la red cristalina por la formación de precipitados.

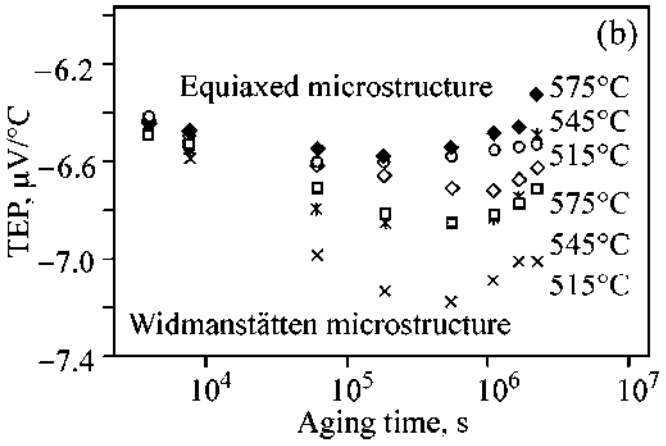

Figura 2.8 Mediciones de CS por técnica de punta caliente en una aleación de Ti-6Al-4V con microestructura equiaxial y Widmanstätten sobreenvejecida a diferentes temperaturas y diferentes tiempos de envejecido [27].

Barajas-Álvarez y col. [26] estudiaron el efecto de la precipitación de partículas de Ti_3Al en una aleación de Ti-6Al-4V en el coeficiente de Seebeck y su correlación con la variación de microdureza mostrado en la Figura 2.8. Encontraron que a menor potencial termoeléctrico mayor fue la dureza, características atribuidas a las variaciones de precipitados formados en la fase α de la aleación.

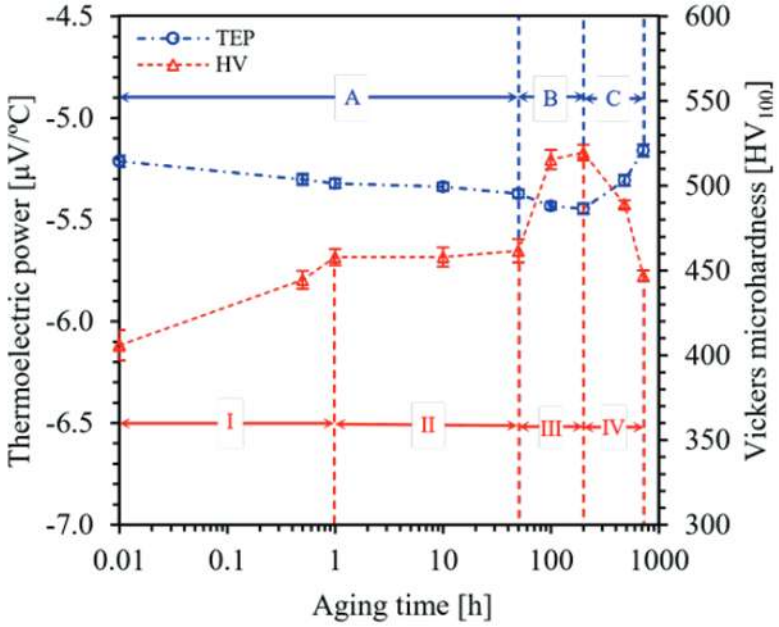

Figura 2.9 Efecto del tiempo de envejecido en microdureza Vickers y CS causado por el tratamiento térmico de envejecido a 545 °C [26].

Los autores refieren 3 regiones principales relacionadas al comportamiento del CS, donde la región A se caracteriza por una disminución gradual del CS hasta las 50 h de tratamiento térmico. a partir de ese punto y hasta las 200 h se identifica la región B caracterizada por una caída pronunciada del CS donde se da el valor mínimo, y finalmente la región C donde el CS presenta aumento rápido hasta las 720 h.

2.3 Corrosión

La corrosión electroquímica es el proceso destructivo de un metal por reacción con el ambiente con el que está en contacto. La corrosión en medios acuosos es de naturaleza electroquímica, por lo tanto, requiere de dos reacciones parciales o reacciones de media celda: la oxidación de un metal (reacción parcial anódica) y la reducción de una especie

oxidante (reacción parcial catódica), de un electrolito y de una diferencia de potencial eléctrico [28, 29].

2.3.1 La cinética de la corrosión electroquímica

El estudio del o los mecanismos de la corrosión de una aleación en un medio acuoso determinado se realizan por medio de técnicas intrusivas las cuales normalmente alteran la condición de estado estacionario de la interfase metal-electrolito por medio de perturbaciones eléctricas externas que pueden ser de corriente directa (CD) o de corriente alterna (CA) y son efectuadas por una fuente de poder que aplica estímulos de potencial eléctrico o de corriente eléctrica.

Dentro de las técnicas de corriente directa se encuentra la polarización potenciodinámica (aplicación de una rampa de potencial), potenciostática (escalón de potencial), galvanostática (escalón de corriente) y galvanodinámica (rampa de corriente). Para la aplicación de cualquier técnica electroquímica CD o CA se requiere el uso de una celda electroquímica que para el presente trabajo será la celda convencional de 3 electrodos como se muestra en la Figura 2.10. Esta celda consiste en un recipiente que contiene al electrolito, un electrodo de trabajo que es la aleación bajo estudio, un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar inerte que cerrará el circuito eléctrico.

El comportamiento electroquímico de las aleaciones en un electrolito específico se determina al modificar el estado estable de la interfase electrodo-electrolito favoreciendo la reacción anódica o la catódica al aplicar un estímulo que cambie el potencial de la interfase y registrando el valor de la corriente resultante del estímulo. Lo anterior permite determinar el comportamiento electroquímico del metal bajo estudio, la tasa de disolución o la formación de productos de corrosión que induzcan comportamiento pasivo durante la polarización anódica, así como la cinética de la reacción catódica.

2.3.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) de baja amplitud, (10 a 20 mV), que es aplicada a una interfase electrificada (metal en contacto con un electrolito) y se analiza la respuesta de impedancia a diferentes frecuencias.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (*E*) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (*I*) a diferentes frecuencias. Para la aplicación de esta técnica también se utiliza la celda electroquímica convencional descrita en la sección anterior. Para esta técnica, aparte del potenciostato o interfase electroquímica se utiliza un analizador de respuesta en frecuencia (FRA por sus siglas en inglés) acoplado al potenciostato [30].

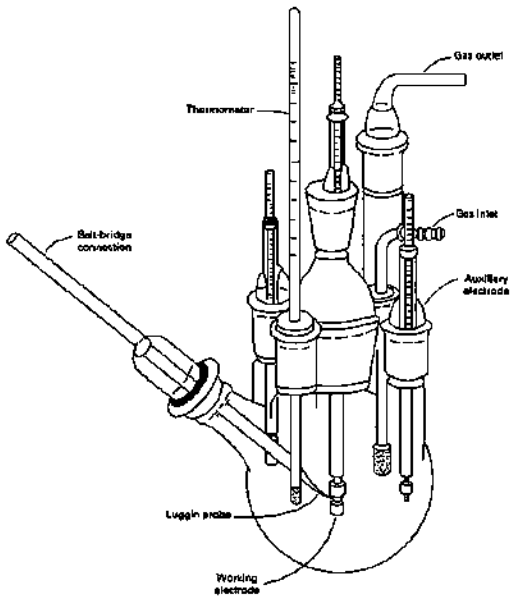

Figura 2.10 Celda electroquímica convencional de 5 bocas con 3 electrodos, entrada para termómetro y entrada para flujo de gases [30].

El equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. A la relación de valores de impedancia en función de la frecuencia se les denomina espectro de impedancias.

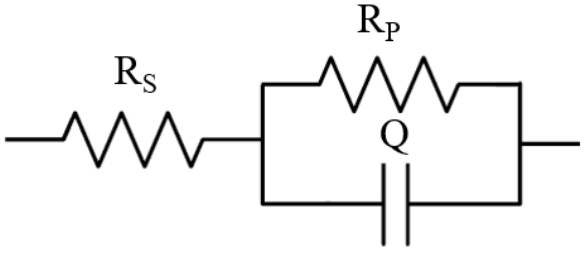

Figura 2.11 Modelo de circuito eléctrico equivalente de corrosión de interfase metal/electrolito simple [29].

En muchos casos los resultados experimentales de impedancia de interfaces metal-electrolito se pueden simular, mediante circuitos eléctricos equivalentes, asumiendo la interfase metal-electrolito se comporta idealmente como si estuviera formado por resistencia (R), capacitancia (C), inductancias (L), etc. combinados en paralelo o en serie de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos.

La Figura 2.11 presenta un ejemplo de circuito eléctrico equivalente, el circuito equivalente de Randles que simula muy bien un proceso electroquímico controlado por transferencia de carga con un solo procesos de relajación y acumulación de carga en la interfase, donde R_s es la resistencia al electrolito (solución), R_p es la resistencia a la polarización asociada al la región de la interfase metal-electrolito más cercana al metal o la superficie de este y Q representa una capacitancia interfacial [30, 31].

2.3.3 *Corrosión de titanio y sus aleaciones*

El titanio en sus diferentes aleaciones es altamente reactivo, por lo que al entrar en contacto con el oxígeno forma una capa pasiva de óxido de titanio. La capa se forma espontáneamente y al ser dañada tiene la capacidad de restaurarse con sólo mínimas cantidades de oxígeno o agua presentes en el ambiente al que se expone el metal. Esta capa pasiva formada principalmente de óxido de titanio (TiO_2) juega un papel muy importante en la resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio, ya que será ésta la que entre en contacto con el medio al que la aleación sea expuesta. Sin embargo, no será el único factor por considerar en la resistencia a la corrosión, los elementos aleantes pueden también mejorar o disminuir esta propiedad.

La microestructura bimodal de la aleación de Ti-6Al-4V posee una fase α y una fase combinada de $\alpha + \beta$, ambas fases poseen características diferentes dependiendo de la cantidad de elementos aluminio y vanadio en cada una. El aluminio contenido en la fase α confiere un aumento de la resistencia a la corrosión, en consecuencia, se presenta una menor resistencia a la corrosión en la fase β al ser esta fase rica en vanadio, por lo que se espera mayor daño en las zonas de esta fase. Atapour y col. [32], estudiaron el efecto de la corrosión provocada por una solución de NaCl al 0.9% a 37 °C y una solución de HCl 1.5M a 37 °C, en una aleación de Ti-6Al-4V variando la fracción α por efecto de tratamiento térmico en diferentes microestructuras, en donde designaron como C0, C10, C40 y C90 para identificar

microestructuras con 0, 10 a 20, 40 a 50 y 90 %vol. de α, con estructura equiaxial, bimodal y laminar.

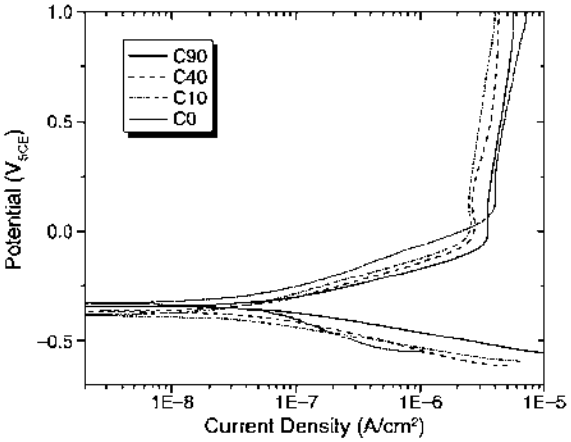

Figura 2.12 Curvas de polarización potenciodinámica de las muestras C90, C40, C10 y C0 en NaCl al 0.9% a 37 °C [32].

Encontraron a través de polarización potenciodinámica que la cinética de la reacción anódica y catódica es muy similar para las diferentes condiciones metalúrgicas como se observa en las Figuras 2.12 y 2.13. Al determinar la velocidad de corrosión se observó por lo tanto poca diferencia.

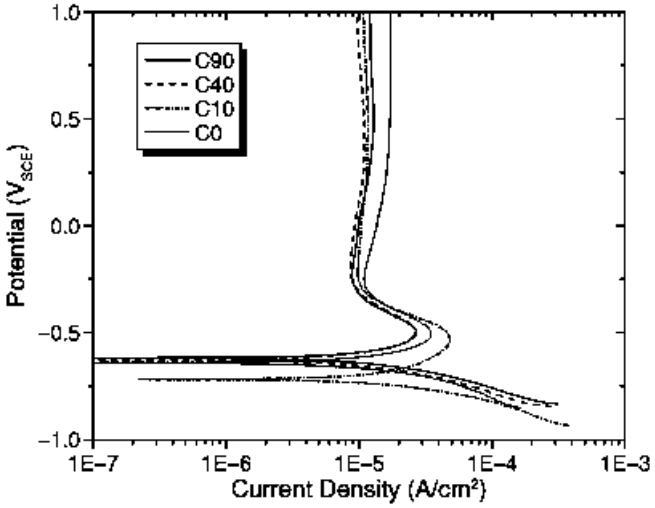

Figura 2.13 Curvas de polarización potenciodinámica de las muestras C90, C40, C10 y C0 en HCl 1.5M a 37 °C [32].

La velocidad de corrosión en ambos medios fue reportada similar para las diferentes microestructuras. Las micrografías no mostraron picaduras ni fisuras. Sin embargo, los ensayos en una solución de HCl 3.5 M a 36 °C por 10 días mostraron picaduras en todas las microestructuras. Además de señalar una relación linear en la pérdida de masa con respecto al tiempo de exposición (Figura 2.14), se puede notar una menor pérdida de masa en la microestructura bimodal en comparación con la laminar.

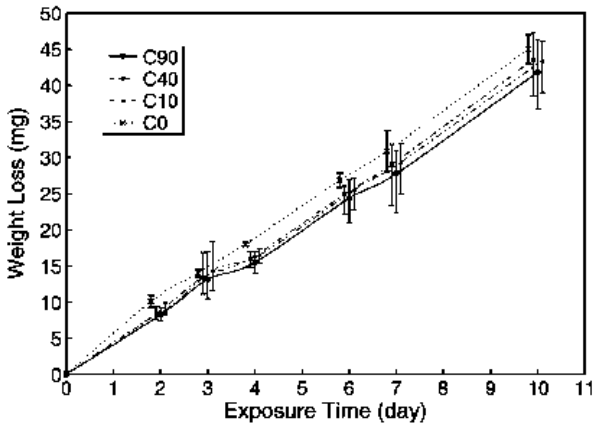

Figura 2.14 Pérdida de masa contra tiempo de exposición de las muestras C90, C40, C10 y C0 en HCl 3.5M a 36 °C [32].

La micrografía muestra picaduras principalmente en zonas ricas en vanadio en microestructura bimodal, como muestra la Figura 2.15. Sin embargo hay autores como Longhitano y col. [33] que atribuyen la corrosión preferenciada a la microestructura menos homogénea y con gran cantidad de defectos de la fase compuesta $\alpha+\beta$, así como la segregación de vanadio en la fase β durante el enfriamiento de la aleación.

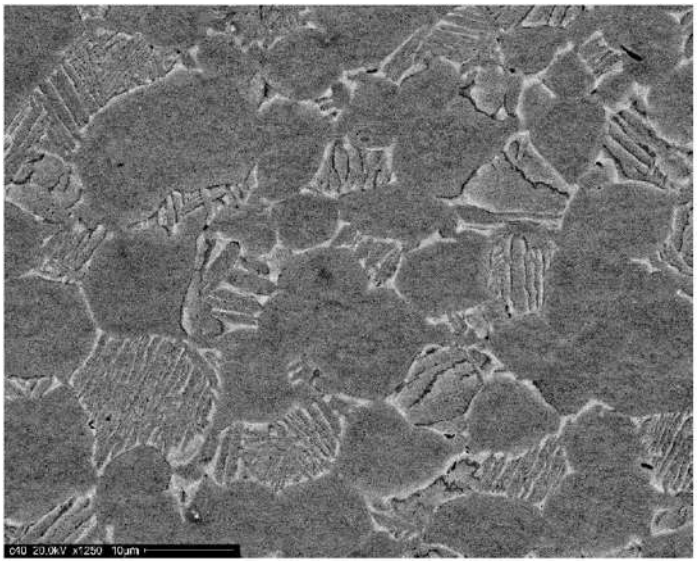

Figura 2.15 Micrografías de picaduras por corrosión en la aleación Ti-6Al-4V en microestructura bimodal [32].

Las variaciones en la resistencia a la corrosión se han atribuido a la concentración de aluminio, donde Garcia-Ramirez y col. [34] obtuvieron resultados que relacionan el porcentaje de aluminio en aleaciones Ti-Ni-Al con la resistencia a la corrosión, por lo que a mayor cantidad de aluminio, la resistencia a la corrosión aumenta. El modelo de impedancia electroquímica arrojó datos consistentes con una estructura dúplex de la capa pasiva de TiO_2, ambas capas, la interior y exterior son porosas.

El comportamiento electroquímico de un metal está definido por el sistema establecido en la interfase electrificada, es decir, depende de las características superficiales del metal y la solución en contacto con él, por lo que analizar un enfoque aplicado al área biomédicas requiere propiciar condiciones similares a las que será expuesto. Un primer acercamiento al estudio de prótesis metálicas es en soluciones con un rango de pH de 6.57 a 8.15, el cual abarca los distintos valores de pH encontrados en los distintos tipos de tejido en el cuerpo humano [35]. Las diversas soluciones fisiológicas utilizadas para caracterización electroquímica van desde aquellas compuestas solo por sales inorgánicas hasta soluciones salinas combinadas con macromoléculas y/o moléculas orgánicas como enzimas, entre otras. Simsek y Ozyurek [36] estudiaron el comportamiento de dos aleaciones, Ti-5Al-2.5Fe y Ti-6Al-4V aleadas mecánicamente. Ambas aleaciones fueron sometidas a ensayos de desgaste y corrosión simultáneos en una solución que imita los fluidos corporales a 37 °C en el que

los resultados de los ensayos de corrosión mostraron que el Ti-5Al-2.5Fe posee mayor resistencia a la corrosión que el Ti-6Al-4V, ambos mostraron daño por corrosión en forma de picadura mostrada en la Figura 2.16.

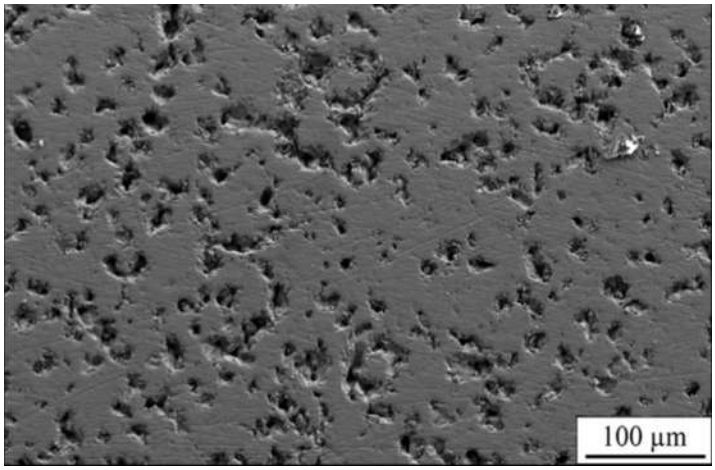

Figura 2.16 Micrografía de picadura por corrosión en Ti-6Al-4V [36].

Kuphasuk y col. [37] hicieron ensayos de corrosión en diferentes aleaciones de titanio para analizar su resistencia a la corrosión y su capacidad de pasivación en una solución Ringer a 37 °C. Sólo encontraron que se desestabilizó la capa pasiva en la aleación NiTi acompañada de daño por corrosión del tipo picadura. Encontraron que todas las aleaciones tuvieron buenos valores de resistencia a la corrosión electroquímica. La composición de la capa pasiva fue mayormente constituida por TiO_2, rutilo.

Cvijović-Alagić y col. [38] efectuaron pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica de una aleación de Ti-6Al-4V ELI con diferentes tratamientos térmicos en una solución Ringer donde obtuvieron variaciones de resistencia en el diagrama de Nyquist mostrado en la Figura 2.17 en el que se observan las variaciones de resistencias con los cambios de microestructuras estudiados por los autores, donde sugieren que la microestructura martensítica presenta propiedades protectoras ligeramente inferiores a la laminar, equiaxial y globular.

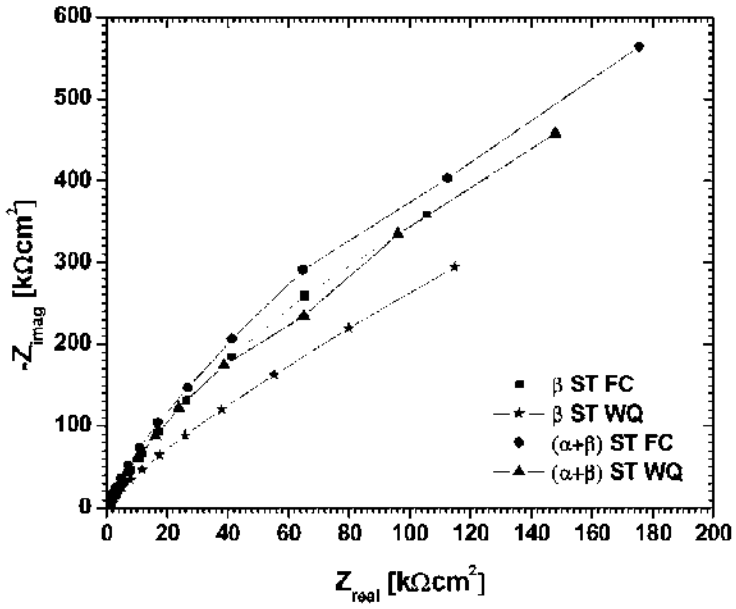

Figura 2.17 Diagrama de Nyquist para aleación Ti-6Al-4V ELI tratada térmicamente en solución Ringer a 25 °C [38].

2.4 Desgaste

Desgaste se puede considerar un daño a la superficie de un sólido generalmente involucrando una pérdida constante de material, debido al movimiento relativo entre esta superficie y otra. Esto incluye degradación por desplazamiento del material en la superficie (como cambios topográficos sin pérdida de masa), así como lo más usual que es la remoción de material; proceso común de desgaste en máquinas en donde una superficie se desliza o rueda sobre otra, con o sin lubricante; y el caso en el que la superficie es desgastada por partículas duras moviéndose a lo largo de la superficie, o es erosionada por partículas sólidas o gotas de líquidos golpeándola o cavitación de burbujas en un fluido.

Los mecanismos de desgaste pueden ser clasificados como mecánicos, químicos y térmicos, los cuáles pueden ser subdivididos en distintas categorías como las siguientes [39]:

- Adhesivo
- Abrasivo
- Por fatiga
- Impacto por erosión y percusión
- Químico (corrosión)
- Cavitación

- Freeting

Algunos de ellos tienen modelos de desgaste y expresiones matemáticas para el cálculo de la velocidad de desgaste [40].

2.4.1 Desgaste adhesivo

Se considera desgaste adhesivo al fenómeno en el que ocurre una transferencia de material de una superficie a otra, en forma de partículas que se desprenden por efecto de la fricción cuando ambas superficies están en contacto deslizante [41].

2.4.2 Desgaste abrasivo

Se define como el desgaste provocado por partículas o protuberancias más duras que son forzados contra una superficie sólida más blanda bajo cierta carga [42].

2.4.3 Desgaste por fatiga

Se puede dar a nivel macroscópico y microscópico. El desgaste por fatiga microscópica ocurre durante el contacto por deslizamiento de asperezas, la repetición en los ciclos de carga y descarga puede inducir la formación de grietas subsuperficiales y superficiales. Eventualmente, después de un número crítico de ciclos, las grietas rompen la superficie desprendiendo porciones de material dejando picaduras [41].

2.4.4 Desgate químico (corrosivo)

Ocurre cuando la superficie sólida de un metal interactúa con el ambiente, este contacto forma productos de reacciones que pueden afectar las propiedades tribológicas del material. Si la interacción con el ambiente ocurre en condiciones de deslizamiento sin lubricación, el oxígeno u otros gases en el aire pueden reaccionar con la superficie del material produciendo desgaste por corrosión. Cuando este ocurre solamente en aire se le denomina desgaste oxidativo ya que el oxígeno se considera como el medio corrosivo. La concentración del óxido en la superficie es de gran importancia, cuando la capa de óxido es relativamente delgada puede funcionar como capa protectora reduciendo la fricción y por lo tanto reduce también el desgaste adhesivo y abrasivo siendo en algunas circunstancias benéfico para la resistencia al desgaste [39, 43, 44].

2.4.5 Desgaste en titanio y sus aleaciones

Las aleaciones de titanio se consideran dentro de la industria como atractivas debido a sus propiedades físicas, químicas, mecánicas y biológicas, sin embargo, se consideran aleaciones con bajas propiedades tribológicas. Dong [42] lo atribuye a características inherentes al material como su configuración electrónica, estructura cristalina y baja conductividad térmica. Además, menciona que las propiedades de los intermetálicos de TiAl muestran un comportamiento tribológico similar a las aleaciones.

Molinari y col. [45] analizaron el desgaste producido a la superficie de Ti-6Al-4V en función de la capa de TiO_2 a diferentes cargas y diferentes velocidades de deslizamiento, en la Figura 2.18 se puede notar que para cada carga se presenta un mínimo de volumen desgastado a velocidad intermedia, conforme aumenta la carga el punto mínimo es más pronunciado y se desplaza hacia velocidades más bajas.

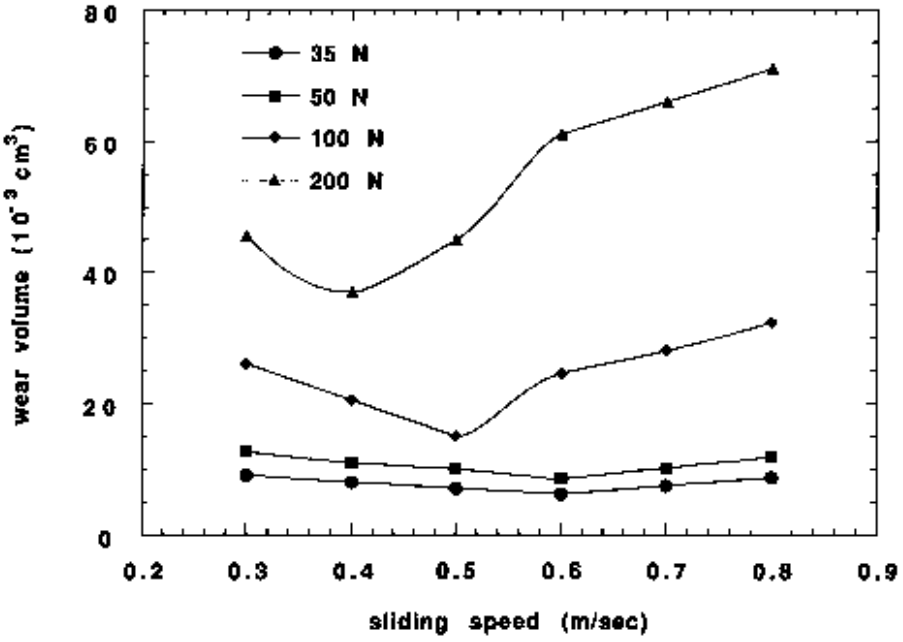

Figura 2.18 Resultados de los ensayos de desgaste de Ti-6Al-4V [45].

Se señala que la aleación presenta baja resistencia a la deformación plástica aún a cargas bajas, y poca protección por efecto del empobrecimiento de la capa de TiO_2 por la inestabilidad de las capas de la superficie provocada por la deformación plástica, la Figura 2.19 a) muestra la micrografía producto del desgaste a 100 N con velocidad de deslizamiento

de 0.3 m/s con una huella de desgaste que indica un proceso de microfragmentación. La Figura 2.19 b) demuestra que con la misma carga y velocidad de deslizamiento de 0.8 m/s sucede un agrietamiento y fracturación de la capa pasiva.

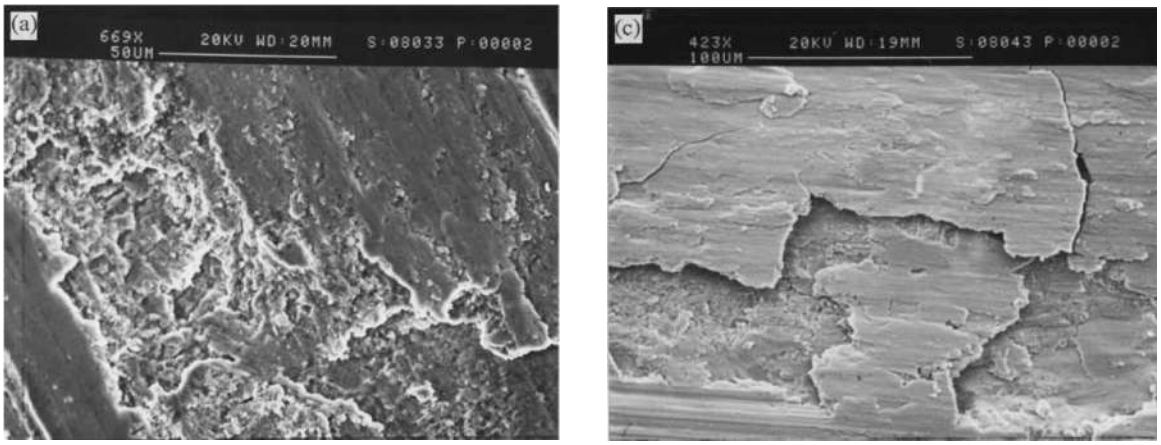

Figura 2.19 Superficies desgastadas de muestras probadas a 100 N y (a) 0.3 m/s y (b) 0.8 m/s [45].

Cvijović-Alagić y col. [46] aplicaron diferentes tratamientos térmicos a una aleación de Ti-6Al-4V ELI, la cual fue sometida a ensayos de desgaste con una carga de 40 N, obtuvieron resultados que relacionan a los cambios de dureza en el material, teniendo una buena correlación con la Ley de Archard, es posible que a mayor dureza mejor sea la capacidad del material para sostener una capa de gran espesor por mayor tiempo antes de que se formen hojuelas y finalmente se desprendan. Por efecto del tratamiento térmico obtuvieron una microestructura martensítica la cual señalan de ser la controladora del fenómeno de desgaste. La Figura 2.20 muestra la disminución de velocidad de desgaste conforme la velocidad de deslizamiento aumenta con un comportamiento linear esto se atribuye a los mecanismos de desgaste que presentó la aleación como desgaste adhesivo al observarse delaminación en las superficies desgastadas del material. Durante el deslizamiento, las asperezas presentan deformación plástica que se acumula por la repetición del contacto entre superficies, en cierto punto ocurren fracturas y desprendimiento de hojuelas, se sugiere que una parte de estas hojuelas se pierde, pero parte se vuelven a incrustar y esparcir en la superficie de contacto.

Simsek y Ozyurek [36] con sus aleaciones de Ti-5Al-2.5Fe y Ti-6Al-4V en ensayos de desgaste a diferentes cargas mostraron que el Ti-6Al-4V posee peores propiedades ante el desgaste, al tener una mayor velocidad de desgaste y haber perdido mayor masa con todas

las cargas. Para cargas menores a 30 N ambas aleaciones tuvieron deformación plástica y presentaron abrasión.

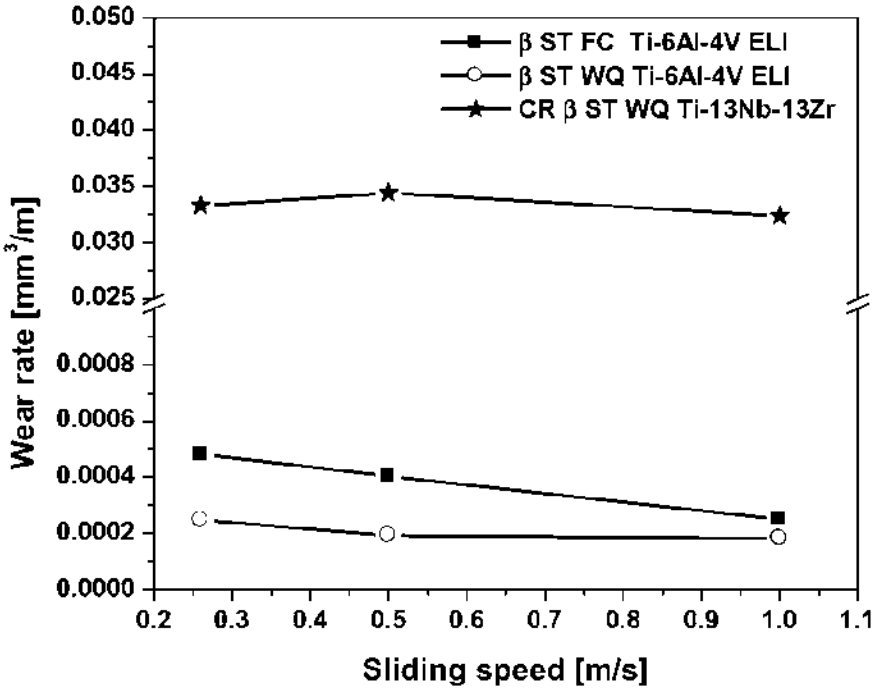

Figura 2.20 Velocidad de desgaste en función de la velocidad de deslizamiento en aleaciones de titanio [46].

Wang y col. [5] analizaron el comportamiento tribológico de Ti-6Al-4V contra hueso cortical con uso de varios biolubricantes. El coeficiente de fricción y la velocidad de desgaste en condiciones no lubricadas fueron más bajos que con el uso de biolubricantes. El comportamiento tribológico de la placa de Ti-6Al-4V en condiciones de no lubricación correlacionado con la carga normal y las velocidades de deslizamiento obedeció la teoría de Hertz, ya que al aumentar la carga normal aplicada y disminuyendo la velocidad de deslizamiento, el coeficiente de fricción disminuyó. El desgaste en el hueso cortical bovino mostró una deformación plástica con surcos, y microfracturas mientras que en la placa de Ti-6Al-4V hubo microcortes con varias rayaduras. El mecanismo de desgaste en la interfase del hueso cortical y la placa de Ti-6Al-4V en condiciones de no-lubricación fue de forma adhesiva y abrasiva. Sin embargo, en condiciones de biolubricantes, no sólo hubo desgaste adhesivo y abrasivo, sino desgaste por corrosión ocurrió.

CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de muestras

Para el presente trabajo de investigación se usó una aleación de Ti-6Al-4V en forma de placa con espesor de 1.2 cm. En la Figura 3.1 se muestra en forma esquemática la forma en que se cortó mediante hidrocorte para obtener 4 probetas para pruebas de desgaste y medición de potencial termoeléctrico, así como 5 probetas para pruebas de corrosión.

Las muestras para caracterización metalográfica se prepararon para tener un acabado tipo espejo, para ello, inicialmente se desbastaron en forma secuencial con lijas de carburo de silicio de grano que va desde 80 hasta el tamaño 3000 y posteriormente se procedió a pulir con pasta de diamante de 9, 6, 3 y 1 μm. Se limpió la superficie con baño ultrasónico en acetona por 10 minutos. La microestructura fue revelada con una preparación de solución Kroll de ácido fluorhídrico y ácido nítrico.

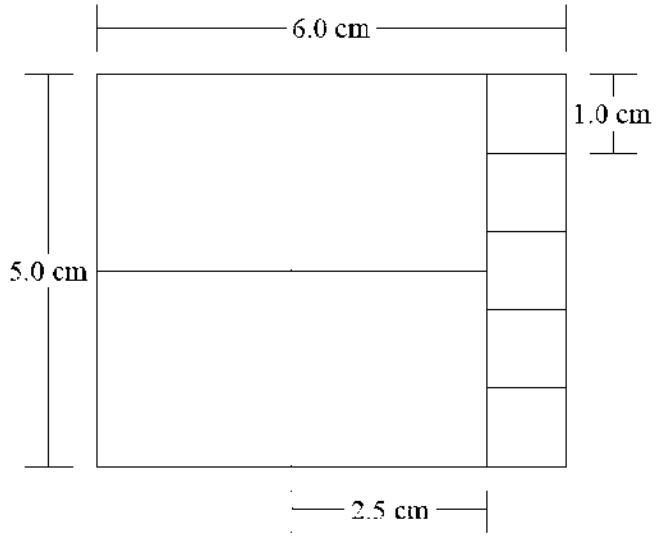

Figura 3.1 Distribución de probetas para ensayos de corrosión y desgaste.

3.2 Tratamiento térmico de envejecimiento

Partiendo de una microestructura de tipo bimodal, se procedió a realizar tratamientos térmicos de envejecimiento en un horno marca Vulcan a una temperatura de 545 °C por tiempos de 0, 100, 200, 480 y 750 horas con la finalidad precipitar en forma gradual partículas intermetálicas α_2 de composición Ti_3Al.

El tratamiento térmico se realizó con base en el tratamiento de envejecimiento propuesto en el Metals Handbook de la ASM International y por el autor Lee y col. [10, 11, 47], sin

atmósfera de protección como se muestra en el diagrama temperatura contra tiempo en la Figura 3.2. Los tiempos seleccionados para estudio fueron tomados de los tiempos más representativos del trabajo antecedente de Barajas [11].

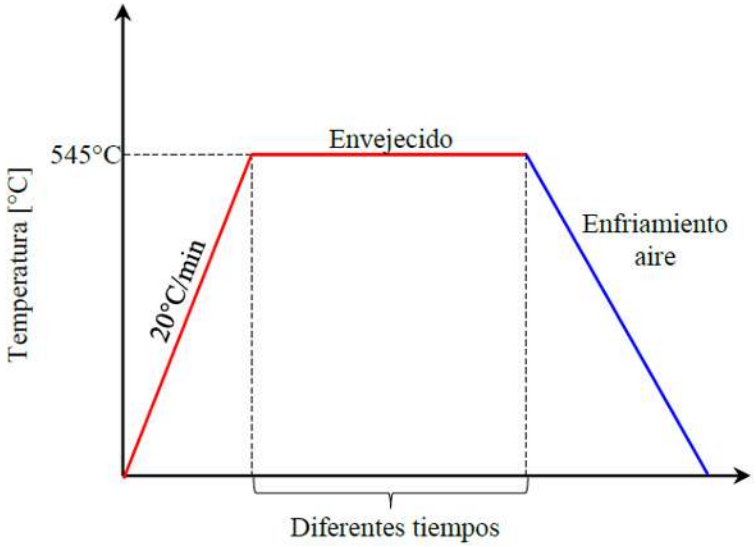

Figura 3.2 Diagrama temperatura contra tiempo del tratamiento de envejecimiento [11].

3.3 Caracterización de probetas envejecidas.

Con el fin de obtener información para realizar una comparación cuantitativa y cualitativa entre la microestructura y la microdureza, se realizó un análisis microestructural por medio de microscopía electrónica de barrido y mediciones de microdureza.

3.3.1 Microdureza Vickers

Se realizaron mediciones de microdureza a las probetas envejecidas a los diferentes tiempos usando un microdurómetro de la marca Mitutoyo aplicando una carga de identación de 500 g con tiempo de aplicación de la carga de 10 s.

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido

Para la caracterización de muestras envejecidas mediante imágenes y mapeos elementales se usó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo tipo Schottky de la marca JEOL modelo JSM-7600F. El cual cuenta con un detector Bruker modelo XFlash ® 6 | 30 de espectro completo de aplicaciones de EDS.

Se obtuvieron imágenes de las distintas condiciones de tratamientos térmicos con magnificaciones de 500x, 1000x y 2000x; así también se realizaron mapeos elementales seleccionando los elementos titanio, aluminio y vanadio. Para obtener mediciones de tamaño de grano y porcentaje de fases las imágenes mediante MEB se analizaron usando el programa SigmaScan Pro 5.

3.3.3 Difracción de Rayos-X

Por técnica de difracción de Rayos-X se analizaron las muestras de los residuos obtenidos en las pruebas de desgaste usando un equipo de difracción de Rayos-X D8 ADVANCE modelo DAVINCI de la marca BRUKER. Durante el análisis, se corrieron las pruebas usando un intervalo de 2θ desde 30° a 80°, con la finalidad de caracterizar los productos de desgaste entre las que se encuentran tanto partículas metálicas como óxidos.

3.4 Ensayos no destructivos

3.4.1 Potencial termoeléctrico

3.4.1.1 Equipo

Para mediciones de potencial termoeléctrico se empleó un equipo marca Walker Scientific Inc., modelo ATS-6044T, el cual utiliza un electrodo con punta de oro y otro de con punta de cobre como electrodos de referencia.

3.4.1.2 Preparación de la muestra

Se preparó la superficie de la muestra con lijas de SiC de grano 180.

3.4.1.3 Calibración

Para la calibración del equipo se obtuvieron valores estándar de potencial termoeléctrico de bibliografía de materiales conocidos los cuales son mostrados en la columna media de la Tabla 3.1, posteriormente se procedió a realizar mediciones de voltaje de estos mismos materiales.

Tabla 3.1 Valores de potencial termoeléctrico y microvoltaje para calibración de equipo.

Material	Coeficiente de Seebeck [μV/°C]	Micro-Voltaje medido [μV]
Cromel	22.4	-183.4

Cobre	2.25	21.5
Ti-6Al-4V	-4.9	76.6
Alumel	-18.2	191.0

Los valores obtenidos de voltaje fueron usados posteriormente para elaborar una curva de calibración mostrada en la Figura 3.3.

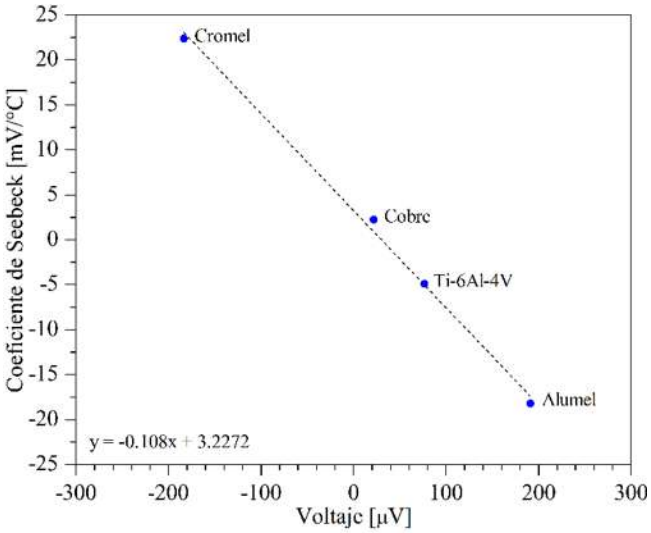

Figura 3.3 Curva de calibración del equipo del coeficiente de Seebeck.

Con la curva de calibración se obtuvo una ecuación de calibrado (3.1) la cual fue usada para el cálculo del coeficiente de Seebeck de cada uno de los ensayos de este trabajo.

$$CS = -0.108V + 3.2272 \tag{3.1}$$

Donde *CS* es igual al coeficiente de Seebeck (potencial termoeléctrico) del material en µV/°C y *V* es el voltaje obtenido de las lecturas del equipo en unidades de µV.

3.4.1.4 Mediciones

Por medio de energía eléctrica se eleva la temperatura de uno de los electrodos de referencia hasta alcanzar un rango de temperatura que oscila entre los 225 y 230 °C, mientras que el otro permanece a temperatura ambiente; una vez alcanzada la temperatura antes mencionada se colocaron ambos electrodos de referencia en la superficie de las probetas destinadas para los ensayos de potencial termoeléctrico. Al establecer contacto de los electrodos con el metal

se forma un circuito eléctrico cerrado que en respuesta al paso de corriente genera un voltaje termoeléctrico indicado en la pantalla del equipo. Se realizaron 50 lecturas para cada condición metalúrgica definida en el presente trabajo, las cuales se analizaron estadísticamente obteniendo los resultados presentados en el capítulo 4.

3.5 Caracterización electroquímica

3.5.1 Electrolito

De acuerdo con la ISO 10993-15:2001 [48] se preparó una solución de plasma artificial con las sales mostradas en la Tabla 3.2, usado para todas las pruebas electroquímicas.

Tabla 3.2 Contenido de sales para solución de plasma artificial [48].

Reactivo	Concentración [g/L]
NaCl	6.800
$CaCl_2$	0.200
KCl	0.400
$MgSO_4$	0.100
$NaHCO_3$	2.200
Na_2HPO_4	0.126
NaH_2PO_4	0.026

3.5.2 Preparación de muestras

Las muestras cortadas de metal de 1×1×1.2 cm fueron montadas en baquelita, se insertó un tornillo en la baquelita para lograr continuidad eléctrica entre el metal y los cables soldados al tornillo, con la finalidad de poder ser conectados al equipo SOLARTRON, el tornillo fue aislado con resina epóxica.

Las muestras se desbastaron con lija de carburo de silicio de grano 80, 120, 240, 320, 400, 600, 800 y 1200. La superficie de la probeta se limpió antes de cada prueba con agua.

3.5.3 Celda y equipo.

Se usaron dos tipos de celdas electroquímicas, con diferentes volúmenes para pruebas en solución de plasma sintético con oxígeno disuelto y sin oxígeno disuelto (burbujeo de gas

argón). Para condiciones de electrolito sin oxígeno disuelto, la celda usada tiene un volumen de 300 mL, con un contraelectrodo de grafito, conectada a un electrodo de referencia de Calomel saturado (SCE por sus siglas en inglés) y puente salino.

Para condiciones de electrolito con oxígeno disuelto se usó una celda con volumen de 150 mL, un contraelectrodo de grafito, electrodo de referencia de Calomel saturado y puente salino. Para las pruebas a 37 °C se usó una placa de calentamiento y termómetro de mercurio.

3.5.4 Polarización potenciodinámica

Se efectuaron pruebas de polarización potenciodinámica a 25 °C con y sin burbujeo de gas argón para analizar la influencia del oxígeno disuelto en el electrolito con respecto a la resistencia a la corrosión. Al obtener resultados preliminares de estos ensayos se determinó el uso de solución con oxígeno disuelto para los ensayos a 37 °C.

Los parámetros usados para estas condiciones de electrolito y de temperatura son: velocidad de barrido de 20 mV/min, en un intervalo de potencial de -400 mV con respecto al valor de circuito abierto y 1000 mV con respecto al electrodo de referencia. Para la solución sin oxígeno disuelto se usó gas argón el cual fue burbujeado por 5 min a la solución antes de iniciar la prueba, y se aplicó un burbujeo constante durante los ensayos realizados.

3.5.5 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Se realizaron ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) en un equipo potenciostato-galvanostato AMETEK modelo SOLARTRON 1280C a 37 °C, en un intervalo de frecuencia de 10,000 a 0.01 Hz, a 15 mV de amplitud de corriente alterna (CA).

3.5.6 Velocidad de corrosión

La velocidad de corrosión para esta aleación se calculó con base en los resultados obtenidos de icorr de los ensayos de polarización potenciodinámica en la ecuación (3.2), tomando como base de cálculo el titanio.

$$v_{corr} = \frac{i_{corr}}{Fn}\left(\frac{PM}{\rho}\right) \tag{3.2}$$

Donde, v_{corr} es la velocidad de corrosión, i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, F es la constante de Faraday (96,485 C/mol), n es el número de moles, PM es el peso molecular (47.867 g/mol) y ρ es la densidad del titanio (4.507 g/cm^3)

3.6 Desgaste

Se llevaron a cabo ensayos de desgaste de acuerdo con la norma ASTM G77 [49] para desgaste por deslizamiento con geometría pin-on-ring usando el equipo mostrado en la Figura 3.4.

Figura 3.4 Equipo para pruebas de desgaste por deslizamiento con geometría pin-on-ring.

3.6.1 Preparación de muestras

La preparación de la superficie de las probetas se realizó con lijas de carburo de silicio de grano 60, 80, 120, 240, 320, 400, 600, 1000, 1500, 2000 y 3000.

3.6.2 Prueba de desgaste

Las condiciones seleccionadas para las pruebas de desgaste son: 500 m de distancia de recorrido con carga de 25 N y dos velocidades de deslizamiento distintas de 0.2 m/s y 0.7 m/s. El disco contra el cual se hicieron los ensayos de desgaste es de acero M2 en condiciones de endurecido con una dureza de 65 Rockwell C. El equipo de desgaste provee los datos de fuerza tangencial y coeficiente de fricción de cada ensayo.

3.6.3 Perfilometría

Se usó un perfilómetro óptico de la marca NANOVEA con el fin de estudiar la topografía, analizar los parámetros de rugosidad y pérdidas de volumen producidas por los ensayos de desgaste por deslizamiento. Usando el volumen desgastado se calcula la tasa de desgaste con la ecuación (3.3).

$$\text{Tasa de desgaste} = \frac{vol_p}{d} \tag{3.3}$$

Donde vol_p es el volumen perdido por el desgaste y d es la distancia recorrida durante el ensayo.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis microestructural.

4.1.1 Microscopía electrónica de barrido

Se obtuvieron imágenes de la microestructura de las probetas envejecidas a 100, 200, 480 y 720 h, así como el MB, en las cuales se puede notar las variaciones de área en las fases presentes, principalmente el crecimiento de la fase α+β como se muestra en la Figura 4.1. La fase α compuesta de titanio y rica en aluminio se identifica como la fase oscura, de tal manera la fase α+β con titanio, aluminio y rica en vanadio se muestra de color claro.

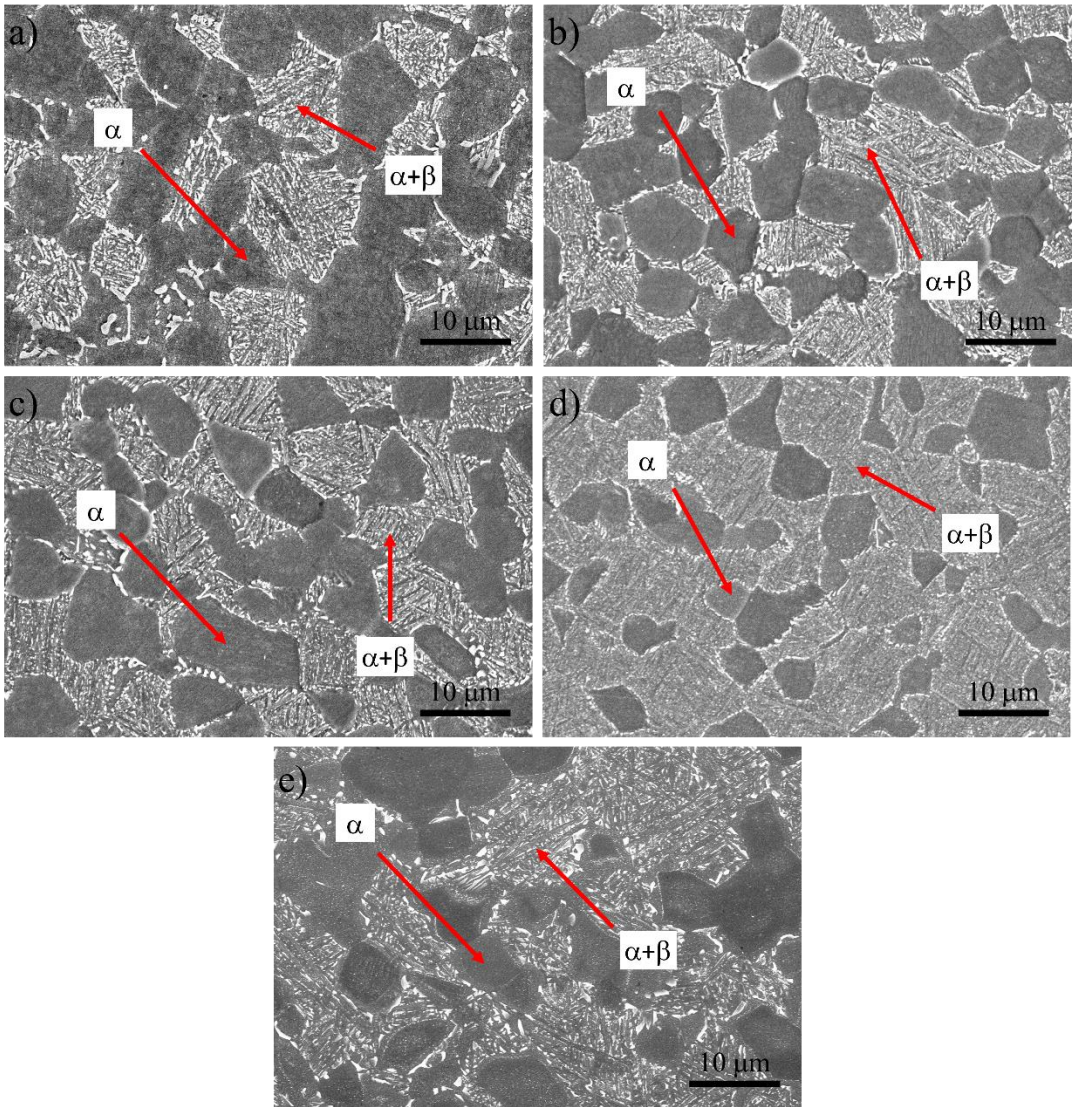

Figura 4.1 Micrografías de microestructura bimodal a diferentes tiempos de envejecimiento: a) 0 h (metal base, MB), b) 100 h, c) 200 h, d) 480 h, e) 720 h, 2000x.

La microestructura hallada corresponde a la bimodal, con granos que de acuerdo con su morfología son clasificados como granos α y granos α+β, los primeros son equiaxiados con tamaño aproximado de 6.509±1.88 μm y los segundos contiene fase α acicular y fase β con tamaño aproximado de 7.624±2.515 μm. Con ayuda del software SigmaScan se hicieron cálculos semicuantitativos de fracción volumétrica de fase α presente tanto en los granos equiaxiados de α como en la fase compuesta α+β, así como de la fase β dentro de los granos de α+β. Como se muestra en la Tabla 4.1 las variaciones de 0 (MB) a 100 h de tiempo de envejecimiento existe una disminución de fase α de forma general, sin embargo, a 200 h aumenta casi a su valor original para mostrar una disminución de fracción volumétrica para los siguientes tiempos de envejecimiento.

Tabla 4.1 Fracción volumétrica de fase α y fase β con respecto al tiempo de envejecimiento.

Tiempo de envejecimiento [h]	Fracción vol. fase α [% vol.]	Fracción vol. fase β [% vol.]
0	89.69 ± 0.31	12.09 ± 0.10
100	87.28 ± 0.34	13.03 ± 0.34
200	89.25 ± 0.28	10.90 ± 0.28
480	84.18 ± 0.06	16.09 ± 0.04
720	81.44 ± 0.87	17.68 ± 0.83

Se graficaron las variaciones de fracción volumétrica de fase α y fase β con respecto al tiempo de envejecimiento presentadas en la Figura 4.2, mostrando una tendencia inversa para cada fase, por lo que se puede inferir que existe una migración de elementos de una fase a otra para su formación y crecimiento o decrecimiento, por lo que la fase α es completamente dependiente de la fase β. Se observa que para la fase α el mínimo se alcanza a las 720 h d tratamiento térmico de envejecimiento y el máximo en el MB, para la fase β el valor máximo se encuentra a 720 h, y el mínimo a 200 h de envejecimiento.

Fue posible observar la difusión del aluminio y vanadio contenido en la aleación conforme los tiempos de envejecimiento variaban, sin embargo, se presentó un fenómeno diferente a

480 h. Como se puede observar en la Figura 4.3 la distribución de los elementos Al y V en los granos de la aleación cambió, esto fue posible observarlo mediante un análisis químico elemental de todas las muestras.

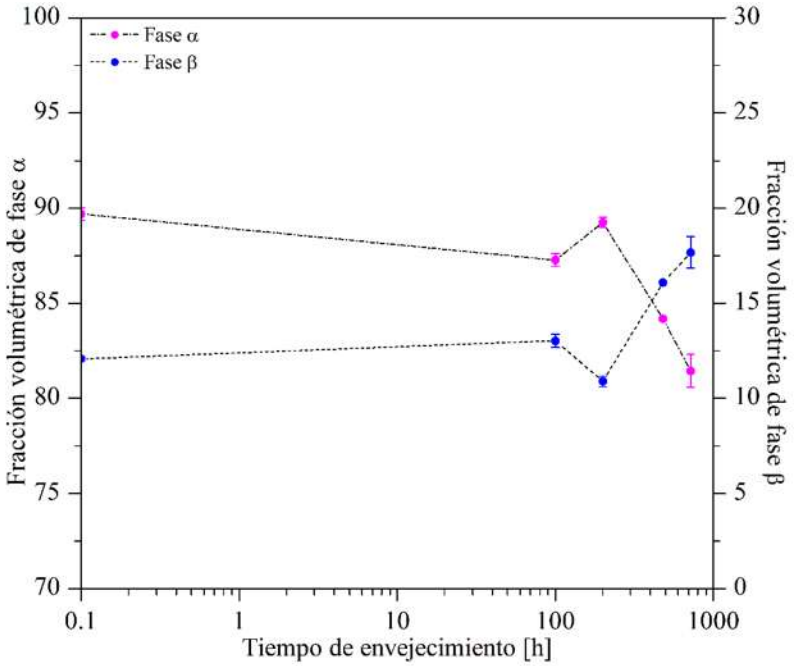

Figura 4.2 Gráfica de variación de fracción volumétrica de fase α y fase β con respecto al tiempo de envejecimiento.

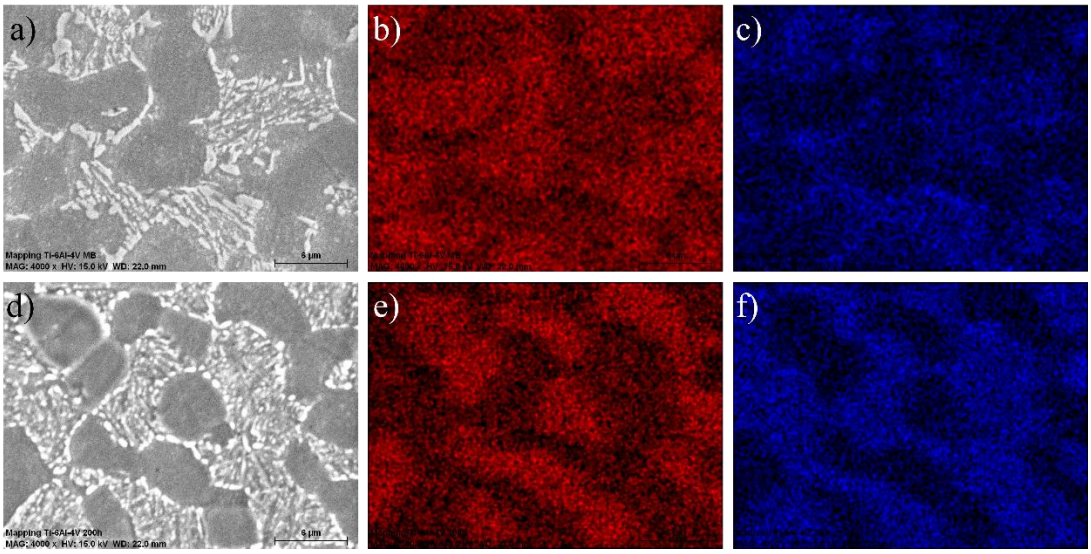

Figura 4.3 Micrografía mediante MEB de a) MB con análisis químico elemental de b) Al y c) V, micrografía a d) 200 h de envejecimiento y análisis químico elemental de e) Al y f) V.

El mayor contraste se obtuvo en la condición de 200 h con respecto al MB, donde se aprecia una mayor concentración de aluminio en los granos de fase α y una mayor concentración de vanadio en los granos α+β.

El análisis químico de perfil lineal a través de los granos de fase α y fase α+β confirmó lo observado en los análisis químicos elementales en donde se aprecia un ligero fenómeno de segregación de elementos tanto en límites de grano como en regiones centrales de granos de α+β. Como se muestra en la Figura 4.4 a) en la condición base conforme avanza el barrido en los granos y sus límites no presenta muchas variaciones en la señal de los elementos detectados, sin embargo, en la Figura 4.4 b) que es la condición a 480 h se puede observar un ligero aumento en la señal del vanadio en los límites de grano y en el centro del grano α+β.

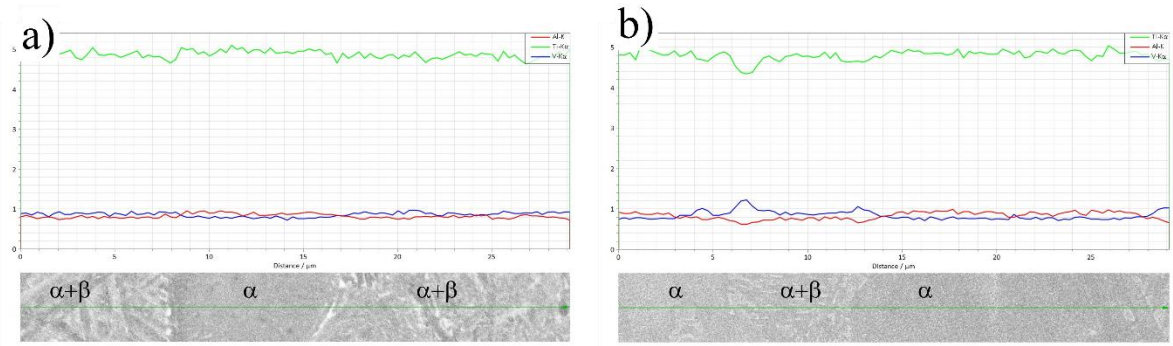

Figura 4.4 Análisis químico de perfil lineal a través de granos de fase α y fase α+β del a) MB y b) 480 h de envejecimiento.

Se puede observar en la Figura 4.5 segregación de vanadio en los límites de grano de la fase α+β, esto podría tener un efecto negativo en diversas propiedades físicas, mecánicas y químicas.

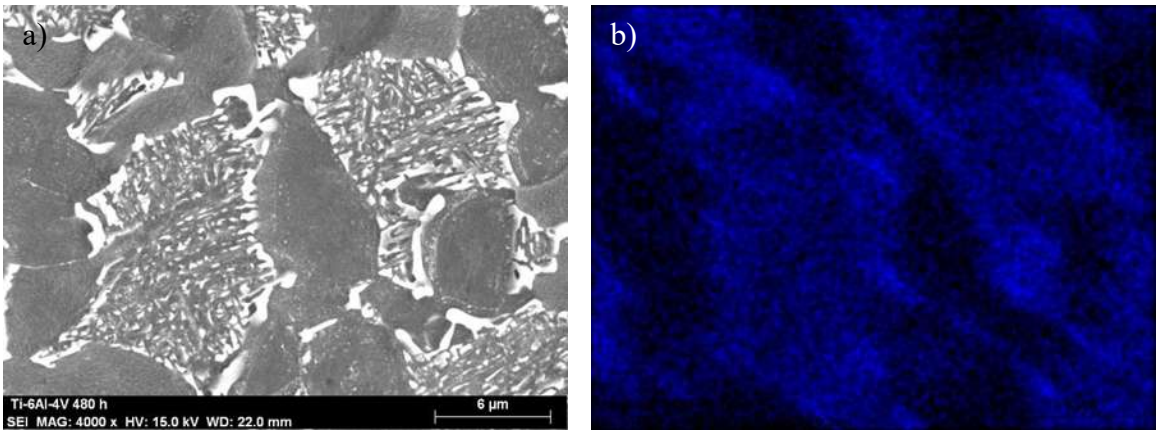

Figura 4.5 a) Imagen mediante MEB a 4000x de 480 h de tratamiento de envejecimiento y b) análisis químico elemental de vanadio.

Smallman y Ngan [50] mencionan que en presencia de un electrolito la segregación puede formar áreas que funcionen ya sea como cátodo o ánodo, provocando así corrosión intergranular. Araki y col. [51] reporta que en una aleación de acero ferrítico la segregación de carbono en los límites de los granos promovida por el envejecimiento aumentó el esfuerzo cortante en el límite de grano crítico, el cual provocó el incremento del coeficiente de Hall-Petch. Ruzic y col. [52] estudiaron el efecto de la segregación en una aleación de Ti-12Mo, donde sugieren que la segregación de Mo puede mejorar algunas propiedades mecánicas debido a la formación de regiones de alta y baja estabilidad de la fase β, sus resultados experimentales mostraron que la segregación de Mo tiene efecto en la microdureza y en el módulo elástico, así en las regiones con bajo contenido de Mo presentan valores altos de microdureza y módulo elástico y para las regiones con alto contenido de Mo, fue el efecto contrario.

Las partículas α_2 precipitadas se formaron en todas las condiciones envejecidas de manera uniforme como se observa en la Figura 4.6 en la cual se presentan imágenes de las muestras a) 100 h, b) 200, c) 480 y c) 720 h, con una notable diferencia en la cantidad de precipitados en el área visible de cada imagen, así como del tamaño de estos, las mediciones de tamaño de precipitado arrojan resultados desde los 30 hasta los 210 nm.

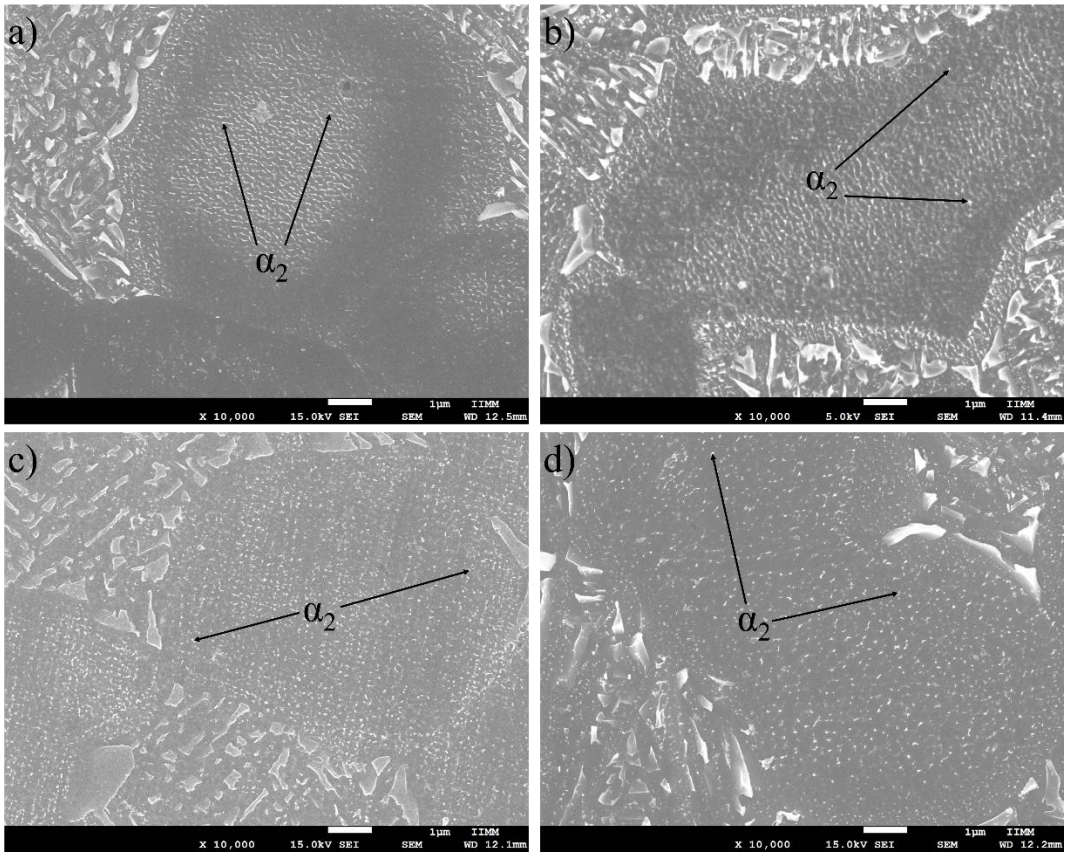

Figura 4.6 Micrografías mediante MEB de partículas de precipitados de Ti_3Al (α_2) en muestra con tratamiento térmico de envejecimiento de a) 100 h, b) 200, c) 480 y d) 720 h.

Cabe destacar que a menores magnificaciones es posible notar una dispersión uniforme en la mayoría de los granos. También se observa la presencia de partículas α_2 precipitadas tanto en los granos equiaxiados de fase α como en las regiones de fase α martensítica contenida en los granos $\alpha + \beta$, esto concuerda con lo observado en por Lee y col. [12] el mismo tipo de microestructuras envejecidas a 500 y 600 °C.

4.2 Microdureza Vickers

Los resultados de las mediciones de microdureza muestran un aumento en la misma como consecuencia del tratamiento térmico de envejecimiento para todos los tiempos del presente trabajo, los cuales se indican en la Tabla 4.2, donde en el MB se tiene una microdureza mínima de 348.59 ± 0.50 HV, y máxima de 4.25.51 ± 0.44 HV en la condición a 200 h de envejecimiento. Se identifica un aumento en la microdureza mínimo del 4% para la muestra

envejecida por 480 h y un máximo aproximado del 22% en la muestra de 200 h, esto con respecto al MB.

Tabla 4.2 Mediciones de microdureza a distintos tiempos de tratamiento térmico.

Tiempo de envejecimiento [h]	Microdureza [HV]
0	348.59 ± 0.50
100	421.24 ± 0.97
200	425.51 ± 0.44
480	368.05 ± 0.09
720	365.59 ± 0.37

De las condiciones estudiadas en este trabajo se puede apreciar en la Figura 4.7 el aumento sustancial del MB a 100 h de tratamiento de envejecimiento, posteriormente aumentar ligeramente a 200 h para disminuir de las 480 h.

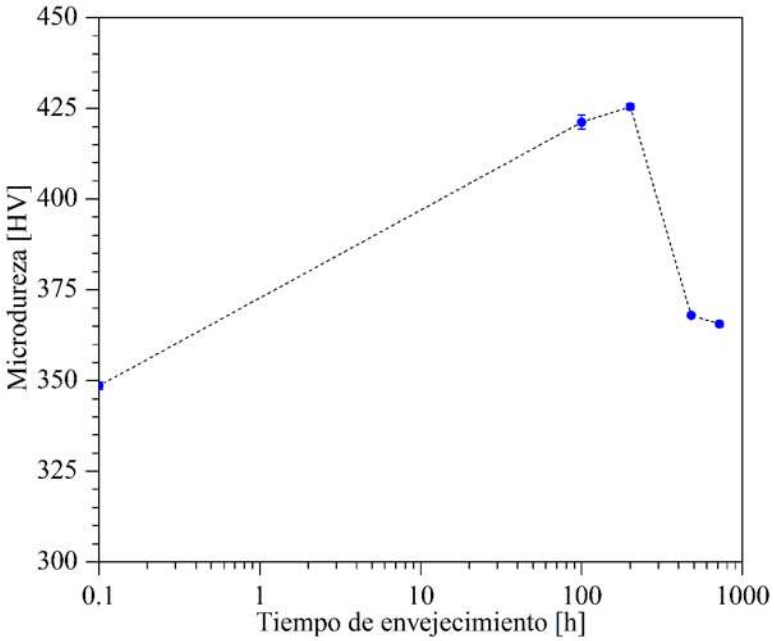

Figura 4.7 Variación de la microdureza con respecto al tiempo de envejecimiento.

Los cambios drásticos en microdureza se le puede atribuir principalmente a la precipitación de α_2, donde el tamaño, la forma alargada de los precipitados y la distribución homogénea

en el grano de fase α a 200 h de envejecimiento provocará el máximo de endurecimiento por precipitación de los tratamientos usados en este trabajo. A partir de ese tiempo de envejecimiento la disminución en microdureza puede estar asociada a la disminución del tamaño de los precipitados causada por la posible dilución de estos.

4.3 Coeficiente de Seebeck (*CS*)

Se obtuvieron valores del coeficiente de Seebeck (potencial termoeléctrico) (*CS*) usando la ecuación de calibración mostrada en la metodología experimental del presente trabajo, se hizo uso de estadística básica para obtener un valor del CS promedio y error (una desviación estándar) de cada condición metalúrgica analizada.

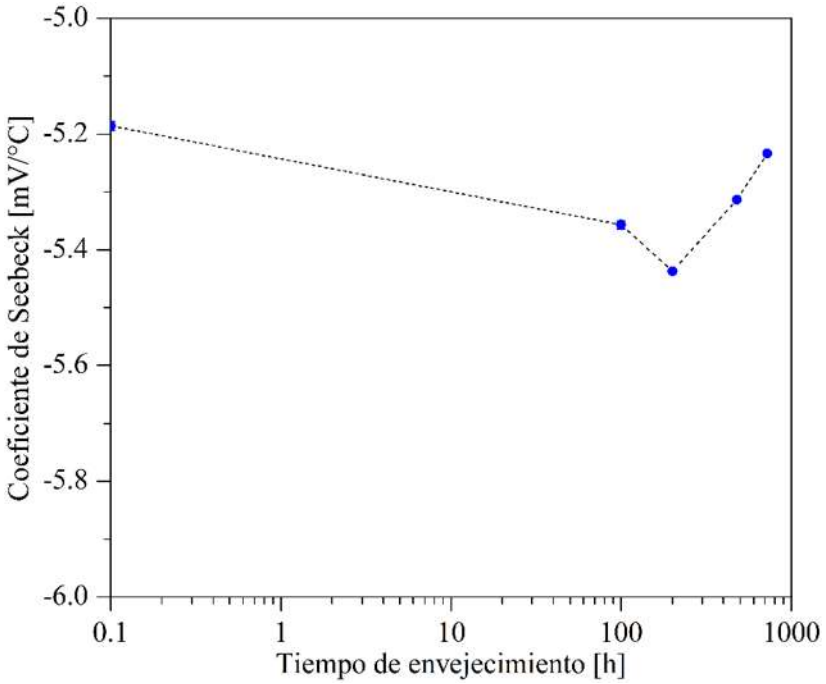

Figura 4.8 Coeficiente de Seebeck en función del tiempo de envejecimiento.

Se graficaron los valores de *CS* calculados y se muestran en la Figura 4.8, en la cual se puede observar que el CS disminuye de un valor de gradualmente en la condición de recibido hasta un tiempo de 100 h, para disminuir rápidamente en un tiempo de 200 h teniendo un valor de -5.4366 ± 0.0008 μV/°C. A partir de esta condición el CS aumentó rápidamente hasta tener

un valor similar al del metal base en un tiempo de 720 horas de envejecimiento, con un valor promedio de -5.2335 ± 0.0007 μV/°C.

El comportamiento del CS es consistente con los resultados de Barajas [11] quien realizó tratamientos en condiciones similares, el autor atribuye las diferencias del CS a la cantidad de partículas α_2 precipitadas en la matriz, correlacionando de esta manera el CS con el comportamiento de la microdureza. En el trabajo de León [53] se llevó a cabo un tratamiento de envejecimiento alternativo con la finalidad de precipitar partículas α_2 quien mostró una tendencia del CS similar a la obtenida en este trabajo. Carreon y col. [54] precipitaron partículas de α_2 en una aleación de Ti-6Al-4V a diferentes tiempos de envejecimiento, donde obtuvo un aumento en el CS con el aumento de tiempo de envejecimiento para microestructura equiaxial y Widmanstätten, con lo que concluyó que tanto el tamaño y la dispersión de estas partículas tienen un papel importante tanto en el endurecimiento por precipitación de la aleación como la evolución de la señal detectada por la técnica no destructiva de PTE.

4.4 Caracterización electroquímica

4.4.1 Polarización Potenciodinámica

Se realizaron ensayos de polarización potenciodinámica de acuerdo con la ISO 10993-15:2001, la cual señala que las condiciones del electrolito durante la prueba deben de llevarse a cabo en ausencia de oxígeno, por lo que se procedió a desoxigenar la solución con gas argón durante los ensayos, la Figura 4.9 muestra las curvas de polarización potenciodinámica a 25 °C con solución sin oxígeno disuelto para los diferentes tiempos de envejecimiento, en donde se aprecia la poca variación de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) a pesar de tener variaciones en el potencial de corrosión (E_{corr}), el comportamiento electroquímico observado coincide con un metal pasivo tal y como lo describen Christensen y Hamnet [55], donde al inicio de la polarización anódica ocurre un incremento de densidad de corriente de corrosión conforme aumenta el potencial aplicado, no obstante cerca de -200 mV comienza la zona pasiva en la que la densidad de corriente anódica prácticamente no se incrementa al continuar la polarización potenciodinámica anódica. Sin embargo, el proceso de envejecido tiene efecto en el comportamiento anódico de las muestras observándose la mayor corriente pasiva para la muestra de aleación envejecida por 720 h. Mientras que las muestras por 480

h presentan la menor corriente pasiva. La diferencia más grande entre la densidad de corriente pasiva es de menos de un orden de magnitud.

Se aprecia también en las curvas de polarización que las muestras envejecidas por 200 y 480 h presentan el potencial de corrosión (E_{corr}) más noble, mientras que las muestras envejecidas por 100 y 720 h presentaron los valores de E_{corr} más activos. Esto indica que el envejecido por 200 y 480 h favorece la estabilidad de los productos de corrosión haciéndolos más uniformes lo que proporciona estabilidad y resistencia a la capa pasiva, los productos de corrosión comúnmente producidos en condiciones similares de ensayo son TiO_2, V_2O_3 y Al_2O_3 así lo reportó también Cvijović-Alagić y col. [38] por detección con la técnica de DRX.

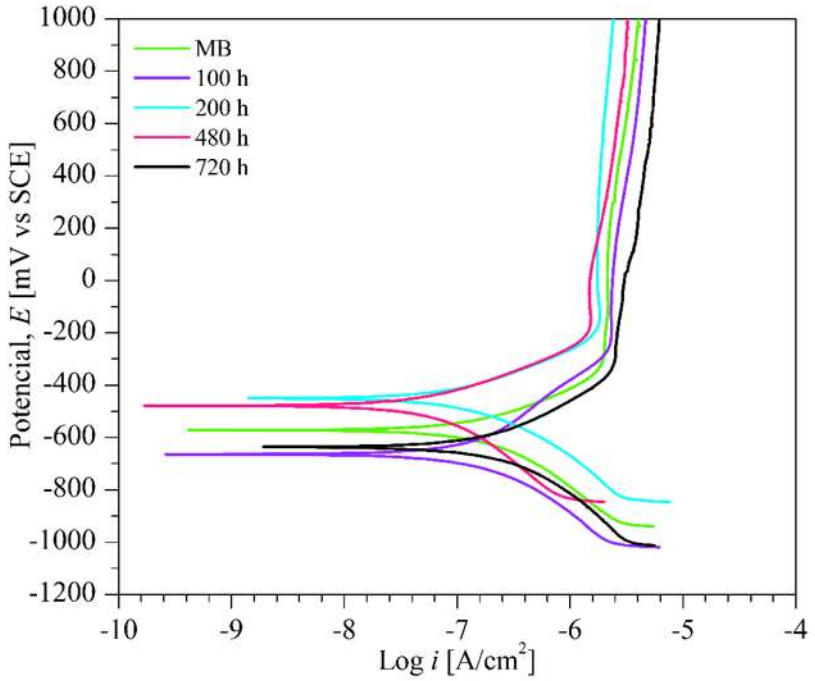

Figura 4.9 Curvas de polarización potenciodinámica de Ti-6Al-4V a 0 (metal base, MB), 100, 200, 480 y 720 h de envejecimiento en solución de plasma sintético sin oxígeno disuelto a 25 °C.

Tabla 4.3 Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión con respecto del tiempo de envejecimiento en condiciones de electrolito sin oxígeno disuelto a 25 °C.

Tiempo de envejecimiento [h]	E_{corr} [mV vs SCE]	i_{corr} [μA/cm^2]
0	-535.00 ± 31.59	1.750 ± 0.056

100	-565.00 ± 38.60	1.648 ± 0.150
200	-468.33 ± 10.12	1.489 ± 0.061
480	-478.00 ± 11.11	1.362 ± 0.058
720	-457.50 ± 35.26	1.725 ± 0.068

Usando el método de extrapolación de Tafel aplicado a las curvas de polarización potenciodinámica se obtuvieron valores de densidad de corriente de corrosión para cada ensayo, los cuales fueron resumidos en la Tabla 4.3, en la cual se encuentran valores que corresponden con lo reportado en la literatura como densidad de corriente de corrosión de metales pasivos. La condición metalúrgica que presentó mayor resistencia a la corrosión es la que permaneció 480 h en tratamiento de envejecimiento mostrado en la Figura 4.10, siendo el metal base la condición con menor resistencia bajo condiciones antes mencionadas del electrolito. La tendencia muestra un aumento en la resistencia a la corrosión a partir del MB hasta la condición a 480 h de envejecimiento, para finalizar con una disminución en la resistencia a la corrosión a 720 h.

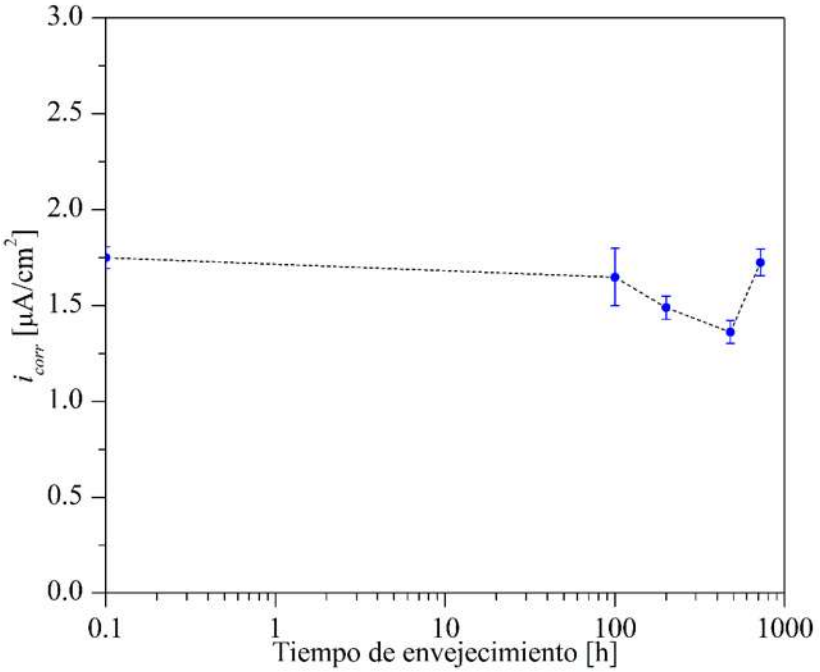

Figura 4.10 Variación de la densidad de corriente de corrosión con respecto al tiempo de envejecimiento en plasma sintético sin oxígeno disuelto a 25 °C.

Ya que el oxígeno que está en contacto con la superficie de la aleación es importante por ser el principal formador de la capa pasiva de óxido de titanio (TiO_2), para analizar el impacto que tiene el oxígeno disuelto, o la ausencia de este, en la solución con respecto a la resistencia a la corrosión de la aleación se repitieron los ensayos en una solución con oxígeno disuelto a la misma temperatura (25 °C). Se obtuvieron los siguientes resultados reportados en la Figura 4.11, mostrando que las curvas de polarización potenciodinámicas para todas las condiciones metalúrgicas probadas tienen un comportamiento similar a las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas en plasma sintético sin oxígeno disuelto, por lo que a 25 °C y en una solución de pH neutro se espera que el oxígeno disuelto en la solución no tenga mayor impacto en la resistencia a la corrosión de la aleación. Es importante mencionar que lo anteriormente expuesto, no significa que durante la polarización catódica se elimine la capa pasiva seguido de su formación durante la polarización anódica. La capa pasiva en las aleaciones de titanio se forma de manera instantánea cuando la aleación entra en contacto con el aire de la atmósfera. Esta es la razón principal por la que no se observaron variaciones drásticas en el comportamiento electroquímico de la aleación en contacto con el electrolito con y sin oxígeno disuelto.

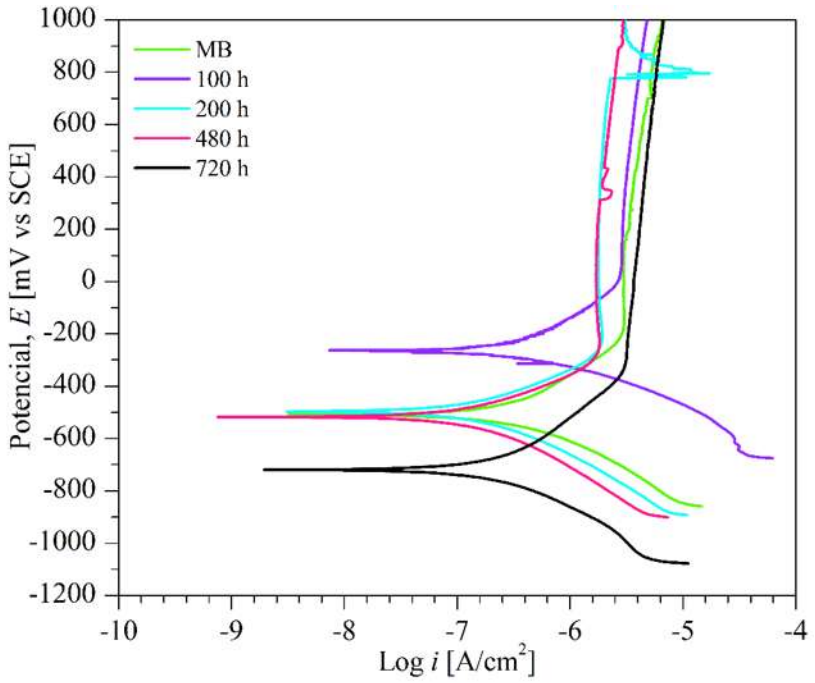

Figura 4.11 Curvas de polarización potenciodinámica de Ti-6Al-4V a 0, 100, 200, 480 y 720 h de envejecimiento en solución de plasma sintético a 25 °C.

Para el caso de la polarización potenciodinámica en plasma sintético con oxígeno disuelto se observa una clara diferencia en el valor del E_{corr} de 200 mV siendo las muestras envejecidas por 720 h las que mostraron el potencial más activo y como consecuencia la tasa más alta de corrosión.

Nuevamente se utilizó el método de extrapolación de Tafel para determinar la densidad de corriente de corrosión para las muestras con diferentes tiempos de envejecido y el metal base como se muestra en la Tabla 4.4. Todas las muestras presentan una cinética catódica y anódica muy similar, sin embargo, se presentan variaciones en el MB y 720 h de envejecimiento, siendo estas las de mayor densidad de corriente de corrosión. Comparada con las muestras envejecidas por 720 h, las muestras envejecidas por 480 h presentaron un aumento en la rapidez de corrosión alrededor de 0.74 veces.

Tabla 4.4 Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión con respecto al tiempo de envejecimiento en solución de plasma sintético a 25 °C.

Tiempo de envejecimiento [h]	E_{corr} [mV vs SCE]	i_{corr} [μA/cm^2]
0	-514.00 ± 20.47	2.08 ± 0.21
100	-268.00 ± 0.19	1.86 ± 0.06
200	-505.00 ± 5.30	1.68 ± 0.03
480	-520.00 ± 0.00	1.34 ± 0.27
720	-590.00 ± 28.58	2.33 ± 0.04

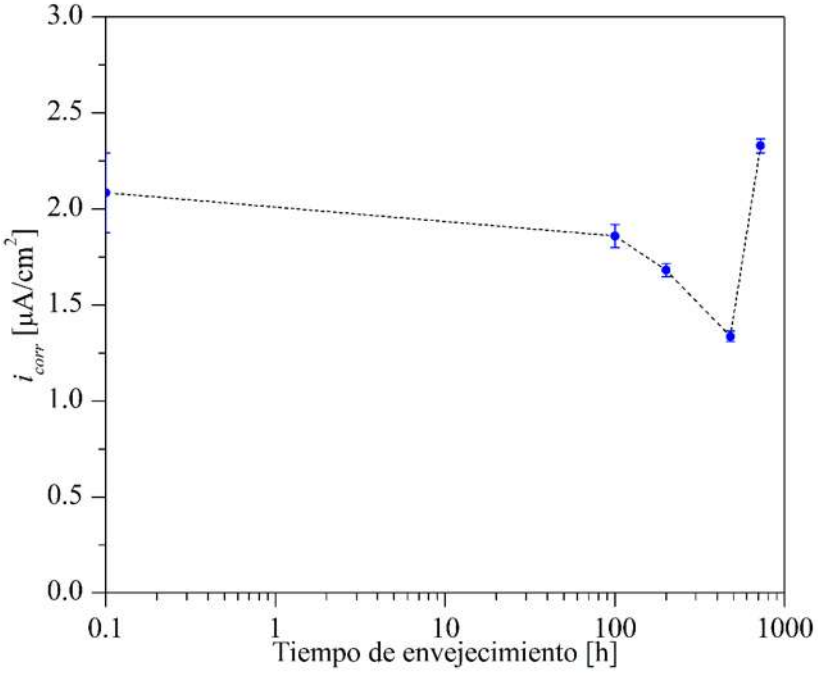

Figura 4.12 Variación de la densidad de corriente de corrosión con respecto al tiempo de envejecimiento en solución de plasma sintético a 25 °C.

Comparando los resultados de polarización potenciodinámica en la solución sin oxígeno disuelto a la misma temperatura, se observa poco cambio en la tendencia de la resistencia a la corrosión en la Figura 4.12, en la que los incrementos y disminuciones de la densidad de corriente de corrosión son similares. Con un mínimo en la condición de 480 h de envejecimiento, con la diferencia que es estas condiciones de electrolito la muestra a 720 h fue la única que aumentó su densidad de corriente de corrosión por encima del MB.

Al ser importante la temperatura en la cinética de las reacciones, se considera necesario conocer las variaciones que esta pueda producir en el comportamiento electroquímico de una aleación que será sometida a una temperatura específica, en el caso de este trabajo se hace pertinente la evaluación a temperatura corporal (37 °C).

Los resultados mostraron que el aumento de 12 °C en la temperatura del electrolito indujo un ennoblecimiento del E_{corr} en todas las muestras, con excepción de la muestra de 100 h de envejecimiento, con una diferencia máxima de 50 mV entre el más activo y el más noble como se observa en la Figura 4.13 con una susceptibilidad muy alta a la degradación por corrosión de las muestras de metal base. Bajo estas condiciones experimentales, se observó que las muestras sometidas a tratamiento térmico de envejecido a diferentes tiempos

presentan una cinética anódica, (condición pasiva) estable en una ventana de potencial de 1400 mV.

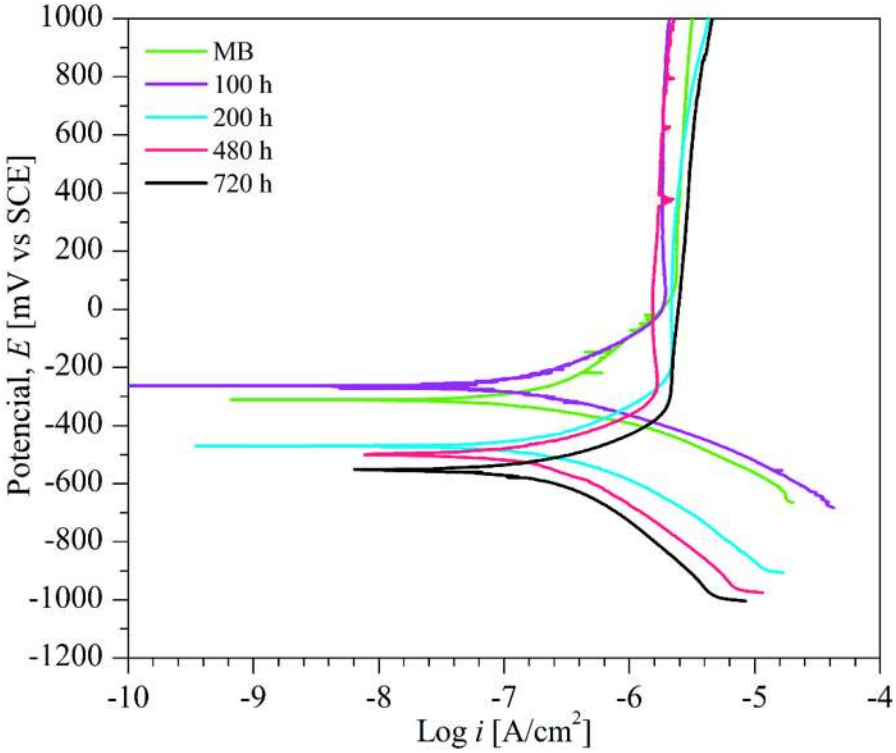

Figura 4.13 Curvas de polarización potenciodinámica de Ti-6Al-4V a 0, 100, 200, 480 y 720 h de envejecimiento en solución de plasma sintético a 37 °C.

Este resultado indica la viabilidad de la aleación envejecida para la manufactura de prótesis e implantes permanentes en humanos, sólo falta corregir el aspecto de la diferencia de densidad con la estructura ósea en humanos. Si bien es cierto que a 25 °C se observó la misma conducta de la condición pasiva, en el caso de ensayos a 37 °C el comportamiento es mucho más similar y la condición metalúrgica que presenta menor degradación por corrosión es la de las muestras envejecidas por 480 h.

Haciendo uso de la extrapolación de Tafel se obtuvieron valores de potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión para todas las condiciones analizadas resumidos en la Tabla 4.5, resaltando la condición a 480 horas de envejecimiento como la que presenta mayor resistencia a la corrosión, tal como sucedió a 25 °C, tanto en electrolito con contenido rico en oxígeno y sin este.

Tabla 4.5 Potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión con respecto al tiempo de envejecimiento en solución de plasma sintético a 37 °C.

Tiempo de envejecimiento [h]	E_{corr} [mV vs SCE]	i_{corr} [μA/cm^2]
0	-301.46 ± 3.61	2.17 ± 0.62
100	-291.43 ± 10.06	1.86 ± 0.02
200	-505.62 ± 12.55	1.79 ± 0.07
480	-492.34 ± 12.55	1.37 ± 0.02
720	-569.21 ± 6.44	1.89 ± 0.04

La figura 4.14 muestra el comportamiento de la densidad de corriente de corrosión en función del tiempo de envejecimiento de las muestras de aleación Ti-6Al-4V en la solución de plasma sintético a 37 °C. A diferencia de los ensayos llevados a 25 °C, el MB presenta una notable disminución de resistencia a la corrosión, notándose muy separado de los valores de densidad de corriente de corrosión de las muestras envejecidas.

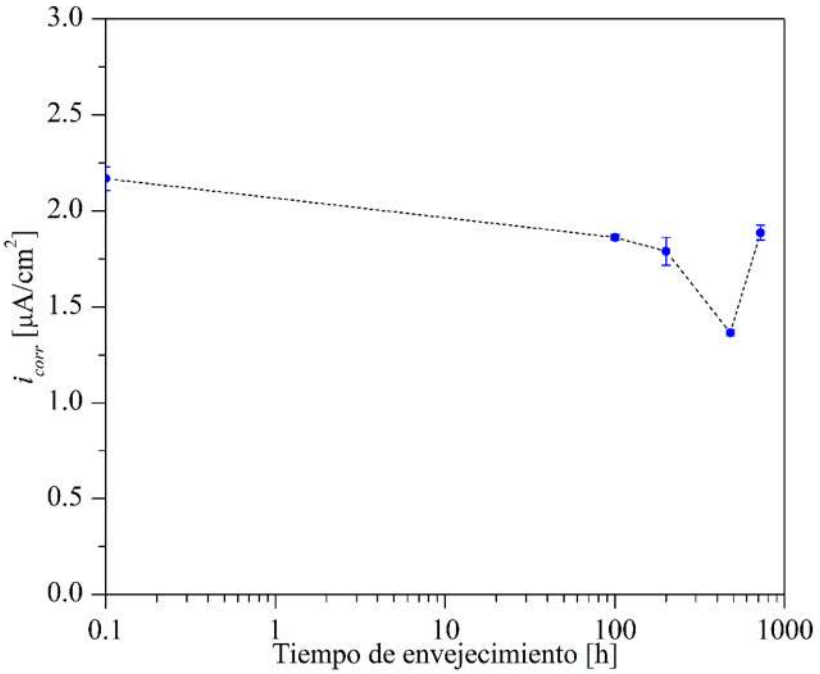

Figura 4.14 Variación de la densidad de corriente de corrosión con respecto al tiempo de envejecimiento en solución de plasma sintético a 37 °C.

Para el presente trabajo se consideraron velocidades de corrosión en mm/año debido a que el comportamiento electroquímico demuestra que existe poca susceptibilidad del material a corroerse de forma localizada, así como el análisis de la superficie después de los ensayos de polarización potenciodinámica mostraron una superficie sin picaduras visibles a altas magnificaciones, Lütjering y Williams [56] atribuyen la alta resistencia a la corrosión por picaduras de las aleaciones de titanio a la ausencia de inclusiones como óxidos, carburos y sulfuros comparado con otros metales pasivos.

Tabla 4.6 Velocidades de corrosión en diferentes condiciones de electrolito.

Tiempo de envejecimiento [h]	Argón a 25 °C [mm/año]	Oxígeno a 25 °C [mm/año]	Oxígeno a 37 °C [mm/año]
0	0.030	0.036	0.038
100	0.029	0.032	0.032
200	0.026	0.029	0.031
480	0.022	0.023	0.024
720	0.030	0.040	0.033

La Tabla 4.6 resume los resultados de los cálculos de velocidad de corrosión en función del tiempo de tratamiento térmico y las condiciones usadas de plasma sintético, en donde se aprecia el efecto de la temperatura y la concentración de oxígeno disuelto en el electrolitos, por lo que se tiene para 25 °C una disminución de la velocidad de corrosión para todas las condiciones tratadas térmicamente en comparación con el MB hasta las 480 h de tratamiento, ya que 720 h presenta un valor de velocidad de corrosión similar o mayor a la velocidad de corrosión del MB.

La variación por efecto del oxígeno disuelto en el electrolito es evidente en la Figura 4.15, mostrando velocidades de corrosión menores en el electrolito burbujeado con argón que en el oxigenado naturalmente. Alcanzando el mínimo en el tratamiento a 480 h de envejecimiento con 0.022 mm/año con una disminución del 26.6 % con respecto al MB. Estas variaciones en la misma condición de electrolito con respecto al tiempo de envejecimiento pueden estar relacionadas a fenómenos difusivos en la fase $\alpha+\beta$ por los iones presentes en el plasma sintético que pueden ocasionar la formación de óxidos de vanadio como lo es V_2O_5,

VO_2 o V_2O_3, los cuales se forman en la región más externa de la superficie del metal deteriorando la pasividad.

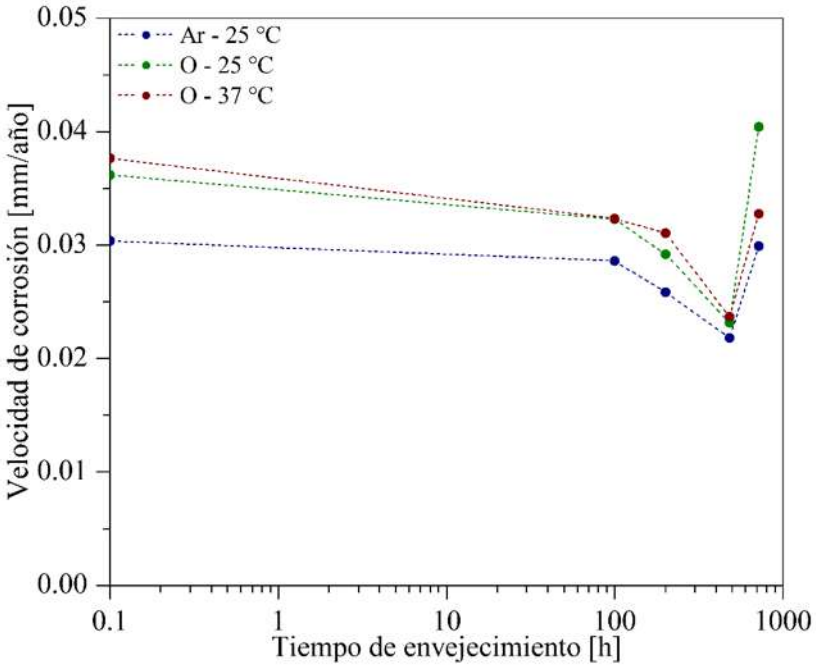

Figura 4.15 Variación en la velocidad de corrosión en mm/año con respecto al tiempo de envejecimiento.

Metikoš-Huković y col. [57] determinaron que la presencia del vanadio en la capa pasiva de la aleación Ti-6Al-4V resulta en la formación de óxidos de vanadio que aumenta la concentración de defectos en la superficie haciéndola susceptible a la corrosión, Shukla y col. [58] asocian la disolución de óxido de vanadio con la generación de difusión de vacancias en la capa de óxido de la aleación de Ti-6Al-4V, considerándose así como un elemento que no contribuye a la resistencia a la corrosión.

A diferencia de lo reportado por Hsu y col. [59] quienes por efecto de temperatura tuvieron un aumento notable en la densidad de corriente de corrosión, en el caso de este trabajo la diferencia fue muy pequeña y en algunos puntos menor la i_{corr} obtenida a 37 °C en comparación con la de 25 °C.

4.4.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica se utilizó para caracterizar el comportamiento de la capa pasiva de la aleación como función de la condición metalúrgica

establecida por el tratamiento térmico de envejecido por diferentes periodos de tiempo tomando como referencia la condición metalúrgica del metal base. La Figura 4.16 presenta los resultados de las mediciones de impedancia en términos de la impedancia en plano complejo, el diagrama de Nyquist para las muestras envejecidas a diferentes tiempos y el metal base.

Los resultados de las pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica fueron analizados y procesados con el software ZView, de los cuales se obtuvieron los diagramas de Nyquist (Figura 4.16), Bode y ángulo de fase (Figura 4.18). En el diagrama de Nyquist se observa que las muestras envejecidas por 200 y 480 h presentan la impedancia más grande lo cual puede relacionarse a una mayor resistencia a la corrosión, mientras que las muestras envejecidas por 100 y 720 h presentaron las impedancias más bajas. Estas curvas se caracterizan por tener la forma de semicírculos deprimidos respecto al eje x o eje de la impedancia real, esto es, que el centro del semicirculo está por debajo de ese eje.

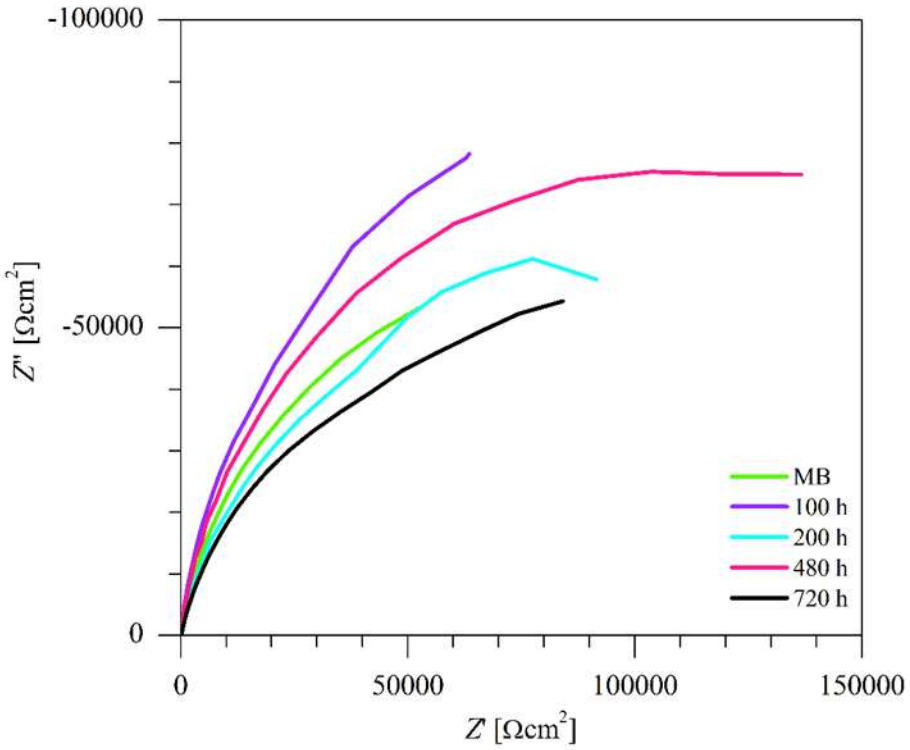

Figura 4.16 Resultados de impedancia (Diagrama de Nyquist) de las muestras en la solución de plasma artificial con oxígeno a 37 °C después de 0, 100, 200, 480 y 720 h de envejecimiento.

La forma de este o estos semicírculos está relacionado con la estructura y comportamiento de la interfase electrificada metal-electrolito. Para el análisis del sistema Ti-6Al-4V en solución de plasma sintético se utilizó el circuito eléctrico equivalente mostrado esquemáticamente en la Figura 4.17 usado por Abdo y col. [60] para la caracterización elecroquímica de una aleación de Ti-6Al y Ti-6Al-4V en solución salina.

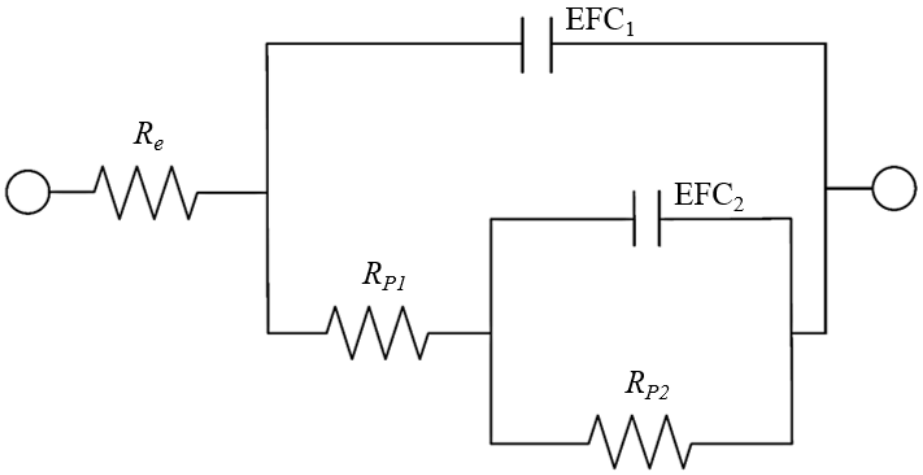

Figura 4.17 Circuito eléctrico equivalente que simula el comportamiento de la interfase electrificada Ti-6Al4V – electrolito [60].

En este circuito eléctrico, R_e representa la resistencia del electrolito, R_{P1} es la resistencia a la polarización 1, EFC_1 representa el comportamiento capacitivo de la capa interna más próxima al volúmen de la aleación, EFC_2 se relaciona al comportamiento capacitivo de la capa más externa que puede porosa y R_{P2} es la resistencia que corresponde a la polarización 2.

En el diagrama de Bode (Figura 4.18) se representa claramente a bajas frecuencias la diferencia de $|Z|$, para lo cual los ensayos de MB, 100 y 720 h tienen una $|Z|$ menor que las probetas de 200 y 480 h, lo cual sugiere una disminución en las propiedades protectoras de la capa pasiva por efecto de variaciones microestructurales tal como menciona Cvijović-Alagić y col. [38] donde ocurre una disminución o aumento de $|Z|$ de acuerdo con la microestructura obtenida por sus diversos tratamientos témicos, sobre todo por contribución de las fases presentes y su porcentaje de fase, para la formación de la capa pasiva y su espesor. A altas y medias frecuencias se obtuvieron ángulos de fase cercanos a -90° que sugieren una relación con la estabilidad de la capa pasiva, así como la comprobación de su formación en todas las condiciones probadas.

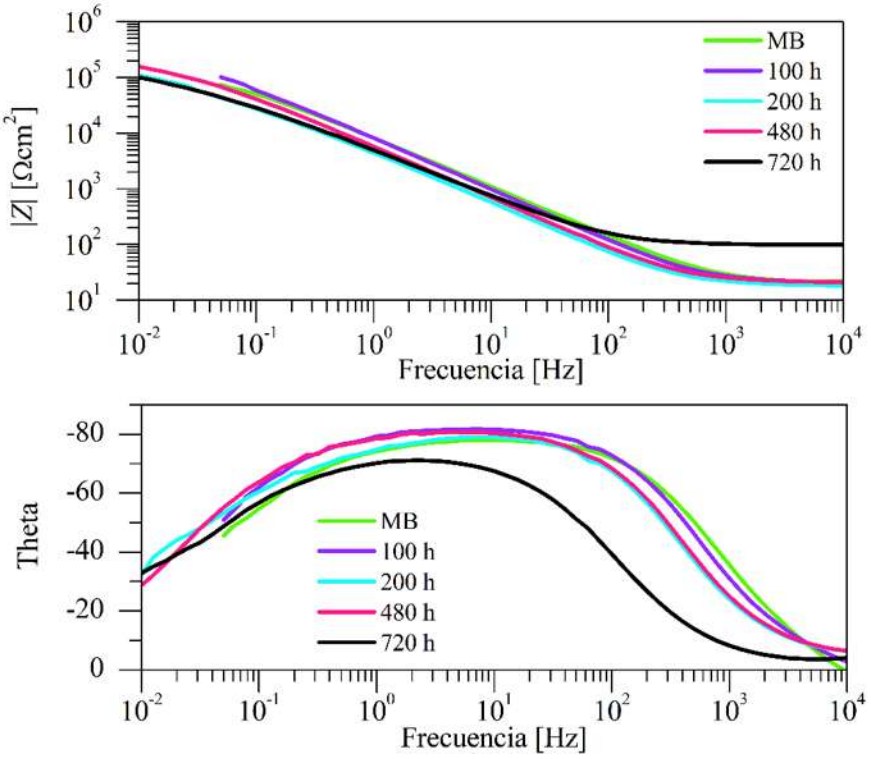

Figura 4.18 Diagrama de Bode, de variación de la impedancia absoluta y el ángulo de fase con respecto a la frecuencia para las muestras en la solución de plasma artificial con oxígeno a 37 °C después de 0, 100, 200, 480 y 720 h de envejecimiento.

Assis y col. [61] hicieron análisis de EIE a distintas aleaciones de titanio en solución Hank, entre ellas se encuentra una muestra de Ti-6Al-4V la cuál mostró resultados similares, en la que sugiere que el pico ancho obtenido en el análisis de ángulo de fase puede ser indicativo de la interacción de dos constantes de tiempo relacionadas a la capa pasiva duplex de TiO_2 presente en las aleaciones de titanio.

Usando el circuito eléctrico equivalente de la Figura 4.17 se realizó una simulación en el software ZPlot para así obtener los valores de los elementos presentes en el circuito eléctrico equivalente, los resultados de esto se resumen en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Parámetros de impedancia para los distintos tiempos de tratamiento térmico en plasma sintético a 37 °C.

Tiempo de envejecimiento	R_e	R_{P1}	EFC_1	n_1	R_{P2}	EFC_2	n_2

[h]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[F/cm^2]		[Ωcm^2]	[F/cm^2]	
0	24.28	55097	2.27×10^{-5}	0.919	95161	1.69×10^{-5}	0.621
100	21.27	48	1.05×10^{-5}	0.991	193550	1.26×10^{-5}	0.826
200	18.50	40837	4.11×10^{-5}	0.905	112660	3.25×10^{-5}	0.747
480	21.28	120880	3.24×10^{-5}	0.912	64605	6.51×10^{-5}	0.908
720	26.42	3730	3.69×10^{-5}	0.747	162390	2.99×10^{-6}	1.013

Al graficar la resistencia a la polarización 1, la cual es asociada a la capa más externa de la aleación, en la cual se identifica una dispersión en los resultados como se muestra en la Figura 4.19. Sin embargo, cuando se grafica la resistencia a la polarización 2 en función del tiempo de envejecido, la cual se puede asociar al material tenemos un comportamiento más coherente con un comportamiento similar al de la velocidad de corrosión como se muestra en la Figura 4.20. El comportamiento similar se debe a la composición de la región durante los ensayos, cuando se polariza catódicamente se promueve una superficie libre de productos de corrosión

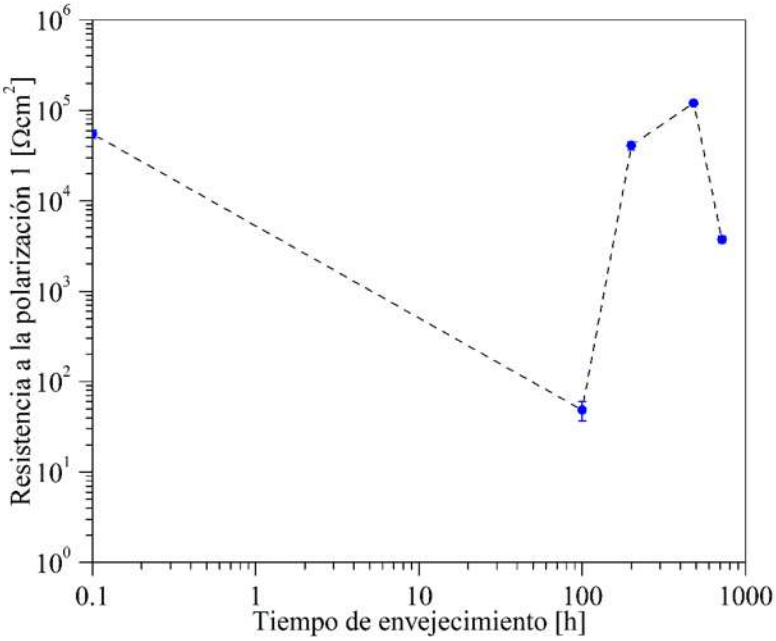

Figura 4.19 Variaciones de la resistencia a la polarización 1 con respecto al envejecimiento.

y durante el ensayo de EIE en la región que corresponde a la resistencia a la polarización 2 se puede considerar como la región con menos productos de corrosión al ser la capa más compacta y con menos difusión de electrolito.

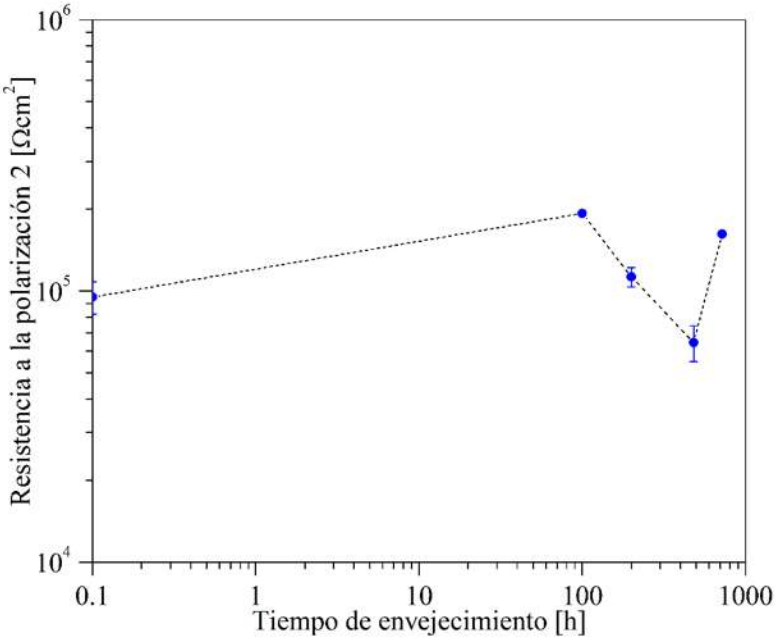

Figura 4.20 Variaciones de la resistencia a la polarización 2 con respecto al tiempo de envejecimiento.

Para la condición a 100 h existe un aumento en la resistencia para posteriormente disminuir hasta llegar al mínimo presente a 480 h de tratamiento de envejecimiento, para después aumentar hasta superar el valor de la resistencia a la polarización 2 en el MB.

Los valores obtenidos de R_{P1} y R_{P2} son significativamente diferentes, siendo los segundos los de mayor magnitud, Assis y col. [61] consideran que la protección que ofrece la capa pasiva es principalmente por la capa más interna al ser esta la que está asociada a valores mayores de resistencia a la polarización.

Cvijović-Alagić y col. [38] concluye que las características microestructurales tienen un alto efecto en la conformación de una capa pasiva dúplex de óxido de titanio que a su vez tendrá gran influencia en la resistencia a la corrosión, con una capa interna más compacta responsable de la alta resistencia a la corrosión de la aleación. Por lo que Shahba y col. [62] refiere que la velocidad de corrosión y la morfología del ataque al metal está condicionado por el espesor, uniformidad, compactación, porosidad, solubilidad, fragilidad y adherencia de la capa pasiva.

Abdo y col. [60] reportaron que a través de análisis con MEB y DRX que la alta resistencia a la corrosión de la aleación de Ti-6Al-4V se debe a la formación de una capa pasiva compuesta por una mezcla de Al_2O_3, TiO_2, y V_2O, que es muy estable químicamente y poco porosa.

4.5 Desgaste

4.5.1 Coeficiente de fricción

Al realizar los cálculos de coeficiente de fricción (μ_r) fue posible graficarlo en función de la distancia recorrida durante el ensayo de desgaste, en la Figura 4.21 se puede apreciar la diferencia con respecto a la velocidad de deslizamiento, teniendo así una ligera disminución en el coeficiente de fricción a alta velocidad. También es posible apreciar que a baja velocidad el coeficiente de fricción logra estabilizarse a una distancia menor, a partir de los 200 m de distancia de deslizamiento se logra la estabilidad, sin embargo, en el ensayo a velocidad alta es evidente que la estabilidad es alcanzada cerca de los 350 m de distancia de deslizamiento.

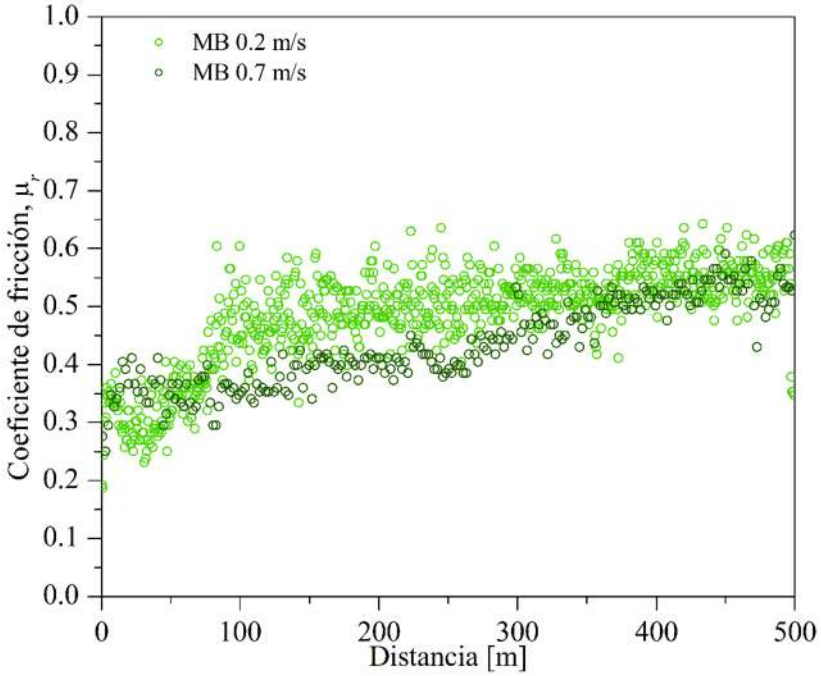

Figura 4.21 Coeficiente de fricción del MB en desgaste a 0.2 y 0.7 m/s de velocidad de deslizamiento.

En la Figura 4.22 a) es notoria la diferencia del coeficiente de fricción de la condición metalúrgica expuesta a 100 h de tratamiento térmico de envejecimiento dependiendo de la velocidad de deslizamiento, siendo incluso mayor la diferencia de coeficientes de fricción en comparación a las diferencia identificadas en el MB, alcanzando a baja velocidad una estabilidad del coeficiente de fricción a los 200 m de distancia de deslizamiento y estabilizando el coeficiente de ficción a 300 m de distancia de deslizamiento para alta velocidad.

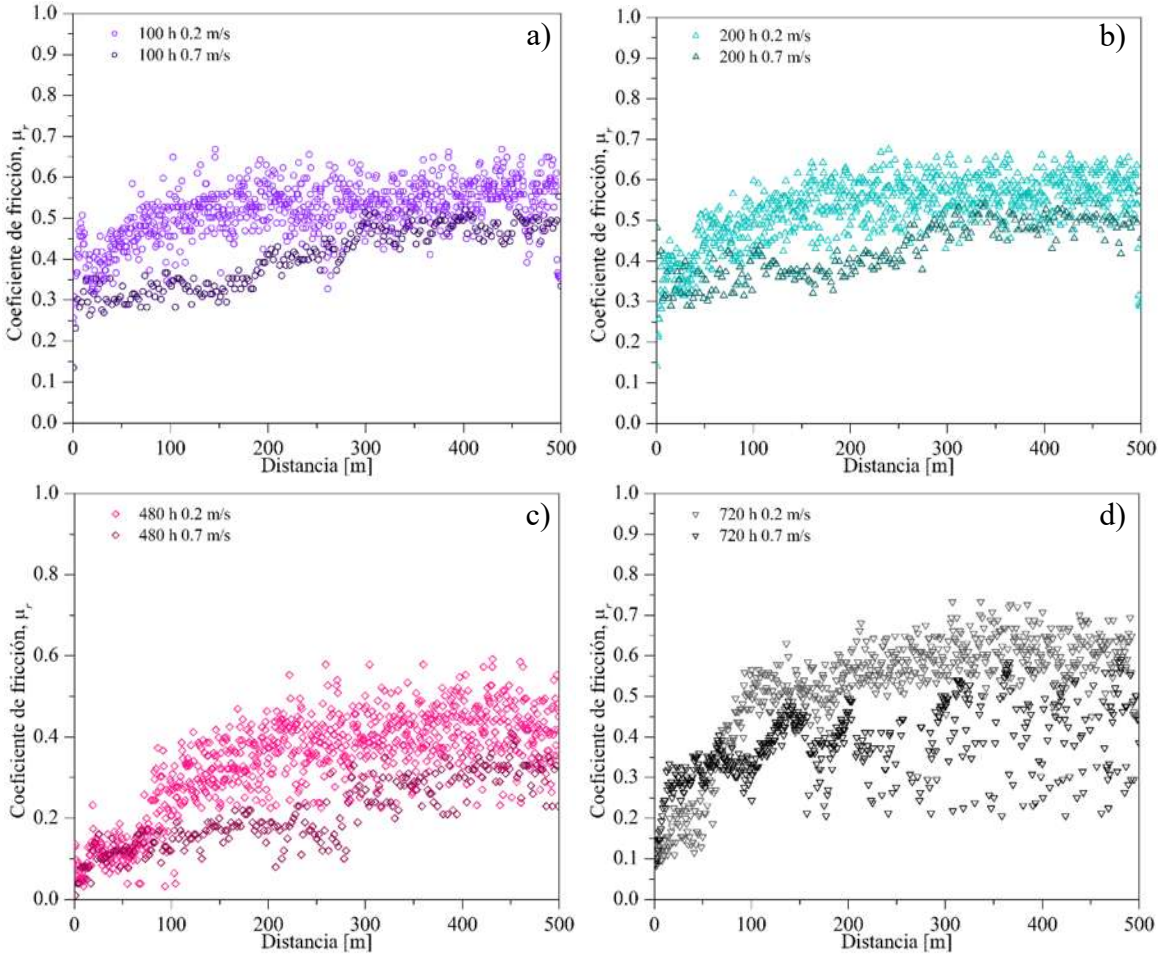

Figura 4.22 Coeficiente de fricción de la condición a a) 100 h, b) 200 h, c) 480 h y d) 720 h de tratamiento de envejecimiento en desgaste a 0.2 y 0.7 m/s de velocidad de deslizamiento.

El comportamiento exhibido en la condición a 100 h de envejecimiento se repite en todos los tratamientos, en el que el coeficiente de fricción presenta valores mayores para desgaste a baja velocidad (0.2 m/s) y menores en desgaste a alta velocidad (0.7 m/s).

El comportamiento mostrado puede ser asociado al mecanismo de desgaste oxidativo, en el que disminuye el coeficiente de fricción al aumentar la velocidad de deslizamiento por efecto de una capa de óxido, es este caso principalmente a la formación y crecimiento de la capa pasiva de óxido de titanio (TiO_2).

En la Tabla 4.8 se muestran los valores obtenidos del coeficiente de fricción promedio al alcanzar la estabilidad, donde se puede observar en todos los casos el valor más bajo de coeficiente de fricción corresponde a los ensayos a alta velocidad de deslizamiento (0.7 m/s). Como se menciona anteriormente se sugiere con base en el comportamiento del CF el mecanismo de desgaste oxidativo, a esto Bartolomeu y col. [63] sostiene que la oxidación del titanio es normal y actúa como una capa intermedia entre las dos piezas en contacto disminuyendo el coeficiente de fricción, esto por la alta afinidad del titanio con el oxígeno y la formación de la capa pasiva afirma Danışman y col. [64].

Tabla 4.8 Coeficiente de fricción a velocidad baja y alta con relación al tiempo de envejecimiento de la probeta.

Tiempo de envejecimiento [h]	CF a 0.2 m/s	CF a 0.7 m/s
0	0.56	0.51
100	0.54	0.50
200	0.56	0.50
480	0.40	0.30
720	0.60	0.42

4.5.2 Caracterización de huellas de desgaste y residuos de desgaste

De las huellas de desgaste se obtuvieron imágenes de MEB, microanálisis químico y mapeos elementales. En el MB sometido a degaste por deslizamiento con una velocidad de 0.2 m/s se puede observar la formación de grietas en la superficie, así como surcos en la dirección de

deslizamiento del disco de acero M2, también se identifican partículas pequeñas distribuidas en diversas zonas de la huella como se muestra en la Figura 4.23 a).

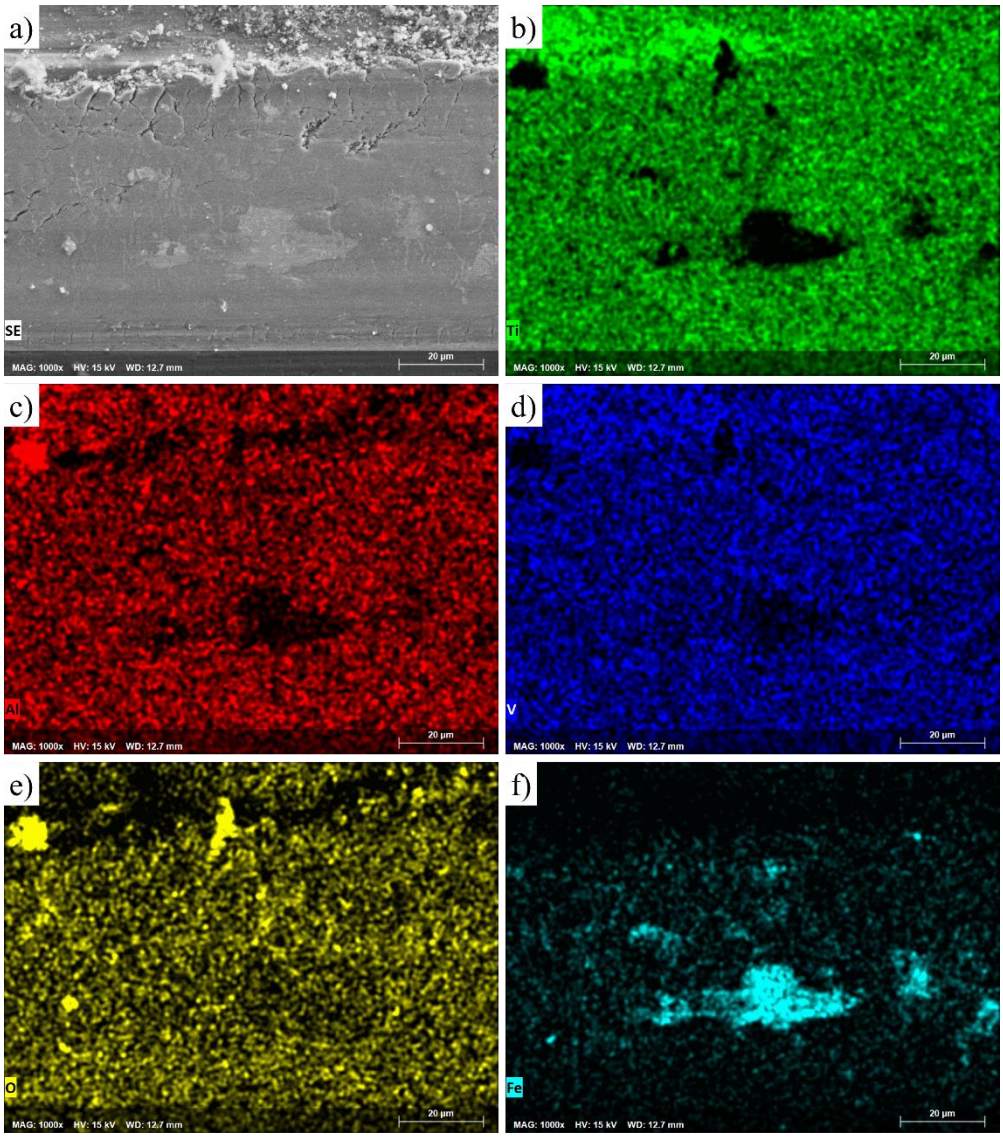

Figura 4.23 Micrografía de a) huella de desgaste del MB a 0.2 m/s con análisis químico elemental de b) titanio, c) aluminio, d) vanadio, e) oxígeno y f) hierro a 1000x.

Así las fracturas superficiales están altamente asociadas al mecanismo de desgaste por fatiga de la superficie tanto del material como de la capa pasiva de óxido de titanio o los otros posibles óxidos formados por el aluminio y vanadio contenido en la aleación, la dispersión de partículas se liga al desgaste adhesivo de la aleación y los surcos a desgaste abrasivo

generado por las partículas liberadas de la superficie durante el ensayo, la superficie en la huella de desgaste a 0.7 m/s tiene señas similares a las mostradas en el ensayo a 0.2 m/s. Como se muestra en la Figura 4.23 b), c), d) y e) es posible la formación de óxidos tanto de titanio, aluminio y vanadio, a esto también se le puede suponer la detección de Ti-6Al-4V en su forma metálica. En la Figura 4.23 f) se identifica una mancha de hierro que posiblemente está en su forma oxidada por transferencia de partículas desprendidas del disco de acero M2. El desgate producido a la superficie de la aleación en condición de 100 h de tratamiento térmico de envejecimiento a baja y alta velocidad (Figura 4.24) muestra la formación de grietas superficiales sin importar la velocidad de deslizamiento, así como partículas de material y surcos en la dirección de deslizamiento del disco. Tal como sucede en el MB, visiblemente existe mayor daño superficial en condiciones de alta velocidad.

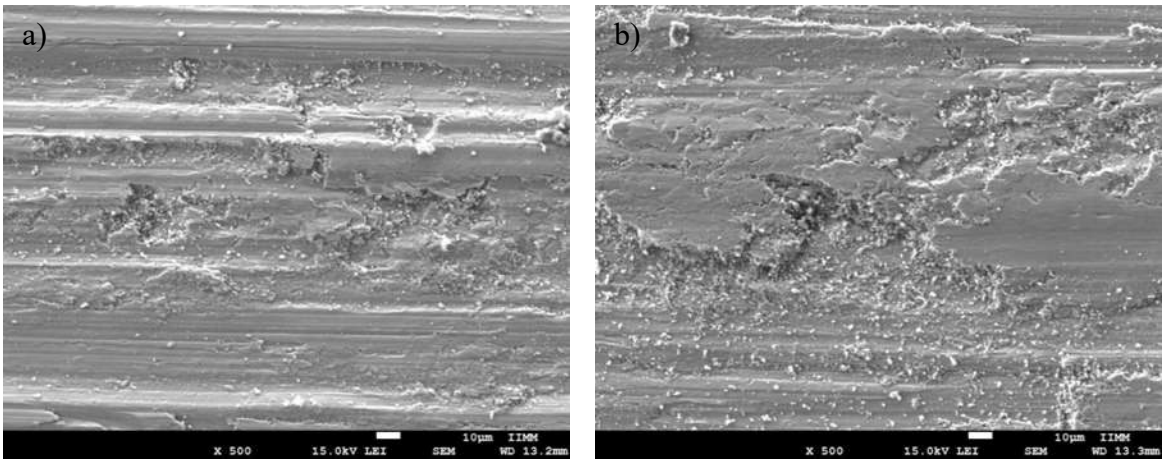

Figura 4.24 Imagen mediante MEB de la huella de desgaste de la aleación a 100 h de tratamiento térmico con a) 0.2 m/s, b) 0.7 m/s de velocidad de deslizamiento a 500x.

Las imágenes de la Figura 4.25 muestran la superficie de la huella de desgaste de la aleación sometida a 200 h de tratamiento térmico de envejecimiento y a una velocidad de deslizamiento de 0.2 m/s, la cual exhibe morfologías superficiales parecidas a las presentes en el MB y a 100 h, tanto partículas de metal y surcos son visibles, así como la ligera disminución de grietas, con la adición de ciertas zonas con deformación plástica de la aleación. Nuevamente la superficie presenta daño más severo a alta velocidad.

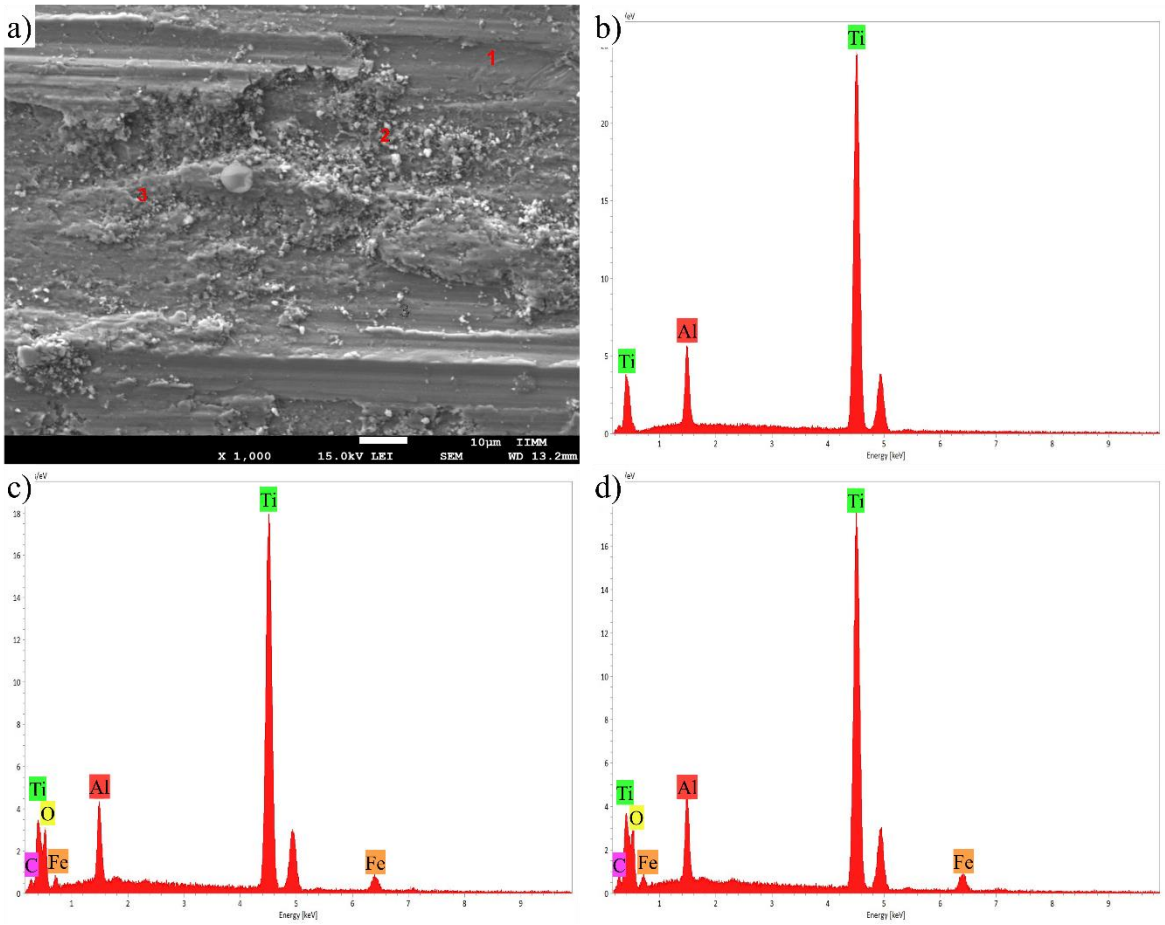

Figura 4.25 Microanálisis de la a) huella de desgaste con 0.2 m/s de velocidad de deslizamiento en Ti-6Al-4V con 200 h de envejecimiento, b) EDS del punto 1, c) EDS del punto 2 y d) EDS del punto 3.

En el microanálisis de la superficie de la huella de desgaste de la aleación con 200 h de tratamiento térmico de envejecimiento y velocidad baja de deslizamiento se encontró que los EDS por ejemplo del punto 1 (Figura 4.25 b) identifica la presencia en la zona de titanio y aluminio en su forma metálica propios de la aleación, y los EDS de los puntos 2 y 3 (Figura 4.25 c) y d) respectivamente) muestras también la presencia de elementos titanio y aluminio además de oxígeno y hierro. La presencia de oxígeno en los EDS se relaciona a la reacción en la superficie de este con los otros elementos identificados dando, así como resultado diversos óxidos, como lo son óxidos de hierro, óxidos de titanio y óxidos de aluminio.

En la Figura 4.26 a) se puede observar la superficie de la huella de desgaste usando una velocidad de deslizamiento de 0.7 m/s en la aleación de Ti-6Al-4V con tratamiento térmico de envejecimiento de 480 h donde se nota la dispersión de partículas pequeñas sobre la superficie, así como grietas y surcos, de la misma manera que las condiciones metalúrgicas anteriores la diferencia de daño superficial en el ensayo a baja velocidad donde se considera menor que a alta velocidad.

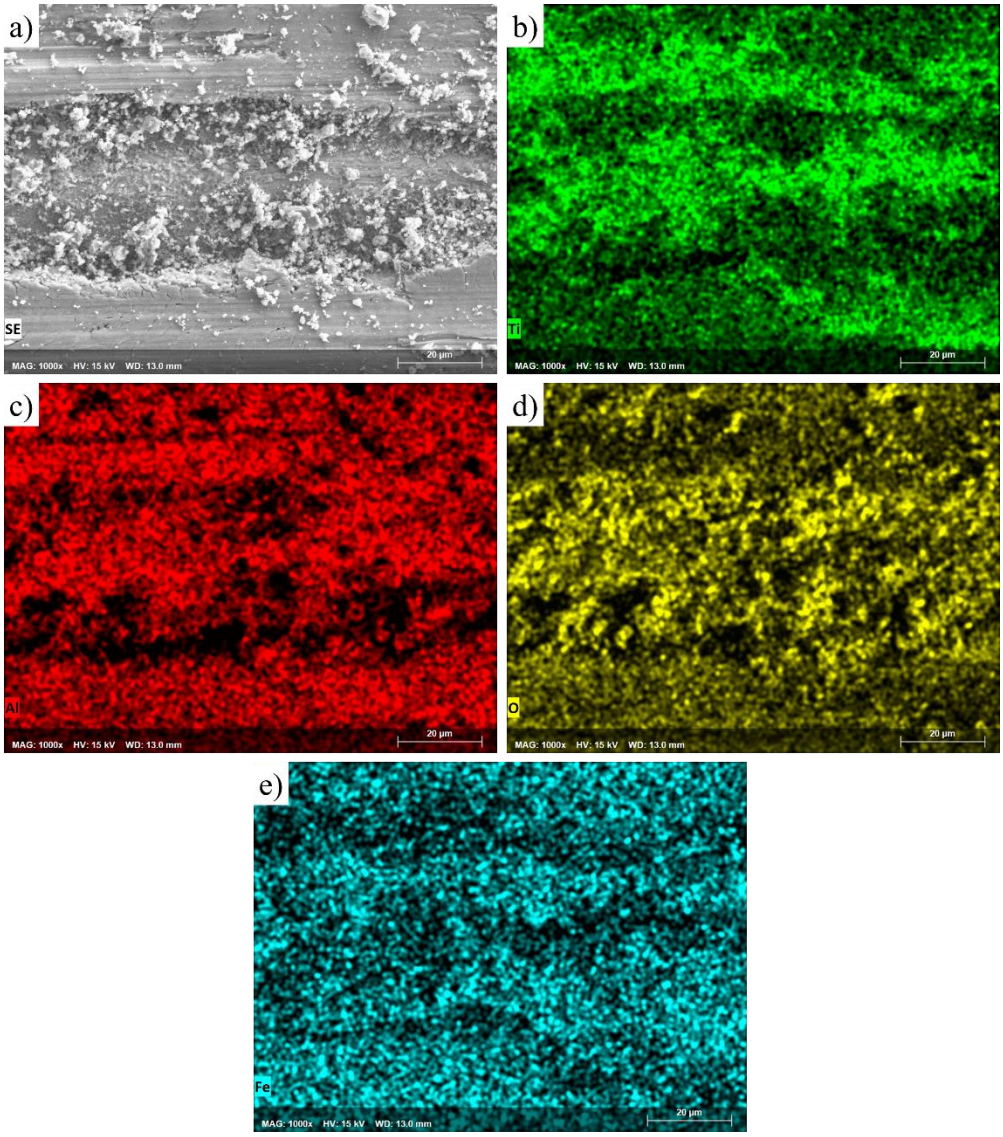

Figura 4.26 Micrografía de a) huella de desgaste con velocidad de deslizamiento de 0.7 m/s en Ti-6Al-4V envejecido por 480 h con análisis químico elemental de b) titanio, c) aluminio, d) vanadio, e) oxígeno y f) hierro.

Al analizar los mapeos elementales es posible apreciar una gran intensidad correspondiente con el hierro, esto por adhesión a la huella de desgaste de las partículas desprendidas de la superficie del disco de acero. Una vez más la identificación de oxígeno en toda el área a la cuál se le realizó el análisis químico elemental abre la posibilidad de la presencia de los diversos óxidos por reacción con la superficie de la muestra y del disco de acero.

El análisis de las imágenes mediante MEB de las huellas de desgaste de la condición metalúrgica a 720 h de envejecimiento (Figura 4.27) apunta a elementos similares encontrados en las condiciones antes revisadas como grietas, partículas metálicas, surcos y deformación plástica, las regiones donde se aprecia la remoción de material con morfología similar a hojuelas sugiere desgaste adhesivo, ya que durante el ensayo de desgaste el contacto de las asperezas genera deformación plástica en la superficie la cual al continuar el contacto de asperezas forma grietas paralelas a la superficie que crecen hasta desprender hojuelas del propio material.

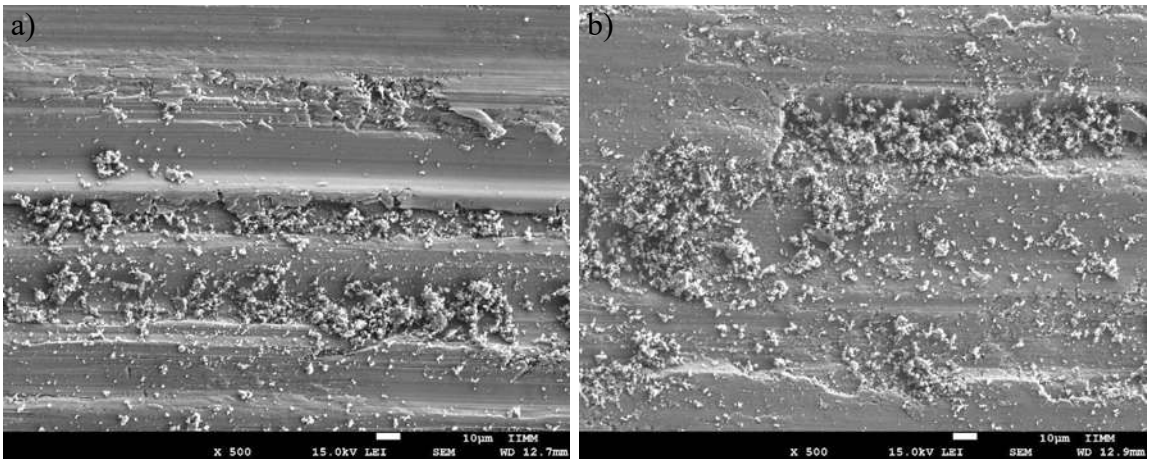

Figura 4.27 Imagen mediante MEB de la huella de desgaste a 720 h de tratamiento térmico con a) 0.2 m/s y b) 0.7 m/s de velocidad de deslizamiento a 500x.

Los residuos de desgaste fueron recolectados y analizados por MEB en donde para el MB justo como se muestra en la Figura 4.28 se aprecia el desprendimiento de material ocurrido durante la prueba de desgaste, estas partículas son de tamaños muy variados por lo que para las más grandes el tamaño aproximado oscila entre los 40 y 100 µm, estas partículas se caracterizan por tener grietas, superficies aparentemente porosas y morfologías irregulares.

Las partículas más pequeñas registran un tamaño aproximado entre los 0.5 y 5 μm las cuales demuestran una morfología menos irregular.

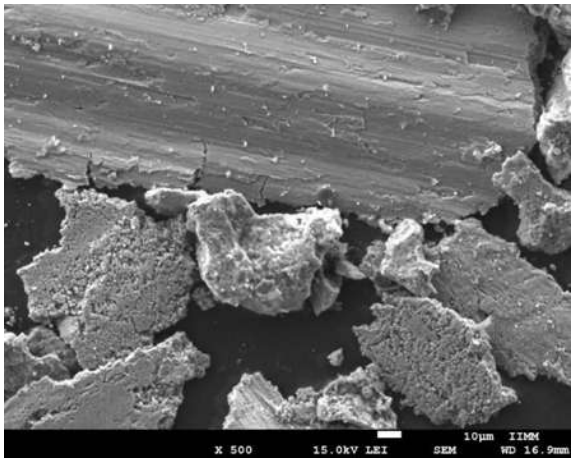

Figura 4.28 Imagen mediante MEB de los residuos de desgaste del MB.

A 100 h de tratamiento térmico de envejecimiento mostrado en la Figura 4.29 a) se puede observar que el desgate provocó desprendimiento de material de gran tamaño, teniendo partículas residuales de desgaste de 20 a 80 μm, así como partículas de menor tamaño de 1 a 10 μm. Las partículas de mayor tamaño muestran grietas. En las imágenes de 200 y 480 h como se alcanza a diferenciar en la Figura 4.29 b) y c) las partículas de los residuos de desgaste no superan los 30 μm de tamaño, siendo más una especie de materia granulada. Así las partículas de desgaste producidas por el desgaste de la probeta a 720 h muestran en su mayoría partículas de tamaño muy pequeño y unas cuantas partículas de cerca de los 20 y 80 μm. Así como las partículas más grandes desprendidas de las otras condiciones metalúrgicas se encuentra que se formaron grietas a lo largo de las mismas, y se observa una morfología distintiva de los materiales frágiles.

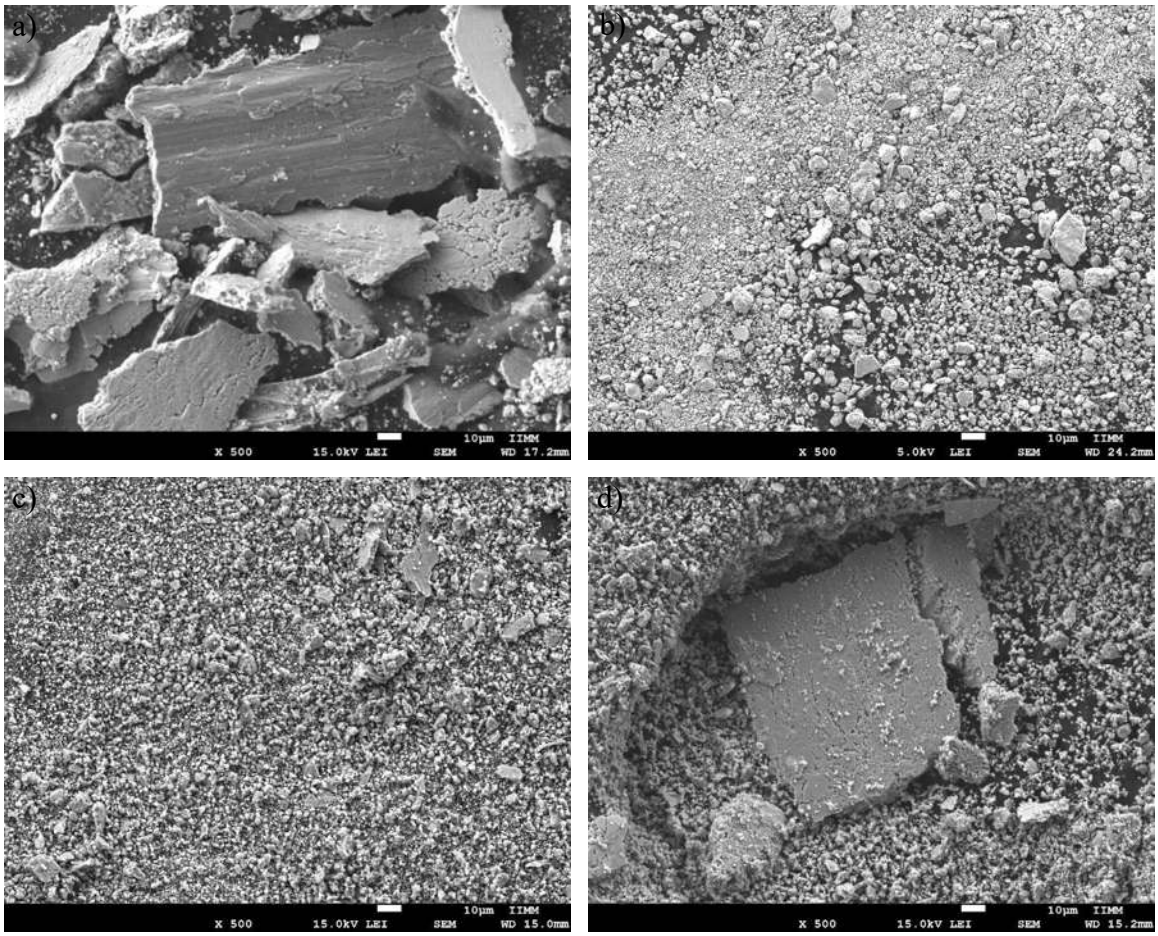

Figura 4.29 Imágenes mediante MEB de los residuos de desgaste de la condición metalúrgica con velocidades de deslizamiento variadas: a) 100 h a 0.2 m/s, b) 200 h a 0.7 m/s, c) 480 h a 0.2 m/s y d) 720 h a 0.7 m/s.

El mapeo químico elemental (Figura 4.30) comprueba que, los residuos de desgaste de la probeta de 100 h envejecida son una mezcla de la aleación de Ti-6Al-4V y el acero del disco. Estas partículas de desgaste por la composición resultante del mapeo químico elemental pueden ser identificadas como desprendimiento de la superficie de la aleación, desprendimiento superficiales del disco de acero M2 y óxidos, así mismo permite identificar que tanto las partículas de mayor tamaño como las partículas más pequeñas son residuos de Ti-6Al-4V. Siendo las partículas con tamaño medio las identificadas como óxidos de hierro además de la presencia de óxidos de aluminio y probablemente óxidos de titanio.

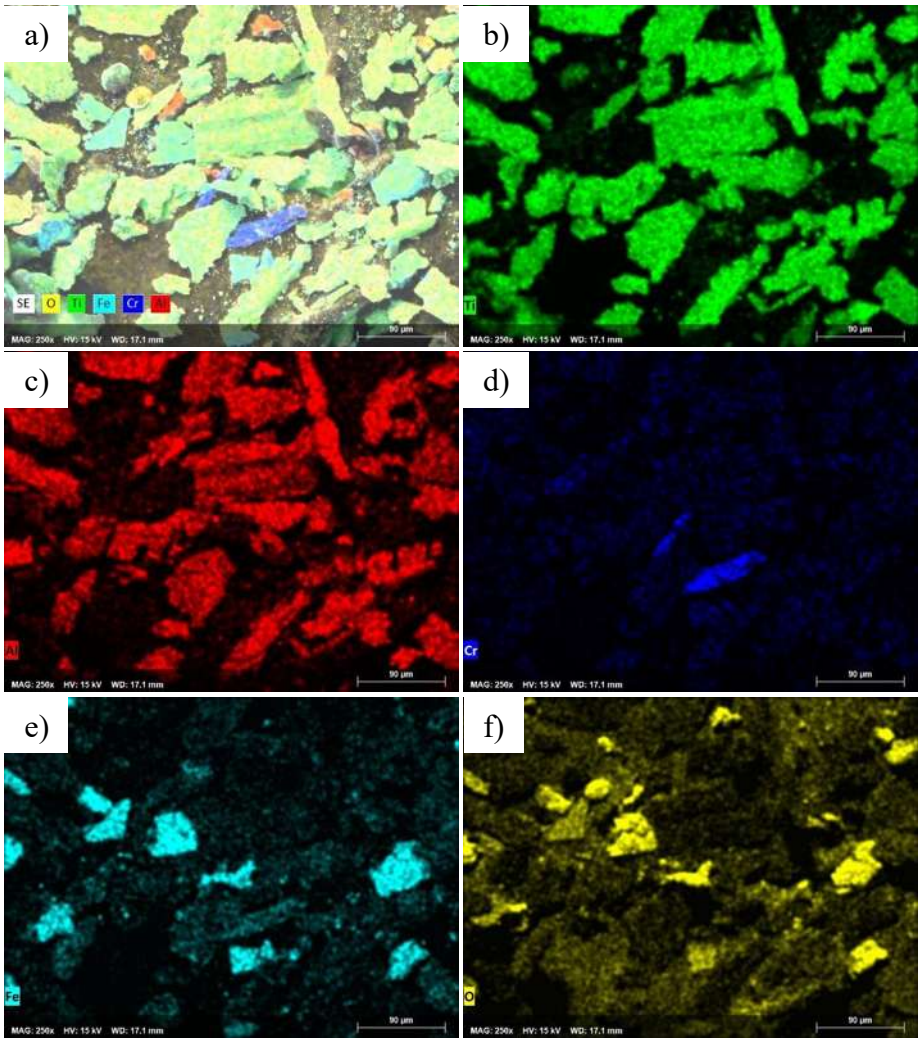

Figura 4.30 a) Análisis químico elemental de los residuos de desgaste del tratamiento térmico a 100 h de elementos b) titanio, c) aluminio, d) cromo, e) hierro y f) oxígeno a 250x.

Por medio de DRX se confirma la presencia de titanio en su forma metálica, así como la presencia de diversos óxidos por reacción de las superficies con el oxígeno atmosférico. En la Figura 4.31 se observa el difractograma de los residuos y los óxidos identificados con los picos correspondientes, estos óxidos son: Fe_3O_4, TiO_2 y Al_2O_4.

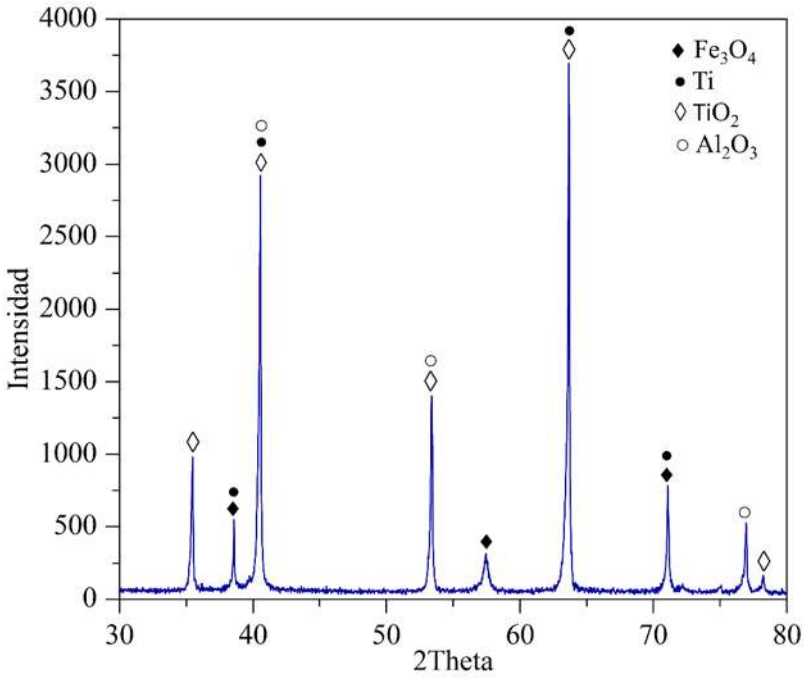

Figura 4.31 Difractograma de residuos de desgaste.

De forma general se observó un comportamiento similar en las huellas de desgaste, la presencia de surcos en el sentido de deslizamiento del disco de acero M2, partículas y grietas sugieren la presencia de más de un mecanismo de desgaste, entre los cuales para el material estudiado y las condiciones seleccionadas se consideran los mecanismos de desgaste por adhesión como se aprecia en la Figura 4.27 por las cavidades y grietas superficiales, así como en la Figura 4.29 a) donde se aprecian las hojuelas desprendidas por el crecimiento de las grietas hasta el desprendimiento total; el mecanismo de desgaste por abrasión se ve evidenciado en la Figura 4.25 b) donde el análisis químico elemental del punto 1 detecta sólo elementos en su forma metálica, la Figura 4.30 y 4.31 detectan partículas de desgaste metálicas; y desgaste oxidativo sustentado por la disminución del coeficiente de fricción al aumentar la velocidad de deslizamiento como se observa en las Figuras 4.21 y 4.22, así como el análisis químico elemental de la superficie desgastada de la Figura 4.23 con la identificación del elemento oxígeno en las regiones identificadas con elemento titanio y aluminio.

Bartolomeu y col. [63] analizaron la misma aleación con diferentes procesos de manufactura en donde reportan la asociación de los surcos (similares a los observados en las micrografías del presente trabajo) con la abrasión provocada por partículas metálicas desprendidas por

desgaste y la formación de óxidos, principalmente óxidos de titanio formados durante el deslizamiento de ambas piezas metálicas.

Molinari y col. [45] indican que en los resultados de DRX de los residuos de desgaste obtuvieron principalmente incidencia en picos de titanio en su forma metálica y como óxido, a diferencia de los autores en este trabajo adicional a estos picos podemos agregar la presencia Fe_3O_4 y Al_2O_3, el primero proveniente del disco de acero M2 y el segundo por oxidación de la aleación, así se refiere en la Figura 4.31. En el análisis de los fragmentos de desgaste destacan que las partículas en forma de hojuela son partículas metálicas identificadas como partículas de fase α de titanio y las partículas más pequeñas son identificadas como óxido de titanio, esto aplica a lo observado en la Figura 4.30.

4.5.3 Volumen desgastado y tasa de desgaste

Se analizaron las huellas de desgaste con ayuda de un perfilómetro permitiendo así obtener los volúmenes de material perdido por el ensayo de desgaste, estos se resumen en la Tabla 4.9 en donde para velocidad baja (0.2 m/s) sucede el mínimo en la condición a 480 h y máximo a 200 h, para velocidad alta (0.7 m/s) el mínimo ocurre a 720 h y el máximo en el MB. Para todas las condiciones se observa que la pérdida de volumen es menor para 0.7 m/s que para 0.2 m/s, por lo que se puede suponer que a mayor velocidad de deslizamiento menor el desgaste superficial.

Tabla 4.9 Volumen desgastado por velocidad de deslizamiento y condición metalúrgica.

Tiempo de envejecimiento [h]	Volumen perdido a 0.2 m/s [mm^3]	Volumen perdido a 0.7 m/s [mm^3]
0	1.85	1.77
100	2.08	1.34
200	2.36	1.32
480	1.47	1.14
720	1.97	1.05

La tasa al ser dependiente del volumen perdido por efecto del desgaste muestra un comportamiento similar al descrito anteriormente para ambas velocidades de deslizamiento, los cuales se señalan en la Tabla 4.10.

Esta tasa de desgaste se usó para graficar las distintas condiciones metalúrgicas usadas en este trabajo plasmadas en la Figura 4.32 con respecto a la variación de velocidad de deslizamiento, donde se hace evidente la disminución en la tasa de desgaste con el aumento de la velocidad de deslizamiento para 100, 200, 480 y 720 h de envejecimiento, en cambio en MB, aunque sucede el mismo fenómeno, la diferencia en pérdida en volumen es pequeña por lo que la variación en la tasa de desgaste también lo es.

Tabla 4.10 Cálculo de tasa de desgaste para velocidad de deslizamiento bajo y alto, con respecto al tiempo de envejecimiento.

Tiempo de envejecimiento [h]	Tasa de desgaste a 0.2 m/s [mm^3/m]	Tasa de desgaste a 0.7 m/s [mm^3/m]
0	0.56	0.51
100	0.54	0.50
200	0.56	0.50
480	0.40	0.30
720	0.60	0.42

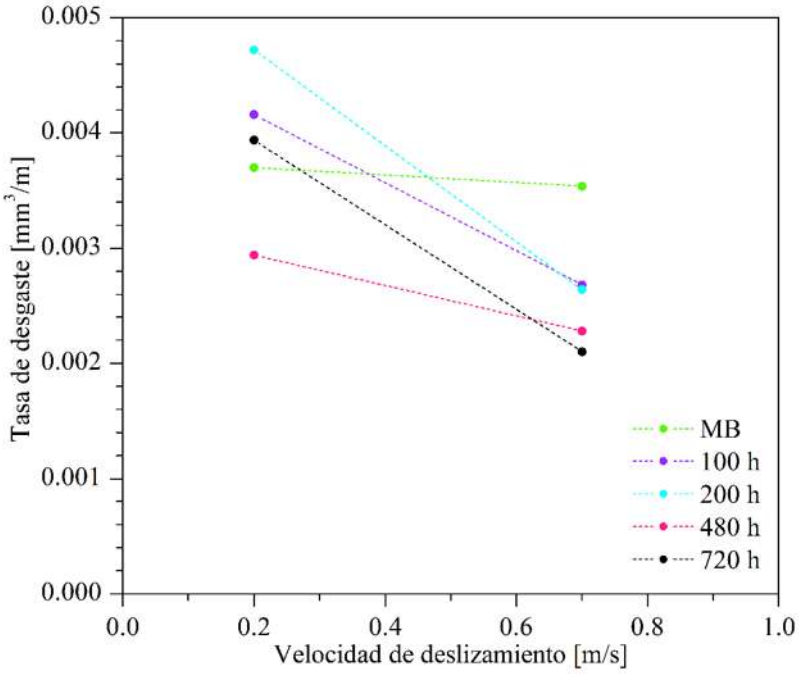

Figura 4.32 Tasa de desgaste por condición metalúrgica con respecto a la velocidad de deslizamiento del ensayo.

Este comportamiento es asociado al desgaste oxidativo, Straffelini y Molinari [65] expresan que al aumentar la velocidad de deslizamiento la tasa de desgate disminuye, esto es atribuido a la disminución en la intensidad del desgate oxidativo, principalmente debido a la reducción del tiempo disponible para que ocurra la oxidación mientras no hay contacto con la otra superficie, y mientras la velocidad de deslizamiento se mantenga baja, la contribución del desgaste metálico es despreciable, sin embargo al aumentar la velocidad de deslizamiento aumenta la contribución de este al desgaste total.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

- El tratamiento térmico de envejecimiento aplicado a la aleación de Ti-6Al-4V mostró que las variaciones de tiempo en el envejecimiento producen cambios microestructurales importantes los cuales afectaron diversas propiedades del material.
- Las imágenes obtenidas por MEB mostraron variaciones de tamaño de la fase compuesta de $\alpha + \beta$ con respecto al tiempo de envejecimiento.
- La relación de fracciones volumétricas de fase α y fase β cambiaron conforme aumentó el tiempo de envejecimiento, en las que se demuestra una alta relación inversa para ambas fases, el crecimiento de la fase α implica la reducción de la fase β y viceversa.
- Las partículas de precipitados α_2 se formaron en todos los tiempos de tratamiento térmico, con un aumento en la cantidad y tamaño especialmente a 200 h de envejecimiento en donde provocó un endurecimiento por precipitación máximo de 425.51 HV.
- La variación en la microdureza de la aleación se debe al mecanismo de endurecimiento por precipitación al aumentar las partículas de fase α_2, aumenta la microdureza para que posterior a las 200 h de envejecimiento se presente una disminución de microdureza por disolución y en consecuencia disminución de tamaño y densidad de precipitados.
- El coeficiente de Seebeck cambia en respuesta a las variaciones del tiempo de envejecimiento, se muestra una disminución del CS importante a 100 h con respecto al MB, esto se relaciona a los cambios microestructurales como la disminución de fase α y principalmente a la formación de partículas de precipitados de Ti_3Al (α_2).
- Las curvas de polarización potenciodinámica muestran un comportamiento electroquímico que corresponde con los materiales pasivos, además de presentar variaciones mínimas con respecto al tiempo de tratamiento térmico, así como variaciones por efecto de temperatura y oxigenación del plasma sintético.
- En plasma sintético tanto a 25 °C como a 37 °C la muestra con y sin oxígeno disuelto con mayor resistencia a la corrosión se presentó en las probetas sometidas a envejecimiento por 480 h, esta es la condición con menor velocidad de corrosión.

- De acuerdo con los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica la capa pasiva mantiene su estabilidad, lo que significa que la aleación de Ti-6Al-4V mantiene una capa pasiva estable y poco porosa independientemente del tiempo de envejecido al que se haya sometido por lo que su resistencia a la corrosión no es función del tiempo de envejecido.
- El análisis de los resultados de EIE obtenidos por medio del circuito eléctrico equivalente sugieren la variación de contenido de óxidos en la superficie como producto del contacto entre el electrolito y la superficie siendo el más claro a 720 h donde al ser la superficie con mayor contenido de fase β se producen mayores zonas con óxidos de vanadio los cuales funcionan como puntos superficiales que rompen la continuidad de la capa pasiva de óxido de titanio y aceleran la velocidad de corrosión.
- En el presente estudio se sugiere que la capa pasiva que se forma en la superficie de las muestras es una mezcla de Al_2O_3, TiO_2 y V_2O_5.
- El coeficiente de fricción sin importar la condición metalúrgica fue menor para los ensayos de desgaste a alta velocidad, esto por efecto del posible crecimiento de la capa pasiva producida por el desgaste oxidativo.
- Los mecanismos de desgaste presentes durante el deslizamiento de un acero M2 y una aleación de Ti-6Al-4V a diferentes tiempos de envejecimiento son: adhesivo, abrasivo, y oxidativo.
- Las partículas producidas por efecto de desgate por deslizamiento son partículas metálicas de titanio y partículas de óxidos, como lo son Fe_3O_4, Al_2O_3, y TiO_2.
- Tanto el comportamiento del CF como la disminución en la tasa de desgaste al aumentar la velocidad de deslizamiento son principalmente atribuidos al desgaste oxidativo por el constante contacto de la superficie desgastada con el oxígeno atmosférico y en consecuencia la formación de óxidos en la superficie del metal.

Recomendaciones y trabajo futuro.

- Caracterizar microestructuralmente tiempos intermedios a los usados en el presente trabajo.
- Calcular CS después de ensayos de polarización potenciodinámica.
- Caracterizar productos de corrosión.
- Realizar ensayos de desgaste para las muestras envejecidas con velocidades de deslizamiento intermedias a 0.2 y 0.7 m/s, así como el uso de diferentes cargas.
- Caracterizar el corte transversal de las huellas de desgaste.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Joshi V A. *Titanium Alloys: An Atlas os Structures and Fracture Features*. First ed. USA. CRC Press. 2006.

2. Leyens C, Peters M. *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*. First ed. Germany. Wiley-VCH. 2003.

3. Moiseyev V N. *Titanium Alloys: Russian Aircraft and Aerospace Applications*. First ed. CRC Press. 2006.

4. Abdel-Hady Gepreel M, Niinomi M. *Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation.* **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials.** 20, 407-415, 2013.

5. Wang C, Zhang G, Li Z, Zeng X, Xu Y, Zhao S, Hu H, Zhang Y, Ren T. *Tribological behavior of Ti-6Al-4V against cortical bone in different biolubricants.* **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials.** 90, 460-471, 2019.

6. Luttikhuizen D T, Harmsen M C, Luyn M J A V. *Cellular and Molecular Dynamics in the Foreign Body Reaction.* **Tissue Engineering.** 12(7), 1955-1970, 2006.

7. Bagambisa F B, Kappert H F, Schilli W. *Cellular and molecular biological events at the implant interface.* **Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery.** 22(1), 12-17, 1994.

8. Sul Y-T, Kwon D H, Kang B-S, Oh S-J, Johansson C. *Experimental evidence for interfacial biochemical bonding in osseointegrated titanium implants.* **Clinical Oral Implants Research.** 24(A100), 8-19, 2013.

9. Sha W, Malinov S. *Titanium alloys: modeling of microstructure, properties and applications*. First ed. CRC Press & Woodhead Publishing Limited. 2009.

10. Lee D-G, Gon Kim Y, Nam D-H, Hur S-M, Lee S. *Dynamic deformation behavior and ballistic performance of Ti–6Al–4V alloy containing fine α2 (Ti3Al) precipitates.* **Materials Science and Engineering: A.** 391, 221-234, 2005.

11. Barajas M. *Caracterización microestructural y no destructiva de una aleación Ti-6Al-4V envejecida térmicamente.* **M.C. Tesis.** Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. México 2019.

12. Lee D-G, Lee S, Lee Y. *Effect of precipitates on damping capacity and mechanical properties of Ti–6Al–4V alloy.* **Materials Science and Engineering: A.** 486(1), 19-26, 2008.

13. Oshida Y. *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*. First ed. Elsevier Science. 2006.

14. Nalla R, Boyce B, Campbell J, Peters J, Ritchie R. *Influence of microstructure on high-cycle fatigue of Ti-6Al-4V: Bimodal vs. lamellar structures.* **Metallurgical and Materials Transactions A.** 33, 899-918, 2002.

15. Boyer R, Welsch G, Collings E W. *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. First ed. ASM International. 1994.

16. ASM International. *ASM Metals Handbook: Volume 4 Heat Treating*. Nineth ed. ASM International. 1987.

17. Shull P J. *Nondestructive evaluation: Theory, techniques, and applications*. Marcel Dekker Inc. 2016.

18. Fabris N, Lopez R D. *Materials and Processes for NDT Technology*. 2nd Ed. The American Society for Nondestructive Testing. 2016.

19. Chen C. *Ultrasonic and Advanced Methods for Nondestructive Testing and Material Characterization*. World Scientific. 2007.

20. Uher C. *Materials Aspect of Thermoelectricity*. First Ed. CRC Press. 2017.

21. Blatt F J. *Thermoelectric Power of Metals*. Plenum Press. 1976.

22. Perez M, Massardier V, Kleber X. *Thermoelectric power applied to metallurgy: Principle and recent applications.* **International Journal of Materials Research - INT J MATER RES.** 100, 1461-1466, 2009.

23. Kleber X. *Detection of surface and subsurface heterogeneities by the hot tip thermoelectric power method.* **NDT & E International.** 41(5), 364-370, 2008.

24. Herrera L Y, Ruiz A, Carreón H, López V H. *Application of the thermoelectric effect for monitoring aging effects on Inconel 600.* **AIP Conference Proceedings.** 2102(1), 060007, 2019.

25. Ortiz N, Curiel F F, López V H, Ruiz A. *Evaluation of the intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with thermoelectric power measurements.* **Corrosion Science.** 69, 236-244, 2013.

26. Barajas-Álvarez M, Ruiz A, Carreón H, López V. *Application of the thermoelectric effect for monitoring over aging effects on Ti-6Al-4V alloy.* **AIP Conference Proceedings** 2102. 060010-1–060010-4. 2019.

27. Carreon H, San Martín D, Caballero F, Panin V. *The effect of thermal aging on the strength and the thermoelectric power of the Ti-6Al-4V alloy.* **Physical Mesomechanics.** 20, 447-456, 2017.

28. Marcus P. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. First ed. Marcel Dekker, Inc. 2002.

29. Roberge P R. *Handbook of corrosion engineering*. First ed. McGraw-Hill. 1999.

30. ASM International. *ASM Metals Handbook: Volume 13*. Nineth ed. ASM International. 1987.

31. Landolt D. *Corrosion and surface chemistry of metals*. First ed. CRC Press. 2007.

32. Atapour M, Pilchak A, Frankel G S, Williams J C, Fathi M H, Shamanian M. *Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V with Different Thermomechanical Treatments and Microstructures.* **Corrosion.** 66(6), 065004-065004-9, 2010.

33. Longhitano G A, Arenas M A, Conde A, Larosa M A, Jardini A L, Zavaglia C A d C, Damborenea J J. *Heat treatments effects on functionalization and corrosion behavior of Ti-6Al-4V ELI alloy made by additive manufacturing.* **Journal of Alloys and Compounds.** 765, 961-968, 2018.

34. Garcia-Ramirez M J, Lopez-Sesenes R, Rosales-Cadena I, Gonzalez-Rodriguez J G. *Corrosion behaviour of Ti–Ni–Al alloys in a simulated human body solution.* **Journal of Materials Research and Technology.** 7(3), 223-230, 2018.

35. Abrahamsen J, Norrie B, Andersen P K, Stokke D B, Nedergaard O A. *pH in physiological salt solutions: direct measurements.* **Acta Anaesthesiologica Scandinavica.** 34(8), 616-618, 1990.

36. Simsek I, Ozyurek D. *Investigation of the wear and corrosion behaviors of Ti5Al2.5Fe and Ti6Al4V alloys produced by mechanical alloying method in simulated body fluid environment.* **Materials Science and Engineering: C.** 94, 357-363, 2019.

37. Kuphasuk C, Oshida Y, Andres C J, Hovijitra S T, Barco M T, Brown D T. *Electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys.* **J Prosthet Dent.** 85(2), 195-202, 2001.

38. Cvijović-Alagić I, Cvijović Z, Bajat J, Rakin M. *Electrochemical behaviour of Ti-6Al-4V alloy with different microstructures in a simulated bio-environment.* **Materials and Corrosion.** 67(10), 1075-1087, 2016.

39. Bhushan B. *Introduction to tribology*. Second Ed. Wiley. 2013.

40. Stachowiak G W. *Wear: Materials, Mechanisms and Practice*. First ed. John Wiley & Sons, Ltd. 2005.

41. Wen S, Huang P. *Principles of tribology*. First ed. John Wiley & Sons. 2012.

42. Dong H. *Surface engineering of light alloys: Aluminium, magnesium and titanium alloys*. First ed. CRC Press & Woodhead Publishing Limited. 2010.

43. Buckley D H. *Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication*. First Ed. Elsevier. 1981.

44. ASM International. *ASM Metals Handbook: Volume 18 Friction, Lubrication and Wear Technology*. Nineth ed. ASM International. 1987.

45. Molinari A, Straffelini G, Tesi B, Bacci T. *Dry sliding wear mechanisms of the Ti6A14V alloy.* **Wear.** 208, 105-112, 1997.

46. Cvijović-Alagić I, Cvijović Z, Mitrović S, Panić V, Rakin M. *Wear and corrosion behaviour of Ti–13Nb–13Zr and Ti–6Al–4V alloys in simulated physiological solution.* **Corrosion Science.** 53(2), 796-808, 2011.

47. Williams J, Starke E. *The role of thermomechanical processing in tailoring the properties of aluminum and titanium alloys.* **Deformation, Processing and Structure.** 1267-1276, 1984.

48. International Organization for Standardization, ISO 10993-15:2000. *Biological evaluation of medical devices - Part 15: Identification and quantification of degradation products from metals and alloys.* 2001.

49. ASTM International, ASTM G77-98. *Standard Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test.* 1998.

50. Smallman R E, Ngan A H W. *Modern Physical Metallurgy*. 8th Ed. Butterworth-Heinemann. 2014.

51. Araki S, Mashima K, Masumura T, Tsuchiyama T, Takaki S, Ohmura T. *Effect of grain boundary segregation of carbon on critical grain boundary strength of ferritic steel.* **Scripta Materialia.** 169, 38-41, 2019.

52. Ruzic J, Emura S, Ji X, Watanabe I. *Mo segregation and distribution in Ti–Mo alloy investigated using nanoindentation.* **Materials Science and Engineering: A.** 718, 48-55, 2018.

53. León L. *Efecto de la microestructura en la resistencia a la corrosión de la aleación Ti-6Al-4V ELI por medio de técnicas no destructivas.* **M.C. Tesis.** Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. México 2020.

54. Carreon H, Ruiz A, Santoveña B. *Study of Aging Effects in a Ti-6AL-4V Alloy with Widmanstatten and Equiaxed Microstructures by Non-Destructive Means.* **AIP Conference Proceedings.** 1581, 739-745, 2014.

55. Christensen P, Hamnet A. *Techniques and mechanisms in electrochemistry*. Springer Science & Business Media. 2007.

56. Lütjering G, Williams J C. *Titanium*. Second ed. New York. Springer. 2007.

57. Metikoš-Huković M, Kwokal A, Piljac J. *The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution.* **Biomaterials.** 24(21), 3765-3775, 2003.

58. Shukla A K, Balasubramaniam R, Bhargava S. *Properties of passive film formed on CP titanium, Ti–6Al–4V and Ti–13.4Al–29Nb alloys in simulated human body conditions.* **Intermetallics.** 13(6), 631-637, 2005.

59. Hsu R, Yang C-C, Huang C A, Chen Y-S. *Investigation on the corrosion behavior of Ti–6Al–4V implant alloy by electrochemical techniques.* **Materials Chemistry and Physics.** 86, 269-278, 2004.

60. Abdo H, Sherif E-S, El-Serehy H. *Manufacturing of Ti-6%Al and Ti-6%Al-4%V Alloys and Their Corrosion in Sodium Chloride Solutions.* **Crystals.** 10, 181, 2020.

61. Assis S L d, Wolynec S, Costa I. *Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques.* **Electrochimica Acta.** 51(8), 1815-1819, 2006.

62. Shahba R, Ghannem W, el shenawy A, El-Shenawy S, Ahmed A, Tantawy S. *Corrosion and Inhibition of Ti-6Al-4V Alloy in NaCl Solution.* **International Journal of Electrochemical Science.** 6, 2011.

63. Bartolomeu F, Buciumeanu M, Pinto E, Alves N, Silva F S, Carvalho O, Miranda G. *Wear behavior of Ti6Al4V biomedical alloys processed by selective laser melting, hot pressing and conventional casting.* **Transactions of Nonferrous Metals Society of China.** 27(4), 829-838, 2017.

64. Danışman Ş, Odabas D, Teber M. *The Effect of Coatings on the Wear Behavior of Ti6Al4V Alloy Used in Biomedical Applications.* **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.** 295, 012044, 2018.

65. Straffelini G, Molinari A. *Dry sliding wear of Ti–6Al–4V alloy as influenced by the counterface and sliding conditions.* **Wear.** 236(1), 328-338, 1999.