



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

**PROGRAMA DE MAESTRIA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**CARACTERIZACIÓN POR ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS DEL EFECTO DE LA
MICROESTRUCTURA EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN TI-6AL-4V
GRADO ELI RECUBIERTA CON PLASMA MEDIANTE PE-CVD**

Tesis que para obtener el grado de
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

Presenta:

ING. VÍCTOR JESÚS SAGRERO MORA

Asesor de Tesis:

DR. HÉCTOR GUILLERMO CARREÓN GARCIDUEÑAS

Co asesor de Tesis:

DRA. MARÍA DE LOURDES CARREÓN GARCIDUEÑAS

**UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS LOWELL
MECHANICAL ENGINEERING DEPARTMENT**

Morelia, Michoacán, México febrero de 2023

**CARACTERIZACIÓN POR ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS DEL EFECTO DE LA
MICROESTRUCTURA EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN TI-6AL-4V
GRADO ELI RECUBIERTA CON PLASMA MEDIANTE PE-CVD**



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

Of. Num. IIMM-ST-003-2023
Morelia, Mich., a 07 de Febrero de 2023

ING. VICTOR JESUS SAGRERO MORA
Presente

Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales con la tesis titulada: "CARACTERIZACION POR ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS DEL EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA EN LA RESISTENCIA A LA CORROSION EN Ti-6Al-4V GRADO ELI RECUBIERTO CON PLASMA MEDIANTE PE-CVD", le ha sido asignada la siguiente mesa sinodal:

03003795	DR. HECTOR GUILLERMO CARREON GARCIDUEÑAS	(PRESIDENTE)
EXT23006	DRA. MA. DE LOURDES CARREON GARCIDUEÑAS	(Co-Presidente)
01003062	DR. ARNOLDO BEDOLLA JACUINDE	(Vocal)
93002670	DR. IGNACIO MEJIA GRANADOS	(Vocal)
04003187	DR. RICARDO MORALES ESTRELLA	(Vocal)
19000243	DR. FRANCISCO VAPEANI GUERRA LOPEZ	(Suplente)

Agradeciendo de antemano las atenciones que se sirva prestar a la presente, aprovecho para enviarle un cordial saludo.

Atentamente

U. M. S. N. H.



Dr. Víctor Hugo López Morelos
Director

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT – México) por el apoyo económico proporcionado para cursar mis estudios de maestría. También agradezco al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por permitirme continuar mi formación académica dentro de sus instalaciones, permeando en mi persona no solo el conocimiento, sino también la virtud distintiva de esta máxima casa de estudios, que es el nicolaicismo.

A mi director de tesis, el Dr. Héctor Guillermo Carreón Garcidueñas por su apoyo y guía a lo largo de este proyecto, además de la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo, así como los valiosos consejos y su confianza. A mi coasesora, la Dra. María de Lourdes Carreón Garcidueñas por todo el conocimiento brindado, así como su compromiso para la correcta ejecución de este proyecto.

A los sinodales revisores de esta tesis: Dr. Ignacio Mejía Granados, Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde, Dr. Ricardo Morales Estrella y Dr. Francisco Vapeani Guerra López, por sus valiosas recomendaciones y observaciones, las cuales enriquecieron enormemente el trabajo y forman parte de mi formación dentro del campo de la investigación, la cual aún sigue en desarrollo.

A mis padres: Marco Antonio Sagrero Ginori y María Elena Mora Ortiz, quienes me han seguido apoyando incondicionalmente durante esta grandiosa etapa y me han alentado a seguir adelante luchando por mis sueños; también a mis hermanos Marco Antonio y Luis Javier, quienes han servido como inspiración desde temprana edad hasta el día de hoy, y quienes me motivan a mostrar siempre la mejor versión de mi ser.

A mis amigos fuera del Instituto: Alfonso Lemus Solorio, quien siempre me ha apoyado en todos los ámbitos: académicos, personales, etc., y con quien he forjado una de mis amistades más valiosas a lo largo de casi 8 años. Mario Edwin, en donde quiera que tu alma se encuentre, te agradezco por todo lo compartido en vida. Gracias también a Cristian, Norman, Manuel, Evelyn, Morelia y Erick, quienes han permanecido a pesar de los distintos caminos que hemos tomado. A Esther, Martha, Rubí, Iván, Lauro y Juan Carlos por su apoyo incondicional y la confianza brindada durante todo este tiempo, tengan por seguro que es recíproco y significa mucho para mí.

A mis amigos, compañeros y colegas del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales: Jonathan y Rodrigo, quienes más allá de lo académico mostraron ser buenos amigos dentro y fuera del aula; a Cristina, por su apoyo en todas las actividades académicas y extracurriculares; a Fernando, por su guía y sus consejos durante el tiempo que coincidimos; a Perla por su valiosa retroalimentación en el ámbito académico y su apoyo en mis proyectos personales. Agradezco también a Martín Ricardo y María Mateos, quienes me brindaron su amistad y apoyo durante mi paso por esta etapa, haciendo la estancia dentro del Instituto más llevadera. Doy gracias especialmente a mis compañeros y amigos del grupo de trabajo: Valdemar, Arturo y Luis, quienes fueron parte fundamental de todo el proceso de maestría, tanto por sus contribuciones y apoyo para llevar a cabo correctamente el presente proyecto de investigación, como por su amistad, y su experiencia que me permitió crecer no solo como prospecto de investigador, sino también como persona.

Agradezco finalmente al personal del IIMM, quienes hicieron posible la realización de esta investigación mediante su labor en la operación de equipos, trabajo en laboratorio y la aportación de sus conocimientos siempre que se acudía a ellos.

DEDICATORIA

A mis padres, Marco Antonio y María Elena, quienes me han brindado su cariño, su apoyo y todos los medios necesarios para completar una etapa más en mi desarrollo profesional, gracias por formar en mí una persona de bien, con espíritu de perseverancia y dedicación.

A mis hermanos, Marco y Luis, por su apoyo incondicional, sus consejos y sus palabras de aliento, junto a mis padres han sido mis pilares y mi sustento en todo momento, sin ustedes, no sería la persona que soy actualmente.

A mis amigos, Alfonso, Arturo y Luis Alberto, por su guía en los aspectos más importantes de mi formación, así como su mano amiga en momentos complicados y todas sus enseñanzas.

A mi asesor, mi coasesora, doctores y compañeros que me acompañaron en este proceso, por su valiosa contribución no solo en mi desarrollo académico, sino también en el profesional y personal.

ÍNDICE GENERAL

Contenido	
AGRADECIMIENTOS	
DEDICATORIA	
Índice general	1
ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS	5
Resumen	9
Abstract	10
Capítulo 1. Introducción	11
1.1. Objetivos	12
1.2. Justificación	13
1.3. Hipótesis	14
1.4. Metas Científicas	15
Capítulo 2. Revisión bibliográfica	15
2.1. Metalurgia del titanio	15
2.1.1. Propiedades físicas del titanio	16
2.1.2. Clasificación de las aleaciones de titanio	17
2.1.3. Aleaciones de titanio $\alpha+\beta$	18
2.1.4. Aleación Ti-6Al-4V	18
2.1.5. Aleación grado ELI	20
2.1.6. Microestructura acicular	20
2.1.7. Microestructura equiaxial	21
2.1.8. Microestructura bimodal	21
2.1.9. Microestructura laminar	21
	1

2.2.	Tratamiento térmico en las aleaciones de titanio	22
2.2.1.	Tratamiento térmico de envejecido	22
2.3.	Recubrimientos con plasma	24
2.3.1.	El plasma	24
2.3.2.	Métodos de acoplamiento	25
2.3.3.	Mejora de propiedades superficiales	25
2.3.4.	Fenómeno de “Stress Shielding”	26
2.3.5.	Descripción de la técnica de Deposición Química de Vapor Asistida con Plasma (PECVD)	27
2.3.6.	Recubrimientos de protección tribológica	27
2.4.	Mecanismos de corrosión	28
2.4.1.	Corrosión electroquímica	29
2.4.2.	Corrosión por picadura	29
2.4.3.	Corrosión en ambientes biológicos	29
2.4.4.	Corrosión en aleaciones de titanio	30
2.4.5.	Técnicas de evaluación de la corrosión	30
2.4.5.1.	Polarización potenciodinámica	31
2.4.5.2.	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	31
2.5.	Biocompatibilidad del silicio	32
2.6.	Evaluación no destructiva	33
2.5.1.	Corrientes de Eddy	35
2.5.1.1.	Principios de las Corrientes de Eddy	35
2.5.1.2.	Corrientes de Eddy en aleaciones tratadas por envejecido	37
2.5.1.3.	Corrientes de Eddy en Ti-6Al-4V	38
2.5.2.	Potencial termoeléctrico	38

2.5.2.1. Fundamentos del potencial termoeléctrico	39
2.5.2.2. Impacto de la microestructura en el potencial termoeléctrico	40
2.5.2.3. Potencial Termoeléctrico en Ti-6Al-4V	41
2.7. Estado del Arte	41
Capítulo 3. Desarrollo experimental	47
3.1. Materiales de estudio	48
3.2. Tratamientos Térmicos	48
3.2.1. Tratamiento Térmico para microestructura acicular	48
3.2.2. Tratamiento térmico de envejecido	49
3.3. Recubrimiento con Plasma (Tratamiento Superficial)	50
3.3. Caracterización microestructural	51
3.4. Cuantificación de fases mediante software ImageJ	52
3.5. Caracterización por ensayos no destructivos: corrientes de Eddy	54
3.5. Caracterización por ensayos no destructivos: potencial termoeléctrico	55
3.6. Caracterización electroquímica	57
3.7. Cálculo de las velocidades de corrosión y pérdidas de masa	59
CAPÍTULO 4. Resultados y Discusión	61
4.1. Caracterización microestructural	61
4.1.1. Simulación mediante software JMatPro	61
4.1.2. Caracterización por microscopía	62
4.1.3. Cuantificación de fases mediante software ImageJ	66
4.1.4. Medición de espesor del recubrimiento mediante software ImageJ	67
4.2. Corrientes de Eddy	71
4.3. Potencial Termoeléctrico	75

4.4. Comportamiento a la corrosión	81
4.4.1. Ensayos potenciodinámicos	81
4.4.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	87
Capítulo 5. Conclusiones	91
RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO	92
Referencias bibliográficas	93

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Figura 2.1. Estructura cristalina de las fases α (HCP) y β (BCC).	16
Figura 2.2. Elementos estabilizadores de fases α , β y neutros en aleaciones de titanio.	17
Figura 2.3. Secciones isotérmicas (a) 1000°C, (b) 900°C y (c) 800°C de un diagrama de fase ternario Ti-Al-V.	19
Figura 2.4. Curva de polarización potenciodinámica con extrapolación de Tafel para Fe a 25 °C.	31
Tabla 2.1. Ventajas y desventajas de algunos ensayos no destructivos	34
Figura 2.5. Diagrama esquemático del principio de corrientes de Eddy aplicadas a una probeta.	37
Figura 2.6. Representación esquemática del efecto Seebeck.	39
Figura 2.7. Imagen transversal en SEM que muestra el acoplamiento de capa depositada mediante deposición con plasma en sustrato de aleación de titanio.	42
Figura 2.8. a) Conductividad vs tiempo de envejecido para muestra de Ti-6Al-4V equiaxial a 515 °C. b) Conductividad vs tiempo de envejecido para muestra de Ti-6Al-4V acicular a 515 °C.	43
Tabla 2.2. Potencial de corrosión, velocidad de corrosión y potencial de ruptura de capa pasiva para sustratos de acero inoxidable 301 y Ti-6Al-4V, con y sin recubrimiento.	44
Figura 2.9. Curvas de polarización potenciodinámica de Ti-10Mo-6Zr-4Sn-3Nb y Ti-6Al-4V en solución de Hank.	45
Figura 2.10. a) Diagrama de Nyquist para las piezas de Ti-6Al-4V solubilizadas y envejecidas. b) Imagen en MEB de la pieza de Ti-6Al-4V solubilizada a 900 °C por 30 minutos y envejecida a 550 °C por 3 horas.	46
Figura 3.1. Diagrama de flujo del desarrollo experimental.	47
Tabla 3.1. Composición química en % peso de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI bajo estudio.	48
Figura 3.2. Tratamiento térmico para la obtención de microestructura acicular.	49

Figura 3.3. Microestructura acicular después del tratamiento de envejecido. a) 2 horas, b) 288 horas, y c) 576 horas.	50
Figura 3.4. Reactor de plasma de radio frecuencia a vacío.	50
Figura 3.5. Diagrama de flujo esquemático de la técnica de PECVD.	51
Figura 3.6. Selección de imagen de trabajo en el software ImageJ.	52
Figura 3.7. Ajuste del contraste para zonas oscuras y claras mediante software ImageJ.	53
Figura 3.8. Obtención del porcentaje de fase β una vez elegido el contraste adecuado en el software ImageJ.	53
Figura 3.9. a) Equipo NORTEC 500 D marca OLYMPUS y b) sonda tipo lápiz.	54
Figura 3.10. Diagrama de flujo del equipo de corrientes de Eddy.	55
Figura 3.11. Equipo de ensayos no destructivos Thermo-Sorter Walker Scientific Inc. Con electrodo de punta de cobre.	55
Figura 3.12. Esquema del fenómeno de termoelectricidad.	56
Figura 3.13. Curva de calibración para punta de cobre.	57
Figura 3.14. Celda electroquímica con electrodos y potencióstato en prueba potenciodinámica.	58
Figura 3.15. Extrapolación de Tafel para curva potenciodinámica de una de las muestras de Ti-6Al-4V grado ELI.	59
Figura 4.1. Diagrama Temperatura vs %peso de fases para aleación Ti-6Al-4V.	61
Figura 4.2. Diagrama TTT obtenido por JMatPro para la aleación Ti-6Al-4V.	62
Figura 4.3. Imagen obtenida mediante microscopio óptico: Microestructura acicular de la aleación de Ti-6Al-4V.	63
Figura 4.4. Probetas con microestructura acicular en microscopio de barrido con diferentes tiempos de envejecido: a) 1 minuto; b) 16 horas; c) 24 días.	65
Tabla 4.1. Cuantificación de fases en probetas con microestructura acicular.	66
Figura 4.5. Probetas donde se observa el recubrimiento superficial: a) 1 minuto de envejecido; b) 16 horas de envejecido; c) 24 días de envejecido.	68

Figura 4.6. Imágenes de análisis EDS para recubrimiento de silicio: a) Probeta con 16 horas de envejecido, b) probeta con 24 días de envejecido.	69
Figura 4.7. a) Distribución estadística del espesor de capa para probeta con 16 h de envejecido. b) Distribución estadística del espesor de capa para probeta con 576 h de envejecido.	70
Figura 4.8. Valores de voltaje obtenidos por Corrientes de Eddy para probetas con microestructura acicular con distintos tiempos de envejecido.	71
Tabla 4.2. Voltaje y conductividad de las probetas con microestructura acicular.	73
Figura 4.9. Gráfica de conductividad vs tiempo de envejecido para probetas con microestructura acicular.	73
Figura 4.10. Variaciones en el ángulo de fase: a) 16 horas de envejecido; b) 12 días de envejecido; c) 15 minutos de envejecido (microestructura acicular); d) probeta de referencia de Ti-6Al-4V.	74
Tabla 4.3. Potencial termoeléctrico relativo y absoluto por condición de envejecido en piezas con microestructura acicular.	76
Figura 4.11. Histograma del valor de PTE relativo para cada pieza con microestructura acicular.	77
Figura 4.12. Gráfica de PTE relativo vs. PTE absoluto para probetas con microestructura acicular.	78
Figura 4.13. Gráfica de PTE Absoluto vs Tiempo de envejecido en probetas con microestructura acicular.	79
Figura 4.14. Potencial termoeléctrico absoluto vs. Espesor de capa.	80
Figura 4.15. Potenciales de corrosión en circuito abierto para probetas aciculares con distintos tiempos de envejecido.	82
Figura 4.16. Curvas de polarización potenciodinámica de probetas con microestructura acicular a distintos tiempos de envejecido.	83
Figura 4.17. Potencial de corrosión (V) vs log de tiempo de envejecido (h)	84

Tabla 4.4. Valores de velocidad de corrosión (CR) y tasa de pérdida de masa (MR) para las piezas con microestructura acicular.	85
Figura 4.18. Velocidad de corrosión vs Tiempo de envejecido (log).	86
Figura 4.19. Diagrama de Nyquist para las piezas de Ti-6Al-4V con distintos tiempos de envejecido.	88
Figura 4.20. a) Diagrama de Bode de impedancia para todas las muestras de Ti-6Al-4V, y b) Diagrama de Bode de ángulo de fase para todas las muestras de Ti-6Al-4V.	89

RESUMEN

La aleación Ti-6Al-4V grado ELI (llamada así por sus siglas en inglés “Extra Low Interstitials” o en español “Intersticiales Extra Bajos”, refiriendo un muy bajo contenido de elementos intersticiales) posee una alta resistencia a la corrosión, sin embargo, esta propiedad se ve superada en entornos biológicos, por lo que es necesario utilizar recubrimientos superficiales para aumentar dicha resistencia; además, es de utilidad usar ensayos no destructivos para su caracterización y monitoreo, pues estos no comprometen las propiedades mecánicas del material. El principal objetivo de este proyecto es analizar por medio de corrientes de Eddy y Potencial Termoeléctrico los cambios microestructurales de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI tratada térmicamente por envejecimiento variando los tiempos de permanencia, así como correlacionar el tratamiento superficial de plasma con las propiedades observadas, y su sometimiento a ensayos de corrosión. Para lograrlo, se realizaron tratamientos térmicos a 1075 - 950 °C para generar la microestructura acicular, y un posterior envejecido a 545 °C variando el tiempo de permanencia. Después, se realizó la deposición del recubrimiento de Si por 30 minutos a 400 °C, en todas las muestras; posteriormente se realizaron los ensayos no destructivos (corrientes de Eddy y potencial termoeléctrico). Finalmente, las muestras fueron sometidas a pruebas de corrosión en solución Hank a 37 °C. Mediante el proceso experimental, se obtuvieron capas micrométricas de Si en la superficie de las probetas, además, se identificó una tendencia en decremento en el potencial termoeléctrico absoluto conforme se incrementa el tiempo de envejecido, mientras que no se observaron cambios significativos en conductividad respecto a este tiempo de envejecido. Respecto al potencial de corrosión se observó que los cambios microestructurales provocados por los tratamientos térmicos varían sus valores, teniendo potenciales desde -0.28 V hasta -0.79 V.

Palabras Clave: Aleación Ti-6Al-4V grado ELI; Resistencia a la corrosión; Envejecimiento; Tratamiento superficial por plasma; Ensayos no destructivos.

ABSTRACT

The Ti-6Al-4V alloy ELI grade (named due to its acronym "Extra Low Interstitials" or in Spanish "Intersticiales Extra Bajos", referring to a very low content of interstitial elements) has a high resistance to corrosion, however, this property is overcome in biological environments, so it is necessary to use surface coatings to increase this resistance; in addition, it is useful to use non-destructive testing for characterization and monitoring, as these do not compromise the integrity of the material. The main objective of this project is to analyze by means of Eddy currents and Thermoelectric Potential the microstructural changes of the Ti-6Al-4V alloy ELI grade thermally treated by aging varying the holding times, as well as to correlate the plasma surface treatment with the observed properties, and its performance to corrosion tests. To achieve this, firstly, heat treatments were performed at 1075 - 950°C to obtain the desired microstructure in 10 specimens, then samples were aged at 545°C with different permanence times. After that, plasma-enhanced chemical vapor deposition was applied for 30 minutes, using SiH₄ as precursor; afterwards, Eddy current and thermoelectric potential tests were performed on each piece. Lastly, the potentiodynamic tests were carried out in Hank solution at 37°C. By means of an experimental process, micrometric layers of Si were obtained on the surface of the specimens; in addition, a decreasing trend in absolute thermoelectric potential was identified as the aging time increased, while no significant changes in conductivity were observed with respect to this aging time. Regarding the corrosion potential, it was observed that the microstructural changes caused by the heat treatments vary their values, with potentials ranging from -0.28 V to -0.79 V.

Keywords: Ti-6Al-4V alloy ELI grade; Corrosion resistance; Aging; Plasma surface treatment; Non destructive testing.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El titanio y sus aleaciones poseen una excelente resistencia a la corrosión, debido a la alta afinidad del titanio con el oxígeno, la cual produce una delgada capa superficial de óxido de titanio que protege al material. Es un comportamiento similar al del aluminio, sin embargo, es más eficiente en el titanio, por lo que su resistencia a la corrosión y a la oxidación son superiores.

La aleación Ti-6Al-4V es ampliamente utilizada en el sector biomédico debido a que, además de la resistencia a la corrosión previamente mencionada, también posee una gran biocompatibilidad.

Esta aleación se caracteriza por ser sensible a variaciones microestructurales dependiendo de las condiciones de tratamiento térmico aplicadas, con lo cual se pueden obtener microestructuras de tipo acicular, equiaxial y bimodal [1].

El proceso de corrosión es responsable de la toxicidad celular, e inhibe su adhesión y proliferación, por lo que se necesita una mayor resistencia a la corrosión para mejorar la eficiencia de los implantes biológicos. Además, dado que los fluidos fisiológicos son soluciones que contienen cloruros y se mantienen a 37 °C, la resistencia a la corrosión también es una propiedad vital para los materiales utilizados en los implantes.

Aunque las aleaciones de titanio presentan muchas ventajas, también presentan ciertas limitaciones, como la disolución del titanio, corrosión por fatiga y la potencial alteración de sus propiedades superficiales [2].

En los últimos años, se ha estudiado el uso de recubrimientos orgánicos e inorgánicos en sustratos metálicos para aumentar su resistencia a la corrosión. Dependiendo de la naturaleza del gas alimentado, se pueden depositar películas delgadas en prácticamente todos los sustratos sólidos mediante la técnica de deposición química de vapor mejorada por plasma (PECVD). La mayor ventaja de esta técnica frente a otras técnicas de deposición, es que permite depositar recubrimientos de alta calidad con gran adherencia, a temperaturas relativamente bajas del sustrato (300 °C) [3].

La técnica de corrientes de Eddy permite una inspección adecuada para detectar defectos superficiales y subsuperficiales, por lo que es posible medir espesores de recubrimientos, detectar presencia de precipitados, y medir cambios en la conductividad eléctrica [4].

Los ensayos de potencial termoelectrico se basan en el efecto Seebeck, y permiten detectar variaciones en la microestructura debidos a defectos, precipitados o esfuerzos residuales mediante mediciones de potencial termoelectrico en materiales metalicos conductores [5].

Tomando como base la informacion previamente mencionada, el presente proyecto se enfoca principalmente, a incrementar la resistencia a la corrosion en piezas con microestructura acicular de aleacion Ti-6Al-4V grado ELI, mediante un tratamiento superficial de deposicion quimica de vapor mejorada por plasma, y su caracterizacion mediante tecnicas no destructivas, tales como los ensayos de Corrientes de Eddy, asi como la tecnica de Potencial Termoelectrico.

1.1. Objetivos

Objetivo General

Describir por medio de ensayos no destructivos los cambios microestructurales de la aleacion Ti-6Al-4V grado ELI tratada termicamente y superficialmente, asi como correlacionar dichos cambios con las propiedades observadas, y su posterior sometimiento a ensayos de corrosion.

Objetivos Especificos

- 1.- Generar microestructura acicular mediante tratamiento termico de solubilizado a 1075 °C y un posterior recocido a 950 °C.
- 2.- Inducir la formacion de precipitados α_2 en la aleacion Ti-6Al-4V con microestructuras acicular mediante un tratamiento termico de envejecido variando los tiempos de permanencia.
- 3.- Depositar una capa de silicio (Si) en la superficie de las probetas con el metodo de Deposicion Quimica de Vapor mejorada por Plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PE-CVD), a un tiempo de permanencia de 30 minutos.
- 4.- Caracterizar la microestructura una vez realizados los tratamientos termico y superficial, por medio de microscopia optica de luz (MOL) y microscopia electronica de barrido (MEB).
- 5.- Cuantificar las propiedades de conductividad electrica y termoelectricidad debidos a los tratamientos termico y superficial, mediante tecnicas no destructivas de corrientes de Eddy y potencial termoelectrico, previo al sometimiento del material a corrosion.

6.- Cuantificar los potenciales de corrosión en el material mediante ensayos potenciodinámicos con solución salina balanceada de Hank (solución de fluidos humanos simulados), y curvas de impedancia.

7.- Corroborar los efectos de la corrosión inducida con la solución de fluidos humanos simulados, en las propiedades de conductividad eléctrica y termoelectricidad mediante las técnicas de corrientes de Eddy y potencial termoeléctrico.

1.2. Justificación

Debido a la creciente importancia que han adquirido el titanio y sus aleaciones en el campo de los materiales biomédicos, gracias a sus excelentes propiedades de resistencia específica, resistencia mecánica y biocompatibilidad, es que su estudio ha incrementado de la misma manera. A pesar de las propiedades previamente mencionadas, se ha reportado consistentemente la falla de implantes fabricados con aleaciones de titanio, pues siguen estando sujetos a condiciones hostiles dentro del ambiente fisiológico humano, por lo que las investigaciones de estos biomateriales apuntan a incrementar aún más las propiedades que hacen a las aleaciones de titanio idóneas para su uso como biomaterial, tomando en cuenta, además, el factor económico. La aplicación de monocapas sobre la superficie de sustratos de aleaciones de titanio sigue en continua investigación, pues estos recubrimientos a menudo se depositan por distintos métodos y contienen composiciones químicas distintas, lo que produce distintos resultados en las propiedades superficiales del material final, por ello, en este proyecto se investiga el efecto de una capa de silicio puro depositada mediante un tratamiento de plasma, lo que brindará resultados novedosos, además de correlacionarse con los tratamientos térmicos de envejecido en el sustrato de Ti-6Al-4V grado ELI (Impacto científico).

Además, se caracterizarán dichos cambios provocados por ambos tratamientos (superficial y térmico) mediante técnicas no destructivas de corrientes de Eddy y potencial termoeléctrico, lo que permitirá monitorear las condiciones del material antes y después de los ensayos de corrosión, sin comprometer la integridad de dicho material (Impacto tecnológico).

Finalmente, cabe recalcar que el uso de las técnicas de recubrimiento por deposición química de vapor asistida por plasma implica una ventaja económica respecto a otras técnicas de tratamientos superficiales, pues permite trabajar a temperaturas más bajas y tiempos más cortos de deposición, lo que se traduce en costes energéticos más bajos, además de una mayor calidad de las capas

generadas en la superficie del sustrato, así como un alargamiento de su vida útil debido a los recubrimientos (Impacto económico).

1.3. Hipótesis

Argumentación:

El titanio y sus aleaciones destacan dentro del ámbito de materiales biomédicos debido a que poseen una resistencia alta, además de una gran resistencia a la corrosión y su biocompatibilidad supera a la de los aceros inoxidable y otras aleaciones basadas en distintos elementos.

Pese a tener una elevada resistencia a la corrosión, la aleación Ti-6Al-4V aún es susceptible al fenómeno de corrosión en ambientes biológicos, por lo que se utilizan tratamientos superficiales como la deposición con plasma para mejorar la propiedad previamente mencionada sin afectar significativamente otras propiedades mecánicas del material base.

Además de las capas superficiales, la microestructura también afecta la resistencia a la corrosión, pues una microestructura acicular presenta mejores condiciones de pasivación y, por tanto, de resistencia a corrosión, que una equiaxial o una bimodal.

Las técnicas no destructivas son sensibles tanto a cambios en la microestructura como a cambios de composición química, por lo que es adecuado su uso para monitorear dichas variaciones sin comprometer las propiedades del material base.

Sin embargo, al ser usadas las aleaciones de titanio en implantes, no están exentas de sufrir deterioro debido al uso prolongado de las mismas, por lo que, su monitoreo mediante técnicas no destructivas como corrientes de Eddy y potencial termoelectrónico, permite un seguimiento práctico.

Proposición:

Se espera que las propiedades de conductividad eléctrica y termoelectricidad de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI se vean reducidas debido al cambio en el porcentaje de las fases presentes, por la generación de precipitados α_2 , producto del tratamiento térmico de envejecido (a medida que se aumenta el tiempo de envejecido, los precipitados se vuelven más incoherentes con la matriz), así como por la deposición de la capa de Si, la cual se espera reduzca los productos de corrosión generados por ensayos en solución de Hank.

1.4. Metas Científicas

Lograr una disminución de entre un 10% y un 35% el porcentaje de fase β en la microestructura acicular de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI mediante tratamientos de envejecido.

Depositar una capa de entre 5 a 20 μm de silicio en la superficie de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI mediante un reactor de plasma, para obtener potenciales de corrosión mayores a -0.4 V.

CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

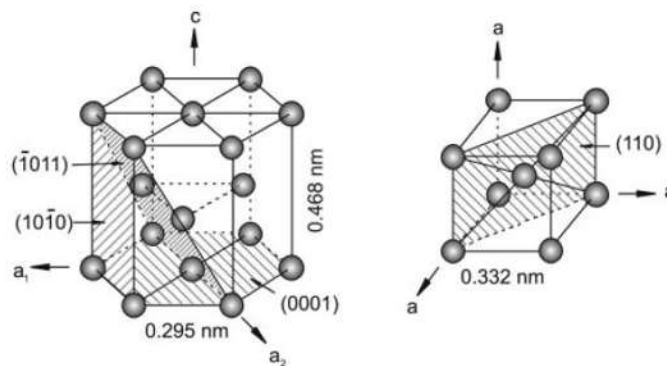
Las aleaciones de titanio se distinguen y destacan debido a dos propiedades en particular: alta resistencia específica y buena resistencia a la corrosión. Debido a estas características es que han adquirido mayor relevancia en aplicaciones del sector aeronáutico, así como en la industria biomédica.

Primeramente, se deben tener claros los aspectos básicos del titanio puro, así como sus posibles aleaciones, pues es el componente mayoritario en la aleación de interés.

2.1. Metalurgia del titanio

El titanio puro, así como la mayoría de las aleaciones de titanio, cristaliza a bajas temperaturas en una estructura hexagonal compacta (HCP), a esto se le denomina titanio α . A altas temperaturas, sin embargo, la estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) es más estable y es conocida como titanio β (Figura 2.1) [6].

La temperatura de transición β para titanio puro es 882 ± 2 °C. La existencia de las dos estructuras cristalinas diferentes y la correspondiente temperatura de transformación alotrópica son de importancia central ya que son la base de la gran variedad de propiedades logradas por las aleaciones de titanio [6].



. **Figura 2.1.** Estructura cristalina de las fases α (HCP) y β (BCC) del titanio puro [6].

En adición, la red cristalina hexagonal causa una anisotropía distintiva del comportamiento mecánico para el titanio. La anisotropía elástica es particularmente pronunciada. El módulo de Young de monocristales de titanio varía consistentemente entre 145 GPa para una carga vertical al plano basal, y solo 100 GPa paralelos a este plano [6].

Como se mencionó previamente, el titanio adquiere relevancia en distintos sectores debido a sus propiedades físicas, por lo que es necesario mencionar lo más importante referente a dichas propiedades.

2.1.1. Propiedades físicas del titanio

El titanio presenta una combinación única de propiedades físicas y mecánicas que lo hacen deseable en distintos sectores.

Entre dichas propiedades destacan su elevada relación resistencia-densidad, es decir, posee una alta eficiencia estructural; también presenta una baja densidad, siendo aproximadamente la mitad en peso de aleaciones de acero, níquel y cobre. También posee un punto de fusión alto, lo que permite trabajar con dicho material a temperaturas elevadas, además, presenta coeficiente de expansión térmica significativamente menor a los de aleaciones de aluminio, hierro y níquel, lo cual lo convierte en la mejor opción para su uso en distintos ramos como el biomédico o el aeronáutico.

El titanio es en general un mal conductor eléctrico. En lo que respecta a las propiedades magnéticas, tampoco son muy elevadas, siendo categorizado como un material paramagnético, lo cual significa que es ligeramente atraído por un campo magnético ya que su susceptibilidad magnética es pequeña y positiva [7].

Ahora bien, el titanio puede presentarse en solución sólida con distintos elementos, por lo que se han dividido y clasificado sus aleaciones de acuerdo con el impacto que tienen principalmente en su diagrama de fases, lo cual se aborda en el subtema siguiente.

2.1.2. Clasificación de las aleaciones de titanio

Dependiendo de su influencia en la temperatura de transición β , los elementos de aleación de titanio se clasifican como neutralizantes, estabilizadores α o estabilizadores β . Los elementos estabilizadores α extienden el campo de fase α a temperaturas más altas, mientras que los elementos estabilizadores β cambian el campo de fase β para bajar las temperaturas. Los elementos neutros suelen tener una influencia menor en la temperatura de transición β (β -transus).

Entre los estabilizadores α , el aluminio es por mucho el elemento de aleación más importante de titanio. Los elementos intersticiales como el oxígeno, nitrógeno y carbono también pertenecen a esta categoría. Además de extender el campo de fase α a temperaturas mayores, los estabilizadores α desarrollan un campo de dos fases las cuales son $\alpha+\beta$. Los elementos estabilizantes β se subdividen en elementos isomorfos β y β eutécticos. Entre los elementos isomorfos β , se encuentra el Mo, V y Ta. Por otro lado, incluso fracciones de muy bajo volumen de elementos β eutécticos como Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si e H pueden conducir a la formación de compuestos intermetálicos. Sn y Zr se consideran elementos neutros ya que tienen muy poca influencia sobre el límite de fase $\alpha+\beta$ (Figura 2.2).

Por lo general, las aleaciones de titanio se clasifican en aleaciones α , $\alpha+\beta$, y β , con una subdivisión adicional en las aleaciones cercanas a α y β metaestables [6].

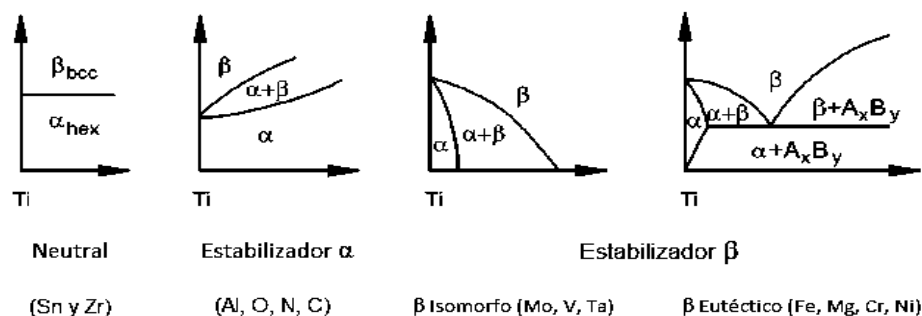


Figura 2.2. Elementos estabilizadores de fases α , β y neutros en aleaciones de titanio [6].

La aleación de interés en el presente trabajo posee un estabilizador de α (Al), y un estabilizador β (V), por lo que se clasifica dentro de las llamadas aleaciones $\alpha+\beta$; en el subtema que se presenta enseguida, se proporciona mayor información respecto a este tipo de aleaciones.

2.1.3. Aleaciones de titanio $\alpha+\beta$

Contienen uno o más estabilizadores α , adicionado a uno o más estabilizadores β , y presentan una mejora en la resistencia la cual es sensible a la microestructura, y en muchos casos, también a la textura cristalográfica de la fase hexagonal, ambas características son dependientes de la ruta de procesamiento utilizada en la producción del material, que bien puede ser mediante tratamientos térmicos o por procesado termo-mecánico. Dichas aleaciones son aptas para realizar tratamiento de endurecimiento por envejecido.

La microestructura de las aleaciones $\alpha+\beta$ puede tomar diferentes formas, desde una estructura equiaxial, a una acicular, o incluso una combinación de ambas [8, 9].

Dentro de esta gama de aleaciones $\alpha+\beta$ se encuentran diversas combinaciones de elementos estabilizadores de dichas fases, sin embargo, una de las más empleadas en distintos rubros como el ámbito aeroespacial o el biomédico, es la aleación de Ti-6Al-4V, misma que es el objeto principal de estudio en el presente trabajo, por lo que es necesario precisar información respecto a dicha aleación.

2.1.4. Aleación Ti-6Al-4V

El Ti-6Al-4V es una aleación $\alpha+\beta$ debido a que las fases microestructurales α y β coexisten a temperatura ambiente. Esta aleación se clasifica como $\alpha+\beta$, porque combina la resistencia de las aleaciones α con la ductilidad de las aleaciones β . Su microestructura y propiedades pueden variar ampliamente con tratamientos térmicos apropiados y/o procesos termo-mecánicos [10].

En general, contiene 6% en peso de aluminio que actúa como estabilizador de la fase α y 4% de vanadio que actúa como estabilizante de la fase β , como se observa en los diagramas de la figura 2.3.

Respecto al contenido de elementos como oxígeno, nitrógeno, aluminio o vanadio, a medida que estos aumentan, la resistencia del material también lo hace, en cambio, cuando estos elementos disminuyen, propiedades como la tenacidad a la fractura, la ductilidad, resistencia a la corrosión causada por tensiones y la velocidad con que se propagan las grietas en el material, se ven aumentadas [11].

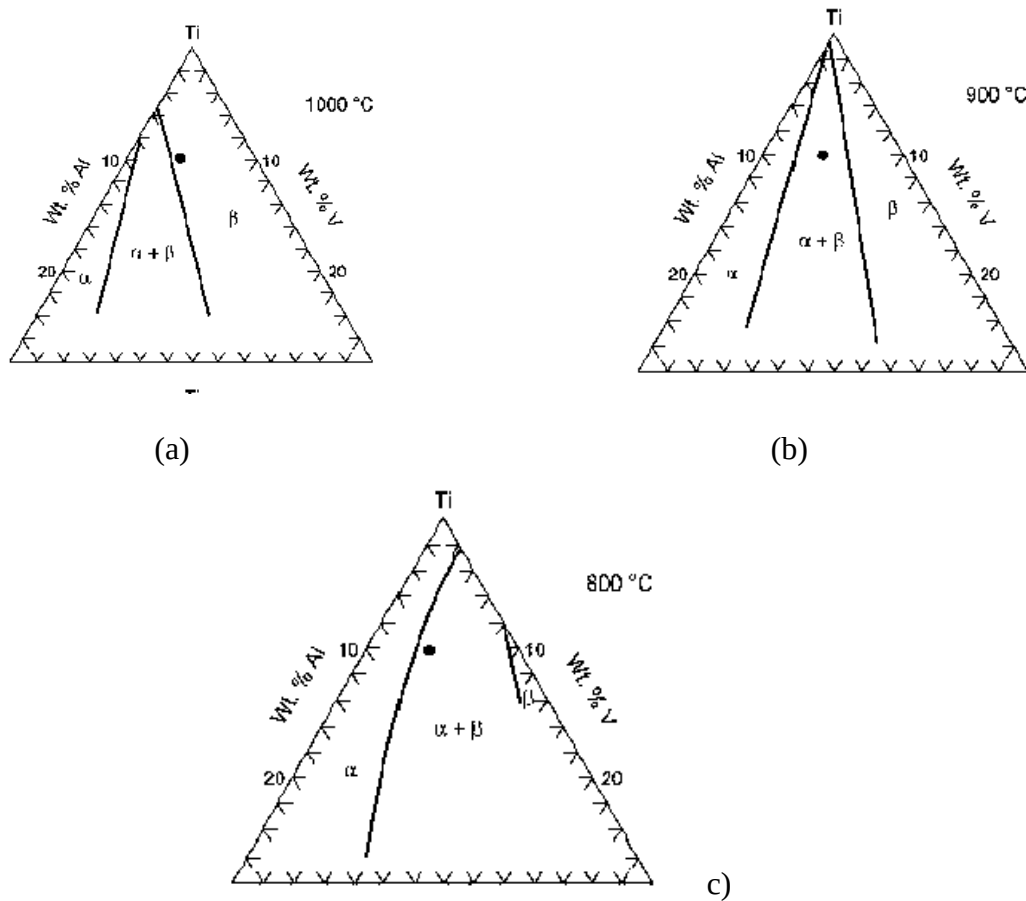


Figura 2.3. Secciones isotérmicas (a) 1000°C, (b) 900°C y (c) 800°C de un diagrama de fase ternario Ti-Al-V (El punto representa Ti-6Al-4V) [12].

Como se mencionó en párrafos previos, la variación en el contenido de ciertos elementos presentes en la aleación influye en ciertas propiedades del material, por lo que existen variaciones de la misma aleación, las cuales emplean dichas características para cumplir propósitos específicos. Tal es el

caso del grado “ELI” de la aleación de estudio, el cual se aborda con más detalle en la siguiente sección.

2.1.5. Aleación grado ELI

Esta aleación recibe su nombre de sus siglas en inglés *Extra Low Interstitial (ELI) grade of Ti-6Al-4V* lo que significa que es un grado de la aleación Ti-6Al-4V con cantidades muy bajas de átomos intersticiales tales como oxígeno y nitrógeno. Esta aleación ha sido usada mayormente en la industria biomédica, debido a su relación peso-resistencia, así como sus propiedades mecánicas superiores a otros metales, un módulo elástico relativamente bajo, una excelente resistencia a la corrosión, y una destacable compatibilidad con los tejidos humanos. Sin embargo, también se debe mencionar que esta aleación posee una baja resistencia al desgaste, lo que conlleva a otros problemas en implantes como el aflojamiento de estos, así como una inestabilidad mecánica y química.

Es por esto último que se usan diversos tratamientos superficiales para contrarrestar estas desventajas; tales como la implantación de iones, la oxidación térmica, o el revestimiento con capas de TiN u otros acoplamientos superficiales que aumenten la resistencia al desgaste [13].

El módulo de Young de esta aleación tiene un valor de 113 GPa. Otras propiedades mecánicas de esta aleación son la resistencia última, con un valor de 862 MPa, la resistencia a la cedencia, con valor de 793 MPa; y posee un valor de dureza nominal de 32 HRC [7].

Además de las variaciones en la composición química del material, otro aspecto importante en la metalurgia de estas aleaciones es la microestructura que presentan, pues influye en distintas propiedades de la aleación. Es por esto que en los siguientes apartados se presenta información respecto a las distintas microestructuras que puede presentar esta aleación en particular, comenzando por la empleada en la presente investigación.

2.1.6. Microestructura acicular

Es también llamada microestructura martensítica. Su proceso de formación consiste en someter el material a un enfriamiento súbito cuando se encuentra a una temperatura por encima de la de transformación a fase β , con la finalidad de obtener una estructura mayormente martensítica. Es

llamada acicular debido a la forma de los granos, ya que estos son finamente laminares, simulando la forma de agujas o acículas, y tiene parámetros de red similares a los de la fase α [11].

2.1.7. Microestructura equiaxial

La microestructura equiaxiada es el resultado de un proceso de recrystalización, es decir, que para esto la aleación primeramente debe ser altamente deformada en el campo $\alpha+\beta$ para introducir el suficiente trabajado en frío en el material. Tras el posterior tratamiento térmico en solución a temperaturas del campo bifásico, se genera una estructura recrystalizada equiaxada [6].

2.1.8. Microestructura bimodal

Las microestructuras bimodales consisten en granos de α contenidos en una matriz β transformada. Son obtenidas mediante un recocido a 950°C, con un posterior temple en agua, y finalizando con un envejecimiento a 600°C. Si se envejece a 650°C se produce la descomposición de precipitados de la fase β en granos de la fase α , por lo que se debe tener cuidado con la temperatura en esta última etapa de proceso [11].

2.1.9. Microestructura laminar

Esta microestructura es el resultado de un enfriamiento desde temperaturas superiores a la temperatura β -transus. Si bien es un proceso similar a la microestructura acicular (pues ambas consisten en el mismo proceso, ya que ambas tienen forma laminar), en este caso el grosor de dichas laminas es mayor, esto debido a que, en este caso, se realiza un enfriamiento lento desde la temperatura superior a β -transus.

La finalidad de realizar un enfriamiento lento es favorecer la nucleación de fase α en forma de láminas gruesas en los límites de grano de la fase β , una vez que se alcanzan temperaturas inferiores a la de transición β [6, 11].

Como ya se ha mencionado, los tratamientos térmicos juegan un papel fundamental en la generación de la microestructura adecuada de acuerdo a las propiedades que requiera el material,

sin embargo, también se pueden modificar dichas propiedades sin cambiar la microestructura con distintos tratamientos térmicos, por lo cual, en la siguiente sección se aborda dicho tópico.

2.2. Tratamiento térmico en las aleaciones de titanio

Generalmente, cuando se busca un endurecimiento de este tipo de aleaciones, se realiza un enfriamiento rápido desde una temperatura alta en el rango $\alpha+\beta$, e incluso desde la β -transus ($\approx 1000^\circ\text{C}$). Posteriormente se realiza un tratamiento de temperatura intermedia (envejecimiento) para producir una mezcla apropiada de productos $\alpha+\beta$.

Para producir estructuras equiaxiales es necesario trabajar la aleación en el rango $\alpha+\beta$ y hacer un recocido a temperaturas bajas.

En cambio, para producir estructuras aciculares se requiere trabajar un tratamiento térmico por encima del área β -transus y realizar un enfriamiento rápido [8].

Es necesario mencionar los distintos tipos de tratamientos térmicos que se pueden aplicar en este tipo de aleaciones, pues al variar el tipo de microestructura, el material poseerá distintas propiedades relacionadas con la morfología de los granos, así como el ángulo en los límites de los mismos.

2.2.1. Tratamiento térmico de envejecido

Al ser parte fundamental del presente proyecto, la descripción de este tipo de tratamiento térmico en la aleación de Ti-6Al-4V se torna esencial.

Mediante el tratamiento de solubilización y envejecimiento se pueden obtener diversos grados de resistencia en aleaciones $\alpha+\beta$ y β de titanio.

Si se calienta una aleación $\alpha+\beta$ a la temperatura del tratamiento por solubilización se producirá un mayor valor de la fase β , y esta división de fases es mantenida por medio de un enfriamiento rápido; mientras que, en un proceso de envejecimiento subsecuente, se lleva a cabo la descomposición de la fase inestable β , lo que provoca resistencias elevadas.

Un cambio en la temperatura para el tratamiento de solubilización en aleaciones $\alpha+\beta$, altera la cantidad de fase β , lo que, a su vez, provoca un cambio en la respuesta del material al envejecido.

En el paso final del tratamiento térmico, es decir, el envejecido, se recalienta el material a una temperatura de envejecido entre 425 y 650 °C.

El envejecido causa la descomposición de la fase supersaturada β retenida después del enfriamiento.

Cuando la aleación de Ti-6Al-4V se envejece en el rango de temperaturas previamente mencionadas, partículas nanométricas de α_2 (Ti_3Al) precipitan en la fase α .

Envejecer cerca de la temperatura de recocido, produce un sobre-envejecimiento, con lo cual se obtienen incrementos notables en la resistencia, a la par de que se mantienen buena tenacidad y estabilidad dimensional.

No obstante, que la condición de envejecido no es necesariamente una de equilibrio, un envejecido apropiado produce resistencias elevadas con adecuada ductilidad y estabilidad metalúrgica. Envejecidos mayores por tiempos prolongados de más de 60 horas pueden producir resistencias más elevadas, pero disminuirá la ductilidad y la tenacidad a la fractura si la aleación contiene cromo y se forman compuestos de titanio-cromo. Tiempos cortos de envejecido pueden ser usados en materiales trabajados en frío, para producir un aumento significativo en la resistencia, por encima del obtenido mediante trabajado en frío.

Antes de ser sometido a cualquier proceso de tratamiento térmico, los componentes de titanio deben ser limpiados y secados. La limpieza es necesaria, porque la reactividad química del titanio a elevadas temperaturas puede conducir a su contaminación o fragilización y puede aumentar su susceptibilidad a la corrosión bajo tensión [14].

Debido a que un tratamiento térmico de envejecido por tiempos prolongados puede ocasionar un sobre-envejecido, disminuyendo las propiedades mecánicas del material, es necesario proporcionar a dicho material una protección mediante un tratamiento superficial, como lo puede ser un recubrimiento por medio de técnicas como deposición química de vapor mejorada por plasma, por lo que en el siguiente apartado se abordarán dichos conceptos.

2.3. Recubrimientos con plasma

Debido a la baja resistencia al desgaste que presenta la aleación Ti-6Al-4V ELI, es necesario realizar recubrimientos superficiales para mejorar dicha propiedad, sobre todo si se emplea en implantes biomédicos.

Ya que esta aleación puede ser utilizada como implante en diferentes partes del cuerpo (cadera, dientes o rodillas), los recubrimientos pueden variar, dando lugar a diferentes métodos de acoplamiento [15].

2.3.1. El plasma

Un plasma es un gas (parcialmente) ionizado, formado por especies neutras (moléculas, radicales, especies excitadas), iones, fotones, y electrones. En un plasma no térmico (NTP, por sus siglas en inglés “Non-thermal plasma”), o también llamado plasma fuera del equilibrio, la temperatura de los electrones es mucho mayor que la de las especies pesadas (iones), por lo que los radicales y las especies excitadas se forman a temperaturas más cercanas a la ambiental. Esta distribución no térmica de la energía ofrece una vía potencial para superar tanto las limitaciones cinéticas y termodinámicas de las transformaciones químicas de los reactivos en productos deseados. [16]

Esta energía, adecuadamente dirigida, puede en principio impulsar reacciones endotérmicas limitadas por el equilibrio en condiciones en las que las conversiones de equilibrio son pequeñas. Del mismo modo, la energía puede acelerar vías de reacción que son cinéticamente lentas en las condiciones imperantes. [16]

Los electrones altamente energéticos de un plasma no térmico producen (rotacional, vibracional y electrónicamente) especies excitadas, iones y radicales a través de colisiones inelásticas con las moléculas de la materia prima, dando lugar a una plétora de nuevas especies y estados que son inaccesibles a la temperatura térmica de la masa. [16]

Una vez entendido el concepto del plasma, se pueden abordar las diferentes técnicas o formas en las que se puede usar dicho elemento para acoplar recubrimientos a la superficie de los materiales.

2.3.2. Métodos de acoplamiento

El tratamiento de nitruración de la superficie de la aleación, forma capas de TiN y Ti₂N, mientras que el tratamiento de oxidación forma capas de TiO₂ en la superficie del material. Sin embargo, el tratamiento de oxinitruración por plasma permite la formación de los tres compuestos previamente mencionados en una sola operación técnica con un tiempo de tratamiento más corto [10].

En cuanto al tratamiento de nitruración, también es posible acoplarlo por medio inmersión de plasma de implantación iónica, lo cual consiste lanzar átomos directamente a la superficie del material por medio de un plasma, logrando la formación de las capas de los compuestos de nitrógeno y titanio [17].

Un método más reciente consiste en la deposición química de vapor mejorada por plasma, lo cual consiste en la deposición de una capa de carbón amorfo tipo diamante dopada de silicio y nitrógeno (SiCNH), seguido de una nitruración por plasma con una capa subsecuente de carbón amorfo y silicona [18].

La deposición química de vapor mejorada por plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD), es una técnica adecuada para fabricar recubrimientos base Silicio y base Carbono sobre sustratos metálicos, con la ventaja de usar temperaturas bajas y tiempos cortos de deposición [19].

Todos los métodos de acoplamiento mencionados tienen como propósito principal la mejora de ciertas propiedades del material sobre el cual se aplican, dependiendo de la técnica empleada, se mejorarán unas u otras propiedades, por lo que en el siguiente apartado se aborda tal cuestión.

2.3.3. Mejora de propiedades superficiales

Se pueden mejorar de manera selectiva propiedades químicas como la corrosión; tribológicas como la resistencia al desgaste e incluso biológicas como la osteointegración en aleaciones de titanio mediante tratamientos superficiales como los mencionados en el apartado anterior, mientras se mantienen los atributos deseados en el material base [18].

Las propiedades físicas de las capas depositadas mediante PECVD se sabe que son superiores, pues están altamente reticuladas con el sustrato, por lo que dichos recubrimientos son uniformes, resistentes a los cambios térmicos y químicos, y tienen bajas velocidades de corrosión [20].

Algunos grupos han trabajado en la transformación de películas finas de silicio de amorfas a nanocristalinas en presencia de plasmas de SiH_4/H_2 no térmicos. Las interacciones de los átomos de hidrógeno del plasma y la matriz de silicio sólido determinan la cristalinidad y otras propiedades de las películas finas. Así mismo, parámetros como la presión de la cámara, la composición de la mezcla de gases, las velocidades de flujo, la densidad de radio frecuencia y la temperatura del sustrato pueden ser variados para obtener las propiedades deseadas en los recubrimientos [20].

La mejora de propiedades superficiales adquiere una mayor relevancia en entornos biológicos, debido a que además del ambiente corrosivo ocasionado por los fluidos corporales, los materiales también se encuentran sometidos a esfuerzos y cargas cíclicas, lo que da paso a un fenómeno en particular conocido como “*Stress Shielding*”, el cual se detalla a continuación.

2.3.4. Fenómeno de “*Stress Shielding*”

Como ya se ha mencionado previamente, la aleación de Ti-6Al-4V es ampliamente usada en el ámbito de implantes biomédicos, por lo que esto conlleva a realizar estudios del comportamiento de esta (entre otras aleaciones) aleación en un ambiente biológico y su sinergia con el entorno, como son fluidos corporales, órganos y principalmente, huesos. Respecto a este último tópico, Julius Wolff expresó en el siglo XIX que el hueso sano posee la capacidad de adaptarse a condiciones de carga variables, mediante un proceso llamado “remodelación fisiológica”. Este proceso consiste de una etapa de “mecanosensación” en la que se describe que los tejidos óseos modifican dinámicamente su morfología añadiendo hueso nuevo para soportar cargas crecientes, mientras que si el hueso entra en desuso se reabsorbe. Así pues, cuando el peso del cuerpo se distribuye por igual entre los miembros inferiores, esta remodelación se realiza adecuadamente. Por el contrario, si se introduce un dispositivo prostético al hueso (como los implantes de Ti-6Al-4V), éste modifica la distribución de cargas de manera significativa, lo que provoca la alteración adecuada de la remodelación ósea. De forma particular, la presencia de prótesis induce a la formación de hueso atrófico o atrofiado, ya que dicho hueso deja de recibir cargas fisiológicas, es decir, se protege de tensiones (de donde proviene su nombre en inglés “*Stress Shielding*”). Este fenómeno es consecuencia directa de las diferentes propiedades mecánicas entre el tejido óseo y los materiales implantados. Esta diferencia provoca el efecto de Stress Shielding, exponiendo el hueso atrófico, de mala calidad, a posibles fracturas [21].

Una vez comprendido este fenómeno, así como los apartados previos respecto al plasma, sus métodos de acoplamiento y el efecto que estos recubrimientos tienen sobre las propiedades superficiales de los materiales, es pertinente entrar en detalle de la técnica de interés para el presente trabajo.

2.3.5. Descripción de la técnica de Deposición Química de Vapor Asistida con Plasma (PECVD)

En el proceso de PECVD, se requiere una fuente de energía externa para llevar a cabo la ionización de átomos y moléculas (es decir, para la creación del plasma), un sistema de reducción de presión (para mantener el estado de plasma, generalmente cámara de vacío) y finalmente, la existencia de la reacción en el reactor [22].

En este caso, la producción de plasma se debe al uso de energía eléctrica. Las frecuencias de descarga que se utilizan en este proceso, se subcategorizan en: audio frecuencia (10 o 20 KHz), radio frecuencia (13.56 MHz) y frecuencia de microondas (2.45 GHz) [22].

El plasma producido por cualquiera de estas técnicas forma radicales libres así como iones, además de ionizar o excitar moléculas neutras cuando los iones y electrones interactúan con ellas, por lo que dichas especies se vuelven químicamente reactivas. La colisión de iones cargados con átomos neutros dará lugar a una mayor reactividad química y a la producción de reacciones de implantación de átomos, generación de radicales y reacciones de formación de polímeros (dependiendo del gas precursor), así como reacciones de grabado superficial [22].

La técnica de PECVD puede usarse para depositar distintos tipos de recubrimientos superficiales, de acuerdo a la función que se requiera que cumplan, en el caso particular del presente trabajo, se busca que el recubrimiento mejore la resistencia a la corrosión y al desgaste, por lo que en el siguiente subtema se habla de este tipo de recubrimientos a partir de la técnica ya mencionada.

2.3.6. Recubrimientos de protección tribológica

En años recientes se ha incrementado la necesidad de recubrimientos para protección que puedan prevenir el desgaste en condiciones secas y húmedas (tribocorrosión), la erosión y la corrosión en general, otorgando protección al material ante su entorno. Generalmente, los recubrimientos

protectores son categorizados de acuerdo a su dureza, sin embargo, el comportamiento tribológico de recubrimientos funcionales tiende a ser más complejo, y otras propiedades de los materiales, tales como el módulo de Young, tenacidad, conductividad térmica, tensión, coeficiente de fricción y densidad, deben ser tomadas en cuenta para poder optimizar el desempeño deseado del recubrimiento en términos de desgaste, erosión y resistencia a la corrosión, así como otras características de funcionalidad. [23]

En muchos casos referentes a este tipo de recubrimientos, antes de realizar pruebas para una aplicación en particular, se deben resolver problemas frecuentes respecto a la adhesión. En este aspecto, dicha mejora a la adhesión se puede lograr mediante tratamientos superficiales como nitruración o carburación. Además, las capas de silicio amorfo o de carburos metálicos han mostrado ser las capas adhesivas más exitosas, esto para aceros o sustratos de metales no ferrosos (Ti-6Al-4V o WC-Co), bajo condiciones de deslizamiento en seco. [23]

Se han mencionado ya algunas técnicas para la deposición de capas protectoras en la superficie de los materiales, sin embargo, el principal fenómeno que genera la necesidad de usar dichos recubrimientos para protección, el cual es la corrosión, aún no se ha abordado, por lo que el siguiente apartado profundiza en dicho fenómeno, desde la descripción del mismo, hasta las técnicas necesarias para su evaluación.

2.4. Mecanismos de corrosión

La corrosión es el ataque destructivo de un material por reacción con su ambiente. El control de la corrosión se logra mediante el reconocimiento y comprensión de los mecanismos de corrosión mediante el uso de materiales y diseños resistentes a la corrosión y el uso de sistemas de protección, dispositivos y tratamientos [24].

La corrosión, además, es un fenómeno que ocurre de manera natural, pues los materiales tienden a regresar a su estado basal, el cual generalmente es en forma de óxidos, por lo que la mayoría de los materiales metálicos, incluidas las aleaciones experimentan dicho fenómeno. Sin embargo, este proceso de corrosión se ve acelerado por distintos factores dependiendo del entorno en el que se encuentre el material, por lo que es importante conocer los tipos de corrosión que existen, así como el comportamiento del titanio frente a dicho fenómeno.

2.4.1. Corrosión electroquímica

Esta forma de la corrosión requiere un ánodo, un cátodo, un electrolito y una conexión eléctrica entre el cátodo y el ánodo. La degradación generalmente ocurre en el ánodo del par cátodo-ánodo. La corrosión galvánica es un tipo de corrosión electroquímica. El material corrosivo se conoce como "ánodo" y el material complementario no corrosivo se conoce como "cátodo". Para que la corrosión tome lugar son necesarios dos materiales diferentes, dichos materiales deben encontrarse en contacto eléctrico con un electrolito o con un líquido o pasta eléctricamente conductores. Cuando el ánodo se corroe, se libera hidrógeno y entonces se hace presente energía en forma de corriente. La reacción electroquímica continua y entonces provoca más corrosión galvánica y pérdida adicional de material. Para romper el ciclo, uno de estos tres elementos debe ser eliminado [24].

2.4.2. Corrosión por picadura

La corrosión por picaduras es en sí misma un mecanismo de corrosión, pero también es una forma de corrosión que a menudo se asocia con otros tipos de mecanismos. Se caracteriza por una pérdida de metal muy localizada. En el caso extremo, aparece como un agujero pequeño y profundo en una superficie que de otro modo no se vería afectada. La iniciación de un pozo está asociada con la rotura de la película protectora en la superficie del metal. La profundidad de un pozo eventualmente conduce a una penetración o un enorme rebaje del grosor de una pieza metálica.

Las picaduras pueden resultar en perforaciones, fallas estructurales, falla por fatiga, agrietamiento asistido por el medio ambiente y fatiga por corrosión [25].

2.4.3. Corrosión en ambientes biológicos

Los implantes enfrentan ambientes corrosivos como lo es la sangre y otros fluidos corporales que se conforman de varios constituyentes como agua, sodio, cloro, proteínas, plasma, aminoácidos, así como la saliva. Los medios acuosos dentro del cuerpo humano consisten en varios aniones como cloruros, fosfatos, así como iones bicarbonato, también algunos cationes como sodio, potasio,

calcio, y magnesio. En general estos entornos, además de las moléculas biológicas tienden a formar reacciones de corrosión debido a la interacción catódica y anódica con los implantes.

Así pues, el cuerpo humano representa un entorno corrosivo por los fluidos inherentes que cumplen las funciones biológicas, pero además se puede adicionar el desgaste del movimiento regular de los implantes, provocando así también corrosión bajo tensión en dichos materiales [26].

2.4.4. Corrosión en aleaciones de titanio

El titanio forma una película de óxido estable, protectora y fuertemente adherente. Esta película se forma instantáneamente cuando una superficie fresca se expone al aire o la humedad. Adición de elementos de aleación al titanio afecta la resistencia a la corrosión porque estos elementos afectan la composición de la película de óxido.

La película de óxido de titanio es muy delgada y sólo es atacada por unas pocas sustancias, la más notable de ellas es el ácido fluorhídrico. Por su fuerte afinidad por el oxígeno, el titanio es capaz de curar las roturas en esta película casi instantáneamente en cualquier ambiente cuando un rastro de humedad esté presente [25].

Una vez comprendidos los mecanismos por los cuales se da la degradación de los materiales (corrosión), es importante conocer los medios por los cuales puede ser estudiado y evaluado dicho fenómeno, por lo que en la siguiente sección se presenta información respecto a las técnicas más relevantes para tal efecto.

2.4.5. Técnicas de evaluación de la corrosión

Debido a que la corrosión es un proceso que puede darse tanto por vía natural como por vía artificial, existen diferentes técnicas que permiten cuantificar la pérdida de material que resulta de dicho proceso, así como establecer parámetros para la evaluación del comportamiento de las aleaciones frente a distintos ambientes propicios para el fenómeno de corrosión. Es por ello que se presentan dos técnicas ampliamente utilizadas para la evaluación de la corrosión inducida a nivel de laboratorio.

2.4.5.1. Polarización potenciodinámica

La técnica de polarización potenciodinámica se usa desde la década de 1960. Su amplio uso se debe a que gracias a esta técnica es posible determinar la resistencia a la corrosión, así como la tasa de degradación de un material en un corto periodo de tiempo. Además, también es posible detectar las regiones de pasivación, re-pasivación y la ruptura de estas capas previamente mencionadas. Dicha técnica consiste en variar el potencial de un electrodo a una velocidad seleccionada aplicando una corriente a través de un electrolito [24].

Esta técnica permite generar curvas de polarización, mediante las cuales se pueden obtener los datos ya mencionados en el párrafo anterior; un ejemplo de dichas curvas es presentado en la figura 2.4, donde además de la curva, se muestran líneas (punteadas) que corresponden al método de “extrapolación de Tafel”, mediante el cual se obtienen datos necesarios para conocer información tal como la resistencia a la corrosión o la tasa de degradación.

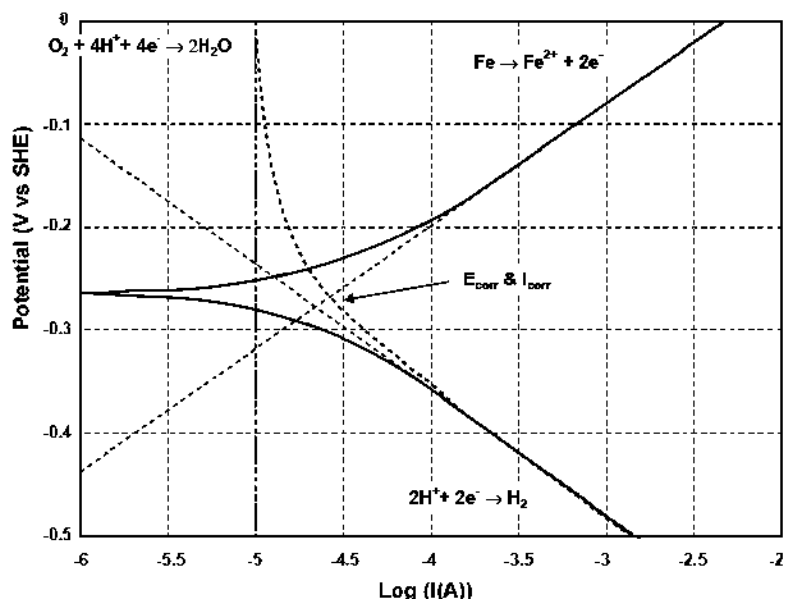


Figura 2.4. Curva de polarización potenciodinámica con extrapolación de Tafel para Fe a 25 °C.

2.4.5.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) implica una variación de voltaje (también llamado potencial) en corriente alterna, usando diferentes frecuencias en el material de estudio, y un posterior registro de la

respuesta en forma de corriente. Respecto a la impedancia, es decir, la variable que da nombre a la técnica, se puede definir el resultado de dividir el valor del voltaje aplicado y la intensidad de corriente que se mide como respuesta. En la mayoría de los materiales y sistemas electroquímicos, la impedancia varía con la frecuencia a la que se aplica el potencial, de manera que dicha variable se relaciona con las propiedades de los materiales. Esto puede deberse a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que se lleven a cabo, o a una combinación de ambos. Debido a esto, cuando se emplea esta técnica se realiza un barrido suficientemente amplio de frecuencias de trabajo, para que, a partir los resultados que se obtengan, se pueda estudiar la interacción entre el material y el medio electroquímico en el que se encuentra [27].

Previamente se hizo mención de la relevancia de la corrosión en ambientes biológicos, sin embargo, es importante mencionar que el recubrimiento que se pretende utilizar en este trabajo para aumentar la resistencia a la corrosión debe también cumplir con el tópico de biocompatibilidad, por lo que en el siguiente apartado se brinda mayor información al respecto.

2.5. Biocompatibilidad del silicio

La biocompatibilidad se puede entender como la capacidad que tienen los materiales para desempeñar la función deseada en un tratamiento generalmente médico, todo esto sin producir un efecto adverso en el entorno biológico en el que es utilizado, es decir, teniendo la mejor respuesta celular o de tejido posible. Cada elemento presente en la tabla periódica interactúa de manera distinta dentro de un ambiente biológico, es por ello que, aunque los materiales cumplan con las características físicas o mecánicas para los cuales se diseñaron, antes de ser usados en el ámbito biomédico, se debe probar su biocompatibilidad.

En el caso del silicio, desde hace décadas se ha demostrado que es viable para su uso como biomaterial, pues no genera reacciones adversas dentro del organismo huésped. Un ejemplo de su aplicación biomédica es el propuesto por Xia y col. [28], quienes usan nanocompósitos de silicio como un sistema de suministro de fármacos para tratamiento de cáncer con pruebas in vitro; en este estudio se propone el uso de nanopartículas de silicio como vehículo de medicamentos debido a que este biomaterial se degrada fácilmente en ambientes biológicos en forma de ácido salicílico, proporcionando una forma sencilla de deshacerse dentro del cuerpo.

Por otro lado, Zare y col. [29] indican el uso de polímeros base silicio (siliconas) en distintas aplicaciones biomédicas como recubrimientos o tratamiento para dispositivos médicos, implantes e incluso lentes de contacto, haciendo énfasis en su gran biocompatibilidad. Respecto a esta última característica, en dicho trabajo se menciona que las siliconas son uno de los biomateriales por excelencia debido a su baja tensión superficial e hidrofobicidad, propiedades que reducen las probabilidades de incrustaciones; además de hacer mención de que tales biomateriales no son atacados por el tejido del huésped, pues están reconocidos como materiales química y térmicamente estables.

Como ya se ha mencionado, la degradación de los materiales está siempre presente, en mayor o menor medida, es por ello que se emplean distintas técnicas no destructivas para poder evaluar a los materiales sin contribuir a dicha degradación con los métodos de inspección. Por tal motivo, son de gran interés los ensayos no destructivos en el ámbito de la ciencia de materiales, el cual es un tema que será abordado con mayor detalle en la siguiente sección.

2.6. Evaluación no destructiva

Se tiene como una definición general de los ensayos no destructivos (END, o NDT por sus siglas en inglés “Non-Destructive Testing”) que son pruebas o evaluaciones realizadas en cualquier material sin cambiarlo o alterarlo de ninguna manera, con el fin de determinar la ausencia o presencia de condiciones o discontinuidades que pueden tener un efecto sobre la utilidad o la capacidad de servicio de dicho material [4].

Los materiales están compuestos por átomos y moléculas que, idealmente, tienen una continuidad que se extiende hasta escala microscópica. En la mayoría de las aplicaciones reales de los materiales se desea la uniformidad de los mismos y sus propiedades. Sin embargo, la homogeneidad y la continuidad absolutas nunca existen en ningún componente real. Las desviaciones espaciales de la homogeneidad y la continuidad de los materiales dentro de un componente en cualquier nivel de ampliación se denominan discontinuidades [4].

El origen y tipos de discontinuidades dependen principalmente del proceso de manufactura y el historial de servicio del material. En algunos casos, el ambiente en el que se desenvuelve un material puede inducir el crecimiento o desarrollo de discontinuidades preexistentes [4].

Las discontinuidades pueden estar presentes en todo el volumen del material de estudio, es por ello que se emplean distintas técnicas dependiendo de la sección del material que se desee evaluar. Existen técnicas que permiten la evaluación únicamente de las zonas superficiales del objeto en cuestión como la técnica de partículas magnéticas, o la de líquidos penetrantes; otros métodos tienen una sensibilidad de estudio tanto superficial como subsuperficial como lo son las corrientes de Eddy o el potencial termoeléctrico; y finalmente se pueden emplear técnicas que tienen la capacidad de detectar dichos defectos o discontinuidades de manera volumétrica, es decir, en todo el volumen del objeto, como la técnica de ultrasonido o las pruebas radiográficas.

En la tabla 2.1 se presentan ventajas y desventajas de algunas de las técnicas previamente mencionadas.

Tabla 2.1. Ventajas y desventajas de algunos ensayos no destructivos [4].

Técnica	Ventajas	Desventajas
Potencial Termoeléctrico	➤ No requiere medio acoplante. ➤ Sensible a cambios microestructurales. ➤ Análisis rápido.	➤ Solo útil en materiales conductores. ➤ No brinda información detallada.
Corrientes de Eddy	➤ Sensible a defectos superficiales y subsuperficiales. ➤ Mínima preparación del material. ➤ Útil para materiales con recubrimientos.	➤ Solo útil en materiales conductores. ➤ Requiere superficie accesible para la bobina.
Ultrasonido	➤ Inspección volumétrica. ➤ Alta sensibilidad en poco tiempo. ➤ Información de profundidad, espesor y tipo de falla.	➤ Requiere acabado determinado de superficie. ➤ Necesita medio acoplante.
Radiografía	➤ Inspección volumétrica. ➤ Alta sensibilidad.	➤ Peligro de radiación. ➤ Limitado por espesor del material.

En el presente trabajo se emplearán dos técnicas superficiales y subsuperficiales, las cuales son corrientes de Eddy y potencial termoeléctrico. Es por esto que en los próximos apartados se profundiza un poco más en los aspectos teóricos y principios de operación de dichas técnicas.

2.5.1. Corrientes de Eddy

Las técnicas no destructivas permiten inspeccionar materiales sin afectar sus propiedades físicas y químicas, por lo que dichas técnicas resultan excelentes para monitorear componentes aeronáuticos, tuberías, o implantes biomédicos, además, en la mayoría de los casos, estos ensayos pueden ser realizados in situ.

Las corrientes de Eddy o de Foucault, es una técnica de inspección no destructiva, que se basa en la generación de un campo magnético mediante inducción de corriente eléctrica a una bobina, y que permite la detección de discontinuidades a nivel superficial y subsuperficial.

La cuestión del cambio de conductividad en las aleaciones tales como las superaleaciones base níquel, o la aleación de Ti-6Al-4V se sigue estudiando hasta hoy día, pero ésta parece incrementar debido a sutiles cambios microestructurales, como el cambio de orden de largo a corto alcance, o el cambio de densidad numérica y tamaño de los precipitados [30].

2.5.1.1. Principios de las Corrientes de Eddy

El uso de corrientes de Eddy implica un flujo de corriente eléctrica a través de un circuito para que funcione la bobina primaria, sin embargo, toda corriente eléctrica presenta resistencia a su flujo, dicha resistencia en un sistema de corriente alterna está dada por la impedancia (Z), la cual se representa en forma binomial como la suma de una parte real y una parte imaginaria, siendo la parte real la resistencia común (R), y la parte imaginaria llamada reactancia, la cual es la suma de dos tipos de reactancias: inductiva (L) y capacitiva (C), debidas a la existencia de inductores y capacitores, respectivamente.

Ahora bien, todo campo eléctrico presentará un campo magnético, dicho campo se puede representar por líneas de inducción, y el número de líneas de inducción por unidad de área normal

a la dirección de campo magnético es llamado inducción magnética, y se puede representar de la siguiente manera:

$$\varphi = B * A \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde: φ = Flujo magnético en la superficie (Wb)

B= Densidad de flujo (Wb/m²)

A= Área (m²)

En cuanto a magnetismo se refiere, existe otra propiedad relevante la cual es la permeabilidad magnética, siendo ésta intrínseca de cada material, y se refiere a la habilidad del material para concentrar líneas magnéticas. La permeabilidad magnética se puede obtener de la siguiente manera:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde: μ = Permeabilidad magnética (Wb/A·m)

B= Densidad de flujo (Teslas)

H= Fuerza de magnetización (A/m)

Este último parámetro llamado fuerza de magnetización, es la capacidad de un campo magnético de producir magnetismo por inducción, y para una bobina puede calcularse como se muestra a continuación:

$$H = \frac{nI}{L} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde: n= Número de espirales (adimensional)

I= Intensidad de corriente (A)

L= Longitud de la bobina (m)

Finalmente, uno de los parámetros más importantes en los ensayos de Corrientes de Eddy es la profundidad de penetración (δ), ya que es necesario conocer la profundidad máxima de penetración del campo magnético secundario inducido en la muestra, y puede calcularse con la siguiente fórmula:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Donde: f = Frecuencia de inspección (Hz)

μ = Permeabilidad magnética del material (Wb/A·m)

σ = Conductividad eléctrica (S/m)

Con esta expresión, se puede observar que la única variable que se puede modificar en esta técnica es la frecuencia de inspección, ya que la conductividad eléctrica y la permeabilidad magnética son propiedades dependientes únicamente del material de estudio, además, es importante mencionar la relación mostrada entre la profundidad de penetración y la frecuencia, siendo éstas inversamente proporcionales entre sí. En la figura 2.4 se representa esquemáticamente el principio básico de corrientes de Eddy cuando son aplicadas a una probeta, la cual debe ser un material conductor [31].

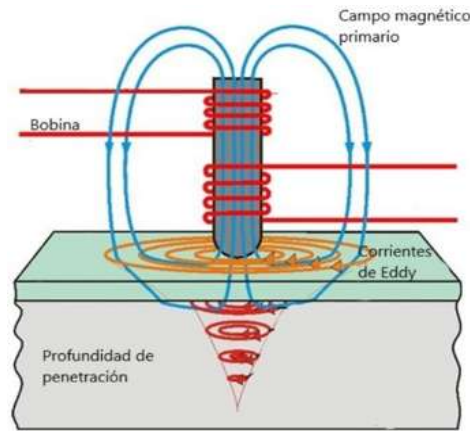


Figura 2.5. Diagrama esquemático del principio de corrientes de Eddy aplicadas a una probeta.

2.5.1.2. Corrientes de Eddy en aleaciones tratadas por envejecido

Rosen y Horowitz [32] identificaron un decremento en la conductividad de aleaciones de aluminio 2024 durante su proceso de envejecimiento a temperaturas entre 21 y 190 °C. Esto debido a la formación de zonas GP y GPB (también llamadas zonas de Guinier-Preston y Guinier-Preston-Bagaryatsky, las cuales son zonas formadas rápidamente al momento de temprar y cuya composición es predominantemente del elemento soluto, en esencia son diminutas aglomeraciones de átomos que se precipitan en la matriz en las primeras etapas del endurecimiento por precipitación), pues la cinética de formación de estas zonas se ve gobernada por la movilidad de átomos de cobre y magnesio, así como la interacción con las vacancias.

La formación de estas aglomeraciones de átomos de soluto, influye directamente en las mediciones de la conductividad en los ensayos realizados por corrientes de Eddy.

2.5.1.3. Corrientes de Eddy en Ti-6Al-4V

García [33] realizó pruebas de corrientes de Eddy a la aleación Ti-6Al-4V con microestructura equiaxial y bimodal envejecidas a diferentes tiempos y temperaturas, mediante las cuales determinó que la microestructura bimodal tiene mayor susceptibilidad a cambios en su conductividad eléctrica por tratamientos de envejecido, y dicho cambio en las dos microestructuras diferentes se ve reflejado en una disminución de la conductividad eléctrica con respecto al incremento de tiempo de envejecimiento. En dicho trabajo también se determinó que la detección de cambios microestructurales conforme a la conductividad eléctrica se puede realizar tanto a bajas frecuencias de trabajo como a altas, mientras que para la detección de precipitados nanométricos producidos por el envejecimiento de las muestras de Ti-6Al-4V se reflejan mejor a altas frecuencias (500 kHz) ya que a bajas frecuencias (60 kHz) la conductividad eléctrica se comporta casi constante.

2.5.2. Potencial termoeléctrico

La técnica de potencial termoeléctrico (PTE) es otro tipo de técnica no destructiva, que permite la inspección de piezas metálicas a través del fenómeno de termoelectricidad.

La termoelectricidad consiste en la generación directa de una fuerza electromotriz (FEM), es decir, de un voltaje, por medios térmicos, lo que implica que un material conductor esté sujeto a un gradiente de temperatura.

Una descripción física del fenómeno previamente mencionado, es que los electrones situados en el espacio con mayor temperatura, tienden a regresar a su estado basal (o de menor energía), dirigiéndose hacia el espacio con temperatura menor, lo que tiene como consecuencia la generación de un diferencial de voltaje (o potencial eléctrico) entre ambas zonas [34].

El efecto Seebeck postula que, al aplicar un gradiente térmico en un sitio de contacto de dos aleaciones distintas, esto genera un delta de potencial que será proporcional en magnitud al diferencial térmico. En la figura 2.5 se puede observar dicho fenómeno de manera esquemática [35].

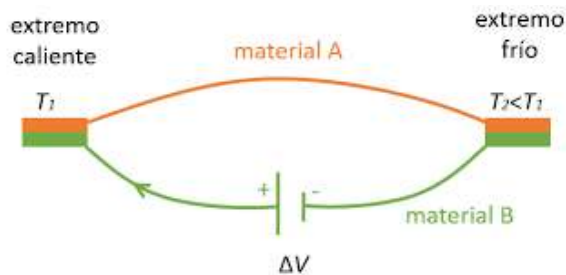


Figura 2.6. Representación esquemática del efecto Seebeck.

Una de las mayores ventajas de esta técnica es la posibilidad de realizar pruebas inmediatas, esto aunado a la simplicidad de la implementación técnica, lo cual implica una autonomía y tamaño reducido de los dispositivos termoelectrónicos requeridos, así como una preparación sencilla de la muestra y una claridad intuitiva en la metodología de la prueba misma [36].

El coeficiente del potencial termoelectrónico provee una forma rápida y efectiva de evaluar el envejecido (natural o artificial), contenido de elementos intersticiales, entre otros cambios microestructurales que pueden propiciar defectos significativos y posibles fallas estructurales de la aleación en cuestión [37].

2.5.2.1. Fundamentos del potencial termoelectrónico

La difusión de electrones es un efecto volumétrico y esta depende de la diferencia existente de energía y velocidad de los electrones en el material. Si ambos extremos del electrodo empleado se encuentran a la misma temperatura, no existe gradiente térmico que dé lugar a la generación de la diferencia de potencial. Otra contribución a la variación en el valor del potencial termoelectrónico se da por efecto de los fonones, los cuales son vibraciones en la red cristalina originadas por variaciones energéticas en los átomos que componen dicha red, y estas variaciones se relacionan con la conductividad térmica del material. Al existir una diferencia de temperatura en un material conductor como los metales, entonces habrá más fonones desplazándose del sitio de mayor temperatura al más frío, dificultando el movimiento de electrones. A este fenómeno se le conoce como “arrastre de fonones”. Con base en lo anterior, es posible afirmar que los efectos termoelectrónicos son sensibles a pequeñas variaciones en la cinética de los electrones de conducción, y que dichas variaciones pueden estar causadas por cambios en la microestructura, composición

química, tratamientos térmicos, por el endurecimiento, o incluso por un efecto sinérgico de todo lo anterior, lo cual afecta la difusión de electrones a través del volumen del material [34].

Es sabido que las tensiones y trabajo mecánico afectan las propiedades termoeléctricas. Todas las tensiones que se encuentran en los materiales, ya sean por efecto de dislocaciones, esfuerzos residuales, vacancias, etc., tienen un impacto en el orden de la red cristalina, alterando el desplazamiento de electrones dentro de dicha red. Los tratamientos térmicos de igual manera provocan cambios en la red, tales como anisotropía, modificación del tamaño de grano, generando zonas de segregación, porosidades o precipitados, lo que se traduce en cambios en el potencial termoeléctrico del material [34].

2.5.2.2. Impacto de la microestructura en el potencial termoeléctrico

El potencial termoeléctrico de los materiales puede verse afectado a distintos niveles por los defectos de la red cristalina (átomos de soluto, dislocaciones y precipitados), los cuales pueden modificar las propiedades electrónicas o elásticas del material y consecuentemente inducir una variación en el potencial termoeléctrico. El valor medido de este potencial se ve modificado en diversas magnitudes por los diferentes tipos de defectos como átomos en solución sólida o dislocaciones presentes en la red. Para una temperatura determinada y su microestructura, las diversas contribuciones al PTE son aditivas, y afectan de manera sinérgica. Esta suposición es, aún más, para materiales de baja aleación, debido a que las interacciones entre los defectos se pueden despreciar. [38]

Los precipitados pueden tener un efecto intrínseco en las mediciones del potencial termoeléctrico. Se ha demostrado que los precipitados gruesos incoherentes con la matriz no tienen efecto en este potencial, mientras que los precipitados coherentes si tienen una influencia en dicha propiedad. Esto puede explicarse por el hecho de que los precipitados incoherentes son similares a un hueco. Durante el proceso de formación de estos precipitados, las variaciones de las mediciones del potencial están, por lo tanto, relacionadas esencialmente con la disminución del contenido de los elementos en solución sólida. En contraste, los precipitados coherentes inducen alteraciones elásticas y electrónicas en la red y, por lo tanto, modifican las señales del potencial termoeléctrico [38].

Todo esto indica que los precipitados incoherentes no inducen tensiones internas en la matriz que puedan perturbar la red y por lo tanto actúan como huecos en la matriz con poca influencia en el potencial termoeléctrico. Además, se observó que dicha modificación en el potencial, depende del tamaño, la naturaleza, la morfología y la fracción volumétrica de los precipitados [39].

2.5.2.3. Potencial Termoeléctrico en Ti-6Al-4V

Carreón y col. [5] estudiaron el envejecido de la aleación Ti-6Al-4V en la microestructura acicular y equiaxial, a tres temperaturas (515 °C, 545 °C y 575 °C) mediante la técnica de potencial termoeléctrico de punta caliente y gradiente lateral, mostrando un comportamiento similar en todas las probetas, la cual consiste en el incremento de los potenciales termoeléctricos absolutos, esto hasta un envejecido de entre 144 y 288 horas, justificando este comportamiento con el crecimiento de los precipitados coherentes α_2 , los cuales comienzan a crecer conforme el tiempo de envejecido incrementa, perdiendo así la coherencia con la matriz, lo que lleva al material a disminuir los potenciales termoeléctricos absolutos.

García y col. [40] midieron el comportamiento de una aleación de Ti-6Al-4V por potencial termoeléctrico frente a un acero 316 L de grado odontológico para identificar si la aleación de titanio es un buen sustituto para el acero en este ámbito, observando un incremento similar en ambos materiales en las lecturas del potencial termoeléctrico absoluto respecto a los valores estándar de ambos metales, concluyendo que presenta un comportamiento similar al 316 L en la aplicación odontológica como biomaterial.

2.7. Estado del Arte

Para brindar un mayor sustento teórico al presente proyecto, es necesario mencionar algunos de los estudios y avances más recientes respecto a los temas que se están investigando, es por ello que en el apartado del estado del arte, se abordan varios artículos de investigación científica que están relacionados de una forma u otra con los tópicos más importantes del trabajo, como son las pruebas de corrosión, las pruebas no destructivas y los recubrimientos superficiales mediante PECVD, todo esto, aplicado a la aleación de interés en esta tesis de grado. Respecto a los recubrimientos

superficiales, el primer artículo presentado en esta sección hace mención de este tópico en específico.

Kyziol y col. [18] llevaron a cabo un proceso plasm químico (inducción de capa de carbono amorfo con SiCNH) para recubrir la superficie de dos aleaciones de titanio la Ti-6Al-4V y γ -TiAl, mediante el cual compararon con los materiales base (es decir, dos piezas de estas mismas aleaciones, sin ningún tipo de tratamiento superficial), así como con las mismas aleaciones recubiertas por nitruración, teniendo que la solución más prometedora es justamente aquella tratada con el proceso plasm químico, ya que es posible obtener un recubrimiento homogéneo en términos de composición química y estructura con esta técnica. Esta capa (la cual se muestra para la aleación γ -TiAl en la figura 2.6), además, también mostró mayor hidrofobicidad, lo cual permitió la adhesión de células y facilitó su crecimiento, lo que se traduce en una mejor osteointegración al usarse en el ámbito biomédico (de implantes). En cuanto a las propiedades mecánicas, esta capa formada plasm químicamente aumentó la dureza de la superficie en un 30% respecto al material base, mientras que el módulo de Young disminuyó aproximadamente un 10% en comparación con los sustratos no modificados.

Esto plantea una alternativa en la mejora de la aleación Ti-6Al-4V como biomaterial, pues con la inducción de plasma es posible aumentar su vida útil en funcionamiento como implante, sin alterar las propiedades del material base.

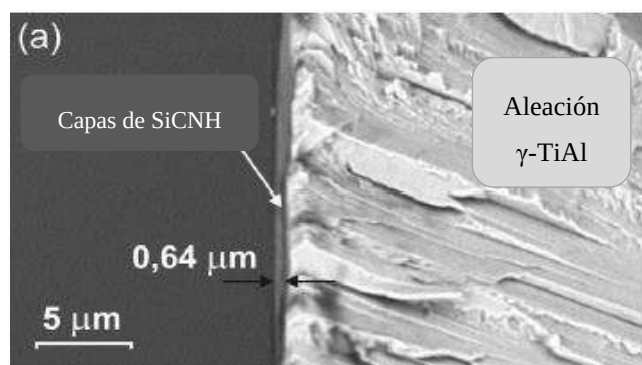


Figura 2.7. Imagen transversal en SEM que muestra el acoplamiento de capa depositada mediante deposición con plasma en sustrato de aleación de titanio [18].

Respecto a la corrosión, Oliveira y col. [41] aplicaron una deposición física de vapor asistida con plasma para generar recubrimientos de TiN y TiAlN en una aleación Ti-6Al-4V, obteniendo que

dicha aleación recubierta, presenta un potencial de corrosión más noble y una menor densidad de corriente de corrosión respecto al material sin recubrir, lo cual, de acuerdo a la cinética de corrosión, indica que la aleación con recubrimiento presenta una mayor resistencia a la corrosión.

Por otro lado, Carreón y col. [42] caracterizaron mediante corrientes de Eddy el efecto de un tratamiento térmico de envejecido en una aleación de Ti-6Al-4V grado ELI con microestructuras Widmanstätten y equiaxial, observando que, debido a los precipitados α_2 generados mediante el envejecido, cambian los valores de conductividad eléctrica. Así, pudieron correlacionar variaciones en el potencial de corrosión y en la conductividad eléctrica del material debido a estos precipitados α_2 . La correlación entre tiempo de envejecido y conductividad se muestra mediante las gráficas en la figura 2.7.

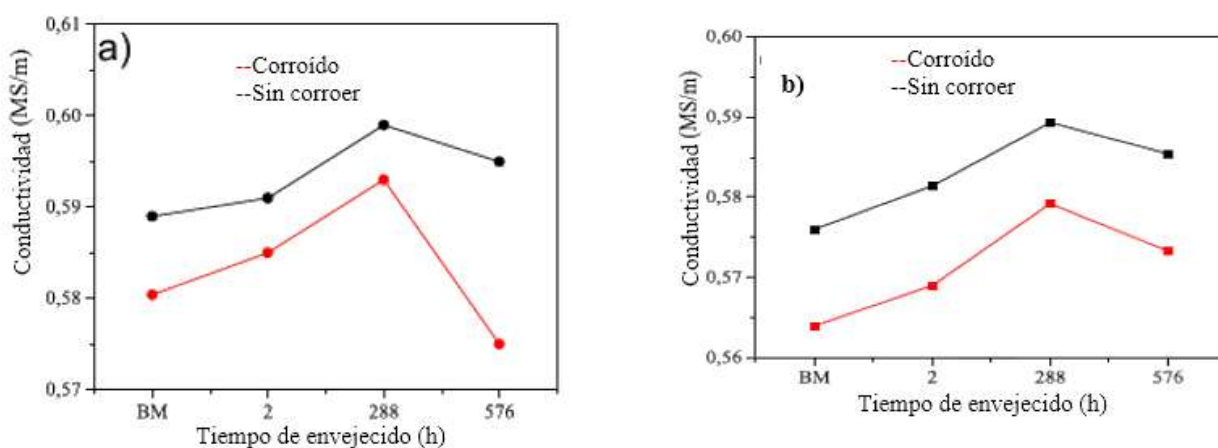


Figura 2.8. a) Conductividad vs tiempo de envejecido para muestra de Ti-6Al-4V equiaxial a 515 °C. b) Conductividad vs tiempo de envejecido para muestra de Ti-6Al-4V acicular a 515 °C [42].

Duanjie y col. [43] realizaron múltiples recubrimientos de SiN y SiC amorfos mediante la técnica de deposición química de vapor asistida por plasma debido a su estabilidad química y térmica, en sustratos de acero inoxidable 301, y Ti-6Al-4V. La doble capa de SiN/SiC presentó un incremento en la resistencia a la corrosión en ambos sustratos obteniendo potenciales de hasta 1.37 V, además, redujo la intensidad de corriente de corrosión (asociada a la velocidad de corrosión) en tres órdenes

de magnitud. Así mismo, demostró que la resistencia a la corrosión del sustrato inicial, tiene un efecto significativo en el comportamiento a la corrosión del sistema sustrato-recubrimiento, siendo superior dicha resistencia en el sistema con Ti-6Al-4V que en el de acero inoxidable, los resultados de dicha investigación son presentados en la tabla 2.1.

Tabla 2.2. Potencial de corrosión, velocidad de corrosión y potencial de ruptura de capa pasiva para sustratos de acero inoxidable 301 y Ti-6Al-4V, con y sin recubrimiento

<u>Muestra</u>	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)	E_{BD} (V)
SS301	2.5×10^{-8}	-0.05	0.34
SS301/SiN/SiC	9.2×10^{-12}	-0.36	1.37
Ti-6Al-4V	8.3×10^{-9}	0.01	>2
Ti-6Al-4V/SiN/SiC	1.8×10^{-10}	0.05	>2

Por su parte, Carreón [44] comprobó que los materiales tales como el aluminio 7075 T6 y la aleación Ti-6Al4-V, pueden ser examinados por medio de la técnica de potencial termoeléctrico (PTE) de punta caliente, además de observar que cambios en la microestructura del material, son sensibles a su detección con la técnica previamente mencionada, siendo el caso de la detección de grietas, variaciones por tamaño de grano y esfuerzos residuales con ensayos de PTE con Punta de Cobre.

A su vez, Cheng y col. [45] realizaron ensayos potenciodinámicos para determinar la resistencia a la corrosión en una aleación Ti-6Al-4V y en una aleación Ti-10Mo-6Zr-4Sn-3Nb usando como electrolito solución de Hank a 37 °C, obteniendo que para la aleación de Ti-6Al-4V se tienen potenciales de corrosión en un rango de entre -0.504 V y -0.044 V y velocidades de corrosión de entre $0.020 \pm 0.008 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ frente a un electrodo saturado de calomel. En la figura 2.8 se tienen las curvas de polarización para ambas aleaciones, mostrando una mejor resistencia a la corrosión la Ti-10Mo-6Zr-4Sn-3Nb en solución de Hank a 37 °C.

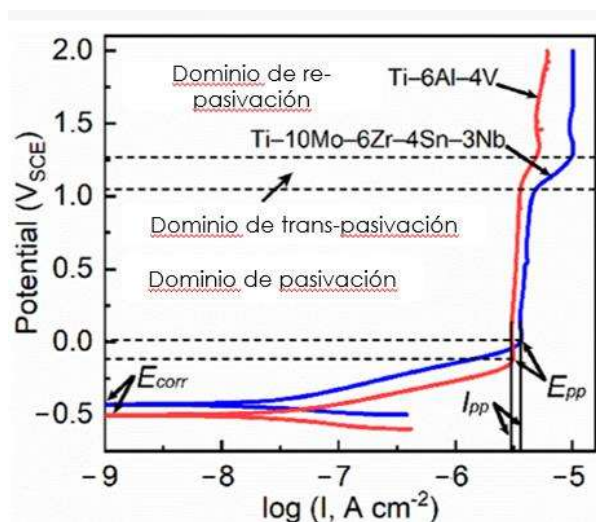


Figura 2.9. Curvas de polarización potenciodinámica de Ti-10Mo-6Zr-4Sn-3Nb y Ti-6Al-4V en solución de Hank [45].

En otra investigación, Dai y col. [46] identificaron cierta relación entre las temperaturas de tratamientos térmicos para generación de microestructuras martensíticas y la resistencia a la corrosión presentada por una aleación Ti-6Al-4V obtenida por fusión selectiva por láser (SLM), reportando que a temperaturas cercanas a la temperatura de transición β e incluso superiores a ésta, se debilita la pasivación del material de manera atenuada, y las velocidades de corrosión se mantienen similares a las del material fabricado por métodos convencionales.

Finalmente, Yang y col. [47] realizaron pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica en piezas de Ti-6Al-4V generadas por la técnica de láser de formación sólida, las cuales sometieron a tratamiento de solubilizado y posterior envejecido con 3 condiciones de temperatura y tiempo distintas. En esta investigación, se demuestra mediante los diagramas de Nyquist que la condición de Ti-6Al-4V solubilizada a 900 °C por 30 minutos y envejecida a 550 °C por 3 horas ofrece el mayor módulo de impedancia de entre todas las muestras analizadas, lo cual significa una mayor resistencia a la corrosión. Esto se explica correlacionando los resultados de los ensayos de corrosión con las imágenes obtenidas de la microestructura de cada pieza mediante microscopía electrónica de barrido, llegando a la conclusión de que esta mejora en la resistencia a la corrosión se debe a una transformación de granos columnares (alargados) gruesos, a una microestructura con granos tipo tejido de cesta con una distribución más homogénea, la cual se puede observar en la figura 2.9 junto con el diagrama de Nyquist, donde la curva color rojo, representa la condición asociada a la microestructura de la misma figura.

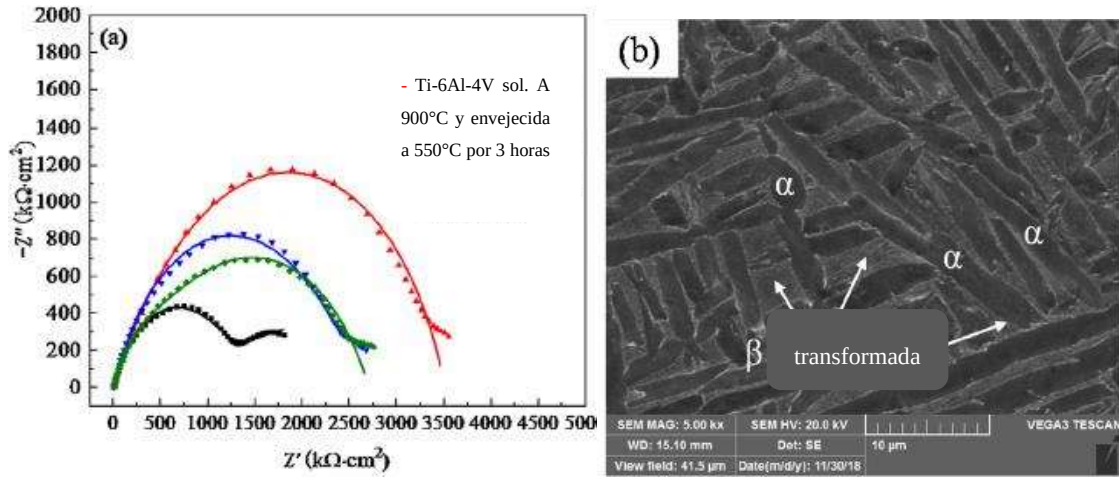


Figura 2.10. a) Diagrama de Nyquist para las piezas de Ti-6Al-4V solubilizadas y envejecidas. b) Imagen en MEB de la pieza de Ti-6Al-4V solubilizada a 900 °C por 30 minutos y envejecida a 550 °C por 3 horas [47].

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo que condensa el desarrollo experimental.

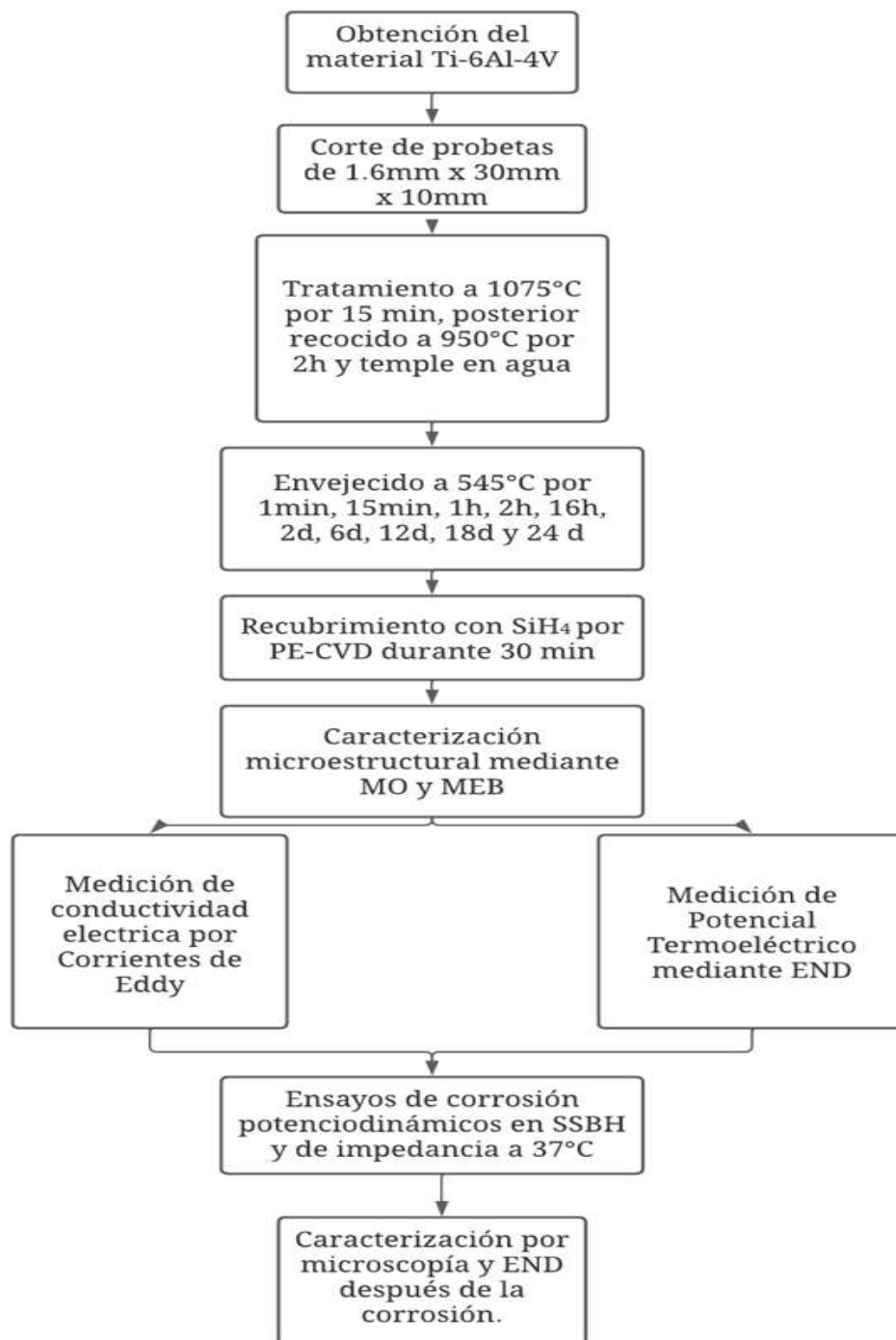


Figura 3.1. Diagrama de flujo del desarrollo experimental

3.1. Materiales de estudio

Para realizar este trabajo, se utilizó una aleación Ti-6Al-4V grado ELI de la compañía Titanium Industries, Inc. Con una composición (% peso) certificada en el análisis químico mostrado en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición química en % peso de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI bajo estudio.

Fe (%)	O (%)	N (%)	C (%)	H (%)	Al (%)	V (%)	Ti (%)
0.17	0.13	0.005	0.009	0.002	6.1	3.93	89.65

De una placa de este material, se cortaron probetas con dimensiones de 1.6 mm x 30 mm x 10 mm, para poder generar en cada una de ellas microestructura acicular, y someterlas a distintos tiempos de envejecimiento.

3.2. Tratamientos Térmicos

Para llevar a cabo todos los tratamientos térmicos de este proyecto, se utilizó una mufla de la marca Felisa.

3.2.1. Tratamiento Térmico para microestructura acicular

Con la finalidad de obtener la microestructura acicular en 10 de las probetas de Ti-6Al-4V grado ELI, se llevó a cabo un tratamiento térmico de solubilizado a 1075 °C por 15 minutos, con un posterior recocido a 950 °C por 2 horas y un temple en agua. En la figura 3.2 se muestra el diagrama utilizado para describir dicho tratamiento térmico.

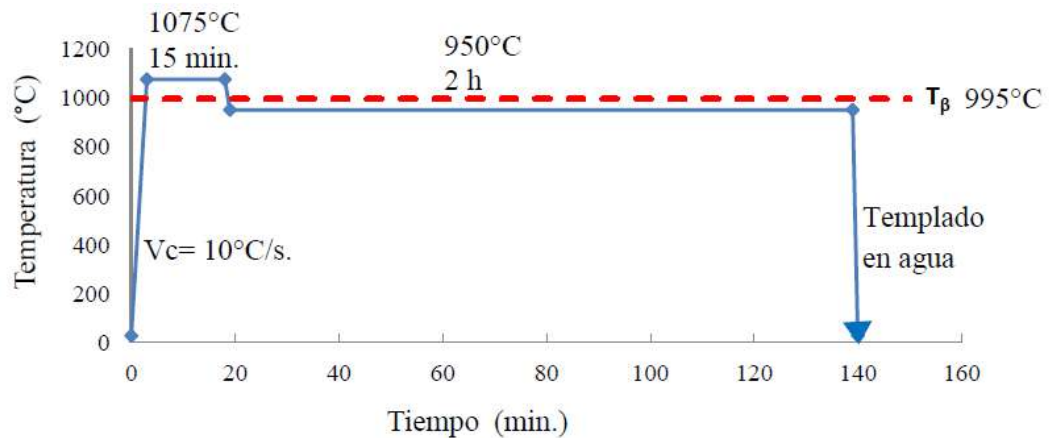


Figura 3.2. Tratamiento térmico para la obtención de microestructura acicular.

3.2.2. Tratamiento térmico de envejecido

Una vez que se obtuvieron las microestructuras deseadas en las probetas del material de trabajo, se realizaron tratamientos térmicos de envejecido en cada una de ellas. Dicho envejecido se llevó a cabo a una temperatura de 545 °C, variando únicamente los tiempos de permanencia. Los tiempos a los cuales se realizaron estos tratamientos térmicos fueron: 1 minuto, 15 minutos, 1 hora, 2 horas, 16 horas, 2 días, 6 días, 12 días, 18 días y 24 días. Además, estos tratamientos térmicos fueron realizados bajo una atmósfera no controlada, es decir, una atmósfera de aire únicamente, y su enfriamiento se llevó a cabo en agua, es decir, fue un enfriamiento rápido en dicho medio.

En la figura 3.3 se muestran imágenes de los cambios microestructurales que se pretenden alcanzar conforme se aumentan los tiempos de tratamiento de envejecido en las probetas con esta microestructura.

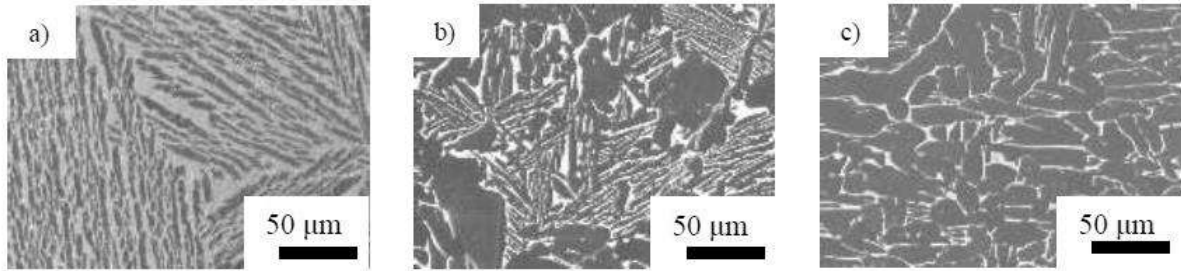


Figura 3.3. Microestructura acicular después del tratamiento de envejecido. a) 2 horas, b) 288 horas, y c) 576 horas.

3.3. Recubrimiento con Plasma (Tratamiento Superficial)

El recubrimiento superficial del material, se realizó mediante un tratamiento de deposición química de vapor mejorada por plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD), usando una mezcla de gas silano (SiH_4) + (H_2) con un tiempo de permanencia en el reactor de 30 minutos para todas las probetas, esto a una temperatura de 400 °C, una potencia en el reactor de 30 W y una presión de trabajo dentro del reactor de 0.1 torr.

El reactor en el cual se llevaron a cabo los tratamientos superficiales de las muestras, es un Reactor de Plasma de Radio Frecuencia (PR-RF) que trabaja a vacío, el cual se presenta en la figura 3.4.

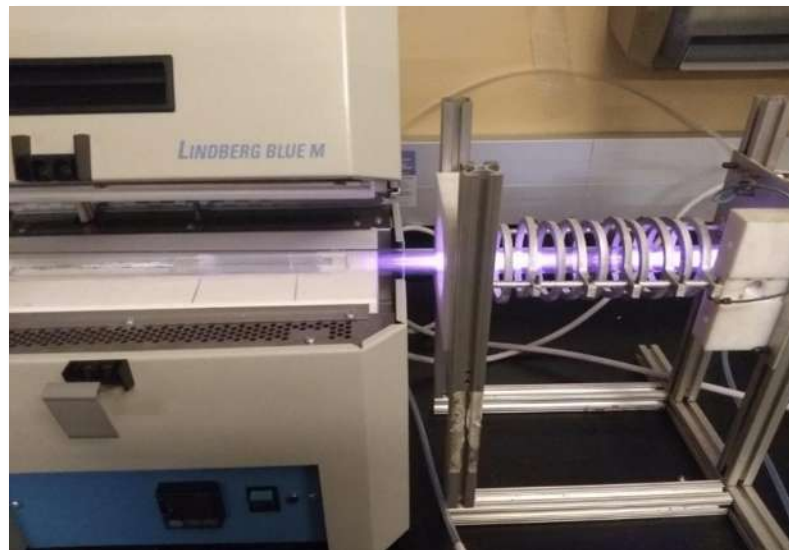


Figura 3.4. Reactor de plasma de radio frecuencia a vacío.

Así mismo, en la figura 3.5 se muestra un diagrama de flujo de la técnica de deposición química de vapor mejorada por plasma, en la cual se indica a detalle el funcionamiento del equipo, así como la instrumentación del mismo, con lo que se complementa lo mostrado en la figura 3.4.

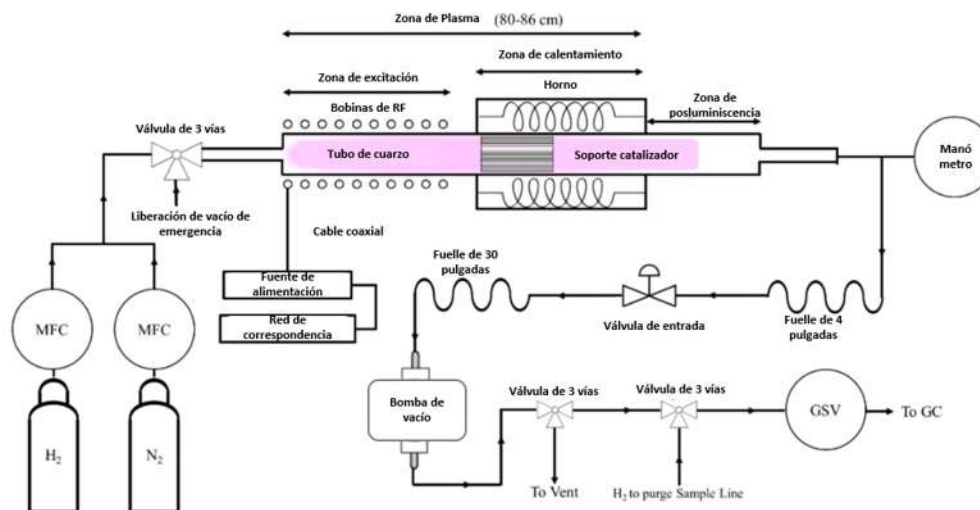


Figura 3.5. Diagrama de flujo esquemático de la técnica de PECVD.

3.3. Caracterización microestructural

Para caracterizar la microestructura de las probetas una vez que se trataron tanto térmica como superficialmente, se usaron las técnicas de microscopía óptica de luz (MOL) y la microscopía electrónica de barrido (MEB).

Para ello, fue necesario realizar una preparación previa de las muestras. Primeramente, se hizo un desbaste estándar con lijas de carburo de silicio de diferentes granulometrías: 240, 400, 600, 1000, 1200, 1500, 2000 y 3000. Posteriormente se realizó un pulido de las probetas con solución de alúmina para obtener un acabado a espejo, y a continuación se hizo un ataque químico con reactivo de Kroll (100 ml de H₂O destilada; 6 ml de HNO₃; 3 ml de HF) durante un tiempo de 30 segundos por pieza. Todo lo anterior, fue realizado en una de las caras transversales de las probetas, para cada pieza. Posterior a dicho ataque, cuya finalidad era revelar la microestructura, se utilizó el microscopio óptico marca Carl Zeiss y el microscopio electrónico de barrido marca Jeol JSM-6400, con el propósito de observar la microestructura después de los tratamientos térmicos, así como el acoplamiento de la capa de Si después del PE-CVD.

3.4.Cuantificación de fases mediante software ImageJ

Para llevar a cabo la cuantificación de fases, se procesaron las imágenes obtenidas por microscopía óptica de barrido haciendo uso del software ImageJ. Para realizar lo previamente mencionado, primeramente, se selecciona la imagen de interés. Es importante mencionar que se realizaron diez mediciones por cada una de las condiciones presentadas, es decir, se usaron 10 imágenes distintas, a partir de las cuales se tomaron promedios y se obtuvo desviación estándar de los valores de cada una de las fases presentadas, sin embargo, para efecto de demostración del uso del software, únicamente se muestra el proceso para una de las imágenes empleadas. Una vez elegida la imagen, se selecciona el área de la imagen que se quiere usar para realizar la cuantificación de fases, tal y como se muestra en la figura 3.6.



Figura 3.6. Selección de imagen de trabajo en el software ImageJ.

Posteriormente, se definen las zonas de contraste que diferenciarán zonas claras de zonas oscuras para poder contrastar las fases, esto puede ajustarse mediante la barra que aparece al seleccionar la opción de “definir límites” como se puede observar en la figura 3.7.

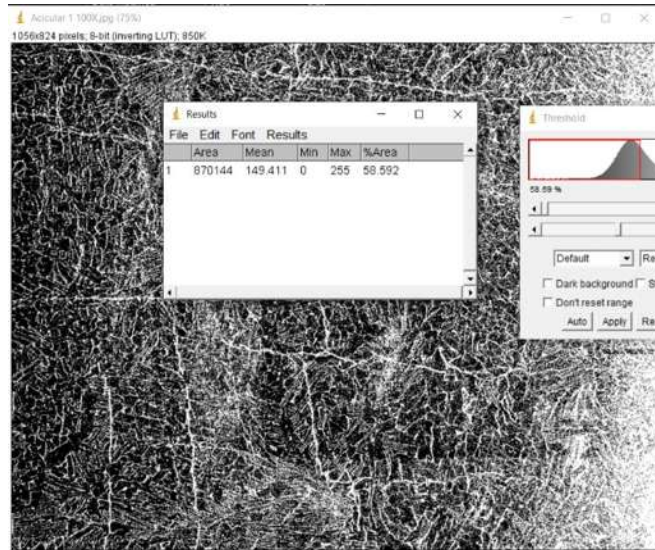


Figura 3.7. Ajuste del contraste para zonas oscuras y claras mediante software ImageJ.

Una vez que se eligió el contraste adecuado para que el programa realice la separación entre zonas claras y oscuras, entonces se usa el comando de “Medir”, con el cual se obtendrá una gráfica con un porcentaje de área, el cual nos indica el porcentaje de zona oscura que, en el caso de esta aleación, corresponde a la fase β , y al ser únicamente dos fases, si se resta 100 al valor obtenido mediante el programa, dicha diferencia corresponde al porcentaje de fase α . En la figura 3.8 se muestra la tabla obtenida al usar el comando de “Medir”.

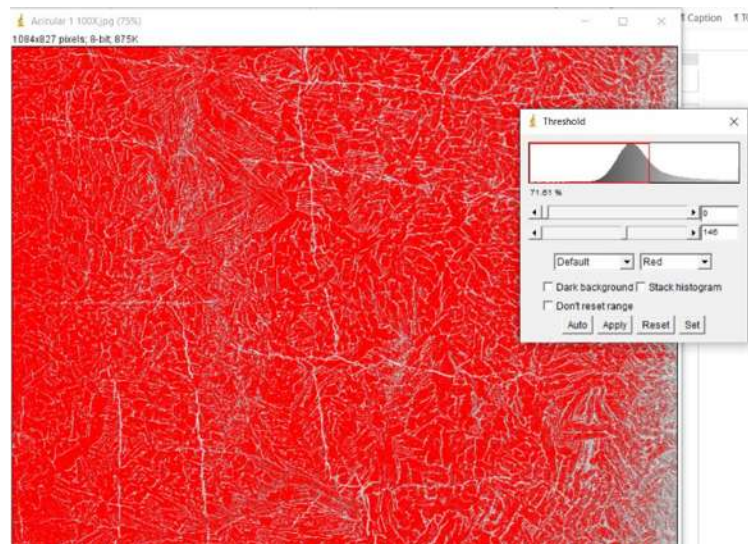


Figura 3.8. Obtención del porcentaje de fase β una vez elegido el contraste adecuado en el software ImageJ.

3.5. Caracterización por ensayos no destructivos: corrientes de Eddy

Para medir la conductividad eléctrica en las piezas tratadas térmica y superficialmente, se utilizó el equipo de Corrientes de Eddy, esto es, un equipo NORTEC 500D marca OLYMPUS, en el cual se usó una sonda tipo lápiz con rango de trabajo de 4 MHz a 6 MHz (dichos instrumentos se muestran en la figura 3.9). Se realizaron mediciones con una variedad de frecuencias para determinar aquella con mayor sensibilidad a los cambios microestructurales, siendo dicha frecuencia elegida la de 4 MHz. Además, se ajustaron los parámetros de trabajo a una ganancia en el eje X de 53.9 dB; ganancia en el eje Y de 61.4 dB y un ángulo de 115.0° . Con los parámetros previamente mencionados, se realizaron 5 mediciones en todas las probetas en la modalidad de medición de voltaje con la finalidad de obtener un promedio de dichas mediciones y posteriormente convertir mediante software los valores de voltaje a conductividad. Finalmente, se compararon en la modalidad de ángulo de fase las probetas donde se observaba un cambio más significativo en dicho ángulo.



Fig. 3.9. a) Equipo NORTEC 500 D marca OLYMPUS y b) sonda tipo lápiz.

Además, en la figura 3.10 se muestra un diagrama de flujo que indica el funcionamiento del equipo mostrado en la anterior figura, complementando la descripción del equipo utilizado para realizar la técnica de corrientes de Eddy.

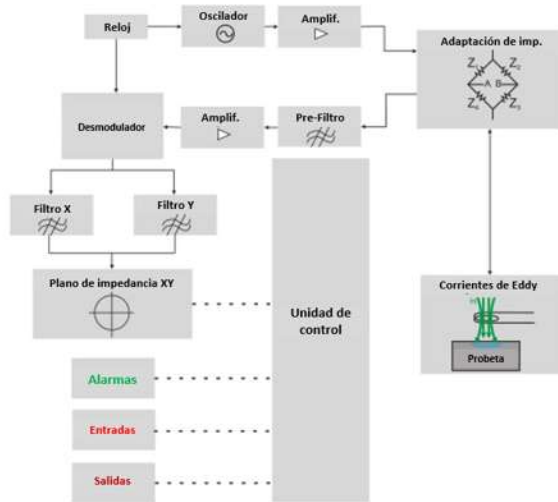


Figura 3.10. Diagrama de flujo del equipo de corrientes de Eddy.

3.5. Caracterización por ensayos no destructivos: potencial termoelectrico

La propiedad de termoelectricidad se midió con la técnica de potencial termoelectrico, empleando el método de punta caliente con punta de cobre, en un equipo Thermo-Sorter Walker Scientific Inc., dichos instrumentos son presentados en la figura 3.11.

Se realizaron 50 mediciones en la parte sin recubrimiento, y 50 mediciones en la parte con recubrimiento en cada una de las probetas con diferentes tiempos de envejecido. Posteriormente se llevará a cabo el mismo procedimiento en las muestras sometidas a ensayos de corrosión para monitorear los cambios ocasionados por dicho ensayo.



Fig. 3.11. Equipo de ensayos no destructivos Thermo-Sorter Walker Scientific Inc. Con electrodo de punta de cobre.

La figura 3.12 se muestra como medida complementaria para la descripción del equipo utilizado para la presente técnica, pues ilustra el fenómeno de termoelectricidad que ocurre al momento de emplear un equipo como el mostrado en la figura 3.11.

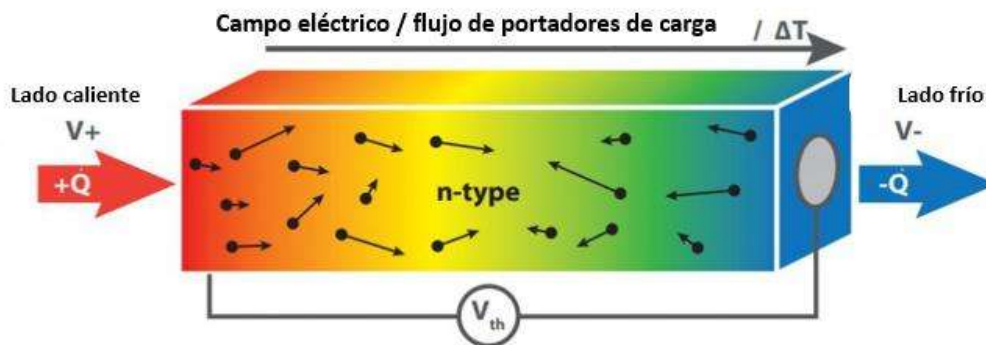


Figura 3.12. Esquema del fenómeno de termoelectricidad.

Para poder llevar a cabo dichas mediciones, se calibró el equipo con la punta de cobre usando materiales con valores conocidos de potencial termoeléctrico absoluto, siendo estos: aluminio, cobre, cromel, alumel, acero inoxidable 304L y Ti-6Al-4V. Mediante dicha curva de calibración (mostrada en la figura 3.13), se obtuvieron las ecuaciones 3.1 y 3.2 para convertir los valores relativos a absolutos, a partir de regresión lineal.

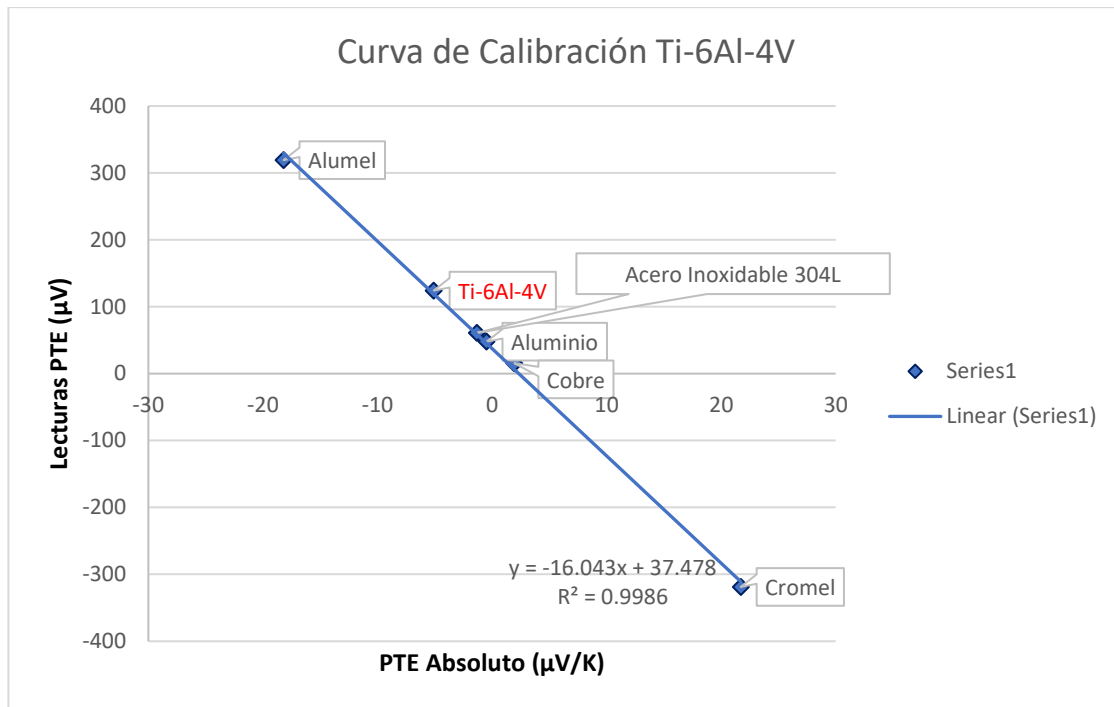


Figura 3.13. Curva de calibración para punta de cobre.

$$y = -16.043x + 37.478 \dots \dots \dots \text{Ec. 3.1}$$

$$PTE_{Abs} = \frac{PTE_{Rel} - 37.478}{-16.043} \dots \dots \dots \text{Ec. 3.2}$$

Donde:

$x = PTE_{Abs}$

$y = PTE_{Rel}$

3.6. Caracterización electroquímica

Para la caracterización electroquímica se realizaron las técnicas de polarización potenciodinámica y de espectroscopía de impedancia electroquímica, con el fin de determinar el grado de pasivación de cada condición de la aleación Ti-6Al-4V grado ELI, así como la resistencia a la polarización y la velocidad de corrosión.

Para dichas pruebas se utilizaron potenciales de circuito abierto en solución de Hank con pH 7.4 a una temperatura de $37\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Además, también se usaron un electrodo saturado de calomel como electrodo de referencia, y las muestras como electrodos de trabajo.

Para realizar estos ensayos, primeramente, se llevó el electrolito en cuestión a una temperatura de $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ y se mantuvo con ayuda de un dispositivo de calefacción. Después de esto, se estabilizó el sistema (conjunto de electrodos con electrolito) con una prueba de circuito a potencial abierto (Open Circuit Potential, OCP), esperando a que llegue a un potencial de corrosión de aproximadamente -0.5 V.

Para el caso de las pruebas potenciodinámicas, los parámetros de trabajo en el software CorrWare se definió la densidad del material, siendo de 4.43 g/cm^3 , el área de estudio definida por la celda electroquímica utilizada fue de 0.0314 cm^2 , en cuanto al potencial catódico, su valor se definió como -0.8 V, mientras que el potencial anódico fue de +0.8 V, y todo esto con una velocidad de barrido de 1 mV/s.

Para las pruebas de impedancia, se usó un rango de frecuencias de 10,000 a 0.01 Hz, con 6 décadas por paso, así como un voltaje a corriente alterna de 10 mV.

Todo esto se llevó a cabo mediante un potencióstato SOLATRON y software CView, ZView y Excel para el análisis de datos. En la figura 3.14 se muestra la celda electroquímica con los electrodos pertinentes, el medio de calentamiento, así como el potencióstato en medio de una prueba de polarización potenciodinámica.

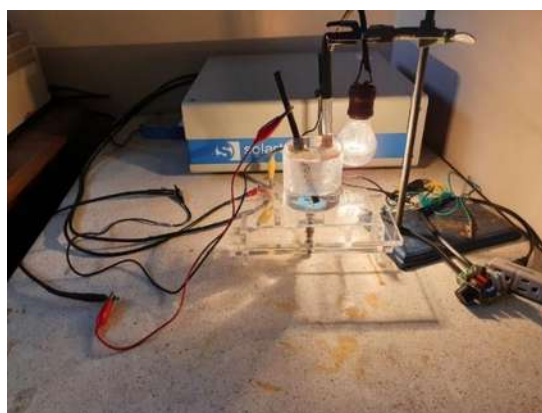


Figura 3.14. Celda electroquímica con electrodos y potencióstato en prueba potenciodinámica.

3.7. Cálculo de las velocidades de corrosión y pérdidas de masa

La metodología utilizada para realizar los cálculos de las velocidades de corrosión y pérdidas de masa para cada una de las muestras empleadas, fue tomada de la norma ASTM G-102 [48], el procedimiento se detalla a continuación.

Para poder realizar dichos cálculos, se empleó el software CView, el cual permitió realizar extrapolaciones de Tafel, a partir de las cuales se obtuvo el dato de la densidad de corriente de corrosión. En la figura 3.15 se muestra un ejemplo de una extrapolación de Tafel.

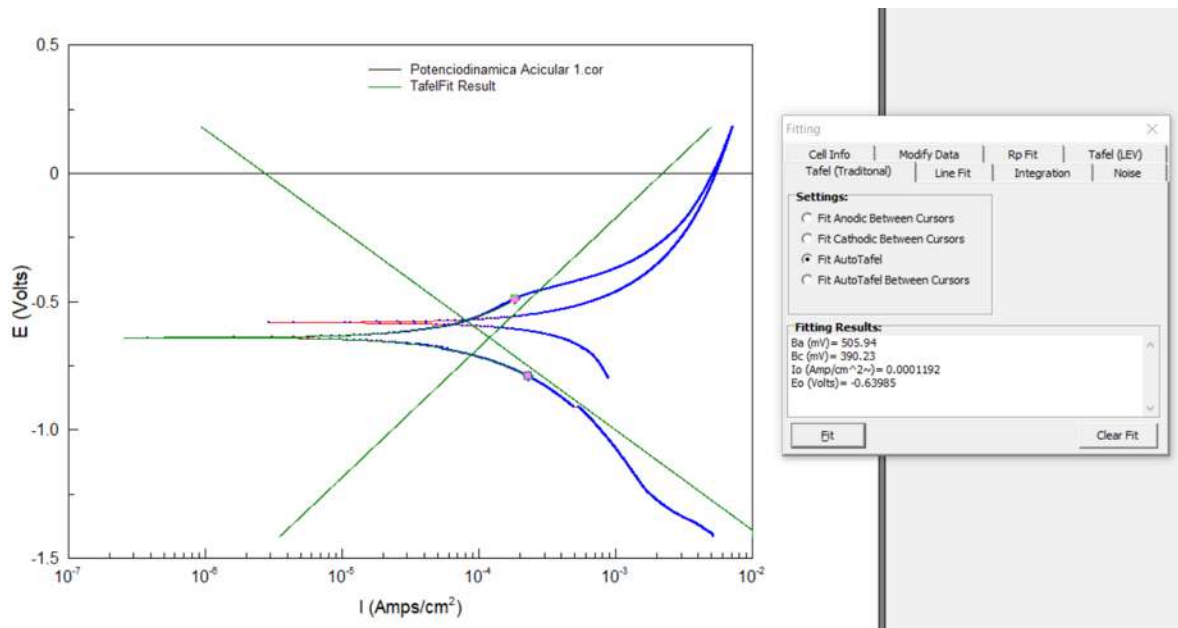


Figura 3.15. Extrapolación de Tafel para curva potenciodinámica de una de las muestras de Ti-6Al-4V grado ELI.

Las fórmulas empleadas para calcular tanto la velocidad de corrosión (CR), como la pérdida de masa (MR), se muestran a continuación:

$$CR = K_1 \frac{i_{corr}}{\rho} EW_{aleaciones} \left(\frac{mm}{año} \right) \dots \dots \dots \text{Ec. 3.3}$$

$$MR = K_2 i_{corr} EW_{aleaciones} \left(\frac{g}{m^2 \text{ día}} \right) \dots \dots \dots \text{Ec. 3.4}$$

Donde:

i_{corr} = Densidad de corriente de corrosión, calculada mediante pendientes de Tafel.

K_1 y K_2 = Constantes cuyos valores dependen de las unidades en que se deseen las variables de CR y MR, dichos valores están establecidos en la norma.

ρ = densidad de la aleación

$EW_{aleaciones}$ = Peso equivalente.

Respecto al peso equivalente, este se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$EW_{aleaciones} = \frac{1}{Q} \dots \dots \dots \text{Ec. 3.5}$$

Donde Q representa una relación entre fracción en masa de los elementos, sus pesos atómicos y la valencia del elemento en cuestión (solo se toman en cuenta los elementos de la aleación que están en mayor proporción, por lo que para este caso solo se usaron los valores de titanio, aluminio y vanadio). La fórmula para calcular Q es:

$$Q = \sum \frac{n_i f_i}{W_i} \dots \dots \dots \text{Ec. 3.6}$$

Siendo “n” la valencia del elemento de aleación, la cual toma un valor de +4 para el titanio (obtenida de un diagrama de Pourbaix, al pH y con el electrodo que se empleó), +3 para el aluminio y +2 para el vanadio.

La “f” representa la fracción en masa de cada elemento dentro de la aleación, y finalmente “W” es el peso atómico del elemento en cuestión.

Con todos los valores obtenidos, se procedió a resolver cada una de las ecuaciones en el orden pertinente para poder obtener los datos de velocidad de corrosión y velocidad de pérdida de masa para cada probeta de estudio.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización microestructural

4.1.1. Simulación mediante software JMatPro

Se realizaron simulaciones termodinámicas mediante el software JMatPro para predecir el comportamiento de la fase α y la fase β , así como los precipitados α_2 , esto para una composición similar a la del material base utilizado.

De acuerdo con lo observado en el diagrama de la figura 4.1, se puede identificar que para la temperatura a la que se hicieron los tratamientos térmicos de envejecido, es decir, a 545°C, se espera una composición aproximada (en % peso) de 15% (aproximadamente) de precipitados de Ti_3Al , sin embargo, de acuerdo al diagrama TTT para esta aleación (obtenido también mediante la simulación en JMatPro), el cual se muestra en la figura 4.2, la formación de estos precipitados se da hasta después de 1 hora a la temperatura de 545°C, por lo que antes de dicho tiempo, se tendría una presencia de zonas GP, a partir de las cuales continuaría la transformación hasta lograr la formación de los precipitados esperados.

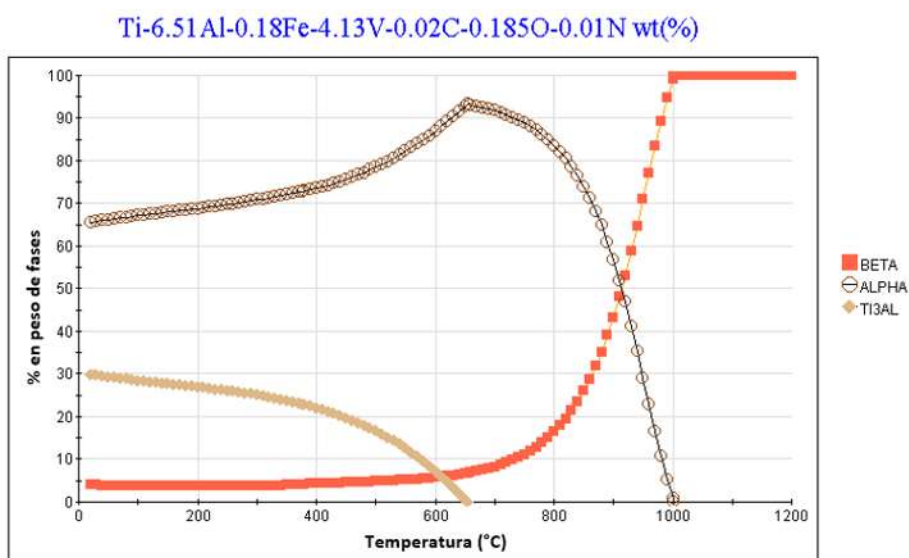


Figura 4.1. Diagrama Temperatura vs %peso de fases para aleación Ti-6Al-4V

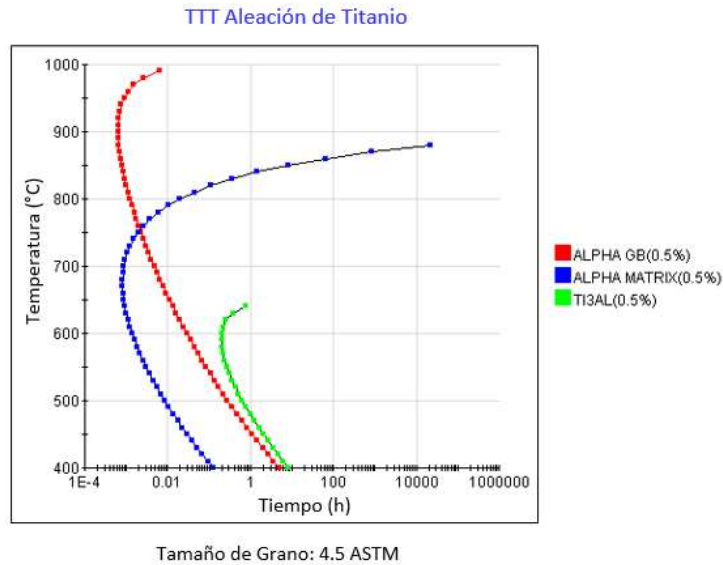


Figura 4.2. Diagrama TTT obtenido por JMatPro para la aleación de Ti-6Al-4V

Es importante señalar que estas predicciones se basan en condiciones de equilibrio, las cuales no se logran al momento de realizar los tratamientos térmicos de manera práctica, por lo que estos valores no son necesariamente iguales a los que se obtienen al realizar la cuantificación de fases mediante software con las imágenes de microscopía.

4.1.2. Caracterización por microscopía

Mediante el microscopio óptico se lograron obtener imágenes que permiten corroborar la formación de la microestructura a partir de los tratamientos térmicos hechos, de esta manera se puede observar la microestructura acicular formada.

En la figura 4.3 se muestra una imagen obtenida con dicho microscopio donde se observa la microestructura acicular de una pieza sin envejecido y sin recubrimiento, es decir, únicamente con el tratamiento térmico pertinente para la formación de dicha morfología.

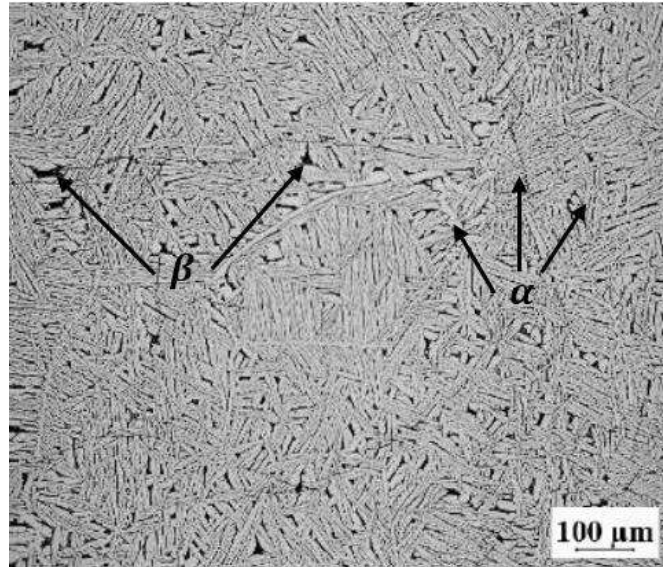


Figura 4.3. Imagen obtenida mediante microscopio óptico: Microestructura acicular de la aleación de Ti-6Al-4V.

Respecto a lo observado en dicha imagen, la fase α corresponde a las zonas claras, mientras que las zonas oscuras corresponden a la fase β . Sin embargo, en la microestructura acicular, la fase α nuclea en los límites de grano de la fase β y crece en forma de láminas. Este tipo de microestructura se caracteriza por la combinación de las agujas gruesas de α y β , las cuales se unen, dando lugar a la formación de colonias, las cuales, debido a su morfología, provocan que el material fragilice más fácilmente, a pesar de que dicha microestructura también posea una mayor dureza [6, 9].

Con la finalidad de obtener información respecto a las fases α y β correspondientes a esta aleación, además de observar de manera detallada la capa depositada mediante la técnica de PE-CVD, se realizó la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido. Para este caso, se eligieron muestras con tiempos de envejecido significativamente distantes, es decir, con un tiempo corto, otro intermedio y un tiempo prolongado, siendo dichas muestras aquellas que fueron envejecidas 1 minuto, 16 horas y 24 días. En la figura 4.4 se muestran las imágenes de estas probetas con microestructura acicular, en las cuales se reafirma la información de la microestructura vista previamente en el microscopio óptico, además de observar cambios significativos en el porcentaje de fases. También es importante señalar la difuminación de la microestructura en la zona cercana a la superficie donde se encuentra el recubrimiento, fenómeno que se observa únicamente en las

probetas con mayor tiempo de envejecido, es decir, aquellas con 16 horas y 24 días de tratamiento térmico. Esta difuminación puede explicarse como un sobre ataque al momento de realizar el ataque químico para revelar microestructura, debido a que en dicha zona se encuentra una interfase capa-sustrato, dichas interfaces son zonas energéticas, por lo que el ataque químico aprovecha esa energía y causa tal efecto.

Por otro lado, debido a que se realizaron los tratamientos de envejecido previo a la deposición de la capa de silicio, el fenómeno de oxidación térmica del titanio cobra mayor relevancia en este aspecto, pues de acuerdo a los resultados presentados por Pinilla [49], a la temperatura de 550 °C, la aleación de Ti-6Al-4V forma una capa de óxido muy delgada en la superficie del material, sin embargo, si se prolonga la interacción del material con la atmosfera de aire a tal temperatura, se da el tiempo suficiente para que dicha capa de óxido pueda crecer y hacerse más gruesa, pero llegado a un punto máximo, la misma película de óxido aísla al material de la atmosfera deteniendo la generación de más óxido de titanio. La relevancia de esta capa de óxido con lo observado mediante microscopía electrónica de barrido es que, primeramente, al realizar la deposición de la capa de silicio, como se usa gas hidrógeno y un entorno de baja presión, la capa de óxido se mantiene estable, por lo que la capa de silicio se formaría sobre la ya existente capa de óxido, sin mayor interacción química, pues el óxido de titanio es altamente estable, sin embargo, al realizar el ataque químico en la zona transversal de las piezas, esta capa de óxido de titanio forma dos interfaces, una con el material base, y otra con la capa de silicio, generando zonas altamente energéticas que promueven el sobreataque observado en las piezas con tiempos mayores de envejecido. A su vez, se comprueba que a tiempos cortos de envejecido como lo es la pieza con 1 minuto de tratamiento térmico, la capa de óxido no se genera en la superficie del material, pues no cuenta ni con la temperatura, ni con el tiempo suficiente, por lo que, al realizar el ataque químico, en esa pieza no se generó un sobreataque.

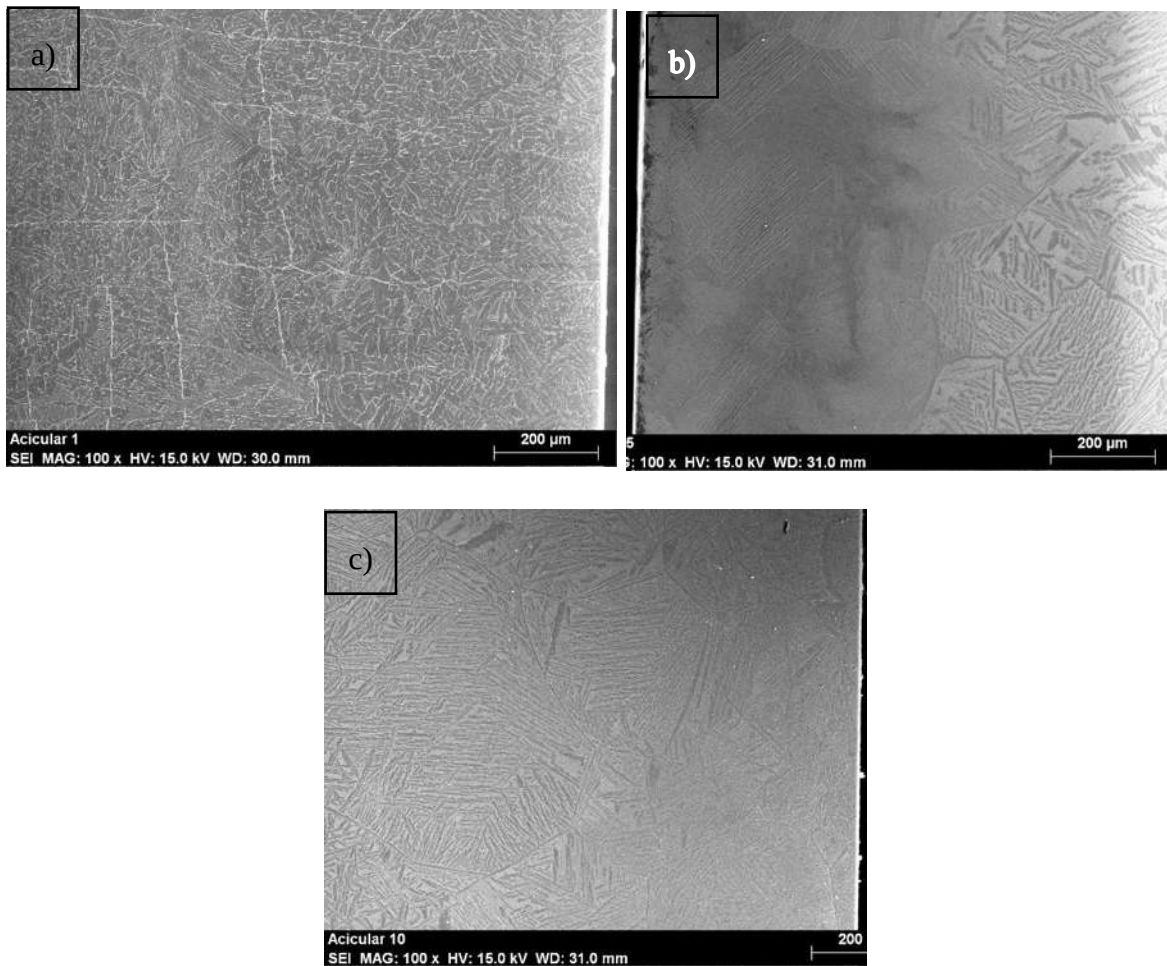


Figura 4.4. Probetas con microestructura acicular en microscopio de barrido con diferentes tiempos de envejecido: a) 1 minuto; b) 16 horas; c) 24 días.

Mediante estas imágenes del microscopio electrónico de barrido, se puede notar con mayor facilidad el cambio en el porcentaje de fases presentes, el cual se debe al tratamiento de envejecido realizado para esta aleación, pues además de promover la generación de precipitados α_2 , también se induce un cambio en el contenido de soluto en cada fase, ya que con el aumento de temperatura se facilita la difusión de los elementos de soluto [50].

Debido a lo mencionado en el párrafo anterior, en el siguiente apartado se abordan los resultados de la cuantificación de fases realizada mediante software ImageJ, así como la obtención del valor de la capa de Si depositada en la superficie de las muestras, cuya determinación se realizó con el mismo software usado para la cuantificación de fases y el uso de métodos estadísticos como las medidas de tendencia central. En tal apartado se discutirán también los resultados relacionados con dichos parámetros.

4.1.3. Cuantificación de fases mediante software ImageJ

Mediante el software ImageJ, se procesaron las imágenes mostradas en la figura 4.4 para realizar una cuantificación de fases por medio de diferencias de contraste, tomando en cuenta las zonas más representativas de cada una de las imágenes para tal propósito, es decir, las zonas donde mejor se aprecia la microestructura y las fases presentes en el material (recordando que el ataque realizado para revelar microestructura no se llevó a cabo de manera uniforme debido a que las zonas cercanas a la interfase recubrimiento-sustrato, al ser altamente energéticas, se sobre atacaron al interactuar con el reactivo usado en el ataque químico, mientras que el resto del material se atacó lo suficiente para revelar la microestructura del material). Una vez seleccionadas dichas zonas, se realizaron las mediciones para cada una de las imágenes previamente mencionadas, obteniendo los resultados que se presentan en la tabla 4.1, esto para las piezas con microestructura acicular. A partir de dichos datos, se logra observar una disminución en el % de fase β conforme se incrementa el tiempo de envejecido, así como un incremento de fase α conforme avanza dicho tiempo de tratamiento térmico.

Tabla 4.1. Cuantificación de fases en probetas con microestructura acicular

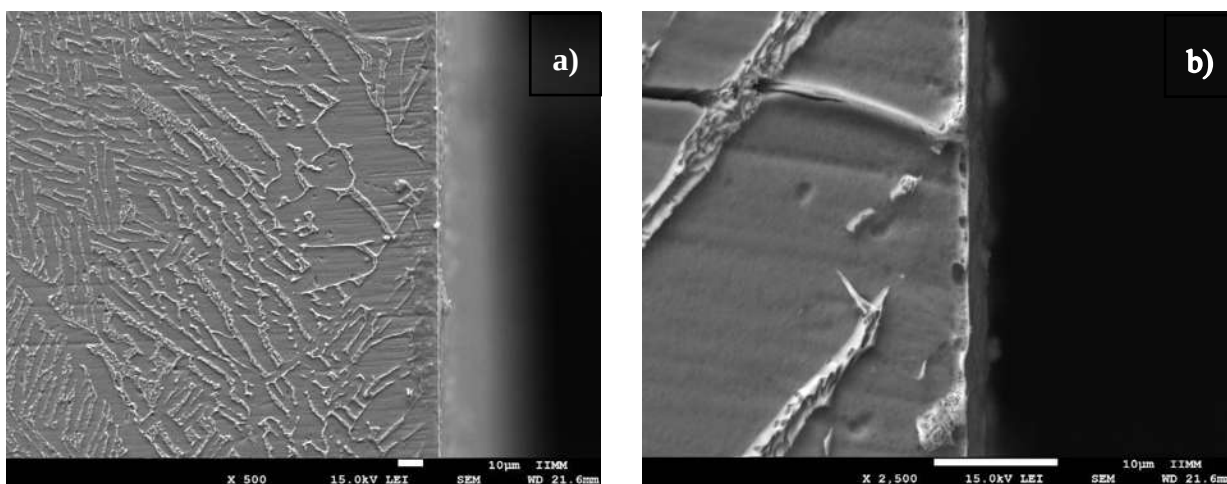
Probeta	Tiempo de envejecido (h)	Cantidad de fase α promedio (%)	Desviación Estándar	Cantidad de fase β promedio (%)	Desviación Estándar
1	0.01667	38.47	1.9507	61.53	1.9507
5	16	49.1	1.6502	50.9	1.6502
10	576	53.13	1.7138	46.87	1.7138

El incremento en el promedio del porcentaje de fase α conforme aumenta el tiempo de envejecido se debe principalmente a una continua descomposición de martensita α' , pues engrosa las láminas de α progresivamente conforme se incrementa el tiempo de envejecido a la temperatura de 545°C, sin embargo, como se puede observar en la tabla 4.1, el incremento de esta fase es bastante notorio de la probeta 1 a la probeta 5, pero el incremento es mucho menor de la probeta 5 a la probeta 10, esto se debe a que una vez alcanzado cierto grosor en las láminas de la fase α , la microestructura tiende a refinarse, por lo que se aglutinan preferentemente los granos de β en lugar de los de α ,

restringiendo así el incremento de la fase α a tiempos muy prolongados de envejecido. Este mismo comportamiento fue reportado por Santoveña [51], quien realizó un tratamiento térmico de envejecido a 575°C a piezas de Ti-6Al-4V con microestructura acicular, variando también los tiempos de tratamiento térmico; en dicho trabajo de investigación, se muestra un gradual incremento en el grosor y tamaño de las láminas de la fase α conforme se aumenta el tiempo de envejecido, llegando a un valor máximo a un tiempo de 48 h, y reportando un ligero decaimiento en el porcentaje de esta misma fase después de las 288 h de tratamiento térmico.

4.1.4. Medición de espesor del recubrimiento mediante software ImageJ

Respecto al recubrimiento depositado en la superficie del material, se emplearon las imágenes correspondientes a la figura 4.5, en las cuales se logra observar la capa de silicio, y a partir de dichas imágenes, se utilizó el software ImageJ para tomar 30 mediciones en cada imagen donde se distinguía el recubrimiento, a lo largo de varias zonas del mismo, para así, mediante medidas de tendencia central, obtener un valor numérico de su espesor con el 95% de nivel de confianza.



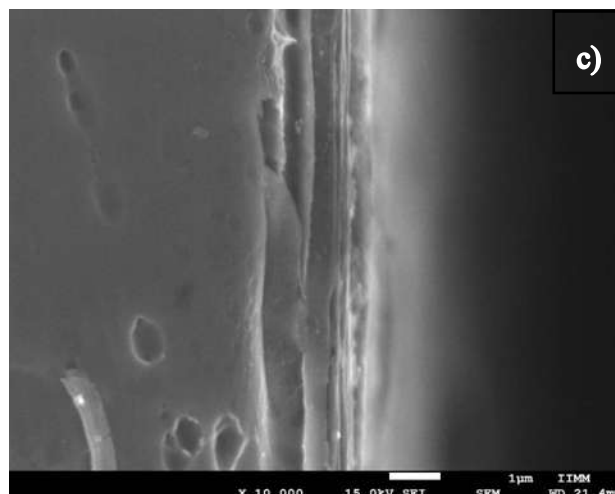


Figura 4.5. Probetas donde se observa el recubrimiento superficial: a) 1 minuto de envejecido; b) 16 horas de envejecido; c) 24 días de envejecido.

Antes de realizar las mediciones mediante el software, primero se corroboró la certeza de estar midiendo la capa de silicio depositada, para tal efecto, se realizó un análisis de EDS en la zona cercana a la capa de las tres imágenes presentadas en la figura 4.5, tomando como único elemento el silicio; de esta manera se obtuvieron las imágenes que se presentan ahora en la figura 4.6, donde se logra observar el recubrimiento de silicio en las probetas con 16 horas y 24 días de envejecido, mientras que para la probeta con 1 minuto de envejecido, no se logró observar presencia alguna de la capa de silicio, incluso desde la imagen correspondiente en la figura 4.5, por lo que no se presenta imagen de EDS para dicha muestra.

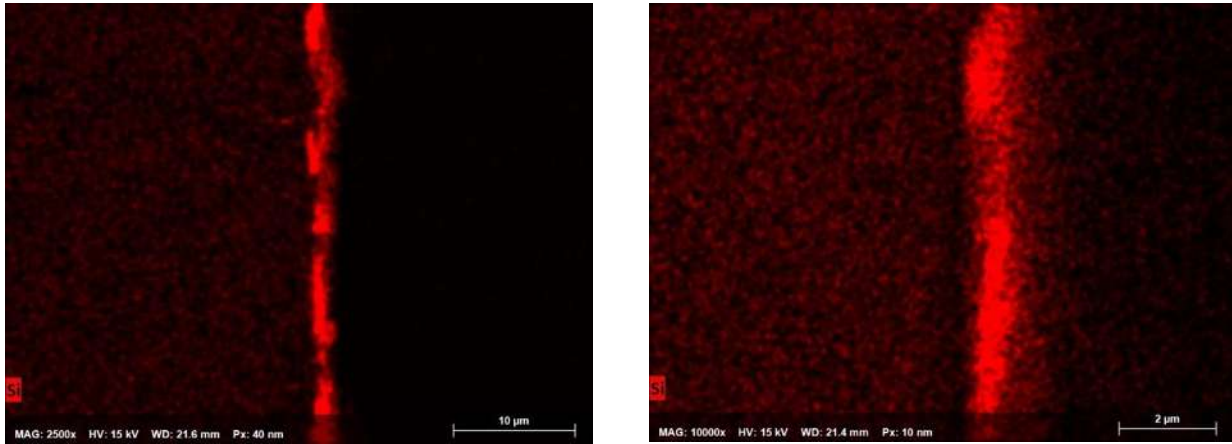


Figura 4.6. Imágenes de análisis EDS para recubrimiento de silicio: a) Probeta con 16 horas de envejecido, b) probeta con 24 días de envejecido.

Una vez realizado este proceso, se hicieron las mediciones correspondientes para caracterizar en cuanto a espesor las muestras previamente mencionadas, esto con las 30 mediciones mediante el software ImageJ. De esta manera, se obtuvieron los datos necesarios para realizar cálculos estadísticos como el valor promedio de la capa, la desviación estándar, y posteriormente, se calculó el error estándar con un nivel de confianza del 95% mediante tablas de valores *t student*, lo que permitió identificar un intervalo de confianza, todo esto, para cada una de las condiciones de envejecido de microestructura acicular presentadas en la figura 4.5, dando como resultado las imágenes correspondientes a la figura 4.7, donde se agrupan los datos estadísticos para los valores medidos de las capas de silicio. Es importante recalcar que los datos obtenidos solo son para las condiciones de 16 horas y 24 minutos de envejecido, pues mediante esta técnica no se logró caracterizar la capa depositada en la probeta con condición de 1 minuto de envejecido, por lo que no se presentan datos para tal condición.

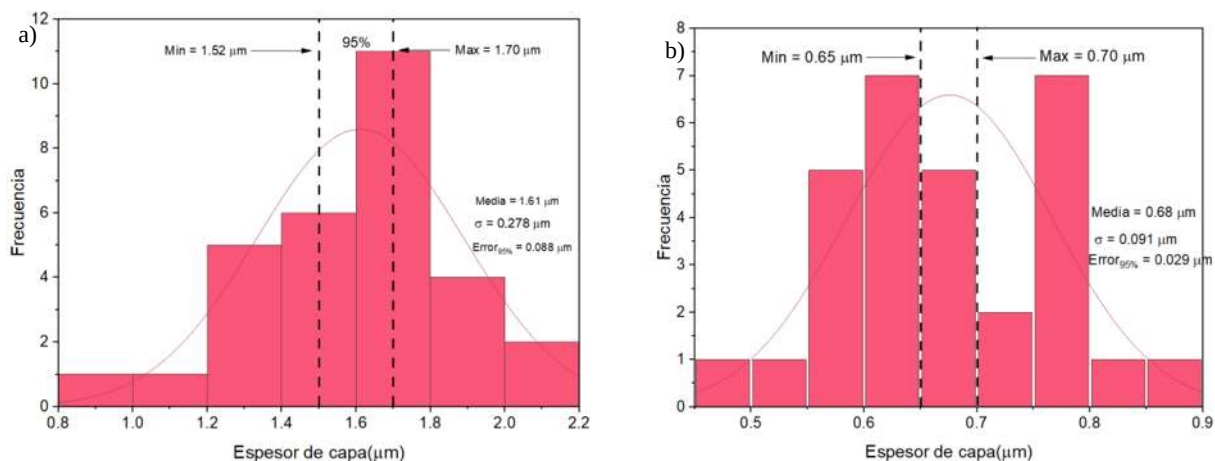


Figura 4.7. a) Distribución estadística del espesor de capa para probeta con 16 h de envejecido.
b) Distribución estadística del espesor de capa para probeta con 576 h de envejecido.

Respecto a los datos obtenidos de espesor para estas dos probetas, los valores de $1.61 \mu\text{m}$ y $0.68 \mu\text{m}$ para dichas muestras, se encuentran bastante similares a los obtenidos por Kyziol y col. [18], quienes depositaron capas de Si, C y N sobre un sustrato de Ti-6Al-4V mediante una técnica similar (CVD Asistida por Plasma con Microondas), obteniendo espesores de $0.64 \mu\text{m}$ en sus recubrimientos; estas ligeras variaciones se atribuyen a distintos factores, desde el método que no es exactamente el mismo, pues a pesar de que ambas son deposiciones químicas de vapor asistidas por plasma, la frecuencia aplicada para la generación de dicho plasma es diferente, lo cual causa que las interacciones del plasma con las moléculas del gas sean distintas y por ende, la interacción con el sustrato varíe. Además de esto, los parámetros de operación al interior del reactor durante la deposición también difieren, pues en el presente trabajo se usa un gas acarreador de hidrógeno, en condiciones de baja presión y una temperatura de 400°C , mientras que Kyziol utilizó diversos gases de aporte, tales como Ar, N_2 o CH_4 , y una temperatura de 200°C .

En cuanto al por qué en la condición de 1 minuto de envejecido no se logró caracterizar la capa depositada mediante el uso del microscopio electrónico de barrido, varios autores [52, 53] reportan que el espesor de las capas depositadas por este método, puede variar si se cambian los parámetros del sistema, tales como la temperatura del reactor, la presión, la frecuencia generada para el plasma, así como la velocidad de flujo de los gases (tanto precursor como de aporte), la propia superficie del sustrato, pues ésta puede encontrarse húmeda, seca o desgastada, e incluso los esfuerzos

residuales puede afectar, por lo que para este caso, puede explicarse un efecto sinérgico entre la superficie del sustrato, y su corto tiempo de tratamiento térmico, el cual no fue suficiente para generar un gran cambio microestructural en el material. Aunado a esto, también influye el corte de la probeta, así como la dinámica de la deposición, pues puede no ser uniforme en toda la superficie, por lo que, si bien a simple vista se observa la presencia de la capa depositada, al no ser uniforme la deposición, no alcanzaría a llegar al borde donde se realizó el estudio de microscopía óptica de barrido.

4.2. Corrientes de Eddy

Para caracterizar por medio de ensayos no destructivos, la primera técnica utilizada fue la de corrientes inducidas, o también llamada “Corrientes de Eddy”. Estos ensayos se realizaron con la sonda tipo lápiz a una frecuencia de 4 MHz, en la modalidad de medición de voltaje, realizando 5 mediciones consecutivas en distintos puntos de las piezas (pero siempre sobre la superficie con recubrimiento, en el caso de las piezas con tratamiento superficial) y promediando dichas mediciones.

En la figura 4.8 se muestra la tendencia de los valores de voltaje obtenidos respecto al tiempo de envejecido de las muestras con microestructura acicular

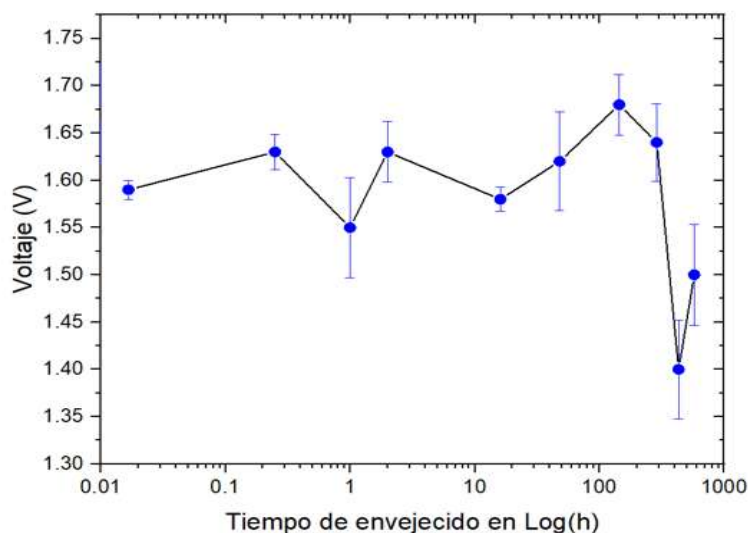


Figura 4.8. Valores de voltaje obtenidos por Corrientes de Eddy para probetas con microestructura acicular con distintos tiempos de envejecido.

En la figura 4.8, es notorio que los valores obtenidos de voltaje en las muestras de microestructura acicular no tienen una tendencia definida respecto al tiempo de tratamiento de envejecido, además de que los valores se mantienen cercanos entre sí, denotando una falta de variación, la cual se puede traducir como una falta de sensibilidad de la técnica a la detección de cambios microestructurales inducidos por los tratamientos térmico y superficial.

De esta manera, se obtuvieron datos de voltaje para cada una de las piezas previo a los ensayos de corrosión, y dichos valores de voltaje fueron utilizados para obtener los valores de conductividad en unidades de MS/m, mediante una curva de calibración para el Ti-6Al-4V. Esta información se representa en la tabla 4.2 para las probetas con microestructura acicular, y a partir de esta tabla, se obtuvo la figura 4.9, la cual muestra la tendencia que tiene la conductividad respecto al tiempo de tratamiento térmico en estas probetas. En dicha figura, se observa que no hay una tendencia definida de la conductividad respecto al tiempo de tratamiento térmico, sino que sus aumentos y decrementos son irregulares. Este comportamiento demuestra que, si bien existen cambios en la conductividad eléctrica del material al variar los tiempos de tratamiento térmico de envejecido, no hay un orden bien definido en dichos cambios, pues esta propiedad aumenta y disminuye de manera irregular. Dicho comportamiento se debe a que la formación de los precipitados y las alteraciones en la red cristalina del material no son lineales con el tiempo y la temperatura, sino que, al ser fenómenos afectados por múltiples factores (composición química, segregación, esfuerzos residuales, dislocaciones, vacancias, entre otros), estos varían continuamente durante las diversas etapas del tratamiento térmico, como lo indican varios autores [14, 54].

Tabla 4.2. Voltaje y conductividad de las probetas con microestructura acicular

Pieza	Tiempo de TT (h)	Voltaje (V) promedio	Desviación Estándar	Conductividad (MS/m)
Acicular sin TT	0	1.67	0.082	0.5696
Acicular 1	0.0167	1.59	0.100	0.5705
Acicular 2	0.25	1.63	0.183	0.57
Acicular 3	1	1.55	0.053	0.5711
Acicular 4	2	1.63	0.032	0.57
Acicular 5	16	1.58	0.127	0.5706
Acicular 6	48	1.62	0.052	0.5702
Acicular 7	144	1.68	0.032	0.5695
Acicular 8	288	1.64	0.041	0.5699
Acicular 9	432	1.40	0.121	0.5728
Acicular 10	576	1.50	0.053	0.5716

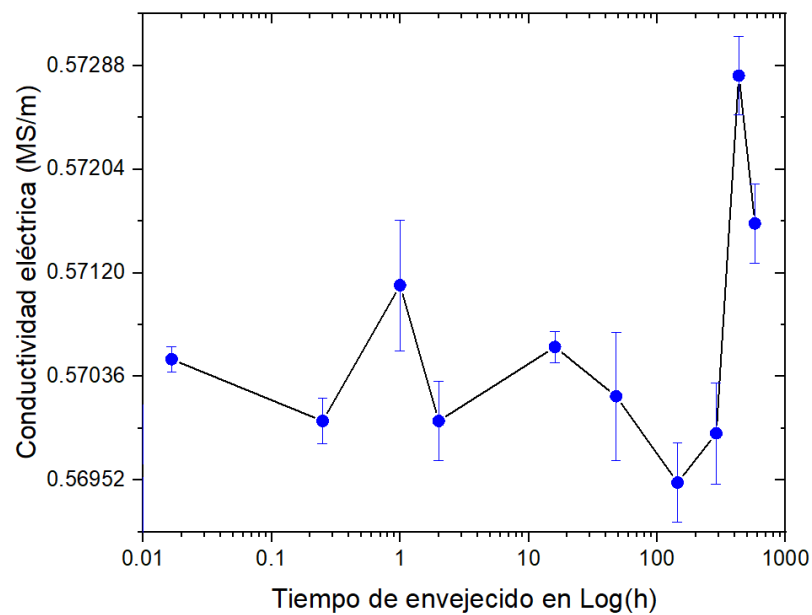


Figura 4.9. Gráfica de conductividad vs tiempo de envejecido para probetas con microestructura acicular previo a corrosión

Además de las mediciones de voltaje, también se obtuvieron imágenes donde se muestran cambios en el ángulo de fase para varias probetas, sin embargo, no se detectaron cambios muy significativos en imágenes para varias probetas, pues se esperaba que los cambios microestructurales inducidos por los tratamientos térmicos y superficial fueran suficientes para que los valores del ángulo de fase y, por ende, de conductividad se mostraran con valores distantes entre sí para cada probeta, lo que nos indica que el uso de esta técnica con los valores de frecuencia utilizados, no es muy sensible a dichos cambios en la aleación de estudio. Por esta razón se eligieron únicamente las probetas donde era más notoria la variación en el ángulo, las cuales se muestran en la figura 4.10.

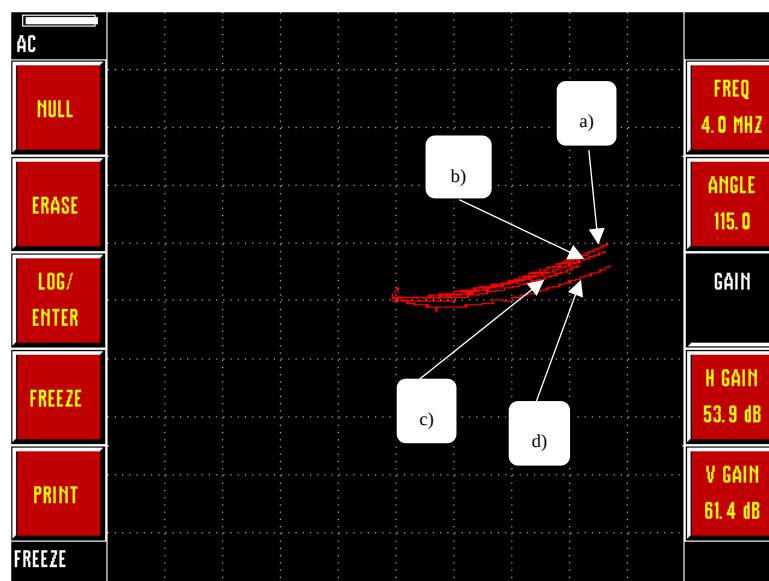


Figura 4.10. Variaciones en el ángulo de fase: a) 16 horas de envejecido; b) 12 días de envejecido; c) 15 minutos de envejecido (microestructura acicular); d) probeta de referencia de Ti-6Al-4V

Así, los valores de conductividad obtenidos en el presente trabajo para la microestructura acicular son bastante similares a los encontrados por Carreón y col. [42] para el mismo material, con tratamientos térmicos de envejecido a una temperatura menor (515 °C), lo cual indica que la técnica de Corrientes de Eddy con frecuencias de 4 MHz no es muy sensible a los cambios microestructurales en la aleación de Ti-6Al-4V ELI, pues los valores de conductividad se

mantienen en el rango de 0.56 a 0.58 MS/m (0.97% a 1% IACS), siendo diferencias poco significativas.

Posteriormente se realizaron las mediciones en todas las probetas después de los ensayos de corrosión, sin embargo, se encontró que los valores se mantenían prácticamente iguales en todas las muestras, por lo que no se colocan datos adicionales, pues no hay contraste alguno. Al no encontrar cambios en la conductividad o el ángulo de fase mediante esta técnica en las probetas antes y después de los ensayos de corrosión, contribuye a la aseveración del párrafo anterior, en la cual se apunta que, con los parámetros utilizados en el presente trabajo de investigación, esta técnica no presenta buena sensibilidad a los cambios microestructurales y de degradación propiciados para esta aleación.

Por otro lado, Mutlu y col. [55] encontraron valores similares de conductividad, de entre 0.58 y 0.7 MS/m (1% a 1.2% IACS) para una aleación de Ti-6Al-4V mediante la misma técnica, sin embargo, su estudio indica que estos valores son susceptibles a cambios microestructurales tales como el tamaño de grano (al aumentar el tamaño de grano, disminuye la conductividad eléctrica, debido a la cantidad de límites de grano por unidad de área), los elementos intersticiales, dislocaciones y maclas; esta información da paso a señalar que los ligeros cambios en la conductividad obtenidos en el presente trabajo, son atribuibles principalmente a cambios microestructurales como los ya mencionados; en otras palabras, se lograron observar variaciones en la conductividad eléctrica debidas a la microestructura mediante esta técnica, sin embargo, son cambios ínfimos, por lo que, con las condiciones presentadas, la técnica presenta poca sensibilidad, dando pauta a que se puedan considerar otras técnicas no destructivas para monitorear este tipo de aleaciones, antes que la abordada en este apartado.

4.3. Potencial Termoeléctrico

En cuanto a la técnica de potencial termoeléctrico, se realizaron 50 mediciones por ambos lados (con y sin recubrimiento) a las piezas que fueron tratadas superficialmente con la punta de cobre, esto con la finalidad de reducir el margen de error en dichas mediciones. Sin embargo, los valores obtenidos en aquellas superficies sin recubrimiento fueron bastante similares entre sí en todas las piezas, sin importar el tiempo de tratamiento térmico. En cuanto a los datos obtenidos de las mediciones en la superficie con recubrimiento de las piezas, se muestra el conjunto de valores de

potencial termoeléctrico relativo, es decir, aquellos datos que arroja el equipo directamente al hacer la medición, el potencial termoeléctrico absoluto, obtenido a partir de la curva de calibración para la aleación de Ti-6Al-4V con punta de cobre, así como el tiempo de tratamiento térmico de las piezas estudiadas en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Potencial termoeléctrico relativo y absoluto por condición de envejecido en piezas con microestructura acicular.

Probeta	Tiempo de Envejecido (h)	PTE Relativo prom. (μV)	Desviación Estándar	PTE Absoluto ($\mu\text{V/K}$)
Acicular 1	0.0167	110.52	7.080	-4.55
Acicular 2	0.25	25.5	1.064	2.25
Acicular 3	1	115.32	5.053	1.21
Acicular 4	2	25.5	4.684	1.52
Acicular 5	16	1.36	7.334	0.82
Acicular 6	48	25.5	8.043	0.47
Acicular 7	144	113.44	9.423	0.05
Acicular 8	288	25.5	19.350	-1.68
Acicular 9	432	18.12	12.662	-2.50
Acicular 10	576	25.5	8.137	-4.97

A partir de estos datos, se muestra un comportamiento de crecimiento casi lineal al mostrar en un histograma el valor de cada probeta respecto a su potencial termoeléctrico relativo (figura 4.11), observando que en un inicio el potencial de la primera pieza, al tener un tratamiento térmico con un tiempo muy corto, presenta casi el mismo valor de potencial relativo que el de las piezas sin recubrimiento, sin embargo, a partir del tiempo de 15 minutos de envejecido, el valor decrementa de manera súbita, y empieza a incrementar dicho valor conforme aumenta el tiempo de tratamiento térmico, hasta el punto de regresar casi al mismo valor del material base (línea anaranjada) cuando se prolonga a las 576 horas de envejecido.

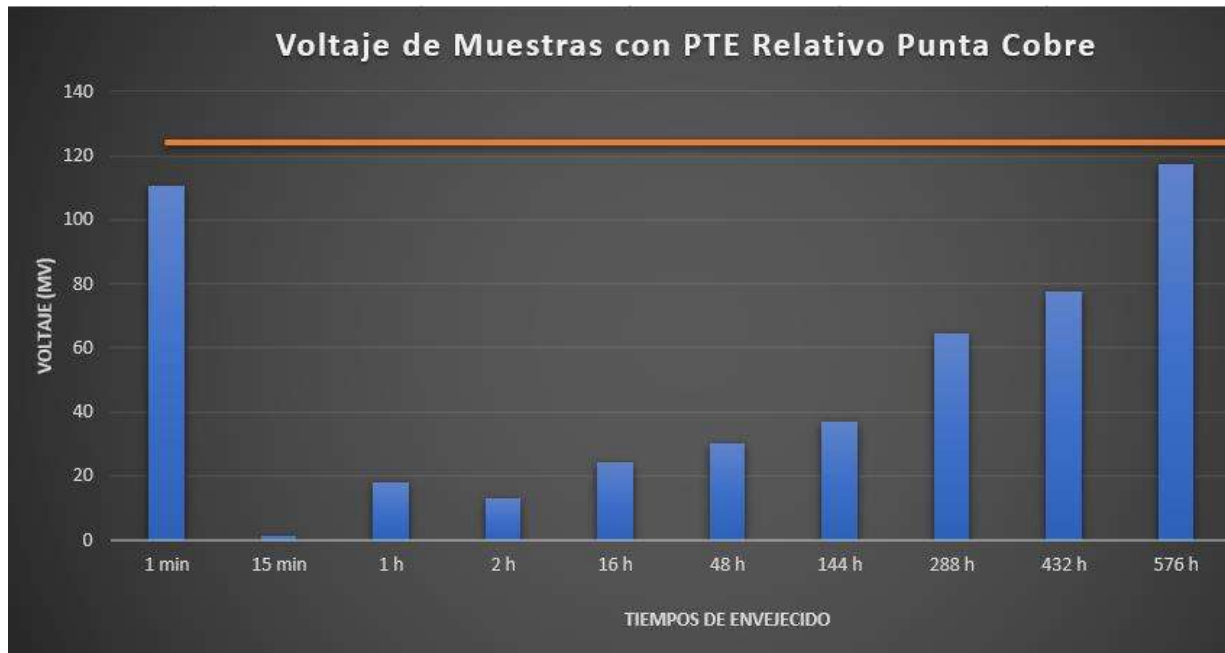


Figura 4.11. Histograma del valor de PTE relativo para cada pieza con microestructura acicular.

Este comportamiento de los datos se puede observar también en la figura 4.12, donde se muestra una gráfica de potencial termoeléctrico absoluto vs potencial termoeléctrico relativo, donde también es más evidente la cercanía de valores de la probeta con 1 minuto de envejecido y la probeta con 24 días de tratamiento térmico, con el valor de PTE del material base, es decir, sin ningún tipo de tratamiento, ya sea térmico o superficial.

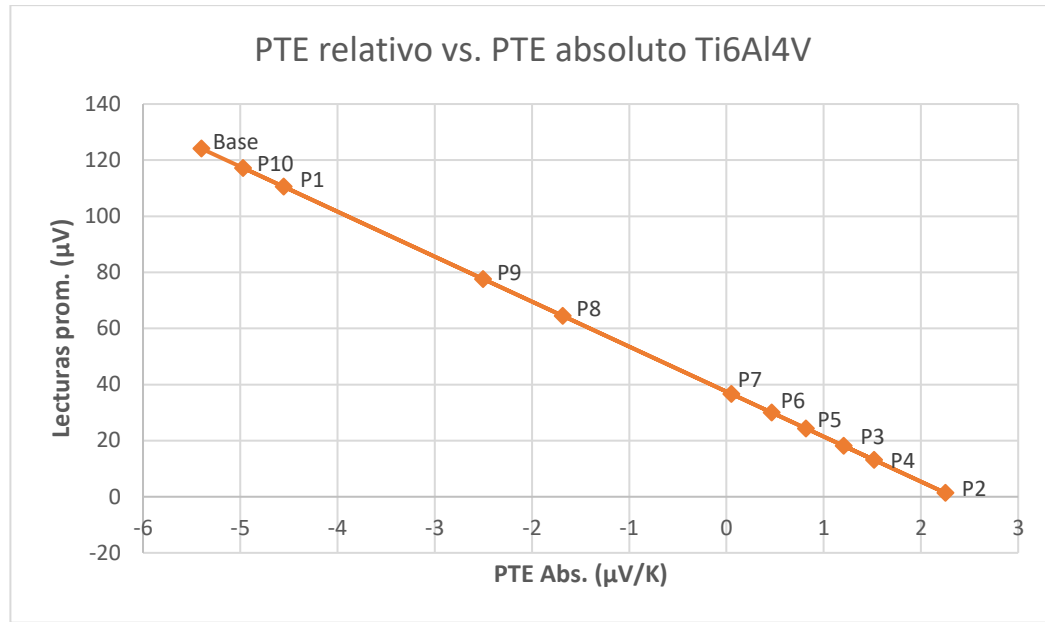


Figura 4.12. Gráfica de PTE relativo vs. PTE absoluto para probetas con microestructura acicular

Finalmente, en la figura 4.13 se puede observar la tendencia del potencial termoeléctrico absoluto respecto al tiempo de envejecido, el cual, a diferencia de la técnica no destructiva de corrientes inducidas, muestra un comportamiento en donde a tiempos cortos de tratamiento térmico incrementa su potencial rápidamente, y una vez alcanzado su punto máximo en ese periodo de tiempo corto, conforme más se prolonga el tiempo de tratamiento térmico, el potencial decrementa de manera uniforme.

Este comportamiento es especialmente útil en tiempos entre 16 y 450 horas de tratamiento a esta temperatura, pues la tendencia se hace más notoria en este rango, además de que los valores de potencial tanto absoluto como relativo son muy similares tanto a tiempos muy cortos (1 minuto) como a tiempos bastante prolongados (576 horas).

De esta manera se puede afirmar que la presente técnica de potencial termoeléctrico resulta más sensible que la técnica de Corrientes de Eddy, para detectar los cambios en las muestras de Ti-6Al-4V grado ELI propiciados por los tratamientos térmicos y superficiales.

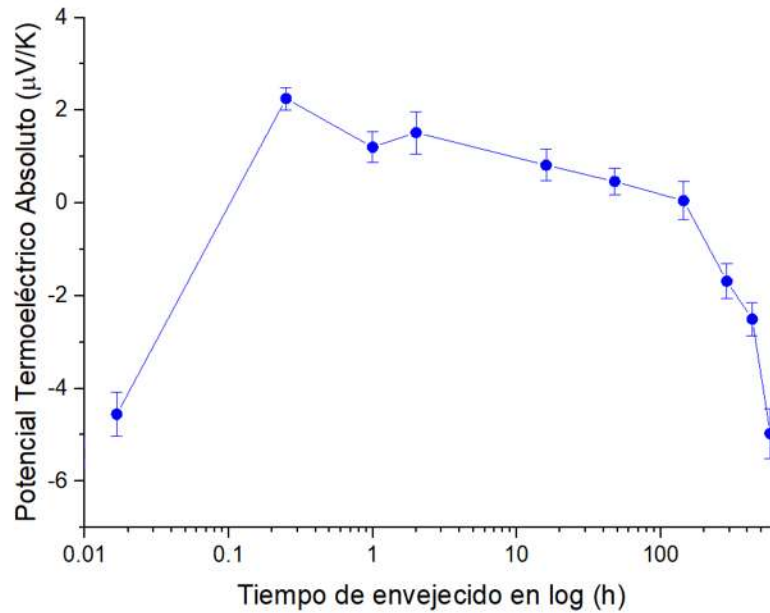


Figura 4.13. Gráfica de PTE Absoluto vs Tiempo de envejecido en probetas con microestructura acicular

Carreón y col. [5] reportaron valores de potencial termoeléctrico absoluto en piezas de Ti-6Al-4V con microestructura acicular a distintos tiempos de envejecido, para el caso de una muestra con la microestructura mencionada y sin tratamiento térmico reportan valores de $-6.53 \mu\text{V/K}$, mientras que para una pieza con un envejecido de 144 h a 515°C la magnitud de dicho parámetro decrementa hasta $-7.27 \mu\text{V/K}$; en contraste con lo obtenido en el presente trabajo donde el valor de PTE absoluto más bajo se encuentra en la muestra con 576 h de envejecido, siendo de $-4.97 \mu\text{V/K}$ su valor. Tal diferencia puede atribuirse tanto a la temperatura de envejecido, la cual, al ser distinta, genera un grado distinto de distorsión en la red cristalina del material por acción de la precipitación, ya que la cinética de formación de dichos precipitados varía con el tiempo y la temperatura, sin embargo, la diferencia de valores de PTE absoluto entre el trabajo previamente mencionado y el presente siguen siendo bastante notables en comparación a los reportados por Carreón en su investigación; en este caso, tal variación puede explicarse por la anisotropía del material, ya que dependiendo de la dirección en que sea medido el potencial termoeléctrico, éste presentará también variaciones en su valor debido a la propiedad de anisotropía, así como por la orientación

cristalográfica del material, tal y como lo menciona Carreón [56] en su trabajo, donde estudia el efecto de la anisotropía en el potencial termoeléctrico en piezas de Ti-6Al-4V.

En cuanto a bibliografía que aborde el uso de potencial termoeléctrico en recubrimientos, en específico, de silicio, no se encontró información al respecto, por lo que los resultados y tendencias encontradas en el presente trabajo de investigación serían una de las primeras contribuciones en dicha área de estudio.

Los valores obtenidos de potencial termoeléctrico absoluto fueron contrastados con los datos registrados de espesor de capa (en el caso de las muestras de las cuales se obtuvo dicho valor numérico), este contraste puede observarse en la figura 4.14, en la cual se muestra la gráfica que involucra los dos parámetros previamente mencionados.

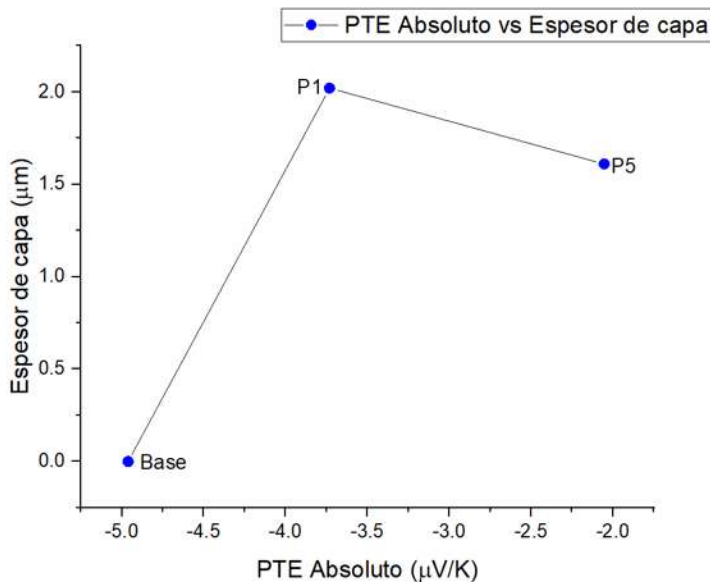


Figura 4.14. Potencial termoeléctrico absoluto vs. Espesor de capa.

El primer punto de la gráfica 4.14 corresponde a una pieza que no tiene capa depositada, marcando la referencia del valor de potencial de termoeléctrico absoluto para la pieza sin ningún tipo de tratamiento, mientras que el segundo valor corresponde a una pieza con 1 minuto de envejecido, mostrando un aumento en el valor de PTE; finalmente, el último dato de la gráfica corresponde a una pieza con 16 horas de tratamiento de envejecido, la cual, si bien también aumenta el valor de potencial termoeléctrico, su valor de espesor de capa disminuye, lo cual permite observar un

comportamiento en el que, a tiempos bajos de envejecido (a 545 °C), se pueden depositar capas con un mayor espesor, y conforme se aumenta el tiempo de tratamiento térmico, se reduce el grosor de dichos recubrimientos mediante la deposición química de vapor mejorada por plasma. Debido a que esta técnica de potencial termoeléctrico presenta una buena sensibilidad a los cambios producidos tanto por los tratamientos térmicos como por los superficiales, puede ser útil para predecir el comportamiento de esta aleación ante modificaciones superficiales, microestructurales e incluso ante entornos corrosivos a través de valores de velocidad de corrosión (los cuales se presentan en la siguiente sección), esto mediante los datos obtenidos con ayuda del equipo de potencial termoeléctrico.

Al igual que en el caso de la técnica de Corrientes de Eddy, se realizaron las mediciones del PTE en todas las muestras después de los ensayos de corrosión, sin embargo, tampoco se encontraron diferencias entre los valores de potencial relativo obtenidos antes y después del sometimiento a las pruebas potenciodinámicas, por lo que no se presentan datos a contrastar en este tópico, pues son prácticamente iguales.

4.4. Comportamiento a la corrosión

4.4.1. Ensayos potenciodinámicos

Las pruebas potenciodinámicas se llevaron a cabo con el propósito de obtener información respecto al potencial de corrosión, es decir, para saber si el material cambia su comportamiento a uno más activo (se corroe más fácilmente) o uno más noble (más difícil de corroer), además de conocer la intensidad de corriente y, por tanto, la velocidad de corrosión.

En la figura 4.15 se muestran las gráficas de OCP (por sus siglas en inglés “Open Circuit Potential” o “Potencial de Circuito Abierto”) para todas las muestras a distintos tiempos de envejecido, donde se utiliza la misma nomenclatura que en las tablas 4.2 y 4.2, teniendo que la probeta indicada como “acicular 1” corresponde a la muestra con 1 minuto de envejecido, mientras que aquella representada como “acicular 10” se refiere a la probeta con mayor tiempo de envejecido (576 h). La mayoría de las muestras se estabilizó en un potencial cercano a -0.5 V, lo cual es muy similar a los resultados reportados por Revathi y col. [57], quienes estudiaron la corrosión de aleaciones de titanio en solución de Hank, obteniendo valores de OCP para el Ti-6Al-4V de -0.361 V. Si bien, se

trata de la misma aleación, la presencia del recubrimiento es la responsable de las variaciones obtenidas en los valores de potencial de circuito abierto.

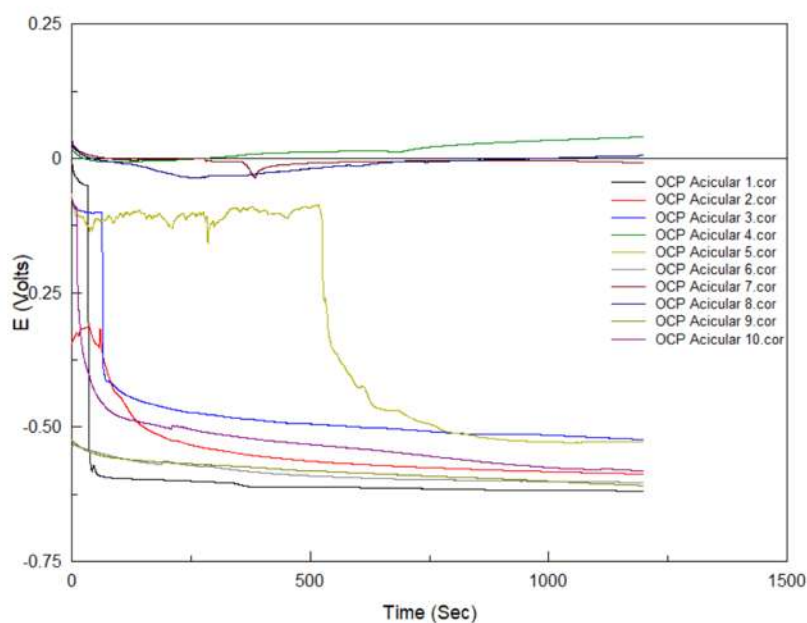


Figura 4.15. Potenciales de corrosión en circuito abierto para probetas aciculares con distintos tiempos de envejecido.

Una vez equilibrado el sistema, es decir, cuando termina el tiempo de la prueba de OCP, se llevan a cabo las pruebas potenciodinámicas, cuyos parámetros fueron definidos en el capítulo 3 de este trabajo. En la figura 4.16 se pueden apreciar las curvas de polarización potenciodinámica para todas las muestras con microestructura acicular con distintos tiempos de envejecido.

A partir de dichas curvas de polarización, se pueden obtener los potenciales de corrosión para cada una de las muestras previamente mencionadas, obteniendo valores desde -0.28 hasta -0.79, teniendo siempre una naturaleza de potencial de corrosión negativa, la cual indica una tendencia a la corrosión en el medio empleado, pero variando sin una tendencia en concreto.

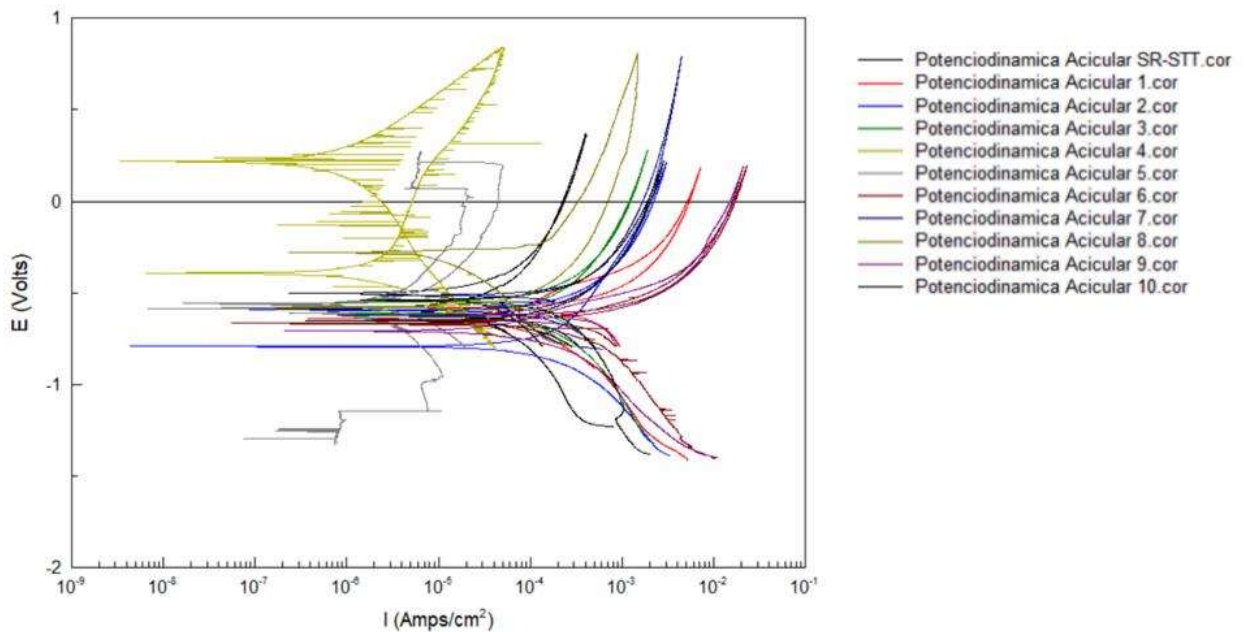


Figura 4.16. Curvas de polarización potenciodinámica de probetas con microestructura acicular a distintos tiempos de envejecido.

En la figura 4.17 se presenta el cambio en el potencial de corrosión obtenido a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas para cada una de las muestras analizadas, respecto al tiempo de tratamiento térmico aplicado a cada una de ellas, donde la tendencia aleatoria en estos valores, se asemeja a lo presentado en la figura 4.9, es decir, tiene una tendencia similar a la presentada por la propiedad de conductividad, medida mediante la técnica de corrientes de Eddy, lo cual es coherente, pues la corrosión depende en gran medida de la conductividad eléctrica del material en cuestión, ya que facilita la movilidad de los electrones involucrados en los sistemas de reacción electroquímicos; además del medio en el que se encuentra inmerso.

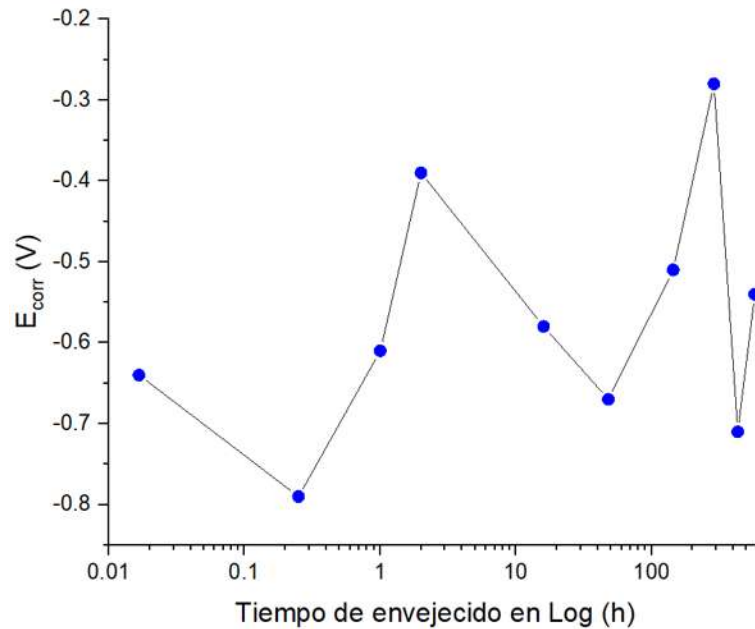


Figura 4.17. Potencial de corrosión (V) vs log de tiempo de envejecido (h)

Respecto a los valores previamente reportados, es importante denotar que el potencial de corrosión más negativo lo presenta la pieza con microestructura acicular con 15 minutos de envejecido, seguida de la pieza con 18 días de envejecido, indicando que los cambios microestructurales producidos en tales tiempos de tratamiento térmico, provocan una activación del sistema electroquímico haciendo más negativo el valor del potencial de corrosión, promoviendo las reacciones electroquímicas que influyen en la degradación del material. Por otro lado, la pieza con microestructura acicular con 288 horas de envejecido presentó el valor más noble (positivo) de entre todas las muestras analizadas, siendo la probeta menos propensa a favorecer las reacciones del sistema electroquímico utilizado.

De acuerdo a los resultados reportados por León [58], la microestructura acicular tiene una mayor tendencia a la corrosión debido a que las láminas características de dicha microestructura generan pares galvánicos, provocando que tenga mayor tendencia a corroerse, lo cual es coherente con los resultados presentados en este trabajo, pues pese a las variaciones en los potenciales de corrosión, todos los datos obtenidos se mantienen con valores negativos, indicando así ser más activos que incluso aleaciones de Co o Ni, pues éstas presentan valores de -0.27 V y -0.23 V, respectivamente.

Los valores obtenidos de potencial de corrosión en este trabajo, son similares a los reportados por Cheng y col. [45] para la aleación de Ti-6Al-4V, sin embargo, en dicho trabajo solo se midió el potencial de corrosión en este tipo de aleación sin ningún tipo de recubrimiento, es por ello que los valores son ligeramente distintos.

Por otro lado, los resultados obtenidos por Duanjie y col. [19] en una aleación de Ti-6Al-4V recubierta con capas de SiC y SiN mediante PE-CVD, son bastante distintos a los presentados en este trabajo, pues sus potenciales de corrosión llegan a valores de hasta 0.5 V, lo que indica una mejor resistencia a la corrosión gracias las capas de SiC y SiN, por lo que al menos en lo que respecta a los recubrimientos depositados en muestras con microestructura acicular, se tiene un desempeño más pobre en cuanto a la resistencia a la corrosión, respecto de las capas empleadas por Duanjie, sin embargo, esto puede ser mejorado mediante cambios en los parámetros de deposición del recubrimiento, así como empleando un tipo de microestructura distinta, bien sea equiaxial o bimodal.

En cuanto a los valores de velocidad de corrosión y tasas de pérdida de masa, los valores calculados mediante la metodología mencionada en el capítulo 3 de este trabajo se presentan en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Valores de velocidad de corrosión (CR) y tasa de pérdida de masa (MR) para las piezas con microestructura acicular.

Muestra	Tiempo de envejecido (h)	CR (mm/año)	MR (g/m ² día)
1	0.01667	1.057	12.82
2	0.25	1.951	23.66
3	1	1.577	19.12
4	2	0.013	0.16
5	16	0.014	0.17
6	48	1.115	13.52
7	144	0.009	0.10
8	288	0.219	2.66
9	432	0.352	4.27
10	576	2.926	35.49

En la figura 4.18 se muestra la variación de las velocidades de corrosión para cada pieza conforme cambia el tiempo de envejecido, en la cual se puede observar que para la mayoría de las probetas, la velocidad de corrosión se mantiene estable y con valores relativamente bajos a tiempos entre 2 horas y 18 días de envejecido, teniendo un valor atípico a las 48 horas de envejecido, mientras que una vez se alcanzan las 576 horas de tratamiento térmico, esta velocidad de corrosión se incrementa bastante, lo que indica que el sobre-envejecimiento de la pieza afecta no solo a las propiedades mecánicas como refiere la literatura, sino también a la velocidad de corrosión que presenta bajo condiciones de 37 °C en solución de Hank.

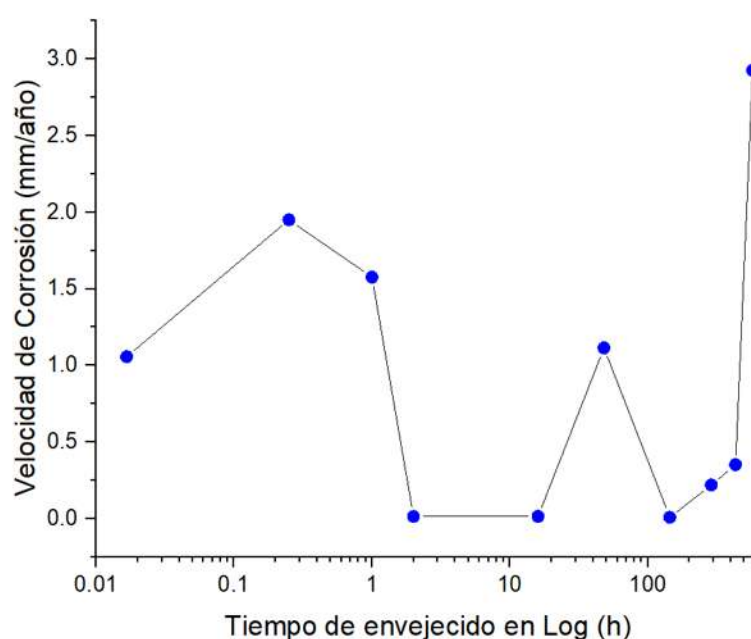


Figura 4.18. Velocidad de corrosión vs Tiempo de envejecido (log).

Revathi y col. [57] obtuvieron velocidades de corrosión para una probeta de Ti-6Al-4V de 0.0058 mm/año, si bien realizaron dichos ensayos también en solución de Hank, no indican la temperatura, dando a entender que se mantuvieron a condiciones estándar (25 °C), además de que la pieza de Ti-6Al-4V ELI utilizada en su estudio, poseía microestructura equiaxial y su único tratamiento térmico fue un solubilizado previo a su uso, por lo que todos estos factores influyen en la diferencia de valores en la velocidad de corrosión comparados con los del presente trabajo, además claro, de que en dicho estudio no emplearon ningún recubrimiento.

Por otro lado, Jaquez y col. [59] analizaron también las velocidades de corrosión en una aleación de Ti-6Al-4V, donde obtuvieron valores de 5.9×10^{-4} , y 0.374 mm/y, sin embargo, la principal diferencia entre sus propios valores e incluso los de este trabajo, radica en el empleo de electrolitos diferentes, pues el primer valor reportado por Jaquez, fue en condiciones de temperatura ambiente en una solución de 3.5 wt% de NaCl, mientras que el segundo valor, también a temperatura ambiente, fue realizado con un electrolito de H_2SO_4 . Los datos reportados en este trabajo difieren del estudio antes mencionado debido a la presencia del recubrimiento superficial, además del empleo de una microestructura diferente (Jaquez también trabajó con microestructura equiaxial), sin embargo, la mayor diferencia en la velocidad de corrosión se encuentra con el valor obtenido al emplear solución de NaCl, lo cual es normal, ya que dicho electrolito es uno de los menos agresivos en la degradación de materiales por corrosión, en comparación con la solución de Hank, que posee más sales promotoras de reacciones electroquímicas.

4.4.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Respecto a la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica se utilizó un rango de frecuencias entre 0.1 y 10000 Hz, con el que se lograron obtener diagramas de Bode y Nyquist para las muestras empleadas en este trabajo de investigación.

En la figura 4.19 se presenta el diagrama de Nyquist para todas las muestras analizadas, donde se puede observar que se obtuvieron valores bastante heterogéneos, es decir, la magnitud de la impedancia para cada una de las muestras fue distinta, esto se debe a que la interacción del electrolito con el recubrimiento depositado en la superficie de las muestras fue diferente para cada caso al variar las frecuencias durante las pruebas, en otras palabras, los resultados obtenidos son distintos entre sí por la interacción de la capa superficial con el sistema electroquímico.

La mayoría de los valores de impedancia en este diagrama de Nyquist en su componente real (Z') se encuentran entre los 100 y los 150 $\Omega \cdot cm^2$.

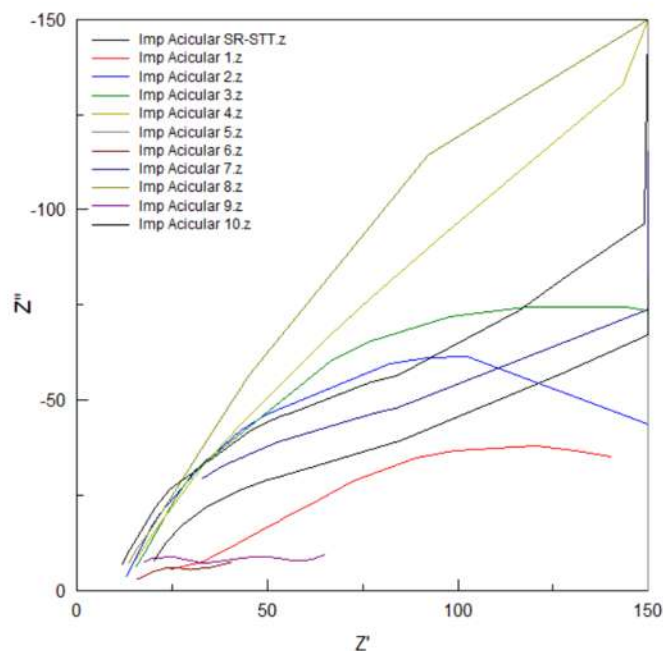


Figura 4.19. Diagrama de Nyquist para las piezas de Ti-6Al-4V con distintos tiempos de envejecido.

De la misma manera, los diagramas de Bode obtenidos también muestran una heterogeneidad en los valores para cada una de las muestras analizadas, sin embargo, se puede observar un rango definido en el que se encuentran la mayoría de los valores tanto para la impedancia (entre 10^2 y $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$), como para el ángulo de fase (entre 0 y -50 grados); tales diagramas se presentan en la figura 4.20, donde el diagrama de Bode presenta la impedancia respecto a la frecuencia, mientras que el de la parte inferior involucra el ángulo de fase con respecto a la frecuencia.

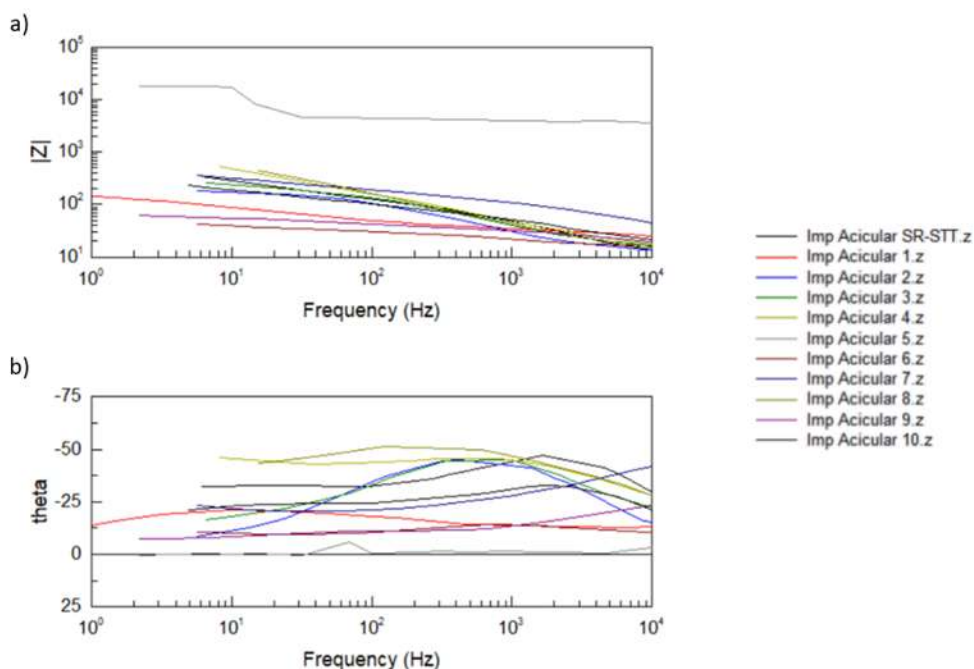


Figura 4.20. a) Diagrama de Bode de impedancia para todas las muestras de Ti-6Al-4V, y b) Diagrama de Bode de ángulo de fase para todas las muestras de Ti-6Al-4V.

En cuanto a los resultados observados en el diagrama de Nyquist, Markhali y col. [60] encontraron valores similares de impedancia (aproximadamente $180 \Omega \cdot \text{cm}^2$) para aceros inoxidables recubiertos con inhibidores orgánicos de corrosión en medio ácido, por lo que tal similitud con los valores presentados en este trabajo de investigación permite suponer que la forma de interacción de los recubrimientos de silicio es parecida a la de dichos inhibidores orgánicos como el benzotriazol o el benzotiazol, además de que estos compuestos orgánicos también presentan magnitudes similares de ángulo de fase e impedancia en los diagramas de Bode.

Valores bastante parecidos de impedancia también fueron reportados por Zarrouk y col. [61], quienes estudiaron otro tipo de inhibidor orgánico derivado de la piridazina, como recubrimiento de un sustrato de cobre; en su investigación, Zarrouk encontró que este inhibidor arrojaba valores de impedancia de entre 100 y $250 \Omega \cdot \text{cm}^2$, lo que refuerza la suposición planteada en el párrafo anterior, pues el comportamiento de los datos obtenidos mediante esta técnica encuentra mayores similitudes con los recubrimientos usados como inhibidores orgánicos de la corrosión.

Por otro lado, Revathi y col. [57] realizaron pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica en una aleación de Ti-6Al-4V, y reportaron valores que distan bastante de los obtenidos en este trabajo, ya que Revathi muestra impedancia con magnitudes de aproximadamente $6000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en sus diagramas de Nyquist, mientras que en los diagramas de Bode el valor de impedancia está en el rango de 10^4 y el valor de θ es de 25° . La diferencia entre lo reportado por Revathi y lo mostrado en esta investigación es coherente, ya que en este último se emplearon recubrimientos con la finalidad de modificar el comportamiento frente a la corrosión del material, por lo que los datos del trabajo de Revathi sirven como referencia del comportamiento ordinario de la aleación en este tipo de pruebas, sin embargo, de acuerdo a lo planteado en los párrafos anteriores, se ha encontrado una explicación de la tendencia de los datos obtenidos en este trabajo, la cual indica el cumplimiento de la finalidad de dichos recubrimientos.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES

1. Los tratamientos térmicos para generar la microestructura acicular son adecuados, pues se comprobó la existencia de dicha microestructura mediante la caracterización metalográfica.
2. El tiempo de inmersión en el reactor de radio frecuencias, así como los parámetros seleccionados para la técnica de PECVD demostraron ser adecuados para la formación de capas micrométricas, sin embargo, no fueron propicios para generar los espesores esperados.
3. La técnica de Corrientes de Eddy con frecuencia de 4 MHz no presentó gran sensibilidad a los cambios microestructurales generados por los tratamientos térmico y superficial, pues los valores de conductividad se mantienen similares.
4. El potencial termoeléctrico demostró mayor sensibilidad a los cambios producidos en el material debido al conjunto de tratamientos térmico y superficial con la punta de cobre.
5. El potencial de corrosión se ve afectado por el tiempo de tratamiento térmico, ya que los cambios microestructurales provocados por dicho tratamiento cambian los valores del potencial de manera muy similar a la conductividad eléctrica.
6. La velocidad de corrosión más baja fue encontrada para la condición de 144 h de envejecido, misma que presentó el valor de potencial termoeléctrico absoluto más cercano a cero, relación que puede dar paso a la predicción de la tasa de degradación del material mediante la técnica de potencial termoeléctrico.
7. El comportamiento del material ante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica indica un posible uso de recubrimientos de silicio acoplados mediante PECVD como inhibidores de corrosión.
8. De las dos técnicas no destructivas empleadas, ambas resultaron poco sensibles a cambios en los valores medidos por cada una de ellas, de las muestras antes y después de los ensayos de corrosión.
9. La técnica de potencial termoeléctrico, debido a que demostró buena sensibilidad a los cambios producidos por los tratamientos térmicos y superficiales, puede ser utilizada para la predicción de espesores de recubrimiento y tiempos de tratamiento óptimos para la aleación, mediante correlación con los datos de potencial absoluto.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO

- Emplear el mismo procedimiento experimental en probetas de Ti-6Al-4V grado ELI con microestructuras equiaxial y bimodal.
- Realizar ensayos de desgaste y correlacionar con datos de ensayos no destructivos y corrosión.
- Medir la dureza en cada una de las condiciones de envejecido después del recubrimiento superficial.
- Caracterizar los productos de corrosión.
- Depositar recubrimientos de diferente naturaleza química (óxidos de silicio, carburos, nitruros, boro, etc.) y comparar con los datos obtenidos en este proyecto de investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gil F J, Planell J A. *Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones*. **Biomecánica – Iniciativa Digital Politécnica**, 1(1), 34-42, 1993.
- [2] Karpagavalli R, Zhou A, Chellamuthu P, Nguyen K. *Corrosion behavior and biocompatibility of nanostructured TiO₂ film on Ti6Al4V*. **Journal of Biomedical Research Part A**, 83 (4), 1087-1095, 2007.
- [3] Togan V, Ioniță G, Antoniac I. *Corrosion behavior of Ti6Al4V coated with SiO_x by PECVD technology*. **Key Engineering Materials**, 583, 22–27. 2014.
- [4] Hellier C. *Handbook of Nondestructive Evaluation*. McGraw-Hill. United States of America. 2003.
- [5] Carreón H, San Martín D, Caballero F G, Panin V E. *The effect of thermal aging on the strength and thermoelectric power of the Ti-6Al-4V alloy*. **Physical Mesomechanics**. 20, 447-456. 2017.
- [6] Leyens C, Peters M. *Titanium and titanium alloys: Fundamentals and applications*. Weinheim. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2003.
- [7] RMI Titanium Co. *Titanium alloy guide*. 2000.
- [8] ASM International. *Materials Handbook Volume 2 Properties and Selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials*. Tenth Edition. 1990.
- [9] Lütjering G. *Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (α + β) titanium alloys*. **Materials Science & Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing**. A243, 32-45, 1998.
- [10] Galarraga H, Warren R J, Lados D A, Dehoff R R, Kirka M M, Nandwana P. *Effects of heat treatments on microstructure and properties of Ti-6Al-4V ELI alloy fabricated by electron beam melting (EBM)*. **Materials Science & Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing**. A685, 417-428, 2017.
- [11] Rodríguez D. *Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas*. **Tesis Doctoral**. Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universitat Politècnica de Catalunya. España, 1999.

- [12] Lütjering G, Williams J C. *Engineering Materials and Processes: Titanium*. Second ed. Berlin. Springer. 2007.
- [13] Venkatesh B D, Chen D L, Bhole S D. *Effect of heat treatment on mechanical properties of Ti-6Al-4V ELI alloy*. **Materials Science & Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing**. A506, 117-124, 2009.
- [14] Mejía I. *Apuntes de tratamientos térmicos. Notas de curso N°1*. Departamento de Metalurgia Mecánica, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2016.
- [15] Yetim A F, Yildiz F, Alsaran A, Celik A. *Several plasma diffusion processes for improving wear properties of Ti6Al4V alloy*. **Wear**. 267, 2179-2185, 2009.
- [16] Bogaerts A, Tu X, Whitehead J C, Carreón M. *The 2020 plasma catalysis roadmap*. **Journal of Physics D: Applied Physics**. 53, 2020.
- [17] Johns S M, Bell T. *Wear resistance of plasma immersion ion implanted Ti6Al4V*. **Surface and Coatings Technology**. 85, 7-14, 1996.
- [18] Kyziol K, Kaczmarek L, Brzezinka G. *Structure, characterization and cytotoxicity study on plasma surface modified Ti-6Al-4V and γ -TiAl alloys*. **Chemical Engineering Journal**. 240, 516-526, 2014.
- [19] Duanjie L, Guruvenket S, Jolanta E K. *Corrosion and tribo-corrosion enhancement of SS301 and Ti-6Al-4V substrates by amorphous hydrogenated SiN/SiC/a-C multilayer coating architecture*. **Surface and Coatings Technology**, 206(7), 1893-1898, 2011.
- [20] Neralla S. *Chemical Vapor Deposition: Recent advances and applications in optical, solar cells and solid-state devices*. Intech Open. London, United Kingdom. 2016.
- [21] Savio D, Bagno A. *When the total hip replacement fails: A review on the Stress-Shielding effect*. **Processes**. 10, 612, 2022.
- [22] Hamedani Y, Macha P, Vasudev M. *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: Where we are and the Outlook for the Future*. En; **Chemical Vapor Deposition: Recent Advances and Applications**. Neralla S. Ed. London, United Kingdom. InTech Open. 248-280. 2016.

- [23] Martinu L, Zabeida O, Klemberg-Sapieha J E. *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings*. En; **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**. Martin P. Ed. William Andrew. 392-465. 2000.
- [24] Roberge P R. *Handbook of Corrosion Engineering*. McGraw-Hill. 2000.
- [25] Schweitzer P A. *Fundamentals of corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventive Methods*. CRC Press. 2010.
- [26] Manivasagam G, Dhinasekaran D, Rajamanickam A. *Biomedical implants: Corrosion and its prevention*. **Recent Patents on Corrosion Science**. 2, 40-54, 2010.
- [27] Vázquez J L. *Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales: aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo*. **Tesis de Máster**. Programa Oficial de Posgrado en Ingeniería y Producción Industrial, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia 2007.
- [28] Xia B, Zhang W, Shi J, Xiao S. *A novel strategy to fabricate doxorubicin/bovine serum albumin/porous silicon nanocomposites with pH-triggered drug delivery for cancer therapy in vitro*. **Journal of Materials Chemistry B**. 2, 5280-5286. 2014.
- [29] Zare M, Rezvani Ghomi E, Venkatraman P, Ramakrishna S. *Silicone-based biomaterials for biomedical applications: Antimicrobial strategies and 3D printing technologies*. **Journal of Applied Polymer Science**. 138 (38), e50969. 2021.
- [30] Nagy P B. *Opportunities and challenges for nondestructive residual stress assessment*. **Quantitative Nondestructive Evaluation**. 22-37. 2006.
- [31] International Atomic Energy Agency (IAEA). *Eddy Current Testing at Level 2: Manual for the Syllabi Contained in IAEA-TECDOC-628/Rev. 2, 'Training Guidelines for NonDestructive Testing Techniques*. 2011.
- [32] Rosen M, Horowitz E. *The aging process in aluminum alloy 2024 studied by means of Eddy Currents*. **Materials Science & Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing**. 53, 191-198, 1982.
- [33] García H I. *Estudio del envejecimiento en una aleación de titanio por medio de corrientes de Foucault*. **Tesis de Ingeniería**. Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia 2013.

- [34] Iborra B A. *Desarrollo y validación de una nueva técnica de ensayo no destructivo, basada en el potencial termoeléctrico, para el conocimiento del envejecimiento de los aceros de vasija de reactores nucleares. Tesis de Doctorado.* Departamento de Ingeniería Nuclear, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid 2001.
- [35] Díez S. *Análisis de viabilidad de aplicaciones para recuperación de energía mediante efectos termoeléctricos. Tesis de Ingeniería.* Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid 2017.
- [36] Abouellail A A, Chang J, Soldatov A I, Soldatov A A. *Influence of Destabilizing Factors on Results of Thermoelectric Testing. Russian Journal of Nondestructive Testing.* 58 (7), 607-616. 2022.
- [37] Park Y D, Lasseigne-Jackson A N, Jackson J E. *Characterization of Weldments and Materials Using Thermoelectric Power Measurements. Materials Science Forum.* 580-582, 117-120. 2008.
- [38] Lavaire N, Merlin J, Sardoy V. *Study of ageing in strained ultra and extra low carbon steels by thermoelectric power measurement. Scripta Materialia.* 44 (4), 553-559, 2001.
- [39] Carabajal S. *Precipitation evolution during the annealing of an interstitial-free steel. Materials Science & Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing.* 281 (1),132-142, 2000.
- [40] García A B, Almanza V, Carreón M G. *Comparación de Ti6Al4V y acero inoxidable 316 L mediante técnicas termoeléctricas para aplicaciones dentales. Revista Mexicana de Medicina Forense.* 4, 29-31, 2019.
- [41] Oliveira V M, Aguiar C, Vázquez A M, Robin A, Barboza M R. *Improving corrosion resistance of Ti-6Al-V alloy through plasma-assisted PVD deposited nitride coatings. Corrosion Science.* 88, 317-327, 2014.
- [42] Guo B, Zhang Z, Li R. *Ultrasonic and eddy current non-destructive evaluation for property assessment of 6063 aluminum alloy. NDT and E International,* 93, 34–39, 2018.
- [43] Duanjie L, Guruvenket S, Jolanta E K. *Corrosion and tribo-corrosion enhancement of SS301 and Ti-6Al-4V substrates by amorphous hydrogenated SiN/SiC/a-C multilayer coating architecture. Surface and Coatings Technology,* 206(7), 1893-1898, 2011.

- [44] Carreón H. *Thermoelectric Detection of Fretting Damage in Aerospace Materials*. **Russian Journal of Nondestructive Testing**. 50, 684-692, 2014.
- [45] Cheng J, Li J, Yu S, Du Z, Dong F, Zhang J, Zhang X. *Corrosion behavior of As-Cast Ti-10Mo-6Zr-4Sn-3Nb and Ti-6Al-4V in Hank's solution: A comparison investigation*. **Metals**. 11(1), 11-25, 2021.
- [46] Dai N, Zhang J, Chen Y, Zhang L. *Heat Treatment Degrading the Corrosion Resistance of Selective Laser Melted Ti-6-Al-4V Alloy*. **Journal of the Electrochemical Society**. 164 (7), 428-434, 2017.
- [47] Yang X, Dong X, Li W, Feng W, Xu Y. *Effect of solution and aging treatments on corrosion performance of laser solid formed Ti-6Al-4V alloy in a 3.5 wt.% NaCl solution*. **Journal of Materials Research and Technology**. 9 (2), 1559-1568, 2019.
- [48] American Society for Testing and Materials, ASTM G-102 – 89: 1999. *Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*. 1999.
- [49] Pinilla O. *Caracterización microestructural de la aleación de titanio Ti6Al4V oxidada térmicamente*. **Tesis de Ingeniería**. Facultad de Ingeniería, departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad Autónoma del Caribe, Barranquilla 2014.
- [50] Alvarez M R B, Ruiz A, Morelos V H L. *Effect of Gradual Precipitation of α_2 Particles on Mechanical Properties of Ti-6Al-4V Alloy*. **MRS Advances**. 3629-3634, 2018.
- [51] Santoveña B. *Caracterización por medio de técnicas no destructivas de nanopartículas precipitadas en una aleación Ti-6Al-4V tratada térmicamente por envejecimiento*. **Tesis de Maestría**. Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, UMSNH, Morelia 2013.
- [52] Wang X, Sui X, Zhang S, Yan M, Yang J, Hao J, Liu W. *Effect of deposition pressures on uniformity, mechanical and tribological properties of thick DLC coatings inside of a long pipe prepared by PECVD method*. **Surface & Coatings Technology**. 375, 150-157. 2019.
- [53] Iliescu C, Chen B. *Thick and low-stress PECVD amorphous silicon for MEMS applications*. **Journal of Micromechanics and Microengineering**. 18, 17-24. 2008.
- [54] Porter D A, Easterling K E, Sherif M Y. *Phase transformations in metals and alloys*. Third Ed. Boca Raton. CRC Press Taylor & Francis Group. 2009.

- [55] Mutlu I, Ekinici S, Oktay E. *Characterization of Heat Treated Titanium-based implants by Nondestructive Eddy Current and Ultrasonic Tests*. **Journal of Materials Engineering and Performance**. 23, 2083-2091. 2014.
- [56] Carreón H. *Thermoelectric non-destructive texture characterization in Ti-6Al-4V*. **NDT&E International**. 39, 433-440. 2006.
- [57] Revathi A, Vijayalakshmi U, Manivasagam G. *Comparative study of the electrochemical behavior of CP-Titanium and Ti-6Al-4V with other titanium-based alloys for biomedical applications*. **Materials Technology**. 29, 49-53. 2014.
- [58] 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*. **Tesis de Maestría**. Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, UMSNH, Morelia 2020.
- [59] Jaquez J, Gaona C, Lira A, Zambrano P, Maldonado E. *Susceptibility to Pitting Corrosion of Ti-CP2, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, and Ti-6Al-4V alloys for aeronautical applications*. **Metals – Open Access Metallurgy Journal**. 11 (7), 1002. 2021.
- [60] Markhali B P, Naderi R, Mahdavian M, Sayebani M, Arman S Y. *Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition ofazole compounds on stainless steel in acidic media*. **Corrosion Science**. 75, 269-279. 2013.
- [61] Zarrouk A, Zarrok H, Salghi R, Touir R, Hammouti B. *Electrochemical impedance spectroscopy weight loss and quantum chemical study of new pyridazine derivative as inhibitor corrosion of copper in nitric acid*. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**. 5 (12), 1482-1491. 2013.